〈논 문〉

상세 및 축소 반응 메커니즘을 이용한 희석된 수소-공기 확산 화염의 소염과 음향파 응답 특성에 관한 수치 해석

손 채 훈* · 정 석 호**

(1997년 4월 8일 접수)

Numerical Study on Extinction and Acoustic Response of Diluted Hydrogen-Air Diffusion Flames with Detailed and Reduced Chemistry

C. H. Sohn and S. H. Chung

Key Words: Hydrogen-Air Diffusion Flames(수소-공기 확산 화염), Extinction(소염), Strain Rate(스트레인율), Acoustic Response(음향파 응답), Detailed/Reduced Chemistry (상세/축소 화학 반응)

Abstract

Extinction characteristics and acoustic response of hydrogen-air diffusion flames at various pressures are numerically studied by employing counterflow diffusion flame as a model flamelet in turbulent flames in combustion chambers. The numerical results show that extinction strain rate increases linearly with pressure and then decreases, and increases again at high pressures. Thus, flames are classified into three pressure regimes. Such nonmonotonic behavior is caused by the change in chemical kinetic behavior as pressure rises. The investigation of acoustic-pressure response in each regime, for better understanding of combustion instability, shows different characteristics depending on pressure. At low pressures, pressure-rise causes the increase in flame temperature and chain branching/recombination reaction rates, resulting in increased heat release. Therefore, amplification in pressure oscillation is predicted. Similar phenomena are predicted at high pressures. At moderate pressures, weak amplification is predicted since flame temperature and chain branching reaction rate decreases as pressure rises. This acoustic response can be predicted properly only with detailed chemistry or proper reduced chemistry.

1. 서 론

초음속 연소 엔진(supersonic combustion engine)에서는 연료-공기의 혼합과 화학 반응을 위한 체류 시간이 짧아 점화가 어렵고, 강한 고속 난류 유동장으로 인하여 소염이 발생하기 쉬운 연소 환경이 조성된다. 이러한 난점을 극복하기 위해 초음속 항공기의 추진 연료로서 수소에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.[1~3] 또한 수소는, 배기 가스 규제에 대처할 자동차 엔진 혹은 그외 연소기에서 사용될 미래의 청정 대체 연료 중의 하나로서 주목받고 있다. 수소 연료는 탄화수소 및 일산화탄소 등을 방출하지 않으나 화염 온도가 높아 질소 산화물이 다량 배출될 수 있다. 질소 산화물 배출을 줄이기 위해서는, 강한 난류 유동장을 형성시켜 연료-공기를

*회원, 서울대학교 대학원 기계공학과
**회원, 서울대학교 기계공학과

균질하게 혼합시킴으로써 연소실 전체에 걸쳐 희박 화염이 형성되도록 하는 것이 바람직하다. 따라서, 항공기나 자동차 엔진등의 연소실내에서 화염은 소염 조건 근처에서 형성될 수 있다.

연소실내의 난류 화염은 넓은 범위의 작동 압력하에서 형성되며 일반적으로 요동하는 압력장과 상호 작용을 하게 된다. 이에 따라 연소 불안정이 야기되어 압력파 증폭과 소음, 연소실 벽으로의 열전달이 과다해질 수 있다. 연소 불안정은 고체, 액체 추진 로켓 모터, 램제트, 터보 제트, 후연소기(afterburner)와 같은 항공기 엔진에서 뿐만 아니라, 보일러나 노(furnace)와 같은 가정용, 산업용 연소기에서도 발생한다고 보고되어 왔다.[4] 연소 불안정 메커니즘은 매우 복잡하며, 주어진 조건에서 불안정 발생 여부를 판정하기 위해 활용할 수 있는 정보는 매우 적은 편이다. 최근에 액체 로켓 모터의 음향 불안정 현상에 대한 이해를 증진시키기 위해 화염소(flamelet) 모델을 이용한 선형 화염 응답 해석이 수행되었다.[5~7] 이러한 활성화 에너지 접합 접근법을 이용한 이론 해석의 결과로써, 소염 조건 근처 화염의 음향파 응답이 음향파 진폭에 큰 기여를 하는 것으로 밝혀졌다.

음향파에 대한 화염의 응답 특성을 파악하기 위해서는 화염 구조와 소염 특성을 명확히 이해하는 것이 매우 중요하다.[5~9] 이론 해석[5~7]에서는, 일반적으로 화학 반응을 하나의 특성 화학반응 시간으로 특성화하고 화염이 매우 얇은 지역에 국한된다는 가정으로부터 출발한다. 수소 화염의 구조[10]는 이러한 제약으로부터 상당히 벗어나므로 잘못된 음향파 응답 특성을 예측할 수 있어 상세 화학 반응을 고려한 화염 해석이 필요하다. 한편, 수소의 폭발 한계(explosion limit) 곡선에서 보듯이 수소 산화 과정의 압력에 대한 복잡한(nonmonotonic) 거동은 소염 특성에도 유사한 영향을 미치며,[11] 이로인해 소염 특성 연구에 있어 상세 화학 반응을 통한 화염 해석을 필요로 한다. 결과적으로 압력에 따른 복잡한 소염 거동은, 압력에 따라 화학 반응 특성과 화염의 음향파 응답 특성이 달라지리라는 것을 암시하고 있다.

축대칭 대향류 확산화염 모델을 채택한 기존의 연구 결과들은 소염 조건, 즉 소염 스트레인율의 예측에 있어 정량적으로 약간씩 다른 실험 및 계산 결과를 보여주며, 특히 고압에서는 비교할 만한 실험 자료는 없으나 계산된 소염 스트레인율의 정성적인 경향은 상당히 잘 일치하고 있다.[11] 본 연구에서는, 압력에 따른 소염 한계의 의존성과 화염의 응답 특성 변화를, 수소-공기의 대향류 확산화염 모델에 대해 상세 화학 반응을 채택한 수치 해석을 통하여 예측하였으며 압력 조건에 따라 새로운 축소 메카니즘을 유도하였다.

2. 지배 방정식 및 수치 해법

축대칭 대향류 확산 화염에서, 축방향과 반경 방향의 좌표를 각각 y^*와 r^*로 나타내었다. 무차원화되지 않은 지배 방정식을 사용하여 수치해석을 수행하면,[12] 스트레인율이 증가할수록 화염의 두께가 얇아져 계산 영역을 변화시켜 주어야 하나, 무차원화를 통하여 화염 위치와 두께가 스트레인율에 크게 의존하지 않는 결과를 얻을 수 있다. 특성 길이 $\sqrt{\mu^*_{-\infty}/\rho^*_{-\infty}a^*_\infty}$, 반경 방향 특성 속도 $a^*_\infty r^*$, 특성 유속$\sqrt{\rho^*_{-\infty}a^*_\infty\mu^*_{-\infty}}$를 이용하여 무차원화하면

$$\eta=\sqrt{\frac{\rho^*_{-\infty}a^*_\infty}{\mu^*_{-\infty}}}y^*,\quad f'=\frac{u^*}{a^*_\infty r^*},$$
$$V=\frac{V^*}{\sqrt{\rho^*_{-\infty}a^*_\infty\mu^*_{-\infty}}} \tag{1}$$

의 상사변수를 얻는다. 여기서 ρ는 밀도, a는 스트레인율, μ는 점도, u는 반경 방향 속도, f는 유동 함수, V는 축방향 질량 유속, $-\infty$는 수소 경계측, ∞는 산소 경계측, 그리고 상첨자 $*$는 차원 양을 나타낸다. 상기 식에서 스트레인율은 산소측의 경계에서 정의된 스트레인율 a_∞를 사용하였다. 밀도, 온도 T, 정압 비열 c_p, 점도, 열전도도 λ, j-화학종의 물질 확산 계수 D_j, 화학 반응율 ω_j, 엔탈피 h_j, 확산 속도 U_j는 각각

$$\rho=\frac{\rho^*}{\rho^*_{-\infty}},\quad T=\frac{T^*}{T^*_{-\infty}},\quad c_p=\frac{c_p^*}{c^*_{p-\infty}},$$
$$\mu=\frac{\mu^*}{\mu^*_{-\infty}},\quad \lambda=\frac{\lambda^*}{c^*_{p-\infty}\mu^*_{-\infty}},\quad D_j=\frac{\rho^*_{-\infty}D_j^*}{\mu^*_{-\infty}},$$
$$\omega_j=\frac{\omega_j^*}{a^*_\infty\rho^*_{-\infty}},\quad h_j=\frac{h_j^*}{c^*_{p-\infty}T^*_{-\infty}},$$
$$U_j=\sqrt{\frac{\rho^*}{a^*_\infty\mu^*_{-\infty}}}U_j^* \tag{2}$$

로 무차원화하였다.

이상의 무차원 변수를 도입하면 질량, 운동량, 화학종 및 에너지 보존 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dV}{d\eta}+2\rho f'=0, \tag{3}$$

$$V\frac{df'}{d\eta}-\frac{d}{d\eta}\left(\mu\frac{df'}{d\eta}\right)-\rho_\infty+\rho f'^2=0, \quad (4)$$

$$V\frac{dY_j}{d\eta}+\frac{d}{d\eta}(\rho Y_j U_j)-\omega_j=0,$$
$$j=1,2,\cdots,J, \quad (5)$$

$$c_p V\frac{dT}{d\eta}-\frac{d}{d\eta}\left(\lambda\frac{dT}{d\eta}\right)+\sum_{j=1}^{J}\rho Y_j U_j c_{pj}\frac{dT}{d\eta}+\sum_{j=1}^{J}\omega_j h_j=0. \quad (6)$$

축방향 확산 속도 U_j의 계산을 위해서, Soret 효과를 포함하고 Fick's law와 확산 속도 보정 방법을 사용하였으며 이는

$$U_j=-\frac{W_j^*}{\bar{W}^*}\frac{D_j}{Y_j}\frac{dX_j}{d\eta}+\frac{W_j^*}{\bar{W}^*}\frac{D_j}{Y_j}\frac{\theta_j}{T}\frac{dT}{d\eta}+\sum_{j=1}^{J}\left\{\frac{W_j^*}{\bar{W}^*}D_j\frac{dX_j}{d\eta}-\frac{W_j^*}{\bar{W}^*}D_j\frac{\theta_j}{T}\frac{dT}{d\eta}\right\} \quad (7)$$

로 무차원화되는데, 여기서 W_j는 j-화학종의 분자량, $\bar{W}$는 평균 분자량, θ는 열확산 비, Y는 질량분율, X는 몰 분율, J는 고려된 화학종의 개수이다.

본 계산에서 설정한 압력 범위에서는, 고압하에서 실제 기체의 효과가 나타날 수 있으나 경계 온도가 300 K로 비교적 높기 때문에 이상 기체식으로 평가된 밀도와 Soave-Redlich-Kwong 상태식[13]으로 평가된 밀도가 거의 동일하다. 따라서 이상 기체 상태 방정식

$$p^*=\rho^*\bar{R}^*T^*/\bar{W}^* \quad (8)$$

을 사용하였다. 상태 방정식의 변수들 역시 수소측에서의 값들로 무차원화 되어

$$\rho RT=1 \quad (9)$$

의 식이 사용되며, R은 무차원화된 기체 상수이다.

위의 지배 방정식에 대한 경계 조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
&\eta\to-\infty\ ; && f'=\sqrt{\rho_\infty},\\
&&& Y_j=Y_{j-\infty},\ j=1,2,\cdots,J,\\
&&& T=1,\\
&\eta\to\infty\ ; && f'=1,\\
&&& Y_j=Y_{j\infty},\ j=1,2,\cdots,J,\\
&&& T=T_\infty,\\
&\eta=0\ ; && V=0.
\end{aligned} \quad (10)$$

지배방정식에 대한 수치 기법은 참고 문헌[12]에 상세히 기술되어 있으므로 여기서는 생략한다. 열역학적 물성치와 화학 반응항 및 전달 물성치의 평가를 위하여 각각 CHEMKIN-Ⅱ[14]와 TRANSPORT PACKAGE[15]를 사용하였다.

소염점의 예측에서 기존의 수치 해석 코드 및 수치 해법으로는 소염점 근처에서 수렴된 해를 얻기 어려우므로 수치 코드/기법의 보완 및 수정이 필요하다. 따라서 소염점 근처에서는 최대 온도의 함수로써 화염 구조와 스트레인율을 계산하는 역 수치 해법 (inverse numerical method) 을 사용하였다.[9] 이를 적용하면 소염점을 정확하게 예측할수 있을 뿐만 아니라 소염점 이후의 해도 안정적으로 구할 수 있다.

3. 화학 반응 메커니즘

Table 1에 제시된 19-단계의 상세 화학 반응 메커니즘[16]을 모델로 채택하였는데 고려된 화학종은 H_2, O_2, H_2O, H, O, OH, HO_2와 H_2O_2의 8개이다.

상세 화학 반응 메커니즘으로부터 유도된 축소 메커니즘을 이용하여서도 소염 계산을 수행하였다. 수소 확산 화염에 대하여 이미 유도되어 있는 2-, 3-, 4-단계 축소 메커니즘은 저압에서의 화염 구조를 잘 모사한다고 알려져 있다.[12,17~19] 본 연구에서는 기존의 2-, 4-단계 축소 메커니즘을 이용한 소염 한계 계산을 통하여 이러한 축소 메카니즘이 유효한 압력 범위를 검토하였다. 4-단계 메커니즘은 HO_2와 H_2O_2에 대한 정상 상태 가정으로부터 유도되며, 2-단계 메커니즘은 추가로 O, OH 화학종에 대한 정상 상태 가정이 적용된다.

기존의 4-단계 축소 메커니즘은

$$\begin{aligned}
&(\text{Ⅰ})\ \ O+H_2=H+OH,\\
&(\text{Ⅱ})\ \ OH+H_2=H+H_2O,\\
&(\text{Ⅲ})\ \ H+H+M=H_2+M,\\
&(\text{Ⅳ})\ \ H+O_2=OH+O
\end{aligned} \quad (11)$$

로 유도되며, 반응율 상수는

$$\begin{aligned}
\omega_{\text{Ⅰ}}&=\omega_2-\omega_4+\omega_7+\omega_9+\omega_{12}+\omega_{14}-\omega_{16}-\omega_{19},\\
\omega_{\text{Ⅱ}}&=\omega_3+\omega_4+\omega_6+\omega_{11}+\omega_{13}+\omega_{14}+\omega_{15}-\omega_{16}\\
&\quad-\omega_{18},\\
\omega_{\text{Ⅲ}}&=\omega_5+\omega_6+\omega_7+\omega_8+\omega_{15},\\
\omega_{\text{Ⅳ}}&=\omega_1-\omega_7+\omega_9+\omega_{11}+\omega_{14}-\omega_{16}-\omega_{18}-\omega_{19}
\end{aligned} \quad (12)$$

Table 1 Kinetic mechanism of H_2-Air reaction system (A_k : mole, cm^3, sec ; E_k : kJ/mole)

No.	Reaction						A_k	b_k	E_k
1	O_2	+H		⇔	OH	+O	2.00E+14	0.00	70.30
2	H_2	+O		⇔	OH	+H	5.06E+04	2.67	26.30
3	H_2	+OH		⇔	H_2O	+H	1.00E+08	1.60	13.80
4	OH	+OH		⇔	H_2O	+O	1.50E+09	1.14	0.42
5	H	+H	+M	⇔	H_2	+M	1.80E+18	−1.00	0.00
6	H	+OH	+M	⇔	H_2O	+M	2.20E+22	−2.00	0.00
7	O	+O	+M	⇔	O_2	+M	2.90E+17	−1.00	0.00
8	H	$+O_2$	+M	⇔	HO_2	+M	2.30E+18	−0.80	0.00
9	HO_2	+H		⇔	OH	+OH	1.50E+14	0.00	4.20
10	HO_2	+H		⇔	H_2	$+O_2$	2.50E+13	0.00	2.90
11	HO_2	+H		⇔	H_2O	+O	3.00E+13	0.00	7.20
12	HO_2	+O		⇔	OH	$+O_2$	1.80E+13	0.00	−1.70
13	HO_2	+OH		⇔	H_2O	$+O_2$	6.00E+13	0.00	0.00
14	HO_2	$+HO_2$		⇒	H_2O_2	$+O_2$	2.50E+11	0.00	−5.20
15	OH	+OH	+M	⇔	H_2O_2	+M	3.25E+22	−2.00	0.00
16	H_2O_2	+H		⇔	H_2	$+HO_2$	1.70E+12	0.00	15.70
17	H_2O_2	+H		⇔	H_2O	+OH	1.00E+13	0.00	15.00
18	H_2O_2	+O		⇔	OH	$+HO_2$	2.80E+13	0.00	26.80
19	H_2O_2	+OH		⇔	H_2O	$+HO_2$	5.40E+12	0.00	4.20

Third body efficiencies : $H_2/1.0/H_2O/6.5/O_2/0.35/N_2/0.4/$

이다. 이때 HO_2와 H_2O_2 화학종의 농도는 정상 상태 가정으로부터 구할 수 있다.

4-단계 반응 메커니즘에 대하여 O와 OH의 정상상태 가정을 추가로 도입하여 구한 2-단계 메커니즘은

$$(\mathrm{I}')\ 3H_2+O_2=2H_2O+2H,$$
$$(\mathrm{II}'')\ H+H+M=H_2+M \qquad (13)$$

이고, 반응율은 각각

$$\omega_{\mathrm{I}'}=\omega_{\mathrm{I}},\quad \omega_{\mathrm{II}'}=\omega_{\mathrm{II}} \qquad (14)$$

로 표현된다. 2-단계 메커니즘을 사용할 때 반응율 계산을 위해 O와 OH에 대한 농도 관계식이 필요한데 정상 상태 가정으로부터 구할 수 있다.

압력이 높아지면 연쇄 분지(chain branching) 반응율보다 재결합(recombination) 반응율이 증가하여 HO_2와 H_2O_2의 농도가 H, O, OH 라디칼의 농도에 비견될 만큼 증가하며 압력이 더욱 증가하면 결국에는 HO_2와 H_2O_2가 더 많이 존재하게 된다. 따라서, 고압에서는 HO_2와 H_2O_2에 대한 정상상태 가정이 유효하지 않을 수 있다. 수소의 점화에 대한 해석[20]은 각 점화 한계에서 적합한 축소 메커니즘을 제시하였는데 소염에 있어서도 압력에 따른 화학 반응 특성 변화로 특정 압력 범위에 적합한 축소 메커니즘이 존재할 것이다. 압력에 따른 화염 구조 계산 결과에 따라 고압에서 낮은 농도로 존재하는 O, OH 화학종에 대한 정상 상태 가정을 도입하여 다음과 같은 새로운 4-단계 메커니즘을 유도하였다.

$$(\mathrm{I}'')\ 3H_2+O_2=2H_2O+2H,$$
$$(\mathrm{II}'')\ H+O_2+M=HO_2+M,$$
$$(\mathrm{III}'')\ HO_2+HO_2=O_2+H_2O_2$$

$$(\text{Ⅳ}'')\ \ H+H_2O_2=H_2+HO_2 \qquad (15)$$

이때의 반응율 상수는

$$\begin{aligned}
\omega_{\text{Ⅰ}''} &= \omega_1-\omega_7+\omega_9+\omega_{11}-\omega_{15}+\omega_{17},\\
\omega_{\text{Ⅱ}''} &= \omega_5+\omega_6+\omega_7+\omega_8+\omega_{15},\\
\omega_{\text{Ⅲ}''} &= \omega_5+\omega_6+\omega_7+\omega_9+\omega_{10}+\omega_{11}\\
&\quad +\omega_{12}+\omega_{13}+\omega_{14}+\omega_{17},\\
\omega_{\text{Ⅳ}''} &= \omega_5+\omega_6+\omega_7+\omega_9+\omega_{10}+\omega_{11}\\
&\quad +\omega_{12}+\omega_{13}-\omega_{15}+\omega_{16}+2\omega_{17}+\omega_{18}+\omega_{19}
\end{aligned} \qquad (16)$$

로 표현된다. 이러한 4-단계 메커니즘을 기본으로 하여 추가로 H 또는 H_2O_2에 대한 정상 상태 가정을 도입하여 두 가지의 새로운 3-단계 메커니즘을 유도할 수 있으나, H에 대한 정상 상태 가정으로 유도한 3-단계 메커니즘으로는 안정적으로 수렴된 화염 구조를 얻을 수 없었다. 이는 고압하에서 H의 역할이 매우 중요함을 의미한다. HO_2에 비해 상대적으로 낮은 농도로 존재하는 H_2O_2에 대한 정상 상태 가정을 통해 유도된 새로운 3-단계 메커니즘은

$$\begin{aligned}
&(\text{Ⅰ}''')\ 3H_2+O_2=2H_2O+2H,\\
&(\text{Ⅱ}''')\ H+O_2+M=HO_2+M,\\
&(\text{Ⅲ}''')\ H+HO_2=H_2+O_2
\end{aligned} \qquad (17)$$

이고, 반응율은 다음과 같다.

$$\omega_{\text{Ⅰ}'''}=\omega_{\text{Ⅰ}''}=\omega_{\text{Ⅱ}'''}=\omega_{\text{Ⅱ}''},\ \ \omega_{\text{Ⅲ}'''}=\omega_{\text{Ⅳ}''} \qquad (18)$$

새로이 유도된 4-단계와 3-단계 메커니즘을 사용할 때, 각각 O와 OH 화학종에 대한 농도와 O, OH 및 H_2O_2 화학종에 대한 농도가 필요한데 위에서와 같은 방법으로 구할 수 있다.

4. 결과 및 검토

질소로 희석된 수소(X_{H2} : X_{N2}=0.12 : 0.88)와 공기에 대해 0.1~50 atm의 압력 범위에 대하여 스트레인율을 변화시키며 화염 구조를 계산하였다.

4.1 상세 화학 반응을 이용한 계산

일정 압력에서 스트레인 율이 증가하면 화염 온도가 감소하고 화염을 통한 반응물의 누출이 증대하여 반응 지역에서 H, O, OH와 같은 라디칼 양이 감소한다. 계속하여 스트레인율이 증가되면 소염된다. Fig. 1에 전형적인 S-형태의 점화/소염 곡선의 윗부분과 중간 부분을 나타내었다. 소염점은 이 곡선에서의 전환점(turning point)에 해당하며, 그 점의 스트레인율을 소염 스트레인율로 정의한다.

0.1~50 atm의 압력 범위에서 공기측의 소염 스트레인율 $a^*_{\infty E}$를 Fig. 2에 나타내었다. 12%-H_2 화염의 경우, 소염 스트레인율은 약 1.5 atm까지는 압력에 따라 거의 선형적으로 증가하고, 그 이상의 압력에서는 감소하다가, 20 atm 이상의 고압 영역에서는 다시 완만하게 증가한다. 수소의 희석 정도가 클수록, 그리고 수소측 온도가 낮을수록, 연료측에서 가벼운 화학종인 H와 H_2의 Soret 효과가 크게 나타나므로,[18] H와 H_2 화학종에 대하여는 이 효과를 포함하여 계산하였다. Soret 효과는, 반응 지역으로의 H와 H_2 확산을 촉진시켜 화염 강도를 증가시키고 화염 온도를 증가시키므로, 화염을 더 평형 조건 근처로 옮기는 역할을 한다. 따라

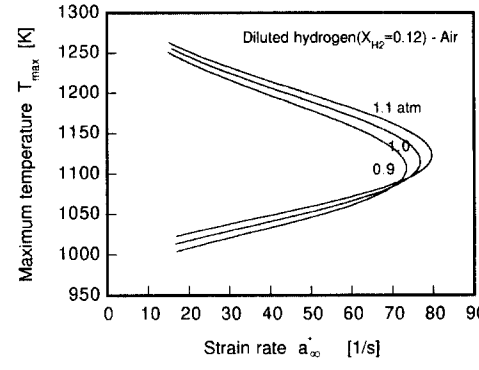

Fig. 1 Typical upper and middle branches of S-curve parameterized by the peak temperature T_{max} and strain rate (extinction curves)

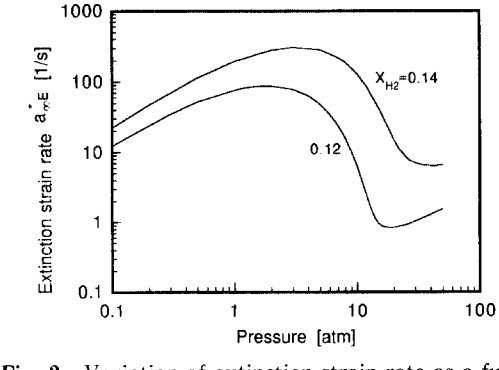

Fig. 2 Variation of extinction strain rate as a function of pressure adopting detailed chemistry with/without the fall-off reactions

서 Soret 효과를 포함시킬 경우, 이를 무시한 경우에 비해 소염 스트레인율이 약 2~4배 정도 증가하였다. Fig. 2에서 보듯이 수소가 덜 희석된 경우(14%-H_2) 소염 스트레인율의 극대점과 극소점이 고압쪽으로 옮겨지지만 전체적으로 압력에 대한 의존성은 유지되었다.

압력에 따라 소염 스트레인율이 증가하다가 약 1.5 atm부터 감소하는 현상은 연쇄 분지 반응율과 재결합 반응율의 크기를 비교함으로써 설명할 수 있다. 저압에서는 three-body 반응들에 비해 two-body 반응들의 반응율이 더 크므로 전체 화학 반응은 two-body 반응에 의해 지배된다. 압력이 상승할 수록 two-body 반응들의 반응율이 증가하여 결과적으로 연쇄 분지 반응율이 상승하므로, 소염이 발생하려면 스트레인율이 더 증가하여야 한다.

무차원화된 지배 방정식 (3)~(6), (9)로부터 비교적 규준화된 화염 구조해를 얻을 수 있다. 식 (5)의 무차원화된 화학종 방정식은, 압력과 스트레인율에 대해 명시적인 의존성(explicit dependence)이 없기 때문에, 어느 조건에서든지 일정한 ω_j에서 소염이 발생한다고 볼수 있으므로 $a_\infty^* \rho_\infty^* \sim \omega_j^*$의 관계식을 얻을 수 있다. 이로부터 주어진 연료/산화제 조합에 대한 총체 반응 차수를 n이라 하면, $a_\infty^* \sim p^{*n-1}$의 관계를 얻는다. 계산 결과로부터 약 1.5 atm까지는 압력에 따라 선형 관계를 유지하므로 기존의 결과[21]와 마찬가지로 저압에서 $n \approx 2$임을 알수 있다.

Three-body 반응들은 압력 상승에 따라 two-body 반응에 비하여 반응율의 증가가 빠르므로 압력이 어느 이상 증가하면 재결합 반응이 전체 화학 반응 특성을 지배하게 된다. 따라서 $a_{\infty E}^*$의 압력에 대한 의존성이 변한다. Fig. 3에 압력에 따른 소염점에서의 최대 온도 T_{max}와 교차 온도(crossover temperature) T_c를 나타내었다. T_c는 대표적인 연쇄 분지 반응인 $H+O_2 \rightarrow OH+O$(1f)와 대표적인 재결합 반응인 $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$(8f)의 반응율이 서로 같아지는 온도로 정의되었다. 여기서, 괄호안의 숫자는 반응단계를, f는 정반응을 나타낸다. 압력이 증가할수록 T_{max}와 T_c가 상승하나 차이가 점점 줄어들다가 12%-H2 화염의 경우에는 약 1.3 atm 이상에서, 14%-H2 화염의 경우에는 약 3 atm에서 T_c가 T_{max} 보다 더 커지게 된다. 이러한 사실은 어느 이상의 압력에서는 전 반응 지역에 걸쳐 재결합 반응이 우세해짐을 의미한다. 따라서 생성된 H-라디칼이 급속히 소모되어 소염점에서의 H 농도는 압력 상승에 따라 낮아지며, 반대로 HO_2와 H_2O_2 농도는 증가한다. 이러한 화학 반응 특성의 변화로 어느 압력 이상에서는 $a_{\infty E}^*$가 압력에 반비례하는 의존성을 보인다.

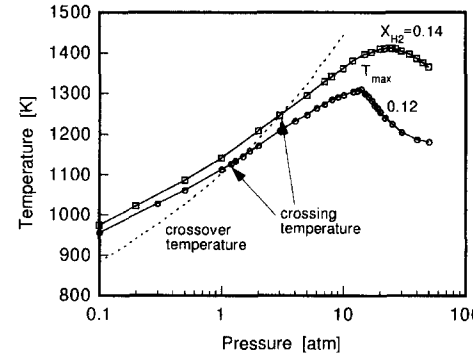

Fig. 3 Variations of T_{max} and the crossover temperature T_c as a function of pressure with detailed chemistry

HO_2와 H_2O_2가 관련되는 반응 중 15, 16번의 반응율을 살펴보면, 저압에서는 이러한 반응들의 정반응이 역반응율보다 커서 각각 HO_2와 H_2O_2를 형성시키는 역할을 하지만, 12%-H_2 화염의 경우에 약 20~30 atm 이상의 고압에서는 역반응율이 우세하여 OH와 H가 이 반응들을 통해 형성된다. 라디칼 형성에서 뿐만 아니라 HO_2, H_2O_2의 형성/소멸에 관계되는 반응들은 압력이 상승할수록 열방출에 점점 큰 영향을 미친다. 즉 8번 반응에 의해 형성된 HO_2는 15, 16번 반응을 통해 다시 연쇄 분지 반응을 촉진시키는 역할을 하고 열방출에 기여함으로써 고압에서의 화학 반응 특성은 또다시 변화하게 된다. 소염점에서의 H-라디칼 생성율의 최대값은, Fig. 2에 나타낸 소염 스트레인율의 압력에 대한 의존성과 비슷한 의존성을 보인다. 즉 저압에서, H 생성율의 최대값은 압력에 비례하여 증가하다가 어느 이상의 압력에서는 감소하며 고압에서 다시 증가한다. 이는 고압에서 HO_2와 H_2O_2가 H를 재생성함을 보여주는 증거로써 8번 반응은 재결합 반응으로의 역할뿐만 아니라 재연쇄 분지 반응의 매개 반응의 역할을 하게 된다.

위에서 언급하였듯이 1.5 atm 이하와 20 atm 이상의 압력 범위에서 화학 반응 특성 및 화염에 미치는 압력의 영향은 비슷하나, Fig. 3에서 보듯이 20 atm 이상의 압력 범위에서는 T_{max}가 압력이 증

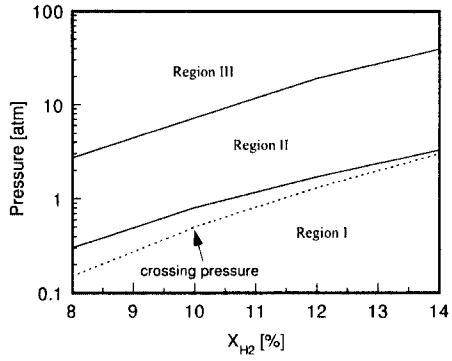

Fig. 4 Pressures delimiting each region and crossing pressures as a function of hydrogen concentration

가할수록 감소한다. 이 영역에서는 폭발 한계(explosion limit) 곡선의 세 번째 한계(third limit)에서와 같은 경향성을 보인다. 이 영역에서는 낮은 활성화 에너지를 갖는 연쇄 분지 반응에 의한 H, O, OH 라디칼의 생성율이, 높은 활성화 에너지를 갖는 반응들을 통한 라디칼의 생성율보다 여전히 절대적인 크기는 작지만, 전체 라디칼 순생성율(net production rate)이 매우 작기 때문에, 낮은 활성화 에너지를 갖는 연쇄 분지 반응이 화염 유지에 지배적인 영향을 끼치므로 저온 화염이 유지된다.

위와 같은 분석을 바탕으로 압력을 인자로 하여 저압에서부터 압력 증가시 소염 스트레인율이 증가하는 압력 범위를 영역 Ⅰ, 소염 스트레인율이 감소하는 경향성이 유지되는 압력 범위를 영역 Ⅱ, 압력에 따라 소염 스트레인율이 다시 증가하는 압력 범위를 영역 Ⅲ으로 분류하였다. 압력에 대한 소염 스트레인율의 의존성은, 수소 화염에서는 어느 조건에서나 Fig. 2에서와 같이 나타나므로 위와 같은 화염의 분류는 일반적인 것이며 단지 계산 조건 — 희석 정도, 경계 온도 — 에 따라 영역을 구분짓는 압력만이 달라진다. Fig. 4에 여러 수소 농도에 대하여 각 영역을 구분짓는 압력 및 T_c가 T_{max}보다 더 커지는 압력(crossing pressure)을 나타내었다. 수소 농도가 높아질수록 화염 온도가 높아져, 연쇄 분지 반응이 지배적인 압력 범위가 더 고압까지 확대되기 때문에, 영역을 구분짓는 압력이 증가한다.

4.2 축소 화학 반응을 이용한 계산

압력에 따른 화학 반응 특성 변화로 인해 각 영역에서의 지배적인 화학 반응 단계가 달라지게 된다. 각 영역에 대하여 소염 근처에서의 대표적인 라디칼 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 영역 Ⅰ에서의 계산 결과는 전형적인 저압 화염 구조를 보이며 압력이 증가할수록 H, O, OH의 몰분율은 감소하는 반면 HO_2와 $H2O_2$의 몰분율은 증가하여 영역 Ⅲ에서는 H, O, OH의 몰분율의 크기가 HO_2와 H_2O_2에 비해 무시할 수 있을 정도로 작다.

축소 메커니즘을 사용하여 구한 소염 스트레인율을 압력의 함수로 Fig. 6에 나타내었다. 기존의 4-단계 (HO_2, H_2O_2의 정상 상태)와 2-단계(O, OH, HO_2, H_2O_2) 및 새로이 유도된 3-단계(O, OH, H_2O_2) 축소 메커니즘을 이용한 계산 결과는 모두 상세 메커니즘을 이용한 계산 결과와 잘 일치하였다. 그림에 나타내지 않았으나, 새로이 유도된 4-단계(O, OH) 축소 메커니즘을 이용한 계산 결과는 3-단계(O, OH, H_2O_2) 축소 메커니즘을 이용한 결과와 거의 같았다. 수소의 점화 과정에 대한 해석[20]은, 첫 번째 한계(first limit)에서는 O, OH, H_2O_2에 대한 정상 상태 가정으로 유도된 3-단계 메커니즘을 제안하였으며, 세 번째 한계에서는 H, O, OH, HO_2에 대한 정상 상태 가정으로 유도된 2-단계 메커니즘을 제안하였다. 이는 점화 과정에 있어서 저압 영역에서 H와 HO_2 라디칼의 역할과 고압에서 H_2O_2 라디칼의 역할이 중요함을 암시하는 것이다. 그러나, 점화 과정과는 달리, 존재하는 화염에 대한 소염 계산에 있어서는, 4.1절에서 설명한 바와 같이 화학 반응 특성에 있어 H-라디칼의 영향이 가장 크기 때문에 기존의 2-단계 메커니즘으로도 영역 Ⅱ, Ⅲ의 고압까지 소염 스트레인율의 압력에 대한 의존성을 정량적으로 비교적 정확히 예측할 수 있었다. 기존의 4-단계 메커니즘과 새로이 유도된 3-단계 메커니즘은 기존의 2-단계 메커니즘에 비하여 더 정확히 소염 스트레인율을 예측하였으나, 2-단계 메커니즘으로도 충분히 정확한 스트레인율을 예측할 수 있으므로, 별로 큰 개선은 없었다. 그러나 계산 결과로부터, 저압에서는 기존의 4-단계 메카니즘이 새로이 유도된 3-단계 메커니즘보다 더 정확히 소염 스트레인율을 예측하며, 약 7 atm 이상부터는 3-단계 메커즘이 더 정확히 소염 스트레인율을 예측하였다. 따라서 고압에서는 HO_2 보다 O와 OH에 대하여 정상상태

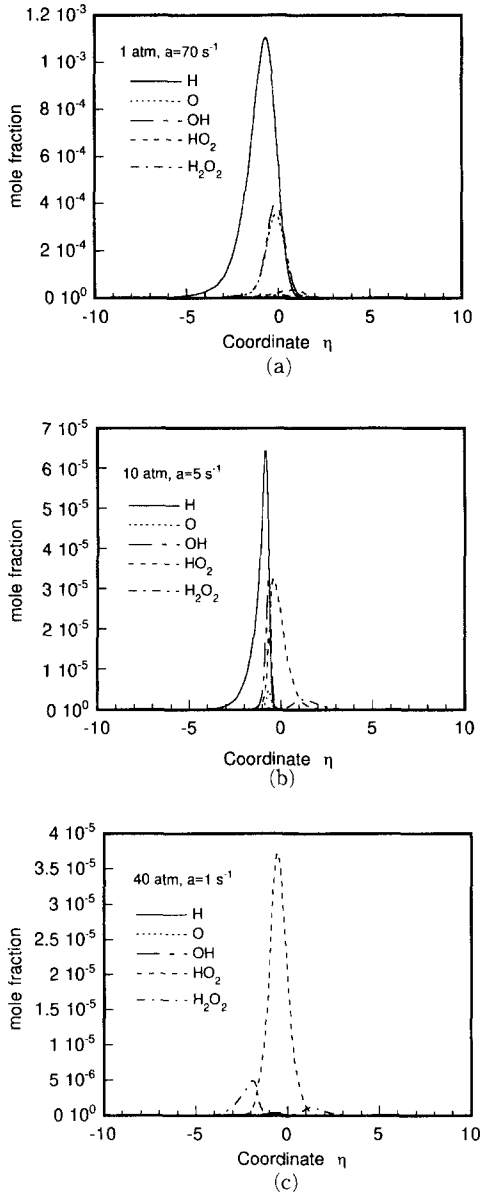

Fig. 5 Mole fraction profiles for H, O, OH, HO_2 and H_2O_2 in region Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ

가정을 적용하는 것이 적절하다. H는 고압으로 갈수록 HO_2와 H_2O_2에 비해 점점 더 소량으로 존재하지만 H에 정상 상태 가정을 도입하여 얻은 축소 메커니즘으로는 수렴된 화염 구조 해를 구할 수 없었다. 이로부터 소염 예측에 있어서는 압력에 무관하게 H-라디칼의 역할이 가장 중요하며, 압력이 증가할수록 H와 더불어, H를 재생성하는 HO_2의 역할도 소염 한계 예측에 있어서 중요해짐을 알 수

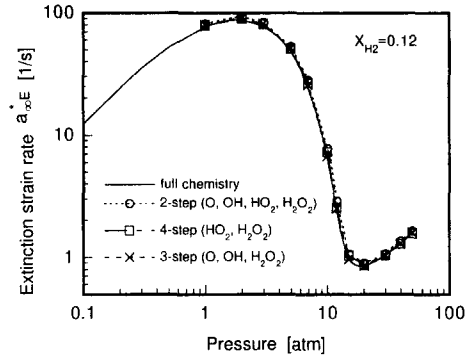

Fig. 6 Variation of extinction starin rate as a function of pressure with detailed chemistry and reduced chemistry

있다.

4.3 화염의 음향파 응답 특성 예측

음향 불안정(acoustic instability)은 압력 요동과 연소 과정과의 상호 작용으로 인하여 연소실의 압력 진폭이 증폭되는 현상[4,22]으로써 Rayleigh 기준[23]을 이용하여 불안정성을 판정할 수 있다. 즉 압력파가 요동하는 동안 압력 요동과 동상(in-phase)으로 열이 방출된다면 압력 요동이 증폭되고, 반대로 이상(out-of-phase)으로 열이 방출되면 압력 요동이 감쇠된다. 즉 음향파가, 화염이 존재하는 유동장에 부가하는 압력 요동에 대한 화염의 응답을 조사함으로써 음향 연소 불안정을 예측할 수 있다. 총체 일단계 비가역 반응을 채택하여 활성화 에너지 접합 점근법(activation energy asymptotics)을 수행한 기존의 연구 결과, 소염 근처 화염의 응답은 압력파를 증폭시키는 데 큰 기여를 하며 유한 화학 반응 효과가 전체 응답 특성을 지배한다는 것이 규명되었다.[5~7] 소염 근처의 화염에서, 특성 화학 반응 시간(약 10^{-5}~10^{-6} s)이 음향파의 특성 시간(약 10^{-3}~10^{-4} s)보다 짧으므로 응답 지연이 나타나지 않아, 압력 변동의 어느 순간에서의 화염 구조는 그 순간의 압력에 해당하는 정상 상태 화염 구조와 거의 유사하다. 이처럼 소염 근처 화염이 음향파 증폭에서 큰 역할을 하며, 이 조건에서의 정상 상태 화염 구조는 음향파에 대한 화염의 응답 특성을 그대로 반영하므로[8] 앞절에서 분석한 화염 구조 및 소염 특성을 바탕으로 하여 화염의 응답 특성을 예측하는 것이 가능하다.

이론 해석[5~7]에서는 소염 근처 화염의 응답에

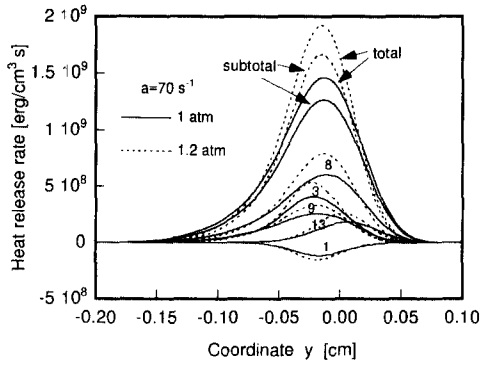

Fig. 7 Profiles of heat realease rates for reaction steps 1, 3, 8, 9, 13 and subtotal/total heat release rate with a= 70 s^{-1} at 1 atm and 1.2 atm

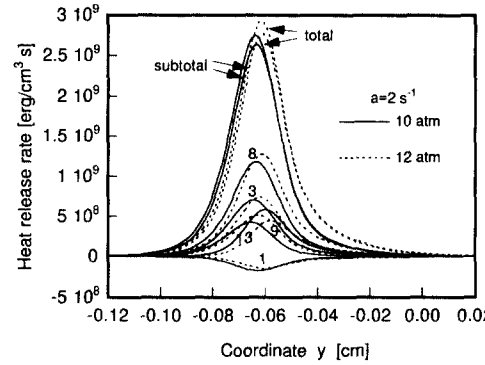

Fig. 8 Profiles of heat realease rates for reaction steps 1, 3, 8, 9, 13 and subtotal/total heat release rate with a= 2 s^{-1} at 10 atm and 12 atm.

있어서, 압력 요동에 기인한 반응면의 요동에 의해 야기된 열방출율이 전체 열방출율을 지배하며, 이로인해 음향파를 크게 증폭시키는 화염 응답을 예측하였다. 즉 소염 근처에서의 유한 화학 반응 효과가 화염의 응답 특성을 지배한다고 하였다. 일단계 총체 반응을 채택하는 경우, 열방출율 역시 Arrhenius 형태로 나타난다. 그러나, 상세 화학 반응을 사용하면 각 반응 단계의 열방출율의 합이 전체 열방출율이 되므로 서로 다른 특성 화학 반응 시간을 갖는 각각의 반응 단계가 전체 열방출에 미치는 영향을 모두 고려하여야 한다. 계산 결과 수소 화염의 경우 주로 1번 연쇄 분지 반응에 의해 열이 흡수되고 3번, 9번, 13번의 two-body 반응과 8번 three-body 반응이 열방출을 좌우한다. 영역 Ⅲ에서는 이러한 반응외에 15b에 의한 흡열 반응과 14f에 의한 발열 반응도 열방출에 영향을 끼친다.

화염의 압력 응답을 조사하기 위해 Fig. 7에 스트레인율 70 s^{-1}에서, 1 atm과 1.2 atm에 대하여 1, 3, 8, 9, 13번 반응에 의한 열방출율, 이러한 다섯 가지 주된 반응 단계에 의한 열방출율의 합(subtotal) 및 전체 열방출율을 나타내었다. 압력의 증가로 인해 1번 반응에 의한 흡열량과 나머지 반응들에 의한 발열량이 모두 매우 크게 증가하고 전체 열방출율도 크게 증가함을 알 수 있다. 영역 Ⅰ에서는 압력 상승시 화염으로의 반응물 유입이 증가하고 연쇄 분지/재결합 반응율도 증대되며 화염 온도가 상승하므로, 화염 강도가 크게 강화되어 열방출율이 크게 증가하게 되는 것이다. 영역 Ⅲ에서도 영역 Ⅰ에서와 같은 경향을 보여 주는데, 이로부터 영역 Ⅰ, Ⅲ에서의 화염은, 압력 응답 결과 큰 음향파 증폭을 야기한다고 예측할 수 있다.

Fig. 8에는 스트레인율 2 s^{-1}에서, 10 atm과 12 atm에 대하여 Fig. 7에서와 같은 변수들을 나타내었다. 이 영역(영역 Ⅱ)에서는 압력 상승으로 인하여 최대 온도가 감소하며 현 계산 조건에서는 2 atm 상승에 의해 약 20 K 정도 최대 온도가 감소하였다. 이는 압력 상승으로 인하여 연쇄 분지 반응율이 재결합 반응율에 비해 상대적으로 감소하고, H, O, OH와 같은 라디칼의 생성율이 감소하여 화염 강도가 약화 — 화염으로 유입되는 반응물 중 반응을 종결하지 못한 채로 화염을 통하여 누출하는 반응물의 비율이 증가 — 되기 때문이다. 압력 증가로 인하여 13번 반응에 의한 열방출율은 감소하였으나, 온도 변화에 민감하지 않은 8, 9번 반응에 의한 열방출이, 넓은 지역에 걸쳐 증가하기 때문에 전체 열방출율은 증가하였다. 하지만 영역 Ⅰ에서와 같은 큰 열방출율 증대 현상은 나타나지 않았다. 압력 상승은 각 반응 단계의 반응율을 상승시키는 효과를 가지고 있기 때문에 열방출율 상승에 기여하지만, 한편 영역 Ⅱ에서는 화염 온도를 감소시켜 반응율을 감소시키는 효과도 가지고 있으므로, 종합적으로 볼 때 영역 Ⅰ에서처럼 열방출율이 크게 증가하지는 않았다. 압력 상승에 따른 최대 온도 감소량이 더 큰 경우에는, 공간 좌표계에서의 최대 열방출율 값은 감소하였으나, 마찬가지로 전체 열방출율은 약간 증가하였다. 열방출율은 최대 온도나 라디칼 농도와 같은 하나의 인자로 예

측될 수 없으며 상세 화학 반응을 통해서만 정확히 예측될수 있음을 알수 있다.

열방출율은 온도와 라디칼 농도 모두에 의존한다. 온도와 라디칼 생성율은 밀접하게 연관되어 있으므로 온도와 라디칼 농도는 서로 연계(couple)되어 있다. 소염 조건 근처에서 유한 화학 반응 효과에 의한 급격한 온도 증가/감소는 라디칼 생성율에 영향을 끼쳐 열방출율의 급격한 증가를 고앙/완화시키는 데 큰 기여를 한다. 그러나, 유한 화학반응 효과가 소염 조건 근처에서 크게 나타나기는 하지만 열방출은 온도 의존성이 약한 반응 단계에 의하여 지배되기 때문에 온도 증감이 열방출에 대하여 절대적인 영향을 갖고 있지는 않다. 일단계 총체 반응에 의한 AEA 해석은 온도와 반응물의 농도 분포 예측에는 적합하지만 온도 증감과 열방출율 증감이 서로 같이 변화하는 성질을 갖는다고 예측하므로써 열방출율을 제대로 예측하지 못한다. 즉 압력 범위에 따라 반응 차수(reaction order)를 조정하여 화염 온도, 반응물과 생성물 농도, 소염 스트레인율의 변화 경향을 맞추도록 할 수는 있으나, 이런 방식으로 열방출율까지 동시에 적절히 예측할 수는 없다.

이상의 계산 결과로부터 영역 Ⅰ, Ⅲ에서는 압력 상승이 온도 상승과 연쇄 분지/재결합 반응율을 모두 상승시켜 열방출율을 크게 증가시키므로 큰 음향파 증폭이 예측되며, 영역 Ⅱ에서는 압력 상승으로 인해 재결합 반응율은 상승하지만 연쇄 분지 반응율과 온도가 감소하여 그 상승 효과가 크게 나타나지 않아서 전체 열방출은 약간 증가하는데 그쳤다. 따라서 영역 Ⅱ에서는 음향파 증폭 현상이 두드러지게 나타나지 않는다고 예측할 수 있다.

5. 결 론

상세 및 축소 화학 반응 메커니즘을 이용하여 넓은 압력 범위에서 희석된 수소-공기 확산화염의 소염 특성을 연구하고 이에 관련된 기본 현상을 규명하였다. 또한 압력에 따라 화학 반응 특성이 변화하므로 압력에 따라 세 영역으로 화염을 분류한 후, 각 영역에서 기존의 축소 메커니즘과 새로이 제안한 축소 메커니즘의 유효성을 검토하였다. 이러한 화학 반응 특성에 따른 소염 특성에 기초하여 각 영역에서의 소염 조건 근처 화염의 음향파 응답 특성을 예측하였다.

연쇄 분지 반응이 지배적인 저압 영역에서는 압력 증가에 따라 소염 스트레율이 증가하였으며, 일정 스트레인율에서의 압력 증가가 온도와 연쇄 분지/재결합 반응율을 모두 크게 상승시켜 열방출율이 크게 증가하므로써 큰 음향파 증폭이 예측되었다. 고압 영역에서는 재결합 반응이 다시 재연쇄 분지 반응으로 이어지는 화학 반응 특성 때문에 영역 Ⅰ과 유사한 현상이 예측되었다. 재결합 반응이 지배적인, 중간 압력 범위에서는 압력 상승에 따라 소염 스트레인율이 감소하였으며, 일정 스트레인율에서의 압력 증가는 온도를 감소시켜 연쇄 분지 반응을 억제하였으나 열방출율은 약간 증가하여 약한 음향파 증폭이 예측되었다. 압력 범위에 따른 화학 반응의 복잡한 거동 때문에 음향파 응답 특성은 상세 화학 반응이나 적절한 축소 메커니즘을 채택한 해석을 통해서만 제대로 예측될 수 있으며, 일단계 총체 반응을 채택한 해석은 잘못된 결과를 야기할 수 있음을 알았다.

후 기

본 연구는 서울대학교 터보 · 동력기계연구센타의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

(1) Balakrishnan, G., Treviño, C. and Mauss, F., 1992, "The Asymptotic Structure of Hydrogen-Air Diffusion Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 91, pp. 246~256.

(2) Ju, Y., and Niioka, T., 1995, "Ignition Simulation of Methane/Hydrogen Mixtures in a Supersonic Mixing Layer," *Combustion and Flame*, Vol. 102, pp. 462~470.

(3) Ju, Y. and Niioka, T., 1994, "Reduced Kinetic Mechanism of Ignition for Nonpremixed Hydrogen/Air in a Supersonic Mixing Layer," *Combustion and Flame*, Vol. 99, pp. 240~246.

(4) McManus, K. R., Poinsot, T., and Candel, S. M., 1993, "A Review of Active Control of Combustion Instabilities," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 19, pp. 1-29.

(5) Kim, J. S. and Williams, F. A., 1994, "Contribution of Strained Diffusion Flames to Acoustic

Pressure Response," *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 279~299.

(6) Im, H. G., Law, C. K., Kim, J. S. and Williams, F. A., 1995, "Response of Counterflow Diffusion Flames to Oscillating Strain Rates," *Combustion and Flame*, Vol. 100, pp. 21~30.

(7) Sohn, C. H., Chung, S. H., Kim, J. S. and Williams, F. A., 1996, "Acoustic Response of Droplet Flames to Pressure Oscillations," *AIAA Journal*, Vol. 34, pp. 1847~1854.

(8) Kim, H. J., Sohn, C. H., Chung, S. H. and Kim, J. S., 1997, "Nonlinear Acoustic-Pressure Response of Oxygen Droplet Flames Burning in Gaseous Hydrogen," *submitted to AIAA Journal*.

(9) Sohn, C. H., Chung, S. H., Lee, S. R. and Kim, J. S., 1997, "Structure and Acoustic- Pressure Response of Hydrogen-Oxygen Diffusion Flames at High Pressure," *submitted to Combustion and Flame*.

(10) Lee, S. R. and Chung, S. H., 1994, "On the Structure of Hydrogen Diffusion Flames with Reduced Kinetic Mechanisms," *Combustion Science and Technology*, Vol. 96, pp. 247~277.

(11) Papas, P., Glassman, I. and Law, C. K., 1994, "Effects of Pressure and Dilution on the Extinction of Counterflow Nonpremixed Hydrogen-Air Flames," *Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1333~1339.

(12) Smooke, M. D., Puri, I. K. and Seshadri, K., 1986, "A Comparison Between Numerical Calculations and Experimental Measurements of the Structure of a Counterflow Diffusion Flame Buring Diluted Methane in Diluted Air," *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1783~1792.

(13) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polig, B. E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.

(14) 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 National Laboratories Report, SAND89-8009*.

(15) Kee, R. J., Warnatz, J. and Miller, J. A., 1983, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients," *Sandia National Laboratories Report, SAND83-8209*.

(16) Maas, U. and Warnatz, J., 1988, "Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures," *Combustion and Flame*, Vol. 74, pp. 53~69.

(17) Gutheil, E. and Williams, F. A., 1990, "A Numerical and Asymptotic Investigation of Structures of Hydrogen-Air Diffusion Flames at Pressures and Temperatures of High-Speed Combustion," *Twenty-third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 513~521.

(18) Balakrishnan, G., Smooke, M. D. and Williams, F. A., 1995, "A Numerical Investigation of Extinction and Ignition Limits in Laminar Nonpremixed Counterflowing Hydrogen-Air Streams for Both Elementary and Reduced Chemistry," *Combustion and Flame*, Vol. 102, pp. 329~340.

(19) Gutheil, E., Balakrishnan, G. and Williams, F. A., 1993, in *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems* (N. Peters and B. Rogg, eds.), Vol. 15 of Lecture Notes in Physics, Springer-Verlag, pp. 177~195.

(20) Lee, S. R. and Law, C. K., 1994, "Asymptotic Analysis of Ignition in Nonpremixed Counterflowing Hydrogen versus Heated Air," *Combustion Science and Technology*, Vol. 97, pp. 377~389.

(21) Egolfopoulos, F. N. and Law, C. K., 1990, "Chain Mechanisms in the Overall Reaction Orders in Laminar Flame Propagation," *Combustion and Flame*, Vol. 80, pp. 7~16.

(22) Yang, V. and Anderson, W. E. (eds.), 1995, *Liquid Rocket Engine Combustion Instability*, Vol. 169, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Washington DC.

(23) Rayleigh, J. W. S., 1945, *The Theory of Sound*, Vol. 2, Dover, New York, pp. 226~235.