

희석된 수소-공기 혼합기의 크로스오버 온도와 점화지연시간

이동열* · 이의주**†

Crossover Temperature and Ignition Delay Time of Diluted Hydrogen-Air Mixtures

Dong Youl Lee* · Eui Ju Lee**†

†Corresponding Author

Euiju Lee

Tel : +82-51-629-6471

E-mail : ejlee@pknu.ac.kr

Received : August 16, 2022

Revised : October 19, 2022

Accepted : October 21, 2022

Copyright©2022 by The Korean Society of Safety All right reserved.

Abstract : Hydrogen is a clean fuel and is used in many applications in power systems such as fuel cells. It has unique properties such as wide flammability, high burning velocity, and difficulty to liquefy, which lead to critical safety issues. Fire and explosion are the most frequently occurring accidents and one of the major reasons is autoignition. In the ignition process, the chemistry of hydrogen combustion depends mainly on radical pools, and the temperature at which chain-branching and terminating rates are equal is called the crossover temperature. This study addresses the homogeneous autoignition of diluted hydrogen-air mixtures to investigate the effects of dilution on the crossover temperature to prevent explosions in the future. The new criterion for crossover temperature is introduced by only hydrogen radicals to adjust more simply. The detailed calculations indicate that the crossover temperatures are low at high dilutions of carbon dioxide and nitrogen because the concentrations of active radicals are reduced when an inert gas is added. This result is expected to contribute to hydrogen safety and realize a hydrogen society in the future.

Key Words : diluted hydrogen, crossover temperature, autoignition, ignition delay time

1. 서론

과거부터 인류는 주요 에너지원으로 화석연료를 사용하며 문명을 발달시켜왔지만, 온실가스 배출에 의한 기후변화 문제의 심각성을 인식하게 되어 세계적으로 에너지 정책 전환이 요구되었다. 선진국에 온실가스 감축의무를 부여하는 1997년 교토 의정서와 함께 최근 선진국 및 개도국 모두가 참여하는 파리협정을 2015년에 채택하였고, 우리나라도 2016년 11월 3일에 비준하여 에너지 정책에 환경영향의 고려는 필수불가결한 사항으로 인식되고 있다. 이에 따른 국내 에너지 정책 변화를 살펴보면 2017년 100대 국정과제의 친환경 미래 에너지 발굴 육성과제로 재생에너지 발전 비중을 20% 증가를 목표하였으며, 2019년 6월 3차 에너지 기본계획에서는 2040년 재생에너지 생산 비중을 30~35%로 늘리는 에너지 전환 정책을 발표하였다^{1,2)}. 재생에너지

는 청정성이 우수하고 탄소 배출이 없는 장점은 있으나 전력 계통 운영 측면에서 출력 조절이 불가능하여 수급불균형, 과소생산, 과잉생산의 문제 등 Duck Curve 현상³⁾에 의한 대규모 정전 가능성이 내포되어 있다. 따라서 재생에너지 수급불균형 해소를 위한 안정성 확보 방법으로 양수발전, 이차전지 등의 에너지저장 장치가 필요하였으며 대용량, 장기간 저장에 장점이 있는 전기와 수소 상호 간 변환하는 P2G(power To Gas)⁴⁾ 방식인 H-ESS(hydrogen energy storage system) 도입되었다. 정부는 2050년 탄소중립 선언과 함께 에너지 효율 향상 및 탈탄소 미래기술 방안으로 수소 자동차 보급과 수소 충전소 설치 확대를 결정하였다. 이와같이 수소 연료의 대중화가 보다 가까운 현실이 되고 있지만 기존 산업에 사용하던 수소 취급설비에서 사고는 계속되고 있다^{5,6)}. 2019년 5월 강릉에서 발생한 수소탱크 폭발 사고는 대표적인 사례로 수소탱크 내부로 산소가

*부경대학교 안전공학과 박사과정 (Department of Safety Engineering, Pukyong National University)

**부경대학교 안전공학과 교수 (Department of Safety Engineering, Pukyong National University)

유입된 후 폭발성 분위기의 농도가 형성되어 정전기 불꽃 등 점화에 의해 수소탱크가 폭발하여 설비 피해와 함께 사상자를 낸 사고였다. 이후 2021년 1월 구미에서 유리를 제조하는 용광로 보수공사 중 배관에 남은 수소가 폭발하는 사고가 발생하였는데, 수소 관련 사고유형은 대부분 화재와 폭발 형태임을 알 수 있다. 따라서 국가적 수소경제 실현을 위해서는 안전이 무엇보다 중요하며 화재와 폭발 사고방지가 그 중심에 있다고 할 수 있다.

수소가스 안전관리에 필요한 특성 물리량은 폭발한계(flammability limit), 인화점, 최소산소농도, 최소발화에너지(minimum ignition energy), 방출열^{7,8)} 등이 있다. 물질안전보건자료(material safety data sheet, MSDS)에서 제공하는 자연발화온도(auto-ignition temperature, AIT)는 가연물이 자발적으로 점화되는 온도로서, 구조, 개시온도, 화학 양론비, 실험 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 등 다양한 조건에 따라 달라진다. Table 1에 여러 문헌에서 제시한 수소 AIT를 나타내었는데, 자연발화온도 값의 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 실험 환경 조건이 다르기 때문으로 판단되고, 따라서 점화 관련한 안전성을 확보하기 위한 자료로는 부족함이 있어 이를 보완 할 수 있는 다른 위험성 예측 물리량이 요구된다.

수소 연소반응 연구는 1920년대 Hinshelwood and Semenov의 연구¹⁰⁾를 시작으로 점화 현상과 화염전파에 관련한 이론 및 실험 연구가 진행되었다. Lewis and Von Elbe¹¹⁾는 다양한 반응 기체의 전기적 점화 현상 자료를 제시하였고 Merzhanov¹²⁾는 실린더와 구형의 열폭발이 일어나는 온도 등 임계조건에 대한 수치해석을 수행하였다. 일반적으로 연소 현상에서 반응에 참여하는 화학종의 생성과 소멸이 매우 빠르고 농도 계측이 어렵기 때문에 중간생성물을 포함한 자세한 반응 메커니즘(reaction mechanism)을 얻기가 힘들다. 하지만 분광 광도법(spectrophotometry)과 같은 실험적 방법과 준정상상태(quasi-steady states) 가정법과 같은 이론적 방법을 이용하여 중간반응 메커니즘의 수치해석이 이루어졌고, 수소/산소 혼합에서 Table 2와 같이 18개 반응

Table 1. The autoignition temperature of several reported data for hydrogen⁸⁾

| | References | | | | |
|----------|------------|------|----------------------|-------|---------------|
| | NFPA | SFPE | Welzel ⁹⁾ | Scott | Kuchita |
| AIT (°C) | 500 | 400 | 560 | 572 | 635* 640** |

*Hot surface, **Air jet gas

Table 2. Rate coefficients in Arrhenius from $k = BT^n \exp(-T_a/T)$ for the skeletal mechanism with rate parameters in mol, s, cm³, kJ, and K.¹³⁾

| | Reaction | B | n | Ta |
|-----|---|-----------------------|-------|-------|
| 1f | H + O ₂ → OH + O | 3.52 10 ¹⁶ | -0.7 | 8590 |
| 1b | OH + O → H + O ₂ | 3.03 10 ⁴ | -0.26 | 72 |
| 2f | H ₂ + O → OH + H | 5.06 10 ⁴ | 2.67 | 3165 |
| 2b | OH + H → H ₂ + O | 3.03 10 ⁴ | 2.63 | 2433 |
| 3f | H ₂ + OH → H ₂ O + H | 1.17 10 ⁹ | 1.3 | 1825 |
| 3b | H ₂ O + H → H ₂ + OH | 1.28 10 ¹⁰ | 1.19 | 9412 |
| 4f | H + O ₂ + M → HO ₂ + M ^a k ₀ | 5.75 10 ¹⁹ | -1.4 | 0.0 |
| | | k _∞ | 0.44 | 0.0 |
| 5f | HO ₂ + H → OH + OH | 7.08 10 ¹³ | 0.0 | 148 |
| 6f | HO ₂ + H → H ₂ + O ₂ | 1.66 10 ¹³ | 0.0 | 414 |
| 6b | H ₂ + O ₂ → HO ₂ + H | 2.69 10 ¹² | 0.36 | 27888 |
| 7f | HO ₂ + OH → H ₂ O + O ₂ | 2.89 10 ¹³ | 0.0 | -250 |
| | | 4.50 10 ¹⁴ | 0.0 | 5500 |
| 8f | H + OH + M → H ₂ O + M ^b | 4.00 10 ²² | -2.0 | 0.0 |
| 8b | H ₂ O + M → H + OH + M ^b | 1.03 10 ²³ | -1.75 | 59675 |
| 9f | H + H + M → H ₂ + M ^c | 1.30 10 ¹⁸ | -1.0 | 0.0 |
| 9b | H ₂ + M → H + H + M ^c | 3.04 10 ¹⁷ | -0.65 | 52092 |
| 10f | H ₂ O ₂ + HO ₂ → OH + OH + M ^d k ₀ | 7.60 10 ³⁰ | -4.20 | 25703 |
| | | k _∞ | -1.27 | 25703 |
| 11f | HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂ | 1.03 10 ¹⁴ | 0.0 | 5556 |
| | | 1.94 10 ¹¹ | 0.0 | -709 |
| 12f | HO ₂ + H ₂ → H ₂ O ₂ + H | 7.80 10 ¹⁰ | 0.61 | 12045 |

- ^a Chaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(16.0), CO(1.2), CO₂(2.4), Ar and He(0.7), and 1.0 for all other species; Troe falloff with F_c = 0.5.
- ^b Chaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8), Ar and He(0.4), and 1.0 for all other species.
- ^c Chaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8), Ar and He(0.5), and 1.0 for all other species.
- ^d Chaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(6.0), H₂O₂(6.0), CO(1.5), CO₂(2.0), Ar(0.7) and He(0.4), and 1.0 for all other species; Troe falloff with F_c = 0.43.

식으로 이루어진 반응식이 제시되었다¹³⁾.

Kumar¹⁴⁾는 수소의 중간 화학반응 모델을 계산하여 실험 결과와 비교를 하였다. Mueller et. al.¹⁵⁾은 반응기에서 수소/공기 혼합기의 압력과 유량 변화에 따른 화학반응을 실험하였고, Rogers, R. C¹⁶⁾에 의해 수치해석이 검증되었다. 점화지연시간(ignition delay time)과 관련된 수소 및 액화석유가스, 메탄, 일산화탄소, 암모니아 및 소화약제가 첨가된 혼합가스에 대해 실험과 수치해석을 수행하였고, 실험으로 얻어진 결과를 $\tau = A \cdot \exp(B/T)$ 형태와 비교하였다¹⁷⁻²⁰⁾. Williams^{20,21)}는 수소 상세 산화반응 메커니즘을 통해 점화지연시간이 지수함수 형태로 크게 변화되는 부근의 온도 구간이 존재함을 확인하였고, 반응메커니즘의 분석을 통해

모델링하였다. 연구결과로서 점화과정 중 특정온도에서는 주요 활성화 라디칼이 연쇄 분기(chain-branching)와 연쇄 전파(chain-propagation) 반응을 통한 생성과 연쇄 종결(chain-breaking) 반응에 의한 감소가 같아져 농도가 일정한 경우가 존재하는데 이 온도를 크로스오버 온도(crossover temperature)로 정의하였다. 따라서 본 연구에서의 크로스오버 온도는 흔히 연료전지 시스템에서 전해질막의 기공성으로 인해 불가피하게 발생하는 기체 크로스오버 현상과는 무관하며, 수소 자연발화 과정에서 연쇄반응이 특정 온도에서 동적으로 멈추어 반응지연을 발생시키는 온도를 의미한다.

본 연구는 질소와 이산화탄소를 희석한 수소/공기 혼합기 점화 과정에서 크로스오버 온도의 특성을 조사하였다. 먼저 크로스오버 온도의 정의를 간단히 하여 화학 반응성이 있는 희석제에도 사용할 수 있도록 하였고, 질소와 이산화탄소가 희석된 수소/공기 혼합기에 희석물에 따른 점화지연시간과 크로스오버 온도 특성을 고찰하였다.

2. 크로스오버 온도의 산정 및 수치해석

2.1 크로스오버 온도 산정

수소/산소 산화 반응식에서 크로스오버 온도를 산정하기 위해서는 전체 18개의 가역 반응식⁹⁾ 중 Table 2에 제시된 반응이 큰 반응식 12개로 한정할 수 있다. 또한 자연점화가 발생하는 일반적인 저온 상황에는 일부 라디칼의 농도가 매우 낮으므로 이에 관련한 반응을 제외하면 활성화 라디칼 H, O, OH가 선정되고, 최종 점화관련 중요 반응식은 Table 2에서 1f, 2f, 3f, 4f, 6b, 10f, 11f, 12f의 8개로 정리할 수 있다. 이렇게 점화관련 8개의 반응식을 이용하여 활성화 라디칼의 농도변화율 식 (1), (2), (3)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC_H}{dt} = -k_{1f}C_{O_2}C_H + k_{2f}C_{H_2}C_O + k_{3f}C_{H_2}C_{OH} - k_{4f}C_{MA}C_{O_2}C_H + k_{6b}C_{O_2}C_{H_2} \quad (1)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = k_{1f}C_{O_2}C_H - k_{2f}C_{H_2}C_O \quad (2)$$

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = k_{1f}C_{O_2}C_H + k_{2f}C_{H_2}C_O - k_{3f}C_{H_2}C_{OH} \quad (3)$$

점화관련 H, O, OH 농도 변화율 식 (1), (2), (3)을 이용하여 전체 라디칼 풀(radical pool) 농도에 관한 변화율을 구할 수 있는데, 전체 활성화 라디칼 농도 변화율

은 식 (4)로 표시할 수 있다.

$$\frac{d}{dt}(C_H + 2C_O + C_{OH}) = (2k_{1f} - k_{4f}C_{MA})C_{O_2}C_H + k_{6b}C_{O_2}C_{H_2} \quad (4)$$

$$2k_{1f} = k_{4f}C_{MA} \quad (5)$$

여기서 두 번째 항인 k_{6b} 속도계수는 초기 라디칼을 형성하는데 중요하지만 반응이 일부 진행되면 무시할 만하다. 따라서 점화에 대한 크로스오버 온도는 첫째 항의 부호가 양(+)에서 음(-)으로 바뀌는 지점인 식 (5)로 구할 수 있다. 위와 같은 방법으로 기존 연구에서 크로스오버 온도를 반응속도로 정의하였다.

본 연구에서는 수치해석을 통해 혼합기의 크로스오버 온도를 구하기 위해서 기존 연구의 이론적 해석과 같이 연쇄반응이 활성화되는 반응과 연쇄반응이 감소되는 반응과 속도가 같아져 라디칼의 농도 변화가 없는 온도를 찾아야 한다. 활성화 라디칼의 생성과 소멸에 관해서 두 개의 중요 반응이 존재하는데, 기존 연구의 반응측면에서 예측한 것과 같이 Table 2의 1f와 4f가 기본반응식이다. 이 두 가지의 주요 반응만을 고려하는 경우와 더불어 모든 중요 활성화 라디칼을 고려한 $d(C_H + 2C_O + C_{OH})/dt = 0$ 식의 적용은 초기 수소의 해리나 HO_2 의 반응성을 무시한 결과일 뿐 아니라 수소/공기 시스템 이외에 다른 물질이 첨가되는 경우에는 정확한 정의가 될 수 없으므로, 크로스오버 온도 결정을 위한 보다 간단한 산정 방법이 요구된다. 본 연구는 저온 점화에서 k_{1f} 에 비해 k_{3f} 는 매우 큰 값을 가진다는 사실로부터 보다 간단한 산정기준을 결정하였는데, 온도가 1200K 일 때, 각 반응상수의 비를 계산해보면 $k_{1f}/k_{2f} = 0.318$ 과 $k_{1f}/k_{3f} = 0.0746$ 로서 k_{1f} 보다 k_{2f} 가 더 크고, k_{1f} 와 k_{2f} 보다 k_{3f} 가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이런 경우 O 농도 변화율 식 (2)와 OH 농도 변화율 식 (3)의 부호를 확인하면 중간생성물은 생성과 동시에 소모되는 반응이다. 그리고 온도가 더 낮아지면, 1f 반응에서 활성화 에너지가 매우 크기 때문에 상대적으로 k_{2f} 반응과 k_{3f} 반응은 더 커지며 빨라질 것이다. 이런 경우에는 식 (2)와 (3)에서 O와 OH 라디칼이 1f 반응에서 생성과 동시에 온도가 낮을수록 더 빠른 속도로 2f와 3f 반응을 통하여 소모될 것이므로 O의 농도변화율과 OH의 농도변화율은 중간생성물 해석에 대한 준 정상상태 가정이 가능하다. 준 정상상태 해석으로 시간에 대한 농도변화가 없다고 가정하면 O와 OH의 농도 변화율은 식 (6)과 식 (7)로 표현된다.

$$\frac{dC_O}{dt} = k_{1f}C_{O_2}C_H - k_{2f}C_{H_2}C_O = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = k_{1f}C_{O_2}C_H + k_{2f}C_{H_2}C_O - k_{3f}C_{H_2}C_{OH} = 0 \quad (7)$$

$$C_O = \frac{k_{1f}C_{O_2}}{k_{2f}C_{H_2}} C_H \quad (8)$$

$$C_{OH} = \frac{2k_{1f}C_{O_2}}{k_{3f}C_{H_2}} C_H \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt}(C_H + 2C_O + C_{OH}) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt}(C_H) = 0 \quad (11)$$

식 (6)과 식 (7)로부터 O와 OH의 농도는 H 농도만으로 표현할 수 있고, 식 (8)과 (9)와 같다. 기존 연구에서의 크로스오버 온도 정의와 같이 주요 활성화 라디칼이 생성과 감소가 같아져 농도가 변하지 않는 조건인 식 (10)에 준 정상상태를 가정한 식 (8)과 식 (9)의 C_O 와 C_{OH} 를 대입하면 최종 식 (11)을 얻을 수 있다. 즉, 수소의 반응메커니즘이 전체 반응에서 크로스오버 온도는 H 라디칼의 농도변화율이 0인 지점의 온도로 재정의가 가능하다.

2.2 크로스오버 온도 수치해석

수소/공기 혼합기의 자연발화 과정에 대한 크로스오버 온도는 PSR(perfectly stirred reactor)반응로에서 해석하였다. 자연점화 과정을 개방시스템(open system)에서 모사하였고, 온도에 대한 라디칼의 농도를 계산하기 위해 고정온도(fixed temperature) 방법을 사용하였다. 수소/공기 혼합기 산화반응에 반응을 결정하는 반응 메커니즘은 기존 연구에서 사용한 San Diego 반응 메커니즘을 사용하였으며, San Diego 메커니즘에 제시되는 반응식과 상수값을 활용하여 수치해석 하였다. 희석된 수소의 자연발화 특성을 조사하기 위해 1기압의 이론당량비 수소/공기에 대해 이산화탄소, 질소 2가지 희석제를 고려하였고, 수소연료에서의 부피 희석비율을 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%로 변화하여 계산하였는데, 이 값은 전체 수소/공기 혼합기에서의 희석 부피분율로 환산하면 각각 3.2%, 6.9%, 11.3%, 16.47%, 22.8%, 30.7%, 40.8% 54.2%, 72.7%에 해당한다.

크로스오버 온도를 새롭게 정의된 값을 찾기 위하여

온도별 H의 전체 ROP(rate of production)값을 계산하였는데, ROP는 화학종의 생성률과 소모율에 대해서 각 반응식이 기여하는 정도를 결정하며 각각 반응의 H의 ROP 값을 모두 합한 Total ROP로 계산한다. ROP 계산식은 공간 내 분포와 특성이 전체 영역에서 균질한 조건에서 식 (12)와 같다.

$$P_k = \dot{\omega}_k + \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{V} S_{k,m} = \sum_{i=1}^I v_{ki}q_i + \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{V} \sum_{i=1}^I v_{ki}^s q_i^s \quad (12)$$

여기서 P_k 는 단위부피당 화학종 몰량(mole production of a species per unit volume), A_m 은 i 반응에서 물질 m 의 표면적, v_{ki} 는 기체와 표면 반응에 대한 완전화학반응계수(stoichiometric coefficients), 그리고 q_i 는 i 번째 반응에 대한 진행률(rate of progress)을 나타낸다.

3. 자연발화 과정에서의 크로스오버 온도

3.1 수소/산소 크로스오버온도 산정

이론 당량비의 순수 수소와 산소의 혼합기의 온도를 700K부터 1520K까지 20K씩 증가시키면서 각 온도에서의 H 라디칼 ROP 값을 구하여 Fig. 1에 나타내었다. 이 온도영역에서 ROP가 0으로 교차하는 지점이 3개소가 있으며, 이 중 자연발화 과정에서 얻어지는 조건은 가장 낮은 온도를 의미하므로 1020K 온도를 크로스오버 온도로 결정하였다. 즉, 본 연구에서는 크로스오버 온도는 고온에서 저온으로 온도를 변화하면서 H 라디칼의 ROP값이 양(+)의 값에서 음(-)으로 변하며 0(zero)가 되는 가장 낮은 온도로서 산정 방법을 정의하였다.

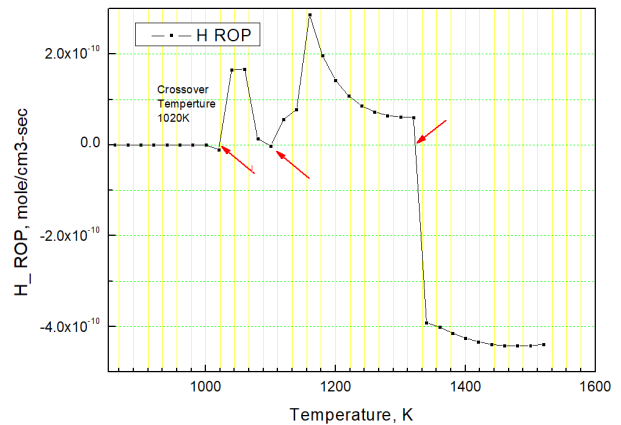


Fig. 1. Result of H ROP in hydrogen-oxygen mixture at residence time=3.0 s, equivalence ratio=1.0, and pressure=1.0 atm.

3.2 수소/공기/CO₂ 희석농도별 크로스오버온도

본 연구에서 정의한 크로스오버 온도를 CO₂로 희석된 수소/공기 혼합기에 적용한 결과를 Table 3에 나타내었다. 수소에 혼합되어 희석된 CO₂ 농도가 증가함에 따라 전체 수소/공기 혼합기에서 질소와 이산화탄소 등의 불활성 기체 부피 분율이 증가하여 크로스오버 온도가 상승함을 확인할 수 있다. 이러한 온도 상승은 희석의 효과로 Third-body의 농도가 증가하여 Table 2의 4f 반응을 통한 H 라디칼의 소모율이 궁극적으로 커졌고, 크로스오버 온도에 도달하기 위해서는 1f 반응에 의한 H 라디칼의 더 많은 생성이 요구된다. 따라서 희석률이 높을수록 크로스오버 온도가 높아지고 희석된 혼합기의 크로스오버 온도는 C_{M4} 농도와 비례관계에 있음을 확인할 수 있었다.

Table 3. Crossover temperatures according to the dilution ratios of CO₂ in H₂/air mixtures. Equivalence ratio=1.0, P=1.0 atm, Residence time=3 s

| Crossover temp.(K) | Dilution ratio of CO ₂ (%) | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| | 1010 | 1020 | 1020 | 1030 | 1030 | 1040 | 1050 | 1060 | 1090 | 1140 |

Fig. 2에 20%, 50%, 80% 등 3가지 수소 희석 물농도에서 초기 혼합기 온도에 대한 점화지연시간과 각 희석율에서의 크로스오버 온도를 나타내었다. 같은 온도에서 희석율이 클수록 점화지연시간 또한 큰 값을 보였고, 대체적으로 크로스오버 온도에서는 로그스케일의 점화지연시간과 선형적인 특성을 보이는 저온 점화 특성이 변화하는 지점으로 확인된다. 또한 높은 희석율의 혼합기인데 낮은 온도에서 변곡되는 크로스오버 온도의 특성을 나타내고 있다.

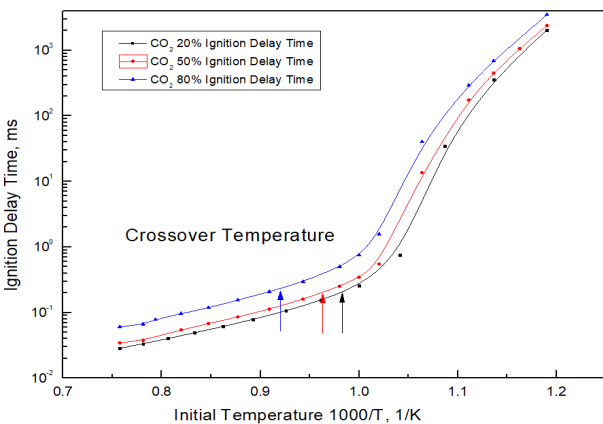


Fig. 2. Ignition delay times and the crossover temperatures of hydrogen mixture diluted by 20%, 50%, 80% CO₂; Equivalence ratio=1.0, P=1.0 atm, Residence time=3 s.

3.3 수소/공기/N₂ 희석농도별 크로스오버 온도

N₂로 희석된 수소/공기 혼합에서 희석률에 따른 크로스오버 온도를 결정하기 위해 CO₂ 희석과 같은 방법으로 Total ROP 값이 0이 되는 최소온도를 크로스오버 온도로 채택하였다. N₂ 농도를 증가하면서 계산한 크로스오버 온도는 Table 4에 정리하였고, N₂ 희석률이 많을수록 크로스오버 온도가 높아짐을 알 수 있다. N₂ 희석된 반응기의 크로스오버 온도는 CO₂ 농도변화에 대한 결과와 유사한 경향을 보이지만 동일한 희석률 조건에서 크로스오버 온도가 10K 낮음을 확인하였다.

Table 4. Crossover temperatures according to the dilution ratios of N₂ in H₂/air mixtures. Equivalence ratio=1.0, P=1.0 atm, Residence time=3 s

| Crossover temp.(K) | Dilution ratio of N ₂ (%) | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| | 1010 | 1010 | 1020 | 1030 | 1020 | 1030 | 1040 | 1050 | 1080 | 1130 |

Fig. 3은 수소/공기 혼합기에 20%, 50%, 80% 3가지 N₂희석 조건에서 온도변화에 따른 점화지연시간을 도식화 하였고 각 희석률별 크로스오버 온도를 표시하였다. 모든 경우의 크로스오버 온도는 낮은 저온 영역에서 점화지연시간이 급격히 감소되고 높은 고온 영역에서 점화지연시간 감소가 줄어드는 경계지점의 온도로서 점화과정의 변화를 나타내는 물리량임을 확인할 수 있다.

N₂와 CO₂로 희석된 수소/공기 혼합기의 희석률과 크로스오버 온도 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 이 그림에는 본 연구에서 사용되었던 식 (11)의 H 라디칼 농도를 통한 크로스오버 온도와 식 (5)와 같이 기존 연구의

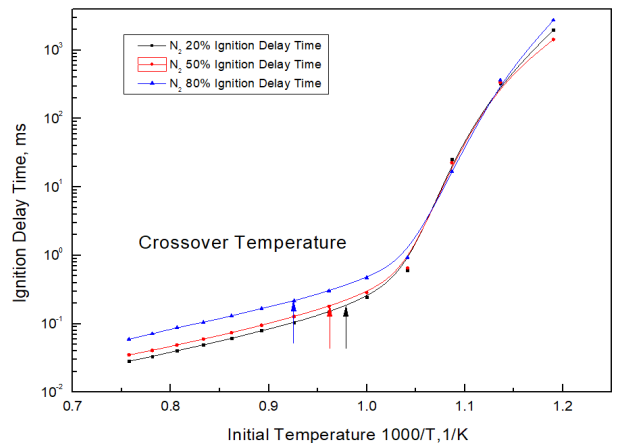


Fig. 3. Ignition delay times and the crossover temperatures of hydrogen mixture diluted by 20%, 50%, 80% N₂; Equivalence ratio=1.0, P=1.0 atm, Residence time=3 s.

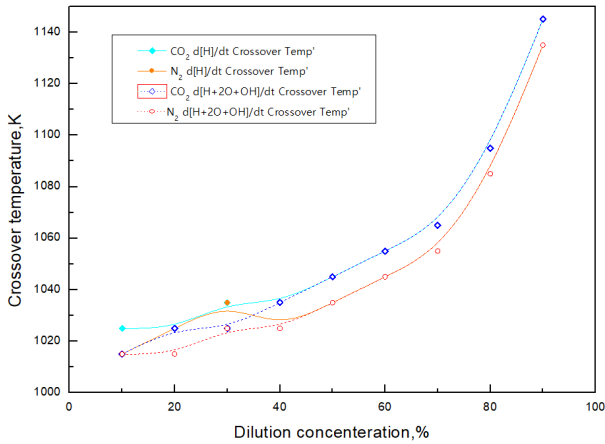


Fig. 4. Comparison of crossover temperatures determined from $d[H+2O+OH]/dt$ with $d[H]/dt$ in the hydrogen-air mixtures diluted CO_2 and N_2 .

O, H, OH 라디칼 농도를 통한 크로스오버 온도를 비교하여 나타내었다. 모든 희석률에서 N_2 보다 CO_2 희석이 크로스오버 온도가 높게 표시된다. CO_2 는 N_2 보다 몰당 큰 비열을 가지고 있어 저온 영역에서 Third-body efficiencies 영향이 크고, H 라디칼 소모량만큼 생성하기 위한 높은 온도가 요구되기 때문이다. 또한, N_2 와 CO_2 희석 모든 경우에 30% 이하의 희석률에서는 계산된 크로스오버 온도가 기존 연구 방법을 통한 결과와 차이가 발생한다. 30% 이하 희석률에서는 점화 반응이 낮은 온도에서 진행되어 H 라디칼 뿐 아니라 O와 OH 라디칼의 해리에 의한 영향을 무시할 수 없기 때문이고, 그 결과로서 본 연구에서 사용한 식 (6)과 식 (7)의 준정상상태 해석 오차가 커지기 때문이다. 본 연구에서 크로스오버 온도를 10K 온도 단위로 구분하여 계산하였고 두 산정방법에 따른 차이는 모든 경우에 최대 10K이므로 전체적으로는 기존 연구와 본 연구에서 크로스오버 온도 산정방법에 따른 크로스오버 온도가 유사한 값이라고 판단된다. 그리고 40% 이상의 희석률에서의 결과와 경향성이 일치하기 때문에 본 연구에서 사용한 수소원자 농도의 변화율을 통해 결정된 크로스오버 온도 산정방법이 타당함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구는 질소와 이산화탄소로 희석한 수소/공기 혼합기의 자연발화 과정에서 점화지연시간과 크로스오버 온도의 특성에 대해서 연구를 수행하였고, 얻어진 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) H 라디칼 농도 변화율을 통한 크로스오버 온도의 산정 기준을 마련하여 Chaperon efficiency를 산정하기

는 어려운 희석제에도 사용할 수 있도록 하였다. 또한, 기존 연구에서 크로스오버 온도와 비교하면 고온영역에서는 일치하였고 40%미만 저온영역에서는 경향성이 일치함으로 본 연구에서의 크로스오버 온도 산정기준을 검증하였다.

2) N_2 와 CO_2 로 희석된 수소혼합기의 점화과정에서 희석률에 따른 점화지연시간과 크로스오버 온도 특성을 고찰하였다. 수소에 CO_2 를 희석하였을 때 점화지연시간과 크로스오버 온도는 희석률에 증가에 따라 모두 증가하였다. 또한 수소에 N_2 를 희석한 경우도 점화지연시간과 크로스오버 온도 모두 유사한 경향성을 보이지만, CO_2 희석의 경우보다 같은 희석률에서 약 10K 낮은 크로스오버 온도를 얻을 수 있었다.

3) 본 연구에서 새롭게 정의된 크로스오버 온도 산정방법은 기존의 방법에 비해 간단할 뿐 아니라 불활성가스 이외의 반응성 물질이 혼합되어 있는 경우에도 적용 가능한 보다 일반적인 크로스오버 온도 산정 기준으로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement: This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University(2021).

References

- 1) Y. H. Bae, Y. W. Lee and D. E. Kim, "Foresight for Policy on Science, Technology, and Innovation XI – Science and Technology Outlook : Hydrogen Economy", Science and Technology Policy Institute, pp. 1-142, 2019.
- 2) J. K. Kim, E. J. Oh, J. Y. Jung, J. N. Park, Y. S. Kim and H. J. Im, "A Policy Study to Promote Eco-friendly CO_2 -free Hydrogen Production", Korea Energy Economics Institute, pp. 1-97, 2019.
- 3) J. D. Ahn, K. Y. Lee, J. H. Song, S. H. Seo and S. D. Oh, "A Study on the Influence of Renewable Energy Source and Local Resource on the Duck Curve of Power Grid", The Korean Society for New and Renewable Energy, pp. 154-154, 2018.
- 4) T. E. Lee, "Role of Power to Gas in Energy Systems for Increasing Shares of VRE", Korea Society of Energy & Climate Change, pp. 54-54, 2020.
- 5) J. W. Choi, H. R. Kim, K. H. Lee, Y. S. Han, Y. K. Kim, S. H. Kim and J. T. Jeong, "Hydrogen-Oxygen Reaction Assessment in the HANARO Cold Neutron Source", Korea Atomic Energy Research Institute, Technical Report, pp. 13-17, 2006.

- 6) Y. D. Jo, S. S. Tak, K. S. Choi, J. R. Lee and K. S. Park, "Analysis of Hydrogen Accident in Korea", Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 15, No. 1, pp. 82-87, 2004.
- 7) K. H. Oh, K. W. Rhie, S. E. Lee and T. H. Kim, "An Investigation of Explosion Hazardous of Hydrogen", The Korean Institute of Gas, pp. 157-162, 2006.
- 8) D. M. Ha and S. G. Lee, "A Study on Fire and Explosion Characteristics of Hydrogen", The Korean Institute of Gas, pp. 50-53, 2007.
- 9) M. M. Welzel, S. Schenk, M. Hau, H. K. Cammenga and H. Bothe, "Ignition of Combustible/Air Mixture by Small Radiatively Heated Surfaces", Journal of Hazardous Materials, Vol. 72, Issue 1, pp. 1-9, 2000.
- 10) A. L. Sánchez, and F. A. Williams, "Review Recent Advances in Understanding of Flammability Characteristics of Hydrogen", Progress in Energy and Combustion Science, pp. 4-29, 2013.
- 11) B. Lewis and G. V. Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases", Combustion Academic Press Inc, pp. 323-367, 1987.
- 12) A. G. Merzhanov, "On Critical Conditions for Thermal Explosion of a Hot Spot", In Combustion and Flame, Vol. 10, No. 4, pp. 341-348, 1966.
- 13) J. Warnatz, U. Mass and R. W. Dibble, "Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 91-94, 2006.
- 14) R. K. Kumar, "Ignition of Hydrogen-Oxygen Diluent Mixtures Adjacent to a Hot Nonreactive Surface", Combustion and Flame, Vol. 75, No. 2, pp. 197-215, 1989.
- 15) C. J. Jachimowski, "An Analytical Study of the Hydrogen-air Reaction Mechanism with Application to Scram Jet Combustion", NASA Technical, pp. 2791, 1988.
- 16) R. C. Rogers and C. J. Schexnayder, "Chemical kinetic analysis of hydrogen-air ignition and reaction times", Office of Scientific and Technical Information, NASA technical, pp. 1856, 1981.
- 17) Z. Yingjia, H. Zuohua, W. Liangjie, Z. Jiexiang and L. Chung K, "Experimental and Modeling Study on Ignition Delays of Lean Mixtures of Methane Hydrogen Oxygen and Argon at Elevated Pressures", Combustion and Flame, Vol. 159, No. 3, pp. 918-931, 2011.
- 18) H. C. Lee, L. Y. Jiang, and A. A. Mohamad, "A Review on the Laminar Flame Speed and Ignition Delay Time of Syngas Mixtures", International Journal Hydrogen Energy, Vol. 39, No. 2, pp. 1105-1121, 2013.
- 18) E. J. Lee and C. B. Oh, "Characteristics of Chemical Reaction and Ignition Delay of H₂/Air/HFP Mixtures", J. Korean Soc. Saf., Vol. 25, No. 1, pp. 17-21, 2010.
- 19) D. Y. Lee and E. J. Lee, "Characteristics of Chemical Reaction and Ignition Delay in Hydrogen/Air/Diluent Mixtures", J. Korean Soc. Saf., Vol. 36, No. 3, pp. 1-6, 2021.
- 20) K. H. Oh, S. E. Lee and K.W. Rhie, "A Study on the Transition of Hydrogen-Air and LPG-Air Explosion to Fire", J. Korean Soc. Saf., Vol. 19, No. 4, pp. 150-154, 2004.
- 21) G. D. Álamo, F. A. Williams and A. L. Sanchez, "Hydrogen-Oxygen Induction Times Above Crossover Temperatures", Combustion Science & Technology, Vol. 176, No. 10, pp. 1599-1626, 2004.
- 22) F. A. Williams, "Detailed and reduced chemistry for hydrogen autoignition", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 21, No. 2, pp. 131-135, 2007.