

## H<sub>2</sub>-공기와 CO-공기 예혼합 화염 사이의 후류상호작용에 있어서 H<sub>2</sub>O 첨가 효과

박 정\* · 권오봉\*\* · 김태형\*\* · 박종호\*\*\*

\*부경대학교 기계공학과 · \*\*한전전력연구원 발전연구소 · \*\*\*충남대학교 기계공학과

## Effects of H<sub>2</sub>O Addition in Downstream Interaction between H<sub>2</sub>-Air and CO-Air Premixed Flames

Jeong Park\*, Oh Boong Kwon\*\*, Tae Hyung Kim\*\* and Jong Ho Park\*\*\*

\*Department of Mechanical Engineering, Pukyong National University

\*\*Power Generation Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute

\*\*\*Department of Mechanical Engineering, Chungnam National University

(Received 18 November 2014, Received in revised form 31 December 2014, Accepted 5 January 2015)

### ABSTRACT

Numerical study was conducted to clarify effects of added H<sub>2</sub>O for the downstream interaction between H<sub>2</sub>-air and CO-air premixed flames in counterflow configuration. The reaction mechanism adopted was Davis model which had been known to be well in agreement with reliable experimental data. The results showed that both lean and rich flammable limits were reduced in increase of strain rate. The most discernible difference between the two with and without having H<sub>2</sub>O and/or H<sub>2</sub> addition into H<sub>2</sub>-air and CO-air premixtures was two flammable islands for the former and one island for the latter at high strain flame conditions. Even a small amount of H<sub>2</sub>, in which H<sub>2</sub>-air premixed flame cannot be sustained by itself, participates in CO oxidation, thereby altering the CO-oxidation reaction path from the main reaction route  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  with a very long chemical time in CO-air flame to the OH-related reaction routes including  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  with very short chemical times. This intrinsic nature alters flame stability maps appreciably. The results also showed that chemical effects of added H<sub>2</sub>O help lean flames at relatively low strain rate be sustained, and suppress the flame stabilization at high strain rates.

**Key Words** : Chemical interaction, Downstream interaction, H<sub>2</sub>O Addition, Lewis number

### 1. 서론

석유 자원의 고갈과 기후 변화에 따라 합성가스, COG, LFG, BFG, 바이오매스와 같은 저발열량 연료들의 사용은 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 이러한 연료들의 주성분은 H<sub>2</sub>, CO이고 이외에도 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> 등이 첨가되기 때문에 다양한 조성에 따른 버너 설계는 기초 연소 특성에 대한 이해를 통

하지 않고는 어려움을 겪게 된다. 최근 Simens 등이 합성 가스 자체를 연료로 하는 산업기 버너를 사용화 하기도 했으나 저발열량의 근본적 특성으로 혼소 형태의 연소가 바람직한 것으로 판단된다[1,2]. 이러한 맥락으로 합성가스에 대한 기초 화염 특성과 화학반 응기구를 이해하려는 많은 시도들이 있었다[3-12].

국내외에서는 IGCC 개발에 박차를 가하고 있으며 IGCC 개발의 핵심부품인 가스터빈연소기는 정제된 H<sub>2</sub> 혹은 H<sub>2</sub>/CO를 주성분으로 하는 합성가스를 사용하게 된다. 따라서 가스터빈연소기의 예혼합 특성에 따라 화염 간의 상호 작용에 대한 연구는 가스 터빈연소기 개발을 위한 기초 화염 특성 파악과 이해에 중요한 요소일 수 있다. 화염 간의 후류 상호 작용은 1980년대에 동중 탄화수소 연료간의 상호작

† Corresponding Author, obkwon@pknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용에 대해 많은 연구[13-16]가 수행되었고 화염간의 후류 상호 작용은 루이스 수에 의해 잘 묘사되었다. 즉, 루이스수( $Le_D$ )가 1보다 크면 화염간의 상호작용은 약하여 각 화염이 독립적인 예혼합 화염의 특성을 가지지만 루이스수가 1보다 작으면 화염 간의 상호작용이 강해져 강한 화염에 약한 화염이 기생하여 생존하는 특성을 나타내게 된다. 그러나 이러한 연구들에서도 화염 스트레치가 커서 화염 거리가 작은 경우에 화염간의 라디칼 공유 등의 화학적 상호작용의 중요성은 간과되어 왔다.

한편 합성 가스는 저발열량과 화염 불안정성으로 인해 독자적인 연료로 사용되기 보다는 기존 탄화수소에 혼합 연료로 사용된다는 측면에서 탄화 수소와 합성 가스 간의 후류 상호 작용에 대한 연구[17,18]들이 수행되었고, 루이스수에 의한 화염 거동 설명에 한계가 있으며 수소에 의한 화학적 효과가 중요한 역할을 하게 됨을 보인 바 있다. 그러나 탄화수소-공기 예혼합화염과 합성가스-공기 예혼합 화염의 후류 상호작용은 H<sub>2</sub>와 CO의 역할의 복잡성으로 인해 이해의 폭은 제한되어 있었다. 이러한 상황에서 합성가스 화염들간의 상호작용에 대한 연구[19,20]가 수행되었으나 여전히 또한 IGCC에서 가스터빈연소기는 H<sub>2</sub>와 CO만을 연료로 사용한다는 측면에서 H<sub>2</sub>-공기 및 CO-공기 예혼합 화염 간의 후류 상호작용에 대한 H<sub>2</sub>와 CO의 화학적 및 물리적 역할의 복잡성으로 근원적인 이해는 한계가 있었다. 따라서 H<sub>2</sub>-공기 및 CO-공기 예혼합화염간의 상호작용에 있어서 화학적 효과의 중요성에 대한 연구와 수소의 선택산화 효과에 대한 연구[21]가 수행된 바 있다. 가스화 과정으로부터 생성되는 합성가스는 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>

와 N<sub>2</sub>를 포함하고 있다는 관점에서 CO<sub>2</sub> 첨가 효과를 연구하여 첨가되는 CO<sub>2</sub>의 열적 화학적 효과를 분석하였다[22].

한편 H<sub>2</sub>O가 첨가되면 반응대에서 본 연구에서는 연료 희석에 의한 열적 효과에 반하여 화학적 효과로 미량의 H<sub>2</sub>O가 첨가되는 경우 오히려 화염 강도를 증가시킬 수도 있고[23], CO-air 화염은 H<sub>2</sub> 혹은 미량의 H<sub>2</sub>O가 첨가되는 경우 CO 산화 반응 경로가 훨씬 빠른 화학반응시간을 갖는 경로를 취하게 되므로 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-공기 그리고 CO-공기 사이의 후류 상호작용에 대해서는 기초 특성을 파악하는 것이 필요하나 문헌 상에 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 화염 소화 한계 근처의 H<sub>2</sub>-공기 및 CO-공기 예혼합화염 간의 후류 상호작용에 있어서 H<sub>2</sub>O 첨가효과를 규명하고자 한다.

## 2. 수치해석 방법

H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-공기와 CO-공기 예혼합화염 사이의 후류 상호작용은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 대향류 유동 구조에서 연구된다. 정체점 근처에서 유효한 상사변수에 대해 1차원으로 표현되는 상세한 상미분 지배방정식은 Kee 등[24]에 의해 개발되었고 Lutz 등[25]에 의해 확장되었고 상세한 지배 방정식과 해법이 후자의 연구에서 잘 묘사되어 여기서는 생략하기로 한다. 전체 화염 신장률은  $a_g = (V_U + V_L) / 2 L$ 로 정의되며,  $V$ ,  $L$ 은 노즐 출구 속도와 버너간 거리이고 하첨자  $U$ ,  $L$ 은 각각 상부 및 하부 노즐을 의미한다. 여기서 버너 사이의 거리는 15 mm로 고정하였다. 복사 열손실은 화염 부피가  $1/\sqrt{a_g}$ 에 관련되므로 저신

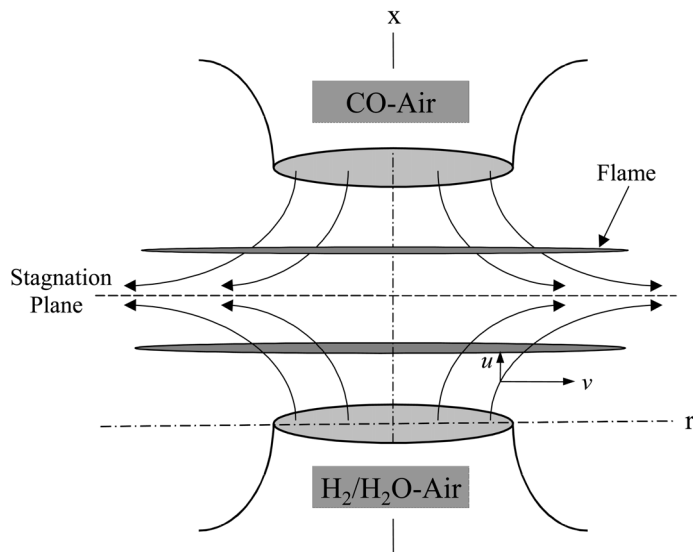


Fig. 1. Schematic of the present flow configuration.

장에서 우세해지며  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ 에 대해 평균 플랑크 흡수계수가 온도의 다항식으로 표현되는 광학적 박 모델(optical thin model)[26]을 사용하였다. 지배 방정식은 Chemkin 코드[27]와 Tanfit 코드[28]를 사용하여 풀게 된다.

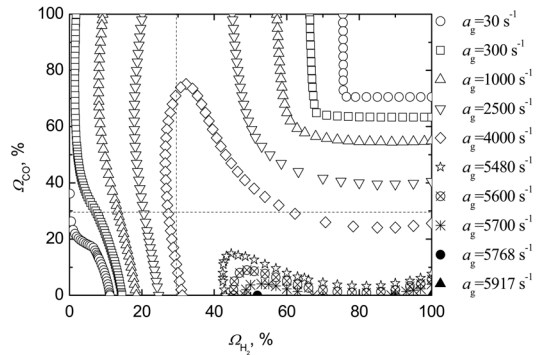
주위 조건은 1기압, 298 K이고 화학종과 온도는 Dirichlet 경계조건을 사용하였다. 적응 격자를 사용한 최대 격자는 500개보다는 작았다. 화학반응기구는 합성가스 화염에 대해 신뢰할 수 있는 실험 데이터[5-7]들에 대해 스트레치를 받지 않는 화염전파속도가 잘 일치하는 Davis 모델[9]을 사용하였다. 호길이 연속 계산법(arclength continuation method)을 사용한 경우[29]와 하지 않은 경우 화염 소화에서  $H_2$ 와  $CO$ 의 농도는 최대 1.3%보다 작았다. 따라서 본 연구에서는 화염 소화를 결정할 때 호길이 연속 계산법을 사용하지 않았다.

### 3. 결과 및 논의

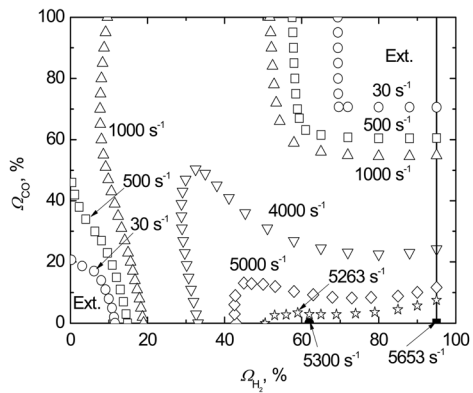
#### 3.1. 화염 안정화에 있어서 $H_2O$ 첨가 효과

Fig. 2는  $H_2O$  첨가 유무에 따른  $H_2$ -공기와  $CO$ -공기 예혼합 화염의 후류 상호작용에 의한 화염 안정화 선도를 나타낸다. 한편  $H_2O$ 가 첨가되지 않은 경우  $H_2$ -공기 화염의 루이스 수는 희박 조건에서 0.285-0.395, 과농 조건에서는 1.718-2.045의 범위에서 변한다. 또한  $CO$ -공기 예혼합 화염은 희박한 연료 조건에서 1.105-2.074, 과농 연료 조건에서 1.080-1.039의 범위에서 변하게 된다. 따라서  $H_2$ -공기와  $CO$ -공기가 둘 다 과농한 경우 루이스 수가 모두 1보다 크기 때문에 두 화염은 상호 작용은 약하게 되어 스트레인을  $30\text{ s}^{-1}$ 에 보여진 바와 같이 과농소화경계 (rich extinction boundary, REB)는 사각형 형태가 된다[17-23]. 그러나 스트레이율이 점점 증가하게 되면 두 화염 사이의 거리가 감소하게 되고  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ 와 같은 라디칼들을 두 화염이 공유하게 되면서 화염의 화학적 상호 작용이 강해지면서 소화 경계들은 점점 경사지게 된다.

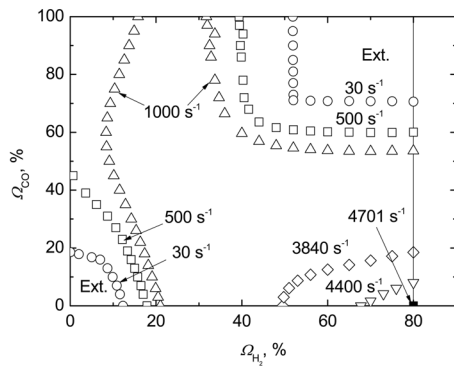
희박 연료 조건에서  $H_2$ 가 과다하게 희박한 경우 스트레인이  $30\text{ s}^{-1}$ 인 경우 상부 희박소화 경계(lean extinction boundary, LEB)의  $CO$  농도가 급격히 증가하면서  $1000\text{ s}^{-1}$ 에서 상부 화염 소화의 경계가 열리면서 스트레인이 더 증가하여  $4000\text{ s}^{-1}$ 에서는 두 경계가 만나 하나의 섬의 형태로 화염 안정화 영역이 바뀌게 된다. 이러한 화염 안정화의 섬은 스트레인의 증가에 따라 점점 영역이 축소되어 스트레인을  $5700\text{ s}^{-1}$ 에서 두 개의 섬으로 화염 안정화 영역이 분리된 후 그 이상으로 스트레인을 증가하면  $5768\text{ s}^{-1}$ 에서는  $(\Omega_{H_2}, \Omega_{CO}) = (51.9, 0)$ ,  $5917\text{ s}^{-1}$ 에서는  $(\Omega_{H_2},$



(a) 0%  $H_2O$  addition



(b) 5%  $H_2O$  addition



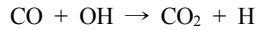
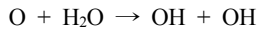
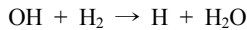
(c) 20%  $H_2O$  addition

**Fig. 2.** Comparison of flame stability maps with and without  $H_2O$  addition in  $H_2$ -air and  $CO$ -air premixed flames.

$\Omega_{CO}) = (100, 0)$ 에서만 화염이 안정화된다. 스트레인의 증가에 따라 화염 안정화 영역이 감소하는 것은 강한 화염으로부터 약한 화염과 주위로의 전도 열손실에 기인함을 보인 바 있다[19]. 또한 50%  $H_2$ /50%  $CO$  합성가스의 동종 연료간의 후류 상호작용에서는 스트레인의 증가에 따라 화염 안정화되는 섬이 존재했고 그 이상으로 스트레인을 증가시키

면 단지 한 조건에서만 화염이 안정화된다는 것을 보였었다[19]. 또한 H<sub>2</sub>-공기와 CO-공기 예혼합 화염에서 H<sub>2</sub>가 과농한 경우에 나타나는 섬은 극단적으로 과농한 H<sub>2</sub>가 극단적으로 희박한 CO와 부분예혼합 혼합 구조를 이루면서, 먼저 확산화염을 형성하고 두 개의 약한 화염인 H<sub>2</sub>-공기 과농 예혼합화염과 CO-공기 희박 예혼합 화염이 기생하는 변칙적인 화염 특성을 나타내면서 생존할 수 있었다[21].

한편, 스트레인율이 30 s<sup>-1</sup>인 경우 H<sub>2</sub> 농도가 감소하면 루이스 수는 더욱 감소하게 되어 화염 상호작용은 더 강해지려는 경향을 갖는다. 따라서 화염 소화 경계는 점점 더 기울어지는 경향을 갖게 된다. 한편, 자유 전파하는 CO-공기 화염에 있어서 주산화반응은 화학반응시간이 매우 큰 CO + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + O를 통해 이루어진다. 그러나 H<sub>2</sub>O 혹은 H<sub>2</sub>가 매우 미량만 혼합되어도 화학반응시간이 훨씬 짧은 다음의 산화반응 경로를 취하게 된다.



스트레인율이 30 s<sup>-1</sup>인 경우 CO-공기 희박 예혼합 화염은 CO + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + O가 화학반응시간이 매우 길어 공급되는 CO를 화염면에서 다 소화하지 못하게 되고 투과된 CO는 H<sub>2</sub>-공기 예혼합기와 만나게 되어 H<sub>2</sub>의 농도가 작아지게 되어 자신의 화염 스스로는 반응이 유지되지 않으므로 상술된 후자의 CO 산화반응 경로에 참여하게 된다. 스트레인율이 더 증가하여 300 s<sup>-1</sup>이 되면 전도 열손실에 의해[19] 화염의 강도는 약화되어 있고 개조된 CO 산화 반응 경로에 참여하는 H<sub>2</sub>가 참여하기 위해 충분한 H<sub>2</sub>가 공급되어야 하나 H<sub>2</sub> 농도의 감소로 더 이상 산화 반응에 참여하지 못하게 되면 H<sub>2</sub>-공기 즉 화염은 더 이상 유지되지 못하게 되고 CO-공기 즉 화염도 과농 한계를 벗어나게 되어 화염이 유지되지 못하는 현상이 나타나게 되어 Fig. 2(a)와 같이 상부 화염 소화 경계가 열리는 현상이 발생하게 된다[21,22]. 그 이상의 상세한 Fig. 2(a)에 대해서는 기존 연구들[21,22]에서 상술하였으므로 여기서는 생략한다.

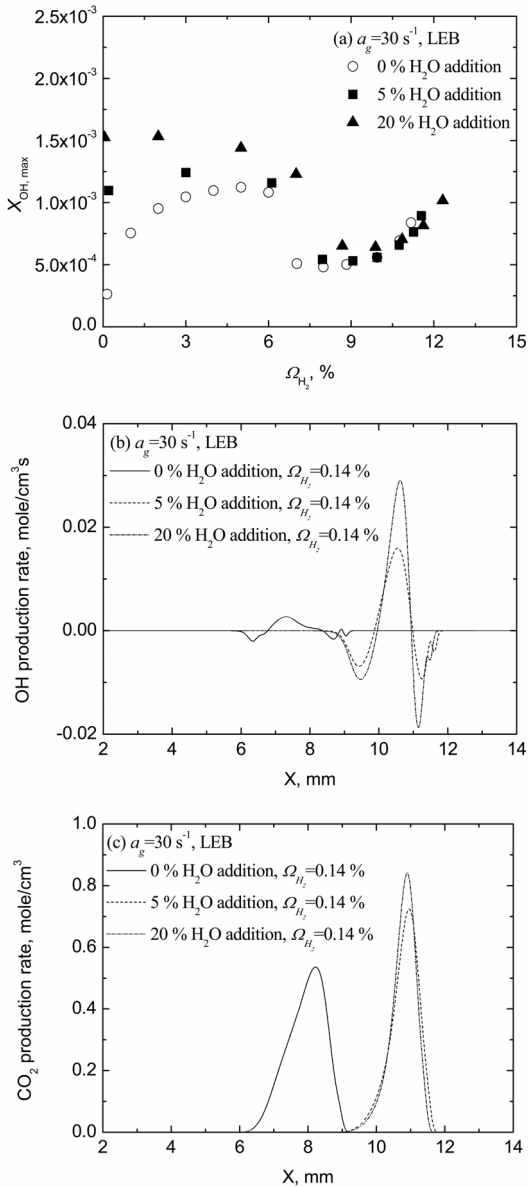
한편 이러한 상황 하에서 5%와 20%의 H<sub>2</sub>O가 H<sub>2</sub>-공기 및 CO-공기 예혼합 화염에 첨가한 경우를 Fig. 2(b)와 (c)에 나타내었다. 희박 화염 소화 경계는 H<sub>2</sub>O를 첨가할수록 스트레인율 500 s<sup>-1</sup>까지는 상부화염

소화경계가 열림 현상을 억제하여 화염 안정화에 기여한다는 것을 알 수 있다. 그러나 스트레인율이 증가하여 1000 s<sup>-1</sup> 이상이 되면 H<sub>2</sub>O를 첨가할수록 화염 안정화 영역이 축소되는 것을 알 수 있다. 특히 5% H<sub>2</sub>O를 첨가하는 경우 5265 s<sup>-1</sup>에서 (Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>, Ω<sub>CO</sub>) = (61.98, 0) 그리고 5653 s<sup>-1</sup>에서 (Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>, Ω<sub>CO</sub>) = (100, 0)에서만 화염이 안정화되게 된다. H<sub>2</sub>O 첨가를 20%로 증가시키면 훨씬 더 스트레인율이 작은 경우에(예를 들어 4000 s<sup>-1</sup>) 화염 안정화 영역이 줄어들고 0% 및 5% 첨가에서는 스트레인율이 큰 경우 두 개의 화염 조건에서만 화염이 안정화된 반면 20%에서는 4701 s<sup>-1</sup>에서 (Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>, Ω<sub>CO</sub>) = Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>(100, 0)에서만 화염이 안정화되게 된다. 이러한 H<sub>2</sub>O 첨가에 대한 상세한 효과에 대해서는 다음 절에서 설명된다.

### 3.2. 희박화염 소화경계에서 H<sub>2</sub>O 첨가효과

3.1절에서 0% H<sub>2</sub>O 첨가인 경우 300 s<sup>-1</sup>에서 이미 상부 희박 화염소화 경계의 열림 현상이 나타났으나, H<sub>2</sub>O 첨가에 따라 스트레인율 500 s<sup>-1</sup>까지 화염 소화를 억제하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 스트레인율이 1000 s<sup>-1</sup> 이상이 되면 오히려 화염 안정화 영역이 감소하는 현상이 나타났었다. 이러한 현상들은 기존 연구에서처럼 Led[13-16] 만으로는 설명을 할 수가 없고 화학적 효과에 의해 설명되어야 한다. 따라서 H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 존재하는 경우 CO의 산화 반응 경로가 바뀌게 됨을 설명한 바 있으며 이러한 화학적 상호작용에 의해 나타나는 현상임을 명확히 보일 필요가 있다.

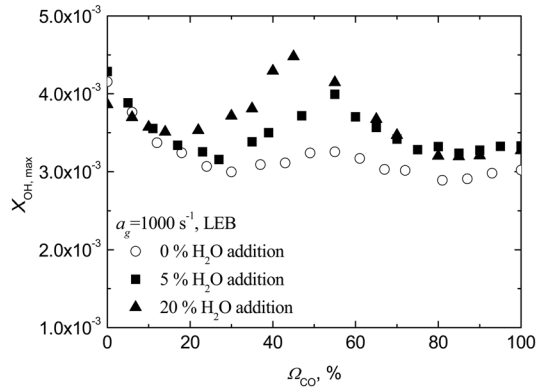
Fig. 3은 스트레인율 30 s<sup>-1</sup>에서 LEB를 따라 최대 OH 몰분율과 극단적으로 H<sub>2</sub> 몰분율이 작은 경우에 OH 및 CO<sub>2</sub> 생성률을 나타내었다. H<sub>2</sub>O를 첨가하지 않는 경우 최대 OH 몰분율은 Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>가 감소함에 따라 감소하다가 Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>가 6.0% 근처에서 급격히 증가한 후 다시 급격히 감소한다. 30 s<sup>-1</sup>에서 H<sub>2</sub>O를 첨가하지 않은 경우 상부의 LEB를 따라 Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>가 감소하면 H<sub>2</sub>-공기 화염은 화염 강도가 감소하다가 가연 한계를 넘게 되면 스스로 생존하기는 불가하나, CO-공기 화염에서 화학반응시간에 매우 느려 소모되지 못한 CO가 O + H<sub>2</sub>O → OH + OH를 통해 OH를 형성하고 순차적으로 CO + OH → CO<sub>2</sub> + H 반응을 통해 CO-공기 화염과 함께 같이 생존하는 방식을 취하는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 3(b)와 (c)를 보면 확연히 알 수 있다. 즉, H<sub>2</sub>O를 첨가할수록 OH 생성률은 증가하고 OH가 소모되는 위치에서 CO + OH → CO<sub>2</sub> + H를 통해 CO<sub>2</sub> 생성률이 증가하는 것을 Fig. 3(c)로부터 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 3에 보여진 바와 같이 Ω<sub>H<sub>2</sub></sub>가 그 이상으로 과다하게 감소하게 되면 이러한 역할을 충분히 수행하기 어렵기 때문에 결국 LEB는 급



**Fig. 3.** Suppression effect of opening of LEB at  $a_g = 30$  s<sup>-1</sup>: (a) variation of maximum OH mole fraction along the lean extinction boundary with  $\Omega_{H_2}$  in terms of H<sub>2</sub>O addition, and (b) OH (c) CO<sub>2</sub> production rates for extremely small of H<sub>2</sub> mole fractions.

격한 기울기를 보이게 되고 300 s<sup>-1</sup> 이상이 되면 상부 LEB가 열리는 현상이 나타남을 알 수 있다.

Fig. 3에 보여진 바와 같이 5% H<sub>2</sub>O가 첨가된 경우 최대 OH 몰분율은  $\Omega_{H_2}$ 가 감소함에 따라 감소하다가  $\Omega_{H_2}$ 가 6.0% 근처에서 급격히 증가한 후 서서히 증가하여 3.0%에서 최대를 보인 후 다시 약간 감소한다. 그러나 20% H<sub>2</sub>O가 첨가된 경우 최대 OH 몰분율은  $\Omega_{H_2}$ 가 감소함에 따라 감소하다가  $\Omega_{H_2}$ 가 7.0%



**Fig. 4.** Variation of maximum OH mole fraction along the lean extinction boundary with  $\Omega_{CO}$  in terms of H<sub>2</sub>O addition at  $a_g = 1000$  s<sup>-1</sup>.

근처에서 급격히 증가한 후 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 H<sub>2</sub>O가 첨가되면  $\Omega_{H_2}$ 가 급격히 감소하더라도  $O + H_2O \rightarrow OH + OH$ 에 의해 OH가 생성되고  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$  반응을 증가시켜 자체적으로는 가연한계를 넘는 H<sub>2</sub>-공기 화염에서 H<sub>2</sub>가 기생하여 CO를 산화하는 반응에 참여하던 역할을 H<sub>2</sub>O가 대체함으로써 H<sub>2</sub>-공기 화염 역시 산화를 억제하여 Fig. 2에 보여진 바와 같이 5% 및 20% H<sub>2</sub>O가 첨가된 경우 상부 LEB가 열리지 않고 오히려 희박 가연한계가 확장되는 결과를 초래한 것을 알 수 있다. 또한 이러한 과정은 Fig. 3(b)와 (c)에 잘 나타나 있다.

한편 스트레인율이 1000 s<sup>-1</sup> 이상인 경우 다시 가연 영역이 축소되는 현상을 설명하기 위해 다시 화학적 상호 작용에 대한 평가를 수행하였다. Fig. 4는 스트레인율 1000 s<sup>-1</sup>에서 LEB를 따라 최대 OH 몰분율을 나타내었다. 스트레인율이 30 s<sup>-1</sup>인 경우와 달리 모든 경우에 있어서  $\Omega_{CO}$ 가 증가함에 따라 최대 OH 몰분율은 감소한 후 증가하고, 다시 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 처음의 감소하는 구간에서는  $\Omega_{CO}$ 가 매우 작으나 CO-공기 화염이 소화되지 않고  $\Omega_{H_2}$ 는 비교적 크기 때문에 수소-공기 화염이 자신의 화염을 유지하면서도 충분히 H<sub>2</sub>를 CO-공기 화염으로 공급하여  $H + O_2 \rightarrow O + OH$ 를 통해 OH를 생성해주고  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ 를 통해 CO-공기 화염을 유지시켜주기 때문에 OH 생성물에 비해 OH 소모율이 크기 때문에 나타나는 현상으로 이해된다. H<sub>2</sub>O가 첨가되지 않은 경우 이론 당량  $\Omega_{CO} = 29.58\%$ 이다. 즉  $\Omega_{CO}$ 가 20% 이상이 되면 CO-공기 화염이 주반응 경로인  $CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$ 을 통해 스스로 연소를 통한 생존이 가능하게 되므로 수소-공기 화염으로부터 공급되는 H<sub>2</sub>를 통해  $H + O_2 \rightarrow O + OH$ 에 의해 생성된 OH 생성이 주산화 반응 경로가

아닌  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ 을 덜 취하게 되므로  $\Omega_{\text{CO}}$ 가 20-50% 정도 구간에서는 OH가 증가하는 현상을 나타낸다. 그러나  $\Omega_{\text{CO}}$ 가 50% 이상 80% 이하가 되면 다시 CO-공기 화염이 과농한계를 넘어서므로  $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 를 통한 생존이 불가하므로 수소-공기 화염으로부터 투과된 H<sub>2</sub>에 의존하여  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  반응을 통해 OH를 생성하고  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ 의 반응 경로를 취하게 되므로 OH 몰분율은 감소하게 된다. 한편 Fig. 2를 보면  $\Omega_{\text{CO}}$ 가 80% 이상이 되면 화염소화경계의  $\Omega_{\text{H}_2}$ 가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은  $\Omega_{\text{CO}}$ 가 과다하게 크면 CO-공기화염의 생존을 위해서는 수소-공기 혼합기로부터 그 이상의 H<sub>2</sub>가 공급되어야만  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  그리고  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  반응을 거쳐 화염이 생존할 수 있음을 의미한다.

한편 Fig. 4를 살펴보면 H<sub>2</sub>O를 첨가하게 되면 H<sub>2</sub>O를 첨가하지 않은 경우에 비하여 OH 몰분율이 두드러지게 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 H<sub>2</sub>O를 첨가하면 화염의 강도가 감소하기 때문에 CO-공기 화염의 생존을 위해서는 H<sub>2</sub>를 통한 OH 생성 뿐만이 아니라  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ 을 통해 OH를 생성률을 높이고 CO-공기 화염이  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  반응을 통해 생존하게 됨을 의미한다. 따라서 5% H<sub>2</sub>O를 첨가하는 경우 Fig. 2(a)와 2(b)를 비교해보면  $1000 \text{ s}^{-1}$ 에서 두 소화경계의 기울기가  $\Omega_{\text{CO}}$ 에 따라 매우 유사한 것을 볼 수 있다. 그러나 20% H<sub>2</sub>O를 첨가하면 화염 강도가 급격히 감소하기 때문에  $\Omega_{\text{CO}}$ 가 60% 이상이 되면  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ 을 통해 OH를 생성률을 높이고 CO-공기 화염이  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  반응을 통해 생존하기에는 OH 몰분율이 부족하기 때문에  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ 을 통해 OH를 더 생성해주어야 하므로 수소-공기 혼합기로부터 더 많은 수소를 공급받아야 한다. 따라서 Fig. 2(c)에 나타난 바와 같이  $\Omega_{\text{CO}}$ 가 60% 이상에서 소화 경계의  $\Omega_{\text{H}_2}$ 는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

### 3.3. 과농화염 소화경계에서 H<sub>2</sub>O 첨가효과

H<sub>2</sub>O가 첨가되지 않은 경우에 H<sub>2</sub>-공기와 CO-공기 혼합기에 대해 모두에 대해  $Le_D$ 가 1보다 크게 된다. 따라서 Fig. 2에 보이는 바와 같이 스트레인을 작은 경우(예를 들어  $30 \text{ s}^{-1}$ ) 과농 영역에서 화염간의 상호 작용은 약하고 화염 간의 거리도 크므로 과농 화염 소화경계(REB)는 사각형 형태를 나타낸다. 그러나 증가하여  $1000 \text{ s}^{-1}$ 인 경우를 보면 REB는 약간 기울어진 형태를 나타내는데 스트레인의 증가에 의해 화염 간의 거리가 감소함에 따라 OH, H, O 등의 라디칼을 공유에 따른 화학적 상호작용에 기인한다 [17-23].

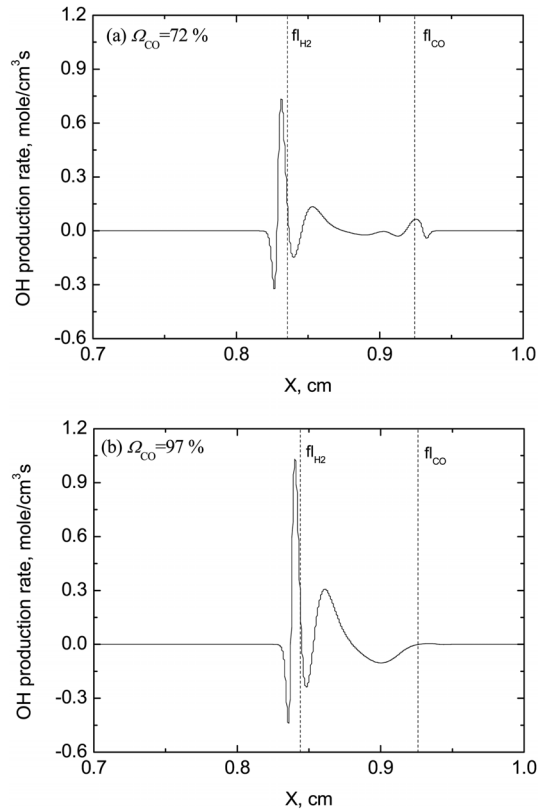


Fig. 5. OH production rate v.s. axial distance on REB at  $1000 \text{ s}^{-1}$ ;  $\Omega_{\text{CO}}$  = (a) 72 and 97% for 20% H<sub>2</sub>O addition.

그러나 Fig. 2에 보이는 바와 같이 스트레인을  $1000 \text{ s}^{-1}$ 에서 H<sub>2</sub>O를 첨가할수록 REB는 더 기울어지고  $\Omega_{\text{CO}} > 94\%$ 에서 REB가  $\Omega_{\text{H}_2}$ 가 감소하는 방향으로 기울어지는 것을 볼 수 있다. Fig. 5는 스트레인을  $1000 \text{ s}^{-1}$ 에서 상부 REB 위의  $\Omega_{\text{CO}}$ 가 72%와 97%인 경우의 화염 중심에서 수직방향으로 OH 생성 및 소모율의 분포를 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 20% H<sub>2</sub>O를 첨가한 경우  $\Omega_{\text{CO}} = 72\%$ 인 경우 수소-공기 화염 측에서 OH 생성과 소모가 활발히 이루어지고 있는 것을 볼 수 있다. 반면에 OH 생성 및 소모는 CO-공기 화염 측에서는 매우 적다는 것을 알 수 있다. 따라서  $\Omega_{\text{CO}} = 72\%$ 인 경우에는 H<sub>2</sub>O와 수소-공기 화염으로부터 투과된 H<sub>2</sub>를 통한 CO 산화는 주로 CO-공기 화염으로부터 투과된 CO를 수소-공기 화염 측에서 소모하고 극히 미량의 OH가 CO-공기 화염을 유지하는데 사용되고 있어 화학적 상호 작용 효과가 상대적으로 적다는 것을 알 수 있다. 반면에  $\Omega_{\text{CO}} = 97\%$ 인 경우 CO-공기 화염측에서도 OH의 소모율이 비교적 큰 것을 볼 수 있는데 과다하게 CO가 공급된 화염 조건에서는  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  반응을 통해서 OH가 급격히 소모되어야 함을 의미한다. 또

한 20% H<sub>2</sub>O 첨가의 경우  $\Omega_{CO} > 94\%$ 에서 REB가  $\Omega_{H_2}$ 가 감소하는 것은 결국 수소-공기 화염이 OH 생성을 위해 수소를 CO-공기 화염에 공급하는 경우 어느 이상으로 공급하면 수소-공기 화염 자체의 화염 강도가 급격히 감소하여 자신의 화염을 유지시킬 수가 없게 됨을 의미한다.

### 3.4. 화염 안정화 섬에서 H<sub>2</sub>O 첨가효과

Fig. 2(a)를 살펴보면 스트레인율이 과다하게 크면 화염이 과농의 수소-공기 화염과 희박 CO-공기 화염의 부분 예혼합 화염으로만 화염이 생존하게 되고 하나의 화염 안정화 섬이 스트레인율 5700 s<sup>-1</sup>에서 두 개의 화염 안정화 섬으로 분리된 후 그 이상으로 스트레인율을 증가시키면 화염 안정화 섬이 각각 한점으로 수렴되는 것을 볼 수 있었다. 좌측의 섬은 수소-공기 화염이 자신이 생존하면서 전체 화염을 유지시키는 구조를 갖게 되는 반면 우측의 섬은 수소-공기 화염이 자신의 화염 전파속도만으로는 생존이 불가능하고 수소-공기에서 과다한 수소를 투과하고 CO-공기 화염에서는 공기를 투과하여 확산화염을 형성하고 각각의 과농 수소-공기 화염 및 희박 CO-공기 화염이 확산 화염에 기생하는 형태를 갖는다는 것을 이미 지난 연구에서 보인 바 있다[21].

5% H<sub>2</sub>O를 첨가한 경우에는 Fig. 2(b)에 보인 바와 같이 H<sub>2</sub>O를 첨가하지 않은 경우 스트레인율이 증가하면 화염 안정화 섬의 영역이 급격히 줄어들기는 하나 전체적으로 비슷한 화염 안정화 경향을 나타낸다. 그러나 20% H<sub>2</sub>O를 첨가한 경우에는 두 개의 화염 안정화 섬은 존재하지 않으며 스트레인율을 4400 s<sup>-1</sup>로 증가시키면 과다 과농 수소-공기 화염 및 희박 CO-공기 화염의 부분 예혼합 화염 영역의 하나의 화염 안정성 섬으로 존재하다(80% H<sub>2</sub>/20% H<sub>2</sub>O)-공기의 확산화염이 임계 스트레인율 4701 s<sup>-1</sup>까지만 화염이 존재하는 형태를 갖게 됨을 알 수 있다. 이것은

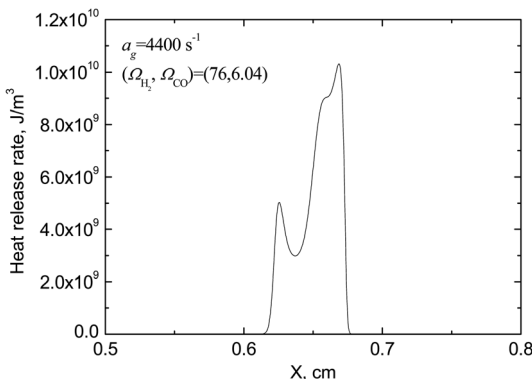


Fig. 6. Spatial heat release rate for 20% H<sub>2</sub>O addition at 4400 s<sup>-1</sup> and  $(\Omega_{H_2}, \Omega_{CO}) = (76, 6.04)$ .

20% H<sub>2</sub>O를 첨가하면 수소-공기 화염의 가연 한계가 급격히 줄어들어 스트레인율이 매우 높은 경우 스스로 생존하기 힘들기 때문이다. Fig. 6은 일예로 스트레인율 4400 s<sup>-1</sup>에서  $(\Omega_{H_2}, \Omega_{CO}) = (76, 6.04)$  열방출을 분포를 나타낸다. 즉 스트레인율이 매우 크면 과다하게 수소가 과농한 경우 전술한 바와 같이 수소-공기 혼합기가 수소를 투과하고 CO-공기 혼합기가 공기를 투과하여 확산화염을 형성한 후 과다 과농 수소-공기 화염과 희박 CO-공기 화염이 확산 화염에 기생하는 형태로만 화염이 안정화 될 수 있음을 나타낸다.

## 4. 결론

H<sub>2</sub>-공기 예혼합 화염과 CO-공기 예혼합 화염 사이의 후류 상호작용에 있어서 H<sub>2</sub>O 첨가 효과에 대한 수치해석 연구를 수행하였고 다음과 같은 결론이 얻어진다.

1) 저스트레인율에서 상호작용하는 희박 화염은 H<sub>2</sub>O 첨가에 의해 화염 소화를 억제하는 효과를 갖는다. 그러나 스트레인율이 1000 s<sup>-1</sup> 이상인 경우 오히려 화염 소화를 촉진하는 역할을 한다.

2) 저스트레인율에서 과농화염 간의 상호작용은  $Le_D$ 가 1보다 크기 때문에 REB가 사각형 형태를 가지나 스트레인율 증가에 따라 화염 거리의 감소로 화학적 상호작용이 커지면서 REB는 기울어지는 형태를 갖는다.

3) 스트레인율의 증가에 따라 희박 및 과농 화염 소화 경계가 서로 만나 하나의 화염 안정화 섬을 나타내지만 0과 5% H<sub>2</sub>O 첨가하면 고스트레인율 영역에서 두 개의 화염 안정화 섬이 나타나 그 이상으로 스트레인율이 증가하면 두 점에서만 화염 안정화되는 영역으로 수렴한다. 그러나 20% H<sub>2</sub>O 첨가의 경우 고스트레인율에서 하나의 화염안정화 섬만이 나타나고 이러한 영역에서는 과농의 수소와 공기가 만나 확산화염을 형성한 후 과농 수소-공기 화염과 희박 CO-공기 화염이 기생하면서 생존하는 형태의 화염이 된다.

4) 이러한 특이한 화염 상호작용은 CO-공기 화염이 극단적으로 화학반응시간이 느리기 때문에 H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 만나게 되면  $H + O_2 \rightarrow O + OH$ 와  $O + H_2O \rightarrow OH + OH$ 와 같이 화학반응시간이 짧은 산화반응 경로를 취한 후 OH를 생성하고 다시  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ 의 반응하려는 반응 경로의 수정 현상에 기인한다.

## 후 기

본 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의해 지원되었고 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] Vu TM, Song WS, Park J, Kwon OB, Yu HS. Measurements of propagation speeds and flame instabilities in biomass derived gas-air premixed flames. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36:12058-12067.
- [2] Song WS, Park J, Kwon OB, Kim YJ, Kim TH, Yun JH, Keel SI. Effects of syngas addition on flame propagation and stability in outwardly propagating spherical dimethyl ether-air premixed flame. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013;38:14102-14114.
- [3] Fotache CG, Tan Y, Sung CJ, Law CK. Ignition of CO/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> versus heated air in counterflow: experimental and modeling results. *Combust Flame* 2000;120:417-26.
- [4] Vagelopoulos CM, Egolfopoulos FN. Laminar flame speeds and extinction strain rates of mixtures of carbon monoxide with hydrogen, methane, and air. *Proc Combust Inst* 1994;25:1317-23.
- [5] Mclean IC, Smith DB, Taylor SC. The use of carbon monoxide/hydrogen burning velocities to examine the rate of the CO+OH reaction. *Proc Combust Inst* 1994;25:749-57.
- [6] Brown MJ, Mclean IC, Smith DB, Taylor SC. Markstein lengths of CO/H<sub>2</sub>/air flames using expanding spherical flames. *Proc Combust Inst* 1996; 26:875-81.
- [7] Natarajan J, Lieuwen T, Seitzman J. Laminar flame speeds of H<sub>2</sub>/CO mixture effects of CO<sub>2</sub> dilution, preheat temperature, and pressure. *Combust Flame* 2007;151:104-9.
- [8] Vu TM, Park J, Kwon OB, Kim JS. Effects of hydrocarbon addition on cellular instabilities in expanding syngas-air spherical premixed flames. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:6961-9.
- [9] Davis SG, Joshi AV, Wang H, Egolfopoulos F. An optimized kinetic model of H<sub>2</sub>/CO combustion. *Proc Combust Inst* 2005;30:1283-92.
- [10] Park J, Keel SI, Yun JH, Kim TK. Effects of addition of electrolysis products in methane-air diffusion flames. *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32: 4059-70.
- [11] Park J, Keel SI, Yun JH. Addition Effects of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Flame Structure and Pollutant Emission in Methane-Air Diffusion Flame. *Energy & Fuels* 2008;21:3216-24.
- [12] Kim JS, Park J, Kwon OB, Yun JH, Keel SI, Kim TK. Preferential diffusion effects on NO formation in methane/hydrogen-air diffusion flames. *Energy & Fuels* 2008; 22:278-83.
- [13] Ishizuka S, Law CK. An experimental study on extinction and stability of stretched premixed flames. *Proc. Combust. Inst.* 1982;19:327-35.
- [14] Sohrab SH, Ye ZY, Law CK. An experimental investigation on flame interaction and the existence of negative flame speeds. *Proc Combust Inst* 1984; 20:1957-65.
- [15] Sohrab SH, Ye ZY, Law CK. Theory of interactive combustion of counterflow premixed flames. *Combust Sci Technol* 1986;45:27.
- [16] Chung SH, Kim JS, Law CK. Extinction of interacting premixed flames: theory and experimental comparisons. *Proc Combust Inst* 1986;21:1845-51.
- [17] Kim JS, Park J, Bae DS, Vu TM, Ha JS, Kim TK. A Study on Methane-air Premixed Flames Interacting with Syngas-air Premixed Flames. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:1390-400.
- [18] Ha JS, Moon CW, Park J, Kim JS, Yun JH, Keel SI. A Study on Flame Interaction between Methane-air and Nitrogen-diluted Hydrogen-air Premixed Flames. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6992-7001.
- [19] Ha JS, Park J, Vu TM, Kwon OB, Yun JH, Keel SI. Effect of flame stretch in downstream interaction between premixed syngas-air flames. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36: 13181-93.
- [20] Kim TH, Song WS, Park J, Kwon OB, Park JH. Effects of Preferential Diffusion on Downstream Interaction in Premixed H<sub>2</sub>/CO Syngas-Air Flames. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:12015-27.
- [21] Kim YJ, Kim TH, Park J, Kwon OB, Yun JH, Keel SI. Preferential diffusion effects in downstream interaction between premixed H<sub>2</sub>-air and CO-air flames. *Fuel* 2014;116: 550-559.
- [22] Jung SW, Park J, Kwon OB, Kim YJ, Keel SI, Yun JH, Lim IG. Effects of CO<sub>2</sub> addition on flame extinction in interacting H<sub>2</sub>-air and CO-air premixed flames. *Fuel* 2014;136:69-78.
- [23] Park J, Keel SI, Yun JH. Addition Effects of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Flame Structure and Pollutant Emission in Methane-Air Diffusion Flame. *Energy & Fuels* 2007;21:3216-3224.
- [24] Kee RJ, Miller JA, Evans GH, Dixon-Lewis G. A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flame. *Proc Combust Inst* 1988;22:1479-94.
- [25] Lutz AE, Kee RJ, Grcar JF, Rupley FM. A fortran



- program for computing opposed-flow diffusion flames. Sandia National Laboratories Report. SAND 96-8243; 1997.
- [26] Ju Y, Guo H, Maruta K, Liu F. On the extinction limit and flammability limit of non-adiabatic stretched methane-air premixed flames. *J Fluid Mech* 1997;342:315.
- [27] Kee RJ, Rupley FM, Miller JA. Chemkin II: a fortran chemical kinetics package for analysis of gas phase chemical kinetics. Sandia National Laboratories Report. SAND 89-8009B; 1989.
- [28] Kee RJ, Dixon-Lewis G, Warnatz J, Coltrin ME, Miller JA. A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multi-component transport. Sandia National Laboratories Report. SAND 86-8246; 1994.
- [29] Nishioka A, Law CK, Takeno T. A flame-controlling continuation method for generating S-curve responses with detailed chemistry. *Combust. Flame* 1996;104: 328-342.