

산소부화조건에서의 반응기구 검토

한지웅* · 이창언**

Examination of Optimal Reaction Mechanism in Oxygen Enriched Condition

Ji-Woong Han, Chang-Eon Lee

ABSTRACT

Burning velocities of conventional methane flame and oxygen-enriched methane flame were determined by experimentally and numerically at atmospheric pressure in order to examine the validity of various detailed reaction mechanisms in oxygen-enriched flame. The schlieren system was adopted to obtain the burning velocity of flame stabilized on a circular nozzle. Premix code was employed to compute the burning velocity. Three reaction mechanisms were tested at several oxygen enrichment level, whose names are GRI 3.0, MB(Miller and Bowman) and LKY(Lee Ki Yong) reaction mechanism. Sensitivity analysis was also performed to discriminate dominantly affecting reaction on burning velocity. The results showed that conventional reaction mechanisms originally based on methane-air flame were underpredict the burning velocity at high oxygen-enrichment level. The modified GRI 3.0 reaction mechanism based on our experimental results was suggested and shows a good agreement in estimating the burning velocity and the NO number density of oxygen-enriched flame.

기 호 설 명

Ω : 산소부화율

φ : 당량비

Key Words : Oxygen Enriched Flame(산소부화화염), Modified Reaction Mechanism(수정 반응기구), Burning Velocity(연소속도), Schlieren System(슐리렌 시스템)

1. 서 론

최근 점차 강화되고 있는 온실가스 배출량에 대한 규제에 대응하기 위한 고효율 연소기술에 대한 연구의 하나로서, 산화제 중 산소의 양을 증가시켜 연소시키는 산소부화연소법[1]에 대한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. 산소부화연소법에서는 산화제 내의 산소량이 증대됨에 따라, 화염온도가 급격히 상승하며, 이로 인하여, 화염구조, 연소속도, 오염물질 배출 특성

등이 변화된다. 따라서, 산소부화연소법의 실용화를 위해서는 이러한 제반 연소특성에 대한 실험적, 수치해석적 연구가 체계적으로 병행되어야 한다.

산소부화연소법과 관련된 실험적 연구로는 연소속도에 대해 이미 1934년에 Janh이 보고한 결과[2]가 있으며 현재까지도 대표적인 실험결과로 인용되고 있고, 오염물질 배출 특성에 대해서는 광학계측기술의 발달에 힘입어 최근에 보고[3]되고 있으나, 화염구조에 대한 상세정보는 연소장의 고온화 및 Soot 발생 등으로 인한 계측의 어려움으로 인하여 아직까지는 종합적인 정보가 제공되지는 못하고 있다. 수치해석적 연구로는 1차원 화염을 대상으로 기존반응기구를 이용하여 화염구조 및 오염물질 배출 특성에 대한 연구[4]가

* 인하대학교 기계공학과 대학원

† E-mail : g1991004@inhavision.inha.ac.kr
TEL : 032-867-4522

** 인하대학교 기계항공공학부

수행되었다. 이후, 이기용 등이 산소부화화염을 보다 정확히 모사할 수 있는 수정반응기구를 제시하면서, 산소부화조건에서 기존반응기구에 대한 검증 및 수정 필요성을 지적하였다[5].

반응기구를 검증하는 방법으로는 화학종의 농도, 화염온도 등과 같은 화염구조 비교, 화염의 특성을 대표하는 소염점 혹은, 연소속도 비교 등이 있으나 전술한 바와 같이 산소부화화염에서의 화염구조데이터는 측정상의 한계로 인하여 아직까지 체계적으로 제공되지 않고 있으므로, 연소속도 비교법이 산소부화화염에서 반응기구의 검증에 적절한 방법이라고 사료된다.

산소부화화염의 당량비에 따른 연소속도를 체계적으로 정리한 데이터로는 Jahn의 실험결과가 대표적이지만, Jahn의 실험결과는 그 이후에 보고된 Morgan[6] 등의 실험데이터와 차이를 나타내는 등 그 정확성을 재확인해 볼 필요가 있다. 따라서, 본 연구에서는 예혼합연소기를 대상으로 Schlieren을 이용한 연소속도 계측을 통하여, 산소부화 조건에서 반응기구수정 및 연소기 설계의 기초 자료로 이용될 수 있는 정확한 연소속도 실험데이터를 제공하고자 한다. 또한, 측정 데이터를 기초로 하여, 기존 반응기구들의 산소부화율에 따른 연소속도 성능을 비교, 검토하며, 최종적으로 산소부화화염의 연소속도를 정확히 모사할 수 있는 수정 반응기구를 제시하고자 한다.

2. 실험 및 수치해석 방법

2.1 실험장치 및 방법

본 연구에서는 산소부화조건에서의 예혼합화염의 연소속도를 측정하기 위하여, 수축부, 직선부, 확산부로 구성되는 예혼합연소기를 이용하였다. 출구 노즐에서의 유동분포가 균일하게 형성되도록 Morel이 제안한 두 개의 3차 함수를 이용하여 노즐형상을 설계[7]하였으며, 예혼합기가 유입되는 확산부는 흐름의 박리 현상을 방지하기 위하여 확산부의 각도를 7° 이하로 설계하였다. 연료와 산화제는 각각 순도 99.9%의 메탄과 산소, 질소를 사용하였으며, 각각의 농도는 질량유량계(MFC Tylan FS280 series)를 사용하여 정밀하게 제어하였다. 또한 화염면을 가시화 하기 위하여, 솔리렌 시스템을 이용하였다. 솔리렌의 광원으로는 Tungsten-Halogen Lamp를 사용하였으며 거울은 초점 거리 3000mm의 오목 거울을 사용하였다. 솔리렌상의 측정에는 접사렌즈와 휠터를 장착한 Digital Camera(FinePix 2400Zoom)를 이용하였다. 또한 고부화 화염조건에서 산화제 내의 산소비율을 표현하기 위하여 다음과 같은

산소부화율 정의식[1]을 사용하였다.

$$\Omega = \frac{Q_{O_2}}{Q_{O_2} + Q_{N_2}} \quad (2-1)$$

2.2 수치계산 방법

2.1.1 지배방정식 및 경계조건

본 연구에서는 1차원 자유전파 예혼합 화염을 수치 해석적으로 모델링한 Premix Code[8]를 이용하였다. 1차원 예혼합화염에 대한 지배방정식은 아래와 같고, 여기서 점성효과, 중력, 듀퍼 효과(Dufour Effect) 등을 무시하였다.

연속 방정식:

$$\dot{M} = \rho u A \quad (2-2)$$

화학종 보존방정식:

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} = - \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) + A \dot{w}_k W_k \quad (k=1, 2, 3, \dots, K) \quad (2-3)$$

에너지 보존방정식:

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} = \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) - \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k \times V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} - \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{w}_k h_k W_k \quad (2-4)$$

상태 방정식:

$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT} \quad (2-5)$$

여기서 x 는 화염에 고정된 독립공간좌표, \dot{M} 은 질량유량, A 는 단면적, T 는 온도, p 는 압력, u 는 혼합물의 속도, ρ 는 밀도, Y_k , W_k , c_{pk} , \dot{w}_k , h_k 들은 각각 k 번째 화학종의 질량분률, 분자량, 정압비열, 단위 체적당 물생성률, 비엔탈 피이며, V_k 는 k 번째 화학종의 확산속도로서 열확산을 고려한 Fickian 관계를 이용하여 구해진다. 그 외에 \bar{W} 는 혼합물의 평균 분자량, R 은 가스상수, λ 는 혼합물의 열전도계수, c_p 는 혼합물의 정압비열을 나타내고 있다. 계산에 이용된 경계조건은 다음과 같다.

$$x = -\infty,$$

$$T(-\infty) = T_u, \quad Y_k(-\infty) = Y_k$$

$$x = \infty,$$

$$\frac{dT}{dx}(\infty) = 0, \quad \frac{dY_k}{dx}(\infty) = 0$$

where, $k = 1, 2, 3, \dots, K$

여기서, T_u 는 반응 전 혼합물의 온도를 나타낸다.

2.1.2 상세반응기구 및 계산 방법

본 연구에서는 다양한 산소부화율조건에서의 화염을 대상으로 기존의 상세반응기구들의 연소속도에 예측성능을 각각 비교, 검토하였으며, 본 계산에서 이용한 반응기구들은 Table. 1 과 같다.

반응기구	화학종	반응식
GRI 3.0 Mech.	53	325개의 가역반응
MB Mech. (Miller-Bowman)	51	219개의 가역반응
LKY Mech. (Lee Ki Yong)	53	632개의 정반응

Table. 1 Detailed reaction mechanism

GRI 3.0 반응기구[9]는 기존의 GRI 2.11 반응기구를 기초로 하여, 천연가스 및 NO의 reburn 반응을 보다 잘 묘사할 수 있도록 가장 최근에 수정 보완된 반응기구이다. MB 반응기구[10]는 질소산화물의 생성 및 소멸과 관련된 다양한 반응들을 상세하게 고려한 반응기구로서 GRI 반응기구와 함께 많이 이용되고 있다. LKY 반응기구[5]는 Jahn 및 Morgan 등의 산소부화화염에 대한 실험결과를 기초자료로 하여 산소부화화염을 묘사할 수 있도록 GRI3.0 반응기구를 수정, 보완한 반응기구이다. 또한 각 화학종들의 기초 물성치 계산은 Chemkin-II Package와 Tranfit Package를 이용하여 계산하였다[11]. 복사효과를 고려하기 위하여 Optically Thin Model[12]을 이용하였으며, 연소속도에 대한 민감도 해석(Sensitivity Analysis)를 수행하였다.

3. 결과 및 검토

Fig. 1은 통상의 CH₄/Air($\Omega=0.21$)화염을 대상으로 당량비를 0.05씩 변화시켜가면서 당량비 변화에 따른 연소속도를 측정된 결과를 기존의 실험

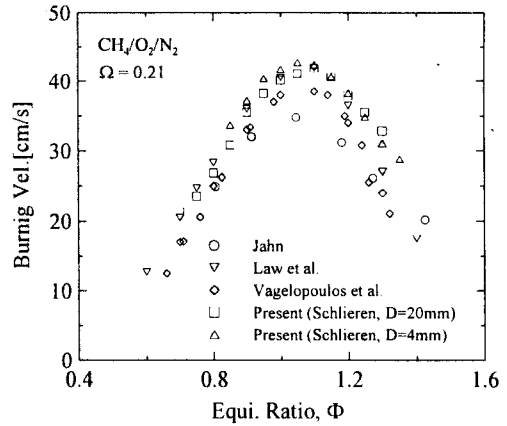


Fig. 1 Measurement of burning velocity in conventional air condition ($\Omega=0.21$)

결과와 비교 도시한 것이다. 본 저자들은 소형노즐직경 연소기를 이용한 연소속도 측정결과의 타당성을 검토하기 위하여, 노즐직경이 각각 4mm 및 20mm인 연소기를 대상으로 동일한 방법을 이용하여 연소속도를 측정하여 비교하였다. 우선 기존 실험결과를 비교하면 당량비 1.00을 기준으로 Law[13] 및 Vagelopoulos[14]의 실험결과는 각각 40.5[cm/s] 와 38.0[cm/s] 으로 비슷하지만, 산소부화조건에서 대표적인 연소속도계측 결과로 인용되고 있는 Jahn의 실험결과는 33.8[cm/s]로 당량비 1.00을 전후로 하여 기존 실험결과에 비해 연소속도를 낮게 예측하고 있다. 본 저자들의 실험결과는 노즐직경이 4mm인 경우 41.8[cm/s], 20mm인 경우 40.1[cm/s]로, 기존실험결과와 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이로부터 본 실험에서 이용된 연소기의 직경 변화범위내에서는 직경 변화에 따른 연소속도 차이가 미소함

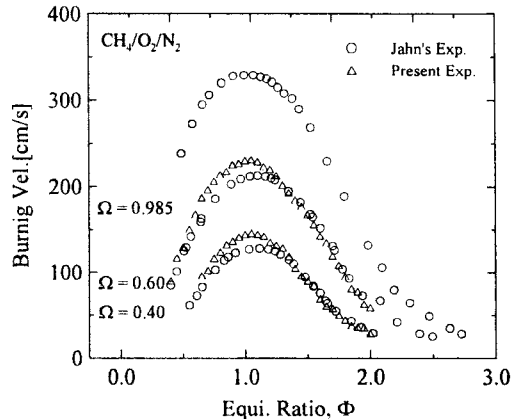


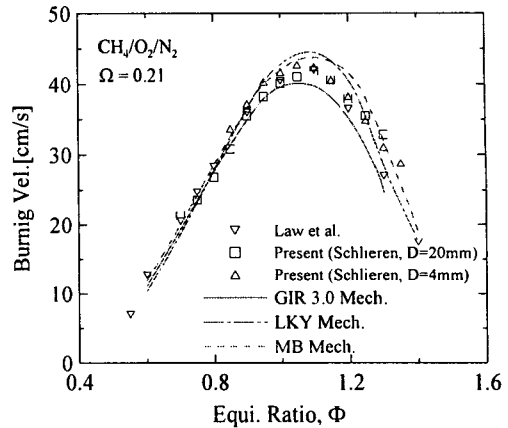
Fig. 2 Measurement of burning velocity in oxygen enriched condition ($\Omega=0.40, 0.60, 0.985$)

을 알 수 있다.

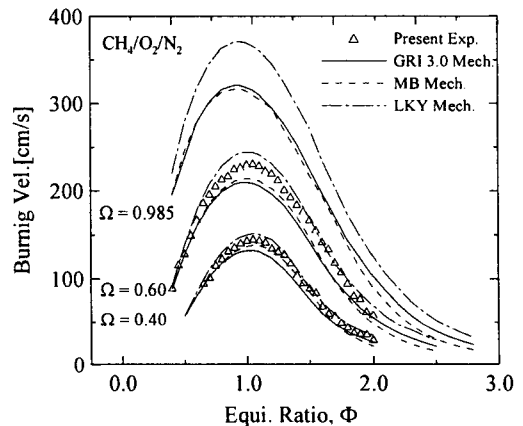
Fig. 2는 노즐직경 4mm 인 연소기를 이용하여, 산소부화조건에서의 연소속도를 계측한 결과를 기존 실험결과와 비교 도시한 것이다. 그림에서 인용된 Jahn의 실험결과는 다양한 산소부화조건하에서 당량비에 따른 연소속도를 종합적으로 제시하였으며, 산소부화화염의 대표적인 실험결과로 많이 인용되고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 산소부화율이 증가할수록 연소속도도 급격히 증가하기 때문에, 노즐타입 연소기에서 안정된 화염을 형성시키기 위해서는 난류유동으로 천이 되지 않는 범위내에서 노즐 출구 유속도 크게 증가시켜야 한다. 이로인하여 본 실험에서도 $\Omega = 0.7$ 이상의 영역에서는 전당량비 영역에 대한 연소속도는 계측할 수 없었으며, 대표적으로 $\Omega = 0.4$ 와 $\Omega = 0.6$ 인 경우에 대한 실험결과만을 도시하였다. 본 저자들의 연소속도 측정결과는 Jahn의 결과에 비해 다소 높게 분포한다.

이러한 차이는 Jahn의 경우 화염대를 중심으로 기연가스층에 위치하고 있는 가시화염면을 기준으로 측정된 화염높이 및 노즐 반경을 이용하여, 연소속도를 산출하였기 때문에 상대적으로 연소속도가 낮게 예측되고 있는것에 기인하며, 동일한 이유로 인해 Fig.1의 $CH_4/Air(\Omega = 0.21)$ 의 연소속도도 기존연구결과와 차이를 나타낸 것으로 사료된다. 따라서 Schlieren System을 이용하여 화염대를 중심으로 미연가스층의 밀도변화율이 급격한 면을 기준으로 산출된 Fig. 2의 연소속도 결과는 비록, 스트레치 등에 의한 영향을 완전히 배제할 수는 없지만, 기존의 대표적인 산소부화화염의 연소속도 결과로서 인용되는 Jahn의 실험결과에 비해 보다 정확한 기초실험결과로서 이용될 수 있다.

Fig. 3은 새롭게 측정된 연소속도 결과를 기초로 하여 여러 가지 상세반응기구의 연소속도 예측 성능을 비교, 검토하기 위하여, 통상화염($\Omega = 0.21$) 조건(a)과, 산소부화 조건(b)에서의 당량비 변화에 따른 연소속도 계산결과를 실험결과와 각각 비교, 도시한 것으로, 실선은 GRI 3.0 반응기구, 점선은 MB 반응기구, 일점쇄선은 LKY 반응기구를 각각 나타낸다. 우선, 세 반응기구들 모두 $\Omega = 0.21$ 인 조건에서 연소속도를 비교적 잘 예측하고 있으며, MB 및 LKY 반응기구가 GRI 3.0 반응기구에 비해 최고연소속도를 상대적으로 높게 예측하는 경향이 있음을 알 수 있다. 산소부화화염에서는 산소부화율이 낮은 $\Omega = 0.40$ 인 경우엔 $\Omega = 0.21$ 인 경우와 마찬가지로 반응기구에 따른 차이가 다소 존재하지만, 실험결과를 비교적 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. 그렇지만, 산소부화율이 높아진 $\Omega = 0.60$ 인 경우 실험결과와 비교할 때 LKY 반응기구는 연소속도



(a) Conventional air condition ($\Omega = 0.21$)



(b) Oxygen enriched condition

Fig. 3 Comparison of burning velocity computed using various reaction mechanisms

를 다소 높게 예측하고 있으며, MB 및 GRI 3.0 반응기구는 최대 20cm/s 정도 낮게 예측하며, 이러한 차이는 산소부화율이 높아질수록 증가하는 것을 알 수 있다. 이로부터, 기존 반응기구를 이용하여 산소부화조건에서의 연소속도를 정확히 예측하는 데에는 한계가 있으며, 산소부화조건에서의 연소속도를 정확히 예측할 수 있도록 기존반응기구가 수정될 필요가 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 기존반응기구중 천연가스 및 NO의 reburn 반응에 대해 가장 최근에 보완 수정된 GRI 3.0 반응기구를 기본으로 하여, 산소부화조건에 적합하도록 수정, 보완하고자 한다.

산소부화조건에서의 연소속도를 정확히 예측할 수 있도록 기존반응기구를 수정하기 위해서는 우

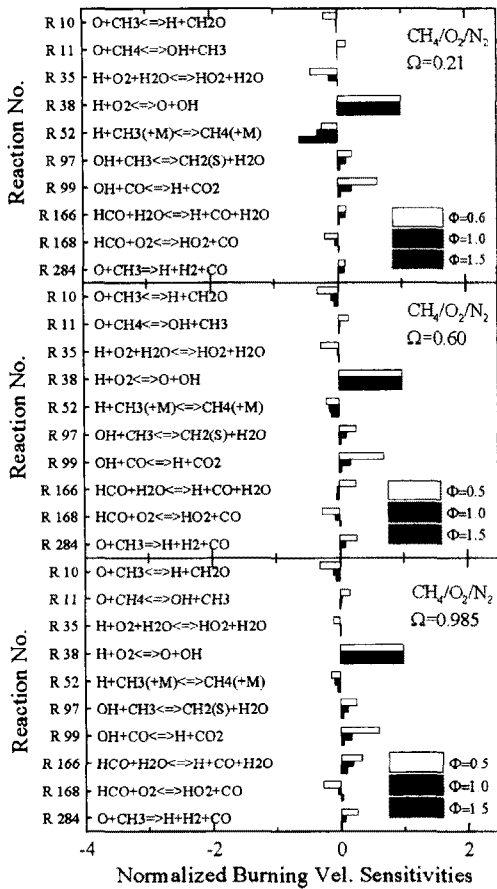


Fig. 4 Normalized burning velocity sensitivities in various oxygen enriched conditions

선 기존 반응기구 중 연소속도에 지배적으로 영향을 주는 주요 반응을 파악할 필요가 있다. 이를 위해, 통상 화염 및 산소부화조건에서 연소속도에 대한 민감도 해석을 수행하여 연소속도에 지배적인 영향을 주는 반응 10개를 Fig. 4에 비교, 도시하였으며, 그림 중 민감도는 최대민감도를 1로 환산시킨 값에 대한 상대적인 값으로 Normalize 시켰다. 연쇄분지반응인 (R38) $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$ 은 산소부화를 및 당량비에 관계없이 공통적으로 연소속도 증대에 지배적으로 기여하며, 연소과정중에서 대부분의 열발생에 기여하는 (R99) $OH+CO \rightleftharpoons H+CO_2$ 도 희박조건에서는 연소속도를 증대시키는데 큰 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 반면에 (R52) $H+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$ 및 (R35) $H+O_2+H_2O \rightleftharpoons HO_2+H_2O$ 는 CH_4/Air 조건에서 연소속도를 지연시키는 데 기여하지만, 산소부화율이 증가할수록 그 기여도가 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 이것으로

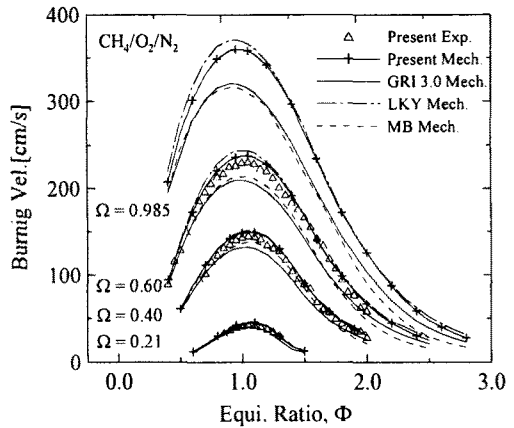


Fig. 5 Validation of modified GRI 3.0 reaction mechanism in various oxygen enriched condition

부터 (R38)의 반응계수를 수정할 경우, 산소고부화조건에서 연소속도를 다소 낮게 예측하는 GRI 3.0 반응기구의 특성을 보완할 수 있을 것으로 사료된다.

본 저자들은 GRI 3.0 반응기구중 (R38)의 반응계수를 기존의 다른 반응기구들의 그것으로 치환하여 반복 계산을 수행하여, 최종적으로 LKY 반응기구의 (R38)반응계수로 치환한 수정 GRI 3.0 반응기구가 실험결과에 가장 근접하게 연소속도를 예측하는 것을 알았다. Fig. 5는 수정 GRI 3.0 반응기구의 정확성을 검증하기 위하여 수정 GRI 3.0 반응기구를 이용한 산소부화조건에서의 연소속도 계산결과를 기존반응기구의 계산결과 및 실험결과와 각각 비교, 도시한 것이다. 수정 GRI 3.0 반응기구는 저부화 영역에선 기존 반응기구와 비슷하게 실험결과를 잘 예측하고 있으며, 고

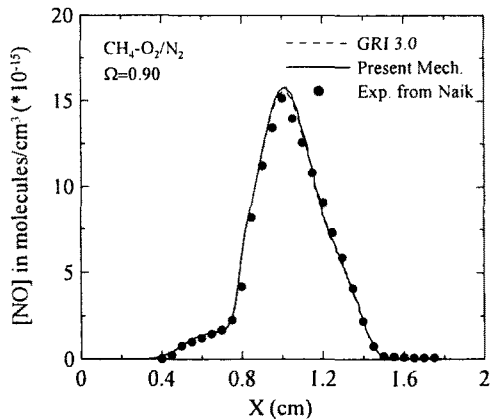


Fig. 6 Comparison of NO number density in oxygen enriched condition ($\Omega=0.90$)

부화영역인 $\Omega=0.60$ 조건에서도 연소속도를 실험 결과에 가장 근접하게 예측한다. 따라서, 수정 GRI 3.0 반응기구는 통상의 CH_4/Air 조건 및 산소부화조건에 모두 적합하게 이용될 수 있는 반응기구라고 판단된다.

Fig. 6은 산소부화조건하에서 수정 GRI 3.0 반응기구의 NO 예측성능의 정확성을 검토하기 위하여 대항류 비예혼합화염을 대상으로 스트레인을 20, $\Omega=0.90$ 인 산소부화조건에서의 NO 발생량을 Naik 등의 실험결과[3]와 비교 도시한 것이다. 그림 중 NO는 Number Density 값으로 표시하였으며, 점선은 GRI 3.0 반응기구, 실선은 수정 GRI 3.0 반응기구에 의한 계산결과를 각각 나타낸다. 우선, 두 반응기구에 의한 계산결과를 비교해 보면, 수정반응기구가 기존반응기구에 비해 NO 최고값을 약간 높게 예측하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 반응계수가 수정된 (R38)에 의해 생성되는 O 및 OH 라디칼의 변화로 인해 산소부화화염의 NO 발생에 지배적으로 기여하는 Thermal NO 반응기구가 다소간의 영향을 받았기 때문으로 사료되지만, 그 차이는 매우 미소하며, 이로부터 수정 GRI 3.0 반응기구를 이용하여도 산소부화조건에서 NO 발생량을 비교적 정확히 예측할 수 있는 것을 알 수 있다.

4. 결론

산소부화조건에서 당량비에 따른 연소속도 측정 실험을 수행하고, 여러 가지 반응기구를 이용한 수치계산을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 노즐연소기를 대상으로 Schlieren System을 이용하여 다양한 산소부화조건에서의 연소속도를 측정하였으며, 본 실험결과를 산소부화조건 연소기 설계 및 반응기구 검증용 자료로 유용하게 이용될 수 있다.
2. 연소속도에 대한 Sensitivity Analysis를 통하여, 산소부화율 및 당량비 변화에 따라 연소속도에 지배적인 영향을 주는 반응들을 도출하였으며, 특히 (R38) $\text{H}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}+\text{OH}$ 은 산소부화율 및 당량비 변화에 관계없이 연소속도에 가장 지배적인 영향을 준다.
3. 산소부화조건 실험결과를 기초로 산소부화율이 높은 조건에서도 연소속도를 비교적 정확히 예측할 수 있는 새로운 수정 GRI 3.0 반응기구를 제시하였으며, 수정 GRI 3.0 반응기구는 금후 산소부화화염에 대해 보다 정확한 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 연소기술연구센터(Combustion Engineering Research Center)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Charles E. Baukal, Jr., Oxygen-Enhanced Combustion, CRC., 1998.
- [2] G. Jahn, "Der Zundvorgang in Gasgemischen", Oldenbourg, Berlin, 1934.
- [3] Sameer V. Naik, and Normand M. Laurendeau, "Quantitative Laser-Saturated Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Counter-flow Diffusion Flames under Sooting Oxy-Fuel Conditions," Combustion Science and Technology, Vol. 129, 2002, pp. 112-119.
- [4] 한지웅, 이창언, 2002, "산화제 제어 확산화염의 화염구조 및 NO 생성 특성에 관한 수치해석적연구," 대한기계학회논문집 B권, 제26권, 제5호, 2002, pp.742-749.
- [5] 이기용, 남태형 유현석, 최동수, "산소부화된 자유롭게 전파하는 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합화염의 화염구조", 대한기계학회논문집 B권, 제32권, 제4호, 2002, pp.555-560.
- [6] G. H. Morgan and W. R. Kane, "Some Effects of Inert Diluents on Flame Speeds and Temperature", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 4, 1953, pp. 313-320.
- [7] T. Morel, "Comprehensive Design of Axisymmetric Wind Tunnel Contraction", Journal of Fluid Engineering, 1975, pp.225-233.
- [8] Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D. and Miller, J. A., "A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flame", 1994, Sandia Report 85-8240
- [9] GRI Mech. Ver. 3.0, Web address : http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html
- [10] Miller & Bowman Mech. Web address : <http://www.galci.caltech.edu/EDL/mechanisms/library/library.html>
- [11] Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., 1989, "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics," Sandia Report 89-8009B

- [12] Yiguang Ju, Hongsheng Guo, Kaoru Maruta, Fengshan Liu, "On the Extinction Limit and Flammability Limit of Non-adiabatic Stretched Methane-Air Premixed Flames", *J. Fluid Mech.*, Vol. 342, 1997, pp.315-334.
- [13] C. K. Law, "A Compilation of experimental data on laminar burning velocities", In : N. Peters, B. Rogg editors. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Berlin : Springer, 1993, pp.15-26.
- [14] C. M. Vagelopoulos, F. N. Egolfopoulos, and C. K. Law, "Further Considerations on the Determination of Laminar Flame Speeds with the Counterflow Twin-Flame Technique", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.25, 1994, pp.1341-1347.