

# 비정상 유동의 메탄/공기 혼합기 반응안정성 효과 연구

이의주<sup>†</sup> · 오창보

부경대학교 안전공학부

(2010. 10. 15. 접수 / 2011. 8. 24. 채택)

## Combustion Stability and the Properties of Methane/Air Mixture Subjected to Unsteady Flow Fluctuations

Eui-Ju Lee<sup>†</sup> · Chang-Bo Oh

Department of Safety Engineering, Pukyong National University

(Received October 15, 2011 / Accepted August 24, 2011)

**Abstract :** Flame extinction and the chemistry of stoichiometric methane/air mixture were investigated numerically in the PSR(perfectly stirred reactor). For the study, PSR code was modified to be possible to unsteady calculation, and the sinusoidal fluctuation was subjected to the residence time. In the region of residence time far from the extinction limit, combustion mode was strongly dependent on the frequency. The low frequency excitation provided the quasi-steady behavior on the temperature and the concentrations of related species, but small variation of temperature was observed under high frequency. In the region of residence time near the extinction limit, the mixture subjected above 1 KHz was still reacting even though extinction had to be occurred under quasi-steady concept. The attenuation of extinction limit resulted from that chemical time was comparable to the flow time. The mean mole fractions of both NO and CO were almost same regardless of imposed frequency. However, the average mole fraction of  $C_2H_2$  was decreased as increasing frequency, which implies that soot yield might be reduced at the higher frequency of flow excitation. The result provides the basic concept for flame stabilization, and it will be used to design a mild combustor.

**Key Words :** PSR(perfectly stirred reactor), frequency response, energy safety

### 1. 서론

최근 개발도상국들의 산업화에 의해 세계적으로 에너지 소비가 급증하고 있지만, 주된 연료 공급원인 화석연료의 고갈과 그에 따른 가격 폭등을 대비하여 기존 에너지 시스템의 고효율화 및 대체에너지의 연구개발이 활발히 진행되고 있고 일부는 현재 상용화에 성공하여 사용 중에 있다. 이러한 에너지 산업의 재편에서 대두되고 있는 가장 중요한 문제 중 하나는 새로운 에너지 및 시스템을 도입할 경우 경제성, 신뢰성 뿐 아니라 에너지시스템의 안전이다. 그러므로 기존의 분야별 안전영역에서 에너지안전(energy safety)라는 새로운 분야가 도출되었고 현재 모든 에너지 관련 산업에서 가장 중요한 주제로서 다루어지고 있다. 기존 화석연료를 사용하는 에너지시스템에 대해서 저급가스 이용 등

의 연료 다변화와 낮은 온도와 자연점화를 만족시키는 마일드연소(mild combustion)와 같은 새로운 방법론 및 관련시스템의 개발을 통해 문제를 해결하고 있다<sup>1,2)</sup>. 상대적으로 1300 K 근처의 저온에서 반응되어지는 저온화염(cool flames)의 특성에 대해서는 수소의 경우 반응식이 간단할 뿐 아니라 잘 알려져 있어 많은 연구가 수행되었다. 하지만 LNG 등의 해석에 사용할 수 있는 메탄에 대해서는 연구가 제한적이었고, 최근에 마일드 연소기에 적용하기위해 연구가 수행되었다<sup>3,5)</sup>. 저온 메탄 연소에서는 자발적인 온도 등의 스칼라변수의 변동이 관찰되었고, 이는 열손실과 반응간의 조합에 의해서 발생함이 알려졌다<sup>4,5)</sup>. 이러한 특성 반응기구의 특성은 2개 이상의 탄소를 포함하는 탄화수소의 중합(recombination)이 기여함이 알려졌다<sup>6)</sup>. Sabia 등<sup>7)</sup>은 기존의 메탄연료에 수소를 첨가하여 반응성의 증가가 변동을 감소시키는 확장된 연구를 수행하였다.

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ejlee@pknu.ac.kr

일반적인 연소기의 개발에서 안전문제는 주로 반응 안정성(stability)에 초점을 두고 있다. 즉, 연소기의 운영 중 화염의 소화가 발생하여 미연가스가 연소기 내에 축적되면 이후 재점화에 의해 폭발 등의 위험에 노출되게 된다. 따라서 연소안정성의 구축이 기존 에너지시스템의 안전에 가장 핵심적인 사항이라고 할 수 있다. 실제연소기 내에서는 화염 안정화를 최대화시키는 방법으로는 가연한계가 높은 연료의 사용 및 산화제와 연료의 혼합비 조정, 둔각물체(bluff body) 등의 사용 그리고 혼합기의 유동 가진 등을 주는 방법이 존재한다. 이 중 유동 변동기법은 마일드 연소법 등에서도 혼합기의 유입속도, 농도 그리고 온도 등의 분포가 완전히 균일할 수는 없기 때문에 혼합기의 다양한 물리량 변동이 있는 경우에 화염의 소화특성을 살펴보는 것은 매우 중요하지만<sup>8)</sup>, 강제적으로 유속변동을 주어 연소상태를 제어하는 연구는 거의 이루어지지 않았다. 특히 연소기로 유입되는 혼합기의 변동은 연소기에서 혼합의 증대나 화염안정성에 큰 영향을 미치므로 향후 텀프연소기나 고온연소법에 적용되기 위해서는 물리적인 해석이 필요하다.

본 논문에서는 균질한 반응유동장인 PSR(perfectly stirred reactor)을 이용하여 유입되는 혼합기의 속도변동을 모사하여 화학반응의 소화 및 농도변화특성을 수치해석하였다. 속도변동 모사를 위해 체류시간(residence time)을 정현파 섭동을 주었을 때의 온도 등의 스칼라량의 특성과 소화를 관찰하였다.

## 2. 연구방법

비정상 유동효과가 연소 안정성에 미치는 영향연구를 위해 CHEMKIN의 PSR 프로그램을 사용하였다<sup>9)</sup>. 기존 PSR 코드는 정상상태 해를 제공해주므로 이를 수정하여 비정상 상태의 계산이 가능하도록 수정하였다<sup>10)</sup>. Fig. 1에 PSR의 개략도를 도시하였다. PSR은 길이적 차원이 없고, 연료와 산화제가 초기부터 완전 혼합되어있다고 가정하므로 확산과 같은 유체의 이동(transport) 물리량에 대한 고려가 필요 없다. 따라서 순수한 화학반응로(chemical reactor)로 생각할 수 있고, 화학반응에 대한 고찰을 하기 위해 많이 사용되고 있다.

연료와 산화제는 메탄/공기 혼합기를 사용하였고 이론당량비를 가정하였다. 혼합기의 초기온도는 298 K, 압력은 1기압상태의 정압조건에서 계산하였다.

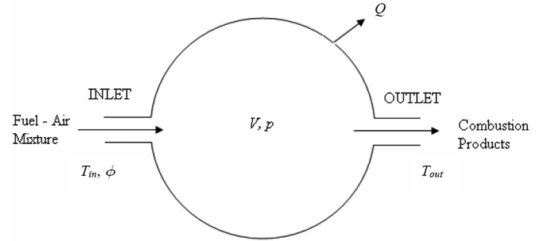


Fig. 1. Schematics of PSR.

지배방정식은 정압비열을 고려한 단열(adiabatic) 시스템에서 비정상 에너지 방정식 (1)과 화학종 방정식 (2)로 구성할 수 있다.

$$c_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau(t)} \sum_{k=1}^K Y_k^* (h_k^* - h_k) - \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k W_k \quad (1)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = -\frac{1}{\tau(t)} (Y_k - Y_k^*) + \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho} \quad (2)$$

여기서 T는 온도,  $Y_k$ 는 K 화학종의 질량분율, t는 독립변수인 시간을 의미한다. 또한,  $\rho$ 는 밀도,  $c_p$ 는 평균 정압비열,  $h_k$ 는 화학종의 단위질량당 엔탈피 (specific enthalpy),  $\dot{\omega}_k$ 는 화학종의 몰생성율(molar production rate) 그리고,  $W_k$ 는 화학종의 분자량을 각각 의미한다. 상첨자 \*는 입구조건을 나타내며, PSR로 유입되는 질량유량,  $\dot{m}$ 은 일반적으로 식 (3)과 같이 밀도와 반응로 체적, V를 이용한 평균 체류시간(residence time)으로 정의하여 사용된다.

$$T_0 = \rho V / \dot{m} \quad (3)$$

본 연구에서는 유동의 비정상효과를 고려하기 위해 식 (4)와 같이 체류시간을 정현함수로 정의하여 변동을 고려하였고, 반응기구는 메탄/공기의 반응에 최적화되어있는 GRI 3.0을 사용하였다<sup>11)</sup>.

$$T = T_0(1 + A \sin(2\pi f t)) \quad (4)$$

## 3. 결과 및 고찰

PSR 코드에서 소화현상을 고려하려면 초기에 혼합기를 점화하여야 한다. 점화방법으로는 외부에서 점화에너지 이상을 주는 방법과 초기온도를 높게 주어 반응이 일어날 수 있는 충분한 반응기(radical)를 생성시킬 수 있다. 본 연구에서는 후자의 방법을

을 사용하였다. 만일 초기온도의 설정이 낮으면 초기에 반응기의 농도가 작아 화학반응을 진행할 수 없으므로 적절한 온도의 설정이 중요하다. 수정된 코드에서 테스트한 결과 2,400 K 이상의 초기온도에서는 지속적인 반응이 일어나 소화가 관찰되지 않았다. 따라서 모든 이후 계산에는 2,400 K 이상의 초기온도를 가정하여 해석하였다. Fig. 2에 초기온도 설정에 의하여 점화하였을 때 시간에 따른 온도의 변화를 나타내었다. 대표 스칼라 물리량인 온도는 초기에 감소하다가 체류시간의 변화에 따라 온도의 변화를 잘 관찰 할 수 있다.

본 연구는 에너지 안전을 위한 연소기의 안정성(stability)에 관심을 두고 있다. 따라서 주된 영역은 화염의 소화근처 영역에서 유동의 변동이 연소장에 끼치는 영향을 고찰하는 것이다. 하지만 이 주제를 고찰하기에 앞서 화염소화영역에서 많이 떨어진, 즉 연소가 잘 일어나는 체류시간 영역에서 속도 변동의 영향을 조사하였고, 그 결과를 간단히 Fig. 3에 도시하였다.

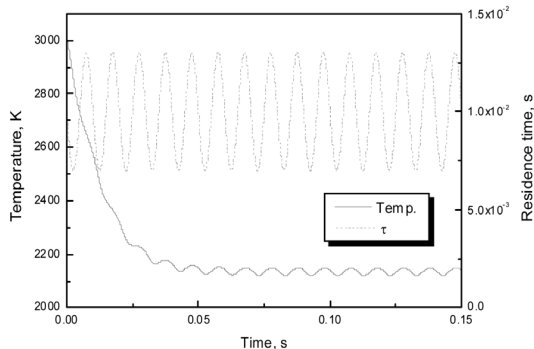


Fig. 2. Temperature variation under the perturbation of the residence time.

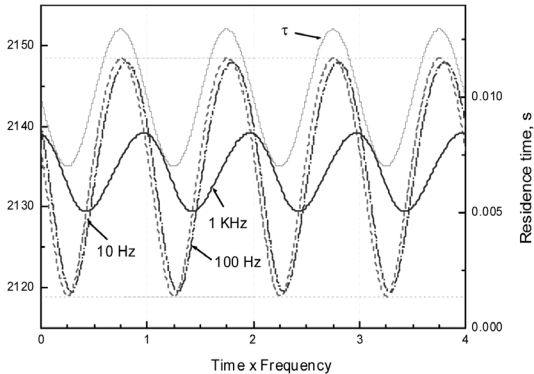


Fig. 3. Frequency response of temperature in the residence time far from the extinction limit.

이론당량비로 혼합되어있는 메탄/공기 혼합기의 소화가 발생하는 체류시간은 정상상태의 경우  $T_{ext} = 7.9 \times 10^{-5} s$ 로 계산되었다. Fig. 3의 체류시간은 식 (4)에서  $A=0.3$ 으로 두어 평균 체류시간  $\bar{T} = 1.0 \times 10^{-2} s$ 에서 30%의 변동을 주었다. 10 Hz **가진**을 준 경우에는 정상상태의 온도를 그대로 추종하고 있고, 100 Hz의 경우에도 약간의 위상차와 온도폭의 감소가 보이지만 정상상태 결과와 유사하다. 따라서 이 두 낮은 주파수의 변동은 준정상상태(quasi-steady state)로 판단할 수 있다. 하지만 1 KHz로 주파수가 커지면 온도의 변동폭이 매우 좁아져 비정상효과를 보이고 있다. 이는 체류시간 변화에 의한 유동효과가 화학반응시간과 유사해져 반응에 영향을 미친다고 볼 수 있다. 또한 1 KHz의 평균온도는 정상상태의 온도와 차이가 거의 없음을 통해 전체적인 비정상 효과는 소화지점에서 벗어난 활발한 연소 영역에서는 비정상 효과가 미미함을 알 수 있다.

보다 극명한 비정상 효과를 고찰하기위해 소화근처에서의 유동변동효과를 조사하였다. 평균 체류시간  $\bar{T} = 1.3 \times 10^{-4} s$ 에서 변동진폭을 40%로 하여 체류시간을  $1.82 \times 10^{-4} \sim 0.78 \times 10^{-4} s$ 의 범위에서 변화시켰다. 이 체류시간 범위에서 최소 체류시간인  $0.78 \times 10^{-4} s$ 는 정상상태에서 계산된 소화 체류시간,  $T_{ext} = 7.9 \times 10^{-5} s$ 보다 작으므로 준정상상태의 가정하에서는 반응이 종결되는 조건이다. Fig. 4에 체류시간의 주파수에 따른 온도변화를 나타내었다. 1 KHz 보다 작은 주파수를 부과하였을 때는 소화되지만, 그 이상에서는 화학반응이 지속적으로 발생하고 체류시간에 대해 같은 주파수로 반응함을 볼 수 있다. 이 결과는 정상상태에서 소화될 조건에서 소화되지 않고 연소반응이 지속되는 비정상 유동효과로 볼 수 있고, 비정상성(unsteadiness)이 소화한계를 확장

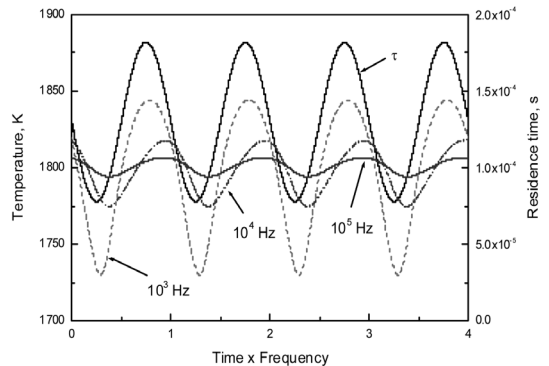


Fig. 4. Frequency response of temperature in the residence time near extinction limit.

하는 결과이다. 또한 주파수가 커짐에 따라 온도의 변동폭은 작아지고 평균적인 온도는 상승함을 볼 수 있다. 주파수에 따라 위상차이가 극명하게 발견되어지는데 10 KHz 이상에서는 체류시간의 위상과 약  $\pi/2$ 의 차이가 발생한다.

소화영역 근처에서 체류시간의 변동에 대한 특성은 반응에 주되게 참여하는 반응기의 농도변동에 의해서 지배된다. 따라서 주요 활성화 반응기인 H, OH, O, HO<sub>2</sub>의 몰분율을 각 주기별로 조사하여 Fig. 5와 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 5의 H 반응기의 경우에는 주파수에 따라 서로 다른 몰분율 특성을 보이고 있다. 상대적으로 저주파수의 경우인 1 KHz의 경우에는 높은 체류시간에 만들어진 H 반응기가 낮은 체류시간에 충분히 감소하지 못하고 소화에 이르지 못하였고, 전체적인 평균 몰농도는 주파수의 증가에 따라 증가함을 볼 수 있다. Fig. 6의 O와 OH반응기의 경우에도 체류시간의 정현파 변동을 추종하지 못하고 H 반응기와 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 상대적으로 반응의 활성화 정도가 미미한 HO<sub>2</sub> 반응기는 O, OH와 서로 반대의 위상을 보이고 있는데 이는 HO<sub>2</sub>의 생성 소반응인  $O + OH$

$\rightarrow HO_2$ 의 반응 때문이다. 따라서 Fig. 4의 온도변동에서 온도감소는 활성화 반응기인 H의 감소와 비활성 반응기인 HO<sub>2</sub>의 생성증가에 기인한다고 할 수 있다.

소화영역 근처에서 체류시간 변동에 대한 오염물질의 농도 변화를 살펴보았다. Fig. 7에는 탄화수소 연료의 대표적인 환경 오염물질인 NO와 CO의 변화를 도시하였다. Fig. 7에서 보듯이 NO와 CO의 경우 100 KHz에서는 몰농도의 변화가 매우 미미하였고, 이는 생성 화학시간(chemical time)에 비해 가진 주파수의 유동변동 시간(flow time)이 작기 때문으로 판단된다. 또한 전체 평균 몰분율을 비교해보면 NO의 경우 1 KHz와 100 KHz에서 각각  $3.52 \times 10^{-5}$ ,  $3.61 \times 10^{-5}$ 이고, CO의 경우에는  $3.89 \times 10^{-2}$ ,  $3.85 \times 10^{-2}$ 이다. 따라서 체류시간의 가진 주파수에 따라 NO와 CO의 평균 생성량은 거의 무관하다고 볼 수 있다. 일반적으로 NO와 CO의 생성반응 화학시간은 다른 반응기와 같은 화학종에 비해 상대적으로 크므로 1 KHz의 이상의 유동변동에도 큰 영향을 받지 않는다고 볼 수 있다.

Fig. 8에는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 몰분율을 도시하였다. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>는

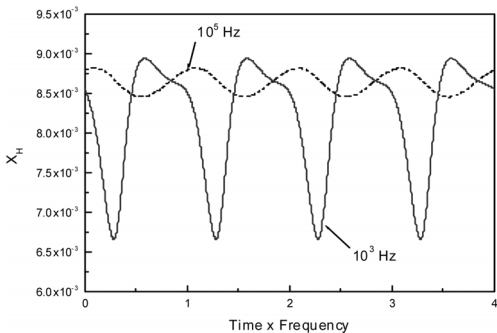


Fig. 5. The mole fraction of H radical in the residence time near the extinction limit.

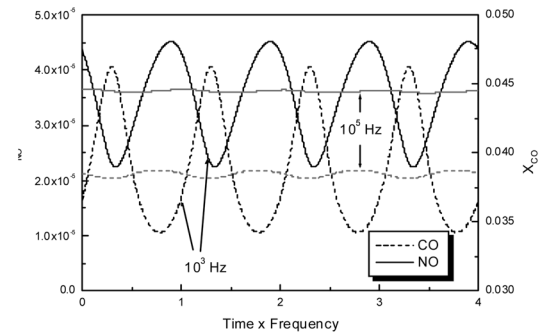


Fig. 7. The mole fractions of NO and CO under the variation of residence time near the extinction limit.

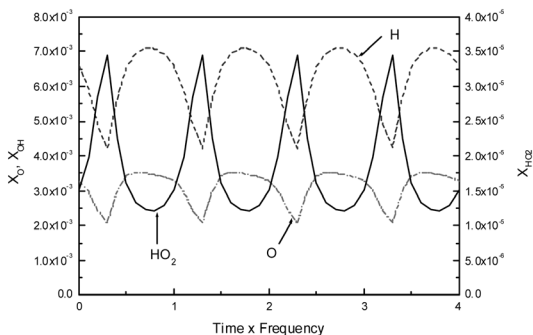


Fig. 6. 1 KHz response of the mole fractions of O, OH, HO<sub>2</sub> radicals near the extinction limit.

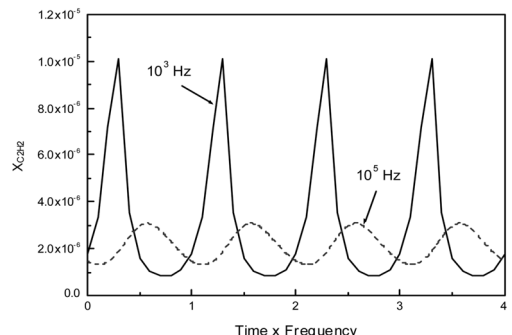


Fig. 8. The mole fractions of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> under the variation of residence time near the extinction limit.

탄화수소연료의 열분해 과정에서 필수적으로 생성되는 화학종이고 HACA(H abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> addition) 모델 등에서 제안한 것과 같이 매연(soot) 생성에 가장 필수적인 화학종이라고 할 수 있으므로<sup>12)</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 농도로부터 정성적인 매연 생성량을 예측할 수 있다. 체류시간 변동에 대해 저주파에서 다른 스칼라 물리량과 마찬가지로 큰 변동을 보이고 있을 뿐 아니라 평균적인 몰농도는 1 KHz와 100 KHz에서 각각  $3.10 \times 10^{-6}$ ,  $2.15 \times 10^{-6}$ 이다. 이러한 큰 차이는 고주파수의 유동변동은 매연생성을 저감시킬 수 있다는 방법론을 제시한다. 일반적으로 연소장내에서의 매연 생성은 온도와 체류시간이 주 인자로 알려져 있으며 고주파수에서는 평균적인 체류시간을 감소시켜 매연 생성을 감소시킨다고 볼 수 있다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 균질한 반응유동장인 PSR을 이용하여 유입되는 혼합기에 속도변동을 주어 비정상 특성을 수치해석하였다. 속도변동은 PSR의 체류시간을 정현파 섭동으로 모사하였고, 혼합기는 이론당량비의 메탄/공기를 사용하였다. 결과를 아래와 같이 요약하였다.

1) 화염소화에서 많이 떨어진 체류시간 영역에서 속도 변동의 주었을 때는 주파수에 따라 큰 특성의 차이가 나타난다. 낮은 주파수의 변동은 준정상상태(quasi-steady state)로 판단할 수 있고, 1 KHz 이상으로 주파수가 커지면 온도의 변동폭이 매우 좁아져 비정상효과를 보이고 있다. 하지만 1 KHz의 평균온도는 정상상태의 온도와 차이가 거의 없음을 통해 전체적인 비정상 효과는 소화지점에서 벗어난 활발한 연소 영역에서는 그리 크지 않음을 알 수 있다.

2) 소화영역 근처에서의 유동변동효과를 조사한 결과, 1 KHz 보다 작은 주파수에서는 소화되지만 그 이상에서는 화학반응이 지속적으로 발생하고 체류시간에 대해 같은 주파수로 반응함을 볼 수 있다. 이 결과는 정상상태에서 소화될 조건에서 소화되지 않고 연소반응이 지속되는 비정상 유동효과로 볼 수 있고, 유동의 비정상성이 소화한계를 확장하는 결과이다.

3) 체류시간의 가진 주파수는 NO와 CO의 평균 생성량에 거의 영향을 미치지 못한다. 이는 NO와

CO의 생성반응 화학시간은 다른 반응기와 같은 화학종에 비해 상대적으로 크므로 1 KHz의 이상의 유동변동에도 큰 영향을 받지 않기 때문이다. 하지만 탄화수소연료의 열분해 과정에서 필수적으로 생성되어 매연 생성에 가장 필수적인 화학종인 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>는 체류시간 변동에 대해 저주파에서 다른 스칼라 물리량과 마찬가지로 큰 변동을 보이고 있을 뿐 아니라 평균적인 몰농도의 차이 또한 매우 크다. 이러한 큰 차이는 고주파수의 유동변동은 매연생성을 저감시킬 수 있다는 방법론을 제시할 수 있다.

**감사의 글 :** 이 논문은 2010학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임(PK-2010-082).

#### 참고문헌

- 1) A. Cavaliere, M. Joannon, "Mild combustion", Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 30, pp. 329~366, 2004.
- 2) T. Plessing, N. Peters and J.G. Wüning. "Laser-optical investigation of highly preheated combustion with strong exhaust gas recirculation", Proc. Combust. Inst., Vol. 27, pp. 3197~3204, 1998.
- 3) G. Barbieri, F. P. Di Maio, P. G. Lignola, and M. L. Loiacono, "Modeling methane cool flames and ignition", Combust. Sci. Technol., Vol. 106, pp. 83~102, 1995.
- 4) M. de Joannon, P. Sabia, A. Tregrossi and A. Cavaliere, "Dynamic behavior of methane oxidation in pre-mixed flow reactor", Combust. Sci. Technol., Vol. 176, pp. 769~783, 2004.
- 5) M. de Joannon, A. Cavaliere, T. Faravelli, E. Ranzi, P. Sabia and A. Tregrossi, "Analysis of process parameters for steady operations in methane mild combustion technology", Proc. Combust. Inst., Vol. 30, pp. 2605~2612, 2004.
- 6) B. Dally and N. Peters, "Heat Loss-Induced Oscillation of Methane and Ethylene in a Perfectly Stirred Reactor", 6th Asia-Pacific Conference on Combustion, Nagoya, Japan, p. 1~4, 2007.
- 7) P. Sabia, M. de Joannon, S. Fierro, A. Tregrossi, A. Cavaliere, "Hydrogen-enriched methane Mild combustion in a well stirred reactor", Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 31, pp. 469~475, 2007.
- 8) 지정훈, 오창보, 이의주, "제트화산화염 소화농도의 비정상 유동효과", 한국안전학회지, Vol. 24, No. 6, pp.27~31, 2009.
- 9) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, "CHEMKIN-II,

- A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics”, Sandia Report SAND89-8009B, 1991.
- 10) 이의주, 오창보, “수소/공기/HFP 혼합기의 화학반응 및 점화지연 특성”, 한국안전학회지, Vol. 25, No. 1, pp. 17~21, 2010.
  - 11) G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriyati, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr., V. V. Lissiansky, Z. Qin, “GRI-Mech 3.0”, [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
  - 12) M. Freklach, H. Wang, “in: H. Bockhorn(Ed.), Soot Formation in Combustion: Mechanism and Model”, Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 165, 1994.