

<논 문>

고압하에서 수소-산소 확산 화염의 소멸 특성에 관한 수치 해석

손채훈* · 김중수** · 이수룡*** · 정석호****

(1997년 1월 13일 접수)

A Numerical Analysis on the Extinction of Hydrogen-Oxygen Diffusion Flames at High Pressure

C. H. Sohn, J. S. Kim, S. R. Lee and S. H. Chung

Key Words : Hydrogen-Oxygen Diffusion Flames(수소-산소 확산 화염), Extinction(소멸), Strain Rate(스트레인율), Chain Branching/Recombination Reaction(연쇄/재결합 반응)

Abstract

Extinction characteristics of pure hydrogen-oxygen diffusion flames, at high pressures in the neighborhood of the critical pressure of oxygen, is numerically studied by employing counterflow diffusion flame as a model flamelet in turbulent flames in rocket engines. The numerical results show that extinction strain rate increases almost linearly with pressure up to 100 atm, which can be explained by comparison of the chain-branching-reaction rate with the recombination-reaction rate. Since contributions of the chain-branching reactions, two-body reactions, are found to be much greater than those of the recombination reactions, three-body reactions, extinction is controlled by two-body reactions, thereby resulting in the linearity of extinction strain rate to pressure. Therefore, it is found that the chemical kinetic behaviors don't change up to 100 atm. Consideration of the pressure fall-off reactions shows a slight increase in extinction strain rate, but does not modify its linearity to pressure. The reduced kinetic mechanisms, which were verified at low pressures, are found to be still valid at high pressures and show good qualitative agreement in prediction of extinction strain rates. Effect of real gas is negligible on chemical kinetic behaviors of the flames.

1. 서 론

연료 경제성과 출력 및 추력의 향상을 위하여 각

종 동력 및 추진기관에서의 연소기 작동압력이 지속적으로 높아지고 있다.⁽¹⁾ 액체추진 로켓의 연소기에 분사된 연료(액체 산소) 액적은 무화과 증발 과정을 거쳐 공기(연료 기체)와 혼합된 후, 경우에 따라 액적의 임계점 이상의 고온, 고압상태에서 연소되기도 한다.

고압연소기의 개발은 연소 불안정(combustion instability)에 의해 제한을 받는다. 특히 로켓 엔진

*회원, 서울대학교 대학원 기계공학과

**한국과학기술연구원 환경연구센터

***회원, 서울산업대학교 자동차공학과

****회원, 서울대학교 기계공학과

에서는 연소실내의 음향과 진동과 발열 반응의 상호 작용에 의하여 발생하는 연소 불안정성이 압력의 증가에 따라 증대될 것으로 예측되고 있어, 고추력 엔진의 개발에 장애가 되고 있다.⁽²⁾ 본 연구에서는 임계압 이상에서 작동하는 액체 추진 로켓에 초점을 맞추어, 연소 불안정성의 이해를 위한 기초 연구의 일환으로 고압하에서의 화염 특성에 대하여 연구하였다.

고추력 액체 추진 엔진에서는, 단위연료당 최대의 추력을 얻기 위하여, 액체 수소와 액체 산소의 추진제 조합이 널리 사용되고 있다. 이 경우 액체 산소는 직접 연소실로 분사되나, 수소는 노즐의 냉각제 및 터보펌프의 구동 유체로 사용되어 연소실에 주입될 때에는 일반적으로 기체의 형태로 분사된다. 따라서 액체 추진 로켓내의 액적 화염은, 산소 액적이 수소 기체 중에서 연소되는 형태를 취한다. 최근에 추력 향상을 위해 연소실 압력이 액체 산소의 임계 압력 이상의 고압으로 상승되었으며, 이로 인하여 산소 액적이 초임계 상태에서 연소될 수 있는 가능성이 제기되었다.⁽³⁾

임계압 근처에서의 연소특성을 이해하기 위하여는, (1) 고압 조건에서의 화학 반응 특성과, (2) 실제 기체 효과로 인한 물질적 변화 특성과 (3) 임계압 근처에서의 급격한 잠열 및 밀도의 변화 특성에 관한 연구가 선결되어야 할 과제들이다. 본 연구에서는 임계압 이상의 고압 조건에서 수소-산소계의 화학 반응 특성 및 실제 기체 효과에 초점을 맞추었다.

수소-산소 로켓의 연소실내의 화염은 난류 화염인데, 고압 조건에서는 화학 반응물이 상승하여 특성 화학 반응 두께가 작아지므로 층류 화염소 모델(laminar flamelet model)⁽⁴⁾이 더욱 타당하게 된다. 이러한 맥락에서 난류 화염에서의 유한 화학 반응의 효과를 모사하기 위하여, 스트레치를 받는 대향류 화염에 대하여 화염 구조와 소염 현상에 대한 이론 및 수치적 연구⁽⁵⁻⁷⁾가 수행되어 왔다. 기존의 연구는 낮은 스트레인을 갖는 화염(즉 평형 조건 근처의 화염)이나 저압하에서의 화염에 국한되어 왔는데 본 연구에서는 고압 영역과 소염 근처의 높은 스트레인율 영역으로 확대하고자 한다.

수소 산화 과정의 상세 화학 반응 메커니즘은 비교적 잘 정립되어 있다.^(8,9) 따라서 상세 화학 반응 메커니즘을 채택한 수치 모사를 통하여 화염의 구조를 해석하고, 정상 상태(steady-state approxi-

mation) 및 부분 평형(partial equilibrium) 가정을 이용한 축소 반응 메커니즘을 검토하였다.^(10,11)

2. 지배 방정식 및 수치 해법

축대칭 대향류 확산 화염을 모델로 채택하면 이론 당량비에서 산소/수소의 질량비는 8로 매우 크므로, 화염은 정체면을 경계로 산소측에 위치한다. 이때 무차원화되지 않은 지배 방정식을 사용하여 수치해석을 수행하면,⁽⁶⁾ 스트레인이율이 증가할수록 계산 영역을 계속 줄여야 하므로 무차원화를 통하여 계산을 수행하였다.

축방향 좌표계 y^* , 유동 함수 f , 축방향 질량 유속 v^* 를 특성 길이 $\sqrt{\mu_{\infty}^*/\rho_{\infty}^*a_{\infty}^*}$, 반경 방향 특성 속도 u_{∞}^* , 특성 유속 $\sqrt{\rho_{\infty}^*a_{\infty}^*\mu_{\infty}^*}$ 로 무차원화하면

$$\eta = \sqrt{\frac{\rho_{\infty}^*a_{\infty}^*}{\mu_{\infty}^*}} y^*, \quad f' = \frac{u^*}{u_{\infty}^*}, \quad v = -\sqrt{\frac{v^*}{\rho_{\infty}^*a_{\infty}^*\mu_{\infty}^*}} \quad (1)$$

의 상사변수를 얻는다. 여기서 ρ 는 밀도, a 는 스트레인이율, μ 는 점도, u 는 반경 방향 속도, f' 은 f 의 η 에 대한 전미분, ∞ 는 수소 경계측, ∞ 는 산소 경계측, 그리고 상첨자 *는 차원 양을 나타낸다. 스트레인이율은 관례에 따라 산소측 경계에서 정의된 스트레인이율을 사용하였다. 밀도, 온도 T , 정압 비열 c_p , 점도, 열전도도 λ , j -화학종의 물질 확산 계수 D_j , 화학 반응열 ω_j , 엔탈피 h_j 는 각각

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\rho^*}{\rho_{\infty}^*}, \quad T = \frac{T^*}{T_{\infty}^*}, \quad c_p = \frac{c_p^*}{c_{p,\infty}^*}, \quad \mu = \frac{\mu^*}{\mu_{\infty}^*}, \\ \lambda &= \frac{\lambda^*}{c_{p,\infty}^*\mu_{\infty}^*}, \quad D_j = \frac{\rho_{\infty}^*D_j^*}{\mu_{\infty}^*}, \\ \omega_j &= \frac{\omega_j^*}{a_{\infty}^*\rho_{\infty}^*}, \quad h_j = \frac{h_j^*}{c_{p,\infty}^*T_{\infty}^*} \end{aligned} \quad (2)$$

로 무차원화된다. 축방향 확산 속도 U_j^* 의 계산을 위해서 Fick의 법칙과 확산 속도 보정 방법을 사용하였으며 이는

$$U_j = \sqrt{\frac{\rho^*}{a_{\infty}^*\mu_{\infty}^*}} U_j^* = -\frac{W_j^*}{W^*} \frac{D_j}{Y_j} \frac{dX_j}{d\eta} + \sum_{j=1}^J \frac{W_j^*}{W^*} D_j \frac{dX_j}{d\eta} \quad (3)$$

로 무차원화되는데, 여기서 W_j 는 j -화학종의 분자량, W 는 평균 분자량, Y 는 질량 분율, X 는 몰 분율, J 는 고려된 화학종의 개수이다.

이때 질량, 운동량, 화학종, 에너지 보존 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dv}{d\eta} + 2\rho f' = 0 \quad (4)$$

$$v \frac{df'}{d\eta} - \frac{d}{d\eta} \left(\mu \frac{df'}{d\eta} \right) - \rho_{\infty} + \rho f'^2 = 0 \quad (5)$$

$$v \frac{dY_j}{d\eta} + \frac{d}{d\eta} (\rho Y_j U_j) - \omega_j = 0, \quad j=1, 2, \dots, J \quad (6)$$

$$c_{\rho} v \frac{dT}{d\eta} - \frac{d}{d\eta} \left(\lambda \frac{dT}{d\eta} \right) + \sum_{j=1}^J \rho Y_j U_j c_{\rho j} \frac{dT}{d\eta} + \sum_{j=1}^J \omega_j h_j = 0 \quad (7)$$

상태 방정식으로는 이상 기체 상태 방정식

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

과 실제 기체에 대한 Soave-Redlich-Kwong 상태 방정식을 사용하였는데, 단일 성분 j 에 대해

$$p^* = \frac{R^* T^*}{V^* - b_j^*} - \frac{a_j^*}{V^*(V^* + b_j^*)} \quad (9)$$

로 표현되며, 여기서 V^* 는 몰 당 체적, R^* 는 일반 기체 상수를 나타내며 a_j^* 와 b_j^* 는 온도와 압력에 의존할뿐 아니라 acentric factor의 함수로서 경험식으로 표현되는 계수이다.⁽¹²⁾ 혼합물에 대해서는, $a_m^{*1/2} = \sum X_j a_j^{*1/2}$, $b_m^* = \sum X_j b_j^*$ 을 이용하여 단순화된 혼합 법칙을 적용하였다. 압력 역시 수소축에서의 변수들로 무차원화 되어 이상 기체의 경우 $\rho RT = 1$ 이 사용되었는데 여기서 R 은 무차원화된 기체 상수이다.

위의 지배 방정식에 대한 경계 조건은 다음과 같다.

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

지배 방정식에 대한 수치 기법은 참고 문헌⁽⁶⁾에 상세히 기술되어 있으므로 여기서는 생략한다. 열역학적 물성치와 화학 반응항 및 전달 물성치의 평가를 위하여 각각 CHEMKIN-II⁽¹³⁾와 TRANSPORT PACKAGE⁽¹⁴⁾를 사용하였다.

기존의 수치 해석 방법으로는 소염점 근처에서 수렴된 해를 얻기 어려우므로 소염점 근처에서는 최대 온도의 함수로써 화염 구조와 스트레인율을 계산하는 역 수치 기법(inverse numerical method)을 사용하였다. 이 기법은, 최고 온도를 변수로 하면 특이점인 전환점(turning point)이 소멸되므로 안정적 해를 구할 수 있는 장점을 가지고 있다.

3. 반응 메커니즘

본 연구에서는 Table 1에 제시된 19-단계의 상세 반응 메커니즘(detailed kinetic mechanism)⁽¹⁵⁾을 사용하였는데 H_2 , O_2 , H_2O , H , O , OH , HO_2 와 H_2O_2 의 8개의 화학종이 고려되었다. 압력 상승에 따라 three-body 반응들의 반응률 증가가 two-body 반응에 비하여 빠르는데 three-body 반응들의 반응률 상수는 충돌계수와 third-body의 농도 $[M]$ 의 곱으로 나타낼 수 있으므로 압력에 따라 선형적으로 증가한다.

압력이 매우 높아지면 압력에 선형적으로 비례하던 반응률 상수가 특정 값에 접근하게 되는 fall-off (반응률 저감) 효과⁽¹⁶⁾가 나타난다. 이 효과는 각 반응마다 압력 범위가 다르며, Table 1의 8번과 15번 반응, 즉 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ 과 $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$ 과 같이 비교적 무거운 라디칼과 분자가 참여하는 반응에서는 산소의 임계압인 50 atm 전후에서 이미 fall-off 효과가 나타난다.^(17, 18) 8번 반응은 H-라디칼의 재결합 반응과 발열 반응의 주된 반응이므로, fall-off 효과가 화염의 특성에 미치는 영향이 클 수 있다. 그러나 5, 6, 7 번의 재결합 반응에서는 fall-off의 효과가 이보다 훨씬 큰 압력에서 나타나므로 본 연구에서는 이들 반응의 fall-off 효과는 고려하지 않았다.

Fall-off 효과가 고려된 three-body 반응에서 반응율 상수 k 는 Lindemann 형태⁽¹³⁾로

$$k = \frac{k_{\infty} k_0 [M]}{k_{\infty} + k_0 [M]} \quad (11)$$

으로 표현된다. 여기서 k_{∞} 는 고압 한계에서의 반응율 상수, k_0 는 저압 한계에서의 충돌계수를 나타낸다. 따라서 저압 한계에서는 $k \rightarrow k_0 [M]$ 이고, 고압 한계에서는 $k \rightarrow k_{\infty}$ 로 표시된다. fall-off 효과는 고압에서의 화학 반응률에 큰 영향을 미칠수 있음에도 불구하고 이의 화염 구조에 미치는 영향에 대

Table 1 Kinetic mechanism of H₂-O₂ reaction system (A_k:mole, cm³, 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 ₂ O	+H	1.00E+08	1.60	13.80	
4	OH	+OH	=	H ₂ O	+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 ₂ O	+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
							k _∞	4.52E+13	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 ₂ O	+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 ₂ O	+O ₂	6.00E+13	0.00	0.00	
14	HO ₂	+HO ₂	⇒	H ₂ O ₂	+O ₂	2.50E+11	0.00	-5.20	
15	OH	+OH	+M	=	H ₂ O ₂	+M	3.25E+22	-2.00	0.00
							k _∞	7.45E+13	-0.37
16	H ₂ O ₂	+H	=	H ₂	+HO ₂	1.70E+12	0.00	15.70	
17	H ₂ O ₂	+H	=	H ₂ O	+OH	1.00E+13	0.00	15.00	
18	H ₂ O ₂	+O	=	OH	+HO ₂	2.80E+13	0.00	26.80	
19	H ₂ O ₂	+OH	=	H ₂ O	+HO ₂	5.40E+12	0.00	4.20	

Third body efficiencies : H₂/1.0/ H₂O/6.5/ O₂/0.35/

한 연구는 미미하였다.

수소-산소 확산 화염에 대하여 2-, 3-, 4-단계 축소 메커니즘이 유도되어 수치 계산에 널리 사용되어 왔으며 정성적으로 화염 구조를 잘 묘사한다고 알려져 있다.^(5-7,19) 4-단계 메커니즘은 HO₂ 와 H₂ O₂에 대한 정상상태 가정으로부터 유도되며, 3-단계 메커니즘은 추가로 O 화학종에 대해, 2-단계 메커니즘은 추가로 OH 화학종에 대한 정상 상태 가정으로 유도된다.

4-단계 메커니즘은

- (I) O+H₂=H+OH,
- (II) OH+H₂=H+H₂O,
- (III) H+H+M=H₂+M,



로 표시되며, 반응물 상수는

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

이다. 정상 상태 가정을 적용한 HO₂와 H₂O₂ 화학종의 농도는

$$\begin{aligned} [HO_2] &= \sqrt{\alpha_{HO_2}^2 - \beta_{HO_2}} - \alpha_{HO_2} \\ \alpha_{HO_2} &= \frac{1}{4k_{14}} \{k_{86}[M] + (k_{9f} + k_{10f} + k_{11f})[H]\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + k_{12f}[O] + (k_{13f} + k_{18b})[OH] \\
& + k_{16b}[H_2] + k_{19b}[H_2O] \\
\beta_{H_2O_2} = & -\frac{1}{2k_{14f}}\{k_{8f}[H][O_2][M] \\
& + k_{9b}[OH][OH] + k_{10b}[H_2][O_2] \\
& + k_{11b}[H_2O][O] + k_{12b}[OH][O_2] \\
& + k_{13b}[H_2O][O_2] \\
& + k_{16f}[H_2O_2][H] + k_{18f}[H_2O_2][O] \\
& + k_{19f}[H_2O_2][OH]\} \quad (14)
\end{aligned}$$

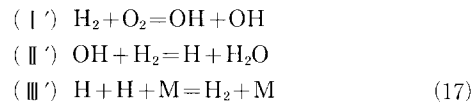
$$\begin{aligned}
[H_2O_2] = & \frac{\beta_{H_2O_2}}{\alpha_{H_2O_2}} \\
\alpha_{H_2O_2} = & k_{15b}[M] + (k_{16f} + k_{17f})[H] + k_{18f}[O] \\
& + k_{19f}[OH] \\
\beta_{H_2O_2} = & k_{14}[HO_2][HO_2] + k_{15f}[HO][OH][M] \\
& + k_{16b}[H_2][HO_2] \\
& + k_{17b}[H_2O][OH] + k_{18b}[OH][HO_2] \\
& + k_{19b}[H_2O][HO_2] \quad (15)
\end{aligned}$$

를 얻림하여 구할 수 있다. 여기서, 하첨자 중 f 는 정반응을, b 는 역반응을, 숫자는 반응 단계를 나타낸다. 각 화학종의 반응률은

$$\begin{aligned}
\omega_{H_2} = & -\omega_I - \omega_{II} + \omega_{III} \\
\omega_{O_2} = & -\omega_{II} \\
\omega_{H_2O} = & \omega_{II} \\
\omega_H = & \omega_I + \omega_{II} - 2\omega_{III} - \omega_{IV} \\
\omega_O = & -\omega_I + \omega_{II} \\
\omega_{OH} = & \omega_I - \omega_{II} + \omega_{IV} \quad (16)
\end{aligned}$$

로부터 구할 수 있다.

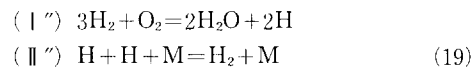
3-단계 메커니즘은



이고 O의 정상 상태에서부터 $\omega_I = \omega_{II}$ 이며

$$\omega_I' = \omega_I, \quad \omega_{II}' = \omega_{II}, \quad \omega_{III}' = \omega_{III} \quad (18)$$

으로 표현된다. 또한 OH 화학종의 정상 상태를 추가로 가정하면 2-단계 메커니즘



이 얻어지고 반응률은 각각

$$\omega_I'' = \omega_I, \quad \omega_{II}'' = \omega_{II} \quad (20)$$

로 표현된다. 3-단계 메커니즘을 사용할 때 반응률

계산을 위해 O 화학종에 대한 농도가 필요하며, 2-단계 메커니즘에 대해서는 OH 화학종에 대한 농도가 필요한데 위의 4-단계 메커니즘에서와 같은 방법으로 구할 수 있다.

4. 결과 및 검토

순수 수소, 순수 산소에 대해 연료측 온도 500 K, 산화제측 온도 160 K 를 계산 조건으로 하여 1~100 atm 의 범위에 대하여 스트레인을 변화시키며 화염 구조를 계산하였다. 압력 변화에 따른 화학 반응물의 변화가 화염에 미치는 영향을 파악하기 위하여 먼저 이상 기체 상태식을 사용하여 계산을 수행하였으며, 이후에 상태 방정식의 영향을 검토하였다.

4.1 상세 화학 반응의 결과

압력이 증가하면 소염 근처의 화염 구조가 변화하는데, 화염의 두께가 얇아지고 연쇄 반응 지역과 재결합 반응 지역의 구분이 모호해진다. Fig. 1에 압력에 따라 스트레인의 변화에 대한 최대 온도 T_{max} 를 도시하였는데 전형적인 S-형태의 점화/소염 곡선의 윗가지(branch)와 중간 가지에 해당하며 최대의 스트레인을 보이는 전환점이 소염점에 해당한다.

압력에 따른 산소측의 소염 스트레인을 Fig. 2에 나타내었다. 압력에 따라 소염 스트레인은 대체로 선형적으로 비례하는데 60 atm 정도 이상의 고압에서 그 기울기가 약간씩 감소하였다. 이러한 결과를 다음의 관계식^(20,21)

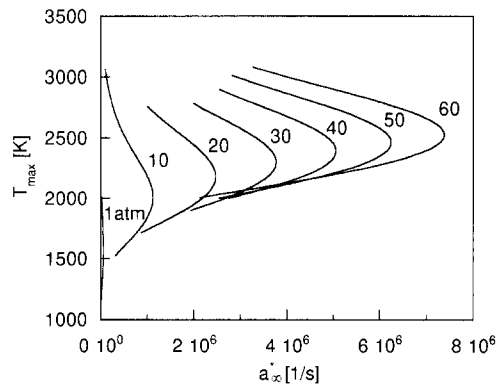


Fig. 1 Variation of the peak temperature T_{max} as a function of strain rate at various pressures

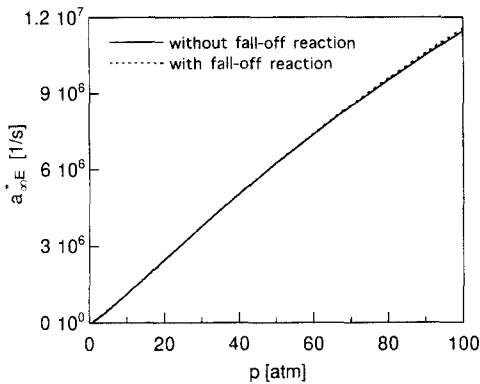


Fig. 2 Variation of extinction strain rate as a function of pressure with/without the fall-off reactions

$$a_{\infty E}^* \sim p^{*n-1} (n : \text{총체 반응 차수}) \quad (21)$$

과 비교하여 보면, 계산 결과는 수소 화염의 총체 반응 차수가 대체로 2라는 것을 암시하고 있다. 고압하에서는 재결합 반응의 중요성으로 인한 화염 구조 변화가 $a_{\infty E}^*$ 의 압력에 대한 관계를 변화시키는 것으로 알려져 왔다. 그러나 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 100 atm 정도까지 압력에 대한 선형성이 유지된다는 것은, 순수 수소-산소 확산 화염에 대해 저압부터 고압까지 소염을 지배하는 인자들의 영향에 변화가 없음을 의미한다. 고압에서의 fall-off 효과를 포함한 경우에도 소염 스트레인율의 선형 관계는 변화하지 않았다. 이에 대한 설명은 다음과 같다.

소염 현상은 반응물의 체류 시간과 화학 반응 시간의 비에 의해 결정된다. 체류 시간은 스트레인율의 역수로 나타낼 수 있다. 특성 화학 반응 시간은 화염을 지배하는 주요 반응 단계에 대한 반응물 상수 k 와 화학종 농도 $[M]$ 에 의해 $(k [M])^{-1}$ 로 표현된다. 만약 특성 유동 시간이 주어진 특성 반응 시간보다 현저히 짧다면, 반응물의 체류 시간중에 화학 반응을 충분히 완료할 수 없으므로 소염이 될 수 있다. Two-body 반응에 의해 화학 반응이 지배되는 경우에는 반응물 상수가 압력에 무관하게 일정하므로, 소염 조건에서의 특성 유동 시간은 화학종 농도의 역수에 비례한다. 따라서, 단위 부피당 화학종의 농도는 압력에 비례하므로, 소염 스트레인율은 압력에 선형적 관계를 갖게 된다. 한편 three-body 반응에 의해 지배되는 경우는 반응물 상수가 식 (11)과 같이 화학종 농도 $[M]$ 에 비선

형적인 변화를 보이므로, 소염 스트레인율도 압력에 대하여 비선형적인 의존성을 갖게 된다.

이미 알려진 수소 화염의 구조로부터^(10,11) 수소 확산 화염에서는 연쇄 반응 지역에서 1, 2, 3 번 화학 반응에 의해 라디칼들이 공급되며, 재결합 반응 지역에서는 주로 5, 6, 8, 13번 반응에 의해 라디칼이 소모되면서 열을 방출한다. 이중 각 반응 지역을 대표하는 주요 반응은 연쇄 반응 $H+O_2=OH+O$ 와 재결합 반응 $H+O_2+M=HO_2+M$ 이다. 스트레인율의 증가에 의해 반응물의 체류 시간이 감소하면 반응물이 화염을 통해 누출되므로 화염 온도가 감소하여 온도에 민감한 연쇄 반응 단계의 반응률이 급격히 감소한다. 이에 반해 재결합 반응은 온도에 민감하지 않으므로 반응물에 변화가 적어 스트레인율이 낮은 경우에 비해 상대적으로 라디칼 생성률보다 소모율이 증가하여, 스트레인율이 어느 이상 증가하면 화염이 더 이상 유지되지 못하고 소염된다.

연쇄 반응과 재결합 반응의 상대적인 중요도는 두 반응물의 상대적인 크기를 비교하여 파악할 수 있으며, 이는 두 인자—최고 온도 T_{max} 와 연쇄 반응과 재결합 반응률이 같아지는 교차(crossover) 온도 T_c —로 나타낼 수 있다. 수소 화염에서 대표적인 연쇄 반응과 재결합 반응은 각각 1번과 8번 반응이므로 T_c 는 이 두 반응의 반응률이 같아지는 온도로 다음과 같이 정할 수 있다.

$$\begin{aligned} 2 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{70,300}{8.314 T_c}\right) \\ = 2.3 \times 10^{18} T_c^{-0.8} [M] \end{aligned} \quad (22)$$

따라서, $T > T_c$ 인 지역에서는 연쇄 반응이 재결합 반응보다 우세하며, $T < T_c$ 인 지역에서는 그 반대가 된다.

Fig. 3과 4에 압력에 따른 T_{max} , T_c , T_c/T_{max} 와 T_{max} 에서 평가된 연쇄 반응과 재결합 반응의 반응률 비 ω_{sf}/ω_{r} 를 나타내었다. 재결합 반응률은 연쇄 반응률보다 압력에 따라 더욱 빨리 증가하므로, 압력이 높아질수록 T_c 는 증가한다. 한편, 평형 온도 측면에서, 수소-산소 반응의 경우 압력이 증가하면 평형 온도도 증가한다. 계산 결과, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 압력이 상승할수록 T_{max} 와 T_c 모두 상승하며, Fig. 4에서 보듯이 T_c 와 T_{max} 의 비 역시 상승하지만 상승 정도는 미미하다. 이는 압력의 증가에 따라 연쇄 반응률과 재결합 반응률이 보

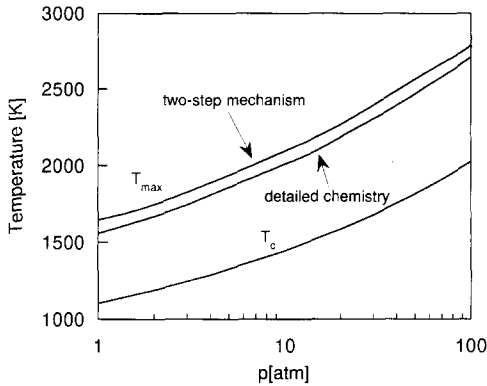


Fig. 3 Variations of T_{max} and the crossover temperature T_c as a function of pressure with detailed chemistry and two-step mechanism

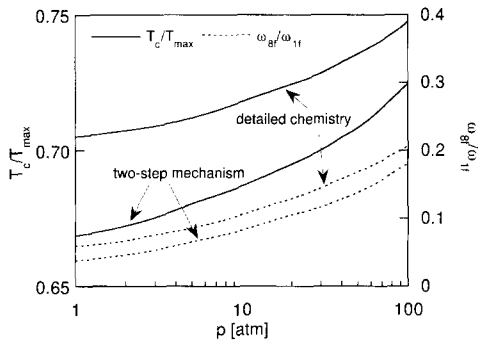


Fig. 4 Variations of T_c/T_{max} and ratio of the recombination-reaction rate to the chain-branching-reaction rate as a function of pressure

두 증가하지만 상대적인 비는 거의 변화가 없음을 의미한다. 즉, 고압에서 T_c 가 증가하기는 하지만 T_{max} 에 비해 상대적으로 작은 값을 유지하므로 연쇄 반응이 여전히 주된 화학 반응 단계인 것이다. 이러한 사실은 ω_{8f}/ω_{1f} 의 압력에 따른 변화로부터 재확인할 수 있다. 결과적으로 순수 수소-산소 확산 화염의 소염은 연쇄 반응, 즉 two-body 반응에 의해 지배되므로 소염 스트레인을 거의 압력에 선형적으로 비례한다. 그리고 고압에서 소염 스트레인의 기울기가 약간씩 감소하는 것은 Fig. 4에서 보듯 재결합 반응의 기여도가 서서히 증가하고 있기 때문이다.

앞에서 언급한 바와 같이 압력에 의한 fall-off 효과는, Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 소염 스트레인의 압력에 대한 정성적 관계를 변화시키지 않으며 소염 스트레인을 약간 증가시킨다. 본 연

구에서 fall-off 효과를 고려한 2개의 기본 화학 반응 단계 중 8번 반응은 라디칼 소모와 열방출에 큰 영향을 미치는 반응이다. 따라서, 이 반응 단계의 반응물 저감은 열방출량 감소와 라디칼 소모물(또는 재결합 반응물)의 감소 효과를 가져온다. 열방출량 감소는 최고 온도의 감소를 수반하여 소염 스트레인의 감소를 가져오게되나 최고 온도와 함께 T_c 도 감소하여, 이의 비는 fall-off 효과를 고려하지 않은 경우와 거의 같다. 그러나 라디칼 소모물 감소로 인해 1, 2, 3번 반응 단계들에 의한 총체적인 연쇄 반응물은 증가한다. 이로부터 소염 현상은 근본적으로 열방출물이 아니라 연쇄 반응과 재결합 반응의 반응물의 상대적 크기에 의존하며 재결합 반응에 해당하는 three-body 반응에 대한 fall-off 효과는 소염 스트레인의 증가를 가져오음을 알 수 있다. Fall-off 효과로 인한 이러한 소염 스트레인 증가는, 역으로 순수 수소-산소 화염의 소염은 고압에서 상대적으로 더욱 연쇄 반응에 의해 지배 받는다는 것을 보여주는 현상이다.

4.2 축소 메커니즘의 유효성

축소 메커니즘을 사용하여 구한 소염 스트레인을 압력의 함수로 Fig. 5에 나타내었다. 2-, 3-, 4-단계 축소 메커니즘 중 어느 것을 사용해도 소염 스트레인의 압력에 대한 선형 관계를 얻을 수 있는데 정상 상태 가정을 적용한 화학종의 수가 증가할수록 소염 스트레인은 증가하였다. 이는 축소 메커니즘을 사용하므로써 특성 화학 반응 시간이 짧아졌기 때문이다.⁽²²⁾ 즉 고려하는 화학종의 수가 적을수록 반응을 종결하는데 걸리는 시간이 항상 더 짧아지므로 더 큰 스트레인에서도 화염이 유지될 수 있는 것이다. 축소 메커니즘으로 화염 구조를 계산하는 경우, 화염 온도와 라디칼의 농도가 모두 상세 화학 반응 메커니즘으로 계산된 값보다 크게 예측된다는 사실과 소염 스트레인이 증가한다는 사실은 서로 부합된다.

3-, 4-단계 축소 메커니즘으로 계산한 소염점에서의 최대 온도는 상세 메커니즘으로 구한 최대 온도와 큰 차이가 없지만 소염 스트레인이 더 큰 이유는 같은 스트레인에서 축소 메커니즘을 사용한 경우 H, O, OH 와 같은 라디칼의 농도를 더 크게 예측하기 때문이다. 이는 결국 총체적인 연쇄 반응물이 더 증가하였다고 볼 수 있다. 2-단계 메커니즘으로 얻은 최대 온도는, 3-, 4-단계 메커니

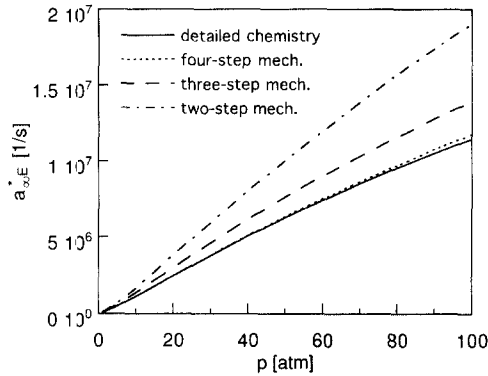


Fig. 5 Variation of extinction strain rate as a function of pressure with detailed chemistry and reduced chemistry

증으로 계산한 결과와는 달리, Fig. 3에서 보듯이 상세 메커니즘으로 계산된 최대 온도에 비해 대체로 100 K 정도 높은 화염 온도를 예측하였다. 이는 열방출에 큰 영향을 주는 H와 OH의 농도가 크게 예측되기 때문이다. 산화제측에서의 주된 재결합 반응은 8, 13번 반응이고 연료측은 5, 6번 반응이다. 이 반응들은 모두 발열 반응으로써 반응물은 H와 OH의 농도에 크게 의존하므로 2-단계 축소 메커니즘에서 높은 화염 온도가 예측된다. 결과적으로 2-단계 메커니즘으로 구한 소염 스트레인을율과 압력과의 관계는, 상세 메커니즘이나 3-, 4-단계 메커니즘으로 계산한 결과와는 달리 연쇄 반응의 영향이 더욱 지배적이어서 고압에서도 기울기가 별로 감소하지 않았다. 이를 Figs. 4와 5로부터 확인할 수 있다.

고압으로 갈수록 HO_2 와 H_2O_2 의 농도가 증가하므로 그 영향이 중요해질 것으로 예측되지만 HO_2 와 H_2O_2 의 정상 상태 가정으로 유도된 4-단계 축소 메커니즘의 계산 결과는 상세 화학 반응 메커니즘으로 계산한 결과와 거의 유사하므로 여전히 고압에서도 이러한 화학종들에 대한 정상 상태 가정은 유효함을 알 수 있다. O와 OH에 대한 정상 상태 가정으로 얻은 3-단계 또는 2-단계 축소 메커니즘은, 압력이 증가할수록 많은 오차를 수반하여 소염 스트레인의 정량적인 값을 예측하는데는 부적합하나 그 경향성은 유지하고 있다.

4.3 실제 기체의 효과

온도가 낮아지고 압력이 높아질수록 기체의 압축성 인자(compressibility factor)가 1에서 점점 벗

어나므로 이상 기체 상태 방정식으로 저온 고압에서의 열역학적 상태를 기술하는 것은 부정확한 결과를 초래할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 Soave-Redlich-Kwong (SRK) 상태식을 채택하여 실제 기체 효과가 소염에 미치는 영향을 살펴보았다. 채택한 계산 조건하에서, 상태식의 영향이 크게 나타나는 영역은 산화제측이다. 화염 근처와 연료측에서는 고온이므로 이상 기체식과 SRK 상태식으로 예측한 혼합물의 밀도에 큰 차이가 없다.

Fig. 6에 저온, 고압 조건에 대한 산소의 상태도를 나타내었다. 이로부터 일정한 온도와 일정한 혼합물 농도에서 실제 기체 혼합물의 밀도는 압력에 선형적으로 비례하지 않으며, 약 20 atm 이상과 200 K 이하의 조건에서는 실제 기체 효과를 무시할 수 없음을 알 수 있다.

이상기체식과 SRK 상태식을 사용하여 구한, 산화제측의 경계에서 정의된, 소염 스트레인을율에 따라 Fig. 7에 나타내었다. SRK 상태식은, 같은 온도, 압력에서 산소 밀도를 더 높게 예측하는데 이러한 실제 기체 효과에 의해 산소측의 소염 스트레인을율이 임계압을 기점으로 압력에 대한 변화율이 감소하였다. 수소측의 온도는 500 K로 비교적 높기 때문에 실제 기체 효과에 의해 수소측에서의 혼합물의 밀도는 크게 영향을 받지 않는다.

화염으로부터 멀리 떨어진 외부 비점성 유동 지역에서는 이 지역에서 정의된 스트레인을율 사이에

$$\rho_{\infty}^* a_{\infty}^{*2} = \rho_{\infty}^* a_{\infty}^{*2} \quad (23)$$

의 관계가 성립한다. 산소측의 스트레인을율이 감소하는 원인이 화학 반응 특성의 변화에 기인하는지 혹은 밀도 증가에 기인하는지를 살펴보기 위해, 상태식에 따른 밀도 변화가 거의 없는 수소측의 소염 스트레인을율을 검토하였다. Fig. 8에 수소측의 소염 스트레인을율 $a_{\infty,E}^*$ 를 압력에 따라 나타내었다. 이상 기체식에 비해 SRK 상태식이 약간 낮은 수소 밀도를 예측하므로, 수소측의 소염 스트레인을율이 약간 증가하나 선형성은 여전히 유지된다. 이로부터 산소측 소염 스트레인을율의 압력에 따른 비선형적인 변화는, 식 (23)에서 ρ_{∞}^* 의 압력에 따른 비선형적인 증가에 기인하는 것임을 알 수 있다. 결국 상태식에 의해 평가된 밀도의 크기에 따라 압력의 함수로써 소염 스트레인을율의 변화 형태는 많이 달라지지만, 고압에서의 실제 기체 효과는 화학 반응 특성에 거의 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다.

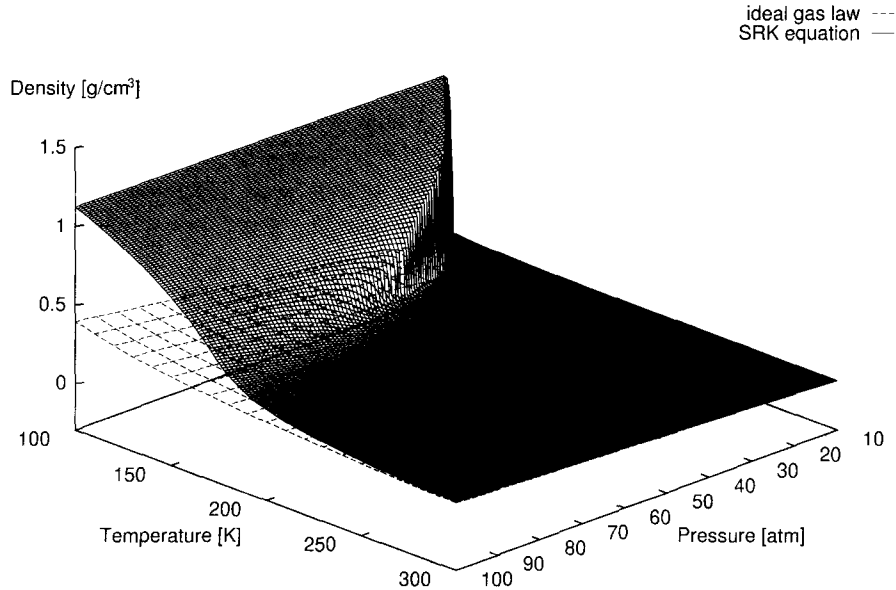


Fig. 6 Density-temperature-pressure surfaces for oxygen by ideal gas law and Soave-Redlich-Kwong equation

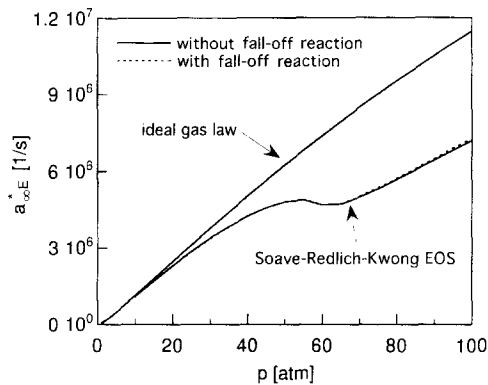


Fig. 7 Variations of extinction strain rate evaluated at the oxidizer side as a function of pressure with the ideal gas law and Soave-Redlich-Kwong equation

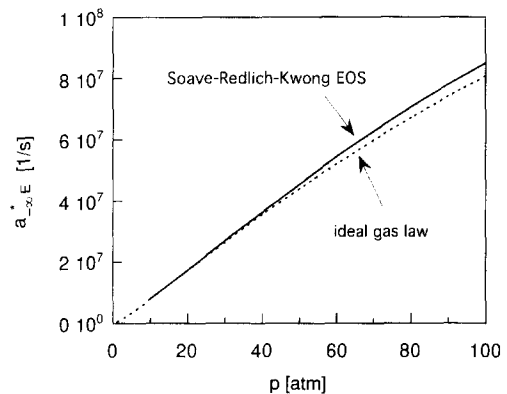


Fig. 8 Variations of extinction strain rate evaluated at the fuel side as a function of the pressure with the ideal gas law and Soave-Redlich-Kwong equation

5. 결 론

상세 화학 반응 메커니즘과 축소 메커니즘을 이용하여 고압에서의 소염 특성을 연구하고 이에 관련된 기본 현상을 규명하였다. 순수 수소-산소 확산 화염은 탄화수소 연료와는 달리 고압에서도 소염 스트레인의 압력에 대한 선형 증가 관계가 여전히 유지되었으며, 이를 주어진 압력에서의 연쇄 반응물과 재결합 반응물의 상대적 기여도를 비교하여 설명하였다. 순수 수소-산소 화염에서는 압력이

증가할수록 더욱 높은 화염 온도를 유지시키므로, 총체적 정반응물이 압력과 함께 상승하여, 소염점 근처에서도 온도에 보다 민감한 연쇄 반응의 효과가 여전히 지배적이다. 따라서 100 atm에 이르는 고압까지 소염 스트레인의 압력에 대한 선형 관계가 유지된다. 이는 압력 변화로 인한 화학 반응 특성이 100 atm까지 변화 없음을 의미한다. 압력 상승에 따른 fall-off 효과는 소염 스트레인을 약간 증가시켰으나 그 효과는 거의 미미하였다.

4-단계 축소 메커니즘은 소염 스트레인을 예측에

있어 상세 화학 반응 메커니즘을 이용한 결과와 정량적으로 유사한 결과를 보였으나 3-, 2-단계 메커니즘은 고압으로 갈수록 큰 오차를 보였다. 축소 메커니즘은 항상 소염 스트레인을 과대 평가하였지만 소염 스트레인의 압력에 대한 관계를 정성적으로 잘 예측하였다. 따라서 고압하에서의 수소-산소 화염 해석에 있어서 기존의 축소 메커니즘이 적용될 수 있다. 고압에서의 실제 기체 효과는 화학 반응 특성에 거의 영향을 끼치지 않았으며, 상태식에 의해 평가된 밀도의 크기에 따라 압력에 따른 소염 스트레인의 변화 형태를 바꾸기만 하였다.

후 기

본 연구에서 이수룡과 정석호는 교육부의 제정번호 ME96-F-03의 지원을 받았으며, 김종수는 과학기술처의 제정번호 2N15900의 지원을 받았다. 저자들은 위의 지원에 대하여 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Gilver, S. D. and Abraham, J., 1996, "Super-critical Droplet Vaporization and Combustion Studies," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 22, pp. 1~28.
- (2) Yang, V. and Anderson, W. E. (eds.), 1995, *Liquid Rocket Engine Combustion Instability*, Vol. 169, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Washington DC.
- (3) Mayer, W. and Tamura, H., 1995, "Flow Visualization of Supercritical Propellant Injection in a Firing LOX/GH₂ Rocket Engine," *AIAA* 95-2433, July, San Diego, CA.
- (4) Peters, N., 1986, "Laminar Flamelet Concepts in Turbulent Combustion," *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1231~1250.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) Balakrishnan, G., Smooke, M. D. and Williams, F. A., 1995, "A Numerical Investigation of Extinction and Ignition Limits in Laminar Non-premixed Counterflowing Hydrogen-Air Streams for Both Elementary and Reduced Chemistry," *Combustion and Flame*, Vol. 102, pp. 329~340.
- (8) Warnatz, J., 1984, in *Combustion Chemistry* (W. C. Gardiner eds.), Springer-Verlag, pp. 204~224.
- (9) Peters, N., 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. 3~14.
- (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) Balakrishnan, G., Treviño, C. and Mauss, F., 1992, "The Asymptotics Structure of Hydrogen-Air Diffusion Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 91, pp. 246~256.
- (12) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polig, B. E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.
- (13) 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*.
- (14) 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*.

- (15) Maas, U. and Warnatz, J., 1988, "Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures," *Combustion and Flame*, Vol. 74, pp. 53~69.
- (16) Gardiner, W. C. and Troe, J., 1984, in *Combustion Chemistry* (W. C. Gardiner eds.), Springer-Verlag, pp. 173~196.
- (17) Cobos, C. J., Hippler, H. and Troe, J., 1985, "High-Pressure Falloff Curves and Specific Rate Constants for the Reactions $H+O_2=HO_2=HO+O$," *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 89, pp. 342~349.
- (18) Brouwer, L., Cobos, C. J. and Troe, J., 1987, "Specific rate constants $k(E, J)$ and product state distribution in simple bond fission reactions. II. Application to $HO_2H \rightarrow OH+OH$," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 86, pp. 6171~6182.
- (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) Williams, F. A., 1985, *Combustion Theory*, 2nd ed., Addison-Wesley, Menlo Park, CA.
- (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) Sánchez, A. L., Balakrishnan, G., Liñán, A. and Williams, F. A., 1996, "Relationships Between Bifurcation and Numerical Analyses for Ignition of Hydrogen-Air Diffusion Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 105, pp. 569~590.