



공 학 석 사 학 위 논 문



의생명융합공학협동과정

송 원 식

공 학 석 사 학 위 논 문

디메틸에테르-공기 예혼합 화염의 화염전파특성과 화염안정성에 있어서 합성가스의 첨가효과



부경대학교대학원

의생명융합공학협동과정

송 원 식

송원식의 공학석사 학위논문을 인준함.



목차
요약 iii
제 1 장 서 론 1
1.1 연구의 필요성
1.2 연구 목적 및 내용 6
제 2 장 실험장치 및 데이터 분석 8
2.1 실험장치 및 방법 8
2.2 데이터 처리방법
र म भ भ
제 3 장 셀 불안정성과 관련된 변수 17
3.1 수력학적 불안정성18
3.2. 물질-열확산 불안정성

목 차

제 4 장 결과 및 논의 24



Abstract	t ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	7	Ċ	3
----------	--	---	---	---

디메틸에테르-공기 예혼합 화염의 화염전파특성과 화염안정성에 있어서 합성가스의 첨가효과

송 원 식

부경대학교 대학원 의생명융합공학협동과정

요 약

NATIONA

본 연구는 촉망되는 대체에너지로 손꼽히는 디메틸에테르와 합성가스의 혼합물이 대체 연료로써의 사용가능성을 평가하기 위해 내연기관에서 가장 중요한 인자로 인식되는 화염전 파속도를 실험적으로 측정하였고 상세화학반응기구를 이용한 수치해석결과와 비교 분석하였 다. 실험은 정압연소기에 예혼합 환경을 조성하여 수행하였고 디메틸에테르-공기 혼합물에 합성가스를 일정한 비율로 첨가하였을 경우 그리고 초기압력을 증가시켰을 경우 합성가스가 화염전파속도와 더불어 화염안정성에 끼치는 영향을 파악하는 것에 주요목적을 둔다. 화염전 파속도는 구형화염전파이론에 근거하여 도출하였고, 기연가스 측의 Markstein length 와 셀 불안정성을 통하여 화염안정성을 평가하였다. 실험으로 획득한 화염전파속도의 데이터는 상 세화학반응기구를 기반으로 짜여진 PREMIX code 로 계산한 화염전파속도 데이터 그리고 문헌 에서 발췌한 여러 연구그룹의 실험값과 비교하였다. 합성가스를 첨가함에 따라 화염전파속도 는 급속하게 빨라짐을 확인하였고 화염전파속도의 최댓값은 대체로 당량비 1.0 ~ 1.2 사이에 서 나타남을 밝혔다. 이는 반응 율이 가장 큰 혼합물의 범위와 일치하였고 이를 상세히 기술 하였다. Markstein length 는 디메틸에테르-공기 혼합물에 합성가스가 첨가됨에 따라 매우 민감하게 변하였고 이는 혼합물에 포함되어있는 각각의 연료 루이스 수의 경향으로 잘 묘사 되었다. 셀 불안정성은 물질-열확산 불안정성보다 수력학적 불안정성에 의한 영향이 컸으며, 특히 초기압력이 증가되었을 경우 화염두께가 급격히 얇아지는 현상에 기인한 수력하적 불안 정성이 커지는 것으로 나타났다. 한편, 체적력에 의한 불안정성은 화염전파속도가 충분히 빠 르기 때문에 평가대상에서는 제외하였다.

제1장서론

1.1. 연구의 필요성

환경규제와 에너지수급의 불안정성 문제는 오래전부터 대체에 너지의 필요성을 중명해왔다. 이러한 문제를 완화하기 위하여 메 탄, 프로판과 같은 탄화수소연료의 기초화염특성에 관한 연구를 시 작[1, 2]으로 수소[3, 4]나 합성가스[5-8] 등의 대체연료개발과 이용 가능성에 초점을 맞추어 많은 연구가 이루어지고 있다. 탄화수소연 료는 내연기관 (Spark-ignition engine) 에서 훌륭한 잠재력을 지니 지만 연소생성물인 이산화탄소에 의한 환경문제로 인하여 대체에 너지로서의 자질로는 부족하다. 최근, 수소는 높은 화염전파속도와 배출되는 연소생성물이 인체에 무해하다는 이점에 의거하여 광범 위하게 사용되고 있다. 그러나 수소혼합물은 연료희박조건 (Fuel-lean condition) 에서 루이스 수 (Lewis number) 가 1보다 작 아 물질-열확산 불안정성 (Diffusional-thermal instability) 에 기인

한 셀 불안정성이 발생하는데, 이는 미연 가스 측 (Unburned gas 난류를 유발하여 화염전파속도 (Laminar side) 에 burning velocity) 를 급속하게 증가시켜 가스폭발을 야기하는 주된 요인 중 하나가 된다. 따라서 순수 수소보다는 수소와 일산화탄소의 혼합물 형태인 합성가스 (Syngas or Synthesis gas) 의 형태로 많은 연구 가 이루어지고 있다. 합성가스는 석탄, 바이오매스, 유기체, 그리고 정제잔여물 등의 다양한 원천으로부터 가스화과정을 통하여 형성 되기 때문에[5, 6, 9-11] 경제적으로 많은 이점을 가진다. 이러한 연 료혼합물의 장점을 토대로 합성가스에 탄화수소 등의 연료나 희석 제가 결합된 예혼합 화염 (Premixed flame) 형태의 연소특성은 끊 임없이 연구되고 있다[5-8]. 합성가스 외에 디메틸에테르 (Dimethyl ether, DME) 또한 유망한 연료로 각광받고 있다. 디메틸에테르는 가장 간단한 형태인 지방족(Aliphatic) 에테르로 탄소결합이 아닌 에테르결합으로 이루어져있고 산소원자를 포함하고 있기 때문에 매연생성확률이 낮고 SOx 가 배출되지 않을 뿐만 아니라 CO2 와 NO_x 의 발생량이 적다. 이와 더불어 끓는점이 -25 ℃ 로 낮고 세 탄가가 높아 (55-60) 점화지연시간을 단축시키는데 중요한 역할을 하고 연료주입이나 착화가 용이하다[12-17]. 이러한 연료특성에 기 인하여 DME 가 가정용으로나 발전용, 디젤엔진 등에서의 대체연 료로 손꼽히고 있는 만큼 기본적인 연소특성이나[12-14, 16, 18-19] 화학반응 메커니즘[20, 21]을 비롯하여 고효율에 입각한 생성 법 [15, 22, 23] 등에 초점을 맞추어 많은 연구가 진행 중이다.

이러한 대체에너지를 단일연료로 사용하는 것뿐만 아니라 혼 합물의 형태로 사용한다면 곧 다가올 에너지 부족사태를 완화해 줄 대안이 될 것으로 기대된다. 그러나 효율적인 에너지사용을 위 해서 선택된 연료가 연소기의 안정성을 보장한 가운데 연소배출물 의 감소와 시스템의 효율증가를 동시에 만족시킬 수 있는지에 대 한 평가가 이루어져야만 할 것이다. 일반적으로 시스템의 안전성과 연소생성물의 저 배출만을 고려한다면 혼합물에 희석제를 첨가하 는 것이 적절한 해결책으로 보이지만 시스템의 효율증가를 고려한 다면 혼합물에 또 다른 연료를 첨가하는 것은 불가피하다. 이러한 맥락으로 많은 연구그룹에서 다양한 복합연료를 이용한 연구가 진

행되고 있다. Chen 연구그룹[17]은 구형화염과 대향류화염에서 메 탄-공기 혼합물에 디메틸에테르의 첨가영향에 관하여 키네틱 커플 링과 자동점화 (Auto ignition) 의 관점에서 연구를 수행한 바 있 다. Chen의 연구에 따르면 메탄-공기혼합물에 소량의 디메틸에테 르가 포함되더라도 점화지연시간의 급격한 감소가 나타났는데, 이 는 디메틸에테르가 화학반응을 활성화 시켜주는데 필수적인 H, O, 그리고 OH 와 같은 라디칼생성에 중요한 역할을 했기 때문이라고 밝혀졌다. Park 연구그룹[5]은 합성가스(50% H2 + 50% CO)-공기 예혼합물에 메탄, 프로판, 그리고 부탄을 첨가하였을 경우 셀 불안 정성을 통하여 화염안정화 경향성을 평가하였다. 메탄을 첨가하였 을 경우와는 다르게, 합성가스-공기 혼합물에 프로판과 부탄을 첨 가하였을 경우 수력학적 불안정성 (Hydrodynamic instability) 과 물질-열 확산 불안정성 (Diffusional- thermal instability) 의 측면에 서 화염은 안정화된다는 흥미로운 결과가 도출되었다. Miao 연구 팀[9]은 천연가스-공기 혼합물에 수소를 첨가하였을 경우 화염전파 특성에 관한 연구를 수행했고 특히 연료농후조건 (Fuel-rich condition) 에서 화염전파속도의 현저한 증가경향을 확인하였다. 또 한, 연료농후화염조건의 경우, 혼합물에 수소를 첨가할수록 화염안 정성은 연료희박화염이나 이론 당량비 (Stoichiometric condition) 조건에서의 화염안정성보다 덜 감소하는 것으로 나타났다. Law[24]는 수소-프로판-공기 혼합물에서 수소-프로판의 혼합 율에 따라 그리고 초기압력이 증가함에 따라 셀 불안정성의 발생에 관 한 연구를 수행하였고 이를 Peclet 수 (화염두께에 대한 임계 화염 반경의 비, 여기서 임계 화염반경은 구형화염이 전파하는 과정에서 셀 불안정성이 최초로 발생되는 시점에서의 화염반경을 의미) 로 화염안정화 정도를 평가하였다. 혼합물에서 프로판의 비율이 증가 할수록 그리고 초기압력이 증가할수록 화염두께는 각각 증가, 감소 하였는데 전자의 경우 안정한 화염을 그리고 후자의 경우 불안정 한 화염이 나타남을 확인하였다. 이로써 해당 연구에서 화염 안정 화의 경향성에 가장 큰 영향을 끼친 변수는 화염두께의 거동임을 밝혔다.

현재에도 새로운 연료에 대한 특성을 파악하는데 초점을 맞춘

연구가 많은 그룹에서 진행 중이지만 문헌에서 디메틸에테르와 합 성가스의 혼합물에 대한 예는 부족한 실정이다. 특히 디메틸에테르 와 합성가스는 앞으로의 에너지부족사태에 대한 공헌도가 클 것으 로 기대되기 때문에 실험과 수치해석이 병행된 연구의 필요성을 가진다. 이러한 배경이 동기부여가 되어 본 연구를 수행하였다.

NILE

1.2. 연구목적 및 내용

G

본 연구는 합성가스 (50% H₂ + 50% CO) 가 첨가된 디메틸에 데르-공기 혼합물이 내연기관이나 가스터빈과 같은 예혼합 장치에 서의 사용가능성을 알아보기 위하여 예혼합 시스템의 효율 면에서 가장 중요한 요인이 되는 화염전파속도를 측정하였고 화염안정성 또한 평가하였다. 화염전파속도는 구형화염전파법 (Outwardly propagating spherical flame method) 을 차용하여 측정하였고 화 염안정성은 기연가스 측의 Markstein length 와 셀 불안정성을 통해 평가하였다.

실험은 약 300 K 의 상온에서 수행하였고 초기압력은 0.3 MPa 까지 증가시킴으로써 초기압력에 대한 화염거동 또한 관찰하 였다. 실험으로 측정된 화염전파속도는 상세화학반응기구인 PREMIX code [25]와 디메틸에테르의 화염특성을 잘 묘사해주는 Zhao 반응메커니즘[21]을 이용하여 계산한 수치해석결과와 비교하

였다.

제 2 장 실험장치 및 데이터 분석

2.1. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 연소기는 체적이 일정한 실린더 형으로 내부지름 200 mm, 길이 220 mm 으로 구성되어있고, 길이방향으 로 직경 100 mm, 두께 40 mm 의 석영(Quartz) 창을 부착하여 광 학적 접근이 가능하도록 설계하였다. 연소기 내 중앙부에는 8 ~ 10 kV 로 공급전압을 변화시킬 수 있는, 직경 0.5 mm 의 텅스텐 전극 봉 한 쌍이 마주보는 형태로 설치하였다. 또한 혼합물에 따라 요구되는 최소 점화에너지가 다르기 때문에 전극 봉 사이의 간격 조절이 가능하도록 설계하였다. 실험에 사용된 연료의 순도는 디메 틸에테르 - 99.9 %, 수소 - 99.999 %, 일산화탄소 - 99.95 %, 그리고 산소와 질소의 비가 21 : 79 로 고정된 공기 - 99.999 % 와 같다. 반응 혼합물은 각각의 가스가 실험조건에서 설정한 초기 압력(*P*,)에 상응하는 부분압력으로 공급하였으며, 이를 정압계측기

(AEP사의 LabDMM, -1-40 bar, ±0.05% FSO) 로 측정하였다. 가스 주입 후 무질서한 내부유동이 안정화상태에 도달하게 만들기 위하 여 15 분의 시간간격을 두고 실험을 수행하였다. 텅스텐 전극 봉으 로부터 연소기 중심부에서 점화가 이루어지면 화염 핵 (Flame kernel) 이 형성되는데 화염이 성장하여 연소기 벽에 닿는 순간 소 화하게 된다. 그림 1 은 본 실험에 사용된 장치를 도식으로 나타내 었다. 화염전파거동은 300 W 의 제논 광원과 150 mm 오목거울 한 쌍으로 구성된 쉴리렌 시스템 (Schlieren system) 으로 가시화 하였고 이를 초당 10,000 장으로 촬영이 가능한 고속카메라 (Olvmpus사의 i-speed 3) 를 이용하여 기록하였다. 트리거 회로를 제작하여 점화, 화염전파 이미지, 그리고 연소기 내부의 실시간 압 력변화데이터를 동시에 획득하였다. 연소기 내의 순간동압은 압력 트랜스듀서 (Kistler사의 601A, 0-250 bar, ±0.5% FSO) 와 데이터로 거 (GRAPHTEC사의 GL900) 를 이용하여 초당 20,000 개의 데이터 를 받도록 설정하여 모니터링 하였다. 실험으로 얻어진 화염형상으 로 매트랩 소프트웨어의 이미지처리과정을 통해 전파속도를 측정

하였다. 연소 후 연소기 내부의 연소생성물은 실험실 배기시스템을 통하여 배출시켰고 응축된 물이나 수증기를 제거하기 위하여 공기 압축기를 이용하였다.



Fig. 1 A schematic representation of the experimental setup.

2.2. 데이터 처리방법

전파하는 구형화염으로부터 획득한 화염데이터는 선행된 연구 로부터 검증된 이론과 데이터처리기법[5, 6, 10]을 차용하여 화염전 파속도 및 Markstein length 를 구하였다. 본 연구에서 사용된



Fig. 2 A time history of chamber pressure during a combustion process; a validation for the constant pressure.

화염이 전파하는 동안 연소기 내부압력이 일정하게 유지되어야한 다는 필수조건을 바탕으로 유도되었다. 그림 2 는 화염전파과정에 서 연소기 내부에서 발생하는 실시간 압력변화의 데이터를 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 그림 내부에는 각 시간에 해당하는 화염 이미지가 첨부되어있고 화염이 연소기 벽에 닿을 때까지의 압력변 화량은 0.771 % 로 매우 미미한 것을 확인하였다. 이러한 순간압력 증가량은 무시될 수 있다고 판단하여 본 연구에서는 구형화염전파 법을 차용하였다[26]. 실험데이터로 사용된 화염반경의 구간은 6 mm 부터 30 mm 까지 설정하였는데 화염반경의 최소한계는 점화 초기에 점화에너지로부터 화염이 영향을 받지 않는 지점이고 최대 한계는 벽에 의한 소화간섭으로부터 자유로운 지점이다. 실험은 신 뢰성을 확보하기 위해 최소 세 번을 수행하였다.

스트레치를 받은 화염속도 (Stretched laminar flame speed) 는 시간에 대한 화염면적의 변화량을 의미하며 실험으로 측정한 화염반경의 정보를 바탕으로 계산할 수 있다[5, 6, 10].

$$S_b = \frac{dr_f}{dt} \tag{1}$$

여기서 r_f 는 순간화염반경, t 는 시간, 그리고 하첨자 b 는 기연 상태 (Burned state) 를 나타낸다. 화염곡률, 화염움직임과 관련 있 는 화염 스트레치 율 (Flame stretched rate) 은 다음과 같이 표현 된다[7, 8].

$$K = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{2}{r_f} \frac{dr_f}{dt} = \frac{2}{r_f} S_b$$
⁽²⁾

여기서 A 는 화염면적을 의미한다. 구형화염과 같이 화염스트레치 의 영향이 미미한 경우, 스트레치를 받은 화염속도 (S_b) 와 화염 스 트레치 율(K)은 Eq. (3)과 같이 선형의 관계를 가지는데[7, 8] 이는 스트레치가 0 인 지점에서 1 차원 평면화염의 속도를 추론할 수 있는 근거가 될 뿐만 아니라 Markstein length 를 구하는데 사용되 는 관계식이 된다. 여기서 Markstein length 는 화염스트레치와 화 염속도와의 관계를 나타내고 혼합물의 조성에 따라서 양 또는 음 의 값을 가진다. Markstein length 가 양이라면 화염 스트레치 율 이 증가할수록 화염속도는 감소하게 되고 이는 선호확산불안정성 이 억제됨을 의미한다. 반대로, Markstein length 가 음의 값을 가 지면 셀 불안정성이 발생했거나 화염형상이 왜곡된 것을 의미하고 국부적인 화염가속현상이 보이게 된다[7].

 $S_b^0 - S_b = L_b K$

(3)

스트레치가 0 인 지점에서 기연가스 측의 화염전파속도 S_b^0 의 값 을 획득하게 되면 본 연구에서 궁극적으로 알아보고자 하는 미연 가스 측에서 스트레치를 받지 않는 화염전파속도 (Unstrethced laminar burning velocity, S_u^0) 를 구할 수 있게 된다. S_u^0 는 식 (4) 와 같이 연소기 내부의 기연가스 측과 미연가스 측의 질량보존 관계를 이용하여 계산한다[5, 6, 10].

$$S_u^0 = S_b^0 \left(\frac{\rho_b}{\rho_u}\right) \tag{4}$$

여기서 ρ_u 와 ρ_b 는 각각 미연가스 측의 밀도와 기연가스 측의 밀 도를 의미한다.

일반적으로 GRI-Mech 3.0[27] 은 현존하는 화학반응메커니즘 중에서 메탄-공기 예혼합 화염을 가장 우수하게 예측한다고 알려져 있다. 본 연구의 실험 장치와 방법 및 데이터처리기법이 화염전파 속도측정의 타당성을 검증하기 위하여 본 실험에 들어가기에 앞서 메탄-공기 예혼합 화염에 대한 실험을 선행하였고 앞서 기술한 데 이터처리 방법을 이용하여 구한 화염전파속도의 데이터를 GRI-Mech 3.0 으로 계산한 수치해석데이터 및 문헌에서 발췌한 여 러 그룹의 데이터[2, 28-30]와 비교하여 그림 3 에 나타내었다. 본 연구에서 수행된 메탄-공기 화염의 화염전파속도 결과는 다른 데이 터들과 매우 잘 일치한다는 것을 확인하였다. 이러한 근거를 바탕 으로 동일한 실험 및 데이터 처리기법을 이용하여 디메틸에테르-합 성가스-공기 예혼합 화염에 대한 실험을 수행하였다.



Fig. 3 Measured and predicted unstretched laminar burning velocities in CH₄-air flames at $P_u = 0.1$ MPa and $T_u = 298$ K.

제 3 장 셀 불안정성과 관련된 변수

서론에서 언급하였듯이, 화염표면에 셀 구조가 형성되면 미연 가스 측에 난류를 유발하여 화염전파속도를 급속하게 증가시키게 된다. 이는 가스폭발을 야기하는 주요원인 중 하나가 되기 때문에 셀 불안정성을 정확하게 검토하는 것이 연소기의 안정성을 확보하 는데 중요한 참조사항이 될 것이다.

예혼합 화염에서 셀 불안정성은 체적력에 의한 불안정성, 수력 학적 불안정성, 그리고 물질-열확산 불안정성에 의해서 발생한다. 체적력에 의한 불안정성은 화염전파속도가 매우 느려 화염이 부력 의 영향아래에 있을 때 나타나는 현상으로, 무거운 유체가 가벼운 유체 쪽으로 흘러 음의 밀도 프로파일이 형성될 경우 발생하게 된 다. 그러나 본 연구에서 측정된 화염전파속도는 체적력의 영향을 무시할 만큼 높았기 때문에 체적력에 의한 불안정성은 제외하였고 셀 불안정성은 수력학적 불안정성과 물질-열확산 불안정성만을 고 려하여 평가하였다.

3.1. 수력학적 불안정성

수력학적 불안정성은 화염 면을 기준으로 기연가스 측과 미연 가스 측의 밀도 차 (Density jump) 에 의해서 발생되고 열팽창 율 (Thermal expansion ratio, $\sigma = \rho_u/\rho_b$) 로 평가할 수 있다. 열팽창 율은 기연가스 측과 미연가스 측의 밀도구배로 정의되고 혼합물의 밀도는 EQUIL code 내 해당조건에서의 값을 사용하였다. 밀도구 배와 더불어 수력학적 불안정성은 화염두께에도 의존하는데, 화염 두께는 CK Law 가 제안한 수식 $(l_f = (\lambda/c_P)/(\rho_u S_u^0))[24]$ 을 차용하 였다. 여기서 λ 와 c_P 는 각각 열전도율과 비열을 나타내고 화염 대와 미연가스 측의 평균온도에 해당하는 1200 K 에서 계산한 값 을 사용하였다[5, 6, 24]. 수력학적 불안정성은 와도방정식 (Vorticity equation) 에서 Baroclinic 강도를 나타내는 항(∇ρ×∇P/ρ²)[10, 31] 으로 잘 표현 된다. 관계식의 변화량에서 길이차원에 해당하는 변수가 화염두께 가 되기 때문에 화염두께가 얇을수록 그리고 밀도차가 클수록 Baroclinic 강도가 강해져 화염은 불안정하게 된다. 따라서 수력학 적 불안정성은 기연가스 측과 미연가스 측의 밀도구배 그리고 화 염두께와 밀접한 관련이 있는 변수이다.

3.2. 물질-열확산 불안정성

물질-열확산 불안정성은 화염대로부터의 열확산과 화염으로 공급되는 부족화학종 (Deficient reactant) 의 물질 확산사이에서의 불균형으로부터 야기되는 불안정성으로[26] 루이스 수 (Lewis number) 로부터 잘 묘사된다. 셀 불안정성의 측면에서 루이스 수 가 1 보다 클 경우 화염은 안정한 경향을 나타내고, 1 보다 작을 경우 화염은 불안정해진다. 혼합물에 단일연료가 사용될 경우 루이 스 수는 먼저 소모되는 화학종을 기준으로 당량비에 따라서 연료 의 루이스 수와 산화제의 루이스 수를 선택적으로 사용가능하다. 예를 들어, 당량비가 1보다 작은 경우 (Fuel-lean condition일 경 우), 연료의 첨가량이 적기 때문에 이 경우의 루이스 수는 연료의 루이스 수를 의미하고 당량비가 1 보다 큰 경우의 루이스 수는 빨 리 소모되는 산화제의 루이스 수를 의미한다. 그러나 예혼합 화염 에서 단일연료를 사용했을 경우와는 다르게 다중연료가 첨가되어 있는 혼합물의 경우에는 루이스 수의 개념이 불명확하다. 이러한 문제를 완화하기 위하여 현재 연구에서는 선행연구에서 제시한 유 효 루이스 수 (Effective Lewis number, Le_{eff}) 를 사용하였다[5, 6, 10, 24].

연구에 사용된 연료는 총 세 가지 (DME, H₂, 그리고 CO) 이 고 연료 루이스 수는 식 (5) 와 같이 연료 각각의 발열량을 고려하 여 가중평균으로 계산하였다[6, 24].

$$Le_{F} = 1 + \frac{q_{DME}(Le_{DME} - 1) + q_{H_{2}}(Le_{H_{2}} - 1) + q_{CO}(Le_{CO} - 1)}{q}$$
(5)

여기서
$$Le_{DME'}$$
 $Le_{H_{2'}}$ 그리고 Le_{CO} 는 $\phi_i = (X_i/X_A)/(X_F/X_A)_{st}$ [6]
에서 *i*-공기 (*i* = *DME*, *H*₂, 그리고 *CO*) 혼합물의 연료 루이스 수
이다. X_F 와 X_A 는 반응혼합물에서 연료와 공기의 몰분율이고
 $q = q_{DME} + q_{H_2} + q_{CO}$ 는 총 열 방출량 (Total heat release) 을 의미한
다.
 $q_i = \frac{QY_i}{c_PT_u}$ (6)

 q_i 는 $(i = DME, H_2, CO)$ 소모된 화학종 i와 관련된 무차원 열 방출량(Dimensionless heat release)을 의미하며 식 (6) 과 같이 정 의된다[6, 24]. Y_i 는 공급된 화학종 i의 질량분율, c_P 와 T_u 는 각각 미연가스 측의 비열과 온도이다[6, 24]. 이렇게 획득한 각 변 수의 값을 바탕으로 유효 루이스 수는 연료 루이스 수 (Le_F) 와 산 화제 루이스 수 (Le_O) 의 조합으로 나타낼 수 있다[10, 32].

$$Le_{eff} = 1 + \frac{(Le_E - 1) + (Le_D - 1)A_1}{1 + A_1} \tag{7}$$

여기서 Le_E 와 Le_D 는 각각 과도한 루이스 수 (Excessive Lewis number) 와 불충분한 루이스 수 (Deficient Lewis number) 를 의 미한다. (즉, $\phi < 1$ 의 경우 연료회박조건이기 때문에 $Le_D = Le_F$ 그리고 $Le_E = Le_O$ 가 되고, $\phi > 1$ 의 경우 연료농후조건이기 때 문에 $Le_D = Le_O$ 그리고 $Le_E = Le_F$ 에 해당한다.) $A_1 = 1 + \beta(\Phi - 1)$ 는 혼합강도를 나타내고 Φ 는 이론당량비 (Stoichiometric ratio) 조건에서 과도한 반응물과 불충분한 반응물 의 질량비를 말하며($\phi \le 1$ 이라면 $\Phi = 1/\phi$, $\phi > 1$ 이라면 $\Phi = \phi$), $eta = E_a (T_{ad} - T_u)/R^0 T_{ad}^2$ 는 Zeldovich 수이다. 여기서 $E_a = -2R^0 [\partial \ln (\rho_u S_u^0)/\partial (1/T_{ad})]$ 는 활성화 에너지, T_{ad} 는 단열화 염온도, 그리고 R^0 는 일반기체상수이다. ρ_u , ρ_b 와 더불어 T_{ad} 는 평형상태로 가정하여 EQUIL code [33]를 이용하여 계산하였다.



제 4 장 결과 및 논의

4.1. 디메틸에테르-공기 화염의 Markstein length 와 스트레치를 받지 않은 화염전파속도

앞서 언급한바와 같이 기연가스 측의 Markstein length 는 스 트레치를 받은 화염속도 (S_b) 와 화염 스트레치 율 (K) 의 선형관 계에서 음의 기울기를 의미하고 공급된 혼합물의 화염스트레치에 대한 화염속도변화의 민감한 정도를 나타내는 변수이다. 미연가스 측에 대한 Markstein length 의 이론식은 다음과 같이 잘 알려져 있다[17].

$$\frac{L_u}{l_f} = \frac{\sigma}{(1-\sigma)} \left[\frac{\beta(Le-1)}{2} \cdot \int_0^{(1-\sigma)/\sigma} \frac{\ln(1+x)}{x} dx - \ln(\sigma) \right]$$
(7)

여기서 l_f 는 화염두께, σ 는 열팽창 율 ($\sigma = \rho_u / \rho_b$), 그리고 β 는

젤도비치 수 (Zel'dovich number) 이다[17]. 선행연구에 따르면 기 연가스 측에서의 Markstein length 는 미연가스 측과 열팽창만큼의 차이를 보인다고 알려져 있다 (*L_b* ~ σ*L_u*)[16]. 또한 Markstein length 는 루이스 수와 가장 큰 연관성을 갖지만 식 (7) 에서와 같 이, 열 팽창율, 젤도비치 수, 그리고 화염두께 역시 관련되어있다는



Fig. 4 The measured burned gas Markstein lengths versus equivalence ratio in DME-air flames at P_u = 0.1 MPa and T_u = 298 K.

것을 알 수 있다. 실험으로 측정한 DME-공기 화염의 Markstein length 를 선행연구의 데이터와 비교하여 그림 4에 나타내었다. Qin 연구그룹의 데이터가 다소 작은 값을 가지고 있지만 모든 데 이터는 비슷한 경향성을 가지며 매우 합당한 결과라고 판단된다. 디메틸에테르는 공기보다 분자량이 크기 때문에 연료희박화염 에서 먼저 소모되는 연료의 루이스 수 (Deficient reactant Lewis



Fig. 5 Measured laminar burning velocities of DME-air flames at P_u = 0.1 MPa and T_u = 298 K.

number) 가 1 보다 크고 연료농후화염에서는 1 보다 작다. 따라서 당량비가 증가할수록 DME-공기화염의 루이스 수는 단조로운 감소 경향을 보이게 된다. 그림 4 에 나타낸 실험결과를 바탕으로 평가 해 보면 당량비 1.5 이하에서 DME-air 화염은 루이스 수가 1 보다 크기 때문에 선호확산(Preferential diffusion instability)의 관점에서 안정된 모습을 보이고 당량비 1.6 부터는 루이스 수가 1 보다 작아 불안정한 화염을 갖는다는 것을 알 수 있다. Markstein length 는 물질-열확산 불안정성과 밀접한 관련이 있기 때문에, 즉 루이스 수 와 관련 있는 변수이기 때문에 당량비에 따른 두 변수의 경향은 같을 것으로 생각할 수 있다. 이러한 사실을 비추어 볼 때, 그림 4 의 Markstein length 의 거동은 그림 7 에 나타낸 DME-공기 화염 의 부족한 반응물 루이스 수와 일치되는 결과임을 알 수 있다.

그림 5 는 순수 DME-공기 혼합물의 스트레치를 받지 않은 화 염전파속도를 본 실험에서 측정한 데이터, Zhao 모델로 수치 해석 한 결과, 그리고 선행연구에서 측정한 결과와 비교하여 나타내었 다. 해당 그림에서 선택된 당량비의 범위는 구형화염이론을 만족시 키는 범위로 부력속도 ≈ 0.3g(d/2)^{1/2} [34]를 고려하여 결정하였다. 화염전파속도가 부력에 의한 속도보다 느리면 부력의 영향으로 화 염형상이 왜곡되기 때문에 이 경우 구형화염이론을 사용할 수 없 게 된다. 본 연구에서 사용된 실험 장치에서 계산된 부력속도는 16.27 cm/s 로 나타났고 이를 근거로 DME-공기 혼합물의 당량비 가 0.7 보다 작거나 1.7 보다 큰 구역에서의 화염전파속도는 평가 대상에서 제외하였다.

그림 5 의 DME-공기 화염전파속도는 각 연구그룹에 따라서 상당한 차이를 보였고 본 연구에서 도출된 데이터는 연료희박화염 에서 Chen 연구그룹[13]과 Huang 연구그룹[18]보다 낮게, 연료농 후화염에서는 높게 나타났다. 연료희박화염에서 Daly 연구그룹[12] 과 유사한 값을 가졌지만 연료농후화염에서 당량비가 증가함에 따 라 그 차이는 현저하게 커졌다. 결과적으로 본 연구그룹의 화염전 파속도 데이터는 Qin 연구그룹[16]의 데이터와 가장 잘 일치하였 다. Chen 에 의해 선행된 연구[17]에서 DME-공기 예혼합 화염에 관한 연구를 수행했고 Chen 연구그룹의 화염전파속도를 현존하는 여러 화학반응메커니즘과 비교하여 나타내었다. 그 중 DME-공기 화염의 전파속도는 Zhao 반응메커니즘[21] (290 reversible elementary reactions with 55 species) 으로 가장 잘 묘사된다고 결론지었다. 이를 근거로 본 연구에서는 DME-공기 화염의 전파속 도를 비교 및 예측하는데 Zhao 화학반응메커니즘을 사용하였다.



Fig. 6 Effects of syngas addition to DME-air flames on Markstein lengths at P_u = 0.1 MPa and T_u = 298 K.
화학반응메커니즘은 격자조절이 가능하고 CURV 와 GRAD 는 각 각 0.1 과 0.05 로 설정하여 계산하였다. 계산된 격자의 수는 대부 분 200 이상 600 이하로 1 차원 평면화염의 신뢰성 있는 데이터를 도출하였고 그림 5 에 실험결과와 함께 비교하여 나타내었다. 지나 친 연료희박조건과 연료농후조건을 제외하면 실험결과와 수치해석 결과는 매우 잘 일치하였다. 그림 4와 5 에 나타낸 에러바 (Error bar) 는 각각 Markstein length 와 화염전파속도의 데이터에서 섭 동 값과 평균값의 차이를 나타낸 것이다. 흥미롭게도 화염전파속도 의 최대오차는 2.82 cm/s (약 11.5%)인데 반하여 Markstein length 의 최대오차는 31.55% 로 상당히 큰 값을 가짐을 확인하였다. 또 한, 각 실험조건 당 세 번의 평균값에 해당하는 화염전파속도의 편 차는 4% 에 불과했으나 Markstein length 는 그보다 훨씬 큰 12.64% 의 평균편차를 가졌다. 선행연구[35]에서도 이 점을 중요하 게 다루어 Markstein length 의 실험값을 선형적 그리고 비선형적 으로 도출해 내는 방법을 제안한바 있다.

4.2. DME-공기 화염에서 합성가스첨가와 초기압력이 Markstein length 에 미치는 영향

그림 6 은 초기온도 300 K, 초기압력 0.1 MPa 에서 순수 DME-공기 혼합물에 합성가스를 첨가하였을 경우 기연가스 Markstein length 에 대한 변화량을 보여주고 있다. 여기서 α_{summas} 는 DME-공기 혼합물에 체적기반으로 합성가스가 첨가된 량을 의 미한다. 즉, α_{syngas} = 0.25, 0.5, 그리고 0.75 는 각각 25%, 50%, 그 리고 75% 의 합성가스가 첨가되었음을 의미한다. 순수 DME-공기 혼합물의 경우, 기연가스 Markstein length 는 당량비가 증가함에 따라 단조로운 감소경향을 보였다. 또한 연료희박화염구간에서 Markstein length 는 합성가스의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였 고 연료농후화염구간에서는 합성가스의 첨가량이 증가함에 따라 Markstein length 의 값은 커짐을 발견하였다. 한편, 합성가스가 75% 혼합된 DME-공기 화염의 경우 Markstein length 는 당량비 0.6 부터 1.0 까지 증가하다가 그 뒤부터는 대략 일정한 값을 유지

하였다. 이 경우, Markstein length 는 모두 양의 값을 가지므로 해 당구간에서 안정한 화염을 갖는다는 것을 예상할 수 있다. 이러한 경향은 그림 6 에 함께 나타낸 50% 수소와 50% 일산화탄소로 구 성된 순수 합성가스-공기화염의 Markstein length[7] 와 유사한 결 과를 보였다. 즉, 혼합물에 25% 포함되어 있는 DME 보다 75% 의 합성가스첨가가 Markstein length 에 압도적으로 지배적인 영향을 끼치고 있다는 것을 의미한다. 앞서 언급한 바와 같이 Markstein length 를 평가하는데 젤도비치 수, 열 팽창율, 그리고 화염두께도 함께 고려되어야 하지만 Markstein length 의 경향은 각 부족한 반 응물의 루이스 수로도 충분히 잘 묘사됨을 확인하였다.

그림 7 에 합성가스-DME-공기 혼합물에 포함된 각 연료 루이 스 수를 나타내었다. 일산화탄소는 모든 당량비 구간에서 루이스 수가 대략 1 근처로 유지하고 있기 때문에 Markstein length 의 변 화량은 DME 와 수소의 루이스 수로만 설명하기로 한다. 연료회박 조건에서 DME 와 수소의 루이스 수는 각각 1 보다 크고 작다. 그 러나 흥미로운 점은 연료농후조건에서 DME 의 루이스 수는 수소



의 루이스 수가 증가하는 량보다 훨씬 작게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 이유로 특히 연료농후조건에서 합성가스 (특히 수소) 의 첨가효과는 Markstein length 에 미치는 영향이 지배적일 것으 로 판단된다[36]. 상반되는 두 조건 (α_{syngas} = 0 과 α_{syngas} = 0.75) 의 혼합물에 대한 Markstein length 의 추세를 살펴보면 다음과 같 다. 혼합물에 포함된 각 화학종의 연료 루이스 수의 변화거동과



Fig. 8 Effects of initial pressure on burned gas Markstein lengths in DME- and DME-syngas-air flames.

동일하게, 순수 DME-공기 화염의 Markstein length 는 당량비가 증가함에 따라 감소하지만 75% 의 합성가스가 첨가된 DME-공기 화염의 Markstein length 는 수소의 영향으로 증가하는 경향을 나 타내게 된다. 대기압 상태에서의 Markstein length 에 대한 실험과 더불어 $\alpha_{syngas} = 0, 0.25, 0.5, 그리고 0.75 에 대한 Markstein length 에 초$ 기압력이 끼치는 영향 또한 평가되었고 이를 그림 8 에 첨부하였다. Markstein length 의 관계식에서도 유추할 수 있듯이Markstein length 의 크기를 결정하는데 가장 큰 영향을 미치는



Fig. 9 Variations of the flame thickness in terms of syngas addition at various initial pressures at $\phi = 0.8$ in DME-air flames.

변수는 화염두께이다[9, 18]. 즉, 초기압력이 증가할수록 화염두께 는 얇아지고 초기압력이 감수할수록 화염두께는 두꺼워진다. 따라 서 Markstein length 의 거동을 이해하기 위하여 화염두께에 대한 이해하는 것이 필요하고 이를 초기압력에 경향성을 따라 Markstein length 에 관한 실험을 수행하였다. 그림 9 는 당량비가 0.8 인 조건에서 합성가스-DME-공기 혼합물의 화염두께를 초기압 력의 변화에 따라 나타내고 있다. 그림 9 에서 설명하는 내용은 초 기압력 0.1 과 0.2 사이에서의 화염두께의 차이가 초기압력 0.2 와 0.3 사이에서의 화염두께의 차이보다 현저하게 크다는 것이다. 이 러한 결과는 그림 8 에서 보이는 결과를 이해하는데 크게 기여할 것으로 생각된다. 즉, 그림 8 에서도 초기압력 0.1 과 0.2 사이에서 화염두께의 차가 초기압력 0.2 와 0.3 사이에서 화염두께의 차보다 크게 나타났다. 또한 초기압력이 증가할수록 화염두께는 감소하였 고 이로 인하여 DME-공기 화염과 합성가스가 첨가된 DME-공기화 염의 경우 고압조건에서 선호확산불안정성이 나타난 것을 알 수 있다.

4.3. DME-공기 화염에서 합성가스첨가와 초기압력이 화염전파속도에 미치는 영향

그림 10 은 초기온도 300 K 에서 DME-공기 혼합물에 합성가 스가 첨가됨에 따라 스트레치를 받지 않은 화염전파속도를 초기압 력변화에 따라 나타낸 그림이다. Zhao 반응메커니즘을 통해 얻어 진 수치해석 데이터와 실험으로 통해 얻어진 데이터는 각각 실선 과 기호로 표시하였다. 초기압력이 0.1 MPa, α_{syngas} = 0, 0.25, 그리 고 0.5 에서 최대 화염전파속도는 당량비 1.1 에서 나타났고 $lpha_{sungas}$ = 0.75에서의 최대 화염전파속도는 당량비가 1.2 에서 나타났다. 초 기압력이 높은 조건에서의 실험결과 역시 비슷한 경향성을 보였다. 즉, 초기압력이 0.2 MPa 또는 0.3 MPa 인 조건에서 최대화염전파 속도는 당량비 1.1 또는 1.2 에서 나타났다. 초기압력과 무관하게 특정 당량비 구간에서 최대화염전파속도가 발생하는 이유를 살펴 보기 위해서 본 연구에서는 총괄반응차수 (Overall reaction order) 에 초점을 맞추어 실험적으로 반응차수를 구할 수 있다는 선행연



DME-air



Fig. 11 Variations of laminar burning velocity with initial pressure in DME- and DME-syngas-air flames.

구결과를 차용하기로 한다. 그림 11 은 합성가스-DME-공기 혼합물 의 화염전파속도를 초기압력에 대하여 나타낸 결과이다. 총괄반응 차수는 $S_u^0 \sim P^{n/2-1}$ 로 간단히 표현될 수 있고[16, 37] 따라서 그림 11 의 형태로부터 직접적으로 실험적인 값을 계산할 수 있다. $S_u^0 - P_u$ 의 관계로부터 얻어진 최대 반응차수는 당량비가 1.0 ~ 1.2



Fig. 12 Effects of initial pressure on unstretched laminar burning velocities in DME- and DME-syngas-air flames.

의 구간에서 나타났고 최대화염전파속도 역시 동일한 구간에서 나 타났다. 높은 반응차수는 해당구간에서 반응이 가장 활발하게 이루 어짐을 의미하기 때문에 동일 구간에서 가장 높은 화염전파속도가 도출된다는 것을 예상할 수 있다.

그림 12 는 초기온도 300 K 에서 0%, 25%, 50%, 그리고 75% 의 합성가스가 첨가된 DME-공기 혼합물의 화염전파속도의 변화를 초기압력에 따라서 나타낸 것이다. 기호와 실선은 각각 실험결과와 Zhao 반응메커니즘으로 계산한 수치해석 결과를 의미하고 화염전 파속도의 수치해석결과는 실험결과와 매우 잘 일치하였다. 해당그 림에서 초기압력이 증가함에 따라 화염전파속도는 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 고압조건에서 연쇄종결반응 (Chain termination reaction), $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$, 의 강화에 기인한 결과로 보인다 [37]. 연쇄종결반응은 연쇄분기반응 (Chain branching reaction, H+O₂→O+OH) 이 일어나기 위해서 필수적인 라이칼의 생성을 방해하는 역할을 하게 된다. 따라서 초기압력이 증가함에 따르는 연쇄종결반응의 강화현상이 화염전파속도에도 영향을 미치게 된다. 화염전파속도와 총괄반응 율은 $S_u^0 \sim P^{(n/2-1)} \exp(-E_a/2R^0T_{ad})$ (여기 서 1≤n<2) 의 관계가 있기 때문에[37] 화염전파속도는 초기압 력이 증가함에 따라 감소하게 된다.

4.4. DME-공기 혼합물에서 합성가스의 첨가량과 초기 압력이 셀 불안정성에 미치는 영향

그림 13 과 14 는 당량비 0.8, 초기압력이 각각 0.2 와 0.3 MPa 인 조건에서 DME-공기 혼합물에 합성가스를 첨가하였을 경 우 화염형상을 쉴리렌 이미지 (Schlieren images) 로 표현한 것이 다. 본 실험조건 중 화염전파속도의 최솟값은 (그림 14의 α_{syrgas} = 0 at P_u = 0.3 MPa) 21.46 cm/s 로 상대적으로 높았기 때문에 부 력에 의한 불안정성은 무시하기로 한다. 따라서 본 연구에서 셀 불 안정성의 판명은 열팽창 율과 화염두께를 통한 수력학적 불안정성 과 루이스 수를 통한 물질-열확산 불안정성만을 고려하였다. 그림 13 과 14 의 첫 번째 열에서의 실험조건은 혼합물에 연료성분이 DME 만이 첨가된 점을 고려하여 유효 루이스 수가 아닌 부족한 반응물의 루이스 수를 사용하였다.

DME-공기 혼합물에 합성가스가 첨가될수록 루이스 수의 경향 은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 감소경향에도 불구하고 모든



DME / DME + Syngas, $P_u = 0.2$ MPa, $T_u = 298 \pm 3 K$, $\phi = 0.8$

Fig. 13 Effects of syngas addition on the cellular instabilities in DME-syngas-air flames at P_u = 0.2 MPa.



DME / DME + Syngas, $P_u = 0.3$ MPa, $T_u = 298 \pm 3 K$, $\phi = 0.8$

Fig. 14 Effects of syngas addition on the cellular instabilities in DME-syngas-air flames at P_u = 0.3 MPa.

루이스 수가 1 보다 크기 때문에 물질-열확산 불안정성에 의한 화 염불안정성은 미미하다는 것을 알 수 있다. 한편, 혼합물에 다량의 합성가스가 포함될수록 열팽창 율과 화염두께가 모두 감소하는 것 으로 나타났다. 화염 면을 기준으로 밀도차가 줄었다는 것은 화염 불안정성이 완화된다는 의미이지만 합성가스의 첨가량이 증가할수 록 화염표면에 셀의 형성이 활발해진 것으로 미루어 보아 열팽창 율에 의한 화염의 안정화 효과보다는 화염두께가 얇아짐에 따라 수력학적 불안정성이 셀 불안정성 발생의 주요원인이 되었다고 사 료된다.

그림 15 와 16 에는 초기압력이 증가함에 따라 셀 불안정성의 거동에 대한 정보를 보여주고 있다. 그림 15 는 당량비 1.2 에서 순수 DME-공기 혼합물의 셀 불안정성에 대한 쉴리렌 이미지이다. 그림에서 모든 루이스 수가 1 보다 크다는 점으로부터 물질-열확산 불안정성은 셀 불안정성을 야기하는 인자라고 보이지 않는다. 그러 나 초기압력이 증가함에 따라 화염 면에 생성되는 주름이 현저하 게 증가한다는 것이 명백하다. 따라서 수력학적 불안정성 중 열팽 창 율과화염두께의 관점에서 셀 불안정성을 평가해 보자. 앞서 언 급하였듯이 열팽창 율의 증가경향과 화염두께의 감소경향은 화염 불안정성을 야기하는 요인이 된다. 그림에서 보이듯이, 초기압력이 증가함에 따라 열팽창 율은 거의 일정한 값을 유지하고 있는데 반 하여 화염두께는 기하급수적으로 얇아짐을 알 수 있다.



Fig. 15 Effects of initial pressure on the cellular instabilities in DME-air flames at $\phi = 1.2$.



Fig. 16 Effects of initial pressure on the cellular instabilities in DME-syngas-air flames at $\phi = 1.4$.

심지어 그림 16 에 표시한 것처럼, 합성가스가 75% 포함되어 있는 DME-공기 혼합물에 대해서도 비슷한 경향성이 도출되었다. 이 경 우에도, 초기압력과 물질-열확산 불안정성은 무관한 관계를 가짐을 알 수 있고, 초기압력이 증가할수록 현저하게 감소하는 화염두께가 셀 불안정성의 발발에 가장 큰 영향을 끼쳤다는 것을 암시한다. 다 시 말하면, 초기압력이 증가하였을 경우, 반응 혼합물에 합성가스 의 첨가량과는 관계없이, 셀 불안정성은 물질-열확산 불안정성 보 다는 수력학적 불안정성, 특히 감소된 화염두께에 의해 크게 영향 을 받는다.

그림 17 과 18 은 각각 α = 0.25 와 0.5 에서 당량비 1.2 와 1.4 에 해당하는 화염이 전파하는 현상을 초기압력에 따라 나타낸 것이다. 고압조건에서 셀 불안정성의 형성원인은 같은 것으로 나타 났기 때문에 해당 조건은 그림만 첨부한다.

II



Fig. 17 Effects of initial pressure on the cellular instabilities in DME-syngas-air flames at $\phi = 1.2$.

N Z

Hotin



Fig. 18 Effects of initial pressure on the cellular instabilities in DME-syngas-air flames at $\phi = 1.4$.

1 B N

Hotil

제 5 장 결론

본 연구에서는 디메틸에테르-합성가스-공기 혼합물이 대체연료 로써의 사용가능성의 유무를 알아보기 위하여, 해당혼합물의 화염 전파속도와 화염안정성에 관한 실험을 수행하였다. 실험으로 측정 한 화염전파속도는 상세반응메커니즘으로 계산한 수치해석결과와 비교하였고 화염안정성은 Markstein length 와 셀 불안정성으로부 터 평가하였다. 본 연구의 주요 결론은 다음과 같다.

(1) DME-합성가스-공기 혼합물에 있어서 Markstein length 는 부족한 반응물의 루이스 수와 깊은 관련성을 보였고 Markstein length 는 혼합물에 합성가스 (특히 수소) 의 첨가량에 따라 급격 하게 변하였다. 즉, 연료희박조건에서 Markstein length 는 합성가 스를 첨가함에 따라 감소하였고 연료농후조건에서 Markstein length 는 합성가스를 첨가함에 따라 증가하였다. (2) 혼합물에 합성가스를 첨가함에 따라 최대 화염전파속도가 나타나는 당량비가 연료농후화염조건으로 이동하였다. 즉, 0%, 25%, 그리고 50% 의 합성가스가 첨가된 DME-공기 혼합물에서의 최대화염전파속도는 당량비 1.1에서 나타났고 75% 의 합성가스가 첨가된 혼합물의 경우 최대화염전파속도는 당량비 1.2에서 나타났 다. 그리고 실험범위 내에서 초기압력과는 무관하게 최대 화염전파 속도가 나타난 당량비는 동일한 범위로 확인되었는데 이는 해당 구간에서의 반응 율이 가장 크기 때문이라고 결론 내었다. 반응 율 은 선행연구와 같이 S⁰_u - P_u 의 관계로 실험적으로 도출한 값을 이 용하였다.

(3) 초기압력이 증가함에 따라 선호확산 불안정성이 더 빨리 발생하였고 이를 Markstein length 의 경향으로 확인하였다. 초기 압력이 높아지면 화염두께가 얇아지는데 화염두께가 Markstein length 의 크기를 결정짓는 변수라는 것 (Markstein length 의 수 치해석 관계식 참고) 이 실험적으로 확인되었다.

(4) 셀 불안정성은 DME-합성가스-공기 혼합물의 연료희박조건 에서 발생하였고, 모든 화염에 있어서는 초기압력이 높은 조건에서 발상하였다. 두 경우 모두 셀 불안정성을 야기한 주요변수는 수력 학적 불안정성이었다. 특히, 고압조건에서는 급격하게 얇아진 화염 두께로부터 기인한 수력학적 불안정성이 셀 불안정성을 증가시킴 을 확인하였다. 한편, 물질-열확산 불안정성은 모든 경우 1보다 크 다는 점에서 셀 불안정성에 끼치는 영향은 미미한 것으로 보였다.

감사의 글

가득하기를 바랍니다.

2006년 부경대학교에 입학한 뒤 어느덧 두 번째 졸업이 다가옵니다. 6년 중 4 년 이상을 교수님 이하 연구실 식구들과 동고동락 하면서 함께 희로애락을 공유 했는데 졸업을 앞두고 있으니 유학가시던 선배님들 한분 두 분씩 보낼 때의 그 공허함이 다시 한 번 느껴집니다.

저는 오늘 부족한 지식과 기량이지만 석사과정동안 했던 연구를 정리하는 시간 을 가졌습니다. 석사학위 논문을 한장 한장 쓰다 보니 그간의 연구는 지식적으 로든 정신적으로든 수많은 분들의 도움으로 입구어진 합작품이라는 생각이 들었 습니다. 그래서 오늘 그 분들께 소소하게나마 감사의 말씀을 전하고자 합니다. 우선, 바쁘다는 핑계로 집에 자주 가지 못했고 가서도 친구들과 밤늦도록 시간 을 보낸 적이 부지기수였지만, 항상 저를 믿고 지지해주신 부모님께 감사한 마 음을 올립니다. 평범하게 사는 것이 가장 중요하지만 가장 어려운 일이라고 하

신 말씀처럼 언제나 집에는 어제와 같은 일상이 있기를 기도합니다. 최근에 결혼한 우리 송언주 누나 그리고 노수현 매형에게 감사드립니다. 나에게 큰 힘과 격려의 말을 아끼지 않았고 항상 나에게 줬던 용기에 힘입어 석사과정 을 무사히 마치지 않았나 생각합니다. 누나와 매형가정에 항상 기분 좋은 일만

그 흔한 부경대학교 학생 중 한명이었던 저를 여기까지 이끌어주신 박정 교수님

께 더없는 감사를 드립니다. 2009년, 군 전역 14일 후에 백지장 같던 머리로 복학했지만 교수님의 열정적인 강의가 한학기의 수업을 설레고 재미있게 만들어 주었습니다. 그리고 지금도 마찬가지지만 교수님께서는 늘 자신감에 넘쳐계셨고 저는 항상 그 모습에 매료되었습니다. 사실 이런 동기가 저로 하여금 교수님 방 문을 두드리게 했다는 것을 믿으실 런지요... 항상 큰 그릇으로 남에게 봉사하는 삶을 살아라, 나라에 이바지 하는 삶을 살아라는 큰 뜻을 잘 기억하고 실천하겠 습니다. 교수님이 주셨던 소중한 가르침은 제가 앞으로 나아가는데 큰 밑거름이 될 것입니다.

학부, 석사과정동안 많은 가르침과 관심을 주셨던 이도형 교수님, 권오붕 교수 님, 배대석 교수님, 김정수 교수님, 오창보 교수님, 이의주 교수님, 이창용 교수 님, 김제도 교수님을 비롯한 부경대학교 교수님들께 고개 숙여 감사의 인사를 드립니다.

실험에 관한 많은 부분에 도움을 주신 한국기계연구원 길상인 박사님, 윤진한 박사님을 비롯한 그린환경기계연구본부에서 근무하시는 박사님들께, 그리고 박 호영 박사님, 김태형 차장님 등 한전 전력연구원 수화력발전팀에서 근무하시는 분들께도 진심어린 감사의 말씀을 올립니다.

짧은 기간이었지만 지식적으로든 연구적으로든 많은 가르침을 주셨던 한국선급 박준성 박사님께 감사의 말씀을 전합니다. 박사님의 추진력과 항상 최선을 다하 는 태도에 많은 감명을 받았고 저 또한 그 모습을 닮아가려 노력하겠습니다. 박 사님의 가정에 항상 평화와 안녕이 있기를 기도합니다.

같은 연구실에서 박사학위 공부를 하셨던 박인식 부장님께도 감사하다는 말 전 합니다. 부장님과의 대화를 통해 인생의 목표와 나아가야 할 방향에 대해 다시 한 번 생각하는 계기가 되었습니다.

유학길에 계셔서 다른 나라인데도 불구하고 후배인 저를 챙겨주시고 항상 걱정 해주시고 격려해주시는 박대근, 윤성환, Tran Manh Vu 선배님들께 감사를 전 합니다. 선배님들이 유학길을 떠난 지가 엊그제 같은데 이제 제 차례가 되었습 니다. 사실 진로를 못 찾고 헤맸던 적이 수차례 있었는데 당신의 일 인양 신경 써주시고 조언해주셔서 감사했습니다. 그 마음이 제 미래가 좋은 방향으로 바뀌 게 할 것이라고 믿고 있습니다.

실험실에 같은 날 들어와 같은 날 졸업하게 될 정용호 형! 때로는 따끔한 말로 잘못을 바로잡아주었지만 항상 유쾌한 분위기로 밝은 환경을 만들었고 여러모로 감사한 점이 많습니다. 석사과정을 같이 공부한 정승욱 형, 항상 동생들을 아끼 고 사랑해줘서 고맙습니다. 동생의 실수나 그릇된 태도도 항상 용서하고 포용해 주는 마음 잊지 않겠습니다. 첫 후임이었던 이원준 형... 원준이 형한테 고마운 일도 많고 미안한 일도 많지만 고마운 일만 기억날 것 같습니다. 고민이 있을 때나 심적으로 힘들 때 항상 먼저 눈치 채고 위로와 격려의 말을 아끼지 않았던 마음 잊지 않겠습니다.

그리고 아무리 힘든 일이든 미련하다 싶을 만큼 열심히 하던 임승재, 박진욱,

반규호, 이동원, 김경택 에게 감사드리고 하고자 하는 일들이 다 잘되기를 바랍 니다.

이와 더불어, 수치해석 쪽으로 많은 도움을 주었던 안전공학과에 이호현 형, 박 지웅, 김유정, 전영훈 에게, 지금은 좋은 회사에 취직해서 밝은 미래에 한발 한 발 내딛고 있는 송금미 에게도 감사하다는 말 전합니다. 연구이야기, 때로는 막 막한 앞날에 대한 걱정을 함께해줘서 감사하고 그 대화를 통해서 서로에게 많은 성장이 있을 수 있었다고 생각합니다.

지금은 갈 길을 달리하고 있지만 한때 러닝 파트너였던 한종규, 3년 이상의 연 구실생활을 접은 만큼 만족하는 결실을 맺기를 바랍니다. 그리고 한 때 같은 꿈 을 꿨던 오상훈 형, 황상석, 박경원 에게도 감사드립니다.

다른 연구실이지만 같은 공간에서 실험하면서 많은 부분을 함께 고민해준 정훈 박사님, 서항석 형, 이상신 형을 비롯한 추진 및 연소실험실 선후배님들께도 감 사의 인사드립니다.

그리고 초등학교 때부터 우정을 함께해온 김상규, 정동희, 이성민, 박철우 에게 종종 만나지 못하는 미안함과 친구라는 의미를 되새기게 해줘서 고마움을 전하 고 이 기쁨을 소소하게나마 나누고자 합니다.

언제나 재미있는 사건으로 둘러 쌓여있는 친구 박준호. 항상 그래왔듯이, 좋아 하는 일은 며칠 밤을 새서든 할 수 있는 열정으로 대학원공부를 마무리하기를 바라고 창창한 앞날에 한 발짝씩 걸어 나가길 기도합니다. 이외에 일일이 거명하지는 못하였지만 저를 위해 응원해주시고 소통해주셨던 모 든 분들께 감사의 말씀을 올립니다. 감사합니다.

2014. 01. 04. 송원식 올림



참고문헌

[1] Metghalchi M, Keck JC. Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure. Combust Flame 1980;38:143-54.

[2] Gu XJ, Haq MZ, Lawes M, Woolley R. Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures. Combust Flame 2000;121:41-58.

[3] Aung KT, Hassan MI, Faeth GM. Flame stretch interactions of laminar premixed hydrogen/air flames at normal temperature and pressure. Combust Flame 1997;109:1-24.

[4] Qiao L, Kim CH, Faeth GM. Suppression effects of diluents on laminar premixed hydrogen/oxygen/nitrogen flames.Combust Flame 2005;143:79-96.

[5] Vu TM, Park J, Kwon OB, Kim JS. Effects of hydrocarbon

addition on cellular instabilities in expanding syngas-air spherical premixed flames. Int J Hydrogen Energy 2009;34:6961-9. [6] Vu TM, Park J, Kwon OB, Bae DS, Yun JH, Keel SI. Effects of diluents on cellular instabilities in outwardly propagating spherical syngas-air premixed flames. Int J Hydrogen Energy 2010;35:3868-80.

[7] C. Prathap, A. Ray, M.R. Ravi. Investigation of nitrogen dilution effects on the laminar burning velocity and flame stability of syngas fuel at atmospheric condition. Combust Flame 2008;155:145-60.

[8] C. Prathap, A. Ray, M.R. Ravi. Effects of dilution with carbon dioxide on the laminar burning velocity and flame stability of H2-CO mixtures at atmospheric condition. Combust Flame 2012;159:482-92.

[9] Miao H, Huang Z, Jiang D. Effect of initial pressure on laminar combustion characteristics of hydrogen enriched natural gas. Int J Hydrogen Energy 2008;33:3876-85.

[10] Vu TM, Park J, Kim JS, Kwon OB, Yun JH, Keel SI. Experimental study on cellular instabilities in hydrocarbon/hydrogen/carbon monoxide-air premixed flames. Int J Hydrogen Energy 2011;36:6914-24.

[11] Kim JS, Park J, Bae DS, Vu TM, Ha JS, Kim TK. A Study on Methane-air Premixed Flames Interacting with Syngas-air Premixed Flames. Int J Hydrogen Energy 2010;35:1390-400.
[12] Daly CA, Simmie JM, Wurmel J. Burning Velocities of Dimethyl Ether and Air. Combust Flame 2001;125:1329-40.
[13] Chen Z, Wei L, Huang Z, Miao H, Wang X, and Jiang D. Measurement of Laminar Burning Velocities of Dimethyl Ether-Air Premixed Mixtures with N2 and CO2 Dilution. Energy Fuels 2009;23:735-9.

[14] Wang YL, Holley AT, Ji C, Egolfopoulos FN, Tsotsis TT, Curran HJ. Propagation and extinction of premixed dimethyl-ether/air flames. Proc Combust Inst 2009;32:1035-42.

[15] Prasad PSS, Bae JW, Kang SH, Lee YJ, Jun KW. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al2O3/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites. Fuel Proc Tech 2008;89:1281-6.

[16] Qin X, Ju Y. Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressure. Proc Combust Inst 2005;30:233-40.

[17] Chen Z, Qin X, Ju X, Zhao Z, Chaos M, Dryer FL. High temperature ignition and combustion enhancement by dimethyl ether addition to methane-air mixtures. Proc Combust Inst 2007;31:1215-22.

[18] Huang Z, Wang Q, Yu J, Zhang Y, Zeng K, Miao H, JiangD. Measurement of laminar burning velocity of dimethylether-air premixed mixtures. Fuel 2007;86:2360-6.

[19] Vries J, Lowry WB, Serinyel Z, Curran HJ, Petersen E.

Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10 atm. Fuel 2011;90:331-8.

[20] Curran HJ, Fishcer SL, Dryer FL. The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. II: Low-Temperature Oxidation in Flow Reactors. Int J Chem Kinet 2000;32:741-59.

[21] Zhao Z, Chaos M, Kazakov A, Dryer FL. Thermal Decomposition Reaction and a Comprehensive Kinetic Model of Dimethyl Ether. Int J Chem Kinet 2008;40:1-18.

[22] Peng XD, Wang AW, Toseland BA, and Tijm JA. Single-Step Syngas-to-Dimethyl Ether Processes for Optimal Productivity, Minimal Emissions, and Natural Gas-Derived Syngas. Ind Eng Chem Res 1999;38:4381-8.

[23] Aguayo AT, Erena J, Mier D, Arandes JM, Olazar M, and Bilbao J. Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al2O3/g-Al2O3Catalyst. Ind Eng Chem Res 2007;46:5522-30. [24] Law CK, Jomaas G, Bechtold JK. Cellular instabilities of expanding hydrogen/propane spherical flames at elevated pressures: theory and experiment. Proc Combust Inst 2005;30:159-67.

[25] Kee RJ, Gracar JF, Gracar JF, Smooke MD, Miller JA. A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Report No. SAND85-8240, Sandia National Laboratories, 1993.

[26] Lowry WB, Serinyel Z, Krejci MC, Curran HJ, Bourque G, Petersen EL. Effect of methane-dimethyl ether fuel blends on flame stability, laminar flame speed, and Markstein length. Proc Combust Inst 2011;33:929-37.

[27] Smith GP, Golden DM, Frenklach M, Moriarty NW,Eiteneer B, Goldenberg M. GRI-Mech 3.0,http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.

[28] Rozenchan G, Zhu DL, Law CK, and Tse SD. Outward

propagation, burning velocities, and chemical effects of methane flames up to 60 atm. Proc Combust Inst 2002;29:1461-9.

[29] Halter F, Chauveau C, Djebaïli-Chaumeix N, Gökalp I. the effects of pressure Characterization of and hydrogen laminar burning velocities of concentration on methane-hydrogen-air mixtures. Proc Combust Inst 2005;30:201-8. [30] Tahtouh T, Halter F, Mounaïm-Rousselle C. Measurement of laminar burning speeds and Markstein lengths using a novel methodology. Combust Flame 2009;156:1735-43. G, Law [31] Kwon OC, Rozenchan CK. CELLULAR INSTABILITIES AND SELF-ACCELERATION OF OUTWARDLY SPHERICAL FLAMES. Proc Combust PROPAGATING Inst 2002;29:1775-83.

[32] Addabbo R, Bechtold JK, Matalon M. WRINKLING OF SPHERICAL EXPANDING FLAMES. Proc Combust Inst 2002;29:1527-35.
[33] 21. Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E., Miller, J. A. A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase, multi-component transport properties. Albuquerque, NM: Sandia National Laboratories, 1992, [Report SAND 86-8246]

[34] Cha MS, Ronney PD. Propagation rates of nonpremixed edge flames. Combust Flame 2006;146:312-28.

[35] Chen Z. On the extraction of laminar flame speed and Markstein length from outwardly propagating spherical flames. Combust Flame 2011;158:291-300.

[36] Law CK, Jomass G, Bechtold JK. Cellular instabilities of expanding hydrogen/propane spherical flames at elevated pressures: theory and experiment. Proc Combust Inst 2005;30:159-67.

[37] Egolfopoulos FN and Law CK. Chain Mechanisms in the Overall Reaction Orders in Laminar Flame Propagation. Combust Flame 1990;80:7-16.



부록

화학반응메커니즘의 개발이나 본 연구의 확장된 연구에 도움 이 되고자 본 연구에서 측정된 기연가스 측에서 스트레치를 받지 않는 화염속도, 열팽창 율, 미연가스 측에서 스트레치를 받지 않는 화염전파속도의 실험값 및 수치해석결과, 그리고 기연가스 측에서 의 Markstein length 결과를 요약하여 본 부록에 제시한다.

$P_u = 0.1 MPa$	φ	S_b^0 (m/s)	$ ho_u / ho_b$	S_u^0 , experiment (cm/s)	S_u^0 , model (cm/s)	L_b (mm)
	07	1 4457	6 683	21.631	26.28	2 3 7 9
	0.7	1.77.37	0.005	21.051	20.20	2.577
$\alpha_{syngas} = 0$	0.8	2.1350	7.200	29.652	35.11	2.040
	0.9	2.9620	7.633	38.681	42.16	1.476
	1.0	3.5515	7.955	44.643	46.67	1.199
	1.1	3.8300	8.170	46.887	48.51	0.965
	1.2	3.8098	8.269	46.074	47.56	0.896
	1.3	3.5626	8.251	43.177	43.28	0.519
	1.4	3.0858	8.190	37.679	35.99	0.142
	1.5	2.5033	8.119	30.833	27.07	0.099
	1.6	1.9792	8.071	24.523	18.27	-0.279
	1.7	1.3621	7.992	17.043	13.33	-0.605

Table A. 1. Summary of the experimental results in DME-air flames at $P_u = 0.1$ MPa and $T_u = 298$ K.

$P_u = 0.1 MPa$	ϕ	S_b^0 (m/s)	$ ho_u/ ho_b$	S_u^0 , experiment (cm/s)	S_u^0 , model (cm/s)	L_b (mm)
	0.7	1.471	6.791	21.662	27.75	1.953
	0.8	2.356	7.382	31.919	36.89	1.575
	0.9	3.009	7.875	38.633	44.18	1.321
α _{syngas} =0.25	1.0	3.718	8.213	45.269	49.11	1.053
	1.1	4.033	8.354	48.278	51.35	0.927
	1.2	3.977	8.329	47.752	50.68	0.739
	1.3	3.848	8.258	46.592	46.79	0.494
	1.4	3.399	8.171	41.602	40.03	0.538
	1.5	2.815	8.092	34.788	31.51	0.130
	1.6	2.108	8.011	26.310	22.41	-0.258
	1.7	1.587	7.914	20.051	15.55	-0.711
	1.8	1.212	7.826	15.485	11.92	-0.861

Table A. 2. Summary of the experimental results in 75% DME + 25% syngas-air flames at P_u = 0.1 MPa and T_u = 298 K.

AT IN

11 10

$P_u = 0.1 MPa$	ϕ	S_b^0 (m/s)	$ ho_u/ ho_b$	S_u^0 , experiment (cm/s)	S_u^0 , model (cm/s)	L_b (mm)
	0.7	1.560	6.732	23.166	31.50	1.103
	0.8	2.703	7.285	37.108	41.42	0.928
	0.9	3.370	7.740	43.546	49.44	1.024
	1.0	4.016	8.061	49.827	55.11	0.638
	1.1	4.579	8.190	55.910	58.16	0.492
	1.2	4.515	8.174	55.230	58.37	0.285
α_{syngas} =0.50	1.3	4.266	8.102	52.647	55.58	0.088
	1.4	4.026	8.019	50.204	49.63	0.005
	1.5	3.386	7.928	42.703	40.86	0.001
	1.6	2.715	7.823	34.706	30.52	0.121
	1.7	1.887	7.737	24.389	21.45	-0.114
	1.8	1.462	7.643	19.124	15.51	-0.694
	1.9	1.123	7.540	14.894	12.06	-0.818

Table A. 3. Summary of the experimental results in 50% DME + 50% syngas-air flames at P_u = 0.1 MPa and T_u = 298 K.

141 70

H ot il

$P_u = 0.1 MPa$	ϕ	$\frac{S_b^0}{(\text{m/s})}$	$ ho_u/ ho_b$	S_u^0 , experiment (cm/s)	S_u^0 , model (cm/s)	L_b (mm)
	0.6	1.503	5.984	25.114	26.73	0.092
	0.7	2.542	6.566	38.704	39.68	0.228
	0.8	3.561	7.077	50.322	51.63	0.388
	0.9	4.367	7.477	58.410	61.62	0.411
	1.0	5.062	7.749	65.315	69.29	0.486
	1.1	5.575	7.875	70.791	74.37	0.478
	1.2	5.905	7.865	75.079	76.76	0.532
α_{syngas} =0.75	1.3	5.829	7.789	74.835	76.36	0.323
	1.4	5.622	7.704	72.970	73.05	0.471
	1.5	5.019	7.610	65.958	66.82	0.370
1	1.6	4.315	7.502	57.519	57.63	0.523
19	1.7	3.595	7.391	48.636	46.47	0.509
	1.8	2.748	7.285	37.729	34.70	0.462
	1.9	2.093	7.190	29.116	24.72	0.412
X	2.0	1.546	7.093	21.792	18.32	0.460

Table A. 4. Summary of the experimental results in 25% DME + 75% syngas-air flames at P_u = 0.1 MPa and T_u = 298 K.



Effects of syngas addition on flame propagation and stability in outwardly propagating spherical dimethyl ether-air premixed flames

Won Sik Song

Interdisciplinary Program of Biomedical Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

INI

The main purpose of this study is to evaluate the usability of the blend fuel compound of dimethyl ether and syngas as alternative energy. The focus was to measure the laminar burning velocity which is the most fundamental factor in determining the efficiency of internal engines and to assess the flame instability. Experiments in outwardly propagating spherical flame were carried out to investigate unstretched laminar burning velocity and flame instability by adding 25%, 50%, and 75% syngas to DME-air mixtures at room temperature and elevated pressures up to 0.3 MPa. The measured unstretched laminar burning velocities were compared to numerical predictions using PREMIX code with Zhao reaction mechanism and good agreement was found between them. Flame instability was also investigated through evaluating Markstein length and cellular instability. Behavior of the Markstein lengths was described well by the deficient reactant Lewis number and highly affected by the amount of

syngas addition to the DME-air mixtures. Effects of syngas addition and increased initial pressure on cell formation on the flame surface were also examined through evaluating the Lewis number, flame thickness, and thermal expansion ratio. Regardless of syngas addition, the cellular instability was enhanced mainly by the hydrodynamic instability due to decreased flame thickness while diffusional-thermal instability was minor.

