

충격파관을 이용한 메탄/산소 혼합기의 점화지연시간 측정

한희선* · 왕위엔강* · 김철진*** · 손채훈**

*세종대학교 기계공학과 · **호원대학교 국방과학기술학과

Measurement of Ignition Delay Time of Methane/Oxygen Mixtures by Using a Shock Tube

Hee Sun Han*, YuanGang Wang*, Chul Jin Kim*** and Chae Hoon Sohn**

*Department of Mechanical Engineering, Sejong University, Korea

**Department of Defence Science and Technology, Howon University, Korea

(Received 4 January 2017, Received in revised form 8 February 2017, Accepted 15 February 2017)

ABSTRACT

Ignition delay time of methane/oxygen mixture is measured experimentally with the shock tube in order to obtain the data for high pressure conditions where gas turbines and internal combustion engines are operating. The shock tube experiment is validated first over the temperature range of 1400-2000 K at 10 bar and with the various equivalence ratios of 0.5, 1 and 2. The measured ignition delays are compared with the data from the literatures. And then, experiments are conducted for non-explored conditions, i.e., at 40 bar and with the equivalence ratio of 1.5. The present experimental data show a good agreement with the available ones from the literatures and reasonable dependence on pressure and equivalence ratio. In addition, the effects of the temperature and equivalence ratio on ignition delay time are analyzed.

Key Words : Shock tube, Methane/oxygen mixture, Shock wave, Ignition delay time

1. 서론

에너지 확보 및 환경오염 문제에 대한 관심이 증대하면서 화석연료의 고갈 문제와 배출 가스 규제가 점차 강화되는 추세이다. 이로 인해 연소과정에서 배출되는 대기오염 물질을 저감하는 방법과 연료를 효율적으로 사용하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다. 현재 탄화수소 계열의 연료는 에너지 원으로서 전 세계적으로 가장 많이 사용되고 있다 [1]. 이러한 탄화수소 계열의 연료 중 분자구조가 간단한 메탄연료는, 고탄화수소 계열의 화학반응 및 연소 현상을 이해하기 위한 기초 연료로 사용되고 있다.

연소기 성능 향상과 효율성 증대를 위해 가스터

빈 및 내연기관과 같은 연소장치는 점차 고온 및 고압의 범위에서 작동하도록 설계되고 있다. 이러한 관점에서, 고온 고압 조건에서의 메탄 연료의 점화 특성을 파악하기 위해 많은 연구자들이 연구를 수행하였다[2-9]. 하지만 메탄의 점화특성에 대한 연구를 통해 이전 연구자들이 상당한 실험데이터를 축적해왔음에도 불구하고, 넓은 범위의 당량비를 갖는 혼합기의 고압환경에서의 점화 지연 데이터는 여전히 부족하다. 따라서 아직 탐구하지 않은 조건에서의 점화지연시간 측정이 이루어져 자료의 완성도를 높여야 할 것이다.

점화지연시간을 측정하는 대표적인 장치로는 급속 압축기(rapid compression machine)와 충격파관(shock tube)이 있다. 이 두 개의 장치 중 넓은 고온 범위에 대해 실험이 가능한 충격파관 장치를 이용하여 실험을 수행하고자 한다.

충격파관을 이용한 관련연구로서, Skinner 등[10]은 메탄/산소 혼합의 점화 실험을 통해 메탄의 과농 조건에서 38-63 kcal/mole 범위의 활성화 에너지를 보고하였다. 그러나, 당량비에 따른 점화지연시간

† Corresponding Author, chsohn@sejong.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

변화에 대한 연구는 시도하지 않았다. 그 이후로 수많은 연구가 문헌에서 보고되었다[11-19]. Spadaccini 등[20]은 넓은 범위의 당량비 0.45-1.25, 온도범위 1350-2000 K, 압력 범위 3-15 bar의 실험조건에서 메탄/산소의 점화지연시간을 측정하였고, Simmie[21]는, 메탄 연료의 점화지연시간을 GRI 화학반응 모델과 835개의 화학반응과 42개의 화학종으로 구성된 상세 화학반응 메커니즘을 이용하여 계산한 후, 이를 실험의 데이터와 비교하여 화학반응 메커니즘을 검증하였다.

본 연구에서는 충격파관을 이용하여 메탄/산소 혼합의 점화지연시간을 측정하고 각 인자와의 상관성을 분석하고자 한다. 이를 위해 먼저 실험 장치를 검증하였다. 그 과정에서, 10 bar의 실험조건에서 점화지연을 측정하고, Merhubi 등[22], Zhang 등[23], Tang 등[24]의 이전 연구자들이 보고한 데이터와 비교하였다. 장치 검증 후, 연료 과농, 고압환경에서의 부족한 데이터를 취득하기 위해 압력 40 bar, 온도범위 1400-2000 K, 당량비 1.5인 새로운 실험조건에서의 점화지연시간을 측정하여 기존 결과와 비교, 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험장치의 구성

충격파관의 실험 장치는 크게 고압부인 구동부(driver section)와 저압부인 피동부(driven section)로 구성되며, 실험 장치 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 제작한 충격파관의 기하학적 제원을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Dimensions of the shock tube

	Length [mm]	Diameter [mm]
Driver	1450	66.9
Insert	50	66.9 - 64.7
Driven	5250	64.7

고압부의 일부분에, 일정한 압력에서 격막이 파괴되도록 이중격막을 장착하였고 이를 위해 중간 삽입부(insert section)를 두었다. 격막이 삽입되는 곳의 하류쪽 모서리는 적절한 라운드 가공을 함으로써 격막이 파괴된 후, 저압부로 충격파가 적절히 전개될 수 있도록 제작하였다. 그리고 충격파관 내에서의 진행속도를 산출하기 위해 3개의 압력센서를 장착하였다.

저압부 끝 단면(end plate)의 일부분에 석영창(quartz window)을 두었으며, 이와 더불어 입사 충격파 반사 후의 압력을 측정하기 위한 압력 센서와 CH^* , OH^* 라디칼의 화학적 발광 신호를 측정하기 위해 광증폭관(photomultiplier tube; PM tube)을 장착하였다. 라디칼 신호는 점화여부를 판정하기 위해 사용된다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 충격파관 실험의 기초 이론

충격파관에서 충격파 발생 및 전파 시 발생하는 유동현상을 Fig. 2에 나타내었다.

충격파 형성 및 전파와 관련된 유동 현상은 3단계로 나누어지며, 첫 번째 단계인 초기 상태에서 영역 1은 저압부에 해당되며 혼합기체가 주입되고, 영역 4는 고압부로 비활성기체가 고압으로 주입된다. 이 때 격막(diaphragm)을 경계로 영역 1과 영역 4를 구분한다.

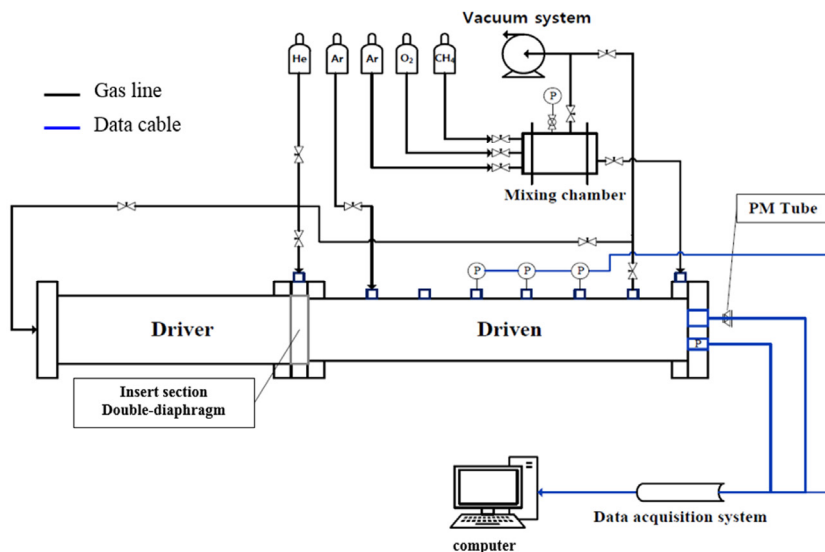


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

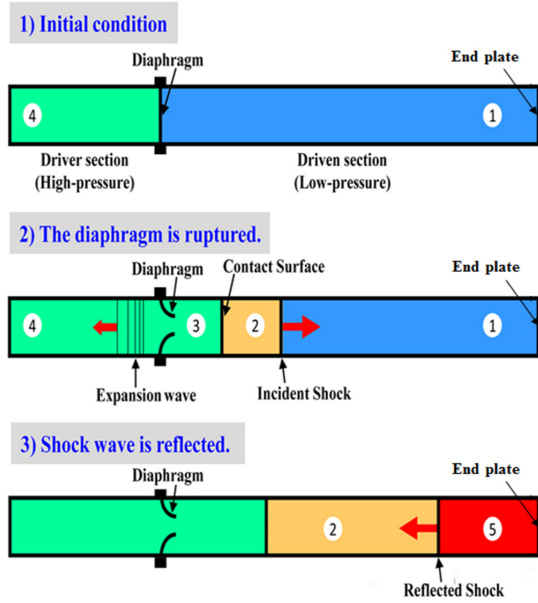


Fig. 2. Shock wave generation and propagation processes observed in the shock tube [25,26].

두 번째 단계는 압력차로 격막이 파괴되었을 때 나타나는 유동 현상이다. 격막이 압력차에 의해 파괴되면서 입사충격파(incident shock wave)가 발생하며, 동시에 반대방향으로 팽창파(expansion wave)가 발생한다. 이 때 입사충격파 뒤에는 접촉면(contact surface)이 뒤따라 전파한다.

마지막 단계에서는 입사충격파가 저압부 끝 단면에 도착한 후 반사되었을 때 반사충격파(reflected shock)가 발생한 후 나타나는 유동현상이다. 이렇게 발생한 반사충격파의 후면부터 끝 단면까지의 영역이 5번 영역이다. 5번 영역은 정상유동영역이라 불리며, 반사충격파와 접촉면의 상호작용으로 발생한 파동이 끝 단면에 도달하는 시점까지 유지된다. 정상유동영역에서의 온도와 압력이 점화 실험 초기 조건이 되며, 이 조건에서 점화지연시간(ignition delay time)을 측정한다.

아래 Table 2에 Fig. 2에 나타난 각 영역의 위치 및 온도와 압력을 기호로 표시하였다.

Table 2. The zone number, its position, and notations for pressure and temperature [26]

Area	Position	Pressure	Temperature
①	Driven section	P1	T1
②	Behind the incident shock	P2	T2
③	Behind the contact surface	P3	T3
④	Driver section	P4	T4
⑤	Behind the reflected shock	P5	T5

Table 3. Experimental conditions adopted in the present study

Set No.	Case No.	P5 [bar]	Driven gas [%]			Φ
			CH ₄	O ₂	Diluent gas	
1	1-2	10	1	4	95	0.5
2	3-7		2	4	94	1
3	8-9		4	4	92	2
4	10-14	40	3	4	93	1.5

2.2.2. 실험조건 및 실험 방법

충격파관을 이용하여 메탄/산소 점화지연시간을 측정하기 위한 절차는 다음과 같다. 먼저 고압부에 비활성기체를 주입하여 고압의 상태로 만들고, 혼합실(mixing chamber)을 통해 메탄, 산소, 희석가스(N₂ 또는 Ar)를 분압으로 혼합하여 저압부에 주입한다. 그 다음으로 고압부와 저압부의 압력차로 격막을 파괴시키고 충격파 반사 이후, 점화 실험 초기 조건 형성 영역의 압력을 저압부 끝 단면에 장착된 압력 센서를 이용하여 측정하였다. 이 영역의 온도는 초기조건의 압력과 온도 그리고 입사충격파의 속도로부터 충격파 이론을 이용하여 계산하였다. 이 실험에서 점화 여부는 PM tube장치를 이용하여 측정된 CH* 라디칼 신호 강도로부터 판정하였다.

Table 3에 점화지연시간 측정을 위한 14 가지 실험 조건을 나타내었다. 총 4가지의 실험 세트를 선정하였으며, 각 세트마다 반사충격파 이후의 온도의 범위는 1400-2000 K으로 설정되도록 조절하였고, 당량비를 변화시켜 점화지연시간을 측정하였다. 세트 1~3은 실험 장치 검증용으로, 세트 4는 새로운 실험 조건으로 채택되었다. 2번의 반복 실험을 통해 점화지연을 측정하였고, 이에 따른 오차는 약 8% 정도이다.

3. 실험 결과 및 고찰

메탄/산소 혼합기의 당량비 1.5, 압력 40 bar 조건에서, 실험을 수행하여 측정된 압력변화와 CH* 라디칼 발광 신호의 시간에 따른 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

처음 입사충격파가 저압부 끝 단면에 반사되면서 급격히 압력상승이 발생한 후에 곧바로 생성된 반사충격파에 의해 압력이 상승된 후 압력이 어느 정도 일정하게 유지된다. 이후 일정 시간 경과 후 메탄의 점화에 의해 압력이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이 때 반사충격파 이후의 압력은 40 bar이며, 온도는 1,494 K이다. 점화지연시간은, 반사충격파 형성이후부터 CH* 라디칼 발광 신호 발생 초기 기울기를 갖는 직선과 상승 후 곡선의 접선과의 교점에 해당하는 시점까지의 시간으로 정의하였다. 이 조건에서 측정된 점화지연시간 약 350.8 μs이다.

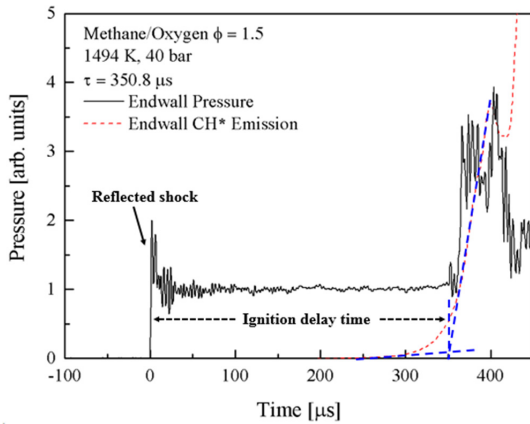


Fig. 3. Pressure and CH* radical signals.

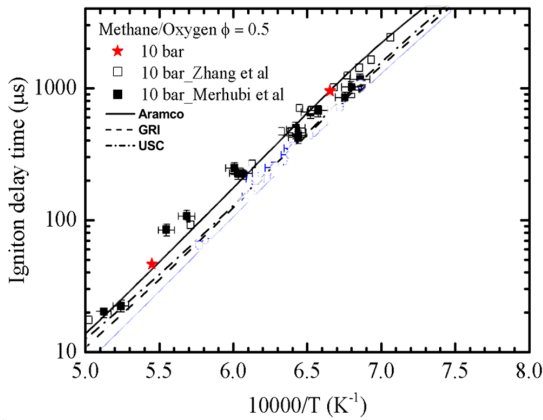


Fig. 4. Ignition delay times measured in this study (star symbols) at $\phi = 0.5$ for comparison with previous experimental and numerical results [22,23].

Fig. 4에는 당량비 0.5, 반사충격파 이후의 압력 (P5) 10 bar에서 온도에 따른 점화지연시간을 Zhang 등[23], Merhubi 등[22]의 데이터와 비교하여 그래프로 나타내었다. 이 그림에서 심볼들은 실험데이터를, 선들은 수치해석 데이터를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 본 실험 결과값은 이전의 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 반사충격파 이후의 온도가 높은 조건일수록 점화지연시간이 짧아지는 현상을 보인다. 초기 온도가 상승하면 반응속도가 상승하여 점화지연이 단축되기 때문이다.

Fig. 5는 좀 더 많은 실험을 진행하여 당량비 1 조건에서의 점화지연시간을 측정하였다. 이 조건에서도 Tang 등[24], Merhubi 등[22]과 비교해 보았을 때 점화지연시간이 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 6은 당량비가 2, 반사충격파 이후의 압력 10 bar 일 때, Merhubi 등[22]의 데이터와 비교한 값이다. 당량비에 따른 점화지연시간 측정 결과값은 이전 연

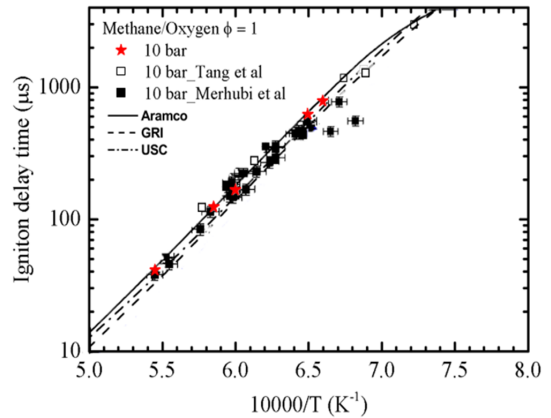


Fig. 5. Ignition delay times measured in this study (star symbols) at $\phi = 1.0$ for comparison with previous experimental and numerical results [22,24].

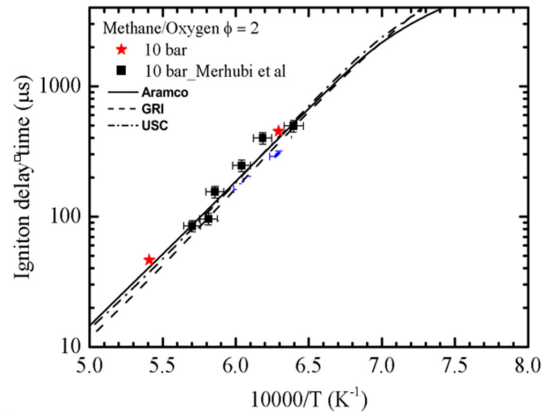


Fig. 6. Ignition delay times measured in this study (star symbols) at $\phi = 2.0$ for comparison with previous experimental and numerical results [22].

구자들의 데이터와 전반적으로 잘 일치하였다. 또한 온도가 높은 조건에서의 메탄/산소의 점화지연시간은 짧아짐을 확인할 수 있었다. 이를 통해 본 연구에서 제작한 충격파관 실험 장치를 검증할 수 있었다. 본 연구에서 상세한 불확도 해석(uncertainty analysis)은 수행하지 않았으며, 좀 더 많은 수의 실험 데이터를 확보한 후, 추후 연구에서 고려할 예정이다.

Fig. 7은 압력 10 bar 조건에서의 몇 가지 당량비에 따른 점화지연시간을 나타낸 그래프이다. 당량비 0.5 일 때, 점화지연시간이 가장 짧은 것을 확인할 수 있고, 점차 당량비가 증가할수록 점화지연시간이 길어지는 현상을 관찰하였다. 다른 연소인자인 화염 전파속도나 단일화염온도의 경우 당량비가 1일 때 가장 수치가 높지만 점화의 경우, 산소 농도의 영향이 지배적이기에 당량비가 증가할수록 점화지연시간이 길어지는 현상이 나타난다.

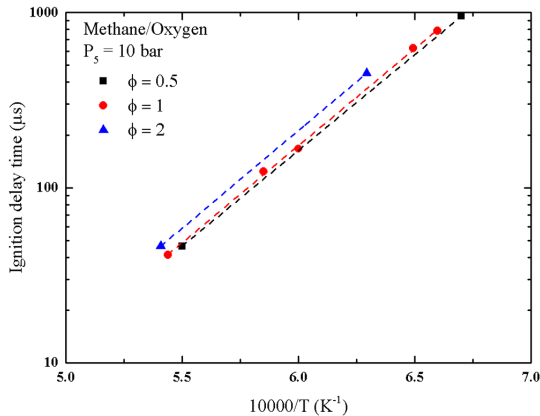


Fig. 7. Ignition delay time as a function of temperature for several equivalence ratios at $P = 10$ bar.

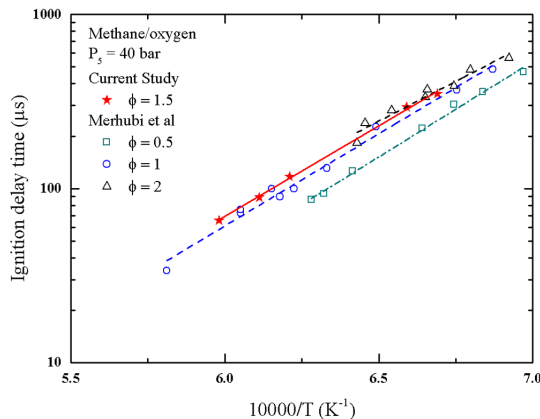


Fig. 8. Ignition delay times measured in this study (star symbols) at $\phi = 1.5$ for comparison with previous experimental data provided by Merhubi et al. [22] (open symbols) at $P = 40$ bar.

본 연구에서 시도한 새로운 실험 조건으로 40 bar, 당량비 1.5의 조건에서 점화지연시간을 측정하였고, 다른 조건에서의 결과들과 함께 Fig. 8에 나타내었다. 본 실험에서 측정된 값들은, 압력 40 bar에서 Merhubi 등[22]의 당량비에 따른 점화지연시간의 데이터와 비교하였을 때 합당한 경향의 데이터임을 알 수 있었다. 이를 통해, 고압에서도 당량비가 증가할수록 점화지연시간이 길어짐을 알 수 있었다.

4. 결론

충격파관 장치를 이용하여 메탄/산소 혼합기의 점화지연시간을 측정하였다. 장치의 검증을 위해 먼저 알려진 조건에서의 실험을 수행하였고 기존 결과와 잘 부합하는 결과를 얻었다. 이로부터 자체 제작한 충격파관 장치에 대한 신뢰성을 부여할 수 있

었으며, 고온 및 고압환경에서 작동하는 연소장치에서 메탄이 연료로 사용될 때 필요한 연소 특성 인자 중 하나인 점화지연시간을 측정할 수 있었다.

본 연구를 통해 다음의 사실을 파악할 수 있었다.

1) 초기 온도와 압력이 동일할 때, 당량비가 증가한다면 점화지연시간이 길어지며, 이는 산소의 농도가 점화지연시간에 영향이 지배적임을 암시한다.

2) 압력 40 bar로 고압인 조건에서도 10 bar의 경우와 마찬가지로 당량비가 증가함에 따라 점화지연시간이 길어짐을 확인하였고, 이러한 결과는 고압환경에서도 점화지연시간에 영향을 주는 주요 인자는 산소 농도라고 판단된다.

메탄/산소 혼합기의 점화 실험 결과를 바탕으로, 향후 다양한 연료의 점화지연시간을 측정하고 각 연료 고유의 점화 특성을 파악하고자 한다.

후기

본 연구는 한국연구재단(미래창조과학부)의 우주핵심기술개발 사업(NRF-2015M1A3A3A02009957)에 의해 지원을 받았으며, 이에 감사드립니다. 또한, 본 연구에서 저자 중 손채훈은 서울대학교 차세대 우주추진 연구센터와 연계된 선도연구센터지원사업(NRF-2013R1A5A1073861)에 의해 일부 지원을 받았습니다.

References

- [1] O. Edenhofer, K. Seyboth, Intergovernmental panel on climate change (IPCC), (2013) 48-56.
- [2] S.B. Jee, W.K. Kim, K.S. Shin, Shock Tube and Modeling Study of Ignition in Methane. *J. Korean Chem. Soc.*, 43(2) (1999) 156-160.
- [3] M. Klell, H. Eichseder, M. Sartory, Variable mixtures of hydrogen and methane in the internal combustion engine of a prototype vehicle: regulations, safety and potential. *Int. J. Veh. Des.*, 54(2) (2010) 137-155.
- [4] J. Alanen, E. Saukko, K. Lehtoranta, T. Murtonen, H. Timonen, R. Hillamo, T. Rönkkö, The formation and physical properties of the particle emissions from a natural gas engine, *Fuel*, 162 (2015) 155-161.
- [5] E. Sendzikiene, A. Rimkus, M. Melaika, V. Makareviciene, Impact of biomethane gas on energy and emission characteristics of a spark ignition engine fuelled with a stoichiometric mixture at various ignition advance angles, *Fuel*, 162 (2015) 194-201.
- [6] J. de Vries, E.L. Petersen, Autoignition of methane-based fuel blends under gas turbine conditions, *Proc. Combust. Inst.*, 31 (2007) 3163-3171.
- [7] E.L. Petersen, J.M. Hall, S.D. Smith, J. de Vries,

- A.R. Amadio, M.W. Crofton, Ignition of lean methane-based fuel blends at gas turbine pressures, *J. Eng. Gas Turbines Power*, 129 (2007) 937-944.
- [8] F. Catapano, S. Di Iorio, A. Magno, P. Sementa, B.M. Vaglieco, A comprehensive analysis of the effect of ethanol, methane and methane-hydrogen blend on the combustion process in a PFI (port fuel injection) engine, *Energy*, 88 (2015) 101-110.
- [9] K. Nanthagopal, R. Subbarao, T. Elango, P. Baskar, K. Annamalai, Hydrogen enriched compressed natural gas (HCNG): a futuristic fuel for internal combustion engines, *Therm. Sci.*, 15 (2011) 1145-1154.
- [10] G.B. Skinner, R.A. Ruehrwein, Shock tube studies on the pyrolysis and oxidation of methane, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1736-1742.
- [11] A.B. Mansfield, M.S. Wooldridge, H. Di, X. He, Low-temperature ignition behavior of iso-octane, *Fuel*, 139 (2015) 79-86.
- [12] J. Zádor, C.A. Taatjes, R.X. Fernandes, Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry, *prog. Energy Combust. Sci.*, 37 (2011) 371-421.
- [13] C.K. Westbrook, F.L. Dryer, Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 10 (1984) 1-57.
- [14] A. Lifshitz, K. Scheller, A. Burcat, G.B. Skinner, Shock-tube investigation of ignition in methane-oxygen-argon mixtures, *Combust. Flame.*, 16 (1971) 311-321.
- [15] D.F. Davidson, R.K. Hanson, Interpreting shock tube ignition data, *Int. J. Chem. Kinet.*, 36 (2004) 510-523.
- [16] D. Healy, H.J. Curran, J.M. Simmie, D.M. Kalitan, C.M. Zinner, A.B. Barrett, G. Bourque, Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures, *Combust. Flame.*, 155(3) (2008) 441-448.
- [17] H.S. Glick, W. Squire, A. Hertzberg, A new shock tube technique for the study of high temperature gas phase reactions, *Symp. (Int.) Combust.*, 5 (1955) 393-402.
- [18] D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran, Oxidation of C1-C5 alkane quinary natural gas mixtures at high pressures, *Energy Fuels*, 24 (2010) 1521-1528.
- [19] E.L. Petersen, M. Röhrig, D.F. Davidson, R.K. Hanson, C.T. Bowman, High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves, *Proc. Combust. Inst.*, 26 (1996) 799-806.
- [20] L.J. Spadaccini, M.B. Colket, Ignition delay characteristics of methane fuels, *prog. Energy Combust. Sci.*, 20 (1994) 431-460.
- [21] J.M. Simmie, Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 29 (2003) 599-634.
- [22] H.El. Merhubi, A. Kéromnès, G. Catalano, B. Lefort, L.L. Moyne, A high pressure experimental and numerical study of methane ignition, *Fuel*, 177 (2016) 164-172.
- [23] Y. Zhang, Z. Huang, L. Wei, J. Zhang, C.K. Law, Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures, *Combust. Flame.*, 159 (2012) 918-931.
- [24] C. Tang, L. Wei, J. Zhang, X. Man, Z. Huang, Shock tube measurements and kinetic investigation on the ignition delay times of methane/dimethyl ether mixtures, *Energy Fuels*, 26(11) (2012) 6720-6728.
- [25] R.K. Hanson, Shock Tube Techniques, Lecture Note 11, Combustion Energy Frontier Research Center of Princeton University, (2013) 1-38.
- [26] Y.G. Wang, C.J. Kim, C.H. Sohn, I.S. Jeung, A Numerical Study on Pressure Variation in a Shock Tube by Changing the Diameter Ratio of Low-Pressure (Driven) to High-Pressure (Driver) Part, *J. Korean Soc. Combust.*, 21(4) (2016) 16-22.