

SNG/Air 예혼합 대향류 대칭화염의 후류 유동장에서 화학적 상호작용

강연세¹ · 이기만^{2,†}

¹순천대학교 우주항공공학과, ²순천대학교 기계·우주항공공학부

Chemical Interaction in Downstream Flows of SNG/Air Symmetric Premixed Counterflow Flame

YEONSE KANG¹, KEEMAN LEE^{2,†}

¹Department of Aerospace Engineering, Suncheon National University, 255 Jungang-ro, Suncheon 57922, Korea

²School of Mechanical and Aerospace Engineering, Suncheon National University, 255 Jungang-ro, Suncheon 57922, Korea

†Corresponding author :
kmLee@sncu.ac.kr

Received 5 November, 2018
Revised 12 December, 2018
Accepted 30 December, 2018

Abstract >> Experimental and numerical data were compared through a counterflow burner for the characteristic of basic flame about SNG-C11. In order to use the numerical mechanism accurately, the validation was carried out at strain rate ($a_g=30, 120 \text{ s}^{-1}$) and the UCSD model showed satisfactory results. The effective Lewis number of the extinction boundary, and the behavior of extinction for the symmetric flames of the SNG-C11, could be explained through the trend of Le_v , and the flame of the extinction condition was inspected by the major species, key radicals and the chemical reaction paths. The interactions phenomenon in the merged flames has chemical reaction path for producing HO_2 were generated at stagnation point. It can be expected the one of major factors in interaction phenomenon.

Key words : Symmetric flame(대칭화염), Extinction boundary(소화경계), Extinction behavior(소화거동), Merging phenomenon(병합현상), Chemical interaction(화학적 상호작용)

1. 서론

화염 소화거동의 선형성에 영향을 미치는 인자는 크게 화염의 열손실(heat loss), 연료의 질량확산도(mass diffusivity) 그리고 유동장(flow)에 의하여 결정된다. 화염의 소화 특성은 열확산도와 질량확산도의 비로 정의되는 루이스 수(Lewis number, 이하 Le)가

중요한 인자로 작용한다고 보고되어 왔다¹⁾. Law^2 은 희박 예혼합 조건의 메탄(CH_4), 과농 예혼합 조건의 프로판(C_3H_8), 과농 및 희박 예혼합 조건의 수소(H_2)인 경우 일때 Le 는 단일 수보다 작으며($Le < 1$), 이중화염 간 불완전 반응물의 선호확산(preferential diffusion effect)으로 인하여 화염 간의 병합현상(merging phenomenon)이 나타나며 그로 인하여 소

화한계(extinction limit)가 확장되었다. 반대의 조건 ($Le > 1$)인 경우, 즉 예혼합인 과농 메탄, 희박 프로판인 경우는 소화점에서 강한 화염 간의 거리를 유지하며 소화하는 것으로 보고되었다. Sohrab 등³⁾은 단일연료에서 비대칭 조건의 층류 화염을 통해 상호작용의 특성을 단일 Le 를 기준으로 설명하였으며 해당 특성은 난류 화염 면에서도 유지된다고 보고하였다. 이와 같이 메탄(CH_4) 및 프로판(C_3H_8) 등과 같은 단일연료를 이용한 당량비와 유동장에 대한 화염의 거동은 많은 실험과 수치적 연구가 이루어져왔지만 대체연료로 제안된 합성천연가스(synthetic natural gas, SNG)에 관한 기초화염 연구는 현저히 부족하여, 실제적 활용을 위해서는 체계적인 연구가 요구되어 왔다.

한편, 석탄의 장점인 풍부한 매장량으로 인하여 에너지 발전정책의 대체 연료로 떠오르고 있지만, 고체 연소시 배가스로 인한 환경오염이 주요 문제점으로 지적되고 있으며, 가스화 공정을 통하여 이용하게 된다. SNG는 석탄의 가스화 공정을 거쳐 추출된 수소(H_2)에 메탄화 공정(methanation)을 통하여 생성된다⁴⁾. SNG 연료의 주성분인 CH_4 , C_3H_8 , H_2 는 각각 다른 Le 에 의한 화염 특성을 가지게 되는데, 세 연료들의 조합인 SNG/Air의 화염은 단일연료와는 구별된 경향을 보일 것이라 예상된다.

본 연구팀은 SNG 연료를 기존의 LNG와 호환성을 위해서 발열량을 맞춘 후 수소함량에 따라 C3 (H_2 : 3%), C7 (H_2 : 7%), C11 (H_2 : 11%)로 나누어 연구를 진행하고 있으며^{5,6)}, 본 연구에서는 화염 간의 활발한 상호작용의 관찰을 위하여, 질량 확산도에 지배적인 수소연료의 함량이 가장 많은 모사 SNG-C11 (H_2 : 11%) 이용하여, 대향류 버너의 후류 유동장에서 화염 간의 상호작용에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험 및 수치해석

2.1 실험 장치 및 방법

대향류 버너는 이중화염 간의 정체점을 단열벽면으

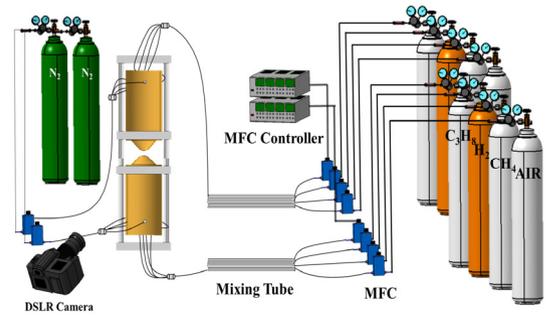


Fig. 1. Schematic set-up for counterflow burner

로의 가정을 통하여, 후류에서의 발생할 수 있는 열손실을 최소화할 수 있는 장점이 있어, 단열화염속도, 화염의 거동 및 구조, 화학반응 해석 연구 주로 이용된다^{2,5,7)}. 본 연구에서 화염의 거동을 관찰하기 위한 변수로는 상하 노즐 출구속도와 거리의 비로 나타낸 신장률과 예혼합된 연료내 CH_4 의 몰분율을 조정하여 화염거동을 관찰하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험장치에 대한 개략도이다, 대향류버너는 출구에서 평활한(flat) 속도장 형성을 위하여 노즐 밑단과 출구 끝단의 면적 비인 0.054의 수축비(contraction ratio)를 노즐 출구까지 적용하여 제작하였으며, 노즐 출구의 전단력에 의한 재순환영역의 발생을 최소화하기 위하여 끝단의 두께를 1 mm 이내로 날카롭게 가공하였다. 연소기의 상 하단의 내부에는 메쉬층(Mesh layer)을 연속적으로 배치하여 출구에서 균일한 유동장을 형성하도록 유도하였다. 작은 유동장에도 민감한 층류화염의 실험을 진행하기 위하여, 예혼합연료 분출 노즐과 동심원을 가진 동축 유동노즐(coaxial flow nozzle)을 연료 상하노즐과 동일한 간격(15 mm)으로 설치, 혼합기와 동일한 유량의 N_2 유동장을 형성시켜 외부 유동(wake of flow)에 의한 교란 및 외부 화염을 제거하였다. 실험에 사용된 SNG 연료는 99.999%의 고순도 가스를 이용하여 SNG-C11 (CH_4 : 80%, C_3H_8 : 9%, H_2 : 11%)을 제조하였으며 연료들의 몰분율을 조절하기 위하여, 각 연료별 MFC와 MFC controller를 이용하여 통제하였다. 최소 통제량은 CH_4 을 기준으로 0.07%의 간격으

로 조절하였다. 연소기에 유입되는 연료들의 혼합을 위하여 혼합연료 튜브를 충분히 길게 만들어 혼합되게 한 후 연소기 중심을 기준, 90°의 간격으로 4곳을 통해 유입하였다. 실제 화염의 거리를 위한 위치측정은 DSLR (Nikon-D3200) 카메라를 이용하였으며, 촬영 시 화염의 강도에 따른 동일한 측정 조건을 위하여 ISO 200, 촬영시간 1/3초로 고정된 후 F number를 조절하여 취득하였다. 취득한 직접사진은 32 bit 이미지로 변환 후 변곡점 범위(threshold)를 0-255로 고정 후 최대 강도 지점을 화염의 위치로 정하였다. 후에 직접 화염사진을 통하여 취득한 실제 화염의 위치는 수치해석 상의 위치와 비교된다.

2.2 수치해석 모델

대항류 연소기의 수치해석은 정체점을 기준으로 하여 유동장의 상사성을 수학적 모사하기 위하여 1차원적 가정인 OPPDIF-code가 포함된다. OPPDIF-code는 Kee 등에 의하여 개발되고⁸⁾, Lutz에 의하여 보완되었다⁹⁾. 분위기 조건은 1 atm, 298 K로 설정하였으며, 격자는 세밀한 구조 관찰을 위하여 Kim 등¹⁰⁾이 제안한 300-600 보다 세밀한 900-1,200으로 설정하여 계산을 수행하였다. 실제 화염과 근사한 수치해석을 진행하기 위하여 광학적 박 모델(optical thin model)을 도입하여 화염의 복사열을 고려한 수치해석을 진행하였으며, 이는 식 (3)에 나타내었다¹¹⁾. 복잡한 연료 조성비를 가진 SNG에서 화학반응모델을 적용하기 위해서는 단일연료에 제안된 화학반응모델 중 SNG에 최적화된 모델을 찾는 것이 우선이다. 총 3가지의 모델을 이용하여 실험적 소화경계와 비교함으로써, 해당 연료의 소화거동과 가장 유사한 모델 검증을 통하여 연구를 시작하였다. 본 연구의 대표적 변수 조건인 CH₄의 몰분율(mole fraction of CH₄, Ω_{CH_4})과 신장률(global strain rate, a_g)에 대한 정의는 식 (1), (2)를 통하여 나타내었다.

$$\Omega_{CH_4} = \frac{Y_{CH_4}}{\sum_{i=1}^5 Y_i} \quad i = CH_4, C_3H_8, H_2, O_2, N_2 \quad (1)$$

Table 1. Summary of experimental and numerical condition

| Fuel (SNG) | CH ₄ : C ₃ H ₈ : H ₂ |
|---------------------------------------|--|
| Composition ratio (%) | 80 : 9 : 11 |
| Distance with nozzles (mm) | 15 |
| Global strain rate (s ⁻¹) | 30, 120, 300, 500, 650 |

$$a_g = \frac{2V_{U=L}}{2X} \quad (2)$$

$$\dot{q} = -4\sigma K_p (T^4 - T_\infty^4) \quad (3)$$

$$K_p = \sum_{i=1}^4 P_i K_i \quad i = CH_4, CO, CO_2, H_2O$$

식 (1)의 Ω_{CH_4} 정의는 전체 몰분율과의 CH₄ 몰분율의 비로 나타내었으며, 연료의 당량비와 비례한다. 또한 본문에 사용될 Ω_{U, L, CH_4} 에서 아래첨자는 각각 상측노즐(upper nozzle)과 하측노즐(lower nozzle)을 의미한다. 식 (2)의 신장률은 상하노즐 출구의 축방향 속도(axial direct velocity)와 노즐 사이의 면적의 비를 의미한다. 광학적 박 모델에 기초한 복사열유속(radiation heat flux)을 유도하기 위하여 CH₄, CO, CO₂, H₂O에 대한 특성값을 부여함으로써, 화염의 소화에 미치는 열손실을 고려하였고, 식 (3)에 나타내었다. 실험 및 수치해석에 사용되는 변수 조건들은 Table 1에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화학반응 모델 검증

SNG의 복합적인 연료 조성비의 특징으로 인하여 단일연료에 맞추어진 화학반응 모델을 그대로 이용하기에는 연구의 타당성에 문제가 제기된다. 수치해석 모델의 선정을 위하여, 실제 화염의 소화경계와 각 모델에 해당하는 소화경계의 오차율을 이용하여 검증을 하는 것을 우선하여 수치해석의 타당성을 높였다. Fig. 2는 화학반응모델 3개를 이용하여 SNG-C11/Air 혼합기의 실험적 소화경계와 비교하였다. 사용된 화학반응기구로서는 NO_x를 포함하고 53개의 화학종과 천연가스의 연소해석에 적합하다고 제안된 GRI

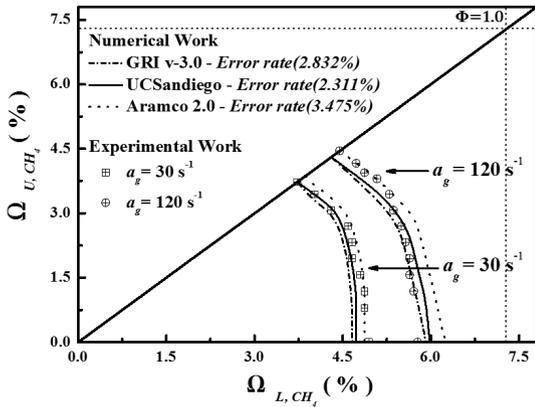


Fig. 2. Validation with experimental and numerical extinction boundary in $a_g=30, 120 \text{ s}^{-1}$ using various mechanism model

v-3.0¹²⁾과 493개의 화학종을 포함하고 C1-C4계열의 연료에 특화된 모델인 ARAMCO 2.0¹³⁾, UC San Diego의 연구팀에서 제안된 63개의 화학종과 300개의 반응식으로 이루어진 UC San Deigo Mech (UCSD)¹⁴⁾을 이용하였다. 비교적 낮은 신장률인 30 s^{-1} 을 이용하여 화학적 상호작용을 관찰하기에 충분한 상태의 소화경계선을 비교하고자 하였고, 약간의 신장률이 추가된 120 s^{-1} 을 통하여 신장률이 상호작용에 미치는 경우에서 경계선을 비교하고자 하였다. 신장률 30 s^{-1} 에서는 $\Omega_{U, CH_4} < 3.0\%$ 인 경우에는 UCSD 모델을 추종하였으며, 이 아래의 CH_4 물분율로 진행될수록 ARAMCO 2.0의 경향과 실험이 일치하였다. 120 s^{-1} 의 신장률에서는 $\Omega_{U, CH_4} > 3.0\%$ 일 시 ARAMCO 2.0이 아래의 조건일 때는 GRI v-3.0이 경향을 잘 만족시켰으나, 전체적인 오차율을 고려하였을 때 Fig. 2에 나오듯이 UCSD 모델에서 가장 적은 오차율을 가지며 실험경계 조건을 충분히 만족하는 것으로 판단하여 UCSD 모델을 이용하여 수치해석을 진행하였다.

3.2 SNG-C11 화염의 안정화 선도

본 연구의 변수인 Ω_{U, L, CH_4} 와 다양한 신장률을 이용하여 수치해석한 안정화 선도를 Fig. 3에 나타내었다. 수치해석은 UCSD 모델을 이용하였으며 총 6가지의 신장률을 이용하고, $\Omega_{U, CH_4}=0.07\%$ 의 간격으로 계산

된 화염의 최후 생존 지점을 통하여 소화경계구간을 나타내었다. 안정화 선도에는 희박-희박, 희박-과농 조건의 소화경계선을 표시하였으며, 다양한 조건의 대칭화염의 구조를 설명하기 위하여, 안정화 선도에 나타나 있지 않은 과농-과농 조건의 화염구조는 3.3절에서 설명한다. 희박연소의 비교적 낮은 신장률인 30 s^{-1} 에서 화염경계 조건은 선형적인 소화경계선을 형성하는 것이 아닌, 낮은 Ω_{U, CH_4} 의 조건일수록 수직에 가까운 경계선을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 생존이 불가능한 물분율에서 화염이 생존하는 현상은 양 화염 간의 활성기 공유를 통하여 약한 화염의 생존영역을 증가시키는 것으로 확인되었다^{15,16)}. 이는 Chung 등¹⁷⁾, Sim과 Lee¹⁸⁾의 보고에서도 같은 현상을 가지며, 상호작용이 안정화 선도의 기울기를 결정하는 중요한 인자임을 다시 한 번 확인할 수 있는 결과이다. 일반적으로 희박 조건일 때의 CH_4 , H_2 연료는 단일 Le 보다 작은 수를 가지며, 화염거동은 Le 의 정의에서 분자 항인 α (thermal diffusivity)보다 분모 항인 D_i (mass diffusivity)에 지배적인 경향의 특성을 보이게 된다. 연소시 화염대로 향하는 미연혼합기 중 반응물들의 높은 질량확산속도 향들의 영향으로 활성기들의 상호작용률을 증가시킨다. 하지만 이러한 상호작용 또한 높은 신장률에서는 완만한 기울기를 가진 소화경계를 형성하며, 이는 신장률이 가연 한계지역을 물리적인 영향뿐만 아니라 화염내부 반응에도 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 과농한 CH_4 의 Le 는 단일 수보다 크게 되어 D_i 의 영향보다 α 의 영향에 지배되므로, Law¹⁹⁾에 따르면 단일 수보다 큰 Le 의 경우 신장률의 증가는 단열 화염 온도를 감소시키게 되어 소화거동에 직접적인 영향을 미친다고 보고되고 있다. 따라서 신장률이 증가할수록 생존에 더 많은 Ω_{U, L, CH_4} 를 요구하게 되는데 신장률이 300 s^{-1} 이상의 조건에서는 희박 상태의 Ω_{U, CH_4} 일 때 당량비가 1.0인 $\Omega_{U, CH_4}=7.259\%$ 를 넘어서 존재하며, 희박 상태를 넘어선 과농 상태의 Ω_{U, CH_4} 의 안정화 선도에서는 희박 상태의 안정화 선도와 대칭적 현상이 일어날 것이라 판단된다¹⁵⁻¹⁷⁾. 신장률 784 s^{-1} 인 경우의 안정화 역역은 한 지점인 점 하나로, 당량

비가 1.0인 지점 약간 아래쪽에 형성이 되었는데, 높은 신장률이 $Le < 1$ 인 경우 불완전한 반응물들의 나머지 반응에 긍정적 영향을 미쳐 약간 희박한 지점으로 내려온 것으로 판단된다.

안정화 선도를 통하여 희박지역의 SNG는 $Le < 1$ 의 경향을 나타내었으며, 과농지역으로 갈수록 $Le > 1$ 의 특성을 보이고 있는 것으로 알 수 있다. Bouvet 등²⁰⁾은 층류 연소속도(laminar burning velocity)와 기연 마크스 타인 길이(burned markstein length)를 실험적과 수치적 방법을 통하여 H₂를 포함한 알켄족(CH₄, C₃H₈, and C₈H₈) 연료의 Le 는 몰분율 접근법(volume based approach, Le_v)의 적합성을 제안하였다. 다중 연료로 구성된 SNG-C11의 대부분은 알켄족 연료들을 포함하고 있고, 안정화 선도를 해석해 보았을 때, 유

효 Le 는 CH₄와 H₂의 경향을 따르는 것을 확인하였다. SNG-C11 연료의 Le 는 $\Omega_{U, L, CH_4} = 4.189-11.015\%$ 범위의 몰 분율에 $Le_v = 0.656-1.626$ 까지 0.964의 기울기를 가지며 선형적인 경향을 나타냈다. 안정화 선도를 통한 소화경계의 경향을 관찰하였을 때, 희박 조건의 SNG-C11의 화염의 거동은 Le_v 로 해석이 가능할 것이라는 판단이 가능하다.

3.3 대칭화염의 소화거동

3.3.1 소화거동시 화염의 위치

앞서 보여준 SNG-C11의 Le_v 를 통하여 화염의 희박과 과농 조건의 화염의 거동을 설명할 수 있게 된다. SNG-C11의 화염은 희박 조건일 때 미연혼합기가 높은 질량 확산도의 영향으로 반응대 너머로 빠르게 유입되고, 활성기의 공유를 통하여 화염이 생존할 수 없는, 한계를 넘어 새로운 소화한계를 형성할 수 있는 조건을 만들어 준다. 반면 연료가 농후한 조건일 때는 열 확산도가 지배적인 혼합기의 특성으로 인하여 신장률이 소화거동에 직접적으로 영향을 가한다. Le_v 를 통한 이러한 화염거동에 대한 해석은 대향류 버너를 통하여 실험적으로 조사한 실제 화염위치를 통하여 설명이 가능하다. Fig. 4는 희박 조건, 과농 조건에서 대칭화염의 소염거동을 실험 및 수치 해석으로 나타낸 그림이다. 좌측 직접 화염사진의 취득법과 실제 화염의 위치 설정

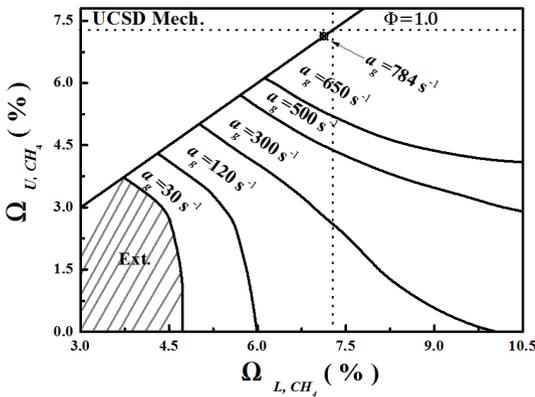


Fig. 3. Stability map for SNG-C11 in Ω_{U, CH_4} lean part

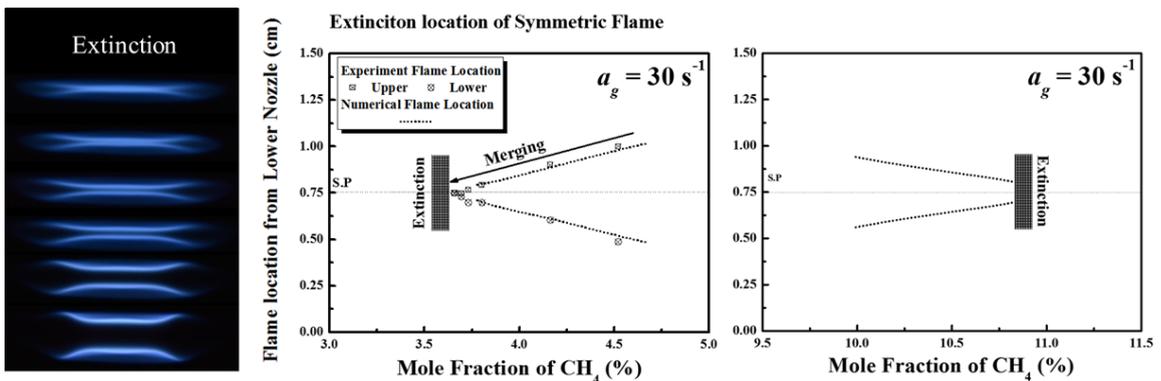


Fig. 4. SNG-C11 flame extinction behavior with lean symmetric case, rich symmetric case in $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$

은 2.1절에서 상세하게 설명하였다. 이 경우 수치해석에서 화염의 위치는 최대 열 방출 지점을 화염대로 설정하였으며, Fig. 4의 실험적 화염의 위치와 비교하였을 때 만족스러운 경향을 모사하고 있음을 볼 수 있다. 화염의 소화거동은 희박 조건인 경우 Ω_{U, L, CH_4} 의 감소를 통하여, 과농 조건인 경우에는 Ω_{U, L, CH_4} 의 증가를 통하여 관찰할 수가 있는데, 소화점에 가까울수록 층류 연소속도(laminar burning velocity)의 감소로 인하여 노즐 출구로부터 멀어져 화염 간의 거리가 좁아지는 것을 알 수 있다. 희박 조건의 소화거동을 나타낸 직접사진의 화염에서도 관찰이 가능하듯이 소화 직전의 화염에서는 두 개 화염 병합되어 하나의 화염을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 희박 조건 소화지점에서 실험적 해석과 수치해석시 소화지점의 몰분율 Ω_{U, L, CH_4} 은 약 0.125% 사이의 차이를 보이고 있지만, 후에 수치해석을 통한 화염의 구조를 파악함으로써 희박, 과농 조건의 병합현상 차이를 충분히 설명할 수 있었다. 희박, 과농 대칭 조건의 소화 직전 시 거리를 비교해 보면, 그래프에서 볼 수 있듯이 희박 조건에서 최대 열 방출 지점은 과농 조건보다 정체점을 기준으로 매우 좁은 위치에서 발생하는 것으로 나타났다. 그러나 화염 간의 거리 차이만으로 병합화염을 설명하고, 화염대 내 상호작용의 유무를 판단하기에는 다소 부족하여 추가적인 분석이 요구된다. 소화지점의 화염구조에서 상호작용에 대한 영향을 설명하기 위해서는 세부적인 수치해석을 통하여 주요 화학종(major species), 핵

심 활성기(key radicals)들의 몰분율 및 생성률, 생성 반응 경로 등을 파악할 필요가 있다.

3.3.2 신장률과 CH₄ 몰분율에 따른 소화거동

본 절에서는 대칭화염에서 후류상호작용에 의한 소화거동을 주요 변수인 신장률과 몰분율 Ω_{U, L, CH_4} 의 변화에 따른 영향을 관찰함으로써 대칭화염의 소화체계(extinction system)를 이해하고, 그 인자를 규명하고자 한다. OH 활성기의 생성률은 전체 반응률(overall reaction rate)을 대표하는 소위 척도반응활성기로 가정되므로²¹⁾, 먼저 신장률에 따른 OH 활성기의 생성률을 살펴보았다. Fig. 5에서는 저 신장률인 26, 28, 30 s⁻¹의 미세한 증가를 통하여 소화상태의 지점으로 유도하였을 때, 희박 대칭 조건과 과농 대칭 조건의 소화지점에 대한 OH 활성기들의 생성률을 보여주고 있다. 그래프에서 보는 바와 같이, 희박 대칭 조건인 경우 OH 활성기들은 과농 대칭 조건의 화염보다 높은 생성률이 형성되고 있음을 알 수 있다. 또한 가장 큰 생성 반응을 보인 후 소화하였고, 생성위치도 과농 대칭 조건보다 정체점에 가까워지는 것으로 나타났다. 반면 과농 조건의 OH 활성기 생성은 신장률의 증가에 따라 증가하는 경향이 아닌 거꾸로 감소하는 경향을 나타내었으며, 따라서 과농 조건의 화염에서는 신장률의 영향이 전체 반응에 부정적인 영향을 미치며, 소화체계의 직접적인 인자가 된다는 것을 보여 준다¹⁹⁾. 이러한 영향은 Fig. 6에서도 확인할 수 있다, Fig. 6

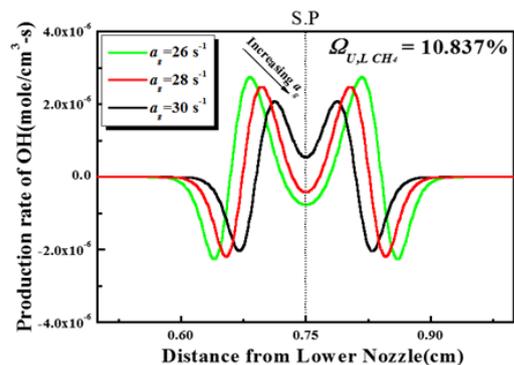
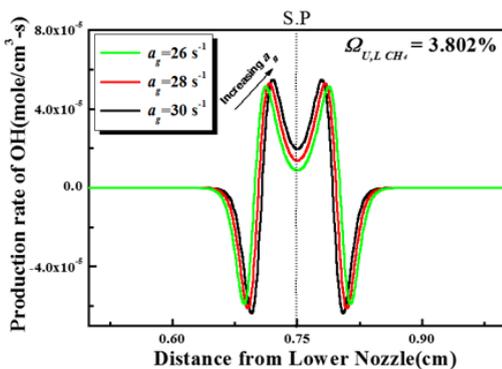


Fig. 5. Extinction behavior with increase strain rate

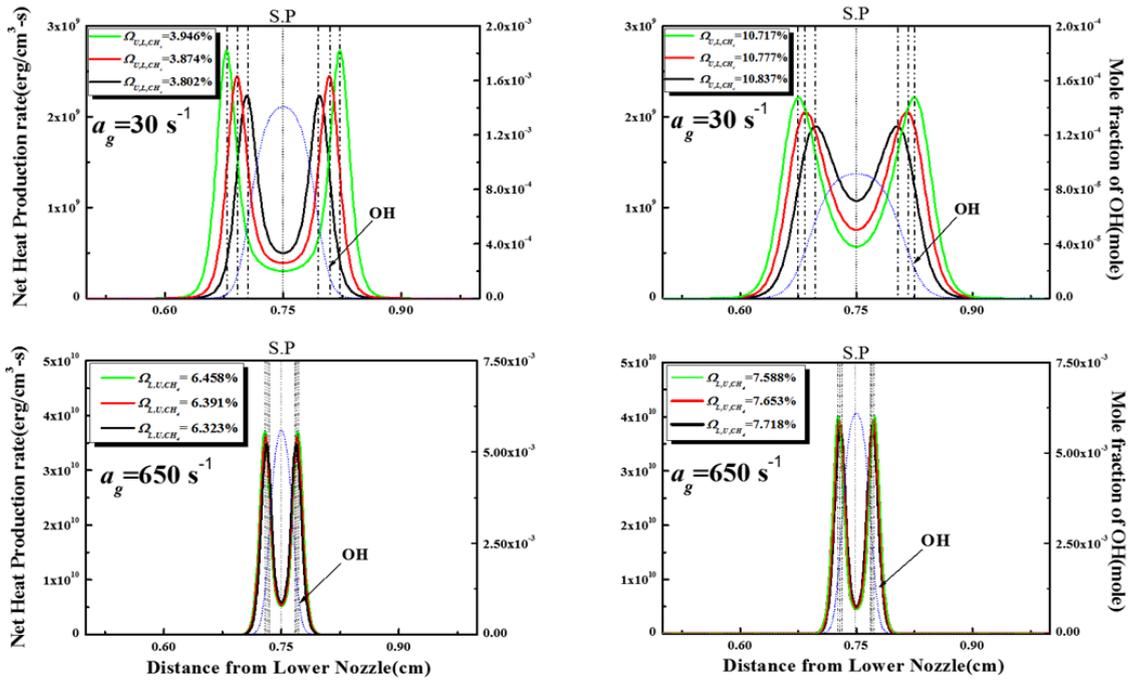


Fig. 6. Heat production of extinction point (upper line: lean-lean - $a_g=30 \text{ s}^{-1}$, rich-rich - $a_g=30 \text{ s}^{-1}$ / lower line: lean-lean - $a_g=650 \text{ s}^{-1}$, rich-rich - $a_g=650 \text{ s}^{-1}$)

은 Ω_{U, L, CH_4} 의 감소함에 따른 희박 대칭 조건, 과농 대칭 조건의 소화거동을 신장률 30, 650 s^{-1} 에서 나타냈으며, 화염대의 위치를 의미하는 열 발생률과 소화지점의 OH 활성기들의 몰분율을 보여준다. 화염의 정확한 위치는 그림의 Dash Dot 선으로 표시를 하였다. 신장률 30 s^{-1} 의 희박 및 과농 대칭조건을 비교할 시, 같은 신장률임에도 불구하고, 희박 조건의 열 생성률, 즉 열 방출률(heat release rate)은 더 높은 값을 가지며, 화염의 강도를 나타내는 OH 활성기의 몰분율 또한 보다 높은 값과 정체점을 기준으로 가까운 위치에 형성되었다. Fig. 5와 Fig. 6을 통한 유추에서, 희박 대칭 조건의 소화거동의 많은 OH 활성기는 추가적인 OH 생성 반응을 통하여 만들어졌으며, 증가된 전체 반응률은 낮은 신장률, 희박 대칭 조건의 소화경계에서 나타나는 특징이라고 생각할 수 있다. 반면, 신장률 650 s^{-1} 인 조건에서 희박, 과농 대칭 조건은 낮은 신장률의 경향과 달랐다. 과농 대칭 조건의 OH 활성기 몰분율이 많

았으며, 열 생성률 또한 높은 값을 나타내고 있었다. 이는 강한 신장률의 화염에서는 화염 간의 간격이 희박, 과농 대칭 조건 모두 매우 좁지만, 과도한 스트레치를 가진 조건 아래, 병합과정의 주요한 반응을 수행하는 데에 있어서 거친 조건을 가지기 때문이다^{7,19}). 낮은 신장률에서 부족한 반응물을 가진 희박 조건 내에 더 많은 열 방출과 OH 활성기의 존재를 현상으로 확인을 하였지만, 병합현상(merging phenomenon) 내에서 새로운 반응들을 만들어 내는 것을 규명하기에는 아직 불분명하기에 척도반응식들의 해석을 통하여 내부의 상세한 반응들을 관찰해야 한다.

3.4 화염의 구조 및 반응경로 해석

3.4.1 소화지점내 주요 화학종과 핵심 활성기

대표적인 변수를 통한 화염의 소화거동에 대하여 살펴보았다. 신장률 30 s^{-1} 에서는 신장률과 Ω_{U, L, CH_4}

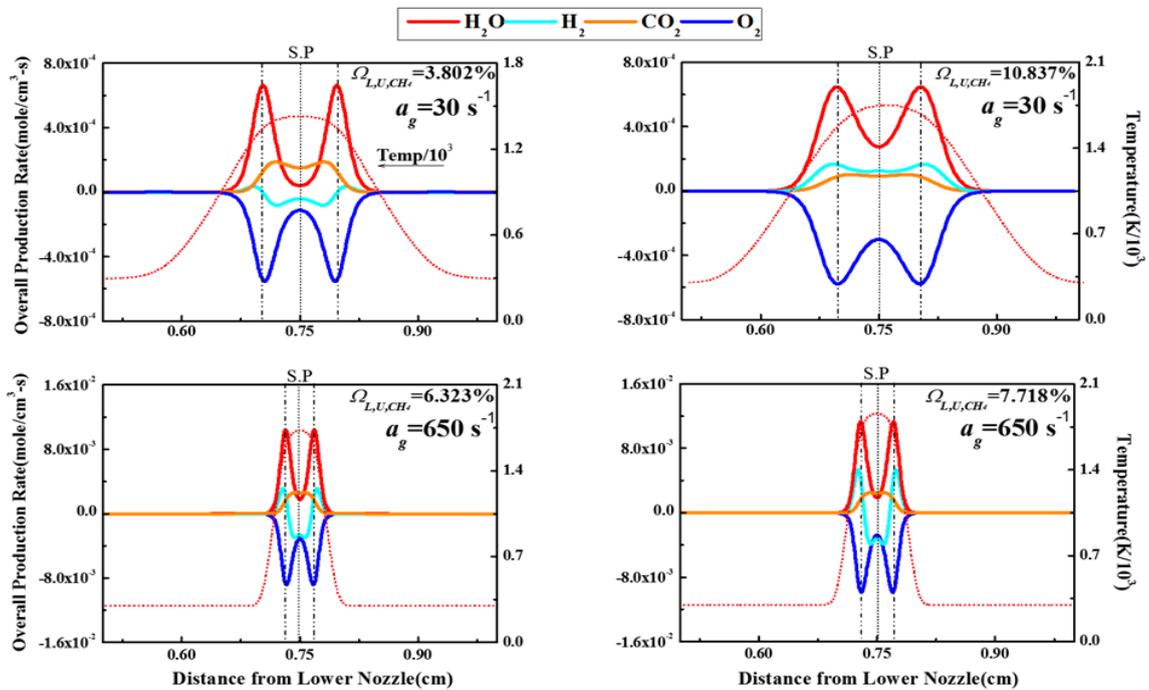


Fig. 7. Overall production rate for major species (upper line: lean-lean - a_g=30 s⁻¹, rich-rich - a_g=30 s⁻¹ / lower line: lean-lean - a_g=650 s⁻¹, rich-rich - a_g=650 s⁻¹)

의 변화를 통하여 희박 대칭 조건시 화염내의 상호작용을 의미하는 현상을 관찰할 수 있었고, 신장률 650 s⁻¹에서 높은 신장률에 의한 화염구조의 차이점을 설명하였다. 하지만 이러한 현상만으로 병합화염의 주요 형성 메커니즘을 설명하기에는 부족하기에, 소화지점 내의 주요 화학종(major species)과 핵심 활성기(key radicals)들의 생성률을 관찰할 필요성이 제기된다. Fig. 7과 Fig. 8은 a_g=30, 650 s⁻¹에서의 희박 대칭 조건, 과농 대칭 조건의 소화지점 화염의 주요 화학종, 핵심 활성기와 온도를 나타낸 그림이다. Fig. 7과 Fig. 8에서 온도는 K/10³으로 표현되었으며, 동일한 화학종은 통일된 색으로 나타내었다. 각 상단의 그래프들은 신장률 30 s⁻¹인 경우의 희박, 과농 대칭 조건의 소화점을 나타낸 것이며, 하단의 그래프는 신장률 650 s⁻¹의 조건하 소화점을 나타냈다. Fig. 7의 주요 화학종에서 온도의 경향은 H₂O의 생성을 기준으로 완곡한 형태의 분포를 나타내고 있으며, 또한 H₂O의 최대 생성지점이 화염대의 위치와 동일한 것

을 알 수 있다. 이는 H₂O의 생성이 화염의 열 방출(heat release rate)을 만들어내는 발열반응식 내 주요한 화학종이며, 이는 수많은 연구들을 통하여 검증되었다^{19,22}. 화염대가 위치하는 곳에서 CH₄와 O₂의 최대 감소율이 나타났으며, 화염대의 이전부터 CH₄의 저온산화반응단계인 CH₄ > CH₃ > CH₂O > HCO > H₂ 반응을 통하여 연소반응을 시작하며, 화염대 직전에서 H₂가 증가 반응을 관찰할 수 있었다. 비교적 저 신장률인 30 s⁻¹과 다른 조건들 중 화염대 직전의 H₂ 소비율에서 확인한 다른 차이점을 보이고 있다. 모든 조건에서 화염대 내로 진입한 H₂는 감소하는 경향을 나타내지만 신장률 30 s⁻¹의 과농 대칭 조건의 정체점에서 새로운 H₂를 지속적으로 생성하는 것을 관찰할 수 있었고, 추가적으로 소모되지 않는 않았다. 반면 다른 조건에서는 정체점에서 모두 음의 값을 보이고 있었다. 여기서 소모된 H₂의 위치에서 동일하게 생성경향을 나타내는 H+O₂ ⇌ HO₂+M(R3)은 상호작용의 존재를 알

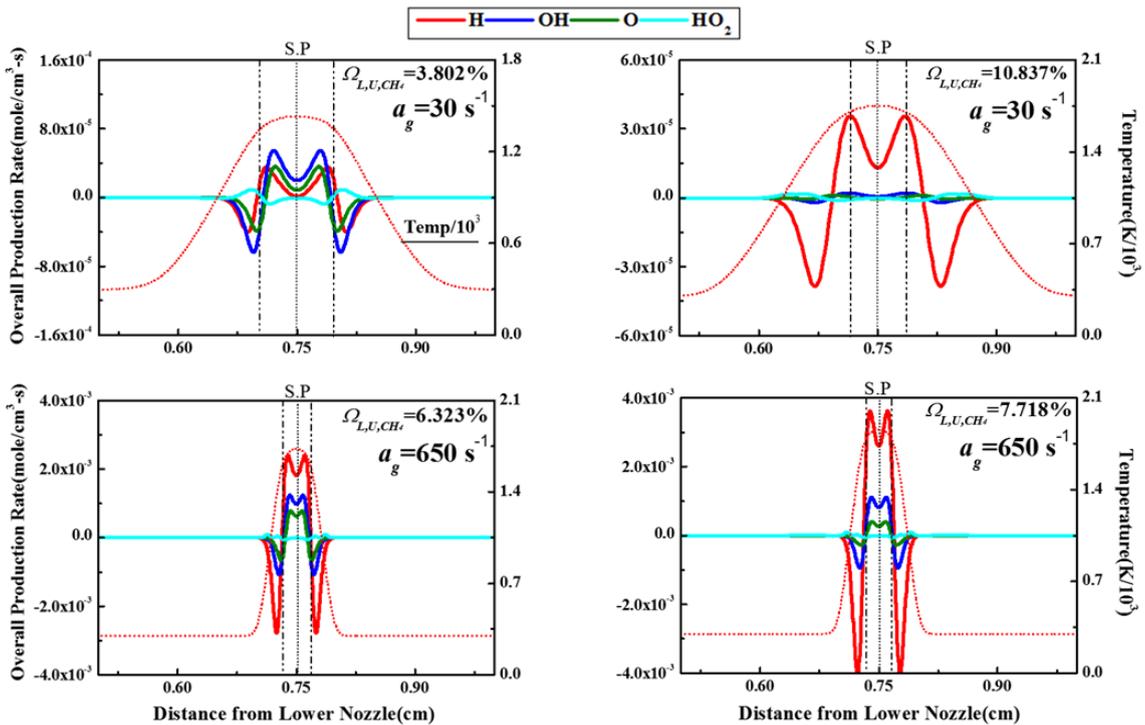


Fig. 8. Overall production rate for key radicals (upper line: lean-lean - $a_g=30\text{ s}^{-1}$, rich-rich - $a_g=30\text{ s}^{-1}$ / lower line: lean-lean - $a_g=650\text{ s}^{-1}$, rich-rich - $a_g=650\text{ s}^{-1}$)

수 있는 반응식으로 정의가 가능하다. 뒤에서 상세하게 기술되는 Fig. 9에서 H_2 의 소모는 (R3)의 반응물에 의존적인 영향을 받는다는 것을 관찰할 수 있다. HO_2 는 대개 H_2/O_2 연소에서 폭발 한계 거동시 제안되는 활성기로, OH 활성기와 함께 점화 발달의 주요 화학종으로 분류된다²³. 또한 SNG-C11 연소의 생성물인 H_2 의 연소에서 H_2O 를 생성하는 과정의 주 활성기로 자반응(self reacting)을 통하여 O_2 를 생산하고, 화염의 조건에 따라 반응을 종결 및 전파하는 역할을 갖는 것으로 보고되었다^{23,24}. HO_2 는 전체적으로 낮은 생성률을 보이고 있으며, 과농 조건하 정체점 위치에서는 0에 가까운 생성률을 관찰할 수 있다. 하지만 신장률 30, 650 s^{-1} 에서는 화염대 후 감소하였다가 정체점에서 약간 증가하는 경향을 가지는데, 이 현상의 원인은 새로운 연소 반응을 의미하며, Fig. 9의 반응식을 통하여 해석할 수 있다.

Fig. 7에서 나타나듯이 아주 약간의 H_2 의 감소율을

통하여 정체점에서 새로운 연소의 발생을 관찰할 수 있지만, 화학반응식을 관찰을 통한 현상 규명을 해야 한다. 해당 반응식에 대한 선정은 H_2 의 감소의 원인을 파악하기 위하여, H_2/Air 연소시 주요한 화학반응식을 선정하여 해석에 이용하였다¹⁹. 신장률이 650 s^{-1} 그리고 과농인 경우에도 정체점에서 H_2 의 소모율을 관찰할 수 있는데, 강한 신장률의 경우에는 희박과 과농의 차이 없이 매우 가까운 화염 간의 연소로 약간의 상호작용의 반응식인 $\text{H}+\text{O}_2+\text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2+\text{M}$ (R3)가 존재한다고 판단할 수 있다. 화염대의 위치에서 H_2O , O_2 각각 최대 생성률과 최대 감소율을 확인할 수 있었으며, Fig. 8을 통해서 그 위치에서 H 활성기의 생성률이 0이 되는 지점을 통과, 바로 다음 OH 활성기의 생성을 관찰할 수 있다. 하지만 H 활성기를 통하여 화염의 강도를 설명할 수는 없다. Fig. 8은 앞서 설명한 각 4가지 조건에서의 핵심 활성기(key radical)의 생성률을 나타내고 있다.

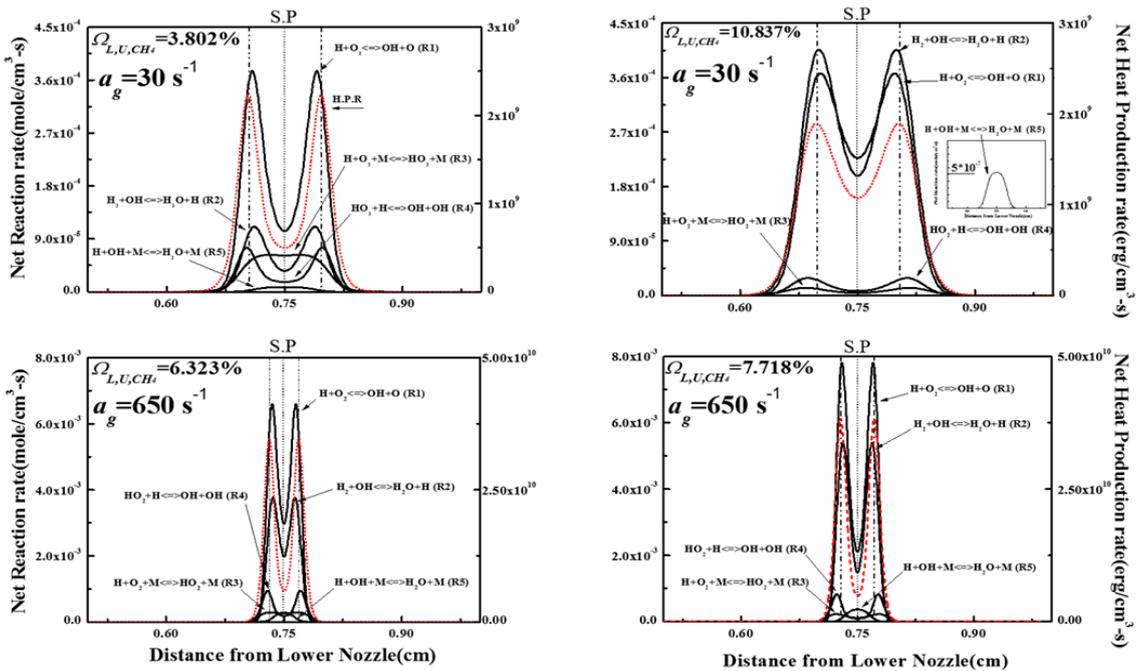


Fig. 9. Net reaction rate of key chemical reaction paths (upper line: lean-lean - $a_g=30 \text{ s}^{-1}$, rich-rich - $a_g=30 \text{ s}^{-1}$ / lower line: lean-lean - $a_g=650 \text{ s}^{-1}$, rich-rich - $a_g=650 \text{ s}^{-1}$)

상호작용이 거의 없다고 판단이 가능한 신장률 30 s^{-1} 의 과농 대칭 조건에서는 전체 반응의 척도 인자인 OH 활성기의 전체적인 생성률이 낮은 수치를 보여주고 있고, 조건별 비교시 소화점의 물분율이 높은 조건을 따라 증가하므로, Ω_{L,U,CH_i} 에 의존적인 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 650 s^{-1} 의 신장률에서는 과농 조건임에도 불구하고 희박 조건보다 약간 못 미치는 OH 활성기 생성률을 가지고 있는데, Fig. 4에서 나타나듯이 강한 신장률의 영향으로 매우 좁은 화염 간의 거리를 가지고 있으며, 낮은 신장률이었다면 반응하지 않을 불완전반응 활성기 (incomplete reactants)들이 정체점에서 반응을 이루는 것으로 사료된다.

3.4.2. 소화지점 내 화학반응경로

지금까지 주요 화학종과 핵심 활성기들의 생성률을 비교하여 관찰하였다. Fig. 7을 통하여 정체점에서의 새로운 연료가 되는 H_2 의 소모율을 발견하였고, HO_2 활성기의 생성률이 상호작용을 관찰하는 주

요한 활성기로 인용이 되었다. 하지만 앞서 언급하였듯이 화염구조의 주요 화학종들에 대한 관찰을 통하여 해당 위치의 병합현상의 정확한 소화체계를 이해하기에는 다소 부족하였다. Fig. 9는 각 4가지 조건 내 H_2/O_2 연소에서 주요한 화학반응식을 나타낸 그림이다. 신장률이 30 s^{-1} 인 경우에는 과농 대칭 화염에서 $\text{H}_2+\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}+\text{H}$ (R2)반응의 생성이 가장 높은 수치를 보여주고 있으며, 다른 3가지 조건의 그래프에서는 $\text{H}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH}+\text{O}$ (R1)반응이 지배적인 반응식으로 작용하고 있음을 볼 수 있다. 신장률이 650 s^{-1} 인 희박 및 과농 대칭지역의 (R1)반응은 Fig. 8의 H 활성기의 생성경향을 따라가는 구조를 가진다. 하지만 H 활성기의 생성률이 곧 (R1)반응을 지배하지 않는다는 것을 Fig. 8의 저 신장률의 희박 대칭 조건의 H 활성기를 통하여 알 수 있다. 해당 조건은 적은 H 활성기 생성을 가지고 있지만, Fig. 9의 같은 조건에서는 과농 조건보다 조금 낮은 (R1)의 반응률로 나타났다.

대칭화염의 후류 상호작용의 세부적 관찰을 위해

서는 (R3)의 반응에 조금 더 집중해야 할 필요성이 있다. Fig. 7의 희박 조건에서의 단일 수보다 작은 Le_v 의 영향으로 발생한 정체점에서의 H_2 와 O_2 의 소모율은 연쇄분기반응을 통하여 Fig. 9에서 HO_2 라는 점화 조건 나타내는 활성기의 생성을 (R3)반응으로 유도하였으며, 이는 병합된 화염의 구조에 새로운 연쇄 연소 반응이 존재한다는 것을 충분히 나타내고 있음을 알 수 있다. 신장률 $650 s^{-1}$ 의 대칭화염에서는 앞서 설명한 좁은 화염 간의 거리에서 활성기의 공유로 희박 및 과농 대칭 조건 모두 (R3)의 반응이 생기지만, 정체점에서 평지형상을 보이는 희박 대칭 조건과 달리 과농 대칭 조건에서는 해당 반응의 감소율을 보이는 것을 확인할 수 있으므로, 높은 신장률에서도 Le_v 의 영향을 배제할 수 없다는 것을 알 수 있다. 추후 비대칭 조건의 화염에서 발생하는 상호작용을 통한 소화 경계의 기율기 변화에 대해서 알아보고, 상호작용 내 H_2 의 선호확산이 미치는 영향에 대해 자세히 관찰하겠다.

4. 결론

대향류 버너에서 SNG-C11의 대칭화염의 구조를 관찰하였다. 대표적인 변수로는 노즐 간의 면적과 상하 노즐의 출구속도를 통하여 정의되는 신장률과, CH_4 와 전체 예혼합기를 물분율을 비로 나타낸 Ω_{U, L, CH_4} 를 사용하여 실험 및 수치해석을 진행하였다. 화염의 소화 경계를 나타낸 안정화 선도 및 화염 내 구조 및 화학적 작용을 관찰하여 대칭화염 간의 주요 화학종, 핵심 활성기와 반응식들을 통하여 상호작용을 관찰하였다.

1) SNG-C11의 화염의 거동은 상당 부분의 부피비를 차지하고 있는 CH_4 와 H_2 의 영향으로 Le_v 에 지배적이며 희박 조건과 과농 조건의 안정화 선도 경향에 차이를 보였다.

2) 화염 전체 반응식의 척도인 OH 활성기는 희박 대칭 조건에서 증가하는 신장률에 비례하는 경향을 나타내었으며, 과농 대칭 조건시 신장률에 반비례하는 경향을 보였다.

3) $a_g=30 s^{-1}$ 에서의 열 방출은 연료가 부족한 희박 조건에서 오히려 높은 수치를 가졌으며, 과농 조건에서는 열 방출뿐만이 아니라 OH 활성기의 물분율에서도 낮은 수치를 나타냈다. 반면 $a_g=650 s^{-1}$ 에서는 신장률에 의한 희박 대칭 조건의 긍정적인 영향은 보이지 않았으며, 열 방출률 또한 과농 조건에서 약간 더 높게 형성되었다.

4) 주요 화학종과 핵심 활성기의 생성률을 관찰하였다. $a_g=30 s^{-1}$ 의 희박 대칭 조건에서 전체적 경향과 다른 모습을 띄었으며, 정체점에서 H_2 의 소모를 시작으로 H_2 연료의 연쇄분기 반응이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

5) 앞서 나온 4가지 조건의 소화지점 상 화염구조의 화학반응식 관찰을 통하여 (R3)반응($H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$)이 H_2/O_2 연소의 점화 지표 활성기인 HO_2 를 생성하는 것을 확인하였으며, 병합 화염내의 활성기 공유의 존재를 검증하였다.

후 기

이 논문은 2018년 순천대학교 학술연구비로 연구되었다.

References

1. J. Sato, "Effect of Lewis Number on Extinction Behavior of Premixed Flames in a Stagnation Flow", Proc. Combust. Inst, Vol. 19, 1982, pp. 1541-1548.
2. C. K. Law, "lean Limit Phenomena", NASA Lewis Research Center Combust. Fundamentals Res, 1995, pp. 243-249.
3. S. H. Sohrab, Z. Y. Ye, and C. K. Law, "Theory of Interactive Combustion of Counterflow Premixed Flames", Combust. Sci. Tech, Vol. 45, No. 1-2, 2007, pp. 27-45.
4. J. W. Lee, Y. D. Yoo, and Y. S. Yun, "Research and Development&Commercial Deployment Status for Coal Gasification Technology - Mainly from GTC 2010", Journal of Energy Engineering, Vol. 20, 2011, pp. 123-142.
5. K. S. Sim and K. M. Lee, "A Study on Flame Extinction Behavior in Downstream Interaction between SNG/Air Premixed Flames", J. Korean Soc. Combust., Vol. 21, No. 4, 2016, pp. 48-60.
6. D. C. Kim and K. M. Lee, "Laminar Burning Velocity

- Measurement of SNG/Air Flames - A Comparison of Bunsen and Spherical Flame Method -", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 27, No. 6, 2016, pp. 737-746.
7. J. Park, O. B. Kwon, E. J. Lee, J. H. Yun, and S. I. Keel, "A Study on Chemical Effects Through Preferential Diffusion of H₂ and H in CH₄-H₂ Counterflow Diffusion Flames", *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B*, Vol. 31, No. 12, 2007, pp. 1009-1016.
 8. R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans, and G. Dixon-Lewis, "A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flame", *Proc Combust Inst*, Vol. 22, 1988, pp. 1479-94.
 9. A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, and F. M. Rupley, "A Fortran program for computing opposed-flow diffusion flames", Sandia National Laboratories Report, 1997, SAND 96-8243.
 10. T. H. Kim, J. Park, O. Fujita, O. B. Kwon, and J. H. Park, "Downstream interaction between stretched premixed syngas-air flames", *Fuel*, Vol. 104, 2013, pp. 739-748.
 11. Y. Ju, H. Guo, K. Maruta, and F. Liu, "On the Extinction limit and Flammability limit Premixed Flames", *Fluid Mech*, Vol. 342, 1997, pp. 315-334.
 12. G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr, V. V. Lissianski, and Z. Qin, "GRI-Mech", http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
 13. C. W. Zhou, Y. Li, E. O'Connor, K. P. Somers, S. Thion, C. Keesee, O. Mathieu, E. L. Petersen, T. A. DeVerter, M. A. Oehlschlaeger, G. Kukkadapu, C. J. Sung, M. Alrefae, F. Khalid, A. Farooq, P. Dirrenberger, P. A. Glaude, F. Battin-LecLerc, J. Santner, Y. Ju, T. Held, F. M. Haas, F. L. Dryer, and H. J. Curran, "A Comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation", *Combust Flame*, Vol. 167, 2016, pp. 353-379.
 14. "Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications", *Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research)*, University of California at San Diego, <http://combustion.ucsd.edu/>, 2014.
 15. J. S. Kim, J. Park, D. S. Bae, T. M. Vu, J. S. Ha, and T. K. Kim, "A study on methane-air premixed flames interacting with syngas-air premixed flames", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 1390-1400.
 16. J. S. Ha, C. W. Moon, J. Park, J. S. Kim, J. H. Yun, and S. I. Keel, "A Study on flame interaction between methane-air and nitrogen-diluted hydrogen-air premixed flames", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 6992-7001.
 17. S. H. Chung, J. S. Kim, and C. K. Law, "Extinction of Interacting Premixed Flames : Theory and Experimental Comparisons", *Twenty-First Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1986, pp. 1845-1851.
 18. K. S. Sim and K. M. Lee, "Downstream Interaction between SNG/Air Premixed Flames", *Fuel*, Vol. 210, 2017, pp. 545-556.
 19. C. K. Law, "Combustion Physics", Cambridge University Press, UK, 2010, pp. 398-472.
 20. N. Bouvet, F. Halter, C. Chauveau, and Y. Yoon, "On the effective Lewis number formulations for Lean hydrogen/hydrocarbon/air mixtures", *Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2018, pp. 5949-5960.
 21. W. E. Wilson Jr and R. M. Fristrom, "Radical in Flames", *APL Technical Digest*, 1963, pp. 2-7.
 22. Y. J. Kim, T. H. Kim, J. Park, O. B. Kwon, S. I. Keel, and J. H. Yun, "Preferential diffusion effects in downstream interactions between premixed H₂-air and CO-air flames", *Fuel*, Vol. 116, 2014, pp. 550-559.
 23. M. Blocquet, C. Schoemaeker, D. Amedro, O. Herbiner, F. B. LecLerc, and C. Fittschen, "Quantification of OH and HO₂ radicals during the low-temperature oxidation of hydrocarbons by Fluorescence Assay by Gas Expansion technique", *PNAS*, Vol. 110, No. 50, 2013, pp. 20014-20017.
 24. C. K. Westbrook and F. L. Dryer, "Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 10, 1984, pp. 1-57.