

대향류 에틸렌/공기 비예혼합 화염의 구조 및 Soot 생성 메커니즘 해석

Numerical Analysis for the Detailed Structure and the Soot Formation Mechanism in Counterflow Ethylene-Air Nonpremixed Flame

임 효 준*, 김 후 중*, 김 용 모**
Hyojun Lim, Hoojoong Kim, Yongmo Kim

ABSTRACT

The flame structure and soot formation in the counterflow Ethylene-Air nonpremixed flame are numerically analyzed. The present soot reaction mechanism involves nucleation, surface growth, particle coagulation, and oxidation steps. The gas phase chemistry and the soot nucleation, surface growth reactions are coupled by assuming that the nucleation and soot mass growth has the certain relationship with the concentration of benzene and acetylene. In terms of the centerline velocity and the soot volume fraction, the predicted results are compared with the experimental data. The detailed discussion has been made for the sensitivity of model constants and the deficiencies of the present model. Numerical results indicate that the acetylene addition to the soot surface plays the dominant role in the soot mass growth for the counterflow nonpremixed flame.

주요기술용어 : Counterflow(대향류), Nonpremixed Flame(비예혼합화염), Strain rate(신장률), Soot(매연), PAH(다중 고리 방향족 탄화 수소)

Nomenclature

Y_s : Mass fraction of soot
 N : Soot number density, particles/m³
 M_{cs} : Molar mass of soot, kg/kmol
 C_{min} : Number of carbon atoms in the

incipient soot

N_A : Avogadors' number, particles/kmol
 A : Surface area of soot
 k : Boltzmann constant, J/K
 ρ_{cs} : Density of the soot, kg/m³
 C_a : Agglomeration rate constant
 T : Temperature, K
 u, v : Velocity component, m/s
 t : time, s

* 한양대학교 대학원

** 정희원, 한양대학교 기계공학부

- μ : Dynamic viscosity of species I, kg/m-s
- ν : Kinematic viscosity of species I, m/s

1. 서 론

Soot은 에너지 생산에 사용되는 거의 모든 연소 과정에서 발생하는 물질 중의 하나이다. Soot은 탄화수소계열의 연료가 불완전연소에 의해서 발생하는 것으로서 이 배출물은 실제 연소기의 효율을 감소시키고, 인간의 건강과 환경에 아주 나쁜 영향을 끼친다. 이상적인 연소 환경에서 탄화수소계 연료가 완전 연소를 하게 되면 CO₂와 H₂O로 되지만 실제 연소기(산업용 난로, 가스 터빈, 내연 기관)에서는 연료와 공기의 불충분한 혼합 그리고 화학 반응 과정에서 생성되는 중간 생성물들로 인해 CO, H, UHC 그리고 Soot등이 발생하게 된다. Soot의 발생은 불완전 연소에 의한 여러 종류의 탄화수소 생성물, 즉 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)와 관련이 있다고 알려져 있는데 그들 중에는 인간의 건강에 치명적인 해를 끼칠 수 있는 것들도 있다. 최근에 와서 점점 강화되고 있는 배기 가스 규제를 충족시키고 최신편 전투기인 스텔스기에서 배출되는 Soot이 레이더에 포착되는 문제점 해결에 이르기까지 Soot에 대한 연구[1-4]가 많이 진행되고 있다. 실제 연소기의 대부분은 난류화염 조건에서 작동하나 Soot 모델링은 주로 간단한 층류 화염장[1-4,12,32-34]에 대하여 많이 진행되어져 왔다. 이는 층류 화염장에서의 Soot 생성 및 산화 메커니즘에 대한 정확한 해석은 난류 제트 화염에서부터 내연 기관, 가스 터빈 연소기에 이르기까지 실제 연소기내의 난류 화염장 해석을 위한 선결 과제이기 때문이다.

층류 화염장에 대한 Soot 모델은 단순화된 모델에서 상세한 모델까지 여러 사람들에 의해 제안[1-4,34] 되어져 왔다. 이들 연구를 통해 Soot 생성 메커니즘에서 Soot 생성에 관여하는 화학종, 즉 PAH, 반응식, Soot 발생과 성장과정 그리고 산화, 입자간의 상호 작용 등의 복잡한 물리 과정에 대해 많은 점이 밝혀졌지만 아직도 해결해야 할 점들이 많이 남아 있다.

본 연구에서는 단순화된 모델을 사용하여 Soot 생성 과정을 보고자 한다. 초기의 단순화된 모델[3,5,6]들은 매우 간단한 가스장의 화학종과 Soot간의 상호 관계[3]를 설명하고 있고 Soot의 생성이 연료의 농도와 혼합분율에 직접적으로 관계되어 이루어지는 것으로 가정하였으며 이러한 접근 방식은 모델이 가정한 연소 조건에 대해서는 잘 맞으나 다른 화염조건에서는 잘 맞지 않는 결과를 보이게 된다. 지금까지 수행된 실험 결과와 이론적인 작업[5-8]으로부터 Soot을 모델링하는데 필요한 기본적인 과정들을 알 수가 있는데 이들 과정들은 Soot 발생(soot nucleation), 표면 질량 성장(surface mass growth), 입자 응집(particle agglomeration), 산화(oxidation)의 과정으로 나누어진다. 많은 실험[8,9]들에서 볼 수 있듯이 아세틸렌의 농도가 큰 영역에서 Soot이 많이 계측되기 때문에 아세틸렌이 Soot 생성에 지대한 영향을 끼치는 것으로 여겨지고 있다. 특히 Soot의 표면 질량 성장 과정에 많은 영향을 끼치고 있는 것으로 알려져 있다. 통상적으로 단순화된 모델[8,9,12]에서는 아세틸렌이 곧바로 Soot으로 변환한다고 가정하고 있으나 아세틸렌을 화염장에서 초기 Soot이 발생하는 지점으로 생각하는 데는 많은 문제점이 있다. 최근 연구[1,2,10]에서 Soot 발생은 아세틸렌이 아닌 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)에 의

한 복합적인 반응 과정 즉 PAH가 성장해서 Soot이 발생한다고 보고 있고 여기에 대한 정확한 화학 반응식과 화학종들을 알기 위한 연구[1,2,19]가 진행되고 있다. 또한 Soot 성장에 큰 영향을 끼치는 Soot 표면 질량 성장 과정은 Frenklach[1,7]가 제안한 HACA (Hydrogen Abstraction and Acetylene Addition) 메커니즘을 많이 사용하고 있으나 Frenklach가 제안한 반응식은 층류 예혼합 화염 상태에서 제시된 모델로 적용된 화염에서는 잘 맞으나 다른 화염 조건하[11]에서는 잘 맞지 않음을 볼 수 있다. 따라서 부분 예혼합된 비예혼합 화염장을 포함한 다양한 화염장에 적용할 수 있는 표면 질량 성장 모델에 대한 체계적인 연구가 절실히 요망된다. Soot 입자는 오직 통계적으로만 접근 가능한 여러 가지 모양과 크기를 가지고 있다. 가장 상세한 Soot 모델은 이런 Soot 입자를 통계적 모멘텀 방식(Momentum method)[1,2]으로 접근하는 방식과 보고자 하는 Soot 입자 크기 영역을 각각의 Soot 입자 분포의 영역과 단계[4]로 나누어서 크기 분포 함수(Size Distribution Function)로 설명하는 모델로 나누어 진다. 두 접근 방식은 화염의 가스장에서 PAH의 생성과 성장, 그리고 PAH에 의한 Soot 발생 과정을 고려할 수 있다. Soot 입자 표면에 PAH의 흡착으로 인한 Soot 입자 성장과 주위 가스 화학종과의 비균일 반응과 Soot 입자간의 응집과정등이 이 모델에 포함되게 된다. 이런 상세한 Soot 모델들을 1차원 층류 화염장의 해석[2]에 적용하여 만든 Flamelet library와 Joint PDF 모델[13,20]을 결합하여 Soot이 생성되는 난류 화염장을 해석하는 많은 연구[13,20]가 진행되고 있다.

본 연구에서는 층류 대향류 에틸렌 비예혼합 화염장에서 Soot이 생성되는 과정을 단순화된 모델을 통하여 알아보고자 한다. 화염

조건은 Law[11]가 행한 실험과 동일한 상황을 설정하여 수치 해석하였다. Law[11]는 Wang[1]이 제시한 상세 Soot 모델을 사용하여 Soot의 농도를 예측하였으나 본 연구에서는 상대적으로 단순한 Lindstedt의 모델[3]을 사용하였다. Soot 모델은 앞에서 언급한 바와 같이 Soot 발생(soot nucleation), 표면 질량 성장(surface mass growth), 입자 응집(particle agglomeration), 산화(oxidation)의 과정을 포함하도록 모델링 하였다. 초기 Soot 발생과정을 보다 상세하게 알기 위하여 아세틸렌(C_2H_2) 뿐만 아니라 PAH의 초기 생성물인 벤젠(C_6H_6)에 의한 Soot 발생 과정을 고려하였다. 또한 벤젠의 생성을 고려하기 위하여 Wang[19]이 제시한 상세 화학 반응 모델을 사용하였다. 본 연구에서는 대향류 비예혼합 화염장에 대하여 화염 신장을 변화에 따라 변하는 화염의 구조를 해석하고 화염장에서 Soot 농도 분포를 예측하였고 Soot 농도 분포 및 Soot 생성 과정에 대하여 실험 결과와 비교하여 단순화시킨 Soot 모델의 예측 능력을 점검하였다.

2. 물리모델 및 수치모델

2.1 Soot 모델의 현황

Soot은 비록 수소와 산소가 작은 양으로 존재하지만 대부분 탄소로 구성되어 있고 연소로나 화염으로부터 Soot 생성과 산화의 상호 작용에 의해 나타나게 된다. Soot은 PAH의 지속적인 성장에 의해 약 1nm 정도의 작은 입자로 성장하고 이것이 입자 응집, 표면 성장의 과정을 거쳐서 성장하여 O_2 , OH에 의해 산화되게 된다. 이들 과정들을 고려한 Soot 모델링이 많은 연구[1-4]를 통해 이뤄졌다. 기존의 단순 Soot 모델은 Soot 발생, 성

장, 산화물이 실험을 통해서 얻어지기 때문에 특정 조건에서만 적용 가능하게 되는 단점을 갖게 된다. 따라서 이 모델들은 다른 연료나 다른 압력 조건하에서는 쉽게 적용할 수 없게 된다. PAH의 동역학(kinetics)과 Soot 성장에 대한 정확한 이해가 Soot 모델의 적용 범위를 넓힐 수 있게 하기 때문에 Frenklach[1,7]등은 지난 십여년 동안 상세한 Soot 모델 개발을 위해 노력해 왔다. Frenklach는 연료에서부터 Soot 입자의 생성과 성장, 응집, 산화의 과정들을 상세하게 다루었다. 그들은 Tanzawa와 Gardiner[26]의 아세틸렌 열분해 베키니즘을 초기 탄화수소 화학반응을 설명하기 위해서 사용하였다. 연료에서 첫 번째 방향족 고리의 생성경로는 바이닐(vinyl)이 아세틸렌(acetylene)에 더해져서, 즉 삼중 탄소 고리에서 비반응 전자와의 반응을 통해 고리를 형성하게 된다. 이 방향족 고리는 아세나프탈렌(acenaphthalene)과 코로닌(coronene)과 같은 열역학적으로 안정된 화학종들이 형성되는 경로와 같은 소위 HACA(Hydrogen Abstraction and Acetylene Addition)반응을 통해 성장한다. PAH의 성장은 linear lumping 방식[1]으로 설명될 수 있다. Linear lumping에서는 방정식들이 농도 분포 모멘트(concentration distribution moment)와 크기 분포 모멘트(size distribution moment)의 변화에 대해서 나타나게 된다. 농도의 k번째 모멘트는 $M^k = \sum_{i=0}^{\infty} m_i^k N_i$ 이다. 여기서 m^k 는 i단계의 PAH의 질량이다. N_i 는 같은 크기의 입자의 수농도이다. 크기 모멘트는 $\mu^k = M^k / M^0$ 와 같이 나타낸다. Linear lumping은 또한 Soot 입자의 크기 분포를 나타내는데 적용될 수 있다. Soot은 두 개의 PAH가 dimer가 될 때 형성되는데 반응식(발

생, 응집, 표면 반응)들은 Soot 분포 모멘트에서의 변화에 대해서 쓰여지고 표면 반응에 의한 Soot 입자의 성장은 입자 표면에 arm chair 라디칼 영역에 아세틸렌이 반응을 하여 성장하게 된다. Soot은 라디칼 영역과 O₂와의 반응 그리고 Soot 표면에 OH와의 반응을 통해 산화된다고 보고 있고 이 모델은 Neoh[27]등의 실험적 결과로부터 OH와 Soot과의 반응 실험 상수를 0.13로 하여 얻어진다. 이 모델이 널리 사용되고 있으나 아직도 Soot과 OH와의 반응은 불명확한 점이 많다. Mauss[2]는 층류 예혼합 화염에 대하여 Frenklach[1,7]의 모델과 비슷한 방식으로 접근하였다. 다만 PAH의 성장과정을 빠른 중합 과정(fast polymerization process)으로 가정하였다. 결국, PAH는 준정상 상태(quasi-steady state)이고 그들의 농도는 대수방정식에 의해서 구해지게 된다. Colket과 Hall[4]은 층류 예혼합 화염에서 화염구조를 Sandia burner code[28]로 해석하고 성장, 응집, 산화를 계산하기 위해 입자 프로그램인 MAEROS[29]를 사용하여 해석을 하였다. Colket은 입자 발생 과정에 대해 Frenklach와 다르게 접근하였다. 다중 고리 성분들의 계산이 상당한 불명확성을 내포하고 있고 시간도 많이 걸리게 된다. 여기에 Colket은 PAH의 성장과정이 연속체(continuum)인 점과 입자와 큰 분자간의 구분이 정확하지 않다는 점을 고려하여 초기 Soot 입자를 벤젠과 같은 질량과 발생률을 가지도록 정의하였다. 입자 성장은 아세틸렌과의 반응과 응집에 의해 성장한다고 가정하였고 다섯 개의 표면 성장 모델[4]들을 고려하였다. 그들은 시간에 따른 성장률의 감소를 설명하기 위해서 시간에 따른 성장률의 변화를 과도 모델(aging model)의 사용을 통해 계산 할 것을 제안하였다.

2.2 Soot 모델링

본 연구에서 사용하고 있는 Lindstedt가 제안한 상대적으로 단순화된 Soot 모델에 대해 알아보면 먼저 아래에 Soot 모델에 필요한 여러 가지 가정들을 제시하였고 이들 가정들을 바탕으로 Soot 모델링을 행하였다. 대향류 화염장에서의 유동장 해석을 위해 지배방정식을 경계층 조건하에서 유사방정식으로 변환시켜 풀었다. Soot의 모양은 구로 가정하고 확산항에서는 열영동속도(thermophoretic velocity)에 의한 것만 가정한다. 이는 Soot의 크기가 일반 분자 보다 커서 분자간의 확산에 의한 속도보다 열영동속도가 더 크기 때문이다. Soot의 발생은 아세틸렌(C₂H₂)또는 벤젠(C₆H₆)에 의해 발생한다고 가정하였다.[3,8] Soot 생성을 수반하는 대향류 비예혼합 화염장의 지배방정식과 Soot 생성 및 산화 모델을 아래에 상세히 기술하였다.

2.2.1 지배방정식

Soot 질량 분율(Y_s)에 관한 식과 Soot 수밀도(n)에 관한 지배 방정식이 계산식[3,8,12]에 포함된다. 지배방정식과 각각의 생성항은 Lindstedt[3,8,13]가 제안한 모델에 따라 다음과 같은 식으로 나타난다.

$$\rho \frac{\partial Y_s}{\partial t} + \rho v \frac{\partial Y_s}{\partial y} + \frac{\partial(\rho V_T Y_s)}{\partial y} = S_1(Y_s, n) \quad (1)$$

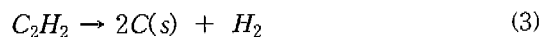
$$\rho \frac{\partial n}{\partial t} + \rho v \frac{\partial n}{\partial y} + \frac{\partial(\rho V_T n)}{\partial y} = S_2(Y_s, n) \quad (2)$$

여기서 $V_T = -0.55 \frac{\nu}{T} \frac{\partial T}{\partial y}$ 는 열영동 속도를 나타내며 $n = \frac{N}{\rho}$ 이며 여기서 N은 단위 체적당 soot의 개수를 나타낸다. 또한 $S_1(Y_s, n)$, $S_2(Y_s, n)$ 은 각각의 식에 대한 생성항이다.

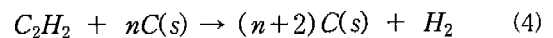
2.2.2 Soot 생성 및 산화 모델

Soot은 초기에 아세틸렌이나 PAH에 의해 발생한다. 초기에 생성된 Soot은 라디칼과 이온에 의한 반응에 의해 빠르게 질량이 성장[1-3]하게 된다. 표면 질량 성장에 아세틸렌이 크게 영향을 끼친다는 것은 여러 연구를 통해서 제안 되었으나 그 반응 과정에 관해서는 아직도 많은 연구가 진행되고 있다. Soot 질량 분율의 생성항은 Soot의 초기 발생항, 표면 질량 성장항, 산화항의 세 개의 항으로 이루어 진다. 먼저 Soot의 발생항은 아세틸렌에 의해 발생하는 것으로 본다. 표면 성장은 아세틸렌이 Soot 표면적의 제공근에 비례한 영역과 반응하여 성장한다고 가정하였고 Soot 입자의 산화는 O₂에 의한 영향만 고려하였다. 산화 반응은 Lee[21]등이 제안한 식을 사용하였다. 반응 계수의 값은 Garo[22]등에 의해 제시된 값을 사용하였다. 수밀도 식에 대한 생성항은 입자 생성항과 입자 감소항으로 나누어지는데 입자 생성항은 Soot 질량분율식의 발생항에서 얻어진다. 이 식에서 C_{mm} 의 값은 입자가 생성될 때 그 입자가 가지고 있는 탄소 원자의 수이다. 그리고 입자의 감소는 두 입자의 응집에 의해 감소하는 것만 생각한다. 응집에 관한 식은 Kent[14]등 여러 사람에 의해 제안된 모델을 사용하였다. 이것은 Soot 수밀도[8]를 화염장 전체에 걸쳐 잘 나타낼 수는 없으나 비교적 근사한 값을 제공하기 때문에 이 식을 사용하였다. 이 가정은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.

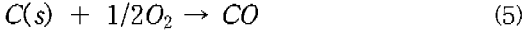
Soot 생성 :



표면 질량 성장 :



산화 :



앞에서 가정한 반응식에 대한 각각의 생성항들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

생성항 :

$$S_1(Y_{cs}, n) = r_i M_{cs} + r_{ii} M_{cs}^{(2/3)} \rho^{0.5} Y_{cs}^{(1/3)} n^{(1/6)} - r_{iii} M_{cs}^{(1/3)} \rho Y_{cs}^{(2/3)} n^{(1/3)} \quad (6)$$

$$S_2(Y_s, n) = r_{iv} - r_v M_{cs}^{(-1/6)} \rho^2 Y_{cs}^{(1/6)} n^{(11/6)} \quad (7)$$

여기서

$$r_i = C_1 e^{(-21100/T)} [C_2 H_2] \quad (8)$$

$$r_{ii} = C_2 e^{(-12100/T)} A^{0.5} [C_2 H_2] \quad (9)$$

$$r_{iii} = C_3 T^{0.5} e^{(-19680/T)} A [O_2] \quad (10)$$

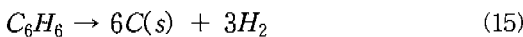
$$r_{iv} = 2N_A r_i / C_{\min} \quad (11)$$

$$r_v = 2C_a (6Mcs/\pi\rho cs)^{1/6} (6kT/\pi\rho cs)^{0.5} \quad (12)$$

$$A = \pi(6Mcs/\pi\rho cs)^{2/3}, C_{\min} = 100, \\ Mcs = 12.011, \rho cs = 1860 (kg/m^3), \\ C_a = 9 \quad (13)$$

$$C_1 = 1.0EA, C_2 = 0.6EA, C_3 = 0.12E6 \quad (14)$$

또한 Soot 초기 생성을 다중 고리 방향족 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)계 열인 벤젠(C₆H₆)에 의해 생성된다고 가정하여 아래와 같은 반응을 고려하였다.

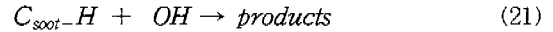
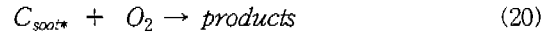
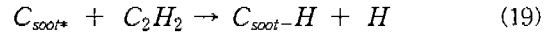
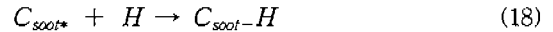
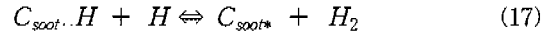


반응물은 다음과 같이 주어진다.

$$r_i = 7.5E4 e^{(-21,000/T)} [C_6H_6] \quad (16)$$

또한 표면 질량 성장항에서 Soot 표면적에 대한 반응물은 여러 가정을 통해 나타낼 수 있다. Frenklach[1,7,24]가 제안한 바와 같이 HACA(Hydrogen Abstraction and Acetylene Addition)과정을 고려하여 Soot 표면상에서 활성화된 라디칼과 아세틸렌이 반응하는 것으로 생각하는 경우와 Soot 표면적에 대한 영향을 더 감소시켜 세제곱근에 비례하는 경우도 생각하였다.

본 화염에서 사용된 HACA 메커니즘[24]은 다음과 같다.



윗 반응식에서 C_{soot*} 화학종에 대해 정상상태 근사(steady state approximation)를 적용하면

$$[C_{soot*}] = \frac{k_{17A} [C_{soot-H}][H]}{k_{17b} [H_2] + k_{18b} [H] + k_{19A} [C_2H_2] + k_{20A} [O_2]} \quad (22)$$

이 식을 반응식 반응식(18)에 적용하여 Soot 표면에 대한 아세틸렌과의 반응식을 얻게 된다. Frenklach[24]가 제시한 C_{soot-H}과 Soot 표면의 활성화 영역과의 관계는 다음과 같다.

$$[C_{soot-H}] = \alpha \frac{X_s - h}{N_a} A_s \quad (23)$$

따라서 표면 질량 성장 반응식 (19)에 대한 반응률은 다음과 같이 된다.

$$r_{surface} = k_{19f} \chi_s A_s [C_2H_2] \quad (24)$$

여기서

$$\chi_s = \frac{ak_{17f}[H]}{D} \frac{\chi_{s-h}}{N_A} \quad (25)$$

$$D = k_{17b}[H_2] + k_{18b}[H] + k_{19f}[C_2H_2] + k_{20f}[O_2]$$

a : Soot 표면에서 반응 가능한 영역의 분율, 여기서 1.0

χ_{s-h} : 단위 부피당 반응 가능한 영역의 수, $2.32 \cdot 10^{19} [\text{sites}/\text{m}^2]$

A_s : Soot 표면적

반응률 계수값들은 Table 1에 잘 나타나 있다.

Table 1 Reaction Mechanism of Soot Particle Surface Growth and Oxidation

Reaction	$k = AT^n \exp^{-E/RT}$		
	A ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E (kJ/mol)
17f	2.5e14	0	66.9
17b	3.9e12	0	39.0
18f	1.0e14	0	0
19f	8.4e11	0.4	35.1
20f	2.2e12	0	31.3
21f	0.13	0	0

생성항에서 초기 Soot 발생에 관여하는 화학종에 따라 식(6)와 식(7)의 첫 번째 항이 변하게 되고 표면 질량 성장 과정에 대한 가정에 따라 식(6)의 두 번째 항이 변하게 된다. 그리고 산화 반응에 따라 식(6)의 세 번째

항이 변하게 된다. 먼저 Soot 초기 발생을 벤젠(C_6H_6)에 의한 경우로 가정할 때는 r_i 항이 식(16)을 따르게 되고 입자 응집 항에서 $r_{iv} = 6N_A r_i / C_{\min}$ 로 변화게 된다. Soot 표면적에 대한 비례관계에서 세제곱에 비례할때는

$$S_1(Y_s, n)_{surface\ growth} = r_{ii} M_{cs}^{(7/9)} \rho^{(1/3)} Y_{cs}^{(2/9)} n^{(1/9)} \quad (26)$$

와 같이 된다. HACA 메커니즘에서는 앞 식에서 나타낸 반응률식을 그대로 쓰면 된다. 또한 O와 OH 라디칼에 의한 산화 과정을 보기 위하여 Lindstedt[13]가 제안한 식을 사용하였다.

$$S_1(Y_{cs}, n)_{oxidation} = -r_{iii} M_{cs} \rho^{0.5} Y_{cs}^{1/3} n^{1/6} \quad (27)$$

여기서,

$$r_{iii} = (\pi T)^{0.5} \left(\frac{6}{\pi \rho_s}\right)^{1/3} \{ C_3(0.441 [OH] + 1.818 [O]) + C_4 * 4.649 e^{(-11250/T)} [O_2] \} \quad (28)$$

여기서 C_3 와 C_4 의 값은 OH와 O, 그리고 O_2 의 각각에 의한 산화 정도를 나타내기 위한 계수들이다. C_3 와 C_4 의 계수값이 산화 과정에 어떤 영향을 끼치는지는 결과에서 보게 된다.

2.3 수치적 계산 과정

먼저 가스장에서의 속도와 온도, 그리고 각각의 화학종들의 농도를 알기 위하여 앞에서 제시한 방정식들을 제시된 방법을 사용하여 푼다. 계산과정에 대해서는 기존의 연구 결과들[25,30]에 잘 나타나 있다. 가스장의 화학 반응 메커니즘은 Wang[19]이 제시한 반응식 중 벤젠 생성까지만을 고려하여 64개의 화학종과 371개의 반응식을 통해 계산을 수

행하였다. 수송 상태량(Transported property)과 열역학적 상태량(Thermodynamic property)은 CHEMKIN[23]을 통해 얻는다. 가스장에서의 화염구조를 예측하고 여기서 예측된 값을 사용하여 Soot 질량 분율과 Soot 수밀도 수송 방정식을 풀게된다. Soot 생성이 타 화학종의 농도에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 이러한 수치적 절차를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

수치계산은 Law[11]가 행한 실험을 바탕으로 다음과 같은 두 조건에서 수행하였다. Table. 2에서 볼 수 있듯이 Flame 1과 Flame 2는 양 노즐 출구에서의 각각의 공기와 연료의 혼합 분율을 두 화염에서 같게 유지하고 단지 유량을 변화시킨 화염이다. 양 경계에서 에틸렌(C_2H_4)는 희석되지 않고 물농도 1로 주입되고 공기는 N_2 의 물농도가 0.77이고 O_2 가 0.23이다. 양 노즐의 지름은 1 cm이고 양 노즐 간격은 1 cm이다. Fig. 1에서는 대향류 비예혼합 화염 구조에 대해서 도시적으로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 화염면은 정체면을 지나서 공기쪽으로 약간 치우쳐서 형성된다. Soot은 화염면의 공기쪽에서 발생하여 정체면 근처에서 최대값을 가지게 된다. Fig. 2은 두 화염의 온도장과 속도장을 나타내었다. 양 노즐에서의 유량의 증가는 화염 신장률의 증가를 가져오며 상대적으로 큰 변형을 가지는 Flame 2가 Flame 1에 비해서 화염두께가 감소함을 알 수 있다.

Table 2 Flame Conditions

Flame No.	Flow rate(cm^3/s)	
	C_2H_4	Air
Flame 1	25.1	25.2
Flame 2	40.6	35.2

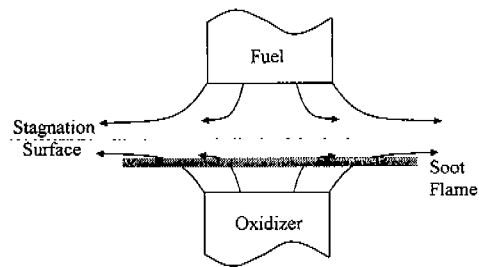


Fig.1 Schematic diagram of flame and sooting structure of the present counterflow diffusion flames burning ethylene and air

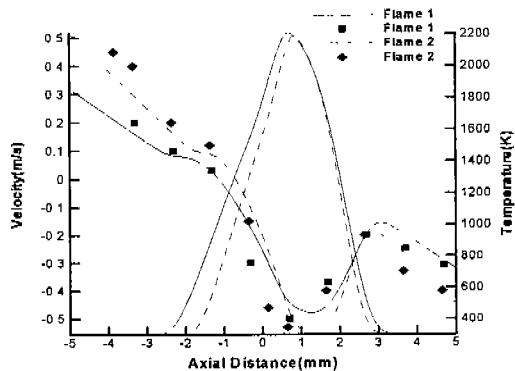


Fig.2 Experimental (symbols) and computed (lines) velocity and temperature profiles in Flame 1 and Flame 2

화염두께를 비교해 보면 Flame 1은 약 2.5mm, Flame 2는 약 1.6mm 정도이다. 최고 온도도 약 2207.4K와 2189.7K로 Flame 2에서 약간 낮게 나타남을 볼 수 있다. 속도장의 분포를 실험치[11]와 비교하였는데 값은 거의 비슷하게 나타남을 볼 수 있으나 다만 화염면 주위에서 수치해와 실험치가 약간의 차이를 보이고 있다. 이는 수치 해석 과정에서 적용되는 양 경계면에서의 경계조건이 실제 유동장에서의 경계조건을 그대로 충족 시켜 주

지 못하기 때문에 사료된다. 본 수치해에서는 복사열전달을 고려하지 않았다. 본 대향류 비예혼합 화염에서는 높은 신장률 때문에 대류 및 전도 열손실에 비하여 Soot에 의한 복사 열손실은 현저히 감소하게 된다.

Fig. 3과 Fig. 4는 Soot 생성에 관여하는 중요 화학종들과 라디칼들의 분포를 나타내었다. 각각의 화학종들의 값은 신장률 변화에도 불구하고 비슷한 값을 가지고 있으나 분포영역이 Flame 1에서보다 Flame 2에서 더 작음을 볼 수 있다. 화염면 근방에서 Soot 생성과 산화에 관여하는 중요 화학종인 H_2 , OH, O, H가 분포하고 있다. Frenklach[1,7,24]가 제안한 HACA 메커니즘에서 Soot 표면 질량 성장에 관여하는 화학종으로 H, H_2 , C_2H_2 를 생각할 수 있는데 여기서 H 라디칼은 Soot과의 반응으로 Soot 표면에 활성화된 영역을 만들게 된다. Fig. 3에서 보면 화염면 이후 연료측 노즐쪽으로 가면서 H 라디칼이 급격히 낮아지게 되고 또한 온도도 낮아진다. 이로 인하여 아세틸렌(C_2H_2)과 반응하여 Soot 표면에 활성화 영역을 만들 수 없게 되며 결과적으로 Soot의 양을 아주 낮게 예측하게 된다. Fig. 4에서 O_2 , OH와 O의 분포는 Soot의 발생 영역과 비슷한 영역에 분포함을 볼 수 있다. 본 연구에서는 간단한 반응식을 통해서 O_2 에 의한 산화 과정과 OH, O에 의한 산화 과정을 고려하였다.

Fig. 5은 Flame 1에서 Soot 체적분율, 그리고 아세틸렌(C_2H_2)과 벤젠(C_6H_6)에 대한 질량분율의 대칭면에서의 분포를 나타낸다. 이 그림에서 아세틸렌(C_2H_2)과 벤젠(C_6H_6)의 분포가 Soot의 분포 영역과 비슷함을 볼 수 있다. 아세틸렌(C_2H_2)은 Soot 성장에 지대한 영향을 끼치고 있음을 많은 연구[3,8,11]를 통해서 알려져 있는데 본 그림에서 보는 바와

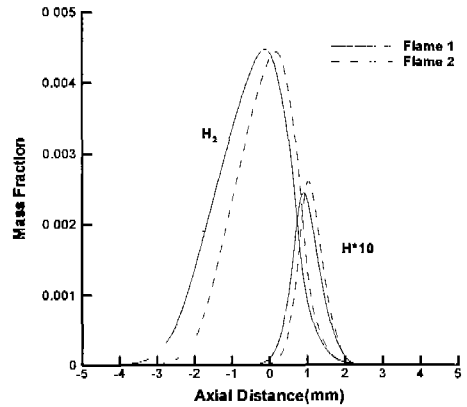


Fig. 3 Mass fraction profile for H and H_2 in Flame 1 and Flame 2

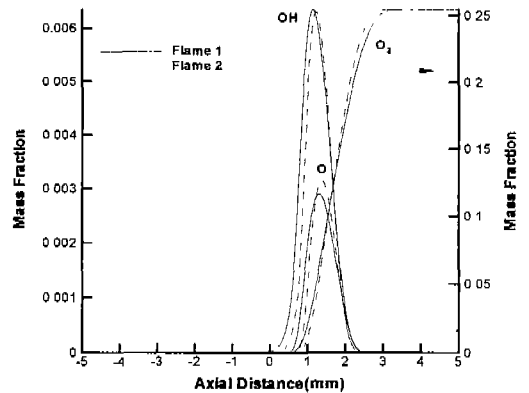


Fig. 4 Mass fraction profile for O, OH and O_2 in Flame 1 and Flame 2

같이 아세틸렌(C_2H_2)이 분포하는 영역에 Soot의 분포영역이 존재한다. 물론 아세틸렌(C_2H_2)이 분포한다고 Soot이 존재하는 것은 아니지만 이와 같이 아세틸렌(C_2H_2)이 계속되는 영역에서 Soot이 많이 계속된다. 벤젠(C_6H_6)은 본 연구에서 초기 Soot을 발생시키는 지시 화학종(indicative species)으로 가정하였는데 실제 Soot 발생 과정을 최근에는

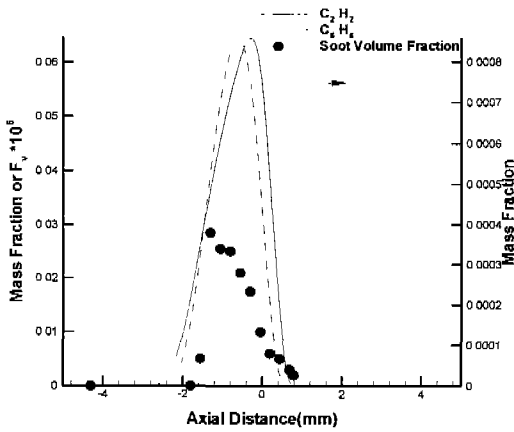


Fig. 5 Mass fraction profile for C_2H_2 (solid) and C_6H_6 (dashed) species and soot volume fraction in Flame 1

PAH가 성장해서 Soot이 발생하는 것으로 보고 있다. 따라서 벤젠(C_6H_6)과 같은 PAH에 의해 초기에 Soot이 어떻게 발생하게 되는지에 대한 상세한 모델링이 필요하다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 보았듯이 Soot 생성에 필요한 중요 화학종인 아세틸렌(C_2H_2)과 벤젠(C_6H_6)의 분포를 Flame 1과 Flame 2에 대해서 나타내었다. 먼저 아세틸렌(C_2H_2)의 분포를 보면 값은 거의 비슷하게 나타나지만 분포 영역이 Flame 2에서 작게 나타나고 위치도 약간 공기 노즐쪽으로 이동해 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 값은 비슷하나 Flame 2에서의 분포영역이 작기 때문에, 즉 Soot 생성에 참여할 수 있는 전체적인 양이 줄어들기 때문에 Flame 1에서보다 Soot 생성량이 적게 된다. 그리고 벤젠(C_6H_6)의 분포를 보면 Flame 2에서의 값이 작아짐을 볼 수 있다. 본 연구에서 벤젠(C_6H_6)은 초기 Soot 발생과정에서 지시 화학종으로 쓰이기 때문에 Flame 2에서 초기 Soot 발생량의 저하로 인하여 전체 Soot 표면적이 감소하고 이로 인하여 Soot

표면 질량 성장 과정에도 영향을 미쳐 전체적으로 Flame 1에서 보다 적은 Soot의 양을 나타내게 된다.

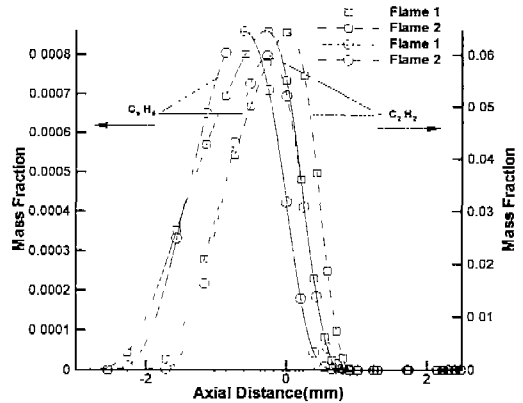


Fig. 6 Mass fraction profile for C_2H_2 (square) and C_6H_6 (circle) species in Flame 1 and Flame 2

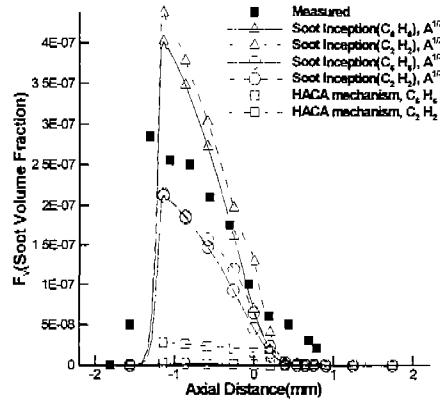


Fig. 7 Centerline profile of soot volume fraction according to the different surface mass growth models and the different soot inception steps (Flame 1)

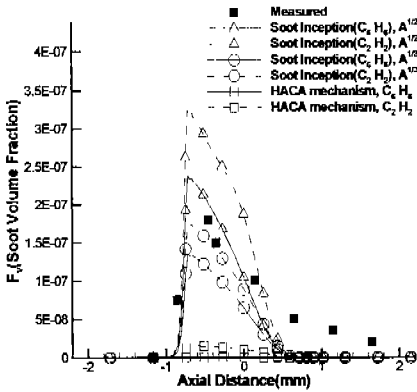


Fig. 8 Centerline profile of soot volume fraction according to the different surface mass growth models and the different soot inception steps (Flame 2)

Fig. 7과 Fig. 8에서는 상이한 표면 질량 성장 과정과 Soot 발생(inception)과정을 고려하였을 때 Soot 체적 분율의 분포를 나타내고 있다. 여기서는 O_2 에 의한 산화만을 고려하여 수치 해석하였다. Soot 표면적의 제곱근, 세제곱근에 비례하여 표면 질량 성장하는 경우와 HACA 메커니즘[7]에 따라 성장하는 경우를 생각하였다. 전체적으로 볼 때 본 연구에서 사용된 단순화된 Soot 모델은 비교적 실험치와 근사한 값을 예측하고 있음을 알 수 있다. 그러나 초기 Soot 발생량은 실험치에 비해 아주 작게 예측하고 있다. Fig. 7과 Fig. 8의 그림을 보면 화염면에서 Soot 발생 지점이 실험치보다 연료측 노즐쪽으로 약 5mm에서 1mm가량 지난 후에 발생됨을 볼 수 있다. 이로 인하여 화염면 이후 초기 Soot 생성량이 실험치보다 작게 나타나고 있다. 이는 실제 화염면의 위치에도 약간의 차이가 있지만 그 보다도 생성항에서 단순하게 가정한 아세틸렌(C_2H_2) 또는 벤젠(C_6H_6)에 의한 초

기 Soot 발생 반응식이 제대로 그 값을 예측하지 못하기 때문에 오는 결과로 보인다. Fig. 7에서 먼저 Flame 1에서 아세틸렌(C_2H_2)에 의해 초기 Soot이 발생하는 경우를 보면 Lindstedt[8]가 제안한 표면적의 제곱근에 비례한 경우보다 세제곱근에 비례한 경우가 다소 정확하게 예측함을 볼 수 있다. HACA 메커니즘은 앞에서 언급한 바와 같이 H 라디칼의 감소로 인하여 Soot 표면적에서의 활성화 영역이 감소하게 되고 이로 인하여 아주 낮은 값을 예측하게 된다. Fig. 7에서 벤젠(C_6H_6)에 의해 초기 Soot이 발생하는 경우를 보면 전체적으로 앞에서와 비슷한 결과를 보이고 있다. 다만 벤젠(C_6H_6)에 의한 초기 Soot 발생량의 저하로 조금 낮은 값을 보이고 있다. 여기서는 초기 Soot 발생량이 적기 때문에 표면적의 제곱근에 비례할 때가 다소 정확한 값을 나타내고 있다. Fig. 8에서 먼저 Flame 2에서 아세틸렌(C_2H_2)에 의해 초기 Soot이 발생하는 경우를 보면 이 그림에서도 Fig. 7과 같은 결과를 보여주고 있다. 즉 표면적의 세제곱근에 비례할 때가 더 정확한 값을 나타내고 있다. Fig. 8에서 벤젠(C_6H_6)에 의해 초기 Soot이 발생하는 경우를 보면 앞에서와 비슷하게 표면적의 제곱근에 비례할 때가 다소 정확하게 값을 예측하고 있다.

표면 질량 성장과 초기 Soot 발생과의 관계를 Fig. 7과 Fig. 8를 통해서 알아보면, 표면적의 제곱근에 비례할 때는 벤젠(C_6H_6)에 의해 Soot이 발생하는 경우가, 표면적의 세제곱근에 비례할 때는 아세틸렌(C_2H_2)에 의해 Soot이 발생할 때가 다소 정확하게 예측하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 아세틸렌(C_2H_2)에 의한 초기 Soot 발생량 계산은 상당한 문제점이 있다. 즉 아세틸렌(C_2H_2)에서 Soot으로 곧바로 생성된다는 것은 Soot 발생과정을 단

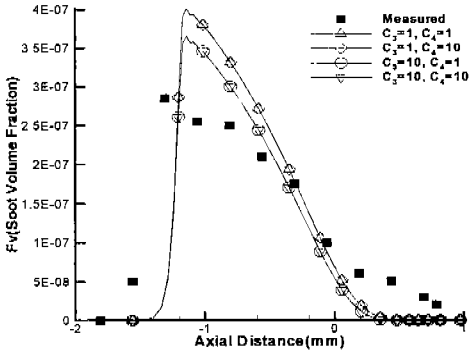


Fig. 9 Sensitivity of oxidation model constants(C_3 , C_4) to the distribution of soot volume fraction(Flame 1)

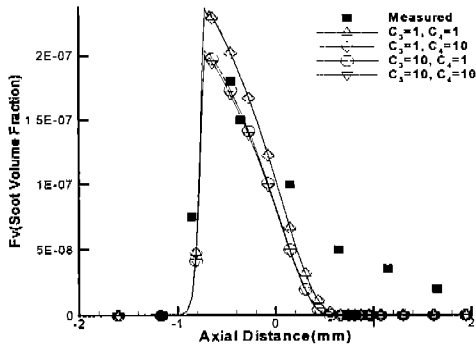


Fig. 10 Sensitivity of oxidation model constants(C_3 , C_4) to the distribution of soot volume fraction(Flame 2)

순하게 나타내어 수치적으로 계산을 편리하게 하기 위한 가정이다. 실제로 Soot은 탄소 덩어리인 PAH가 성장해서 Soot이 발생한다고 보기 때문에 PAH의 초기 물질인 벤젠(C_6H_6)을 Soot을 발생시키는 인자로 보는 것이 더 타당할 것이다. 따라서 표면적의 제공 근에 비례하고 벤젠(C_6H_6)에 의한 Soot 발생

을 가정하는 것이 Soot의 생성량을 보다 잘 예측하게 된다. 이들 결과로부터 초기 Soot 생성과 표면 질량 성장 과정이 Soot 생성에 지대한 영향을 끼침을 알 수 있다. Frenklach[1,7]가 제안한 HACA 메커니즘은 종류 예혼합 화염장에서 얻어진 것이기 때문에 본 화염[11]과 같은 화염 구조에 맞는 표면 질량 성장 메커니즘 개발이 필요하다. 또한 초기 Soot 발생은 표면적과 직접적으로 관련이 있기 때문에 초기 발생량을 어떻게 예측하느냐에 따라서 값은 큰 차이를 보이게 된다. 본 연구에서는 벤젠(C_6H_6)에 의해 Soot이 발생한다고 가정하여 계산하였으나 PAH 성장에 의한 Soot 발생 과정에 대한 상세한 연구가 필요하며 실제 Soot은 아세틸렌(C_2H_2)과의 반응에 의한 질량 성장이 지배적이지만 PAH가 Soot 표면에 달라붙어 성장하는 영향도 무시할 수 없다.

Fig. 9는 Flame 1에서 O와 OH 라디칼에 의한 산화모델의 계수들이 Soot 체적 분을 분포에 미치는 영향을 나타내었다. O와 OH의 계수 C_3 , O_2 의 계수 C_4 를 조절하여 값들을 비교하였다. O와 OH에 의한 산화량을 조절할 수 있는 C_3 값의 변화에 따라 전체적으로 Soot의 생성량이 변화함을 볼 수 있다. $C_3=10$ 일 때 즉 O와 OH에 의한 산화량을 크게 하였을 때 초기 Soot의 양은 약간 낮게 나오게 되나 전체적으로 실험치에 근접하게 됨을 볼 수 있다. Fig. 10는 Flame 2에서 O와 OH 라디칼에 의한 산화모델의 계수들이 Soot 체적 분을 분포에 미치는 영향을 나타내었다. 여기서도 앞서와 마찬가지로 C_3 계수값에 크게 영향을 받게 된다. O와 OH에 의한 산화로 인하여 초기 Soot 발생량이 약간의 감소를 보이고 있으나 전체적으로 실험치에 근접하게 된다. O와 OH 라디칼에 의한 산화항을

단순하게 나타내었기 때문에 오는 결과로 볼 수 있으나 O와 OH에 의한 산화가 본 화염의 Soot 산화에 영향을 끼침을 알 수 있다. 전체적으로 크게 Soot 생성량에 영향을 끼치는 것은 아니나 본 연구에서는 단순히 O₂만에 산화를 다루는 것보다는 보다 상세하게 O와 OH 라디칼을 고려한 보다 정확한 Soot 산화 모델을 개발할 필요가 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

대항류 에틸렌/공기 비예혼합 화염의 구조와 Soot 생성에 대한 수치 해석 결과로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 실험에서와 같이 신장률이 증가함에 따라 Soot의 생성량은 감소하는데 이는 신장률 증가로 인하여 전체적으로 화염 폭이 작아지고 Soot 생성에 큰 영향을 미치는 아세틸렌(C₂H₂)의 분포 영역이 작아져서 Soot 생성량이 줄어들게 된다. 또한 초기 Soot발생에 관여하는 벤젠(C₆H₆)이 신장률 증가로 인해 감소하게 되는데 이는 초기 Soot 생성량의 저하를 가져오고 전체적으로 Soot 생성량이 줄어들게 된다.
- 2) Soot 발생(Nucleation)과정에 대한 모델의 불확실성으로 인하여 초기 Soot 생성량이 실험치와 많은 차이를 보였다. 정확한 Soot 생성률을 예측하기 위해서는 PAH의 성장에 의해 Soot이 발생하는 과정을 고려한 상세한 모델링이 필요하다.
- 3) Soot 생성량의 대부분이 표면 질량 성장 과정에 의해 진행됨을 알 수 있었고 Soot 표면적과 아세틸렌(C₂H₂)과의 관계가 여러 가지 가정에 의해 제시되었으며 표면적의 제공근에 비례한 경우가

상대적으로 정확하게 예측하였으나 Frenklach가 예혼합 화염장에서 제시한 HACA반응식이 본 화염 조건하에서 Soot 생성 과정을 제대로 예측하지 못함을 알 수 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 대항류 비예혼합 화염 상태에서 Soot 표면적과 주위 화학종과의 보다 상세한 반응 과정이 연구되어야 할 것이다.

- 4) Soot 산화는 O와 OH에 의한 산화 과정에 의해 영향을 받음을 알 수 있었으며 Soot 산화 과정에 대한 예측 능력을 개선하기 위해 O와 OH의 영향을 고려한 상세 Soot 산화 모델에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 사료된다.

참고문헌

1. Frenklach, M. and Wang, H., in Soot Formation Combustion, Mechanisms and Models, Bockhorn, H., Ed., Springer Series in Chemical Physics 59, Springer-Verlag, pp. 165-192, 1994.
2. Mauss, F., Trilken, B., Breitbach, H., and Peters, N., Mechanisms and Models, Bockhorn, H. Ed., Springer Series in Chemical Physics 59, Springer-Verlag, pp. 325-349, 1994.
3. Lindstedt, R.P., Mechanisms and Models, Bockhorn, H. Ed., Springer Series in Chemical Physics 59, Springer-Verlag, pp. 417-441, 1994.
4. Colket, M.B. and Hall, R.J., Mechanisms and Models, Bockhorn, H., Ed., Springer Series in Chemical Physics 59, Springer-Verlag, pp. 442-470, 1994.
5. Kennedy, I., Kollmann, W., and Chen, Y. ,

- AIAA Journal, vol.29, no.9, p. 1452, 1991.
6. Moss, J.B., Stewart, C.D., and Syed, K.J., Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, p. 413, 1988.
 7. Frenklach, M. and Wang, H., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, p. 1559, 1990.
 8. Leung, K.M., Lindstedt, R.P., and Jones, W.P., Combust. Flame, vol. 87, p. 289, 1991.
 9. Vandsburger, U., Kennedy, I., and Glassman, I., Combust. Sci. Technol., vol. 39, p. 263, 1984.
 10. Mauss, F., Entwicklung eines kinetischen Modells der Russbildung mit schneller Polymerisation, Ph. D. Thesis, RWTH-Aachen, 1997.
 11. Wang, H., Du, D.X., Sung, C.J., and Law, C.K., Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, p. 2359, 1996.
 12. Kennedy, I.M., Yam, C., Rapp, D.C., and Santoro, R.J., Combust. Flame vol.107, pp. 368-382, 1996.
 13. Tolpadi, A.K., Danis, A.M., Mongia, H.C., and Lindstedt, R.P., ASME, presented at The International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, 1997.
 14. Kent, J. H. and Wagner, H.G., Combust. Flame, vol. 47, p. 53, 1982.
 15. Williams, F.A., *Combustion Theory*, pp 486-495, The Benjam/Cummings Publishing Company, 1985.
 16. Glarborg, P., Kee, R.J., Grcar, J.F., and Miller, J.A. Sandia report, SAND86-8209, UC-4, 1990.
 17. Giovangigli, V. and Smooke, M.D., Journal of Computational physics vol. 68, pp. 327-345, 1987.
 18. Giovangigli, V. and Smooke, M.D., Combust. Sci. and Tech., vol. 53, pp. 23-49, 1987.
 19. Wang, H. and Frenklach, M., Combust. Flame, vol. 110, pp. 173-221, 1997.
 20. Bai, X.S., Balthasar, M., Mauss, F., and Fuchs, L., presented at Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, 1998.
 21. Lee, K.B., Thring, M.W., and Beer, J.M., Combust. and Flame, vol. 6, p. 137, 1962.
 22. Garo, A., Prado, G., and Lahaye, J., Combust. Flame, vol. 79, pp. 226-233, 1990.
 23. Kee, R.K., Rupley, R.J., and Miller, J.A.: "The CHEMKIN Thermodynamic Data Base", Sandia Report SAND87-8215, April, 1987.
 24. Kazakov, A., Wang, H., and Frenklach, M., Combust. and Flame, vol. 100, pp. 111-120, 1995.
 25. Rogg, B. and Wang, W., RUN-1DL, The Laminar Flame and Flamelet Code, User Manual, 1995.
 26. Tanzawa, T. and W.C., Gardiner, J., J. Phys. Chem., vol. 84, pp. 236-239, 1980.
 27. Neoh, K.G., Howard, J.B., and Sarofim, A.F., Particulate Carbon Formation During Combustion, pp. 261-282, Plenum, New York, 1981.
 28. Kee, R.J., Grcar, J.F., Smooke, M.D., and Miller, J.A., Sandia National Laboratory,

- SAND85-8240, 1985.
29. Gelbard, F., MAEROS User Manual, Sandia SAND80-0822, 1982.
 30. Lim, H.J. and Kim, Y.M., Journal of the Mechanical Engineering and Technology Research Institute vol. 4. no. 1, 1998.
 31. Frenklach, M. and Harris, S. J. : J. Colloid Interface Sci., vol. 118, p. 252, 1987.
 32. Kang, K.T., Hwang, J.Y., Chung, S.H., and Lee, W., "Soot Zone Structure and Sooting Limit in Diffusion Flames: Comparison of Counterflow and Coflow Flames," Combust. Flame, vol. 109, pp. 266-281, 1997.
 33. Hwang, J.Y., Lee, W., Kang, G.G., and Chung, S.H., "Synergistic Effect of Ethylene-Propane Mixture on Soot Formation in Laminar Diffusion Flames," Combust. Flame, vol. 114, pp. 370-380, 1998.
 34. 황준영, 정석호, "에틸렌 확산 화염의 매연 성장 메커니즘," 대한기계학회 추계학술대회 논문집 B, pp. 7-14, 영남대, 1998. 11. 6.-7.