〈논 문〉 SAE NO. 98370087

천연가스 예혼합화염의 연소특성 및 축소반응메커니즘에 관한 연구

Studies on Combustion Characteristics and Reduced Kinetic Mechanisms of Natural Gas Premixed Flames

이 수 룡*, 김 홍 집**, 정 석 호***
S. R. Lee, H. J. Kim, S. H. Chung

ABSTRACT

Combustion characteristics of natural gas premixed flames is studied experimently and numerically by adopting a counterflow as a flamelet model in turbulent flames. Flame speeds are measured by employing LDV, and the results show that flame speed increases linearly with strain rate, which agrees well with numerical results. Parametric dependences of extinction strain rates are studied numerically with detailed kinetic mechanism to show that the addition of ethane to a methane premixed flame makes the flame more resistant to strain rate. The effect of pressure on the extinction strain rate is that the extinction strain rate increases up to 10 atm and then decreases, which is explained by competition of chain branching $H+O_2=OH+O$ and recombination reaction $H+O_2+M=HO_2+M$. Detailed mechanism having seventy-four step is systematically reduced to a nine-step and a five-step mechanisms while five-step thermal NO_x chemistry is reduced to two-step. Comparison between the results of the detailed and the reduced mechanisms demonstrates that the reduced mechanism successfully describes the essential features of natural gas premixed flames including extinction strain rate and NO_x production.

주요기술용어 : Natural Gas(천연 가스), Premixed Flame(예혼합화염), Strain Rate(스트레인율), Extinction(소염), Flame Speed(화염전파속도) Reduced Kinetic Mechanism(축소반응 메커니즘)

기 호 설 명

a : 속도구배 혹은 스트레인 률
C_P : 혼합기의 평균 정압비열

* 정회원, 서울산업대학교 자동차공학과
** 서울대학교 대학원 기계공학과
*** 정회원, 서울대학교 기계공학과

C_{Pk} : k-화학종의 정압비열
f : 유선함수
h_k : k-화학종의 총엔탈피
p : 압력
R : 일반기체상수
S_L^o : 일차원 층류 화염전파속도
T : 온도
u : 반경방향 속도
V : 축방향 질량유속
V_{ky} : k-화학종의 y 방향 확산속도
v : 축방향 속도
x : 반경방향 좌표
Y_k : k-화학종의 질량분율
y : 축방향 좌표
W : 평균분자량
W_k : k-화학종의 분자량

그리스문자

λ : 열전도계수
μ : 점성계수
ρ : 밀도
ω : 화학반응률

하첨자

k : 화학종
y : 축방향
∞ : 혼합기측 경계
I, II, III, IV, V, VI, VII, IX, X, XI : 축소반응메커니즘의 반응단계
N1, N2, N3, N4, N5 : 질소반응단계

1. 서 론

천연가스는 자연상태에서 매장량이 풍부하여 공급이 용이하기 때문에 가솔린에 비하여 경제적일 뿐만 아니라, 유해 배기가스가 적게 배출되기 때문에 청정 연소가 가능하다는 장점이 있어 내연 기관의 대체 연료로 유망하다. 그러나 천연가스는 화염 전파 속도, 점화에너지 및 소염 조건 등 연소 특성이 가솔린 및 경유 등 기존의 연료와 상이하다. 즉, 천연가스는 가솔린에 비하여 자발화 온도가 높아서 노킹이 잘 일어나지 않기 때문에 엔진의 압축비를 높여 출력 및 효율을 높일 수 있으나, 화염 전파 속도가 가솔린에 비하여 낮기 때문에 EGR(exhaust gas recirculation)을 이용하는 경우나 희박 연소시에는 연소의 불안정성이 문제가 된다. 또한 천연가스의 조성은 생산지에 따라 큰 편차를 보이고 있으며, 이 중에서 이론 당량비의 차이는 공기 과잉률에 따라 삼원촉매의 정화 효율 특성이 민감하게 변하여 유해 배기가스가 많이 생성될 수 있다. 따라서 천연가스를 이용하는 내연 기관의 성능의 예측 및 개선을 위해서는 천연가스의 연소 특성에 대한 연구가 선행되어야 한다.

대부분의 내연 기관 연소실내 화염은 난류 화염이며, 이러한 난류 화염은 층류 화염보다 매우 빠른 화염 전파 속도를 가진다. 난류 화염은 난류 에디의 특성 길이와 관련하여, 최소 에디의 특성 길이인 Kolmogorov 스케일이 화염의 두께보다 클 경우 화염이 국부적으로 층류 화염의 형태를 띠게 되며, 연소실내의 난류 화염은 이러한 영역에 있는 것으로 알려져 있다.[1] 따라서 연소실내 난류 화염은 국부적인 층류소화염(laminar flamelet)들의 집합체로서 가정할 수 있으며,[2] 난류 연소의 모델링을 위해서는 먼저 층류 화염의 연소 특성을 파악하여야 한다.

일반적으로 연소 해석에서는 복잡한 화학 반응을 일단계 총체반응(one-step overall reaction)으로 가정하여 화염의 제반 특성에 관한 연구가 수행되어 왔다. 이러한 일단계 총체반응을 이용하면 혼합기의 유동 현상과 화학반응간의 상호 작용에 대하여 정성적인 화염의 특성만 예측할 수 있다. 그러나, 최근 배기가스 기준이 점점 강화됨에 따라 실제 화염의 정량적인 특성이 매우 중요하게 되어 기본 화학 반응단계(elementary reaction step)로 구성된 상세 반응메커니즘(detailed reaction mechanism)을 고려한 화염해석이 요구된다.

최근 탄화수소계 화염에 대하여 상세 반응메커니즘을 고려한 화염의 구조해석에 관하여 수치해석적 연구가 활발히 진행중이다.[3,4] 이와 더불

어 복잡한 상세 반응메커니즘을 적절한 가정, 즉 화학종의 정상 상태 및 반응단계의 부분 평형의 가정을 통하여 몇 개의 간단한 반응 단계로 축소함으로써, 유체의 유동과 화학 반응간의 상호작용을 적절하게 고려하려는 축소 반응메커니즘(reduced reaction mechanism) 개발에 대한 연구가 병행되고 있다.[5~7] Peters[5]는 메탄 화염에 대해 정상 상태 및 부분 평형상태를 가정하여 4-단계 축소 화학 반응메커니즘을 유도하고 화염 전파 속도를 수치적으로 해석하여 실험값과 잘 일치함을 보여주었다. Chung등[6]은 메탄/에탄 확산화염에 대해 여러 가지 축소 메커니즘을 개발하고 화염의 소화 및 NO_x 형성에 관해 연구하였다.

본 연구에서는 천연가스의 정량적인 연소 특성을 예측하기 위하여 축대칭 대향류 유동장에서의 예혼합화염의 특성을 연구하였다. LDV를 이용하여 스트레인율에 따른 화염 전파 속도를 측정하고 기본 반응단계로 구성된 상세 반응메커니즘을 이용하여 계산된 결과와 비교하였다. 상세 반응메커니즘을 이용하여 여러 가지 인자에 대한 소염 특성을 수치적으로 연구하였다. 또한 9-단계 및 5-단계 축소 반응메커니즘을 제시하고 상세 반응메커니즘의 결과와 비교하여 그 타당성을 규명하였다.

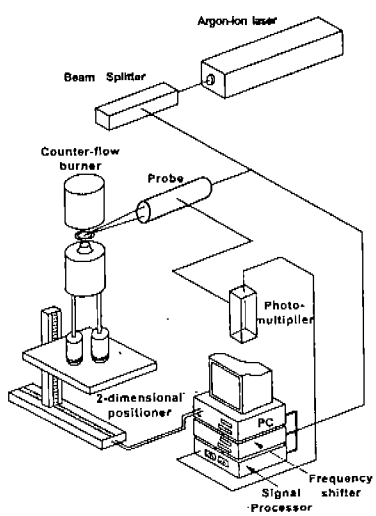

Fig.1 Schematic diagram of LDV setup

2. 실 험

2.1 실험 장치

실험 장치는 크게 대향류 버너 시스템(counterflow burner system)과 예혼합기 공급 장치, 속도 측정 장치로 구성되어 있으며 그 개략도는 Fig.1에 도시하였다. 대향류 버너 시스템은 노즐출구에서 균일한 유동장을 형성한다. 단면적의 비가 320 : 1인 수축 노즐(ϕ=7.1mm) 주위에는 동축의 노즐(ϕ=11mm)을 장치하여 질소를 불어주어 외부 공기의 영향을 차단하고, 과열을 방지하기 위하여 노즐 주위에 water jacket을 두었다. 각 노즐로부터 공기와 연료를 섞어 예혼합 기체를 공급하여 화염을 형성하였고, 유동장의 영향을 파악하기 위하여 각각 습-테스트 가스 미터(wet-test gas meter)와 버블미터(soap film burette)로 교정된 로타미터를 이용하여 유량을 조절하여 노즐 출구의 속도를 변화시켰다. 천연가스는 자연상태에서 직접 얻을 수 있는 연료이므로 생산지에 따라 성분이 다르기 때문에, 본 연구에서는 인도네시아 산을 연구 대상으로 선정하였으며 상세한 조성비[8]를 Table 1에 나타내었다. 노즐 출구의 속도를 변화시킴에 따라 버너에 형성된 예혼합 화염은 유동장내에 유동 속도와 화염 전파 속도가 같은 위치에 존재하며, 노즐 출구 속도가 매우 커지면 반응 속도보다 유동 속도가 커져 예혼합화염은 더 이상 견디지 못하고 소화된다. 따라서 본 연구에서는 노즐 출구 속도, 즉 유동 속도의 변화에 따른 화염 전파 속도를 살펴보고자 하였다.

화염 전파 속도를 측정하기 위하여 속도 측정에 있어 비접촉식 계측 방법으로 널리 사용되고 있는 LDV시스템을 이용하였다. LDV는 Mie 산란을 이용한 광학적 측정 방법으로 유동장에 교란을 주지 않고 속도를 측정할 수 있는 이점이 있어 속도 측정에 널리 이용되고 있다. 본 연구에서 사용할 LDV 시스템은 후방 산란(backward scattering) 방식의 4-beam, 2-component이며, 최대 출력 4W의 Ar-Ion 레이저, 색분리기, 주파수변조기, optical probe, 광증폭관, 신호처리기, 오실로스코프, 데이터 처리용 컴퓨

터와 산란 입자 공급기(particle seeder) 등으로 구성되어 있다. LDV 측정을 위해 양쪽 유동 모두에 산란 입자(scattering particle)가 섞여 들어가도록 groove형의 입자 공급 장치를 사용하였으며, 이는 회전 날개로 입자를 부유시켜 입자가 유동을 타고 따라가도록 되어 있다. 입자는 직경 0.3μm의 산화 알루미늄(Buehler, micro-polish II)을 사용하였다. 레이저에서 나온 빔은 색분리기로 들어가서 514.5nm(녹색)와 488.0nm (청색) 두 가지 빔으로 분리되고 측정 체적을 형성하기 위하여 두 빛을 각각 두 줄기로 분리한다. 색분리기에서 나온 빔 중 한쪽은 속도의 방향을 결정하기 위해 주파수 변조기를 통과하여 1MHz 만큼 변조되어 fiberoptic probe를 거쳐 화염내의 측정위치까지 가로 1.3mm, 세로 0.15mm의 타원 형태의 측정 체적을 형성한다. 산란입자가 측정체적을 지나면서 산란광을 내게 되는데 이 중 후방 산란광만 모아서 광증폭관으로 보내고 광증폭관에서 전기 신호로 변환된 후 신호처리기에서 처리하였다. 위의 실험 장치를 이용하여 압축천연가스에 대해 유동장의 영향으로 표시되는 속도 구배인 스트레인율에 따른 연소 특성 즉 화염 전파 속도를 연구하고 이를 해석적 연구에 의한 결과와 비교하였다.

2.2 실험결과

화염 전파 속도를 결정하기 위하여 다양한 유동 상황에서 여러 가지 연료에 대하여 많은 기존의 연구가 수행되어 왔다. 그 중에서 대향류 유동장은 노즐로 유동장이 형성되고 대칭성을 가지기 때문에 상류와 하류로의 열손실을 최소화할 수 있어 화염 전파 속도를 평가하는데 있어서 매우 널리 이용되어 왔다. 대향류 화염에서의 화염 전파 속도를 결정하는 방법으로, 화염 후류에서의 최대 속도를 갖는 지점과 최소 속도를 갖는 지점, 그리고 상류 온도보다 1% 상승한 지점을 이용하는 방법 등이 거론되어 왔다.[9] 이 중 널리 쓰이는 것은 화염 전면의 최소 속도 지점에서의 속도를 화염 전파 속도로 결정하는 방법으로, 이를 이용하여 Zhu 등[10]은 당량비, 압력 그리고 다양한 불활성 기체의 조성과 화염 온도에 따른 화염의 전파 속도를 실험과 수치 해석을 통하여 결정하였다.

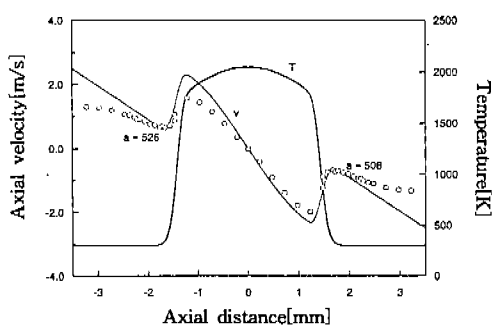

Fig.2 Comparison of axial velocity profiles along centerline and temperature profile of numerical analysis

Fig.2은 스트레인율 530s^{-1}인 유동 조건에서의, 중심축에 따른 속도 분포를 도시한 것이다.

여기에서 스트레인율 a는 속도구배로서 dv/dx로 정의되며 경계층외부에서 자유유동이 포텐셜 유동이면 반경방향 및 축방향 속도는 각각 $u_\infty = ax$와 $v_\infty = -2ax$가 된다. 미반응 지역의 속도는 정체점을 향하여 선형적으로 감소하고 있으며 화염 지역의 열방출에 의한 부피 팽창으로 극대치(또는 극소치)를 가지는 것을 알 수 있다. 극대치(또는 극소치)를 지난 유동은 곧 다시 선형적으로 속도 0으로 감속된다. 실험결과와 수치해석의 결과를 서로 비교하였는데 화염 상류 지역에서 실험의 경우 상류로 갈수록 속도 구배가 감소하지만 수치 해석의 경우 속도 구배가 선형적이다. 이는 수치 해석에서는 외부 유동을 포텐셜 유동으로 가정하였으나 실제 실험에서는 외부 유동장이 포텐셜 유동과 플러그 유동의 중간형태를 띠고 있기 때문이다. 따라서 경계층외부의 유동장이 서로 상이하므로 수치해석의 결과와 실험을 정확하게 서로 비교할 수는 없지만, 실제 화염에 직접 영향을 주는 속도구배는 화염전면의 스트레인율이므로 본 연구에서는 실험에서의 스트레인율을 화염전면의 속도구배로 정의하여 수치해석의 결과와 비교하였다. 최소 속도지점으로부터 알 수 있는 화염위치는 실험과 수치해석의 결과와 잘 일치하고 있으며 화염전파속도는 실험의 경우 52.7cm/s이며 수치해석의 경우 65.5cm/s로서 조

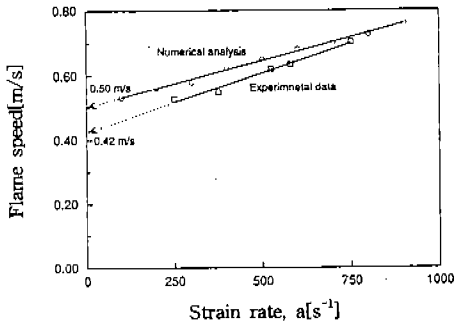

Fig.3 Comparison of laminar flame speed as a function of strain rate

금 차이를 보인다. 이는 수치해석에서 고려한 외부유동장과 실험에서의 외부유동장간의 불일치, 수치해석에서 천연가스의 조성을 발열량을 기준으로하여 2 성분 혼합물로 근사함에 의한 오차(3.3절에 설명) 및 실험에서의 오차 등에 의한 것으로 생각된다.

Fig.3에 스트레인율에 따른 화염 전파 속도를 도시하였는데, 스트레인율이 증가함에 따라 화염전파 속도가 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 즉 연소실내부의 난류강도가 증가하면 층류소화염들의 스트레인율이 증가하여 화염전파속도가 커져서 연소속도가 향상된다. 실제 천연가스의 경우 가솔린에 비해 화염전파속도가 낮기 때문에 EGR을 이용하는 경우나 희박연소시에는 연소불안정성이 문제가 된다. 이를 극복하기 위하여 실린더내로 유입되는 혼합기를 스월이나 텀블에 의해 난류강도를 높여 화염전파속도를 높여줌으로써 연소율을 향상시킬 수 있다. 그러나 스트레인율이 지나치게 높으면 국소적으로 화염이 소염되어 연소불안정을 야기시키므로 적절하게 높여주어야 한다. 화염전파속도의 수치 해석 결과는 실험결과와 마찬가지로 스트레인율에 따라 선형적으로 증가하고 있으나 정량적인 값은 실험 결과가 약 20% 정도 낮게 예측하고 있다. 또한 스트레인에 따른 층류 화염전파속도를 선형적으로 곡선 맞춤함으로써 일차원 층류 화염전파속도(1-D laminar flame speed) S_L^O를 결정할 수 있다.[10] 수치 결과와 실험에 의한 S_L^O의 값은 각각 50cm/s과 42cm/s로 예측되었다. 이 값은 일반적으로 알려진 탄화수소계의 층류 화염전파 속도인 약 40cm/s과 비슷한 크기를 가진다. 최근의 연구[11,12]에 의하면 스트레인율이 0에 접근함에 화염 전파 속도는 선형적으로 감소하지 않고 아래로 굽어지는 비선형형태를 가진다고 보고되었다.

3. 수치 해석

3.1 지배방정식 및 경계조건

본 연구에서는 두 개의 대향류 동축 노즐에서 동일한 당량비를 갖는 예혼합기가 공급되어 두 개의 화염이 존재하는 축대칭 대향류 유동장을 모델로 하였다. 그러나 두 노즐에서는 모든 조건이 같으면 정체점을 중심으로 대칭이므로 대칭면에서 슬립이 있는 단열벽면 경계조건을 갖는 정체점 유동으로 전환하여 계산할 수 있다. 정체점 유동장의 상사 경계층 지배방정식은 다음과 같다.[3]

$$\frac{dV}{dy}+2a\rho f'=0 \tag{1}$$

$$\frac{d}{dy}\left(\mu\frac{df'}{dy}\right)-V\frac{df'}{dy}+a[\rho_\infty-\rho(f')^2]=0 \tag{2}$$

$$\frac{d}{dy}(\rho Y_k V_{ky})+V\frac{dY_k}{dy}-\omega_k W_k=0,\quad k=1,2,\cdots,K \tag{3}$$

$$\frac{d}{dy}\left(\lambda\frac{dT}{dy}\right)-C_p V\frac{dT}{dy}-\sum_{k=1}^{K}\rho Y_k V_{ky}C_{pk}\frac{dT}{dy}-\sum_{k=1}^{K}\omega_k W_k h_k=0 \tag{4}$$

$$\rho=\frac{pW}{RT} \tag{5}$$

여기서 $u=axf'$, $V=\rho v$이다.

대칭화염만을 고려하기 때문에, 대칭면($x=0$)과 $x=\infty$에서 경계조건은 다음과 같다.

$x=0$:

$$\frac{df'}{dy}=0,\quad \frac{dT}{dy}=0,\quad V=0 \qquad (6)$$

$$\frac{dY_k}{dy}=0,\quad k=1,\cdots,K$$

$x=\infty$:

$$f'=1,\quad T=T_\infty \qquad (7)$$

$$Y_k=Y_{k,\infty},\quad k=1,\cdots,K$$

화학반응항과 열역학적 물성치의 계산에는 CHEMKIN-II을 이용하였고, 전달물성치는 TRANSPORT PACKAGE로 계산하였다. 수치계산은 Smooke의 프로그램을 수정하여 이용하였으며 수치기법은 Smooke[13]의 논문에 자세히 수록되어 있다. 본 연구에서 사용한 화학반응 메커니즘은 탄소/수소 반응의 경우, Peters 등이 제안한 28개의 화학종과 74단계로 이루어진 메커니즘을 이용하였고, NO_x 반응의 경우 확장된 Zel'dovich 반응 메커니즘을 이용하였다.[6]

3.2 축소메커니즘

Table II의 74개 메커니즘을 기본으로 하여 화학종의 정상상태 및 반응단계의 부분평형을 가정하여 메탄/에탄 혼합기에 대하여 9-단계 및 5-단계 축소메커니즘을 개발하였다. 또한 NO_x 형성과 관련하여 질소반응도 2-단계로 축소하였다.

3.2.1 9-단계 축소메커니즘

C/H 반응과 관련한 28개의 화학종 중에서 HO_2, H_2O_2, CH, CHO, CH_2, CH_2O, CH_3, C_2H, CHCO, C_2H_3, C_2H_5, C_3H_3, C_3H_4, C_3H_5, C_3H_6 및 n-C_3H_7 등은 확산 및 대류에 의한 전달률에 비해 화학반응률이 매우 크기 때문에 이 화학종들을 정상상태로 가정하였다. 이러한 정상상태 가정은 16개의 대수방정식을 얻을 수 있으며, 이 대수방정식들을 이용하여 비정상상태 화학종의 지배방정식의 화학반응률에서 7, 12, 19, 24, 25, 31, 38, 42, 44, 51, 59, 62, 68, 70, 71과 73번째의 반응을 소거하였다. 체계적으로 반응단계를 축소하면[6] 다음과 같은 9-단계 축소반응메커니즘을 얻을 수 있다.

I : $C_2H_6+2H=C_2H_4+2H_2$
II : $CH_4+H+OH=CO+3H_2$
III : $C_2H_4+2H=C_2H_2+2H_2$
IV : $C_2H_2+2OH=2CO+2H_2$
V : $CO+OH=CO_2+H$
VI : $O_2+H=OH+O$
VII : $H_2+OH=H_2O+H$
VIII : $H+H+M=H_2+M$
IX : $H_2+O=OH+H$

또한 위의 C-H 반응과 더불어 NO_x 형성기구인 확장 Zel'dovich 메커니즘을 이용하여 N을 정상상태로 가정하여 2-단계 축소메커니즘을 다음과 같이 구하였다.

X : $N_2+O_2=2NO$
XI : $NO+OH=NO_2+H$

각 반응률에 관계된 기본반응은 다음과 같다.

$$\omega_{\rm I}=-\omega_{36}+\omega_{56}+\omega_{57}+\omega_{58}$$

$$\omega_{\rm II}=\omega_{33}+\omega_{35}+2\omega_{36}+\omega_{37}-2\omega_{56}+\omega_{72}$$

$$\omega_{\rm III}=-\omega_{36}+\omega_{52}+\omega_{53}+\omega_{54}+\omega_{55}+\omega_{56}+\omega_{64}+\omega_{65}+\omega_{66}+\omega_{67}-\omega_{72}+\omega_{74}$$

$$\omega_{\rm IV}=-\omega_{36}-\omega_{41}+\omega_{45}\omega_{46}+\omega_{47}+\omega_{48}+\omega_{53}+\omega_{56}-\omega_{63}+\omega_{64}$$

$$\omega_{\rm V}=\omega_{18}-\omega_{20}+\omega_{28}$$

$$\omega_{\rm VI}=\omega_1+\omega_6+\omega_9+\omega_{11}-\omega_{14}-\omega_{17}-\omega_{20}-\omega_{26}+\omega_{33}+\omega_{37}-\omega_{41}+\omega_{43}+\omega_{45}\omega_{47}-\omega_{63}+\omega_{64}(-\omega_{N1}+\omega_{N2}+\omega_{N4})$$

$$\omega_{\rm VII}=\omega_3+\omega_4+\omega_8+\omega_9+\omega_{13}+\omega_{14}+\omega_{16}+\omega_{22}-\omega_{29}-\omega_{30}-\omega_{32}+\omega_{35}+\omega_{37}+\omega_{40}+\omega_{47}+\omega_{48}+\omega_{54}+\omega_{61}-\omega_{63}+\omega_{64}+\omega_{65}+\omega_{67}$$

$$\omega_{\rm VIII}=\omega_5-\omega_{11}+\omega_{13}+\omega_{14}+\omega_{15}+\omega_{16}+\omega_{17}+\omega_{21}+\omega_{22}+\omega_{23}-\omega_{32}+\omega_{34}+2\omega_{36}+\omega_{48}+\omega_{49}+\omega_{50}-\omega_{52}-\omega_{53}-\omega_{54}$$

$$-\omega_{55}-\omega_{56}-\omega_{58}-\omega_{64}-\omega_{66}-\omega_{67}$$
$$-\omega_{69}+2\omega_{72}-2\omega_{74}$$

$$\omega_{IX}=\omega_2-\omega_4+\omega_6+\omega_{10}+\omega_{11}-\omega_{14}+\omega_{17}$$
$$+\omega_{26}+\omega_{27}+\omega_{28}+\omega_{30}+\omega_{35}+\omega_{37}$$
$$+\omega_{39}-\omega_{41}-\omega_{43}+\omega_{45}+2\omega_{46}+\omega_{47}$$
$$+2\omega_{48}+\omega_{53}+\omega_{60}-\omega_{63}+2\omega_{64}+\omega_{65}$$
$$+\omega_{66}(+\omega_{N4})$$

$$\omega_X=\omega_{N1}$$

$$\omega_{XI}=\omega_{N4}+\omega_{N5}$$

여기에서 괄호안의 반응은 질소반응이 포함된 축소반응메커니즘을 고려할 때 이용된다. 위의 기본반응률에 포함되어 있는 정상상태로 가정한 화학종들은 대수방정식으로부터 얻을 수 있으며 그 형태는 Chung 등[6]에 수록한 것과 같다.

3.2.2 5-단계 축소메커니즘

9-단계 축소메커니즘에서 가정한 16개의 화학종외에 O, OH, C_2H_2 및 C_2H_4를 정상상태로 가정하고, 기본반응 45, 54를 소거하여 체계적으로 축소하면 다음과 같은 5-단계 축소반응메커니즘을 얻을 수 있다.

I : $C_2H_6+2H_2O+6H=2CO+8H_2$
II : $CH_4+H_2O+2H=CO+4H_2$
III : $CO+H_2O=CO_2+H_2$
IV : $H+H+M=H_2+M$
V : $3H_2+O_2=2H_2O+2H$

질소반응에 관한 2-단계 축소반응은 다음과 같다.

VI : $N_2+O_2=2NO$
VII : $NO+O_2+2H_2=NO_2+2H+H_2O$

각 반응률에 관계된 기본반응은 다음과 같다.

$$\omega_I=-\omega_{36}+\omega_{56}+\omega_{57}+\omega_{58}$$

$$\omega_{II}=\omega_{33}+\omega_{35}+2\omega_{36}+\omega_{37}-\omega_{53}-2\omega_{56}$$
$$+\omega_{72}$$

$$\omega_{III}=\omega_{18}-\omega_{20}+\omega_{28}$$

$$\omega_{IV}=\omega_5-\omega_{11}+\omega_{13}+\omega_{14}+\omega_{15}+\omega_{16}+\omega_{17}$$
$$+\omega_{21}+\omega_{22}+\omega_{23}-\omega_{32}+\omega_{34}+2\omega_{36}$$
$$+\omega_{48}+\omega_{49}+\omega_{50}-\omega_{56}-\omega_{57}-2\omega_{58}$$
$$+\omega_{65}-\omega_{69}+\omega_{72}-\omega_{74}$$

$$\omega_V=\omega_1+\omega_6+\omega_9+\omega_{11}-\omega_{14}-\omega_{17}-\omega_{20}$$
$$-\omega_{26}+\omega_{33}+\omega_{37}+\omega_{43}-\omega_{46}-\omega_{48}$$
$$-\omega_{53}+\omega_{57}+\omega_{58}(-\omega_{N1}+\omega_{N2}+\omega_{N4})$$

$$\omega_{VI}=\omega_{N1}$$

$$\omega_{VII}=\omega_{N4}+\omega_{N5}$$

3.3 결과 및 검토

천연가스/공기의 예혼합화염에 대한 연소특성을 살펴보기 위하여, 축대칭 대향류 유동장을 모델로하여 스트레인율의 변화에 따라 계산을 수행하였다. 천연가스는 Table 1과 같이 메탄과 에탄

Table 1 Composition of indonesian natural gas

화학종	몰분율(%)	발열량(kcal/mole)
CH_4	89.78	191.012
C_2H_6	7.48	339.94
C_3H_8	2.02	486.64
$n\text{-}C_4H_{10}$	0.34	632.687
$i\text{=}C_4H_{10}$	0.36	630.576
N_2	0.02	0

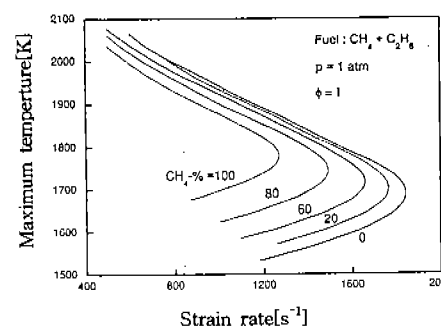

Fig.4 Maximum temperatures as a function of strain rate for mixtures of methane and ethane

이외에 여러 가지 부차적인 연료를 포함하고 있으나 높은 탄소수의 탄화수소에 대해서는 충분히 검증된 반응메커니즘이 없고 화학종의 수가 증가할수록 수치계산시간이 증가하기 때문에, 전체의 조성을 발열량을 기준으로 근사시켜 메탄 : 85%, 에탄 : 15%의 2성분 혼합물로 간주하여 계산을 수행하였다.

먼저 위의 조성에 대한 천연가스의 특성을 연구하기 전에 메탄/에탄의 조성에 따른 소염특성을 살펴보았다. 전술한 바와 같이 천연가스의 성분은 생산지에 따라 심한 편차를 보인다. 이러한 차이는 자동차의 경우, 이론공연비의 편차 때문에 공기과잉률에 따라 삼원촉매의 정화효율에 영향을 주어서 유해 배기가스가 많이 생성되며, 연소기의 경우 화염전파속도의 차이 때문에 역화(Flashback) 등과 같이 위험한 상황이 일어날 수도 있다. 메탄/에탄 조성의 변화에 대하여 스트레인율에 따른 화염온도를 Fig.4에 도시하였다. 화염온도는 스트레인율에 대하여 두 개의 해를 갖는다. 윗부분이 실제화염이 존재하는 영역이며, 아랫부분은 화염이 존재할 수 없는 불안정한 영역으로 알려져 있으며 전환점(turning point)이 화염이 소염되는 소염(extinction)점이다. 소염점을 중심으로 불안정한 지역까지 수렴된 해를 얻기 위하여 소염점 근처에서는 최대온도의 함수로써 화염구조와 스트레인율을 계산하는 역수치기법을 사용하였다.[14] 모든 메탄/에탄 조성에 대하여 스트레인율이 작을 경우 화염온도가 높고 스트레인율이 증가됨에 따라 화염온도가 낮아진다. 이는 스트레인율이 작을 때는 화염지역에서 특성유동시간보다 특성반응시간이 매우 빠르기 때문에 화학반응이 일어날 수 있는 충분한 시간이 있으므로 화염온도가 높다. 그러나 스트레인율이 증가하면 특성유동시간이 감소하여 반응물이 충분히 반응할 시간이 부족하게 되어 반응하지 못한 산화제 혹은 연료의 누출이 증가되고 화염온도가 낮아진다. 스트레인율이 더욱 증가하여 소염점보다 커지게 되면 상대적으로 특성유동시간이 짧아 화염이 더 이상 존재할 수 없게 된다. 천연가스에서 에탄 함량에 따른 소염특성을 살펴보면, Fig. 4에서 보는 바와 같이 순수 메탄 예혼합화염의

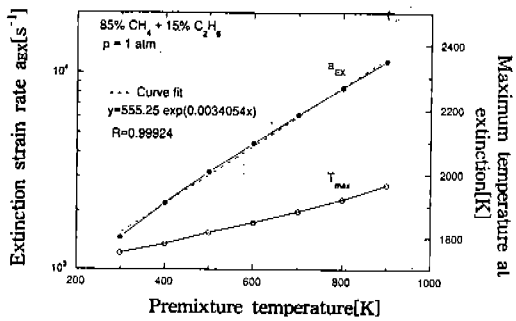

Fig.5 Extinction strain rate as a function of premixture temperature

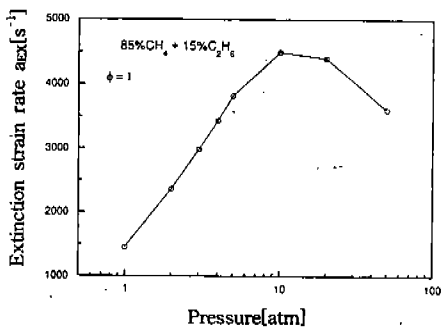

Fig.6 Extinction strain rate as a function of pressure

소염 스트레인율이 가장 작고 순수 에탄 예혼합화염의 소염스트레인율이 가장 크다. 즉 메탄 예혼합화염에 에탄을 증가하면 화염강도가 점점 커짐을 알 수 있다. 이는 메탄이 다른 탄화수소계와 산화과정이 다르기 때문이다. 메탄의 산화과정은, 메탄이 분해되어 CH_3가 형성되면 CH_3-CH_3O-H_2CO-HCO-CO-CO_2의 경로를 통하여 산화되고 일부분은 CH_3가 재결합되어 에탄이 형성되어 에탄의 산화과정을 통하여 산화된다.[15] 반면에 순수에탄은 CH_3의 재결합경로가 없기 때문에 메탄에 비하여 반응속도가 빠르고 그 결과 소염스트레치가 커지게 된다. 이로부터 천연가스의 조성에서 에탄의 함유량이 증가할수록 소염스트레치가 커질 수 있음을 알 수 있다.

Fig.5에는 예혼합기의 초기온도에 따른 소염스트레치 및 소염온도를 도시하였다. 발열량이 일정한 경우, 초기온도가 높으면 높을수록 화염온도가 높아지고, 이에 따라 특성반응시간이 짧아져서 소

염스트레치가 증가한다. 초기온도에 대하여 소염스트레치는 지수적으로 증가하며, 근사치를 Fig.5에 수록하였다. 초기온도가 높아지면, 내연기관 연소실내 연소특성 측면에서 소염스트레치가 증가하므로 국소 소염과 같은 연소불안정이 향상될 수 있으나, 연소기의 연소특성 측면에서는 화염전파속도가 증가하므로 역화와 같은 문제점을 야기시킬 수 있다.

압력에 따른 소염스트레치를 Fig.6에 도시하였는데, 소염스트레치는 압력이 10기압이 될 때까지 거의 선형적으로 증가하다가 10기압 이상부터 감소한다. 이는 압력이 증가함에 따라 CH_3의 산화반응이 매우 느린 반면에 연소생성물의 생성은 주로 H, O 및 OH 등의 라디칼에 의해서 지배받기 때문인 것으로 생각된다. 즉 수소-산소의 반응과 같이 연쇄반응 $H+O_2=OH+O$와 재결합반응 $H+O_2+M=HO_2+M$의 경쟁에 의해 화염의 강도 및 특성이 큰 영향을 받는다.[16] 압력이 증가함에 따라 밀도가 높아져서 화염지역으로 공급되는 예혼합기의 질량유량이 커지고 화염온도가 상승하게 되어 연쇄반응 $H+O_2=OH+O$의 반응률이 압력증가에 의한 재결합반응 $H+O_2+M=HO_2+M$의 반응률 증가보다 높기 때문에 화염강도가 커지게 된다. 그러나 압력이 10기압 이상이 되면 화염온도상승에 따른 연쇄반응의 반응률보다 압력증가에 따른 재결합반응이 높아져서 소염스트레치가 감소한다.

자동차의 배기가스 기준이 강화됨에 따라 NOx를 줄이기 위하여 배기가스순환, 즉 EGR(exhaust gas recirculation) 방법을 채용하고 있다. 천연가스에서 EGF의 특성을 파악하기 위하여 Fig.7에 EGR율에 따른 소염스트레치가 도시하였다. 본 연구의 경우 순환배기가스의 성분은 당량비 1에서 완전 연소후의 생성물의 조성을 가지는 것으로 가정하였다. 따라서 미연 경계의 농도값에 85메탄-15%에탄의 천연가스가 당량비 1로 완전 연소하였을 때 생성되는 CO_2, H_2O, N_2의 몰비율 즉 0.0992, 0.1855, 0.7153을 순환배기가스의 조성으로 포함하여 계산을 수행하였다. 여기에서 EGR율은 기연가스의 CO_2양에 대한 미연가스의 CO_2 양으로 정의하였다. 또한 배기관 및 배기가스순환관에서의 열전달 때문에 배기가스순환에 의한 미연가스의 온도상승은 미약하므로 본 연구에서는 온도상승의 효과를 배제하여 298.15℃로 일정하다고 하였다. EGR율이 증가함에 따라 열용량이 큰 CO_2, H_2O의 양이 증가하여 발열량이 일정한 경우 화염에서 온도가 감소하고, 이에 따라 온도에 민감한 NO도 감소하게 된다. 그러나 화염온도가 낮아짐에 따라 화염에서 반응속도가 상대적으로 감소하여 EGR율을 약 15% 정도만 하여도 EGR율이 없는 경우에 비하여 소염스트레치가 약 1/3로 감소함을 알 수 있다. 이러한 소염스트레인율의 감소는 국부적으로 스트레인율이 클 경우 화염이 소염되어 나타나는 연소불안정을 야기시키며, 이러한 이유 때문에 일반적으로 자동차에서 EGR율을 20% 이상 하지 않는다.

앞에서 유도한 축소메커니즘들의 유효성을 검

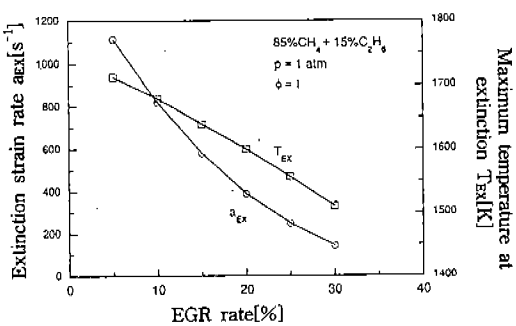

Fig.7 Extinction strain rate and temperature as a function of EGR rate

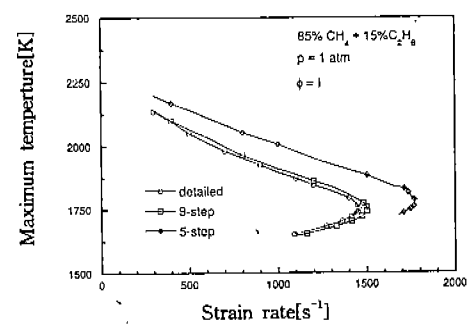

Fig.8 Comparison of maximum temperatures as a function of the strain rate for detailed and reduced mechanisms

중하기 위하여 상세메커니즘과의 결과와 비교하였다. Fig.8에는 스트레인율에 따른 최고온도를 각각 도시하였다. 축소메커니즘으로 계산된 소염스트레치가 상세메커니즘의 경우보다 크게 예측하고 있다. 이는 화학종의 수가 적을수록 반응을 종결하는데 걸리는 시간이 짧아지므로 특성반응시간이 짧아져서 소염스트레치가 크게 나타난다. 상세메커니즘, 9-단계 메커니즘 및 5-단계 메커니즘으로 계산된 소염스트레치는 각각 1,454s^{-1}, 1,501s^{-1} 및 1,773s^{-1}이다. 9-단계 메커니즘의 결과는 상세메커니즘의 결과와 거의 일치하고, 5-단계 메커니즘의 결과는 약 20%의 차이를 보인다. 그러나 5-단계 메커니즘의 경우 28개의 화학종 방정식이 8개로 축소되어 계산시간이 매우 단축되므로 난류화염이나 다차원화염의 정성적인 해석에 충분히 이용될 수 있을 것으로 사료된다. 9-단계 메커니즘은 화염의 정량적인 해석에 이용될 수 있으며, 또한 C_2H_2가 그 형성에 큰 영향을 미치는 soor와 같은 연구에도 적용될 수 있을 것으로 생각된다. 각 스트레인율에 대하여 최고온도는 9-단계 및 5-단계 메커니즘, 각각 약 10K와 100K 정도 높게 예측되었다. 이는 5-단계 메커니즘의 경우, O 및 OH까지 정상상태로 가정하였기 때문에 화염지역에서 O와 OH가 화학적 평형상태로 간주되어 정상상태로 가정한 화학종의 농도도 높고 최고온도도 높아진다.

Fig.9은 스트레인율에 따른 NO 및 NO_2의 농도를 각각 도시하였다. 스트레인율이 증가함에 따라 NO의 농도는 급격하게 감소하지만 NO_2의 농도는 오히려 증가하다가 감소한다. 이는 Table 1에서 보는 바와 같이, NO 형성과 관계된 중요한 반응단계 N_{1f}의 활성화온도가 319.03KJ/mole로 매우 커서 온도에 민감한 반면에 NO_2 형성과 관계된 반응단계 N_{5f}의 활성화에너지는 상대적으로 작아서 온도뿐만 아니라 OH, H 및 O의 농도에도 영향을 받기 때문이다. 상세메커니즘의 결과뿐만 아니라 탄화수소에 대한 9-단계 및 5-단계 축소메커니즘과 NO_x에 대한 2-단계 축소메커니즘을 이용한 결과도 도시하였다. NO 및 NO_2의 생성에는 OH와 O 등의 농도가 영향을 미치기 때문에, OH와 O를 정상상태로 가정하지 않은 9-단계 메커니즘의 결과가 상세메커니즘의 결과와 정량적으로 매우 잘 일치한다. 반면에 OH와 O를 정상상태로 가정한 5-단계 메커니즘은 정성적으로 일치하지만 정량적으로는 일치하지 않는다. 따라서 대기오염물질의 예측에 있어서는 배출농도가 매우 중요하므로 NO 및 NO_2 농도의 정량적인 예측을 위해서는 9-단계 메커니즘과 2-단계 NO_x 축소메커니즘을 이용하여야 한다. 스트레인율이 작을 경우, NO의 농도가 NO_2의 농도보다 매우 높고, 스트레인율이 매우 클 경우에는 거의 비슷한 값을 갖는다. 이로부터 스트레인율이 작을 경우에는 NO_x 반응에 대한 축소메커니즘을 2-단계가 아니라 NO만을 고려한 1-단계로도 충분히 잘 예측할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 소염직전까지 계산을 수행하였으므로 NO_x 반응에 대하여 2-단계 축소반응메커니즘을 고려하였다.

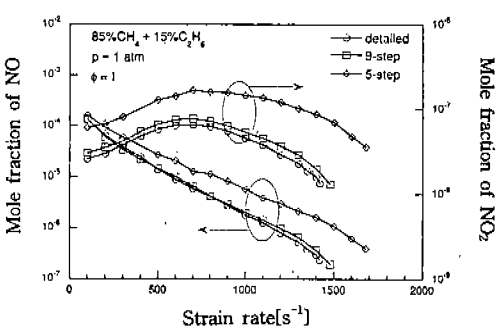

Fig.9 Comparison of maximum mole fraction of NO and NO_2 as a function of strain rate for detailed and reduced mechanisms

4. 결 론

축대칭 대향류 유동장을 모델로 하여 천연가스 예혼합화염의 화염 전파 속도, 소염 조건등 연소특성에 대하여 실험적 및 수치적으로 연구하였다.

LDV를 이용하여 일정한 스트레인율에 대하여 속도 분포를 측정하였으며, 화염면 상류부분을 제외하면 전체적으로 수치해석의 결과와 잘 일치하였다. 화염전면의 최소속도를 화염 전파 속도로 정의하여 스트레인율에 따라 화염 전파 속도를 측정하였으며, 스트레인율이 증가함에 따라 화염

전파 속도가 선형적으로 증가하였으며 이는 수치해석의 결과와 정량적으로 일치하였다. 따라서 엔진이나 연소기에서 스트레인율 즉 난류강도를 높임으로써 화염 전파 속도를 증가하여 연소속도를 높일 수 있다.

상세 반응메커니즘을 이용하여 여러 가지 인자에 대한 소염 특성을 수치적으로 연구하였다. 메탄/에탄 조성비에 다른 소염 스트레치는 에탄의 함유량이 많을수록 증가하여, 천연가스의 조성에서 에탄의 함유량이 증가할수록 화염 강도가 커짐을 알 수 있었다. 예혼합기의 초기온도에 따라 소염 스트레치는 지수적으로 증가하며, EGR 양이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였다. 또한 압력이 증가함에 따라 소염 스트레치는 증가하다가 10기압 이후부터 감소함을 보여주었는데, 이는 수소-산소의 반응과 같이 연쇄반응 $H+O_2=OH+O$와 재결합반응 $H+O_2+M=HO_2+M$의 경쟁에 의한 것으로 설명될 수 있다.

9-단계 축소반응메커니즘의 소염스트레치 결과는 상세메커니즘의 결과와 거의 일치하여 화염의 정량적인 해석에 이용될 수 있으며, 5-단계 축소메커니즘의 결과는 상세메커니즘의 결과와 약 20%의 차이를 보이고 있으나 계산시간이 매우 단축되므로 난류화염이나 다차원화염의 정성적인 해석에 이용될 수 있다. 스트레인율이 증가함에 따라 NO의 농도는 급격하게 감소하지만 NO_2의 농도는 증가하다가 감소하는데, 이는 NO는 주로 온도에 민감한 영향을 받고 NO_2는 온도뿐만 아니라 OH, H 및 O의 농도에도 영향을 받기 때문이다. 2-단계 NO_x 축소메커니즘과 9-단계 탄화수소 축소메커니즘이 상세메커니즘의 결과와 잘 일치하였으며, NO_x의 정량적인 예측에 충분히 잘 이용될 수 있다.

후 기

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(기계공학 : ME96-F-03)에 의하여 연구되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Abraham, J., Williams, F. A., and Bracco, F. V., "A Discussion of Turbulent Flame Structure in Premixed Charges", *SAE Paper* No. 850345, 1985.
2. Peters, N., "Laminar Flamelet Concepts in Turbulent Combustion", *Twenty-first Symposium(International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 1231~1250, 1986.
3. Giovangigli, V and Smooke, M. D., "Extinction of Strained Premixed Laminar Flames With Complex Chemistry", *Combustion Science and Technology*, Vol. 53, pp. 23~49, 1987.
4. 이승동, 정석호, "희박-과농 메탄화염의 상호작용에 관한 수치해석적 연구", 대한기계학회논문집(B), 제20권 제1호, pp. 377~383, 1996.
5. N. Peters, "Numerical Simulation of Combustion Phenomena", *Lecture Notes in Physics*, Vol. 241, Springer-Verlag, pp. 90~109, 1985.
6. Chung, S. H., Lee, S. R., Mauss F., and Peters, N., "Reduced Kinetic Mechani는 and NO_x Formation in Diffusion Flames of CH_4/C_2H_6 Mixtures", *Lecture Notes in Physics*, Springer-Verlag, Vol. m15, pp. 308~328, 1993.
7. Lee, S. R., Park, S. S., and Chung, S. H., "Flame Structure and Thermal NOx Formation in Hydrogen Diffusion Flames with Reduced Mechanisms", *KSME Journal*, Vol. 9, No. 3, pp. 377~384, 1995.
8. Yu, H. S., Han, J. O., and Pang, H. S., "An Experimental Study on the Burning Velocity Measurement of Natural Gas", *The First Asia-Pacific Conference on Combustion*, May 12~15, Osaka, Japan, pp. 137~141, 1997.

9. Y. Ju, H. Guo, K. Maruta, T. Niioka, "On the Determination of Burning Velocity and Flammability Limit", *The first Asia-Pacific Conference on Combustion*, May 12~15, Osaka, Japan, pp. 133~136, 1997.
10. D. L. Zhu, F. N. Egolfopoulos, C. K. Law, "Experimental and Numerical Determination of Laminar Flame Speeds of Methane/(Ar, N_2, CO_2)-Air Mixtures as function of Stoichiometry, Pressure, and Flame Temperature", *Twenty-Second Symposium(International) on Combustion*, pp. 1537~1545, 1988.
11. G. Dixon-Lewis, "Structure of Laminar Flames", *Twenty-Third Symposium(International) on Combustion*, pp. 305~324, 1990.
12. J. H. Tien, M. Matalon, "On the Burning Velocity of Stretched Flames", *Combustion and Flames*, Vol. 84, pp. 238~248, 1991.
13. Smooke, M. D., "Solution of Burner Stabilized Premixed Laminar Flames by Boundary Value Methods", *Journal of Computational Physics*, Vol. 48, pp. 72~105, 1982.
14. 손채훈, 김종수, 이수룡, 정석호, "고압하에서 수소-산소 확산화염의 소염 특성에 관한 수치해석", 대한기계학회논문집(B), 제21권 제8호, pp. 1174~1184, 1997.
15. Glassman I, *Combustion*, 3rd Edition, Academic Press, pp. 90~94, 1996.
16. Yetter, R. A., Dryer, F. L. and Golden, D. M., "Pressure Effects on the Kinetics of High Speed Chemically Reacting Flows", *Major Research Topics in Combustion*(Hussaini, M. Y., Kumar, A. and Voigt, R. G. Eds), Springer-Verlag, New York, pp. 309~338, 1992.