

고압하에서 수소-산소의 정체점 점화에 관한 이론적 해석

이 수 룡*

(2003년 2월 4일 접수, 2003년 8월 18일 심사완료)

Asymptotic Analysis on the Stagnation-Point Ignition of Hydrogen-Oxygen Mixture at High Pressures

Su Ryong Lee

Key Words: Asymptotic Analysis(점근해석), Hydrogen-Oxygen Mixture(수소-산소 혼합기), Ignition(점화), Stagnation-Point Flow(정체점유동)

Abstract

Ignition of hydrogen and oxygen in the "third limit" is theoretically investigated in the stagnation point flow with activation energy asymptotics. With the steady-state approximations of H, OH, O and HO₂, a two-step reduced kinetic mechanism is derived for the regime lower than the crossover temperature T_c at which the rates of production and consumption of all radicals are equal. Appropriate scaling of Damkohler number successfully provides the explicit relationship between pressure, temperature and strain rate at ignition. It is shown that, compared with those for the counterflow, ignition temperatures for the stagnation point flow are considerably increased with increasing the system pressure. This is because ignition in the "third limit" is characterized by the production of reduction of H₂O₂, which is reduced by wall effect. Strain rate substantially affects ignition temperature because key reaction rates of H₂O₂ are comparably with its transport rate, while the mixture temperature and the hydrogen composition do not significantly affect ignition temperature.

기호설명			
A	: 빈도인자	a_k	: k 반응단계의 열발생 분율
a	: 유동 스트레인을	T	: 온도
c_p	: 정압비열	T_a	: 활성화 온도
E	: 활성화 에너지	x, y	: 무차원 공간좌표
f	: 유선함수	Y_i	: i - 화학종 질량분율
Da	: Damkohler 수	y	: 내부 반응지역 화학종 섭동량
L_i	: i - 화학종 Lewis 수		
Q	: 총 열발생량		
		그리스문자	
		α	: $\bar{Y}_{O_2, \infty} W_{H_2} / \bar{Y}_{H_2, \infty} W_{O_2}$
		β	: $T_w - T_\infty$
		Γ	: 식 (16)과 식 (30)
		Δ	: 수정 Damkohler 수, 식 (29)
		ε	: 작은 매개변수
		η	: 상사변수
		θ	: 내부 반응지역 온도 섭동량

* 회원, 서울산업대학교 자동차공학과
 E-mail : srlee@snu.ac.kr
 TEL : (02)970-6346 FAX : (02)979-6032

x	: $\omega_{9f}/\omega_{1f} = k_{9f}[M]/k_{1f}$
ξ	: 내부 반응지역 확장변수
ρ	: 밀도
ω	: 화학반응률
상첨자	
j	: 기하학적 인자
*	: 상수
하첨자	
0	: ϵ 차수 전개값
1	: ϵ^2 차수 전개값
b	: 역반응
f	: 정반응
fr	: 동결유동
H_2, H_2O_2, O_2	: 화학종
∞	: 혼합기층

1. 서 론

수소는 탄화수소계 연료에 비해 반응성이 좋고 유해 배기가스가 적게 배출되기 때문에 항공우주 추진 뿐만 아니라 자동차의 대체 연료로서 검토되고 있다. 초음속 연소 엔진 개발에서 어려운 문제는 엔진내의 유동이 매우 커서 연료 및 공기가 충분히 혼합되어 연소할 수 있는 시간이 부족하다는데 있다. 이를 극복하기 위하여 반응성이 좋고 에너지 밀도가 큰 수소가 초음속 연소 엔진의 연료로서 각광받고 있다. 최근 연소기의 크기를 좌우하는 점화특성을 연구하기 위하여 수소-공기의 점화과정에 대하여 많은 연구가 진행되었다.^(1~4) 또한 수소는 청정 연소가 가능하다는 장점이 있어 수소를 연료로 하는 자동차가 개발되고 있다. 특히 흡기관 분사방식의 수소 연료 엔진에서 조기점화에 의한 역화가 엔진의 성능에 큰 영향을 미친다.⁽⁵⁾

수소-산소 혼합기에서 압력과 점화온도의 관계는 3개의 한계를 갖는다.⁽⁶⁾ 각 한계에서의 점화과정은 혼합기의 온도와 활성기들(radicals)의 생성 반응과 소멸반응이 균형을 이루는 교차온도(crossover temperature)의 크기에 따라 좌우된다.^(2~4) 혼합기의 온도가 교차온도보다 큰 경우에는 H 활성기의 연쇄반응이 소멸반응보다 크

다. 이 경우의 점화온도는 화학반응에 의한 H 활성기의 생성과 벽면에서 충돌 등에 의한 H 활성기의 소멸의 균형에 의해 결정된다. 이 영역이 압력이 낮은 제1차 한계에 해당한다. 혼합기의 온도와 교차온도가 비슷한 경우에는 H 활성기의 연쇄반응과 소멸반응의 순수한 화학반응의 균형에 의해 점화온도가 결정되며, 제2한계에 해당된다. 혼합기의 온도가 교차온도보다 낮은 경우에는 H 활성기의 연쇄반응률이 크지 않기 때문에 H_2O_2 활성기의 연쇄반응에 의한 생성과 전달현상에 의한 소멸에 의해 반응이 지배된다. 이 영역이 압력이 높은 제3차 한계에 해당한다.

Kreutz와 Law⁽¹⁾는 비예혼합 대항류 유동장에서 수소-공기의 점화에 대하여 연구하였다. 이 연구에서 대항류 유동장의 혼합 경계층에서의 점화현상이 균질혼합기(homogeneous mixture)의 폭발한계와 비슷한 Z-곡선이 나타남을 수치해석을 통하여 보여주었다. Lee와 Law⁽²⁾는 각 한계에 대한 축소반응 메커니즘을 개발하여 점화점근방법을 이용하여 이론적으로 해석하였다. 제1한계와 제3한계에서는 점화온도가 유동속도에 따라 큰 영향을 받는 반면에 제2한계에서는 유동속도에 무관하고 순수한 화학반응에 의하여 지배받는다는 것을 보여주었다. Im 등⁽³⁾은 초음속 혼합경계층(supersonic mixing layer)에서 수소-공기의 점화를 이론적으로 해석하였다. 여러가지 작동 인자들에 대하여 점화길이를 구하여 초음속 연소 엔진의 설계에 대한 데이터를 제공하였다. Sanchez 등⁽⁴⁾은 제1한계에 대하여 분기해석(bifurcation analysis)을 하였다. 혼합기의 온도가 교차온도보다 큰 영역에서는 열발생량이 매우 작기 때문에 활성기의 화학종 방정식만으로 분기해석을 통하여 점화조건을 구할 수 있음을 보였다.

대항류 유동장의 경우 점화지역은 수소와 산소가 만나는 혼합층이므로 점화특성이 균질혼합기의 경우와 유사하였으나, 만약 벽면 근처에서 점화가 일어날 때는 균질혼합기의 경우와 다를 수 있다. 특히 제3한계에서는 압력이 증가함에 따라 3체 반응(three-body reaction)이 증가한다. 이 영역에서 중요한 활성기인 H_2O_2 가 3체반응에 의해 생성되기 때문에 벽면효과가 점화특성에 큰

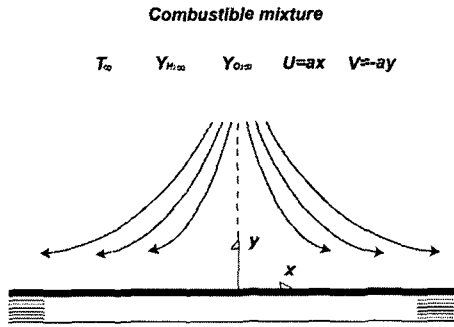


Fig. 1 Schematic diagram of stagnation point flow configuration

영향을 줄 수 있다. 이러한 벽면효과는 일반적으로 연소기에서의 화염안정기에 의한 화염안정화 혹은 고온의 벽면에서 점화현상과 같은 중요한 문제에서 나타난다. 또한 정체점 유동은 전개 확산제트의 정점에서의 유동과 비슷하여 정체점 유동의 점화현상은 전개제트의 정점에서의 점화현상에도 적용될 수 있다.⁽⁷⁾ 본 연구에서는 높은 압력일 때 고온의 벽면을 갖는 정체점 유동장에서 수소-산소의 점화특성을 활성화에너지 접합점 방법을 이용하여 이론적으로 연구하였다.

2. 지배방정식 및 해석방법

2.1 지배방정식 및 경계조건

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 정체점유동장에 대하여 연구를 수행하였다. 해석을 용이하게 하기 위하여 밀도, 비열 및 전달계수들을 일정하게 하고, H와 H₂를 제외한 각 화학종의 열 및 물질 확산계수들도 일정하다고 가정하였다.

상사변수 η 와 표준화된 유선함수 f 를

$$\eta = \sqrt{\frac{u_\infty}{2\rho_\infty \mu_\infty x}} \int_0^y \rho(x, y') dy' \quad (1)$$

$$f = \frac{\psi(x, y)}{\sqrt{2\rho_\infty \mu_\infty u_\infty x}} \quad (2)$$

와 같이 정의하면 정체점 유동에서 운동량 보존, 화학종 보존 및 에너지 보존에 대한 지배방정식들은 다음과 같은 상미분 방정식의 형태로 변환된다.⁽⁸⁾

$$\frac{d^3 f}{d\eta^3} + f \frac{d^2 f}{d\eta^2} + \frac{1}{2^j} \left[\left(\frac{\rho_\infty}{\rho} \right) - \left(\frac{df}{d\eta} \right)^2 \right] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d^2 T}{d\eta^2} + f \frac{dT}{d\eta} = - \frac{W_{H_2}}{2^j \rho a \bar{Y}_{H_2\infty}} \sum_{k=1}^M q_k \omega_k \quad (4)$$

$$\frac{d^2 Y_i}{d\eta^2} + f \frac{dY_i}{d\eta} = - \frac{W_{H_2}}{2^j \rho a \bar{Y}_{H_2\infty}} \sum_{k=1}^M (\nu_{ik}'' - \nu_{ik}') \omega_k \quad (5)$$

여기에서 온도 T 와 i -화학종의 질량분율 Y_i 는 $T = c_p \bar{T} W_{H_2} / Q Y_{H_2\infty}$, 와 $Y_i = \bar{Y}_i W_{H_2} / \bar{Y}_{H_2\infty} W_i$ 이며, a 는 스트레인을, j 는 기하학적 인자 (평면: $j=0$, 원통: $j=1$), $Q = \sum_i \sum_k h_i^0 W_i (\nu_{i,k}'' - \nu_{i,k}')$ 는 전체 열발생, $q_k = \sum_i h_i^0 W_i (\nu_{i,k}'' - \nu_{i,k}')$ 는 전체 열발생 Q 에 대한 각 반응단계의 열발생 분율, L_i 는 i -화학종 Lewis 수이다.

지배방정식에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \eta \rightarrow 0; \quad f = f' = 0, \quad T = T_w, \quad Y_i' = 0 \\ \eta \rightarrow \infty; \quad f' = 1, \quad T = T_w - \beta, \quad Y_{H_2} = 1, \\ Y_{O_2} = a, \quad Y_{i \neq H_2, O_2} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

여기에서 '은 미분, $a = \bar{Y}_{O_2\infty} W_{H_2} / \bar{Y}_{H_2\infty} W_{O_2}$ 이며 $\beta = T_w - T_\infty$ 이다.

다음과 같은 새로운 변수들

$$\xi = H(\eta) / H(\infty) \quad (7)$$

$$\xi_i = H_i(\eta) / H_i(\infty)$$

$$H(\eta) = \int_0^\eta \exp \left\{ - \int_0^{\eta'} f(\eta'') d\eta'' \right\} d\eta' \quad (8)$$

$$H_i(\eta) = \int_0^\eta \exp \left\{ - \int_0^{\eta'} L_i f(\eta'') d\eta'' \right\} d\eta'$$

을 도입하면, 지배방정식 (4)와 (5)는 다음과 같이 대류항이 없는 간단한 방정식으로 변환된다.⁽⁸⁾

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = - \frac{W_{H_2}}{2^j \rho a \bar{Y}_{H_2\infty}} \left[\frac{H(\infty)}{dH/d\eta} \right]^2 \sum_{k=1}^M q_k \omega_k \quad (9)$$

$$\frac{d^2 Y_i}{dx^2} = - \frac{W_{H_2}}{2^j \rho a \bar{Y}_{H_2\infty}} \left[\frac{H(\infty)}{dH/d\eta} \right]^2 \times \sum_{k=1}^M (\nu_{ik}'' - \nu_{ik}') \omega_k \quad (10)$$

지배방정식 (9)와 (10)에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 x=0 ; \quad T &= T_w, \quad Y_i' = 0 \\
 x=1 ; \quad T &= T_w - \beta, \quad Y_{H_2} = 1, \\
 & \quad Y_{O_2} = a, \quad Y_{i \neq H_2, O_2} = 0
 \end{aligned} \quad (11)$$

화학반응항을 간단하게 하기 위하여, 8개의 기본 화학반응들을 시작 반응메커니즘(starting reaction mechanism)으로 하여⁽²⁾ 축소 반응메커니즘(reduced reaction mechanism)을 유도하였다. 시작 반응 메커니즘은 Table 1에 수록하였다.

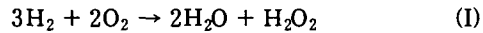
2.2 접근 해석

본 연구에서는 정체점 면의 온도 T_w 가 교차온도 T_c 보다 낮은 제3한계에 대하여 해석하였다.

교차온도는 활성기들의 연쇄반응과 소멸반응의 균형에 의하여 다음과 같은 식으로부터 얻을 수 있다.⁽²⁾

$$2\omega_{1f} \approx \omega_{9f} \Rightarrow 2k_{1f} \approx k_{9f}[M] \quad (12)$$

H_2O_2 를 제외한 다른 활성기들을 정상상태로 가정할 수 있으며, 다음과 같은 2-단계 축소 반응메커니즘을 유도하였다.^(2,3)



축소반응 I의 반응률은 $\omega_I = \omega_{1f} + \omega_{10b} + \omega_{17b}$ 이고, 축소반응 II의 반응률은 $\omega_{15f} \gg \omega_{10b}, \omega_{17b}$ 이므로, $\omega_{II} = -\omega_{10b} + \omega_{15f} - \omega_{17b} \approx \omega_{15f}$ 이다.

정상상태 가정에 의하여 $[H]$ 와 $[HO_2]$ 의 농도를 $[H_2]$, $[O_2]$ 와 $[H_2O_2]$ 의 농도로 표시할 수 있다.^(2,3) 이를 위의 지배방정식 (9)와 (10)에

대입하면 다음과 같다.

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = -Da q_{II} k_{15f} Y_{H_2O_2} \quad (13)$$

$$\frac{d^2 Y_{H_2O_2}}{dx^2} = -\frac{2Da k_{15f}}{x-2} \left[Y_{H_2O_2} + \hat{T} Y_{H_2} Y_{H_2O_2}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (14)$$

여기에서

$$Da = \frac{1}{2^j a} \left[\frac{H(\infty)}{dH/d\eta} \right]^2 \frac{\rho}{W}, \quad (15)$$

$$\hat{T} = \frac{x-1}{2} \frac{k_{17b}}{\sqrt{k_{14f} k_{15f}}} \sqrt{\frac{W Y_{H_2\infty}}{W_{H_2}}}, \quad (16)$$

$x = \omega_{9f}/\omega_{1f} = k_{9f}[M]/k_{1f}$ 로 정의되어 있으며, $T = T_c$ 이면 $x=2$ 가 된다.

반응이 없는 외부 비반응지역의 온도 및 주 화학종분포는 다음과 같다.

$$T_{fr} = T_w - \beta x \quad (17)$$

$$Y_{O_2, fr} = a, \quad Y_{H_2, fr} = 1 \quad (18)$$

화학반응은 온도가 가장 높은 정체점의 매우 좁은 지역에 국한되어 일어난다. 지배방정식 (13)와 (14)에서 반응률을 비교하여 보면, $T_w < T_c$ 이면 $x-2 \gg 1$ 이므로 에너지방정식의 반응률이 화학종 방정식의 반응률보다 훨씬 크다. 만약 화학종 방정식의 반응률을 에너지방정식의 화학반응률과 비슷한 크기로 간주하여 계산한다면, Damkohler 수가 너무 커서 점화영역에서 더 이상의 정상상태의 해를 얻지 못하고 화염영역의 해가 얻어지게 된다. 따라서 H_2O_2 의 화학종 방정식에 나타나는 수정 Damkohler 수를 에너지 방정식의 수정 Damkohler 수보다 작은 $O(\epsilon)$ 으로

Table 1 Rate coefficients of starting reaction mechanism for hydrogen in the form $k = AT^n \exp(-E_a/R^0T)$. Units are moles, cm³, seconds, Kelvin and calories/mole

No.	Reaction	A	n	Ea
1f	$H + O_2 \rightarrow O + H_2$	1.92×10^{14}	0.00	16440
2f	$O + H_2 \rightarrow H + OH$	5.08×10^{04}	2.67	6290
3f	$OH + H \rightarrow H + H_2O$	2.16×10^{08}	1.51	3430
9f	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	6.17×10^{19}	-1.42	0
10b	$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$	1.93×10^{14}	0.00	59610
14f	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	3.02×10^{12}	0.00	1390
15f	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	1.20×10^{17}	0.00	45500
17b	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	3.73×10^{13}	0.00	24110

가정하여 해석하여야 한다.

좁은 지역에 국한된 반응지역을 해석하기 위하여, $\epsilon \equiv T_w^2/T_{a,15f}$ 로 정의된 작은 매개변수를 이용하여 확장좌표 $\xi = \beta x/\epsilon$ 을 도입하였다. 내부반응지역의 온도 및 H_2O_2 의 질량분율을 확장된 좌표를 이용하여 다음과 같이 표시하였다.

$$T_{in} = T_w + \epsilon(\theta_0 - \xi) + \epsilon^2\left(\theta_1 - \frac{\theta_{0,\infty}}{\beta}\xi\right) + o(\epsilon^2) \quad (19)$$

$$Y_{H_2O_2,in} = \epsilon y_{H_2O_2,0} + \epsilon^2 \frac{y_{H_2O_2,0}^*}{\beta} y_{H_2O_2,1} + o(\epsilon^2) \quad (20)$$

식 (19)의 ϵ 항과 ϵ^2 항에 있는 $-\xi$ 와 $\frac{\theta_{0,\infty}}{\beta}\xi$,

식 (20)의 ϵ^2 항에 곱한 $\frac{y_{H_2O_2,0}^*}{\beta}$ 는 내부 지배방정식의 경계조건들을 표준화하기 위하여 도입된 것이다. 여기에서 $y_{H_2O_2,0}^*$ 는 상수이며, 향후 ϵ^2 차수 내부 지배방정식을 해석하면 구할 수 있는 값이다.

확장변수 및 식 (19)와 (20)을 지배방정식 (13)과 (14)에 대입하고 각 ϵ 차수에 대하여 정리하고 외부 비 반응지역과 접합(matching)하면 다음과 같은 내부 지배방정식 및 경계조건들을 얻을 수 있다.

ϵ^1 차수:

$$\frac{d^2\theta_0}{d\xi^2} = -\frac{\Delta}{2} \frac{y_{H_2O_2,0}}{y_{H_2O_2,0}^*} \exp(\theta_0 - \xi) \quad (21)$$

$$\theta_0(0) = 0, \quad \theta_0'(\infty) = 0 \quad (22)$$

$$\frac{d^2 y_{H_2O_2,0}}{d\xi^2} = 0 \quad (23)$$

$$y_{H_2O_2,0}(0) = 0, \quad y_{H_2O_2,0}(\infty) = 0 \quad (24)$$

ϵ^2 차수:

$$\frac{d^2\theta_1}{d\xi^2} = -\frac{\Delta}{2\beta} y_{H_2O_2,1} \exp(\theta_0 - \xi) \quad (25)$$

$$\theta_1(0) = 0, \quad \theta_1'(\infty) = 0 \quad (26)$$

$$\frac{d^2 y_{H_2O_2,1}}{d\xi^2} = -\frac{\Delta}{\epsilon(x-2)} \frac{\beta}{y_{H_2O_2,0}^*} \times (y_{H_2O_2,0} + \Gamma y_{H_2O_2,0}^{1/2}) \exp(\theta_0 - \xi) \quad (27)$$

$$y_{H_2O_2,1}(0) = 0, \quad y_{H_2O_2,1}(\infty) = -1 \quad (28)$$

여기에서

$$\Delta = \frac{2\epsilon^2 Da|_{\xi=0} A_{15f}}{\beta^2} y_{H_2O_2,0}^* \exp\left(-\frac{T_{15f}}{T_w}\right) \quad (29)$$

$$\Gamma = \epsilon^{-1/2} \Gamma^* \quad (30)$$

이다.

ϵ^1 차수에 대한 내부 지배방정식은 다음과 같다.

$$y_{H_2O_2,0} = \text{일정} = y_{H_2O_2,0}^* \quad (31)$$

$$\theta_0(\xi) = \xi + \ln\left\{\frac{1}{\Delta}\left[1 - \left(\frac{\Delta e^{\pm\xi} - 1}{\Delta e^{\pm\xi} + 1}\right)\right]\right\} \quad (32)$$

여기에서

$$\Delta = \frac{1 + \sqrt{1 - \Delta}}{1 - \sqrt{1 - \Delta}} \quad (33)$$

이다.⁽⁸⁾

온도 섭동량의 최대값 $\theta(\infty)$ 를 식 (28)로부터

$$\theta_0(\infty) = \ln\left\{\frac{4}{\Delta} \frac{1 \mp \sqrt{1 - \Delta}}{1 \pm \sqrt{1 - \Delta}}\right\} \quad (34)$$

와 같이 쉽게 구할 수 있으며 수정 Damkohler 수 Δ 에 따라 온도 섭동량의 최대값 $\theta(\infty)$ 을 Fig. 2에 도시하였다. Δ 가 증가함에 따라 동결유동에서 약한 화학반응이 시작되어 온도가 증가하다가, $\Delta > 1$ 에서는 약한 화학반응을 갖는 정상상태의 해가 존재하지 못하게 된다. 따라서 $\Delta_{ig} = 1$ 은 점화조건이 된다. 이를 시스템의 인자들의 점화조건식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{2\epsilon^2 H_f(\infty) A_{15f}}{2^j a \beta^2} \frac{\rho_\infty}{W} y_{H_2O_2,0}^* \exp\left(-\frac{T_{15f}}{T_w}\right) = 1 \quad (35)$$

그러나 점화조건식 (35)에서 $y_{H_2O_2,0}^*$ 는 아직 결

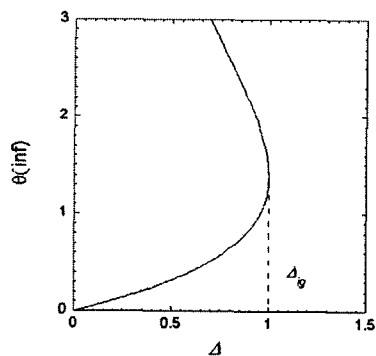


Fig. 2 Ignition behavior showing the maximum perturbed temperature as a function of Damkohler number

정되지 않은 미지수이다. $y_{H_2O_2,0}^*$ 의 값을 알기 위해서 ϵ^2 차수의 지배방정식 (27)을 해석을 해석하여야 한다. 식 (27)을 적분하고 경계조건을 적용하면 $y_{H_2O_2,0}^*$ 에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$1 + \frac{\Gamma}{\sqrt{y_{H_2O_2,0}^*}} = \frac{\epsilon(\chi-2)}{\beta} \quad (36)$$

3. 결과 및 검토

압력 P , 유동장의 스트레인율 a , 혼합기의 온도 T_∞ , 및 수소의 몰분율 X_{H_2} 등 시스템의 인자들이 점화에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

압력은 반응물에 민감하게 영향을 줄 수 있는 인자 중 하나이다. 일반적으로 압력이 증가하면 반응물이 증가한다. 반응물이 증가하는 정도는 반응에 관계하는 분자수 즉 분자도(molecularity)에 영향을 받게된다.

점화온도에 대한 압력의 영향을 살펴보기 위하여, Fig. 3에 압력에 따른 점화온도를 여러 가지 유동 스트레인율에 대하여 도시하였다. 점선은 교차온도 T_c 를 압력에 따라 도시한 것으로 제2차한계를 나타낸다. 일반적으로 연쇄반응은 2체반응(two-body reaction)이며 소멸반응인 재결합반응은 3체반응(three-body reaction)이므로 압력에 대한 반응물의 영향은 각각 P^2 와 P^3 이다. 따라서 압력이 증가함에 따라 재결합반응은 반응물을 줄이는 역할을 하는 반면에, 2체 반응은 연쇄반응으로 반응물을 증가시키는 역할을 하므로, 제2한계에서는 압력에 따라 점화온도가 증가함을 알 수 있다.

제3한계에서는 압력이 증가함에 따라 재결합반응 $9f \quad H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ 에 의해 HO_2 가 증가하고 반응 $14f \quad HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$ 을 거쳐 H_2O_2 의 연쇄반응 $15f \quad H_2O_2+M \rightarrow OH+OH+M$ 이 증가하여 점화온도가 감소하게 된다. Fig. 3에서 검은점들이 Mass와 Warnatz⁽⁹⁾가 수치적으로 계산한 수소-산소 균질혼합기의 폭발한계를 표시한 것이다. 압력이 증가함에 따라 폭발한계온도가 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다.

그러나 뜨거운 벽면위에서 점화가 일어나는 정체점 유동에서는 압력이 증가함에 따라 활성기들이 벽면에 충돌하여 활성을 잃어 버린다. 그 결과 재결합반응 $9f \quad H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ 의 반

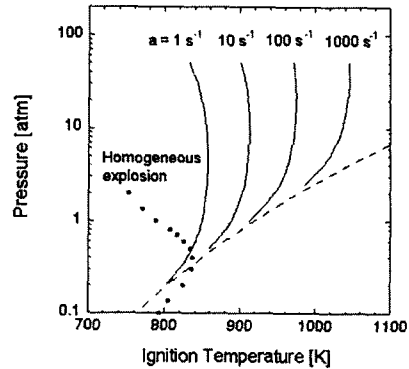


Fig. 3 Ignition pressure versus temperature for various strain rates

응물이 벽면이 없을 때 보다 감소하게 되어, H_2O_2 에 의한 연쇄반응물이 감소한다. Fig. 3에서 압력이 증가함에 따라 점화온도가 균질혼합기의 폭발의 경우만큼 크게 감소하지 않음을 알 수 있다. 이와 반면에 대향류유동장의 경우에는 점화지역에 벽면이 없기 때문에 압력이 증가함에 따라 점화온도는 균질혼합기의 경우와 거의 비슷하게 감소하였다.⁽¹⁻³⁾

Fig. 3에서 유동 스트레인율이 점화온도에 미치는 영향은, 제2한계의 경우에는 크게 영향을 받지 않는 반면에 제3한계에서는 크게 영향을 받을 수 있다. 제2한계에서는 점화현상이 순수하게 화학반응 측면, 즉 연쇄반응과 소멸반응 사이의 균형에 의하여 지배를 받기 때문에 유동장에 큰 영향을 받지 않는다.^(1,2) 그러나 제3한계에서는 중요한 활성기 H_2O_2 의 생성물의 크기와 확산 및 대류에 의한 전달률의 크기가 비슷하기 때문에 유동 스트레인율에 의한 영향을 크게 받는다.^(1,2)

Fig. 4에 유동 스트레인율에 따른 점화온도의 변화를 도시하였다. 위에서 언급한 바와 같이 유동속도가 증가할수록 점화온도가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 5에는 압력이 10기압일 때 예혼합기 온도에 대하여 점화온도를 도시하였다. 예혼합기의 온도 변화에 따라 점화온도는 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 점화온도는 점화지역의 온도에 가장 크게 영향을 받는다. 점화지역의 온도가 예혼합기의 온도보다 매우 크기 때문에 예혼합기의 온도가 증가하더라도 점화온도에 큰 영향을 주지

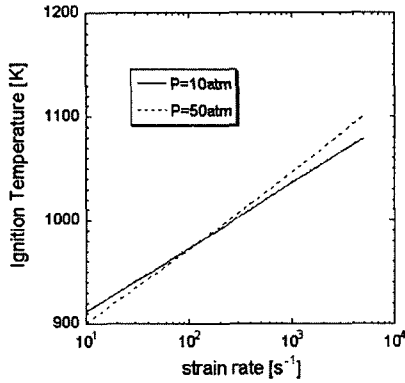


Fig. 4 Ignition temperature versus strain rate for various strain rates

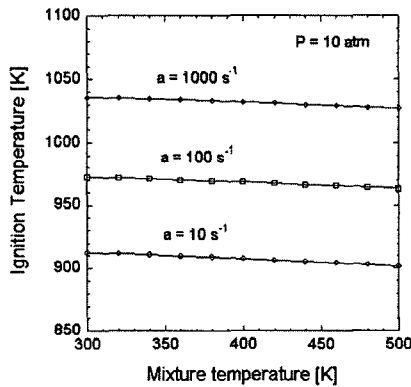


Fig. 5 Ignition temperature versus mixture temperature for various strain rates

않는다. 이는 점화조건식 (29)에서도 쉽게 알 수 있다. 시스템의 다른 인자들은 일정하게 두고 점화온도를 예혼합기의 온도의 함수로 간단하게 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{\exp(-E_{a,15f}/RT_w^{ig})}{T_w^{ig} - T_\infty} = \text{일정} \quad (37)$$

여기에서 활성화에너지 $E_{a,15f}$ 가 매우 크기 때문에 점화온도는 지수항에 의해 주로 지배된다. 따라서 예혼합기의 온도 T_∞ 의 변화는 점화온도에 큰 영향을 주지 않는다.

Fig. 6에는 예혼합기의 수소의 농도가 점화온도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 수소의 물분율에 대하여 점화온도를 도시하였다. 수소의 물분율이 증가함에 따라 점화온도는 약간 감소하는 경향이 있으나 거의 일정하다. 수소의 물분율

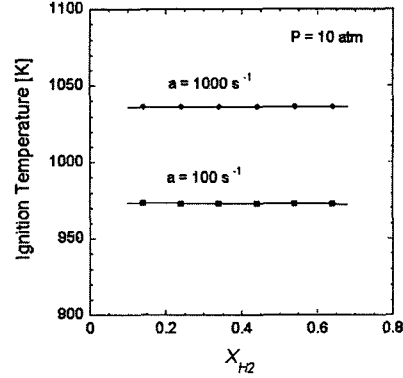


Fig. 6 Ignition temperature versus hydrogen mole fraction for various strain rates

에 따라 화염온도, 소염 Damkohler수 등 화염의 제 특성은 매우 큰 차이를 보이는 반면에, 수소의 물분율에 따른 점화온도는 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 이는 점화조건식 (29)로부터 예측할 수 있다. 시스템의 다른 인자들을 일정하게 두고 수소의 농도와 점화온도의 관계를 살펴보면 식 (29)에서

$$y_{H_2O_2,0}^* \exp(-E_{a,15f}/RT_w^{ig}) = \text{일정} \quad (38)$$

이 되고, 식 (36)에서

$$y_{H_2O_2,0}^* \sim (Y_{H_2,\infty})^a \quad (a: \text{특정한실수값}) \quad (39)$$

이므로 수소농도와 점화온도와의 관계식은

$$(Y_{H_2,\infty})^a \exp(-E_{a,15f}/RT_w^{ig}) \sim \text{일정} \quad (40)$$

이 된다. 여기에서 활성화에너지 $E_{a,15f}$ 의 값이 비교적 크기 때문에 점화조건식에서 지수항이 큰 영향을 갖게 된다. 따라서 수소의 물분율이 변화하여도 점화온도는 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 또한 예혼합기가 희석되어 있는 경우, 즉 수소-공기의 점화온도와 수소-산소의 점화온도를 비교해보면 점화조건식에서 희석 효과에 대한 시스템의 인자변화가 지수항에 비해 매우 작기 때문에 큰 변화가 없을 것이라 예측할 수 있다. 이는 수소-공기와 수소-산소의 자발화온도가 거의 비슷한 값을 갖는다는 것으로부터 쉽게 알 수 있다.⁽¹⁰⁾

위의 결과를 수소 연료 엔진의 열점에 의한 조기점화 방지에 적용할 수 있다. 수소의 농도 혹은 혼합기의 온도를 낮추는 것 보다 열점의 온도와 엔진 내 스월을 증가시키는 것이 조기점화를

방지하는데 효과가 더욱 크다.

4. 결 론

정체점 유동장을 모델로 하여 높은 압력 영역인 제3한계에서 수소-산소의 점화에 관하여 이론적으로 연구하였다. H, O, OH 및 HO₂를 정상상태로 가정하여 상세 반응메커니즘으로부터 2단계 축소 반응메커니즘을 유도하였다. 정체면 근처의 좁은 화학반응지역을 해석하기 위하여 활성화에너지를 큰 매개변수로 하여 접합점근방법을 이용하였다. 정체면 점화의 경우, 대향류 유동장의 경우와 달리 내부 반응지역의 화학종의 척도(scale)를 온도의 척도 보다 $O(\epsilon)$ 작게 함으로써 시스템의 각 인자들간의 점화조건식을 구할 수 있었다.

압력이 증가함에 따라 정체점 유동에서 점화온도는 대향류유동장의 경우 보다 두드러지게 크게 나타났다. 대향류 유동장에서는 압력이 증가함에 따라 3체 반응에 의해 HO₂가 증가하고 이에따라 H₂O₂에 의한 연쇄반응이 증가하여 점화온도가 감소한다. 정체점유동에서는 압력이 증가함에 따라 활성기들이 정체면과 충돌하여 활성이 소실되어 3체반응의 반응률이 약화되어 H₂O₂에 의한 연쇄반응이 줄어들어 점화온도가 상승한다. 유동 스트레인이 증가하면 대류등에 의한 활성기들의 소실이 증가하여 점화온도가 증가하였다. 혼합기의 온도 및 산소의 농도에 대하여 점화온도는 거의 일정하였다. 화염의 경우에는 혼합기의 온도 및 산소의 농도에 따라 화염온도 및 소염조건등 화염의 특성이 크게 영향을 받는다. 그러나 점화의 경우에는 점화지역의 온도가 점화를 결정하는 가장 중요한 인자인 반면에 혼합기의 온도 및 산소의 농도는 크게 영향을 주지 못한다.

후 기

본 연구는 서울산업대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Kreutz, T. G. and Law, C. K., 1996, "Ignition in Nonpremixed Counterflowing Hydrogen vs Heated Air : Computational Study with Detailed Chemistry," *Combust. Flame*, Vol. 104, pp. 157~175.
- (2) Lee, S. R. and Law, C. K., 1994, "Asymptotic Analysis of Ignition in Nonpremixed Counterflowing Hydrogen versus Heated Air," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 97, pp. 377~389.
- (3) Im, H. G., Helenbrook, B. T., Lee, S. R. and Law, C. K., 1996, "Ignition in the supersonic hydrogen/air mixing layer with reduced reaction mechanisms," *J. Fluid Mech.*, Vol. 322, pp. 275~296.
- (4) Sanchez, A. L., Balakrishnan, G., Linan, A., and Williams, F. A., 1996, "Relationships between Bifurcation and Numerical Analyses for Ignition of Hydrogen-Air Diffusion Flames," *Combust. Flame*, Vol. 105, pp. 569-590.
- (5) H. S. Yi, S. J. Lee, E. S. Kim, 1996, "Performance Evaluation and Emission Characteristics of In-Cylinder Injection Type Hydrogen Fueled Engine," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 7, pp.617~624.
- (6) Lewis, B. and von Elbe, G, 1987, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, Inc., pp. 25~77.
- (7) J. Park, H. D. Shin, 1997, "Similarity between a Stagnant Point Diffusion Flame and an Evolving Jet Diffusion Flame," *Transactions of the KSME*, Vol. 21, No. 4, pp.494~502.
- (8) Law, C. K., 1979, "On the Stagnation-Point Ignition of a Premixed Combustible," *Int. J. Heat and Mass Transfer*, Vol. 21, pp.1363-1368.
- (9) Mass, U. and Warnatz, J., 1988, "Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures," *Combust. Flame*, Vol. 74, pp. 53~69.
- (10) Glassman, I., 1996, *Combustion*, Academic Press, Inc., pp. 590-607.