

# 축소 반응 메카니즘으로부터 예혼합 화염 및 자발화 계산

이수각\* · 이기용\*\*

## Premixed Flames and Auto-ignition Computations with the Short Chemical Mechanism

Su Gak Lee\*, Ki Yong Lee\*\*

### ABSTRACT

A short chemical mechanism was developed with the chemical model reduction strategy based on the use of Simulation Error Minimization Connectivity Method(SEM-CM). We examined the accuracy resulting from using this mechanism, as compared with the full mechanism, for premixed flames and auto-ignition of methane-air mixture under high pressures. These comparisons are in good agreement, but it has a little divergence to predict the ignition delay time at high pressure conditions as compared with experiment results.

**Key Words** : Short mechanism, Premixed flame, Ignition delay, Auto-ignition

연소현상의 해석 및 분석을 위해 수치해석 방법이 널리 이용되어 왔고, 또한 컴퓨터 계산 능력의 향상과 더불어 상당한 발전을 해 왔다. 연소는 연료와 산화제의 복잡한 화학반응 과정을 통해 이루어지고, 이러한 과정은 상세 화학반응 메카니즘을 통해 해석이 가능하므로 다양한 탄화수소 연료에 대한 반응 메카니즘이 개발되어 왔다. 이러한 메카니즘들은 다양한 연소 조건 및 연소 방식을 만족시키기 위해 많은 수의 화학종 및 기초반응식으로 구성되어 있다. 따라서 복잡한 연소 시스템에 적용하기에는 부적절하고 수렴 결과를 얻기가 매우 어려운 문제점이 있다.

상세 화학반응 메카니즘과 같이 화염구조에 대한 예측 능력을 갖고 있으면서 좀 더 적은 수의 화학종 및 반응식으로 구성된 반응 메카니즘이 요구된다. 이를 위해 축소 화학반응 메카니즘(Short Reaction Mechanism or Skeletal Mechanism) 개발<sup>(1-4)</sup>, 준총괄 화학반응 메카니즘(Reduced Reaction Mechanism) 개발<sup>(8)</sup> 등을 위한 연구들이 수행되어 왔고, 이러한 반응 메카니즘을 통해 상세 화학반응 메카니즘에서 얻을 수 있는 기본 정보(화염속도, 점화지연, 화염 온도 분포, 소염, 중요한 화학종의 농도분포 등) 들을 비교적 잘 예측할 수 있다.

축소 반응 메카니즘을 개발하기 위한 다양한 알고리즘들이 제안되었고, SEM-CM(Simulation Error Minimization Connectivity Method)<sup>(1)</sup>, DGR(Directed Relation Graph)<sup>(2)</sup>, DRGASA(DRG-Aided Sensitivity Analysis)<sup>(3)</sup>, DRGEP(DRG with Error Propagation)<sup>(4)</sup> 등이 사용되고 있다. 이러한 알고리즘을 사용하여 상세 화학반응 메카니즘의 화학종 및 기초반응식의 수를 줄일 수 있고, 그 결과 축소 반응 메카니즘은 상세 화학반응 메카니즘의 부분 집합으로 나타난다.

Konnov가 개발한 CH<sub>4</sub>-Air 상세 화학 반응 메카니즘<sup>(5)</sup>으로부터 SEM-CM<sup>(1)</sup>을 통해 축소 반응 메카니즘을 개발<sup>(6)</sup>하였고, 이 메카니즘은 고압조건에서 예혼합 화염 속도를 비교적 잘 예측함을 입증하였다. 본 연구에서는 축소 반응 메카니즘 활용 범위의 확대를 위해 압력 10~20atm 조건에서 화염속도를 계산하였다. 또한 압력 15~150atm 조건에서 자연발화 계산을 수행하였고, 점화지연 시간 결과를 타 연구자들의 실험 결과와 비교함으로써 축소 반응 메카니즘을 검증하였다.

축소 반응 메카니즘<sup>(6)</sup>은 43개 화학종과 554개 기초반응식으로 구성되어 있고, 화학종은 C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>를 포함하고 있다. 초기압력 5atm, 초기온도 300K, 당량비 1인 메탄-공기 예혼합 화염에 대한 반응 경로를 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 괄호 안에 있는 숫자는 생성율 또는 소비율이 차지하는 %를 나타낸다. 메탄의 소비는 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub> 화학종에 의해 주로 소비되고 있으며, C<sub>3</sub> 화학

\* 국립안동대학교 기계공학과

† 연락처, [kylee@andong.ac.kr](mailto:kylee@andong.ac.kr)

TEL : (054) 820-5899 FAX : (054) 820-6127

중의 생성과 소비는 C<sub>2</sub> 화학종과 밀접한 관계를 갖는다.

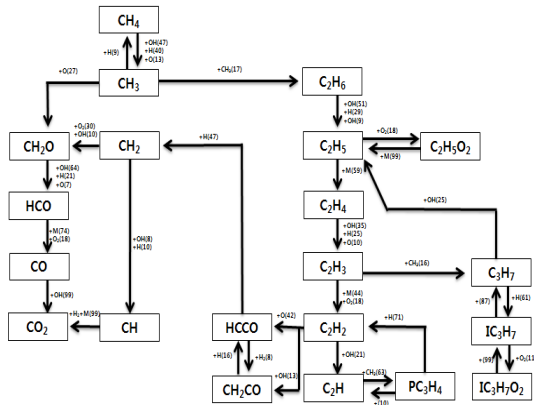


Fig. 1 Reaction path of the short mechanism at  $\Phi=1.0$  and  $p=5\text{atm}$ .

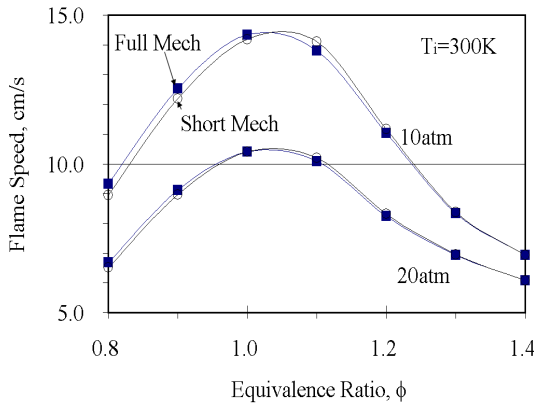


Fig. 2 Flame speeds for CH<sub>4</sub>-Air premixed flames at several initial pressure.

다. C<sub>3</sub> 화학종의 생성은 CH<sub>3</sub>와의 반응을 통해 이루어진다( $C_2H_3+CH_3 \rightarrow C_3H_6$ ,  $C_2H+CH_3 \rightarrow PC_3H_4$ ).

Fig. 2는 초기온도 300K, 초기압력 10 및 20atm 조건에서 계산한 화염속도 결과를 보여준다. 상세 화학반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘에서 계산된 결과는 최대 약4% 이내의 편차를 갖고 있다. 이는 화염속도에서 축소 반응 메카니즘이 상세 화학반응 메카니즘의 결과를 잘 반영할 수 있음을 보여준다.

자발화(Auto-ignition)<sup>(7)</sup>는 외부 열원의 부재 속에서 가연 혼합기가 화학반응을 통해 화염을 유지할 수 있는 열을 방출하는 자연 발생 과정이다. 가연 혼합기의 점화는 점화지연 시간(ignition delay time)과 같은 특성 시간을 갖는 물리적(가열, 확산, 반응물 혼합 등) 및 화학적

(화염 반응 전 반응 속도) 과정으로 구성되어 있다. 점화지연 시간은 가연 혼합기가 생성된 점

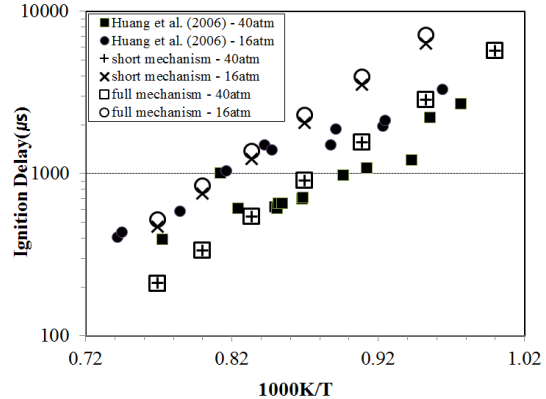


Fig. 3 The Ignition delay time of CH<sub>4</sub>-Air mixture at  $\Phi=1.0$ .

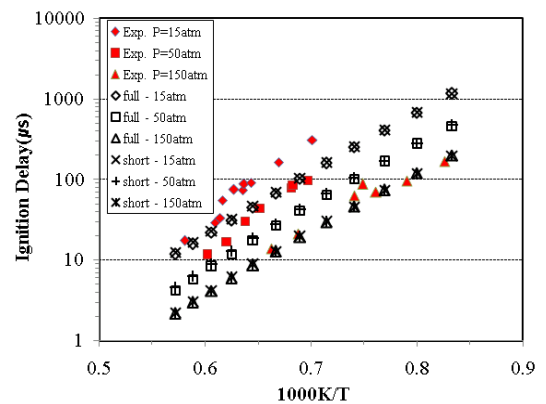


Fig. 4 The ignition delay time of CH<sub>4</sub>-air mixture at  $\Phi=0.5$ .

부터 온도 및 압력의 빠른 상승을 가져오는 반응 시점까지의 시간이다. 자발화 또는 점화지연 시간은 예혼합 화염 시스템의 개발 및 설계에서 매우 중요한 인자이다. 자발화 수치해석은 Chemkin-Pro<sup>(8)</sup>에서 수행하였고, OH 농도가 최고점에 도달하는 시간을 점화지연 시간으로 하였다.

당량비 1, 초기압력 16~40atm, 초기온도 1000~1300K에서 계산한 점화지연 시간 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Huang 등<sup>(9,10)</sup>이 shock tube 실험(점화지연시간은 압력 변화로 측정)을 통해 얻어진 결과를 포함시켰다. 상세 화학반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘에서 계산한 결과는 거의 일치한다. 1100K 이상의 온도에서 수치해석 결과는 실험 결과를 비교적 잘 예상하고 있다.

1100K 이하의 온도에서 수치해석 결과는 선형적 증가를 갖지만 실험 결과는 변화를 보여준다. 다만 이러한 변화는 40atm 보다 16atm 조건에서 더 크게 나타난다.

당량비 0.5, 초기압력 15~150atm, 초기온도 1200~1750K에서 계산한 점화지연 시간 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Zhukov 등<sup>(11)</sup>이 shock tube 실험(점화지연시간은 OH 방사로 측정)을 통해 얻어진 결과를 포함시켰다. 회박조건에서도 상세 화학반응 메커니즘과 축소 반응 메커니즘에서 계산한 결과는 거의 일치한다. 압력 150atm에서 수치해석과 실험 결과는 비교적 잘 일치하지만, 압력 50atm 및 15atm에서 수치해석 결과는 실험 결과보다 약간 낮게 예측하고 있다.

축소 반응 메커니즘은 상세 화학반응 메커니즘으로부터 예측 가능한 에혼합 화염의 화염구조 및 점화지연 시간에 대하여 매우 잘 반영하고 있다.

## 후 기

본 연구는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2011-0011040).

## 참고 문헌

- [1] T. Nagy and T. Yuranyi, 2009, "Reduction of Very Large Reaction Mechanisms Using Methods Based on Simulation Error Minimization," *Combustion and Flame*, Vol. 156, pp. 417~428.
- [2] T. Lu and C.K. Law, "A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 30, 2005, pp. 1333-1341.
- [3] X.L. Zheng, T.F. Lu, and C.K. Law, "Experimental Counterflow Ignition Temperatures and Reaction Mechanism of 1,3-Butadiene," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 31, 2007, pp. 367-375.
- [4] P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch, "An Efficient Error-Propagation-Based Reduction Method for Large Chemical Kinetic Mechanisms," *Combustion and Flame*, Vol. 154, 2008, pp. 67-81.
- [5] A.A. Konnov, "Development and Validation of a Detailed Reaction Mechanism for the Combustion of Small Hydrocarbons," 28th Symposium (Int.) on Combustion, Edinburgh, 2000. *Abstr. Symp. Pap.* p. 317.
- [6] S.K. Lee and K.Y. Lee, "The Short Reaction Mechanism of Premixed CH<sub>4</sub>-Air Flames under High Pressure Condition," *The 43th KOSCO Symposium*, 2011, pp. 115-120.
- [7] L.J. Spadaccini and M.B. Colket III, "Ignition delay characteristics of methane fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 20, 1994, pp.431-460.
- [8] CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA, <http://www.Reactiondesign.com>.
- [9] J. Huang and W.K. Bushe, "Experimental and kinetic study of autoignition in methane/ethane/air and methane/propane/air mixtures under engine-relevant conditions," *Combustion and Flame*, Vol. 144, 2006, pp. 74-88.
- [10] J. Huang, P.G. Hill, W.K. Bushe and S.R. Munshi, "Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: experiments and modeling," *Combustion and Flame*, Vol. 136, 2004, pp. 25-42.
- [11] V.P. Zhukov, V.A. Sechenov and A.Yu. Starikovskii, "Hydrocarbon-Air Mixtures Ignition at High Pressures," 19th Int. Colloq. on Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), 2003.