

고압에서 DME-Air 혼합기의 화염속도 측정

이수각* · 이기용**

Measurement of Laminar Flame Speeds of Dimethyl Ether-Air Mixtures at High Pressure

Su Gak Lee and Ki Yong Lee

ABSTRACT

Spherically expanding flames are used to measure flame speeds, which are derived the corresponding laminar flame speeds at zero stretch. Dimethyl Ether-Air mixtures at high pressure are studied over an extensive range of equivalence ratios. The classical shadowgraph technique is used to detect the reaction zone. In analytical methodology the optimization process using least mean squares is performed to extract the laminar flame speeds. It is seen that the laminar flame speed of DME-Air mixture with the increase of pressure decreases rapidly showing a similar trend to other hydrocarbon fuels. At pressure of 2 and 10 atm the experimental data from the present study agree well with results reported in the literature. Especially the laminar flame speeds at 2 atm are in good agreement with those calculated in numerical work over the full stoichiometric range. At elevated pressure of 12 atm the measured data are slightly slower at fuel lean condition and show close agreement at fuel rich condition when compared with the numerical results.

Key Words : Dimethyl ether, Flame speed, Shadowgraph technique, High pressure

기 호 설 명

Alphabets		t : Time
K : Total stretch rate		r : Radius
L_b : Markstein length		
S_L : Unburned flame speed		Greeks
T_i : Initiation temperature		ϕ : Equivalence ratio
V_{s0} : Unstretched propagation flame speed		ρ_b : Burned density
V_s : Stretched flame speed		ρ_u : Unburned density

1. 서론

최근에는 화석연료의 고갈과 환경문제가 이슈가 되어 친환경적인 연료가 급부상하는데 이 중 하나가 디메틸에테르(Dimethyl ether, DME)이다. DME는 CH₃OCH₃의 분자구조를 지닌 가장 간단한 에테르이며 LPG와 비슷한 성질을 갖고 있어 기존의 연소장치에 사용할 수 있으며, 인체에 거의 무해하고 안정성이 높다. DME는 천연가스, 석탄 및 바이오매스를 원료로 하여 가스화 및 촉매 반응을 통해 생산되고 있

고, 추진제, 발전, 난방 및 요리용 연료, 수송용 연료 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 에테르결합으로 매연발생이 적고 이산화탄소와 질소산화물, 황산화물이 기존 탄화수소 연료보다 적게 배출된다. 실제로 디젤엔진에 비해 이산화탄소 배출량은 8%, 질소산화물과 황산화물은 절반 이상 저감되었다[1]. 이 DME 연소에 대해 수많은 실험이 이뤄졌고, 수치해석을 통한 DME 연구 또한 활발하게 이루어지고 있다.

층류 화염속도는 예혼합 화염의 가장 기초적인 특징 중 하나이다. Qin 및 Ju[2]는 같은 중심축을 갖는 2개의 원통형 압력용기 및 셀리렌 측정 장치를 사용하여 1기압에서 10기압까지의 압력범위에서 화염속도를 측정하였다. 측정한 화염속도에 근거하여 희박

* 안동대학교 기계공학과

† 연락저자, kylee@andong.ac.kr

및 이론반응 조건에서 압력과 화염속도의 관계식을 제안하였다. 또한 화학반응 메커니즘의 민감도 분석을 통해 DME의 산화에서 수소원자, 메틸기 및 포르밀기가 중요한 역할을 수행한다고 하였다.

Zhao 등[3]은 DME의 열해리 및 산화에 대한 상세한 화학반응 메커니즘을 제시하였고, 이 메커니즘을 이용한 수치해석 결과는 유동반응기(flow reactor), 분사교반 반응기(jet-stirred reactor), 충격파관(shock tube), 버너 안정화 화염(burner stabilized flames)의 실험 결과와 비교되었고 비교적 잘 예측됨을 보여주었다.

Lowry 등[4]은 연료로서 CH₄에 DME를 첨가한 조건에서 화염속도, Markstein 길이 및 Lewis 수의 효과를 실험 및 수치해석으로 연구하였다. 그 결과 DME의 첨가량이 증가할수록 화염속도는 증가한다. 또한 압력의 증가는 화염속도를 감소시키며, DME의 화염속도는 메탄의 화염속도 보다 압력에 덜 민감함을 보여주었다.

Vries 등[5]은 실린더 형태의 압력용기와 Z-type schlieren 시스템을 사용하여 DME-Air 화염에 대한 화염속도를 측정하였다. 초기온도 298 K 및 고압조건(1, 5, 및 10 atm)에서 얻어진 화염속도를 제시하였고, 1기압 조건에서 계산된 Markstein 길이는 당량비가 증가함에 따라 감소됨을 보여주었다.

Chen 등[6]은 1기압 및 298 K 조건에서 DME-Air 화염에 첨가제(Ar, N₂ 및 CO₂)를 첨가한 경우에 대한 화염속도를 측정하였다. 화염속도 저감 효과는 CO₂, N₂ 및 Ar 순으로 나타나며, 그 이유는 Ar 및 N₂는 반응에 참여하지 못하는 억제제인 반면 CO₂는 억제

제의 역할 및 수소원자의 농도를 감소시키는 반응(CO₂ + H → CO + H₂)에 관여하기 때문이다.

1기압 조건에서 화염속도를 측정된 실험 연구는 매우 많은 반면 고압조건에서 DME-Air의 화염속도는 비교적 적고 연구자들의 결과에서 편차가 존재하기 때문에 본 연구에서는 실린더형 연소기를 사용하여 최대압력 12기압 조건에서 DME-공기 예혼합 화염에 대한 화염속도를 측정하였다. 또한 상세한 화학반응 메커니즘(full mechanism)[3] 및 축소 반응메커니즘(short mechanism)[7]을 사용하여 화염속도를 계산하였다.

2. 실험 및 수치해석 방법

2.1. 실험장치의 구성 및 실험방법

실험장치는 유량공급장치, 실린더형 연소기, 셔도우 장치로 구성되어 있고, 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. DME(순도 99.9%)는 레귤레이터 및 질량유량계(Mass Flow Controller, Tylan FC280FA)를 통과한 후 실린더형 연소기에 공급되었다. 매 실험 전에 질량유량계를 통과하는 가스의 유량 계측(Drycal DC-Lite, Bios International, DCL-H)을 수행하였고, 측정된 데이터에 근거하여 공급된 유량을 계산하였다. 연료 주입 후 고압 공기(순도 99.99%)는 실린더 용기와 연소기를 연결한 공급관을 통해 연소기에 공급되었다. 연소기 근처의 공급관에 높은 정밀도를 갖는 압력계이지(AEP Transducer, Lab DMM accuracy 0.15%)를 설치하였고, 설정된 압력을 연소기 초기 압력으로 사

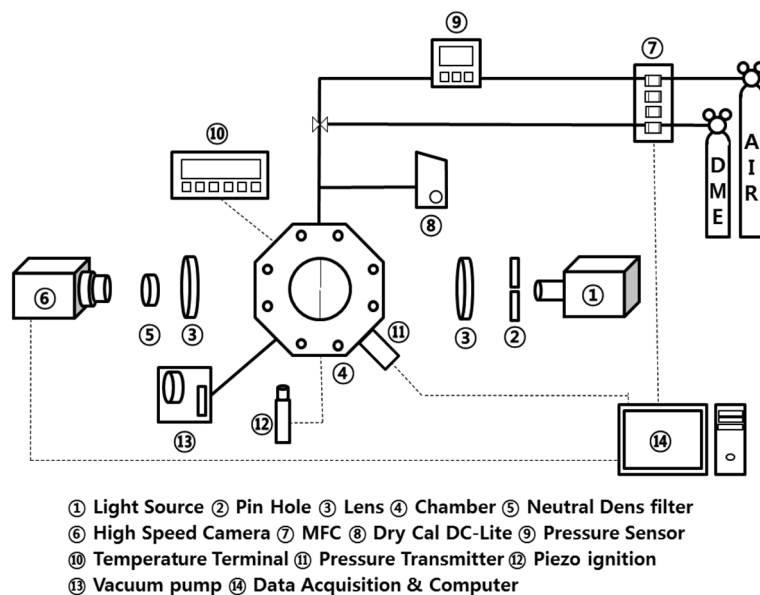


Fig. 1. Schematic diagram of the experiment setup.

Table 1. The list of experimental conditions

압력(atm)	당량비
2	0.81, 0.90, 1.02, 1.21, 1.44
10	0.80, 1.01, 1.13, 1.20, 1.43
12	0.81, 0.90, 1.02, 1.10, 1.21, 1.44

용하였다.

실린더형 연소기는 스테인레스로 내경 76 mm 및 길이가 76 mm이다. 연소기 내의 고압(최대 130 기압)에 견딜 수 있도록 연소기 양측에 50 mm 두께의 수정창(quartz window, 외경 100 mm)을 장착하였고, 광원이 연소기 내부를 통과하게 하였다.

광학장치를 이용하여 화염전파를 측정하는 다양한 방법(셀리렌 방법[2], Z 타입 셀리렌 방법[4], 쉐도우 방법[8])이 있다. 연소기 내에서 형성된 구형의 화염 전파를 측정하기 위해 렌즈를 사용한 쉐도우 방법(Shadow method)을 사용하였다. 사용한 광원은 제논광(Xenon Lamp, 150 W)이고, 광원은 핀홀(직경 200 μm)과 2개의 Achromatic 렌즈(직경 76 mm, 초점거리 500 mm)로 구성되어 있다. 초고속 카메라(Phantom-V611)를 통해 초당 10,000의 쉐도우 이미지를 획득하였고, 이미지 분석 프로그램을 통해 이미지 분석을 수행하였다.

연소기 내의 중앙에서 점화시키기 위해 2개의 전극(직경 0.6 mm)이 서로 마주보도록 설치되었다 (두 전극간의 간격은 0.5 mm). 압전장치를 이용하여 고전압을 발생시켰고, 고전압 전선을 통해 전극으로 공급되었다. 압전장치는 약 10,000~15,000 V의 고압 펄스를 약 50 μs 동안 발생시켜 혼합기를 점화시킨다.

연료는 1기압 조건을 갖는 연소기 내로 공급되었고, 고압공기는 설정된 압력 조건에서 연소기 내로 공급되었다. 연료와 공기가 혼합할 수 있도록 약 4분의 혼합시간 경과 후 점화시켰다. 연소 후 연소기 내에 있는 생성물은 밸브를 통해 배출되고, 실린더에 있는 건조공기를 사용하여 연소기 내에 존재하는 응축된 물 또는 연소가스를 제거하였다. 수행한 실험 조건을 Table 1에 제시하였다.

2.2 수치해법

1차원 층류 예혼합 화염에 대한 수치해석은 Chemkin-Pro(PREMIX-code)[9]에서 수행하였다. 전달 물질 계산을 위해 화학종 확산 플럭스는 열확산을 포함하였고, 화학종 확산 계수 및 플럭스는 다성분 전달 모델을 사용하였다. 격자 생성의 입력값인 경사도(gradient)와 곡률(curvature)은 모두 0.05로 설정

하였고, 300~400개의 격자수를 갖는 수렴해가 얻어졌다.

DME에 대한 상세한 화학반응 메카니즘(full mechanism)은 여러 연구자에 의해 발표되었지만 최근에 Zhao 등[3]이 발표한 반응 메카니즘이 다양한 압력 조건에서 화염속도 및 예혼합 화염 구조를 잘 예측하고 있어 사용되었다. 이 메카니즘은 55개 화학종(3개 불활성 화학종 포함)과 580개 기초반응식으로 구성되어 있다. 상세한 화학반응 메카니즘에 SEM-CM[10]을 적용하여 33개 화학종(3개 불활성 화학종 포함)과 177개 기초반응식으로 구성된 축소 반응 메카니즘(short mechanism)[7]이 개발되었고, 역시 화염속도 계산을 위해 사용되었다.

3. 결과 및 논의

3.1. 화염 이미지

압력용기의 중심에서 점화 후 압력 2기압 및 12기압 조건(당량비 0.8 및 1.4)에서 화염면이 구형으로 퍼져 나가는 화염 이미지를 Fig. 2에 나타냈다. 연

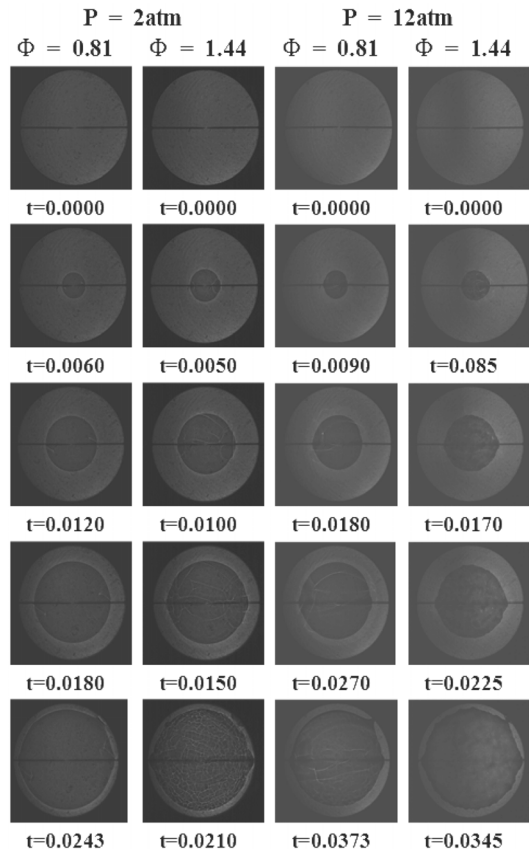


Fig. 2. Shadowgraphs of the propagating flame for DME/Air mixture(P = 2 atm and 12 atm, T_i = 300 K).

소기 중심부에 있는 2개 전극 사이에서 초기 구형화염이 생성되며, 매우 약간의 변형을 보여주고 있다. 그러나 구형화염의 반경을 얻기 위해 각 시간별 화염 이미지 속에서 발광하는 화염면은 원으로 가정할 수 있다. 원 중심과 반경은 발광면에 있는 점들 사이의 최적화 조건을 만족하는 범위에서 얻어진다. 따라서 고속카메라를 통해 얻어진 화염이미지를 통해 화염면의 시간적 변화를 얻을 수 있다.

3.2. 데이터 분석

구형으로 전파되는 화염 이미지(Fig. 2)로부터 화염 반경을 얻기 위하여 식 (1)처럼 Least-Square Method를 적용하여 데이터 분석을 하였다.

$$J = \sum_{i=1}^n (d_i - r)^2 \quad d_i = \sqrt{(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2} \quad (1)$$

최소값 J 를 갖는 반경(r)을 구하여 시간에 따른 반경의 변화($V_s = \frac{dr}{dt}$, 스트레치된 화염속도)를 구하였다.

압력 10기압 조건인 경우 식 (1)로부터 계산된 반경 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 스트레치된 화염속도는 시간에 대한 구형화염의 반경 변화를 통해 얻을 수 있다.

구형으로 확장되는 층류화염의 경우에 화염에 작용하는 총 스트레치 율(total stretch rate)은 식 (2)와 같이 표현된다.

$$K = \frac{2}{r} \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

적당한 곡면과 스트레인 율을 갖는 화염에 대하여 화염속도는 화염 스트레치에 대하여 선형적으로 변화되고, 식 (3)과 같이 사용될 수 있다 [11].

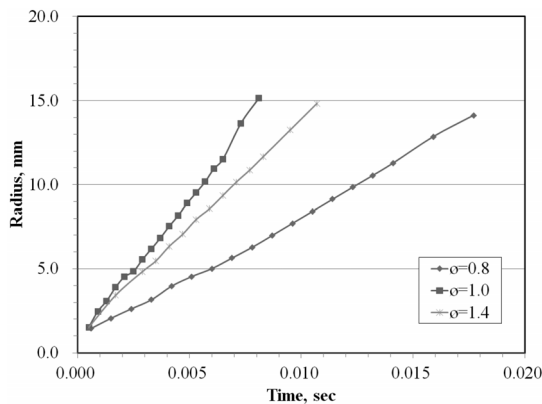


Fig. 3. Evolution of the radius as a function of time for DME/Air flames ($P = 10$ atm and $T_i = 300$ K).

$$V_s \left(= \frac{dr}{dt} \right) = V_{s0} - L_b K \quad (3)$$

여기서 V_{s0} 는 스트레치가 없는 화염속도(unstretched propagation flame speed)와 L_b 는 Markstein 길이이다.

식 (3)에 식 (2)를 대입하고, V_{s0} 및 L_b 를 상수로 하여 적분하면 그 결과는 식 (4)와 같다.

$$r(t) - r(t_0) + 2L_b \ln \left(\frac{r(t)}{r(t_0)} \right) = V_{s0} (t - t_0) \quad (4)$$

식 (4)에 대해 Least Square의 최적화를 적용하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\Psi(L_b, V_{s0}) = \sum_{i=1}^N \left(t_i - t_0 - \frac{r_i - r_0}{V_{s0}} - 2 \frac{L_b}{V_{s0}} \ln \left(\frac{r_i}{r_0} \right) \right)^2 \quad (5)$$

압력 변화가 발생하지 않는 시간 내에 존재하는 반경 데이터를 갖고, 식 (5)에 대입하여 풀면, 기연 화염속도와 Markstein 길이가 얻어진다. 다음 식을 통해 화염속도(S_L)를 계산할 수 있다.

$$S_L = \frac{\rho_b}{\rho_u} V_{s0} \quad (6)$$

여기서 ρ_u 와 ρ_b 는 각각 미연 및 기연 밀도이다.

1기압 및 300 K인 DME/Air 예혼합 조건에서 Chemkin-pro[9]를 이용하여 화염속도 계산에 필요한 밀도 비 및 단열화염온도를 계산하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 또한 Huang 등[12] 및 Chen 등[13]의 결과를 포함시켰다. 2기압, 10기압 및 12기압 조건에

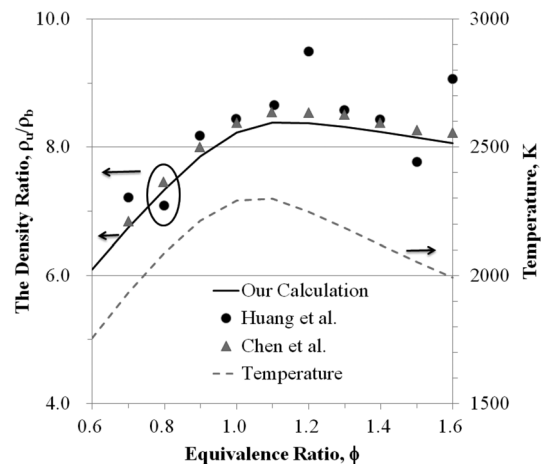


Fig. 4. Density ratios across the flame and adiabatic flame temperature for DME/Air flames ($P = 1$ atm and $T_i = 300$ K)

서 미연가스와 기연가스의 밀도비를 계산하였고, 그 결과는 1기압 조건의 결과와 비슷하게 나타났다. 따라서 압력 변화(1기압~12기압)가 밀도비에 미치는 영향은 매우 미미하다. 희박조건에서는 당량비가 증가함에 따라서 밀도비도 증가하지만 과농조건에서는 밀도비의 변화가 매우 작다.

3.3. 화염속도 결과

Fig. 5~7은 초기온도 300 K, 압력은 2기압, 10기압 및 12기압 조건에서 측정된 화염속도를 보여준다. 그림에서 기호는 실험 결과이고 실선은 수치해석 결과를 나타낸다. 2기압 및 10기압 조건에서는 Zhao 등[3]과 Qin 및 Ju[2]의 결과, 10기압 조건에서는 Vries 등[5]의 결과를 포함시켰다. 상세한 화학반응 메카니즘(full mechanism) 및 축소 반응 메카니즘(short mechanism)을 사용하여 계산한 화염속도 결과도 같이 나타났다. 압력의 증가는 DME-Air 화염속도의 감소를 가져오며 이러한 경향은 다른 탄화수소 혼합기의 경향과 비슷하다.

2기압 조건의 화염속도를 살펴보면(Fig. 5), 측정된 화염속도는 희박조건에서 Qin 및 Ju[2]의 결과와 거의 잘 일치하며 Zhao 등[3]의 결과 보다 약간 높은 화염속도를 보여준다. 과농조건에서는 Qin 및 Ju[2] 및 Zhao 등[3]의 결과 보다 약간 낮은 화염속도를 보여준다. 그러나 본 연구의 화염속도는 측정된 당량비 범위에서 수치해석 결과와 비교적 잘 일치한다.

Fig. 6은 10기압 조건에서 측정된 화염속도를 보여준다. 측정된 화염속도는 제안된 당량비 범위에서 Qin 및 Ju[2] 및 Zhao 등[3]의 결과와 매우 잘 일치하며 희박조건에서 Vries 등[5]의 결과보다 낮은 화염속도를 나타낸다. 2기압에서의 결과와 달리, 화염속

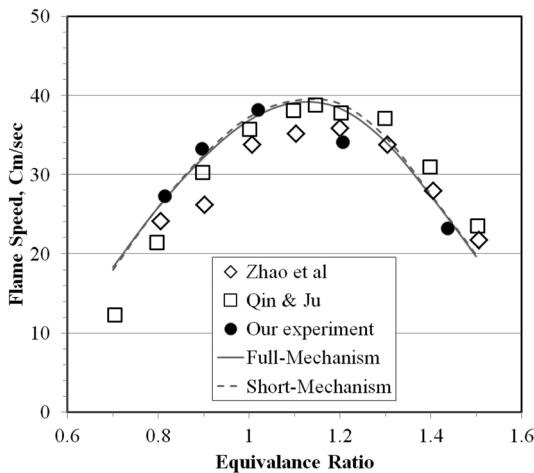


Fig. 5. The flame speeds with respect to equivalence ratio for DME-Air mixture flames at $T_1 = 300$ K and $P = 2$ atm.

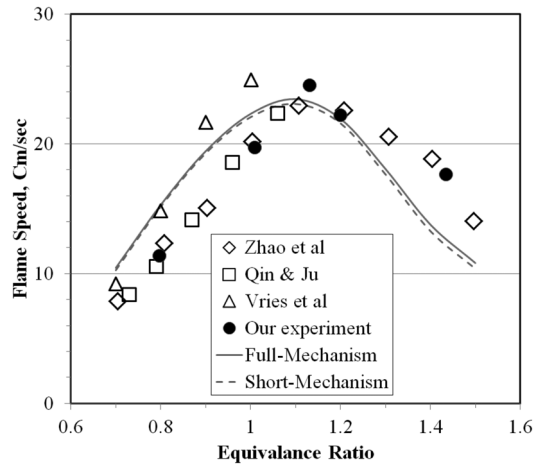


Fig. 6. The flame speeds with respect to equivalence ratio for DME-Air mixture flames at $T_1 = 300$ K and $P = 10$ atm.

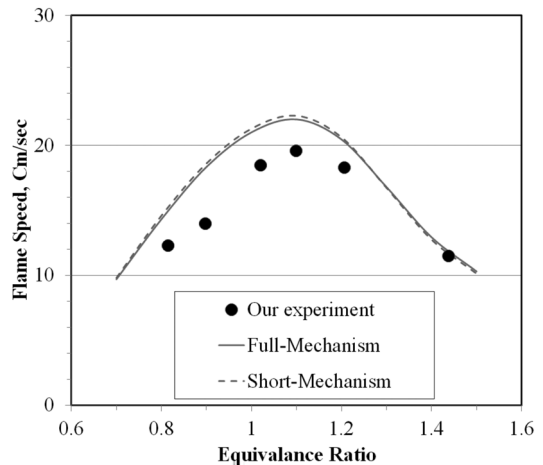


Fig. 7. The flame speeds with respect to equivalence ratio for DME-Air mixture flames at $T_1 = 300$ K and $P = 12$ atm.

도는 수치해석 결과보다 희박조건에서 낮게 나타나고, 이론반응 근처에서는 잘 일치하며, 과농조건에서는 약간 높은 결과를 보여준다.

12기압 조건에서 측정된 화염속도를 Fig. 7에 나타냈다. 10기압을 초과하는 압력에서 측정된 화염속도는 발표된 결과가 없어 본 연구에서 측정된 화염속도는 수치해석 결과와 비교하였다. 희박조건에서 측정된 화염속도는 수치해석 결과보다 낮게 나타나는 반면 과농조건에서는 비교적 잘 일치하고 있다. 고압조건에서 DME-Air 화염속도의 실험과 수치해석 결과의 차이는 실험에 있어서 측정 오차 및 반응 메카니즘의 기초반응식들에 존재하는 계수들의 부정확성 등에 기인한다. 10기압 및 12기압에서 화염속도의 비교 결과는 앞으로 많은 연구가 필요함을 보여준다.

4. 결론

구형으로 확산되는 DME-Air 예혼합 화염을 실린더형 연소기에서 형성시켰고, 초고속 카메라를 사용하여 Shadowgraph 이미지를 획득하였다. 화염 이미지로부터 화염 반경-시간 데이터를 얻고, 이에 Least Square의 최적화, 밀도비 등을 적용하여 고압조건에서 DME-Air 화염속도를 측정하였다. 실험 결과는 타 연구자의 실험 결과와 비교되었고, 또한 상세한 화학반응 메카니즘 및 축소 반응메카니즘을 사용하여 PREMIX code로 계산한 수치해석 결과와도 비교되었다.

초기온도 300 K 조건에서 2기압에서 12기압까지 압력의 증가는 다른 탄화수소 연료의 화염속도 감소 경향과 같이 DME-Air 화염속도의 감소를 왔다. 2기압 조건에서 측정된 화염속도는 타 연구자들의 실험 결과와 비교적 잘 일치하고 있고, 상세한 화학반응 메카니즘 및 축소 반응메카니즘을 사용하여 계산한 수치해석 결과와 매우 잘 일치하였다. 10기압 조건에서도 본 연구에서 얻어진 화염속도는 타 연구자들의 실험 결과의 경향을 따르고 있다. 수치해석 결과보다 희박조건에서 낮게, 이론반응 근처에서는 잘 일치하며, 과농조건에서는 약간 높은 결과를 보여준다. 고압인 12기압 조건에서는 단지 수치해석 결과와만 비교하였다. 희박조건에서는 약간 낮은 결과를 보여주는 반면 과농조건에서는 비교적 잘 일치하였다. 고압조건의 DME-Air 화염속도 실험결과는 1기압 조건의 결과보다 매우 적고, 연구자들의 결과에서 편차가 존재한다. 또한 12기압 이상 조건에 대한 화염속도 결과가 전무하기에 고압조건에서 화염속도 측정 에 대한 많은 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 일환(No.2011-0011040)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] W. S. Baek, W. J. Cho, "The Status of DME Development and Utilization as a Fuel", KIC News, Vol. 13, No. 2, 2010, pp.1-6.
- [2] Qin X and Ju Y, "Measurement of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 30, 2005, pp. 233-240.
- [3] Zhao Z, Chaos M, Kazakov A and Dryer, FL, "Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of Dimethyl Ether," International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 104, no. 35, 2008, pp. 1-18.
- [4] W. B. Lowry, Z. Serinyel, M. C. Krejci, H. J. Curran, G. Bourque, E. L. Petersen, "Effect of methane-dimethyl ether fuel blends on flame stability, laminar flame speed and Markstein length", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 33, 2011, pp. 929-937.
- [5] J.D. Vries, W. B. Lowry, Z. Serinyel, H. J. Curran, E. L. Petersen, "Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10atm", Fuel, Vol. 90, 2011, pp. 331-338.
- [6] Z. Chen, C. Tang, J. Fu, X. Jiang, Q. Li, L. Wei and Z. Huang, "Experimental and numerical investigation on diluted DME flames: Thermal and chemical kinetic effects on laminar flame speeds", Fuel, Vol. 102, 2012, pp. 567-573.
- [7] S. G. Lee and K. Y. Lee, "The Development of the Short Mechanism for Premixed Dimethyl Ether-Air Flames", The 44th KOSCO Symposium, November 2012.
- [8] Halter F, Chauvean C, Djebaili-Chaumeix C and Gokalp I, "Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixture", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 30, 2005, pp. 201-208.
- [9] CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA <http://www.reactiondesign.com>.
- [10] T. Nagy and T. Yuranyi, "Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization", Combustion and Flame, Vol. 156, 2009, pp. 417-428.
- [11] Clavin P, "Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows," Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 11, pp. 1-59.
- [12] Huang ZH, Wang Q, Yu Jr, "Measurement of laminar burning velocity of demethyl ether/air premixed mixtures," Fuel, 2007, Vol. 86, pp. 2360-2366.
- [13] Chen Z, Wei D, Huang ZH, Miao H, Wang X and Jiang D, "Measurement of laminar burning velocity of demethyl ether/air premixed mixtures with N₂ and CO₂ dilution", Energy, 2009, Vol. 23, pp.735-739.