

CH₄/CHF₃/Air 예혼합 화염의 축소 반응 메카니즘 개발

이 기 용**

The Development of a Short Reaction Mechanism for Premixed CH₄/CHF₃/Air Flames

Ki Yong Lee

ABSTRACT

A short reaction mechanism for premixed CH₄/CHF₃/Air flames was developed with a reduction method of the combined application of simulation error minimization (SEM) which included connectivity method and principal component analysis. It consisted of 43 species and 403 elementary reactions at the condition of less than 5% of maximum error. The calculation time operated with a short mechanism was over 5 times faster than one with a detailed reaction mechanism. Good agreement was found between the flame speeds calculated by the short reaction mechanism and those by the detailed reaction mechanism for the entire range of CHF₃/CH₄ mole ratios and equivalence ratios. In addition excellent agreements were determined for the profiles of temperature, species concentration, and the production rates of the various species. So the short reaction mechanism was able to accurately predict the flame structure for premixed CH₄/CHF₃/Air flames.

Key Words : Short reaction mechanism, Premixed flame, Flame speed, Production rate

1. 서론

연소 현상을 규명하기 위해 실험 및 수치해석 방법을 통한 연구가 진행되어 왔다. 컴퓨터 계산 능력의 비약적 향상, 수치해석 프로그램 개발의 진보 등은 수치해석 능력을 발전시켰다. 또한 상세 반응 메카니즘(detailed reaction mechanism or full reaction mechanism)의 개발과 더불어 연소 해석 및 분석이 가능해지면서 연소와 관련된 다양한 응용 분야에 수치해석 방법이 적용되고 있다.

과거에는 저분자 연료에 대하여 상세 반응 메카니즘이 개발 및 이용되었지만, 현재에는 점차 고분자 연료, 실제 사용되는 연료 등으로 확대되고 있다. 따라서 개발되는 반응 메카니즘은 화학종 및 기초 반응식의 수가 증가하고 있고, 또한 매우 복잡한 반응 경로를 포함하고 있다. 이러한 상세 반응 메카니즘은 많은 계산시간의 소요 및 수렴의 어려움 때문에 주로 0차원 및 1차원 모델에 적용되어 사용되고 있다. 현재 복잡한 연소 시스템 및 현상에 상세 반응 메카니즘을 적용하기 위해서는 적은 화학종 수를 갖

지만 상세 반응 메카니즘이 갖고 있는 능력을 대신할 수 있는 축소 반응 메카니즘(short reaction mechanism) 또는 준총괄 반응 메카니즘(reduced reaction mechanism)이 요구된다.

Andrae 등[1]은 톨루엔에 대하여 화학종 1121개 및 기초반응식 4961개의 상세 반응 메카니즘으로부터 화학종 137개 및 기초반응식 633개의 축소 반응 메카니즘을 제안하였고, 점화지연시간 및 층류 화염속도에 적용하였다. Prager 등[2]은 노말 헵탐 예혼합 화염에 대하여 화학종 66개 및 기초반응식 326개를 갖는 축소 반응 메카니즘을 사용하여 층류 화염속도 계산을 수행하였다. Wang 등[3]은 등유 대용물(kerosene surrogate)의 완전 혼합 반응 및 층류 화염속도에 화학종 106개 및 기초반응식 382개의 축소 반응 메카니즘을 사용하였다. 축소 반응 메카니즘 개발은 주로 탄화수소 연료에 대하여 활발하게 진행되고 있다.

불화탄화수소(flourinated hydrocarbons)는 소화제인 CF₃Br, 염화불화탄소(chlorofluorocarbons, CFCs)계 냉매 등의 대체물질 알려져 있고, 미국표준연구소(NIST)에서 실험 및 반응 메카니즘에 대한 연구가 진행되어 왔다[4]. 소화제로서 불화탄화수소의 역할은 기초실험 및 상세 반응 메카니즘을 통해 잘 알려져

* 안동대학교 기계공학과

† 연락저자, kylee@anu.ac.kr

있다. 그러나 화재, 난류 유동 등에 상세 반응 메카니즘을 적용하기에는 어려운 면이 존재함으로 검증된 축소 반응 메카니즘의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 $CH_4/CHF_3/Air$ 예혼합 화염에 대한 축소 반응 메카니즘을 개발하였다. 상세 반응 메카니즘은 Linteris[5,6]의 것을 사용하였고, SEM을 통해 축소 반응 메카니즘을 제시하였다. 상세 반응 메카니즘 및 축소 반응 메카니즘에서 얻어진 결과는 다른 연구자들의 실험 결과와 비교를 통해 검증되었다. 또한 2개의 반응 메카니즘을 사용하여 계산한 결과는 서로 비교함으로써 축소 반응 메카니즘이 검증되었다.

2. 수치해석 방법

2.1. 수치해석 방법

화염구조 해석 프로그램인 CHEM-KIN-PRO (Premixed code)[7]를 사용하여 자유롭게 전파하는 $CH_4/CHF_3/Air$ 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 층류 예혼합 화염구조를 해석하기 위해 반응 메카니즘, 화학종들의 열역학 및 전달 물성치를 입력 데이터가 요구된다. 주어진 계산구간 내에서 온도 및 화학종 농도 분포가 급격히 변함으로 이들의 정확한 결과를 얻기 위해 120~150개 정도의 격자수를 사용하였다.

$CH_4/CHF_3/Air$ 예혼합 화염에 대한 상세 반응 메카니즘은 Linteris[5,6]가 제한한 것으로 메탄과 CHF_3 반응 메카니즘이 결합된 형태이다. 즉 메탄 연소는 GRI1.2[8]이고 CHF_3 연소는 NIST에서 수소불화탄소 (hydrofluorocarbons, HFCs) 연소를 위해 개발한 반응 메카니즘에 근거한다. 이 반응 메카니즘은 C_1 과 C_2 를 포함한 화학종으로 구성되어 있고, 불활성 기체로 Ar과 N_2 를 포함한 87개 화학종과 1509개의 정반응 기초반응식으로 이루어졌다. 이것은 본 연구에서 개발한 축소 반응 메카니즘의 시발점이 되는 반응 메카니즘이다.

2.2. 축소 반응 메카니즘 방법

축소 반응 메카니즘의 일반적 개발 과정은 상세 반응 메카니즘에서 출발한다. 주어진 화염조건에서 상세 반응 메카니즘으로부터 화염속도, 화염온도, 중요한 화학종의 민감도 분석, 화학종의 기초반응식 반응률 등을 획득하고, 서로의 중요도 비교를 통해 중요도가 떨어지는 화학종 및 기초반응식을 제거한 후 축소 반응 메카니즘이 제안된다.

본 연구에서는 축소 반응 메카니즘 개발 프로그램인 SEM(simulation error minimization methods)[9]을 사용하였다. 이 프로그램은 점화조건을 해석할 수 있는 반응 메카니즘의 화학종 및 기초반응식을 저장하

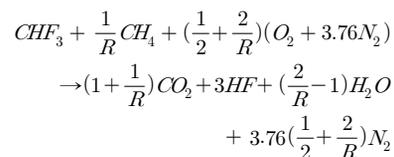
기 위해 개발[10]했지만 예혼합 화염[11]에도 적용이 가능하다.

SEM[9]은 화학종을 제거하는 부분과 기초반응식을 제거하는 부분으로 크게 나누어진다. 화학종을 제거하는 방법은 정규화된 자코비안(normalized Jacobian) 및 연결 방법(connectivity method, CM)을 통해 이루어진다. 제거된 화학종을 포함한 기초반응식도 반응 메카니즘에서 제외된다. 기초반응식을 제거하는 방법은 정규화 반응률 민감도 행렬에 대하여 주요 성분 분석(principal component analysis, PCA)을 통해 이루어진다. 특정시간에서 중요한 화학종의 상대에러를 계산하고, 이 값이 설정된 값보다 작은 값을 갖는 경우 수렴하게 된다. 축소 반응 메카니즘 개발을 위해 상대에러 값을 5%로 설정하였다.

$CH_4/CHF_3/Air$ 예혼합 화염에 대한 상세 반응 메카니즘은 SEM-CM을 통해 43개 화학종 및 603개 기초반응식을 갖는 반응 메카니즘으로 축소되었다. 화학종 수가 축소된 반응 메카니즘은 SEM-PCA를 통해 43개 화학종 및 403개 기초반응식을 갖는 반응 메카니즘으로 축소되었고, 이 반응 메카니즘을 축소 반응 메카니즘으로 사용하여 화염구조를 계산하였다. 따라서 축소 반응 메카니즘은 상세 반응 메카니즘 보다 화학종은 2배, 기초반응식은 3.7배로 축소되었다. 축소 반응 메카니즘에 대한 자료는 <http://anu.andong.ac.kr/~kylee/research-mech.htm>에서 제공하고 있다.

3. 결과 및 논의

CH_4 및 CHF_3 을 연료로 사용한 화염의 총괄 반응식은 반응물의 F/H비에 따라 달라진다. 즉 생성물은 낮은 F/H비에서 HF, 높은 F/H비에서 CO_2 및 CF_4 를 고려해야 한다[12]. 본 연구에서는 CH_4 을 주 연료 및 CHF_3 을 첨가제로 사용하기 때문에 낮은 F/H비가 적용된다. $R=0.5$ 인 경우에서 F/H는 0.33으로 1보다 작은 값을 갖는다. 따라서 생성물을 HF로 고려한 $CH_4/CHF_3/Air$ 예혼합 화염의 이론반응에 대한 총괄 반응식은 다음과 같다.



여기서 R은 CHF_3/CH_4 의 몰비이다. $1/R \rightarrow \infty$ (또는 $R=0$)는 100% 메탄 연료만 존재하는 것을 의미하며 $R \rightarrow \infty$ 는 100% CHF_3 연료만 존재하는 것을 의미한다. 초기조건으로 반응물 온도는 298 K, 압력은 1기압

으로 고정하였고, 당량비는 0.7~1.4 및 R값은 0~0.5 범위에서 수치해석을 수행하였다.

3.1. 계산시간

화염구조를 해석하기 위해 수치해석을 수행하는데 있어서 계산시간은 초기 예상 입력값, 반응 메카니즘의 크기 등에 의존한다. 특히 화학종의 농도를 계산하기 위해 풀어야 할 화학종 보존식의 수는 반응 메카니즘에 있는 화학종 수와 관련된다. 일반적으로 계산시간은 화학종의 수에 제곱에 비례한다[13]. 따라서 이론적으로 보면 개발된 축소 반응 메카니즘의 경우 약4배 빠르게 계산되어질 수 있다.

Fig. 1은 CHF₃/CH₄의 몰비가 0.5인 조건에서 당량비를 0.7에서 1.4까지 변화시키며 수행한 수치해석에서 걸린 CPU 시간 지수(CPU time index, CPU TI)를 나타낸다. CPU 시간 지수는 다음과 같이 정의하였다.

$$CPU\ TI = \frac{\text{상세 반응메카니즘을 사용하여 걸린 CPU 계산시간}}{\text{축소 반응메카니즘을 사용하여 걸린 CPU 계산시간}}$$

같은 초기조건을 적용하였을 때 축소 반응 메카니즘을 사용하였을 경우 걸린 CPU 계산시간은 상세 반응 메카니즘을 사용하였을 때 보다 최소한 5배 이상 빠르다. 이는 화학종 수의 감소뿐만 아니라 기초반응식 수의 감소도 반영되기 때문이다. Fig. 1에 나타난 결과는 초기 예상 입력값을 다르게 하였을 경우 변할수 있지만, 상세 반응 메카니즘을 사용할 때 보다 최소한 4배 이상은 CPU 계산시간을 줄일 수 있다.

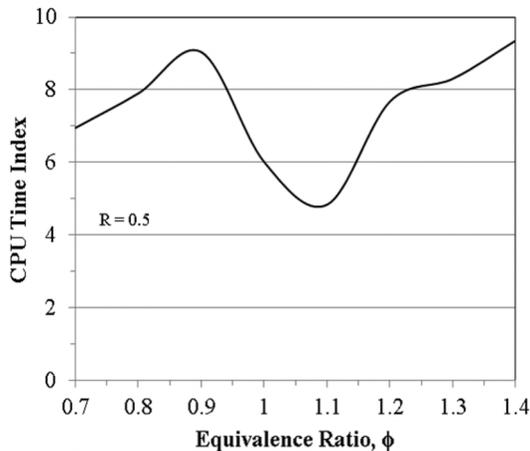


Fig. 1. The CPU time index with respect to equivalence ratio for flames at R = 0.5, P = 1 atm and T_i = 298 K.

3.2. 화염속도 결과 비교

상세 반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘을 사용하여 자유롭게 전파하는 CH₄/CHF₃/Air 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였고, 화염속도 결과를 Fig. 2~4에 나타냈다. 실선은 축소 반응 메카니즘, 점선은 상세 반응 메카니즘으로부터 얻어진 수치해석 결과이다. 반응 메카니즘의 검증에 위해 계산된 화염속도, Linteris 및 Truett[5]과 Saso 등[14]의 실험결과를 함께 그림에 포함시켰다. Linteris 및 Truett[5]의 화염속도 결과는 셀리너 장치(Sheliner apparatus)를 이용하여 Mache-Hebra 노즐 버너로부터 생성된 화염의 이미지를 얻고, 화염의 총 면적 방법을 통해 얻어졌다. 반면 Saso 등[14]의 화염속도 결과는 대항류 예혼합 화염 방법에서 선형(linear) 및 비선형 외삽법(nonlinear extrapolation)을 적용하여 획득하였다.

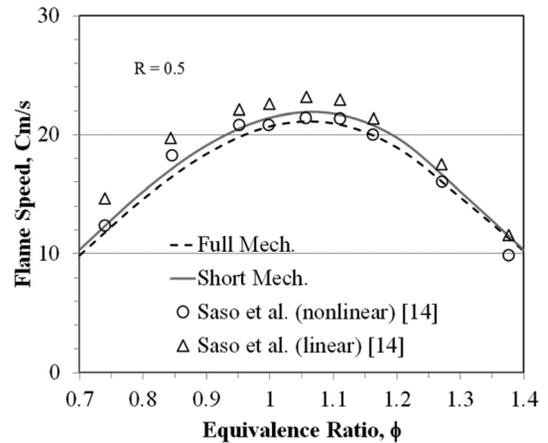


Fig. 2. Flame speeds with respect to equivalence ratio for flames at R = 0.5, P = 1 atm and T_i = 298 K.

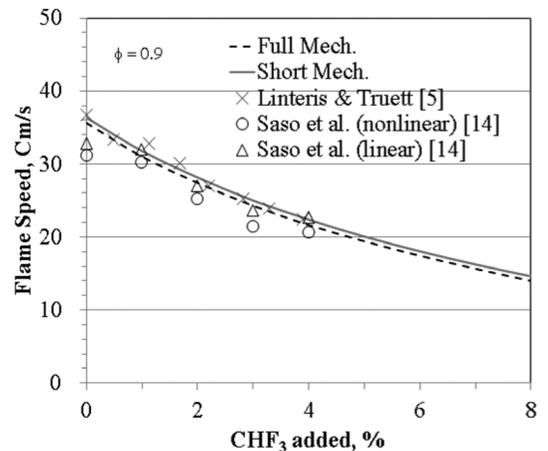


Fig. 3. Flame speeds with respect to the percent of CHF₃ added to CH₄/Air flames at $\phi = 0.9$.

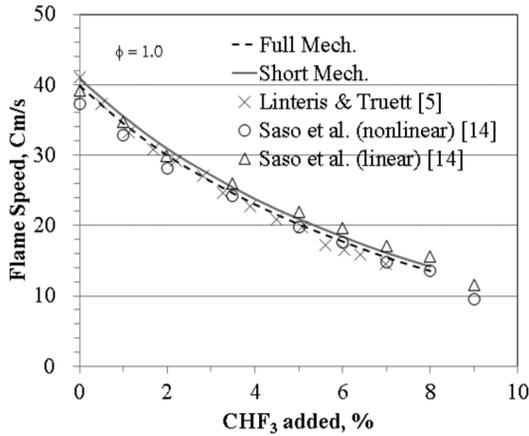


Fig. 4. Flame speeds with respect to the percent of CHF₃ added to CH₄/Air flames at $\phi = 1.0$.

Fig. 2는 CHF₃/CH₄의 몰비가 0.5인 조건에서 당량비를 0.7에서 1.4까지 변화시키며 계산한 화염속도 결과이다. CH₄/CHF₃/Air 예혼합화염의 화염속도 분포를 보면, 다른 탄화수소 연료의 화염속도 분포와 마찬가지로 당량비 1.0~1.1 사이에서 최대 화염속도를 갖고 희박 또는 과농으로 갈수록 감소함을 보여준다. Saso 등[14]의 실험결과를 살펴보면, 선형 외삽법의 화염속도가 비선형 외삽법의 것보다 약간 높은 결과를 얻었다. 스트레인율이 0이 되는 화염속도를 찾기 위해 외삽법을 적용하면 비선형법의 결과가 선형법의 것보다 스트레인율이 0인 부근에서 낮은 화염속도 쪽으로 꺾여지기 때문이다. 두 방법에 의한 속도 차이는 2.3 cm/s 이하이고, 선형법 결과를 기준으로 최대 차이는 15% 이내이다. 상세 반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘을 사용하여 얻어진 수치해석 결과는 실험 결과와 매우 잘 만족한다. 축소 반응 메카니즘의 화염속도 결과는 상세 반응 메카니즘의 것보다 약간 높은 결과를 보여준다. 두 반응 메카니즘에서 얻어진 화염속도 차이는 1.0 cm/s 이하이고, 축소 반응 메카니즘 결과를 기준으로 최대 차이는 약 5% 이내이다. 따라서 축소 반응 메카니즘을 이용하여 계산된 화염속도 결과는 상세 반응 메카니즘의 결과를 잘 따르고 있다.

Fig. 3과 4는 각각 당량비 0.9와 1.0에서 CHF₃의 첨가량에 따른 화염속도 변화를 보여준다. CHF₃의 첨가량 0%는 순수 CH₄/Air 화염을 의미한다. 당량비 0.9에서 상세 반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘에서 계산된 화염속도는 각각 35.64 cm/s와 36.36 cm/s이다. 이는 CH₄/Air 화염에 대한 실험에서 얻어진 화염속도는 36.0 cm/s[15]와 매우 잘 일치한다. 또한 당량비 1.0에서 상세 반응 메카니즘과 축소 반응 메카

니즘에서 계산된 화염속도는 각각 39.84 cm/s와 40.82 cm/s로 실험결과인 40.5 cm/s[15]와 차이가 거의 없다.

당량비 0.9와 1.0 조건에서 CHF₃의 첨가량을 8%까지 증가시키며 화염속도를 계산하였고, 그 결과 탄화수소 화염에 할로겐 원소의 첨가는 화염속도를 감소시키는 경향을 따른다. 또한 적은 량의 CHF₃가 첨가된 경우 화염속도 감소에 크게 영향을 미치고 첨가량의 증가는 완만한 화염속도 감소를 가져온다. 당량비 0.9에서 2개 반응 메카니즘에서 얻어진 수치해석 결과는 Linteris 및 Truett[5]의 실험결과를 잘 따르고 있는 반면 Saso 등[14]의 실험결과 보다 약간 높게 예측하고 있다. 그러나 수치해석과 실험 결과의 차이는 매우 작기 때문에 반응 메카니즘으로부터 얻어진 결과는 CHF₃이 첨가된 CH₄/Air 화염에 대하여 화염속도를 잘 예측하고 있다.

3.3. 화염구조

화염구조는 화염속도, 화염온도, 화학종 농도, 및 화학종 반응률로 정의된다. 화염온도, 화학종 농도 및 화학종 반응률은 화염속도에 영향을 미치는 인자이다. 이러한 인자들의 크기 및 발생 위치는 화염 특징을 해석할 수 있는 정보를 제공하며, 상세 반응 메카니즘으로부터 획득할 수 있다. 상세 반응 메카니즘 및 축소 반응 메카니즘을 통해 계산된 CH₄/CHF₃/Air 화염의 화염구조를 Fig. 5~7에 나타냈다. CHF₃/CH₄의 몰비가 0.5 및 당량비 1.0인 조건에서 계산되었고, 그림에서 점선은 상세 반응 메카니즘, 실선은 축소 반응 메카니즘의 결과를 나타낸다.

화염온도 및 열방출률 분포는 Fig. 5, 높은 농도를 갖는 화학종의 농도 분포는 Fig. 6, 활성기 농도 분포는 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 불소원소의 실제 농도는 그림에서 나타난 값을 100으로 나눈 값이다. 축소 반응 메카니즘으로부터 얻어진 결과는 상세 반응 메카니즘의 것과 매우 잘 일치한다.

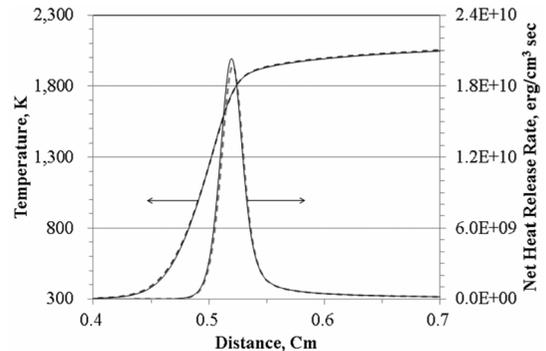


Fig. 5. The profiles of temperature and heat release rate for CH₄/CHF₃/Air flames at $\phi = 1$ and $R = 0.5$.

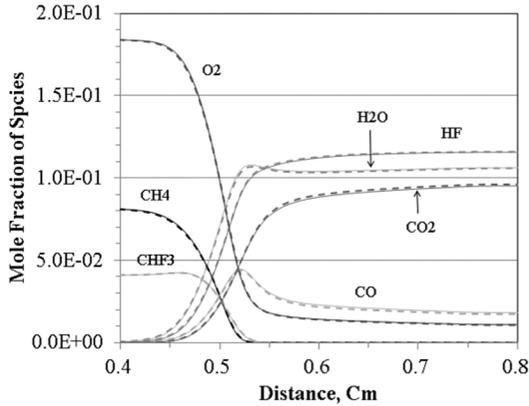


Fig. 6. The profiles of major species for CH₄/CHF₃/Air flames at $\phi = 1$ and R = 0.5.

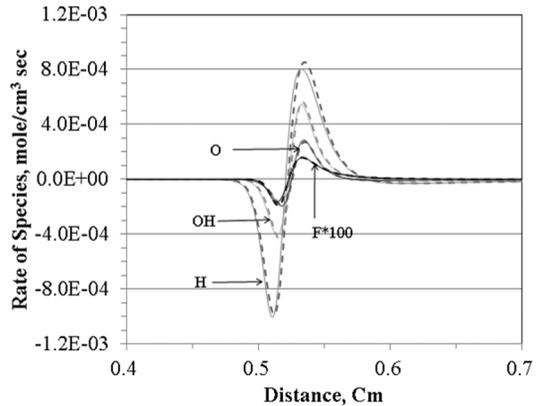


Fig. 9. The profiles of the production rate of radicals for CH₄/CHF₃/Air flames at $\phi = 1$ and R = 0.5.

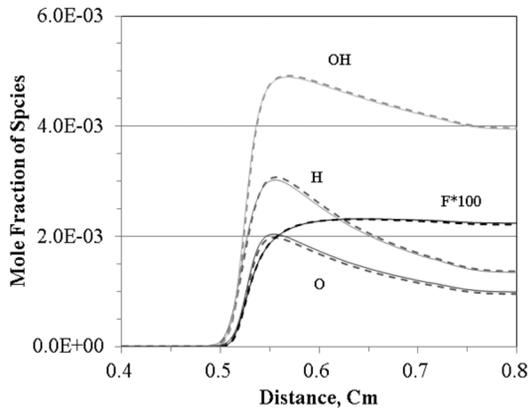


Fig. 7. The profiles of radicals for CH₄/CHF₃/Air flames at $\phi = 1$ and R = 0.5.

3.4. 연료 및 활성기 반응률

화학종 반응률은 화학종의 생성 및 소비를 보여준다. CHF₃/CH₄의 몰비가 0.5 및 당량비 1.0인 조건에

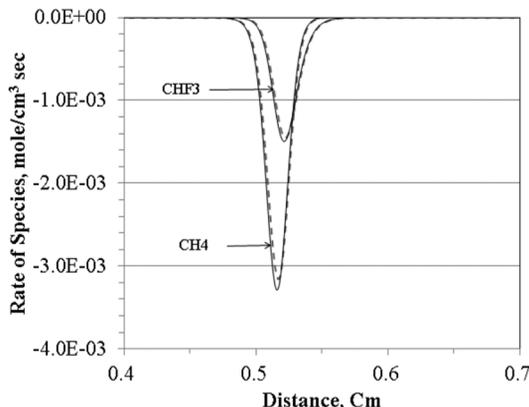


Fig. 8. The profiles of the production rate of fuel for CH₄/CHF₃/Air flames at $\phi = 1$ and R = 0.5.

서 계산되었고, 연료 및 중요한 활성기에 대한 반응률을 각각 Fig. 8 및 9에 나타냈다. 원자 간의 결합에너지 때문에 CH₄가 CHF₃보다 먼저 분해된다[16]. 고온 영역에서 생성된 활성기는 낮은 온도 영역으로 확산하여 소비된다. 연료 및 중요한 활성기에 대한 반응률 계산에서도 축소 반응 메카니즘의 결과는 상세 반응 메카니즘의 것과 매우 잘 일치한다.

4. 결론

CH₄/CHF₃/Air 예혼합 화염의 특징을 잘 예측할 수 있는 상세 반응 메카니즘을 갖고 SEM을 적용하여 축소 반응 메카니즘을 개발하였다. 축소 반응 메카니즘의 화학종 및 기초반응식 수는 상세 반응 메카니즘의 것 보다 각각 51% 및 73% 감소하였다. 따라서 한 개의 조건을 수치해석 하는데 걸리는 CPU 계산시간은 5배 이상 빠르게 나타났다. 당량비는 0.7~1.4 및 R값은 0~0.5 범위에서 수치해석을 통해 계산한 화염 속도는 타 연구자들의 실험결과와 매우 잘 일치하고 있다. 또한 축소 반응 메카니즘과 상세 반응 메카니즘의 화염속도 차이는 5% 이내이다. 축소 반응 메카니즘으로부터 계산된 화염온도, 화학종 농도 및 화학종 반응률의 결과는 상세 반응 메카니즘의 결과들을 잘 따르고 있다. 개발된 축소 반응 메카니즘은 상업용 수치해석 코드에서 복잡한 예혼합 연소 시스템/현상, 준총괄 반응 메카니즘의 개발 등에 사용될 수 있다.

후기

이 논문은 2013년도 안동대학교 특별연구 지원사업에 의하여 연구되었음

참고문헌

- [1] Andraea JCG, Brinckb T, Kalghatgi GT, HCCI experiments with toluene reference fuels modeled by a semidetailed chemical kinetic model, *Combustion and Flame*, 2008, 155, 696-712.
- [2] J. Pragera J, Najma HN, Valoranib M, Goussis DA, Skeletal mechanism generation with CSP and validation for premixed n-heptane flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32, 509-517.
- [3] Wanga Q, Fanga Y, Wanga F, Lib X, Skeletal mechanism generation for high-temperature oxidation of kerosene surrogate, *Combustion and Flame*, 2012, 159, 91-102.
- [4] Burgess Jr DR, Zachariah MR, Tsang W, Westmoreland PR, Thermochemical and chemical kinetic data for fluorinated hydrocarbons, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1996, 21, 453-529.
- [5] Linteris GT, Truett L, Inhibition of premixed methane-air flames by fluoromethanes, *Combustion and Flame*, 1996, 105, 15-27.
- [6] Linteris G, Burning velocity of 1, 1-difluoroethane (R-152a), *ASHRAE Transactions*, 2006, 112, 448-458.
- [7] CHEMKIN-CFD, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA, <http://www.Reactiondesign.com>.
- [8] <http://www2.galciit.caltech.edu/EDL/mechanisms/mechs/gri1.2/>[9] Nagy T, Yuranyi T, Reduction of Very Large Reaction Mechanisms Using Methods Based on Simulation Error Minimization, *Combustion and Flame*, 2009, 156, 417-428.
- [10] Zsély IGy, Nagy T, Simmie JM, Cirran HJ, Reduction of a Detailed Kinetic Model for the Ignition of Methane/Propane Mixtures at Gas Turbine Conditions Using Simulation Error Minimization Methods, *Combustion and Flame*, 2011, 158, 1469-1479.
- [11] Nagy T, Zsély IGy, Cirran HJ, Reduction of a Detailed Kinetic Model for the Ignition of Methane/Ethane/Propane Mixtures at Gas Turbine Conditions Using Simulation Error Minimization Methods, *Proceedings of the European Combustion Meeting 2011*, Cardiff University, UK, June 28-July 1, 2011.
- [12] Grosshandler W, Donnelly M, Womeldorf C, Lean flammability as a fundamental refrigerant property, *NISTIR 6229*, 1998.
- [32] Smooke MD, Giovangigli V, "Formulation of the Premixed and Nonpremixed Test Problems", in *Lecture Notes in Physics 384*, Smooke, M.D. (Ed), Springer-Verlag, 1991.
- [14] Saso Y, Zhu DL, Wang H, Law CK, Saito N, "Laminar burning velocities of trifluoromethane-methane mixtures: experiment and numerical simulation", *Combustion and Flame*, 1998, 114, 457-468.
- [15] Glassman I, Yetter RA, *Combustion*, 4th Ed, Elsevier, 2000.
- [16] Lee KY, Effects of Oxygen enrichment on the Structure of Methane/Fluorinated Compounds Premixed Flames, *Transactions of KSME B*, 2011, 35, 839-845.

논문접수일 : 2014. 02. 16

심사완료일 : 2014. 03. 07