

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2008.32.2.133

CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대한 준총괄 화학반응 메커니즘

장 경* · 차동진** · 주용진*** · 이기용†
(2007년 10월 17일 접수, 2007년 11월 20일 심사완료)

Reduced Chemical Kinetic Mechanism for Premixed CO/H₂/Air Flames

Kyoung Jang, Dong Jin Cha, Yong Jin Joo and Ki Yong Lee

Key Words: Reduced Mechanism(준총괄메커니즘), Premixed Flame(예혼합화염), Flame Speed(화염속도), Non-steady State Species(비정상상태화학종) Coal Gas(석탄가스), IGCC(석탄가스화복합발전)

Abstract

A reduced chemical kinetic mechanism is developed in order to predict the flame phenomena in premixed CO/H₂/Air flames at atmospheric pressure, aimed at studying the coal gas combustion for the IGCC applications. The reduced mechanism is systematically derived from a full chemical kinetic mechanism involving 11 reacting species and 66 elementary reactions. This mechanism consists of four global steps, and is capable of explicitly calculating the concentration of 7 non-steady species and implicitly predicting the concentration of 3 steady state species. The fuel blend contains two fuels with distinct thermochemical properties, whose contribution to the radical pool in the flame is different. The flame speeds predicted by the reduced mechanism are in good agreement with those by the full mechanism and experimental results. In addition, the concentration profiles of species and temperature are also in good agreement with those by the full mechanism.

1. 서 론

수 십년 전부터 수치해석 방법을 통해 연소현상을 예상하고자 하는 노력이 행하여져 왔으며 최근에 상당한 진보를 가져왔다. 이를 위해 다양한 연료에 대한 상세한 화학반응 메커니즘(detailed chemical kinetic mechanism)이 개발되어졌고, 주로 1차원적으로 화염구조를 해석하는데 사용되어 왔다.

그러나 상세한 화학반응 메커니즘을 갖고 실제

연소장치에서 발생하는 난류화염의 구조를 해석하기에는 어려움이 있다. 즉 상세한 화학반응 메커니즘은 많은 화학종 및 반응식을 갖고 있어 계산하는데 시간이 너무 많이 소요되고, 수렴하기도 쉽지 않다. 수치해석에서 계산시간은 화학종수의 제곱에 비례⁽¹⁾하기 때문에 화학종의 수를 줄임으로 계산시간을 단축할 수 있다. 이러한 배경 속에서 1980년 중반부터 준총괄 화학반응 메커니즘(Reduced Reaction Mechanism)이 개발되어져 왔고, 이 반응 메커니즘을 통해 상세한 화학반응 메커니즘에서 얻을 수 있는 기본적인 정보(화염속도, 화염온도 분포, 소염, 중요한 화학종의 농도분포 등)들을 비교적 정확하게 예측 할 수 있다.⁽²⁾ 준총괄 화학반응 메커니즘의 개발은 주로 탄화수소 연료를 중심으로 이루어져 왔고, 일부 습식 CO 화염, CO/H₂/Air 확산화염 등에 대한 것도 개발되었다.⁽³⁾ 일반적으로 화학종의 수와 기초

† 책임저자, 회원, 국립안동대학교 기계공학부
E-mail : kylee@andong.ac.kr
TEL : (054)820-5899 FAX : (054)820-6127

* 국립안동대학교 기계공학과 대학원

** 한밭대학교 건축설비공학과

*** 한전전력연구원

반응식이 적은 화염(예로서 수소화염)에 대한 준총괄 화학반응 메커니즘 개발이 쉬울 것으로 생각되나 실재는 그렇지 않다. 그것은 화학종 수와 기초반응식이 많은 탄화수소 화염의 경우 많은 반응식들이 활성기 농도 흡수를 통해 활성기 농도를 충분히 낮게 유지시킴으로 단순화 과정에서 정확성에 기여하지만 수소화염의 경우는 이러한 기여를 얻기가 힘들다.⁽³⁾

현재 상업운전중인 미분탄 화력발전에서 발생하는 주요 문제점인 대기오염물질 방출 및 저발전효율 등을 개선하기 위한 신발전기술 중의 하나가 석탄가스화 복합발전(IGCC)이다. IGCC는 석탄가스화(coal gasification) 및 복합발전(combined cycle)의 두 주요기술로 구성되며, 석탄가스화를 통해 생산되는 청정 석탄가스(coal gas 또는 syngas)의 연료성분은 주로 CO와 H₂로 구성된다. 석탄가스의 조성 및 발열량 등은 사용된 석탄의 탄종과 가스화 공정에 따라 매우 큰 폭으로 변화하며, 이에 따라 특정한 석탄가스에 적합한 플랜트 하드웨어의 수정이 불가피하게 되고 운전 중에도 가스터빈의 연소불안정을 초래하는 주요 원인이 될 것으로 예상하고 있다.⁽⁴⁾ 따라서 석탄가스의 조성 변화에 따른 희박소염한계(lean blowout) 등 연소불안정을 체계적으로 조사할 필요가 절실하며 수치해석적 조사를 위해 석탄가스의 효율적인 반응 메커니즘의 연구가 요구된다.

본 연구에서는 앞서 언급한 CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대한 상세한 화학반응 메커니즘에 근거하여 축소된 반응 메커니즘(Short Reaction Mechanism)과 준총괄 반응 메커니즘을 개발했다.

2. 수치해법

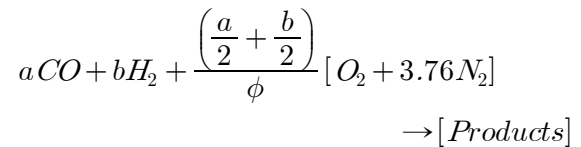
CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하기 위해 이미 개발된 수치해석 코드(RUN-1DL)^(5,6)를 사용하였다. 이 코드는 1차원 자유롭게 전파하는 화염에 대한 구조를 해석할 수 있고, 이를 통해 화염속도를 계산할 수 있다.

석탄가스는 거의 탄소(C), 수소(H), 및 산소(O) 원자로 구성되어 있고, 연료로서 주 화학종은 일산화탄소(CO)와 수소(H₂)이다. 일산화탄소와 수소의 산화에 대한 반응 메커니즘은 많이 있지만^(7,8) 본 연구에서는 Kim 등⁽⁹⁾와 참고문헌[10]에 있는 반응 메커니즘을 상세한 화학반응 메커니즘으로

하였다. 이 메커니즘은 13개의 화학종(Ar과 N₂의 불활성기체 포함)과 66개의 정반응과 역반응을 포함하고 있다. 수치해석을 위해서는 사용한 화학종의 열역학적 물성치 및 전달 물성치가 필요하고, 이에 대한 데이터는 코드에 포함되어 있다.

압력 1기압 조건에서 혼합기의 온도, 당량비($\phi \leq 1$) 및 수소/일산화탄소 몰 비를 변화시키며 수치해석을 수행하였다. 주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종의 농도 분포가 급격히 변하므로 이들의 정확한 분포를 얻기 위해서는 구간을 조밀히 세분할 필요가 있고, 이를 위해 약 130 - 180개 정도의 격자수를 사용하여 결과를 얻었다.

CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대한 총괄 반응식은 다음과 같이 표현된다.



여기서 a와 b는 이산화탄소와 수소의 이론혼합(stoichiometric) 계수이고, ϕ 는 당량비이다. %CO는 $a/(a+b)$ 로 정의하였다. 즉 50% CO는 연료로서 50% CO와 50% H₂, 95% CO는 연료로서 95% CO와 5% H₂의 연료 혼합물을 의미한다.

3. 화학반응 메커니즘 개발

3.1 축소된 화학반응 메커니즘(Short Mechanism) 개발

상세한 화학반응 메커니즘(Full Mechanism)을 갖고 2종류의 연료혼합 조건(50%CO+50%H₂ 및 95%CO+5%H₂)을 갖는 CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대한 민감도 분석을 수행하였다. 즉 상세한 화학반응 메커니즘에 있는 기초 반응식이 화염속도, 화염온도, H₂, CO, H, O, OH에 미치는 영향을 조사하였고, 민감도 분석에서 최대값이 1% 이상을 갖는 기초반응식을 포함시켰다. 그 결과 13개의 화학종(Ar과 N₂의 불활성기체 포함)과 25개 기초반응식을 얻었다. 얻어진 기초반응식들을 조사한 결과, 화학종 H₂O₂는 생성 반응식만 있고 소비 반응식은 존재하지 않았다. 또한 H₂O₂의 최대 농도값은 연료 혼합물 농도의 3% ~ 5% 정도로 나머지 화학종

농도(HCO 제외) 보다 매우 낮았다. 따라서 H₂O₂를 제외한 12개의 화학종과 23개 기초반응식으로 구성된 축소된 반응 메커니즘(Short Mechanism)을 확립(Table 1 참조)하였고, 이 반응 메커니즘을 근거로 준총괄 반응 메커니즘을 개발하였다.

Table 1 The short mechanism

No	Reaction	A	n	Ea
1	H+O ₂ → O+OH	1.94E+14	0.00	16440
2	O+OH → H+O ₂	1.53E+13	0.00	407
3	O+H ₂ → H+OH	5.08E+04	2.67	6290
4	H+OH → O+H ₂	2.23E+04	2.67	4279
5	OH+H ₂ → H+H ₂ O	2.16E+08	1.51	3430
6	H+H ₂ O → OH+H ₂	9.21E+08	1.51	18460
7	O+H ₂ O → 2OH	2.95E+06	2.02	13400
8	2OH → O+H ₂ O	3.04E+05	2.02	-3640
9	2H+M → H ₂ +M	1.10E+19	-1.40	-36
10	2O+M → O ₂ +M	6.17E+15	-0.50	0
11	O+H+M → OH+M	4.72E+18	-1.00	0
12	H+OH+M → H ₂ O+M	2.24E+22	-2.00	0
13	H+O ₂ (+M)→HO ₂ (+M)	4.47E+13	0.00	0
	H ₂ /2.50/ H ₂ O/12.0/ CO/1.89/ CO ₂ /3.79/ 0.617E+20 -0.142E+01 -0.00E+00			
14	HO ₂ +H → H ₂ +O ₂	6.62E+13	0.00	2130
15	HO ₂ +H → 2OH	1.69E+14	0.00	870
16	HO ₂ +O → OH+O ₂	1.75E+13	0.00	-400
17	HO ₂ +OH → H ₂ O+O ₂	1.90E+16	-1.00	0
18	CO+O+M → CO ₂ +M	2.51E+13	0.00	-4540
19	CO+OH → CO ₂ +H	1.50E+07	1.30	-765
20	CO ₂ +H → CO+OH	1.70E+09	1.30	21500
21	HCO+M → H+CO+M	1.86E+17	-1.00	17000
	H ₂ /1.89/ CO/1.89/ H ₂ O/8.00/ CO ₂ /2.79/			
22	H+CO+M → HCO+M	2.80E+17	-1.00	2220
	H ₂ /1.89/ CO/1.89/ H ₂ O/8.00/ CO ₂ /2.79/			
23	HCO+H → CO+H ₂	7.23E+13	0.00	0

Reaction rates in $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$

Units are moles, cm³, sec, Kelvin and cal/mole

3.2 준총괄 화학반응 메커니즘(Reduced Mechanism) 개발

3.2.1 정상상태 화학종 결정

축소된 화학반응 메커니즘에 있는 화학종은 12개이고, 이 중에 화학반응에 참여하는 화학종은 10개(2개는 불활성 기체, 즉 Ar과 N₂)이다. 화학종에 대하여 정상상태 화학종(steady state species)과 비정상상태 화학종(non-steady state species)을 구별할 필요가 있고, 이것은 각 화학종들에 대한 생성율과 소비율을 계산함으로써 결정할 수 있다. 또한 참여하는 화학종 10개에서 반응물과 생성물인 화학종은 자동적으로 비정상상태 화학종으로 분류된다. 즉 화학종 H₂, CO, O₂, H₂O, CO₂는 비정상상태 화학종이 된다. 당량비 1인 50%CO 및 95%CO 화염에서 나머지 5개의 화학종(H, O, OH, HO₂, HCO)에 대하여 각각 최대 생성율과 최대 소비율의 비를 계산하였고, 그 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2에 나타난 값이 100에 가까운 값을 갖는 화학종에 대하여 정상상태 화학종으로 선택할 수 있다. 언급한 5개 화학종 모두 100에 가까운 값을 가지므로 모두 정상상태 화학종으로 간주할 수 있지만, 수소원자는 H₂ 화염에서 중요한 활성기 때문에 비정상상태 화학종으로 분류하였다. 또한 HCO도 CO/H₂/Air 화염에서 생성물로 간주될 수 있어 비정상상태 화학종으로 결정하였다. 따라서 화학반응에 참여하는 10개의 화학종 중 7개(H₂, CO, O₂, H₂O, CO₂, H, HCO)는 비정상상태 화학종으로, 3개(O, OH, HO₂)는 정상상태 화학종으로 선정하였다.

3.2.2 연료 소비의 주 경로

축소된 화학반응 메커니즘에 있는 기초반응식들이 화학종의 소비율 또는 생성율에 미치는 영

Table 2 The ratio of the peak production rate to the peak consumption rate for intermediate species

화학종	95%CO+5%H ₂	50%CO+50%H ₂
H	100	99.5
O	100	99.8
OH	100	100
HO ₂	99.1	98.7
HCO	99.7	99.8

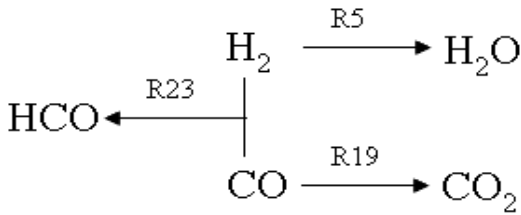


Fig. 1 The schematic diagram of the main chain

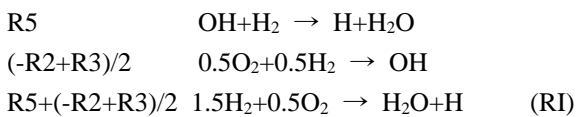
향을 조사함으로써 연료인 일산화탄소와 수소의 소비 경로를 파악하였다. 수소와 일산화탄소의 소비에 있어 가장 중요한 기초반응식은 각각 R5와 R19이다. 또한 HCO에 대한 중요한 기초반응식은 R23이다. 이것에 근거하여 수소와 일산화탄소의 주 소비 경로를 Fig. 1에 나타냈다.

화학종 소비에 중요한 반응식을 조사함으로써 정상상태 화학종인 OH, O, 및 HO₂의 소비에 중요한 기초반응식으로 각각 R2, R3, 및 R15가 결정되었다.

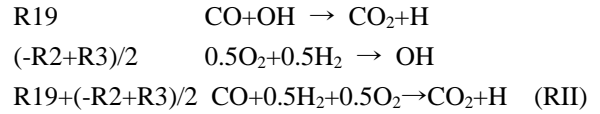
3.2.3 준총괄 화학반응 메커니즘(Reducd Reaction Mechanism)

축소된 화학반응 메커니즘의 기초반응식으로부터 연료 소비 경로 및 HCO 생성 경로를 얻었고, 이것에 근거하여 3개의 반응 경로를 조사한다. 준총괄 화학반응 메커니즘을 개발하기 위해 반응 경로에 중요한 기초반응식을 근거로 그 반응식에 있는 정상상태 화학종을 제거해야 하며, 이 때 정상상태 화학종에 중요한 기초반응식을 사용한다.

먼저 H₂ 소비를 통해 H₂O의 생성 경로를 살펴보면, 수소 소비에 중요한 기초반응식인 R5을 통해 H₂O가 생성된다. R5에 있는 정상상태 화학종인 OH를 제거하기 위해 R2가 필요하고, 또한 R2에 있는 정상상태 화학종인 O를 제거하기 위해 R3가 사용된다. 즉 다음과 같이 수소 소비에 대한 반응식이 얻어진다.



CO 소비를 통한 CO₂의 생성 경로도 수소 소비와 같은 방법으로 얻어질 수 있다. CO 소비에 중요한 기초반응식은 R19이고, R19에 있는 화학종 OH를 제거하면 다음과 같이 CO 소비에 대한 반응식이 얻어진다.



HCO의 생성 경로는 HCO의 소비 반응식인 R23의 역반응을 통해 이루어진다. 즉 다음과 같이 HCO 생성에 대한 반응식이 된다.

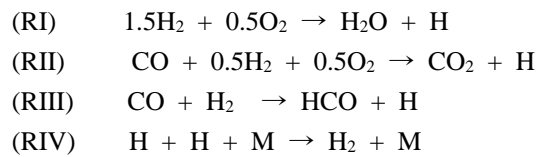


수소 및 일산화탄소 소비 경로에 근거하여 비정상상태 화학종만을 포함한 3개의 반응식(RI, RII, 및 RIII)이 얻어졌고, 준총괄 화학반응 메커니즘은 이러한 반응식들로 구성된다.

비정상상태 화학종은 7개이고, 화학종은 3개의 원소(C, H, O)로 형성됨으로 준총괄 화학반응 메커니즘을 구성하는 반응식은 4개가 있어야 한다. 따라서 1개의 추가 반응식이 필요하고, 이것은 앞서 개발한 반응식으로부터 생성된 H 소비 반응식이 된다. 즉 다음과 같이 H 소비에 대한 반응식이 사용된다.



CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대한 준총괄 화학반응 메커니즘은 다음과 같이 4개의 반응식으로 구성되어 있고, 반응식에 7개의 비정상상태 화학종이 사용되었다.



준총괄 화학반응 메커니즘으로부터 7개의 비정상상태 화학종의 생성율은 다음과 같이 얻어진다.

$$\begin{aligned}
 \omega_{H_2} &= -1.5\omega_I - 0.5\omega_{II} - \omega_{III} + \omega_{IV} \\
 \omega_H &= \omega_I + \omega_{II} + \omega_{III} - 2\omega_{IV} \\
 \omega_{O_2} &= -0.5\omega_I - 0.5\omega_{II} \\
 \omega_{H_2O} &= \omega_I \\
 \omega_{CO} &= -\omega_{II} - \omega_{III} \\
 \omega_{CO_2} &= \omega_{II} \\
 \omega_{HCO} &= \omega_{IV}
 \end{aligned}$$

3.2.4 준총괄 화학반응 메커니즘의 반응을 준총괄 화학반응 메커니즘에 있는 4개의 반응

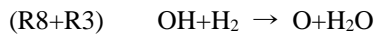
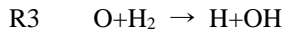
Table 3 The effect of the side reaction

반응식	반응률	반응식	반응률
R1	0	R13	ω_{IV}
R2	0	R14	0
R3	0	R15	0
R4	0	R16	0
R5	ω_I	R17	ω_I
R6	$-\omega_I$	R18	$\omega_{II} + \omega_{IV}$
R7	$-\omega_I$	R19	ω_{II}
R8	ω_I	R20	$-\omega_{II}$
R9	ω_{IV}	R21	$\omega_{III} - \omega_{IV}$
R10	ω_{IV}	R22	$-\omega_{III} + \omega_{IV}$
R11	ω_{IV}	R23	$-\omega_{III}$
R12	$\omega_I + \omega_{IV}$		

식들은 각각 반응률이 필요하다. 주 소비 또는 생성 경로에서 사용한 기초반응식의 반응률은 유도된 준총괄 화학반응 메커니즘에 있는 반응식의 반응률로 사용된다. 즉 R5의 반응률 ω_5 는 ω_I , R19의 반응률 ω_{19} 는 ω_{II} , R23의 반응률 ω_{23} 는 ω_{III} , R9의 반응률 ω_9 는 ω_{IV} 에 포함된다.

축소된 화학반응 메커니즘에 있는 나머지 기초반응식들이 4개의 반응식에 미치는 영향을 조사하여, 그들의 반응률을 준총괄 화학반응 메커니즘의 4개 반응식 반응률에 포함시킨다.

예로서 기초반응식 R8의 영향을 살펴보면, 기초반응식 R8에서 R3를 더하면 다음과 같이 R5를 얻는다.



즉 준총괄 화학반응 메커니즘에서 R8은 R5와 같은 영향을 가지므로 R8의 반응률 ω_8 은 준총괄 화학반응 메커니즘 첫 번째 반응식의 반응률(ω_I)에 포함된다. 나머지 기초반응식에 대하여 위와 같은 방법을 적용하였고, 그 결과를 Table III에 나타냈다.

Table 3을 정리하면 다음과 같이 준총괄 화학반응 메커니즘에 있는 4개 반응식의 반응률을 얻을 수 있다.

$$\omega_I = \omega_5 - \omega_6 - \omega_7 + \omega_8 + \omega_{12} + \omega_{17}$$

$$\omega_{II} = \omega_{18} + \omega_{19} - \omega_{20}$$

$$\omega_{III} = \omega_{21} + \omega_{22} - \omega_{23}$$

$$\omega_{IV} = \omega_9 - \omega_{10} - \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{18} - \omega_{21} + \omega_{22}$$

3.2.5 정상상태 화학종의 농도 계산

축소된 화학반응 메커니즘에 있는 기초반응식을 갖고 정상상태 화학종에 “정상상태 근사법”(steady state approximation)을 적용하여 정상상태 화학종의 농도를 계산할 수 있다. 또한 준총괄 화학반응 메커니즘의 4개 반응식에 있는 반응률의 상대적 중요성을 분석하여, 중요도가 낮은 반응률을 제거함으로써 정상상태 화학종 농도 계산식을 단순화 시킨다. 그 결과 ω_{16} 과 ω_{17} 은 무시할 수 있는 반응률이고, 이것을 화학종 HO₂에 적용하면 다음과 같은 HO₂의 농도 계산식을 얻는다.

$$[HO_2] = \frac{k_{13}}{k_{14} + k_{15}} [O_2][M]$$

여기서 []는 화학종의 농도, k는 반응계수, 첨자는 기초반응식 번호를 나타낸다.

또한 ω_{10} 와 ω_{12} 도 무시될 수 있고, O와 OH의 농도 계산식은 다음과 같이 얻어진다.

$$[O] = \frac{M1}{N2}$$

$$M1 = k_1 [H][O_2] + k_4 [H][OH] + k_8 [OH][OH]$$

$$N2 = k_2 [OH] + k_3 [H_2] + k_7 [H_2O]$$

$$+ k_{11} [H][M] + k_{18} [CO][M]$$

$$A = 2k_B$$

$$B = k_2 [O] + k_4 [H] + k_5 [H_2] + k_{22} [CO]$$

$$C = k_1 [H][O_2] + k_3 [O][H_2] + k_6 [H][H_2O]$$

$$+ 2k_7 [O][H_2O] + 2k_{15} [H][HO_2]$$

$$+ k_{23} [CO_2][H]$$

$$[OH] = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A}$$

4. 결과 및 논의

수소와 일산화탄소가 혼합된 연료에서 연료간의 반응이 서로 달라 수소와 일산화탄소의 혼합 비율에 따라 반응이 과정이 다르다. 4번째 준총괄 반응 메커니즘의 반응률에 기여하는 기초반응

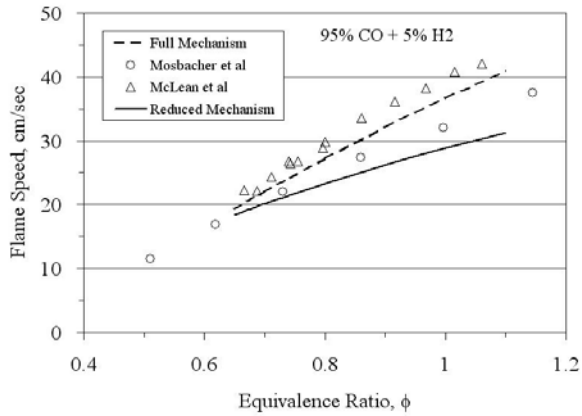


Fig. 2 Flame speeds for a 95:5=CO:H₂ fuel composition with respect to ϕ

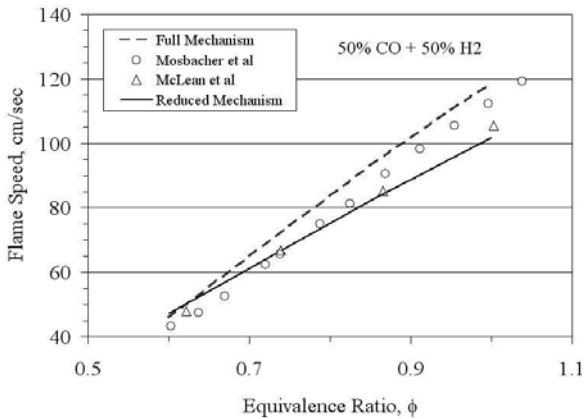


Fig. 3 Flame speeds for a 50:50=CO:H₂ fuel composition with respect to ϕ

식 R11은 95%CO+5%H₂ 화염과 50%CO+50%H₂ 화염의 화염속도에 영향을 미치지만, 후자에 더 큰 영향을 미친다. 기초반응식 R18의 제거는 95%CO+5%H₂ 화염의 화염속도를 증가시키는 반면 50%CO+50%H₂ 화염의 화염속도를 감소시킨다. 희박조건에서 얻어진 실험결과 및 상세한 화학반응 메커니즘으로부터 얻어진 수치해석 결과에 근거하여 50%CO+50%H₂ 화염에서는 기초반응식 R11과 R21을 고려하였다. 그러나 95%CO+5%H₂ 화염에서는 R11과 R18을 제거한 조건에서 수치해석을 수행하였다.

CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대하여 다른 연구자들이^(7,11-12) 측정한 화염속도와 본 연구를 통해 계산된 결과를 Fig. 2~Fig. 5에 나타냈다. 그림에는 비교를 위해 상세한 화학반응 메커니즘과 준총괄 화학반응 메커니즘으로부터 얻어진 결과를 같이

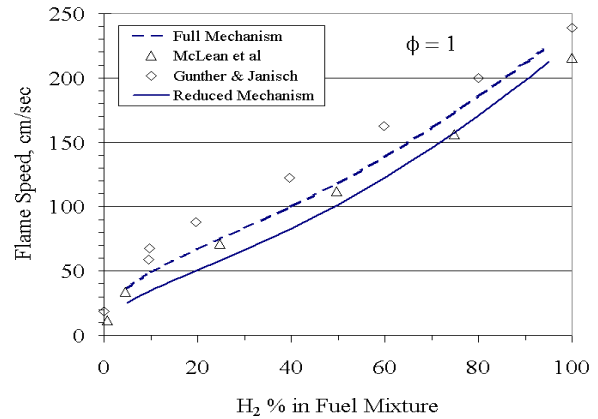


Fig. 4 Flame speeds with respect to fuel compositions

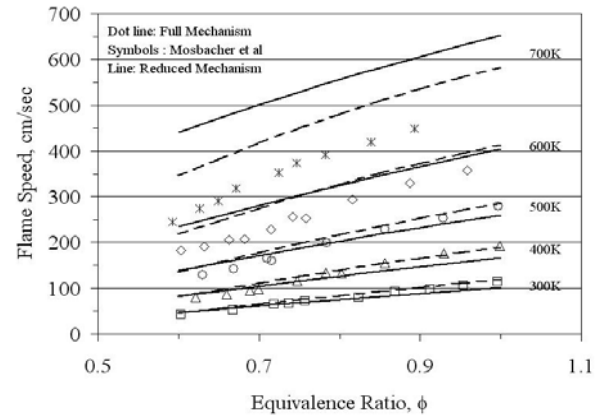


Fig. 5 Flame speeds for a 50:50=CO:H₂ fuel composition at various preheat temperature

나타냈고, 준총괄 화학반응 메커니즘 결과에 대하여 논의할 것이다.

Fig. 2은 95%CO+5%H₂ 화염의 화염속도를 당량비 변화에 따라 나타냈다. 95%CO+5%H₂ 화염에 대한 화염속도는 당량비 1 근처에서 실험결과 및 상세한 화학반응 메커니즘 결과보다 낮게 예측을 하고 있지만 희박조건에서는 비교적 잘 일치한다.

Fig. 3에 나타난 것처럼 50%CO+50%H₂ 화염에 대한 화염속도는 당량비 1 근처에서 상세한 화학반응 메커니즘으로부터 얻은 예상값 보다 낮지만 McLean 등⁽⁷⁾의 실험결과와는 매우 잘 일치하고 있다. 또한 준총괄 화학반응 메커니즘은 희박조건에서 화염속도를 잘 예측하고 있다.

당량비 1인 경우 연료로서 CO와 H₂의 체적비율을 변화시키며 형성된 화염에 대한 화염속도 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

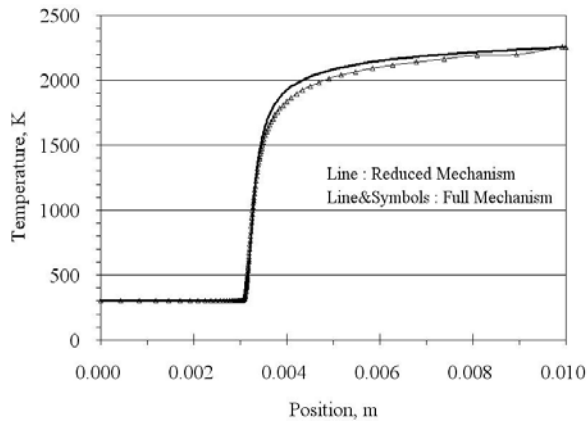


Fig. 6 Comparison of temperature based on two reaction mechanisms

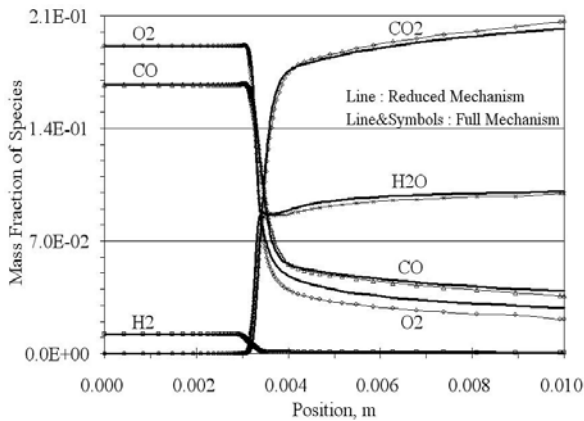


Fig. 7 Comparison of mass fraction of major species based on two reaction mechanisms

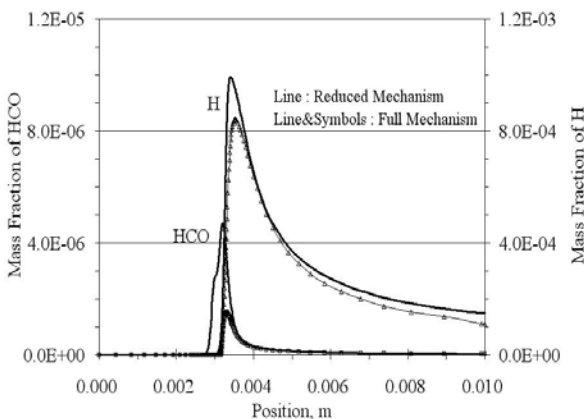


Fig. 8 Comparison of mass fraction of minor species based on two reaction mechanisms

준총괄 화학반응 메커니즘으로부터 계산된 화염 속도는 상세한 화학반응 메커니즘으로부터 얻어진 결과보다 약간 낮은 값을 보여준다. 그러나

McLean 등⁽⁷⁾의 실험결과와는 비교적 잘 일치한다. 50%CO+50%H₂ 화염에서 초기온도를 300K에서 700K까지 변화시키며 화염속도를 계산하였고, 그 결과를 Fig.5에 나타냈다. 초기온도가 500K 인 조건에서 계산한 화염속도는 비교적 잘 예측하는 반면 500K 이상에서는 상세한 화학반응 메커니즘 및 준총괄 화학반응 메커니즘을 통해 계산한 결과는 실험결과보다 매우 높게 예측하고 있다. 이것은 실험에 있어서 복사열 손실, 측정 오차 또는 수치해석에서 사용한 기초 반응식들에 존재하는 계수들의 고온 조건에서 부정확성, 단열 조건 등에 기인한다.

당량비 1, 초기온도 300K, 연료가 50%CO+50%H₂인 화염 조건에서 상세한 화학반응 메커니즘(full mechanism)과 준총괄 화학반응 메커니즘(reduced mechanism)을 갖고 수행한 수치해석 결과를 Fig. 6 ~ Fig. 8에 나타냈다. Fig. 6에 있는 화염온도 분포로부터 상세한 화학반응 메커니즘과 축소된 화학반응 메커니즘으로부터 계산된 최대 화염 온도는 각각 2255K과 2253K으로 거의 같다. 0.004m 위치에서 준총괄 화학반응 메커니즘이 상세한 화학반응 메커니즘보다 약간 높은 온도를 나타내고 있고, 그 차이는 약 80K 이다.

Fig. 7과 Fig. 8에 각각 주 화학종과 부 화학종 농도 분포를 나타냈다. 주 화학종 H₂O와 O₂의 농도가 상세한 화학반응 메커니즘의 결과보다 약간 높게 나타나지만 나머지 주 화학종 농도는 서로 잘 일치한다. CO/H₂/Air 예혼합 화염에서 중요한 활성기인 H의 최대 농도는 약간 높게 예상된다. HCO의 최대 농도는 상세한 화학반응 메커니즘 결과보다 매우 높게 나타나고 있지만 농도값은 가장 낮은 농도값을 갖는 수소원자의 농도값보다 0.005배로 매우 낮다.

준총괄 화학반응 메커니즘에서 정상상태 화학종 농도는 무시되었으므로 원소평형을 고려하면 수소원자를 포함한 생성물의 농도는 높아져야하기 때문에 H₂O, H, 및 HCO의 농도는 높게 나타난다. 따라서 준총괄 화학반응 메커니즘을 갖고 CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대한 화염구조를 비교적 잘 예상할 수 있다.

5. 결 론

CO/H₂/Air 예혼합 화염에 적용할 수 있는 4개

의 반응식으로 구성된 준총괄 화학반응 메커니즘을 개발하였다. 이 메커니즘은 반응할 수 있는 화학종인 7개의 비정상상태 화학종으로 구성되어 있고, 정상상태 관계식을 통해 3개의 정상상태 화학종 농도를 얻을 수 있다.

개발된 준총괄 화학반응 메커니즘을 갖고 1기압, 당량비 1 이하 조건에서 자유롭게 전파하는 CO/H₂/Air 예혼합 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다. 희박조건에서 준총괄 화학반응 메커니즘을 갖고 계산한 화염속도는 실험 결과 및 상세한 화학반응 메커니즘을 갖고 계산한 결과와 비교적 잘 일치한다. 또한 당량비 1 조건에서는 상세한 화학반응 메커니즘 결과보다 약간 낮은 값을 예상하지만 McLean 등⁽⁷⁾의 실험결과와는 잘 일치한다. 다만 초기온도가 600K 이상인 조건에서 화염속도 예상은 실험결과와 많이 벗어나 있어 본 연구에서 개발한 준총괄 화학반응 메커니즘은 초기온도를 고려하여 사용해야 한다.

준총괄 화학반응 메커니즘에 근거하여 계산한 화염온도와 비정상상태 화학종의 농도는 상세한 화학반응 메커니즘 결과와 비교적 잘 일치한다. 본 연구의 결과는 국내의 곧 건설예정인 IGCC 실증플랜트의 안정적인 운전을 위한 석탄가스의 연소불안정성 연구에 많은 도움을 줄 것이다.

후 기

본 논문은 산업자원부에서 시행한 신재생에너지 기술개발사업을 통한 연구결과입니다.

참고문헌

- (1) Smooke, M. D. and Giovangigli, V., 1991, "Formulation of the Premixed and Nonpremixed Test Problems" in Lecture Notes in Physics 384, Smooke, M.D. (Ed), Springer-Verlag.
- (2) Peters, N., 1991, "Reducing Mechanism" in Lecture Notes in Physics 384, Smooke, M.D. (Ed), Springer-Verlag.
- (3) Peters, N and Smooke, M. D. (Eds), 1993, Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems, Springer-Verlag.
- (4) Zhang, Q., Noble, D. R. and Lieuwen, T., 2007, "Characterization of Fuel Composition Effects in H₂/CO/CH₄ Mixtures Upon Lean Blowout," *J. Eng. Gas Turbines Power*, 129, pp. 688~694.
- (5) Rogg, B., 1993, RUN-1DL : The Cambridge Universal Laminar Flamelet Computer Code, in: Reduced Kinetic Mechanism for Applications in Combustion Systems, Appendix C, N. Peters and B. Rogg (Eds.), Springer-Verlag.
- (6) Rogg, B., 1994, RUN-1DL: The Universal Laminar Flame and Flamelet Computer Code, User Manual.
- (7) McLean, I. C., Smith, D. B. and Tayer, S. C., 1994, "The Use of Carbon Monoxide/ Hydrogen Burning Velocities to Examine the Rate of the CO+OH Reaction," *Proceedings of the Combustion Institute*, 25, pp. 749~757.
- (8) Davis, S. G., Joshi, A. V., Wang, H. and Egolfopoulos, F., 2005, "An Optimized Kinetic Model of H₂/CO Combustion," *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, pp. 1283~1292.
- (9) Kim, T. J., Yetter R. A. and Dryer F. L., 1994, "New Results on Moist CO Oxidation: High Pressure, High Temperature Experiments and Comprehensive Kinetic Modeling," *Proceedings of the Combustion Institute*, 25, pp. 759~766.
- (10) Glassman, I., 1996, Combustion (3rd Ed.), Academic Press.
- (11) Mosbacher, M, Haynes, J, Manssen, J, Brumberg, J, Lieuwen, T., Menon, S., Seitzman, J., Anand, A. and May, P., 2006, "Fuel-flexible Combustion System for Co-production Plant Applications," Report DE-FC26-03NT41776.
- (12) Gunter, R. and Janisch, G., 1971, *Chem. Ing. Technol.*, 43, pp. 975~978.