

CMC 모델 기반 수치해석을 사용한 순산소 난류확산화염 구조 연구

김중수* · S. Sreedhara** · 허강열** · 양 원***†

A Study on the Structure of Turbulent non-Premixed Oxy-fuel Flame Using CMC Model-based Simulation

Jong Soo Kim, S. Sreedhara, Kang Yeol Huh and Won Yang

ABSTRACT

Oxy-fuel flame has a significantly different structure from that of air-fuel flame because of its high temperature. This study is aimed to find out the difference of the oxy-fuel flame structure in order to understand reaction mechanism closely, which is crucial to design real-scale oxy-fuel combustion system. By examining pictures of counterflow flame and LIF images, we found that oxy-fuel flame had two-zone structure: fuel decomposition region and distributed CO oxidation region. In the oxy-fuel flame, OH radical was distributed intensely through the whole flame due to its higher flame temperature than crossover temperature. For showing those features of the oxy-fuel flame, 1 MW scale IFRF oxy-natural gas burner was simulated by conditional moment closure(CMC) model. Calculation results were compared with experimental data, and showed agreements in trend. In the simulated distributions of fuel decomposition/CO oxidation rates, CO oxidation region was also separated from fuel decomposition zone considerably, which showed the two-zone structure in the oxy-fuel flame.

Key Words : Oxy-fuel combustion, detailed chemistry, numerical simulation, two-zone structure, Conditional moment closure(CMC) model

1. 서 론

교토 의정서의 발효로 인한 온실가스, 특히 이산화탄소 저감 요구를 만족시키기 위하여 순산소 연소 기술의 중요성이 높아지고 있다. 순산소 연소를 사용하게 되면 연소 배가스 조성 중에 이산화탄소와 수증기만 포함되므로 수증기를 응축시키면 이산화탄소를 대량으로 회수하는 것이 가능해진다. 그러나 순산소 연소 조건에서는 화염을 냉각시키는 역할을 하는 질소가 없기 때문에 화염 온도가 높아지고 이로 인한 화염 구조의 변화가 발생하게 된다. 순산소 연소 기술을 석탄화력 발전 보일러 또는 가열로 등에 적용하기 위해서

는 이러한 화염 구조의 변화를 물리적으로 규명하는 작업이 필수적이라고 할 수 있다. 화염 구조의 변화를 규명하기 위해서는 기존의 이론적 접근 방법과 함께 수치 해석 및 실험적 접근 방법이 필요하며, 특히 화염 내에서 발생하는 물리 화학적 현상을 이해하기 위해서는 적절한 연소 모델에 기반한 연소 해석이 필수적이라고 할 수 있다.

탄화수소계 연료의 산화반응을 모델링하는 방법은 여러 가지가 있다. 가장 간단한 방법은 연료와 산화제가 1단계로 반응하며 반응물은 활성화 에너지가 매우 큰 Arrhenius 형의 반응률을 갖는다고 모델링하는 것이다. 이는 이후에 Linan 등에 의해 확립된 활성화에너지 접근법(AEA; Activated Energy Asymptotics)을 이용하여 해석에 사용될 수 있다. 그러나, AEA의 경우 Damkohler 수가 작아질 경우에 확산 화염에서 화학반응의 비평형에 의해 산소가 누출되는 것과

* 한국과학기술연구원 에너지환경연구본부

** 포항공과대학교 기계공학과

*** 한국생산기술연구원 산업설비팀

† 연락처자, kimjs@kist.re.kr

달리 [1-3] AEA 에서는 연료의 누출이 예측되는 문제점이 나타나고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 탄화수소계 연료의 산화에 대한 상세 반응 메커니즘이 고려되어야 한다.

본 연구에서는 순산소 화염 구조를 규명하고 이를 산업체에 적용하기 위한 전단계 연구로서 순산소 화염 구조를 이론적으로 설명하기 위한 시도를 수행하였고, 이를 물리적으로 규명하기 위해 1 MW 급의 천연가스-산소 확산 화염을 상세 화학반응 및 CMC (Conditional Moment Closure) 모델을 고려하여 수치적으로 해석하였다. CMC 모델을 사용하여 난류 비예혼합 제트 화염의 해석을 수행한 결과는 여러 연구자들에 의해 발표되고 있으며[4-9], 연소 예측 성능도 매우 뛰어난 것으로 알려져 있다. 해석한 결과는 실험 결과와 비교되었으며, 해석 결과를 통해 순산소 화염 구조의 이론 해석 결과를 증명하였다.

2. 메탄의 상세 화학반응 메커니즘

본 연구에서 대상으로 하는 천연가스 연료는 대부분 메탄으로 이루어져 있으므로, 메탄의 상세 산화반응 메커니즘을 고려하는 것이 타당할 것으로 보여진다.

메탄의 산화 반응은 많은 화학반응 단계를 거쳐 이루어진다. Table 1 에는 Williams 및 Linan 에 의해 제시된 31개의 메탄 산화반응 단계를 나타내었다[2]. 이는 C-2 반응이 포함되지 않은 것이므로 산화제가 희박하거나 매연이 많이 생기는 조건에서는 적용이 제한된다. 이 중에 step 의 번호가 굵게 표시된 반응들이 실제 주요 반응 경로라고 할 수 있으며, 이는 Table 2에 나타낸 것과 같이 (1)메탄이 라디칼에 의해서 산화되어 CO 로 전환되는 연료 소모 단계, (2) CO 가 산

Table 1 Detailed chemistry of methane combustion[2]

Step	Reaction	B^*	α^*	E^*
1	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0.00	70.30
1b	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	$1.40 \cdot 10^{13}$	0.00	3.20
2	$O + H_2 \rightarrow H + OH$	$1.50 \cdot 10^7$	2.00	31.60
2b	$H + OH \rightarrow O + H_2$	$6.73 \cdot 10^6$	2.00	22.35
3	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$1.00 \cdot 10^8$	1.60	13.80
3b	$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$4.62 \cdot 10^8$	1.60	77.50
4	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$1.50 \cdot 10^9$	1.14	0.42
4b	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$1.49 \cdot 10^{10}$	1.14	71.14
5**	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2.30 \cdot 10^{18}$	-0.80	0.00
6	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0.00	4.20
7	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0.00	2.90
8	$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.00	7.20
9	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0.00	7.20
10	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$4.40 \cdot 10^6$	1.50	-3.10
10b	$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	$4.96 \cdot 10^8$	1.50	89.71
11	$CH_4 + H \rightarrow H_2 + CH_3$	$2.20 \cdot 10^4$	3.00	36.60
11b	$H_2 + CH_3 \rightarrow CH_4 + H$	$8.83 \cdot 10^2$	3.00	33.53
12	$CH_4 + OH \rightarrow H_2O + CH_3$	$1.60 \cdot 10^6$	2.10	10.30
13	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	$7.00 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
14	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2O + H + H$	$9.00 \cdot 10^{14}$	0.00	64.80
15	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2O + H_2$	$8.00 \cdot 10^{12}$	0.00	0.00
16***	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	$6.00 \cdot 10^{16}$	-1.00	0.00
17	$CH_2O + H \rightarrow CHO + H_2$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0.00	16.70
18	$CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.00	5.00
19	$CHO + H \rightarrow CO + H_2$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0.00	0.00
20	$CHO + OH \rightarrow CO + H_2O$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0.00	0.00
21	$CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	$3.00 \cdot 10^{12}$	0.00	0.00
22**	$CHO + M \rightarrow CO + H + M$	$7.10 \cdot 10^{14}$	0.00	70.30
23	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$	$1.80 \cdot 10^{14}$	0.00	63.00
24	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	$6.50 \cdot 10^{12}$	0.00	6.30
25	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + OH + H$	$6.50 \cdot 10^{12}$	0.00	6.30
26	$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
26b	$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	$2.79 \cdot 10^{13}$	0.00	12.61
27	$CH + O_2 \rightarrow CHO + O$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
28	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2 + H_2O$	$1.50 \cdot 10^{13}$	0.00	20.93
29	$CH_2 + OH \rightarrow CH_2O + H$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
30	$CH_2 + OH \rightarrow CH + H_2O$	$4.50 \cdot 10^{13}$	0.00	12.56
31	$CH + OH \rightarrow CHO + H$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00

* Here cm, mol, K and kJ are the units.

** Catalytic efficiencies differ for different M ; values here are for $M = H_2$.

*** The high-pressure value k_∞ is given here; tail-off curves are $k/k_\infty = (1 + 21.5 \times 10^{10} T^3 / p^{0.6})^{-1}$, where p is in atm and T in K.

화되는 Water-gas shift reactions, (3) 라디칼의 재결합 반응 및 (4) 산소를 소모하여 라디칼을 생성하는 radical shuffle 반응의 4단계로 정리될 수 있다. 이러한 단계로 반응 개수를 줄이는 과정에서 특성 잔류 시간이 매우 짧은 중간생성물에 대해서는 정상상태 가정이 적용되며, 반응률이 매우 빠른 반응에 대해서는 부분평형 가정이 적용된다. Table 2 의 4단계 반응 메커니즘은 CH₃, CH₂O, CHO, O, OH, HO₂ 에 대해서 정상상태 가정을 도입해서 얻은 결과이다.

여기에 추가적으로 H 라디칼의 정상상태를 가정하면 다음과 같은 3단계 반응 메커니즘을 얻을

Table 2 4 step mechanism of methane oxidation[2]

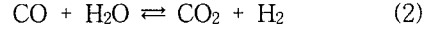
Reaction # in Table 1	Reactions
Fuel consumption	
11	CH ₄ + H → CH ₃ + H ₂
13	CH ₃ + O → CH ₂ O + H
17	CH ₂ O + H → CHO + H ₂
22	CHO + M → CO + H + M
2b	H + OH → O + H ₂
3b	H + H ₂ O → OH + H ₂
CH ₄ + 2H + H ₂ O → CO + 4H ₂	
Water-gas shift reaction	
10	CO + OH ⇌ CO ₂ + H
3b	H + H ₂ O ⇌ OH + H ₂
CO + H ₂ O ⇌ CO ₂ + H ₂	
Recombination	
5	O ₂ + H + M → HO ₂ + M
9	OH + HO ₂ → OH ₂ + O ₂
3b	H + H ₂ O ⇌ OH + H ₂
2H + M → H ₂ + M	
Oxygen consumption and radical production	
1	O ₂ + H ⇌ OH + O
2	O + H ₂ ⇌ OH + H
3	OH + H ₂ ⇌ H ₂ O + H (X2)
O ₂ + 3H ₂ ⇌ 2H ₂ O + 2H	

수 있다.

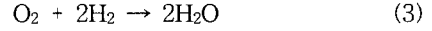
3-I. 연료 분해 반응:



3-II. Water-gas shift reaction:



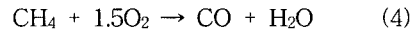
3-III. 수소 산화 반응:



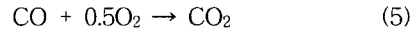
각 단계의 화학반응 속도를 결정하는 단위 반응은 연료 분해에 대해서는 Table 1 의 11번 반응, CO 산화에 대해서는 10번 반응, 그리고 O₂ 소모에 대해서는 5번 반응으로 알려져 있다.

위의 반응에 H₂ 의 정상상태를 추가적으로 가정하면, 가장 간단한 2단계 축소 반응 메커니즘을 다음과 같이 얻을 수 있다.

2-I. 연료 분해 반응:



2-II. CO 산화 반응:



한편 라디칼의 농도는 Table 2 에 나타나 있는 Radical shuffle 반응의 부분 평형에서 얻을 수 있으며, 이 때의 평형관계를 Table 3에 나타내었다.

여기에서 연료 분해 반응인 반응 I 은 여전히 Table 1 의 11번 반응에 의해 제어되고 CO 산화 반응은 반응 10에 의해서 제어되므로, 각각의 반응률은 다음과 같이 기술될 수 있다[2].

$$\omega_{2-I} = \omega_{11} = k_{11} [CH_4][H] \quad (6)$$

$$\omega_{2-II} = \omega_{10} = k_{10} [CO][OH] \quad (7)$$

그러나 연료 분해 반응의 경우 매우 얇은 영역에서 빠른 속도로 일어나므로 난류에 의한 화염면의 왜곡과 이로 인한 화염면적의 증가에 의해 반응 속도가 결정되므로, 연료 분해 반응의 경우 난류 연소율은 Eddy breakup 모델의 형태를 사용하여 다음과 같이 나타내었다[10].

Table 3 Partial equilibrium relationships of radical shuffle reactions

O ₂ + H → OH + O	[OH][O] = K ₁ [O ₂][H]	K ₁ = 306 T ^{-0.38} e ^{-8672/T}
O + H ₂ → OH + H	[OH][O] = K ₂ [O ₂][H]	K ₂ = 2.3 e ^{-950/T}
OH + H ₂ → H ₂ O + H	[OH][O] = K ₃ [O ₂][H]	K ₃ = 0.174 e ^{8347/T}

$$\omega_{2-I} = c_I [CH_4] \varepsilon / k \quad (8)$$

여기에서 ε 은 난류 스칼라 소산률이고 k 는 난류 운동에너지이므로, ε/k 는 난류 에디의 특성 운동시간으로 해석될 수 있다. 결국 매우 빠른 화학반응이 일어나는 난류 예혼합 반응에서는 난류의 운동에 의해서 에디가 반응물을 화염면에 공급할 수 있는 능력이 화학반응률을 결정한다고 해석할 수 있다. 한편 c_I 는 모델링 상수로서 Li 와 Williams 는 2.85를 채택하였으며[10], 일반적인 Magnussen 모델에서는 4.0을 채택하고 있다 [11].

한편 CO 의 산화반응은 난류의 특성시간보다 느리고 난류의 특성길이보다 긴 분산반응지역에서 발생하므로, Eq. (7) 의 반응률을 그대로 사용할 수 있다. OH 라디칼의 농도는 Table 3 의 Radical shuffle 반응의 부분 평형 조건과 H₂ 의 정상상태 조건에서 얻을 수 있으며, 여기에서 얻어진 라디칼과 H₂ 의 농도관계식은 다음과 같다.

$$[H] = \left(\frac{K_1 K_2 k_{10}^3}{8 K_3 k_5^3} \right)^{1/2} \frac{[H_2O]^{1/2} [CO]^{3/2}}{[M]^{3/2} [O_2]} \quad (9)$$

$$[OH] = \left(\frac{K_1 K_2 k_{10}}{2 K_3 k_5} \right)^{1/2} \frac{[H_2O]^{1/2} [CO]^{1/2}}{[M]^{1/2}} \quad (10)$$

$$[O] = \left(\frac{K_1 K_2 k_{10}^3}{2 k_5} \right)^{1/2} \frac{[CO]}{[M]} \quad (11)$$

$$[H_2] = \left(\frac{k_{10}}{2 K_3 k_5} \right) \frac{[H_2O][CO]}{[M][O_2]} \quad (12)$$

Eq.(9)~Eq.(12) 를 Eq.(7) 에 대입하면 난류 조건에서 CO 산화 반응률은 주요 화학종의 농도만으로 Eq.(13) 와 같이 표현될 수 있다.

$$\omega_{2-II} = \left(\frac{K_1 K_2 k_{10}^3}{2 K_3 k_5} \right)^{1/2} \frac{[H_2O]^{1/2} [CO]^{3/2}}{[M]^{1/2}} \quad (13)$$

3. 고온 순산소 화염구조 규명

3.1 고온 순산소 화염

고온 순산소 화염이 공기 화염과 가장 큰 차이

점은 온도가 훨씬 높다는 점이며, 이로 인해 화염의 구조가 달라질 수 있다. 먼저 라디칼 생성에 대한 Crossover 조건은 산소의 농도에는 그렇게 민감하지 않다. 1번 반응과 5번 반응의 반응률 모두 산소 및 H 라디칼의 농도에 같이 변하므로, 라디칼의 생성과 재결합이 평형상태를 이루는 Crossover 조건은 오직 3중 충돌의 제 3 물체의 농도를 결정하는 압력에 영향을 받는다. 따라서 공업로에서는 순산소 연소조건이라고 해서 라디칼의 생성온도가 달라지거나, 그와 동반하여 연료분해 반응지역의 온도가 큰 변화를 일으킬 특별한 물리적 이유는 발견되지 않고 있다.

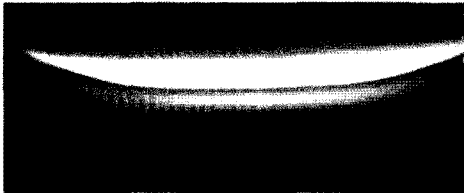
그러나 CO의 산화는 연료의 분해반응지역에서 순산소화염의 최고온도 사이의 보다 넓은 지역에서 발생하므로, 화염온도와 Crossover 온도 사이에 큰 차이가 없었던 공기연소와 큰 차이를 보이고 있다. 이와 같은 특성에 기인한 대항류 확산 화염의 구조적 차이를 Fig. 1이 보여주고 있다 [12]. Fig. 1 에서 보는 바와 같이 공기-메탄화염에서는 화염온도가 약 2000K 근처로서 Crossover 온도인 1600K보다 많이 높지 않기 때문에, 연료분해반응지역과 산화반응지역 사이에 특성두께의 큰 차이를 많이 보이지 않고 있으며 화염에 대한 직접사진도 단 하나의 반응지역이 있는 것처럼 보이고 있다. 따라서 공기-메탄화염의 난류화염은 얇은 층류화염편의 집합체로 보는 것이 타당할 가능성이 매우 높은 편이다.

그러나 산소-메탄화염에서는 최고온도가 약 2700K정도로서 Crossover 온도 보다 현격히 높으며, 따라서 Fig. 1 의 대항류 화염의 직접사진에서도 윗 부분에 연료가 있음을 보여주는 노란 빛의 연료분해 반응지역이 보이고 아래 면에 청색을 띠는 CO 복사가 있는 CO 산화반응지역이 따로 구분되어 있는 특성이 나타나고 있다. 또한 CO 반응지역이 매우 두꺼워서, 난류화염에서 층류화염편으로 가정하지 못할 가능성도 크다.

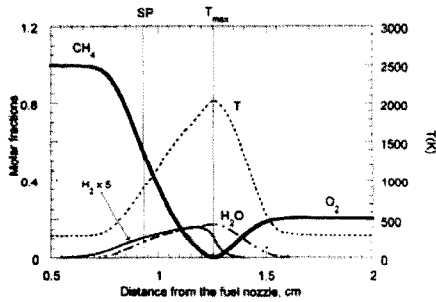
이와 같은 순산소화염의 특이한 구조는 다른 자료에서도 확인될 수 있다. Fig. 2 는 순산소화염의 중간생성물에 대한 LIF 가시화 자료를 보여주고 있다. 먼저 OH 라디칼은 전 화염에 걸쳐서 분포하고 있으며, 특히 연료의 분해반응면으로 인식될 수 있는 CH 농도의 선단부분에서 OH 라디칼이 매우 높은 분포를 보이고 있다. 이는 라디칼에 의한 CH₄의 분해반응이 마치 연료와 라디칼의 예혼합화염과 비슷한 반응구조를 보이고 있음을 보여주고 있다. 반면, 하류지역은 CO 가 비교적 넓게 분포되어 있으며 CO가 OH 라디칼에 의해서 산화되고 있는 지역을 나타내고 있다. 이러한 특성은 직접 사진의 푸른 빛 복사에 서 확인될 수 있다.



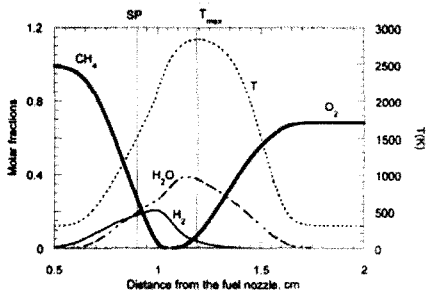
(a) Photograph: Air-fuel counterflow flame



(b) Photograph: Oxy-fuel counterflow flame



(c) Flame structure: Air-fuel counterflow flame

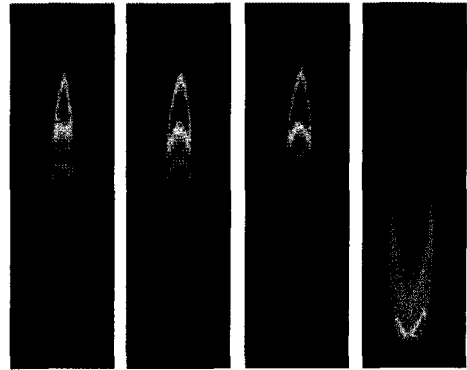


(d) Flame structure: Oxy-fuel counterflow flame

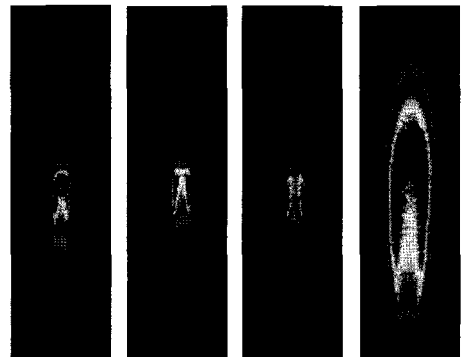
Fig. 1 Pictures and flame structures of air-fuel and oxy-fuel counterflow flames[12]

3.2 연료 분해 반응지역의 구조 및 특성

앞의 Fig. 1 과 2 를 통해서 산소-메탄화염은 얇은 연료분해반응과 보다 넓은 CO 산화반응이 분리되어 일어나는 2중화염의 구조를 갖고 있는 것으로 파악되고 있다. 이 가운데에서도 연료분



(a) Air-fuel flame



(b) Oxy-fuel flame

Fig. 2 LIF images of OH radical distribution for air-fuel(a) and oxy-fuel(b) flames

해 반응은 전체 난류화염구조에 증대한 영향을 미치는 매우 특이한 특성을 보여주고 있어 이를 보다 자세하게 알아보려고 한다.

다음의 Fig. 3 은 연료분해 반응지역 근처에서 CH₄, H, CO, H₂ 및 온도의 분포를 다수의 축소 화학반응을 이용한 메탄화염의 구조에 근거하여

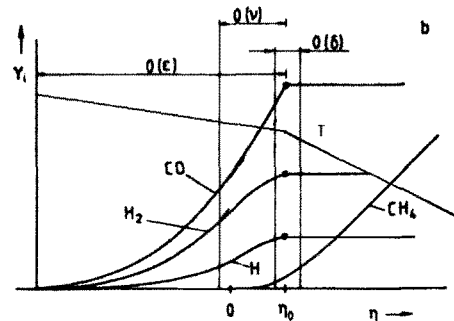


Fig. 3 Structure of fuel decomposition region

[1,2] 개략적으로 도시한 그림이다. 특히 연료분해 반응을 제어하는 11번 반응은 비교적 활성화 에너지가 큰 빠르고 비선형성이 강한 특성을 보이고 있어서 활성화에너지접근법의 관점에서 화염의 특성을 예측하는 것이 가능하다.

위의 그림에서 연료분해반응지역은 CH_4 와 라디칼의 예혼합화염과 같은 구조를 보여주고 있다. 우측의 예열지역에 해당되는 구역에서는 CH_4 가 확산되어 좌측의 반응면으로 이동하고 있으며, 연쇄반응에 의해서 생성된 라디칼 (H , O 및 OH)은 비교적 넓은 지역에 높은 농도로 존재한다. 결과적으로 라디칼이 과농한 CH_4 -라디칼의 예혼합화염과 비슷한 구조를 보이고 있다. 한편 온도는 반응면의 후류지역에서 CO 의 산화에 의해서 생성된 열로 인해서 후류로의 열손실이 발생하지 않은 초단열 (Superadiabatic) 구조를 보여주고 있다.

여기에서 특히 중요한 사항은 초단열 예혼합화염은 AEA의 관점에서 소화가 되지 않는다는 점이다 [13]. 즉 CH_4 의 분해반응면의 위치인 Fig. 3의 η_0 가 우측의 예열지역으로 섭동될 경우, 반응면의 온도가 떨어져서 전파속도가 감소되고 따라서 반응면은 연료의 확산 플럭스에 의해서 원위치로 복귀된다. 한편 분해반응면의 위치인 η_0 가 좌측의 후류지역으로 섭동될 경우, 온도가 올라가서 전파속도가 증가되어 반응면은 역시 원위치로 회복된다. 일반적으로 평면섭동에 대한 안정성의 상실은 준정상-소화와 동일한 현상이라고 인식되고 있으며, 순산소화염의 연료분해화염은 절대적인 안정성이 보장되어 있어, 후류지역 초단열현상의 원인이 되는 CO 산화반응이 소멸되지 않는 한 절대로 소멸되지 않고 계속 반응이 진행될 수 있는 특성을 보유하고 있다.

이러한 연료분해반응의 절대적 안정성은 고온 순산소연소가 실용적으로 가능하게 하는 물리적 현상의 핵심을 이루고 있다. 일반적으로 비선형성이 강한 반응에서는 급격한 반응상태의 천이가 가능하나, 연료분해반응은 비교적 강한 비선형성을 보유하고 있음에도 불구하고 매우 강한 안정성을 확보하고 있기 때문에, 강한 난류조건에서도 화학반응을 유지하면서 연료를 CO 로 전화하는 1차 분해반응을 언제나 유지할 수가 있어서 CO 가 높은 난류조건에서 분산연소 (Distributed Reaction)시키는 것을 물리적으로 구현될 수 있게 하고 있다. 또한 강한 난류에서 분산연소가 실시될 경우, 열발생은 비교적 넓은 범위에서 발생하기 때문에 균일한 열전달 특성을 얻을 수 있으며, 최고온도도 제어하여 저- NO_x 연소가 가능하게 된다.

3.3 CO 산화 반응지역의 구조 및 특성

순산소화염의 CO 의 산화가 넓은 반응지역에서 발생한다는 특성도 순산소연소가 강한 난류조건에서 구현되는데 매우 중요한 역할을 한다. 일반적으로 넓은 반응지역은 소화가 일어나기 어렵다는 점을 암시하고 있다. 확산-반응의 균형을 고려한 소화의 조건은 특성잔류시간이 특성화학반응시간 보다 작아지는 경우에 해당된다. 이때, 특성잔류시간 t_{res} 는 반응면 두께의 제곱에 비례한다. 따라서 특성 잔류시간은 반응면의 두께가 넓을수록 길어지며, 잔류시간이 길수록 화학반응을 종결할 수 있는 가능성이 더 커지게 된다. 한편, 특성반응시간도 화염의 온도가 올라감에 따라서 증가할 것이다.

결과적으로 순산소 화염에서는 소화를 어렵게 할 수 있는 요소가 두 가지가 존재한다. 먼저 CO 반응의 두께가 넓어지는 것에 의한 특성잔류시간의 증가요소가 하나이며, 또 다른 하나는 화학반응률의 증가에 대한 요소이다. 이를 고려하여 일반 공기화염과 산소화염에서 CO 산화 반응의 특성잔류시간의 비를 구하면,

$$\frac{t_{Res,Ox}}{t_{Res,Air}} = \left(\frac{\Delta Z_{Ox}}{\Delta Z_{Air}} \right)^2 \left(\frac{\omega_{II,Ox}}{\omega_{II,Air}} \right) \quad (14)$$

로 주어질 수 있다. 이때, ΔZ 는 혼합분률좌표에서 CO 산화반응이 일어나고 있는 범위를 나타내며, ω_{II} 는 CO 산화반응의 반응률을 나타낸다. 위의 Eq. (14)은 소화조건에서 산소-메탄화염의 CO 산화반응의 소염조건이 발생할 수 있는 화염 스트레치와 공기-메탄화염에서 동일한 현상에 대한 화염스트레치의 비를 나타낸다. 이와 같은 효과를 고려할 경우, 순산소 화염의 CO 산화 반응은 공기화염의 CO 산화반응과 비교하여 여러 차수 이상의 화염스트레치에서 반응이 동결상태로 천이될 것으로 예상되고 있다. 이러한 특성이 고강도의 난류에서도 CO 산화반응이 동결되지 않고 분산반응을 구현할 수 있도록 하는 또 다른 물리적 원인으로 작용하고 있다.

4. 계산 대상 및 방법

4.1 CMC 모델

3장에서 기술한 순산소 화염에 대한 이론적 현상을 수치적으로 확인하기 위해 CMC (Conditional Moment Closure) 모델을 사용해서 계산을 수행하였다. CMC 모델에서는 반응 스칼라량들을 층류 화염편에 대한 임의적인 가정이 없이 mixture fraction 값에 조건평균된 값들로 표시하기 때문에 층류 화염편 모델(Laminar

flamelet model)보다 일반적인 해석이 가능하면서도 pdf 모델 또는 LES 에 비해서는 수치적으로 효과적인 해를 구할 수 있는 연소 모델이다. 넓은 mixture fraction 범위에서 CO 산화 반응 영역이 넓게 분포하고 있는 순산소 화염의 특징상 층류 화염편을 가정하는 것보다, CMC 모델과 같이 mixture fraction field 에 일반화된 모델이 타당하다고 사료된다.

일반적인 화학종 보존 방정식은 Eq. (15)와 같은 형태로 나타낼 수 있으며, 모든 스칼라량을 mixture fraction η 에 대해 조건 평균한 값으로 Eq. (16)~(18)과 같이 나타낼 수 있다[14].

$$\rho \frac{\partial Y_\alpha}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial Y_\alpha}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D \frac{\partial Y_\alpha}{\partial x_i} \right) + S_\alpha \quad (15)$$

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} + \langle \mathbf{V} | \eta \rangle \cdot \nabla Q_i + \frac{\nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}' y_i' | \eta \rangle P(\eta) \langle \rho | \eta \rangle \right)}{P(\eta) \langle \rho | \eta \rangle} = \langle N | \eta \rangle \frac{\partial^2 Q_i}{\partial \eta^2} + \langle \omega_i | \eta \rangle \quad (16)$$

where

$$Q_i(\eta, \mathbf{x}, t) = \langle Y_i(\mathbf{x}, t) | \xi(\mathbf{x}, t) = \eta \rangle \quad (17)$$

$$Y_i(\mathbf{x}, t) = \langle Y_i(\mathbf{x}, t) | \xi(\mathbf{x}, t) = \eta \rangle + Y_i'(\mathbf{x}, t) \quad (18)$$

위 식에서 scalar dissipation rate N 은 다음과 같이 나타낼 수 있으며, mixture fraction 에 조건평균된 값은 error function 을 사용하여 다음과 같이 나타내었다.

$$N = D \nabla \xi \cdot \nabla \xi$$

$$\langle N | \eta \rangle = \langle N | \eta = 0.5 \rangle \exp[-2(\text{erf}^{-1}(2\eta - 1))^2]$$

$$\text{where } \langle N | \eta = 0.5 \rangle = \frac{\tilde{N}}{\int_0^1 \exp[-2(\text{erf}^{-1}(2\eta - 1))^2] d\eta} \quad (19)$$

또한 mixture fraction 에 조건평균된 속도값은 근사하여 다음과 같이 나타내었다.

$$\langle \mathbf{V} | \eta \rangle = \tilde{\mathbf{V}} + \frac{\tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\xi}''}{\xi''^2} (\eta - \tilde{\xi}) \quad (20)$$

또한, 순산소 난류화염이 3.2 절에서 기술한 바와 같이 초단열 특성을 나타내면서 외란의 영향을 받지 않는 매우 안정적인 특징을 나타내고 있음을 고려하여 1차 CMC 모델을 사용하였고, 이 때의 Reaction rate 값은 Eq. (21)~(22)와 같이 나타낼 수 있다.

$$w^k(\rho, \mathbf{Y}, T) = A_k \rho^2 \frac{Y_i Y_j}{W_i W_j} T^{b_k} \exp\left(\frac{-T_{a,k}}{T}\right) \quad (21)$$

$$w^k(\rho, \mathbf{Y}, T) = w^k(\rho_\eta, \mathbf{Q}, Q_T) \quad (22)$$

4.2 해석 대상

해석에 사용된 버너는 IFRF 천연가스 순산소 동축 버너로서[15], Fig. 4 및 Table 4 에는 버너의 형상 및 운전 조건을 나타내었다. 벽면은 내화벽으로 되어 있으며, 계산의 편의성을 위해 벽면 온도는 로 출구 가스 온도와 일치시킨 등온 조건으로 가정하였다. 버너 운전 조건은 두 경우에 대하여(IFRF-A, IFRF-B) 계산이 이루어졌으며, 두 경우 모두 천연가스는 20℃에서 0.0305 m³/sec, 산소는 0.0618 m³/sec 의 유량으로 들어가되, 노즐의 직경을 다르게 설정하여 IFRF-B 의 경우 속도를 IFRF-A 에 비해 약 50% 정도 느리게 설정하여 계산을 수행하였다.

Table 5 에는 사용된 천연가스의 조성을 나타내었다. 천연가스의 대부분을 차지하고 있는 성분은 메탄(86%)이며, C4 이상의 탄화수소는 차지하는 비중이 1% 미만으로 매우 낮기 때문에 계산 대상에서 제외하였다. 이러한 연료 조성에서 계산된 stoichiometric mixture fraction Z_{st} 는 0.205 이다.

4.3 계산 방법

계산을 수행하기 위해서 먼저 반응을 고려하지

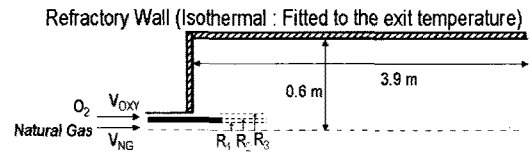


Fig. 4 Configuration of the oxy-fuel burner simulated in this study

Table 4 Burner geometries and operating conditions

	Burner IFRF-A	Burner IFRF-B
R_1 (mm)	8.0	10.5
R_2 (mm)	14.0	16.5
R_3 (mm)	18.0	22.5
V_{Oxy} (m/s)	153.6	84
V_{NG} (m/s)	151.6	88

Table 5 Composition of the natural gas[15]

Species	Molecular weight	Volume fraction (%)	Mass fraction (%)
CH ₄	16	86	73.91
C ₂ H ₆	30	5.4	8.7
C ₃ H ₈	44	1.87	4.42
C ₄ H ₁₀	58	0.58	1.81
C ₅ H ₁₂	72	0.14	0.54
CO ₂	44	1.79	4.23
O ₂	32	0.21	0.36
N ₂	28	4.01	6.03

많은 유동장 계산을 먼저 수행하였다. 유동장 계산을 위해 180 X 85 개의 격자를 사용하였고, 여기에서 유동장 및 mixture fraction 분포를 구했다. 유동장을 계산할 때 난류 모델은 standard $k-\epsilon$ 모델을 사용하였으며, 난류 혼합 효과 보정을 위해 CI 값을 standard $k-\epsilon$ 모델에서 제시하는 1.44 대신 1.36 으로 조정하였다[14].

계산된 mixture fraction 분포를 바탕으로 하여 24 X 27 개의 격자를 사용하여 CMC 모델 및 세부 화학반응을 고려한 계산을 수행하였다. CMC 계산을 위한 격자를 많이 잡은 이유는 연소실 내 재순환 영역을 고려하기 위해서이다. 세부 화학반응은 53 개의 화학종에 325 개의 반응이 수반된 GRI-Mech 3.0 을 사용하였으며[16], 여기에는 C₂H₆ 및 C₃H₈ 의 분해 반응도 포함되어 있다.

5. 계산 결과 및 고찰

5.1 유동장 및 mixture fraction field 해석 결과

Fig. 5 에는 계산 결과의 stream line 및 메탄의 질량분율 분포를 나타내었다. 노즐 선단 부분에서 산화제가 유입되어 재순환 영역이 형성되는 것을 잘 보여주고 있다. 메탄의 질량 분율 결과는 축방향으로 IFRF-A 의 경우 연소로 내 약 1 m 길이 내에서, IFRF-B 의 경우 연소로 내 약 1.3 m 길이 내에서 천연가스 성분이 출구 평균치에 비해 높게 분포되고 있음을 보여주고 있다. 또한, 주입되는 산소 역시 진행하면서 연료와 혼합되고 있는 현상을 잘 보여주고 있다. 공기와 연료가 빠른 속도로 주입되는 IFRF-A 의 경우 IFRF-B 에 대해 빠른 속도로 혼합이 이루어지고 있다.

Fig. 6 에는 IFRF-A 및 IFRF-B 에 대하여 계산된 축방향으로의 속도값을 실험값과 비교하여 나타내었다. 두 경우 모두 노즐 선단에서 멀리 않은 부분에서는 축 부분의 속도가 크게 나타나다가 화염이 진행되는 가운데 중심축 부분의

속도는 운동량을 잃으면서 줄어들고 축 부분과 먼 곳에서 축방향 속도가 증가하는 현상을 잘 보여주고 있다. 계산 결과는 두 경우 모두 실험 결과와 비슷하게 일치하는 경향을 보여주고 있다.

5.2 연소 특성 해석 결과

Fig. 7 에는 두 경우에 대하여 온도 분포를 계산한 결과를 나타내었다. 물리적으로 당연한 결과이지만, 두 경우 모두 산화제와 연료 주입량이 같기 때문에 출구에서의 온도는 같게 나타나고 있다. 두 경우 모두 순산소 화염이므로 최고 온도가 약 2600 K 에까지, 출구 온도는 약 1700 K 까지 올라가는 높은 화염온도를 나타내고 있으며, 이는 3장에서 기술한 바와 같이 crossover

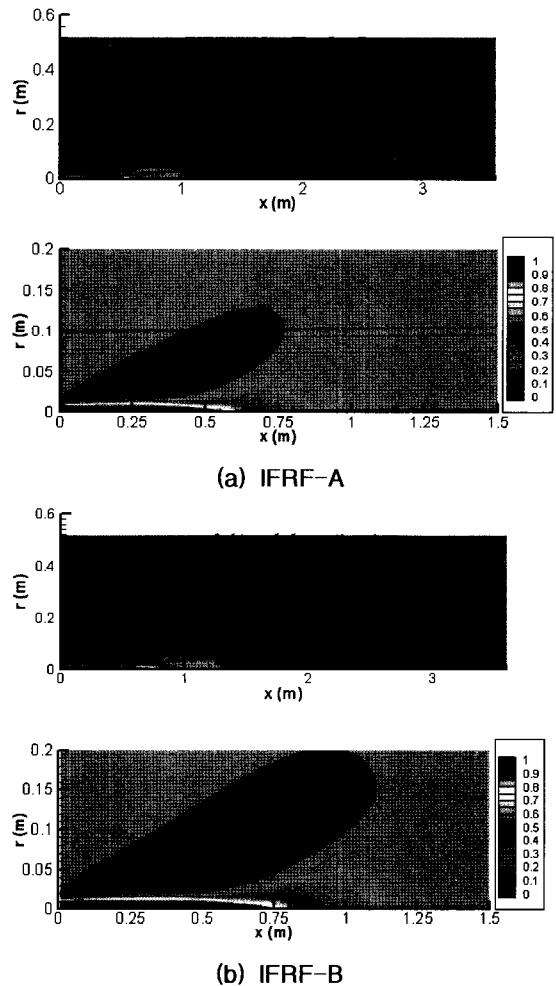
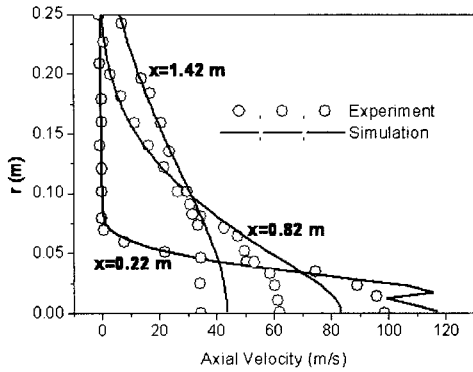
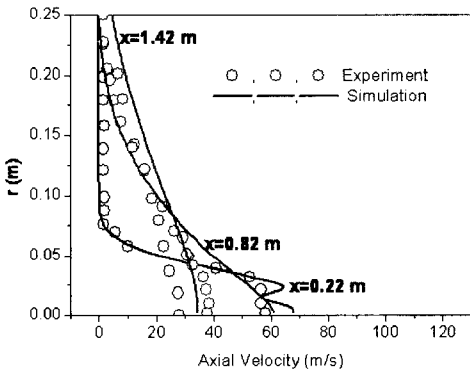


Fig. 5 Calculation results – streamlines and mixture fraction distributions for IFRF-A (a) and IFRF-B (b)



(a) IFRF-A

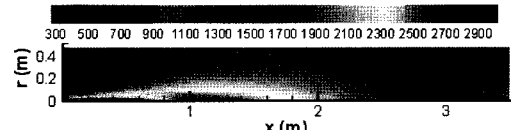


(b) IFRF-B

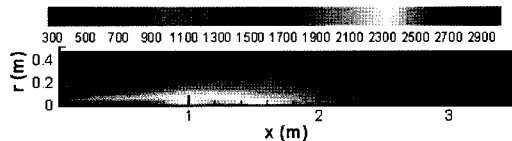
Fig. 6 Comparison of computational and experimental results for axial velocity data: IFRF-A (a) and IFRF-B (b)

온도보다 훨씬 높은 수치로서 라디칼의 생성을 촉진하는 역할을 한다. IFRF-A 의 경우, IFRF 에 비하여 높은 산화제 및 연료 주입 속도로 인해 혼합 및 반응이 빨리 진행되어 축방향 거리가 노즐 선단에서 가까운 곳에서부터 고온 영역이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 8 에는 두 경우에 대하여 온도분포 계산 결과와 실험결과를 비교하여 나타내었다. 계산 결과에서 $x=0.22\text{ m}$ 에서의 profile 을 보면 축 중심에서는 연료 과농으로 인해 낮은 온도를 나타내다가, 반경 방향으로 가면서 연료가 산화제와 섞여 반응이 활발해지면서 온도가 급격하게 증가하여 일정 피크에 도달한 뒤, 산화제가 주로 분사되는 영역에서 연료 희박 조건으로 인해 다시 급격하게 떨어지다가 다시 상승하여 최고점을 가리킨 후에 출구 온도 수준으로 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 실험 결과에서도 나타나고 있다. 축방향으로 진행하면서 이러한 급격한 변화는 충분한 난류혼합에 의해 점점 사

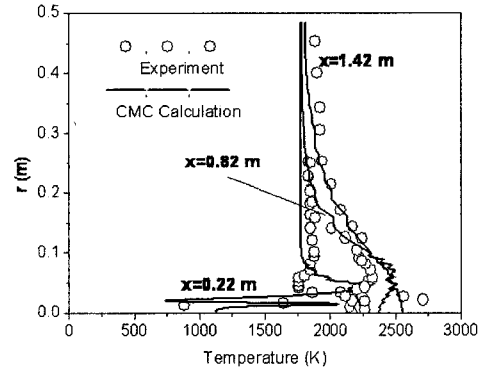


(a) IFRF-A

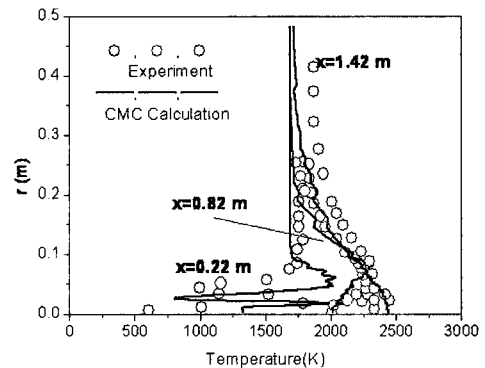


(b) IFRF-B

Fig. 7 Temperature distributions: IFRF-A (a) and IFRF-B (b)



(a) IFRF-A



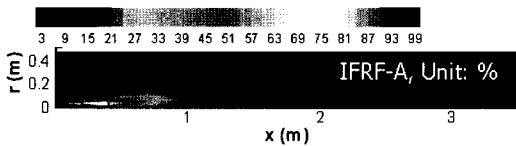
(b) IFRF-B

Fig. 8 Comparison of computational and experimental results for temperature profile: IFRF-A (a) and IFRF-B (b)

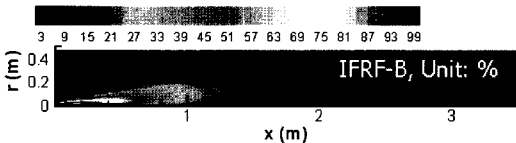
라지고 온도 profile 이 점점 평평해지는 것을 볼 수 있다. 계산 결과는 실험결과와 비교적 잘 일

치하고 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 9 에는 두 경우에 대하여 O₂ 및 CO₂ 농도 분포를 계산한 결과를 나타내었다. 빠른 속도로 주입되어 혼합 및 반응이 더욱 빠르게 나타난 IFRF-A 의 경우 산소 소모가 훨씬 더 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있다(Fig 9(a)). 이러한 현상은 Fig. 9(b) 의 CO₂ 농도 분포에서도 나타나고 있으며, 특히 연료 및 산화제가 느리게 주입된 경우인 IFRF-B 의 경우에는 반응 지역이 반경방향으로도 넓게 IFRF-A 에 비해 넓게 퍼져있음을 보여 주고 있다.

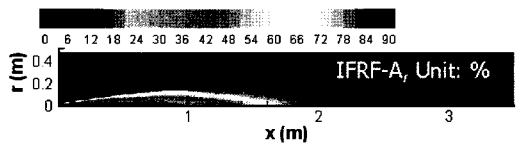
Fig. 10 에는 두 경우에 대해 O₂ 및 CO₂ 농도 profile 을 계산결과와 실험결과에 대하여 나타내었다. 반경 방향으로 산소 주입구 부분에 해당되는 부분에서 산소가 빠른 속도로 주입되므로, 이 부분에서 축방향을 따라가면서 노즐 선단과 가까운 지점인 x=0.22 m에서 산소 농도가 높게 나오다가 축방향을 따라 계속 진행하면 점점 평평해지는 것을 확인할 수 있고, Fig. 11(b) 의 CO₂ 농도를 보면 그 반대 경향이 나오는 것을 확인할 수 있다. 두 경우 모두 경향적으로는 계산 결과와 실험 결과가 잘 일치하고 있다. 다만 중심 부분의 결과가 잘 일치하지 않고 있는데, 이는 실험 규모 연소로에서의 화염 온도 측정이 용이하지 않은 데에 기인하는 것으로 보여진다.



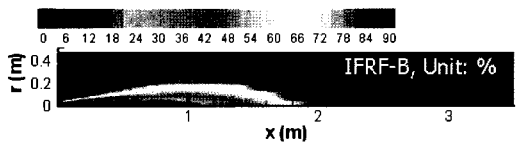
(a) O₂ concentrations



(a) O₂ concentrations - IFRF-B



(b) CO₂ concentrations

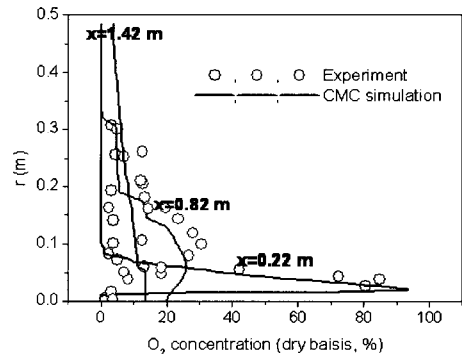


(b) CO₂ concentrations - IFRF-B

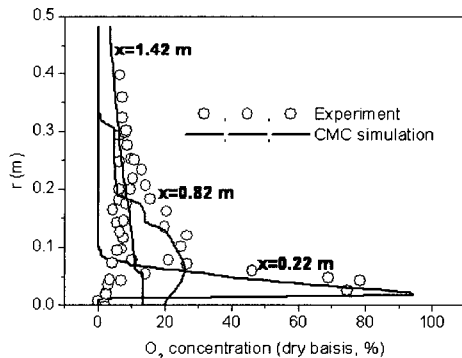
5.3 고찰

5.2에서 나타난 계산 결과를 통해 CMC 모델이 실험 규모의 순산소 화염 특성을 잘 예측하고 있음을 확인할 수 있었다. 3장에서 기술한 순산소 화염의 2중 구조가 해석 결과에서는 어떻게 나타나고 있는지 확인하기 위해서는 연료 분해 반응을 지배하는 Table 1 의 11번 반응률과 CO 산화 반응을 지배하는 10번 반응률을 산출해보면 된다.

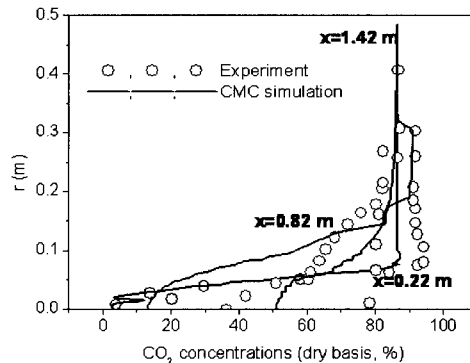
Fig. 11 에는 계산을 통해 나타난 11번 반응의



(a) O₂ concentrations - IFRF-A

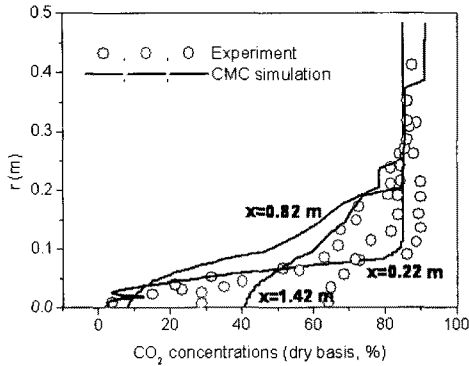


(b) O₂ concentrations - IFRF-B



(c) CO₂ concentrations - IFRF-A

Fig. 9 Calculation results of O₂(a) and CO₂(b) concentrations



(d) CO₂ concentrations - IFRF-B

Fig. 10 Comparison of computational and experimental results for O₂(a) and CO₂(b) concentrations

반응률과 10번 반응의 분포를 나타내었다. 11번 반응의 분포는 IFRF-A 및 IFRF-B 모두에 대하여 버너 선단에서는 미미하다가 축방향으로 진행하면서 진행이 시작되어 축방향으로 약 0.6~1.2 m 근방에서 반응률이 최대로 나타나고 있다. IFRF-B의 경우에는 11번 반응이 IFRF-A에 비해 늦게 시작되는 것을 확인할 수 있으나, 전체적으로 둘 사이에 의미있는 차이점은 나타나지 않고 있다. 반면에, 10번 반응의 경우에는 IFRF-A의 경우에 IFRF-B보다 더 강하게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있으며, 난류에 의한 혼합이 CO oxidation에 많은 영향을 미치고 있는 것을 확인할 수 있다. 중요한 부분은 CO 산화가 분포하고 있는 영역의 넓이와 종료 지점인데, 해당되는 10번 반응의 경우 축방향으로 반응이 종료되는 시점이 11번 반응보다 더 뒤쪽으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 통상적으로 연료 분해 반응영역 종료 지점과 CO 산화 반응영역 종료 지점이 거의 일치하는 방식으로 나타나는 공기 화염구조의 특성과 다르게 나타나는 순산소 화염 구조의 특징이라고 할 수 있다. 이러한 사실을 더욱 뒷받침하는 결과를 중심 축부분을 따라 11번 반응률과 10번 반응률 profile을 나타낸 Fig. 12에서 확인할 수 있다. IFRF-B의 경우 IFRF-A에 비해 난류 혼합이 덜 활발하여 전체적인 반응률은 낮게 나타나고 있지만, 두 경우 모두 연료 분해 반응이 종료되는 지점과 CO 산화반응이 종료되는 지점이 확연히 다르게 나타나고 있다.

이러한 결과들은 순산소 화염 구조를 연료 분해 영역과 두꺼운 반응영역대를 보이는 CO 산화 영역의 이중 구조(two-zone structure)로 설명하는 것이 타당함을 의미한다. 또한 이러한 화염의

경우에는 화염 온도가 crossover 온도보다 훨씬 높기 때문에, Eq. (23)과 같은 관계에 의해 전체 유효 활성화 에너지 (overall effective activation energy)는 작아지게 된다.

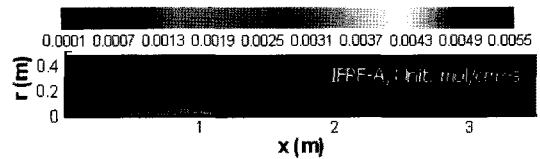
$$E_a : \frac{1}{T_f - T_c} \quad (23)$$

여기에서, E_a 는 전체 유효 활성화 에너지를, T_f 는 화염 온도를, T_c 는 crossover 온도를 의미한다.

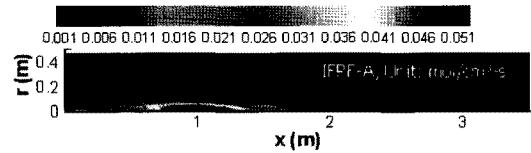
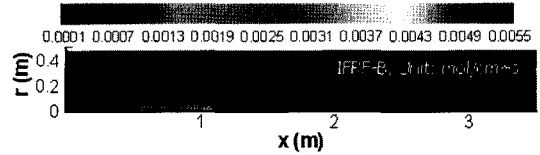
또한 이러한 경우에는 층류 화염편을 가정하는 전통적인 화염구조 해석 방식이 적용되기 어려우며, 분산 반응 (distributed reaction)을 고려한 해석 방식의 적용이 필수적이라고 할 수 있다.

6. 결론

순산소 연소시 나타나는 화염구조 변화를 기존의 연구 결과들을 통하여 예측하고, 이를 확인하기 위한 작업을 상세화학반응 메커니즘을 고려한



(a) Fuel decomposition rates



(b) CO oxidation rates

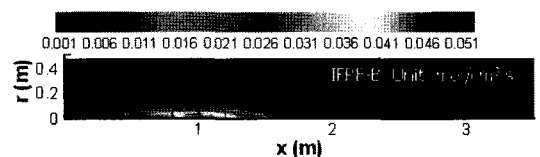


Fig. 11 Reaction Rates of fuel decomposition(a) (reaction #11 in Table 1) and CO oxidation(b) (reaction #10 in Table 1)

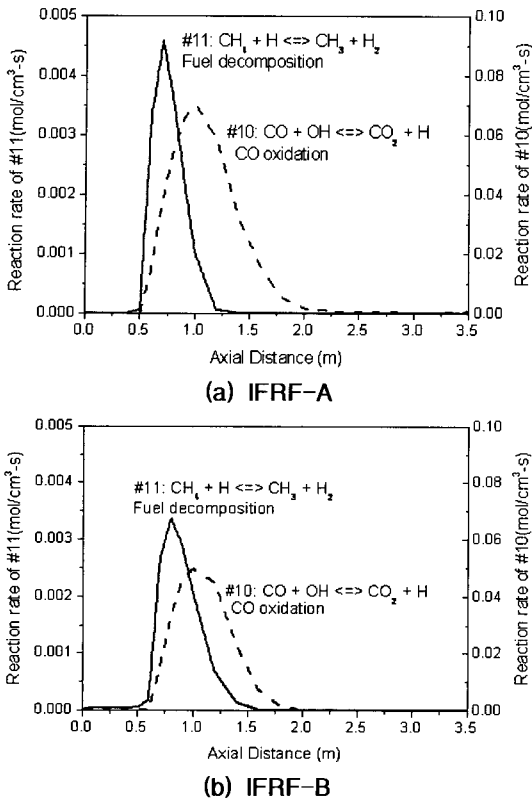


Fig. 12 Reaction rates of fuel decomposition and CO oxidation along the axis $r = 0$

CMC 모델을 통하여 수행하였다. 순산소 연소에 기존의 공기 연소와 비교하여 나타나는 가장 큰 특징은 우선 온도가 공기연소에 비해 훨씬 더 높다는 것이며, 이로 인해 화염 온도가 라디칼의 생성과 재결합이 평형상태를 이루게 되는 crossover 온도보다 훨씬 더 높게 되어 화염의 모든 영역에 라디칼이 강하게 분포되는 형태를 띤다는 것이다. 이는 화염의 후류 부분에 넓은 반응대를 보이는 CO 산화 영역을 형성하여 연료 분해 반응 영역이 초단열 형태로 형성되도록 하기 때문에 화염이 외란의 영향을 받지 않는 매우 안정한 형태가 되도록 한다. 이 CO 산화 영역은 연료 분해 영역과 일정 부분 분리되어 순산소 화염의 이중 구조를 형성하게 한다.

순산소 화염의 이중 구조를 규명하기 위해 모든 스칼라량을 mixture fraction 에 조건평균하여 mixture fraction field 에서의 스칼라량들을 일반화시킬 수 있는 CMC 모델을 이용하여 1 MW 규모의 천연가스 순산소 화염 해석을 수행하였다. 연료분해에 관여하는 주요 반응의 반응률과 CO 산화에 관여하는 주요 반응의 반응률 분포를 계산 결과를 통하여 산출한 결과 연료 분해 영역

과 CO 산화 영역이 어느 부분 분리되어 있음을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 순산소 화염이 이중 구조를 가지고 있음을 잘 보여준다.

후 기

본 연구에서 허강열, 양원은 지식경제부 에너지자원 기술개발 사업 중 “100MW Oxy-PC 보일러 화로 내 가스부 유동 및 연소 개념설계” 과제의 지원으로 수행되었으며, 김중수는 KIST 2008년도 전문성심화연구사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Peters, N. and Williams, F. A., "The Asymptotic Structure of Stoichiometric Methane-Air Flames," *Combust. Flame*, Vol. 68, pp. 185-207, 1987.
- [2] Linan, A. and Williams, F. A., *Fundamental Aspects of Combustion*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [3] Williams, F. A., *Combustion Theory*, 2nd Ed., Benjamin Cummings, Menlo Park, CA., 1985.
- [4] Barlow, R. S., Frank, J. H., "Effects of Turbulence on Species Mass Fractions in Methane/Air Jet Flames", *Proc. Combust. Inst.*, Vol 27, pp. 1087-1095, 1998.
- [5] Coelho, P. J., Peters, N., "Unsteady Modelling of a Piloted Methane/Air Jet Flame Based on the Eulerian Particle Flamelet Model", *Combust. Flame*, Vol. 68, pp. 444-465, 2001.
- [6] Tang, Q., Xu, J., Pope, S. B., "Probability density function calculations of local extinction and NO production in piloted-jet turbulent methane/air flames", *Proc. Combust. Inst.*, Vol 28, pp. 133-139, 2000.
- [7] Barlow, R. S., Smith, N. S. A., Chen, J. Y., Bilger, R. W., "Nitric Oxide Formation in Dilute Hydrogen Jet Flames: Isolation of the Effects of Radiation and Turbulence-Chemistry Submodels", *Combust. Flame*, Vol. 117, pp. 4-31, 1999.
- [8] Roomina, M. A., Bilger, R. W., "Conditional Moment Closure (CMC) Predictions of a Turbulent Methane-Air Jet Flame", *Combust. Flame*, Vol. 125, pp. 1176-1195, 2001.
- [9] Fairweather, M., Woolley, R. M., "First-order conditional moment closure modeling of turbulent, nonpremixed hydrogen flames",

Combust. Flame, Vol. 133, pp. 393-405, 2003.

[10] Li, S. C., Williams, F. A., "A simplified fundamentally based method for calculating NOx emission in lean premixed combustors," Combust. Flame, Vol. 119, pp. 367-373, 1999.

[11] Magnussen, B. F. and Hjertager, B. H., "On Mathematical Modelling of Turbulent Combustion with Special Emphasis on Soot Formation and Combustion", Proc. Combust. Inst., Vol. 16, pp. 719-729, 1977.

[12] Beltrame, A., Porshnev, P., Merchan-Merhcan, W., Saveliev, A., Fridman, A., Kennedy, L., Petrova, O., Zhdanok, S., Amouri, F. and Charon, O., "Soot and NO formation in

methane-oxygen enriched diffusion flames," Combust. Flame, Vol. 124 pp. 295-310, 2001.

[13] Linan, A., "The asymptotic structure of counterflow diffusion flame for high activation energies," Acta Astronautica, Vol. 1, pp. 1007-1039, 1974.

[14] Sreedhara, S., Huh, K. Y., "Modeling of turbulent, two-dimensional nonpremixed CH₄/H₂ flame over a bluffbody using first- and second-order elliptic conditional moment closures", Combust. Flame, Vol. 143 pp. 119-134, 2005.

[15] IFRF, Mathematical Modeling of Oxy-natural Gas Flames - Phase 2: 1996-1997, 1997

[16] www.me.berkeley.edu/gri-mech/