

농후 연소 추진제의 Soot 생성 특성에 관한 연구

유정민 · 이창진*

Study of Soot Formation in Fuel Rich Combustion

Jungmin Yu · Changjin Lee*

ABSTRACT

Kerosene and diesel are compounded fuels with various types of hydrocarbon elements and difficult to model the chemical kinetics. This study focuses on the prediction of the non-equilibrium reaction of fuel-rich combustion with detailed kinetics developed by Dagaut using PSR(perfectly stirred reactor) assumption. In Dagaut's surrogate model for kerosene and diesel, chemical kinetics consists of 2352 reaction steps with 298 chemical species. Also, Frenklach's soot model was implemented along with detailed kinetics to calculate the gas properties of fuel rich combustion efflux.

초 록

케로신과 디젤은 단일 구성물이 아닌 여러 가지 탄화수소 연료로 이루어진 혼합연료이며 화학반응 메커니즘에 대한 모델링이 매우 어려운 실정이다. 본 연구에서는 Dagaut가 개발한 298 화학종, 2352 화학반응 단계를 이용하였으며 완전혼합반응기 연소모델을 적용하여 농후 연소 비평형 화학 반응을 계산하였다. 또한 Frenklach의 soot 모델을 적용하여 soot 생성 연구를 수행하였으며 Dagaut의 화학 반응 모델에 Appel이 제안한 화학 반응 단계를 추가하여 케로신과 디젤 연료에 대한 soot 모사를 가능하게 하였으며 수정된 모델은 간단한 soot 반응 메커니즘을 사용하였음에도 불구하고 soot 생성 예측이 가능하였다.

Key Words: Fuel-rich(연료 농후), Kerosene(케로신), Diesel(디젤) Non-equilibrium(비평형반응), Soot(검댕), Gas Properties(가스 물성치)

1. 서 론

열적 제한을 갖는 연소기의 경우 연소 온도를

일정하게 유지하기 위하여 농후 또는 희박 연소를 하게 되며 농후 연소의 경우 비평형 화학 반응이 주를 이루게 된다. 액체 로켓의 연료로 주로 사용되는 케로신은 여러 가지 탄화수소 계열의 혼합물로서 연소를 예측하는 것은 매우 어려운 일이다. 또한 비평형 화학 반응에 의한 불완

* 건국대학교 항공우주정보시스템공학과
연락처자, E-mail: cjlee@konkuk.ac.kr

전 연소 생성물인 soot의 발생은 연소기의 성능을 감소시키기도 하며 환경오염의 원인이 되기도 한다. Soot의 생성 원인은 불완전 연소에 의한 탄화수소 생성물인 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)와 직접적인 연관이 있는 것으로 알려져 있으며 복잡한 soot 생성 매커니즘에 대한 연구는 다양한 연소기의 해석을 위한 매우 중요한 과제이다.

본 연구에서는 케로신과 디젤에 대해 Dagaut[1]가 제안한 상세 화학 반응 단계를 통해 단순화된 연소기 모델인 완전 혼합 반응기 모델[2]을 사용하여 연소 특성을 예측하였으며, soot 생성을 예측하기 위하여 Frenklach의 soot 모델과 Appel이 제안한 상세 화학 반응 단계를 사용하였다.[3-4]

2. 농후 연소에 의한 비평형 화학반응

농후 연소를 하게 되는 연소기에 있어서 연소 과정은 몇 단계를 거쳐 연소가 진행되게 된다. 인젝터를 통해 유입된 추진제의 증발과 혼합을 통해 연소가 일어나게 되며 인젝터 근처에서는 당량비가 1에 가까운 반응이 발생하며 이를 통해 연소에 참여하지 않은 연료는 열분해의 과정을 거쳐 중간화합종으로 진행하게 된다. 불완전 연소로 인한 연소 생성물들은 그대로 출구로 빠져나가게 되며 이러한 비평형 화학 반응을 직접적으로 해석하는 것은 상당한 시간과 비용이 소모되는 어려운 과제이다.

본 연구에서는 단순화된 연소기 모델인 완전 혼합 반응기 모델을 사용하였으며 유동에 의한 연소 과정을 배제하고 오로지 화학 반응 단계에 의한 해석을 통해 연소 온도 및 가스 물성치들을 계산하였다. 완전 혼합 반응기는 추진제가 완전 혼합된 상태에서 순간적인 반응이 일어나는 단순화된 가상의 반응기이다. 완전 혼합 반응기는 공간적인 구배가 없기 때문에 유동의 흐름이 없이 단지 화학 반응 단계에 의해서 출구 온도 및 가스 물성치 등이 결정된다. 완전 혼합 반응기 모델 및 본 연구에서 적용하여 계산한 액적

증발 시간, 화학 반응 온도 등에 대한 계산 결과들은 참고문헌[7]에 자세히 설명되어 있다.

본 논문에서는 케로신과 디젤 연료의 상세 화학 반응 단계를 비교적 간단한 soot 모델의 추가를 통해 soot 예측이 가능하게 하기 위한 연구를 진행하였으며 이를 위한 상세 화학 반응 단계의 수정을 통해 계산하였다.

3. 케로신 및 디젤 모델 연료

3.1 Dagaut의 상세 화학 반응 모델

Dagaut는 복합 탄화수소 연료에 대하여 상세 화학반응 모델을 제시하여 그 타당성을 검증하였다.[1] 케로신은 n-decane(74%), n-propylbenzene(15%) 그리고 n-propylcyclohexane(11%)으로 구성되어 있는 모델 연료로 대체하였으며, 디젤의 경우는 n-hexadecane(36.5%), iso-octane(24.8%), n-propylcyclohexane(20.4%) 그리고 n-propylbenzene(18.3%)로 구성되어 있으며 총 298개 화학종과 2352개의 상세 반응단계로 구성되어 있다. Dagaut의 모델은 제한된 압력 및 온도 범위에서 검증되었으나 지금까지 제안된 케로신과 디젤의 상세화학 모델 중에서 매우 정확한 반응 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으므로 본 연구에서 사용하였다.

4. Soot 모델링

4.1 Frenklach의 soot 모델

Soot의 발생은 탄화수소 계열 연료의 불완전 연소에 의해 생성되며 이를 해석하기 위하여 많은 연구들이 있어왔다. 본 연구에서 완전 혼합 반응기에 적용하기 위한 soot 모델은 Frenklach가 제안한 방법을 사용하였다[3]. Frenklach는 soot 이전의 전구체를 PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)로 가정하였으며 최초의 soot의 발생은 두 개의 PAH가 충돌하여 하나의 이합체가 될 때 형성된다고 가정하였다. PAH의 성장과 고리화는 HACA(H-Abstraction-C₂H₂-

Addition) 과정의 반응을 통해 진행하게 된다.

한편, PAH의 성장은 linear lumping[3]의 방식이 사용되며 여기서의 방정식들은 아래의 식과 같이 농도 모멘트(concentration moments)와 크기 모멘트(size moments)로 나타낼 수 있다. 여기서 m_i^r 는 PAH의 질량을, N_i 는 같은 크기 입자의 수 밀도를 나타낸다.

$$M_r^{\text{PAH}} = \sum_{i=0}^{\infty} m_i^r N_i^{\text{PAH}} \quad (1)$$

$$\mu_r^{\text{PAH}} = \frac{M_r^{\text{PAH}}}{M_0^{\text{PAH}}} \quad (2)$$

Soot의 생성 과정은 발생(nucleation), 응집(coagulation), 표면 성장(surface growth), 그리고 산화(oxidation)의 4단계의 과정을 거치게 되며 앞의 3단계는 아래의 특성방정식(specific equation)에서 각각 R, G, W로 나타나며 soot의 산화에는 O_2 와 OH 가 관여하게 된다.[3]

$$\frac{dM_0^{\text{soot}}}{dt} = R_0 - G_0 \quad (3)$$

$$\frac{dM_1^{\text{soot}}}{dt} = R_1 + W_1 \quad (4)$$

$$\frac{dM_2^{\text{soot}}}{dt} = R_2 + G_2 + W_2 \quad (5)$$

...

$$\frac{dM_r^{\text{soot}}}{dt} = R_r + G_r + W_r \quad (6)$$

5. 상세 화학 반응 단계의 수정

Dagaut의 모델에서는 soot 예측을 위한 초기 PAH의 생성물과 관련된 화학종 및 반응 단계가 고려되지 않았으므로 이를 위해 Appel이 제안한 101개의 화학종과 544개의 반응단계로 구성된 반응 모델을 추가하였다.[4] 모델의 수정에서 두 모델의 화학 반응 상수의 값들이 중복되는 부분이 있으며 같은 반응이라도 값의 차이가 나는 부분이 있게 된다. 이 부분에 대하여는 Dagaut

의 모델을 기본으로 하여 Dagaut 모델에 없는 PAH와 같은 화학종에 대한 내용을 Appel의 모델에서 사용하였다. Appel의 모델에서는 PAH의 단계가 A_1 (benzene, C_6H_6)부터 A_4 (pyrene, $C_{16}H_{10}$)까지 구성되어 있으며 아래의 Table 1은 모델을 수정하면서 추가된 화학종들이다.

Table 1. Additional species to modify the chemical kinetics

C, CH_2
n- C_4H_3 , i- C_4H_3 , n- C_4H_5 , i- C_4H_5
C_5H_2 , C_5H_3 , C_6H , C_6H_2 , C_6H_3 , 1- C_6H_4 , c- C_6H_4
n- C_6H_5 , i- C_6H_5
1- C_6H_6
n- C_6H_7 , i- C_6H_7 , c- C_6H_7
C_6H_8 , C_5H_6
C_5H_5O
A_1 , A_1^- , n- $A_1C_2H_2$, i- $A_1C_2H_2$, $A_1C_2H_3$, $A_1C_2H_3^*$, A_1C_2H , $A_1C_2H^*$, $A_1C_2H^-$, $A_1C_2H_2$, A_2 , A_2-1 , A_2-2 , naphthylene, A_2C_2HA , A_2C_2HB , $A_2C_2HA^*$, $A_2C_2HB^*$, $A_2C_2H_2$, $A_2C_2H_2$, A_3-1 , A_3-4 , A_3 , A_3C_2H , $A_3C_2H_2$, A_4 , P_2 , P_2^- , P_2-H , A_4^- , A_2R_5 , $A_2R_5^-$

수정된 반응 단계는 기본적으로 기존의 Dagaut 모델의 계산과 큰 차이가 없어야 하는 것을 전제로 하였으며 이를 토대로 soot 예측이 가능하여야 한다. 따라서 수정된 모델을 사용하여 Dagaut 논문의 디젤에 대한 계산을 하여 비교하였다. 아래의 Fig. 1은 디젤에 대한 계산 결과이며 여기에 Dagaut의 결과를 함께 나타내지 않았으나 결과는 거의 차이가 없는 것을 알 수 있다.[1] 또한 Fig. 2는 기존의 Dagaut 모델을 사용했을 경우와 수정된 모델을 사용했을 경우에 대하여 비평형 연소가 주로 발생하는 액체로켓 엔진 가스발생기의 계산을 통해 온도를 비교한 것이다. 실험 조건[5]과 계산 결과[7]는 참고 문헌에 자세히 있으며 Fig. 2의 O/F 비에 따른 온도 결과를 보면 모델 수정 전 후에 거의 차이가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 수정된 상세 화학 반응 단계는 Fig. 1과 2에서 알 수 있듯이 기존의 모델을 사용한 결과와 큰 차이가 없으면서도 soot 예측이 가능하기 때문에 케로신이나 디젤을 연료로 사용하는 농후 연소 비평형 화학

반응의 연소 예측 및 soot 예측을 위한 모델로 사용 가능할 것으로 예상된다.

6. 계산 결과

농후 연소 가스발생기[5]에 대한 계산 결과는 참고문헌을 통해 증명하였으며 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있었다.[8] 아래 Table 2에서 soot volume fraction 결과는 가스발생기의 실제 작동 범위인 O/F 비 0.3-0.4에서는 10^{-9} 의 차수를 갖는 매우 작은 양이 발생하는 것을 알 수 있으며 Fig. 3과 같이 O/F 비 0.6 에서 soot의 발생이 급격히 증가하여 0.9 부근에서 최대가 되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 케로신과 비슷한 연료 특성을 갖는 RP-1에 대한 참고문헌[6]의 결과에서도 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서 soot을 예측하기 위하여 수정된 상세 화학 반응 단계는 비록 케로신의 열분해 과정에서 발생하는 모든 중간 화학종으로부터의 soot 생성 단계를 고려하지 못하였지만 정성적으로 비슷한 경향성을 보여줄 수 있는 예측 도구가 될 수 있음을 보여주었다.

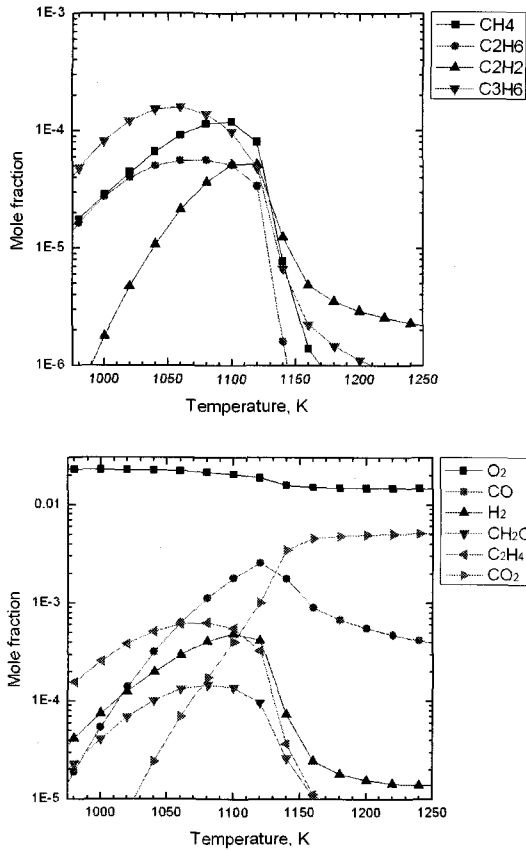


Fig. 1 Mole fraction of diesel calculated with modified model

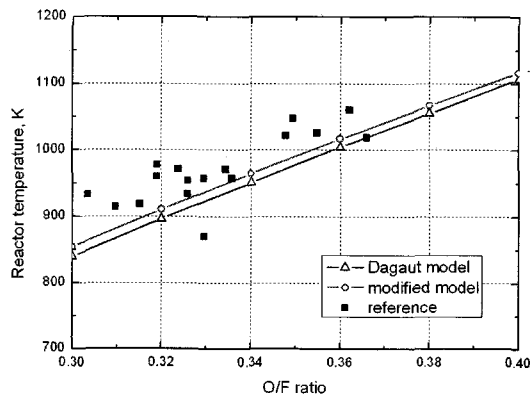


Fig. 2 Reactor temperatures calculated with original Dagaut's model and modified model

Table 2. Soot volume fraction at O/F ratio 0.3-0.4

O/F 비	0.30	0.32	0.34	0.36	0.38	0.40
Soot volume fraction (10^{-9})	3.50	3.62	3.77	3.89	4.04	4.16

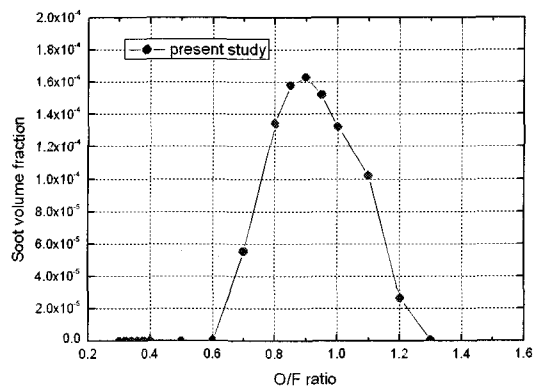


Fig. 3 Characteristics of soot volume fraction in fuel-rich Kerosene/LOX combustion

7. 결 론

본 연구에서는 케로신과 디젤 연료에 대하여 농후 연소를 통한 비평형 연소과정의 해석을 통해 불완전 연소 생성물인 soot의 생성을 예측하기 위한 연구를 수행하였다. 상세 화학 반응 단계는 Dagaut의 모델을 기본으로 하여 soot 생성 고려를 위한 Appel의 모델을 추가하여 수정하였다. 직접적으로 케로신의 중간 화학종으로부터의 PAH 생성을 고려하지 못하였음에도 불구하고 soot을 예측할 수 있었으며 또한 공간적인 구배가 없는 완전 혼합 반응기를 이용하고 오로지 상세 화학 반응 모델을 통한 화학 반응을 모사를 통해서도 온도 및 가스 물성치 등에 대한 예측이 충분히 가능하다는 것을 알 수 있었다.

또한, soot 예측 결과를 통해 soot의 발생은 O/F 비가 낮아짐에 따라 연료의 양이 많아짐에 따라 비례하여 증가하는 것이 아니라 특정 O/F 비 부근에서 특히 많이 발생한다는 것을 알 수 있으며 soot 생성과 관련된 메커니즘이 있을 것으로 판단할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Dagaut, P., "On the Kinetics of Hydrocarbons Oxidation from Natural Gas to Kerosene and Diesel Fuel." Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 4, pp. 2079-2094, 2002.
2. Glarborg, P., Kee, R. J., Grcar, J. F., Miller, J. A., "PSR: A FORTRAN Program for Modeling Well-Stirred Reactors", Sandia National Laboratories, SANDIA REPORT No 86-8209 (1990)
3. M. Frenklach, H. Wang, Soot Formation In Combustion, Mechanisms and Models, Bockhorn, H., Ed., Springer Series in Chemical Physics 59, Springer-Verlag, pp.165-192. 1994.
4. J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, "kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons." Combust. and Flame, Vol. 121, pp.122-136, 2000.
5. Lawver, B., R., "Testing of Fuel/Oxidizer-Rich, High-Pressure preburners." NASA CR-165609, NASA-Lewis Research Center, March 1982.
6. Nickerson, G., R., Johnson, C., W., "A Soot Prediction Model for the TDK Computer Program.", AIAA 92-3391, 28th Joint Propulsion Conf., July 6-8, 1992, Nashville, TN.
7. 유정민, 이창진, "농후 연소 가스발생기의 비평형 연소 화학반응 모델링", 한국항공우주학회지, Vol. 34, No. 7, pp. 89-96, 2006.