

CH₄/C₂HCl₃/Air 대항류 비예혼합 화염에서 스트레인율의 영향

이 기 용*

The Influence of Strain Rates on the CH₄/C₂HCl₃/Air Counterflow Nonpremixed Flames

Ki Yong Lee*

Key words : Non-premixed flame, Detailed chemical reaction mechanism, Sensitivity analysis, Strain rate

Abstract

Numerical simulations of counterflow non-premixed CH₄/C₂HCl₃/Air flames added 8%(by volume) C₂HCl₃ on the fuel side are conducted at atmospheric pressure using a detailed chemical reaction mechanism in order to understand the effect of strain rates. A detailed sensitivity analysis is also performed in order to assess the relative influence of each reaction on the flame established at a strain rate of 200s⁻¹. The structure of flames (i.e., temperature, velocity, and concentration of species) established at both a strain rate of 150s⁻¹ and 300s⁻¹ are investigated. As the strain rate increases, the "flame zone" is restricted to a narrower range and the position of maximum temperature is shifted to the fuel side. The concentrations of major species, H₂O, CO, H₂, HCl, Cl₂, and Cl are decreased with increased strain rate. The reaction involving chlorine, CH₄ + Cl → CH₃ + HCl, instead of the reaction, CH₄ + H → CH₃ + H₂ influences the consumption of methane. C₂HCl₃ + OH → CHCl₂ + CHOCl and HCl + OH → H₂O + Cl, are major reactions, through which OH radicals are consumed.

1. 서 론

염소원자를 포함한 탄화수소 화합물

* 안동대학교 기계공학부

(chlorinated hydrocarbons, CHCs)을 폐기할 때 연소시켜 폐기하는 방법이 최근에 상당히 주목을 받고 있다. 이러한 물질을 연소시켜 폐기하면 여러 가지 잇점이 있어 소각을 통해 처리하고 있는데¹⁾, 이때 법규로 파괴 및 제거효율이 99.99%에 도달할 것을 요구하고 있다. 소각로에서 이러한 물질의 연소과정 중 이상적인 연소조건에서 벗어나는 경우에는 소각로의

배출량 기준에서 벗어나 환경과 인체에 나쁜 영향을 주는 유해한 부산물이 생성되거나 불완전하게 연소된 원래의 물질 등이 그대로 방출된다.

소각과정 중 CHCs는 탄화수소의 연소를 방해하는 억제제(inhibitor) 역할²⁻⁴⁾을 하여 화염 내에서 공해물질(CO, 고분자 화합물, 매연 등) 및 소각로 내에서 유해물질(dibenzo-dioxins, dibenzo-furans 등)을 발생시키는 것으로 알려져 있다⁵⁻⁷⁾. 그러나 CHCs를 소각하면 주 부산물은 HCl이고 이 물질은 세정과정을 통해서 제거할 수 있다. 또한 CHCs에 존재하는 Cl원자는 다른 할로젠족 원소인 Br, I보다 탄화수소의 연소를 약하게 방해하므로, 소각하면 CHCs는 거의 파괴되고 높은 제거효율을 얻을 수 있다⁴⁾.

이상적인 연소조건에서 벗어나면 유체의 동적 요인에 기인해서 화염이 스트레치 되고, 이러한 변화는 소각로 내의 화염들을 국부적으로 소염시키거나 또는 재점화시킬 수 있다. 이 과정들은 전체 화염을 불안정하게 한다. 국부적으로 소염이 발생할 경우 소각로 내에서 유해물질이 방출되어 설계시 기대했던 파괴 및 제거 효율을 얻기가 어렵다.

예혼합 또는 비예혼합 조건에서 CHCs의 연소에 관한 연구들이 많이 수행되어 왔다. 특히 CHCs 중 Cl/H 비가 낮은 물질인 CH₃Cl의 연소에 대한 연구⁸⁻¹¹⁾는 활발히 진행되어 왔지만 Cl/H 비가 높은 물질인 C₂HCl₃(trichloroethylene, TCE)의 연소에 대한 연구는 저조하다.

Chang¹²⁾ 등은 예혼합 희박 조건에서 형성된 C₂HCl₃/O₂/Ar 평면화염에 대한 수치해석을 수행하였고, 그 수치해석 결과를 실험 결과와 비교하였다. 개발한 상세한 화학반응 메커니즘에서 염소원자는 TCE와 염소원자를 포함한 중간 생성물

의 분해에 있어서 중요한 레디칼임을 보여 주었다. Yang과 Kennedy¹³⁾는 CH₄/Air 대향류 화염에 연료측에 소량의 C₂HCl₃과 CH₃Cl을 첨가한 화염의 구조를 조사하였고, 또한 화염의 임계 스트레인을과 난류 조건에 적용하고 있는 임계 스칼라 분산율(critical scalar dissipation rate)의 관계도 조사했다. Wang¹⁴⁾ 등은 준 정상상태(quasi-steady)의 조건에서 TECA(tetrachloroethane)와 nonane이 혼합된 액체 연료의 증발과 연소에 대하여 수치해석을 수행하였다. Cl/H 비 변화에 따른 화염의 특징을 조사하였고, 원하지 않는 부산물을 생성시키지 않기 위해서는 이비가 1보다 작은 조건에서 CHCs 물질을 연소시킬 것을 요구하고 있다. 이¹⁵⁾는 CH₄/C₂HCl₃/Air 비예혼합 대향류 화염에 대한 상세한 화학 반응 메커니즘(detailed kinetic reaction mechanism)을 정립하였고, TCE의 첨가량에 따라 화염 구조의 변화도 조사하였다.

TCE는 향기로운 냄새를 갖는 무색의 액체이고 주로 용제(degreasing, dry cleaning, paints, lacquers, varnishes 등)로 사용된다. 이 물질은 Cl/H 비가 매우 높아서 자체로 연소되기 쉬운 물질이 아니기 때문에 연료로 탄화수소와 혼합해야 연소가 가능하다.

본 연구에서는 구조적으로 잘 알려진 CH₄/Air 비예혼합 화염에 TCE를 일정량 연료측에 첨가한 CH₄/C₂HCl₃/Air 비예혼합 대향류 화염의 구조를 조사하기 위해 수치해석을 수행했다. 스트레인의의 변화에 따른 CH₄/C₂HCl₃/Air 비예혼합 대향류 화염의 구조 변화를 얻기 위해 화염의 온도, 속도 및 안정된 화학종들의 농도 분포 등에 대한 변화를 조사하였다. 또한 이를 수행하기 위해 앞서 정립한 CH₄/C₂HCl₃/Air 비예혼합 대향류 화염의

상세한 화학 반응 메커니즘을 사용했고, 이에 대한 메탄과 OH 화학종에 대한 상대적 민감도 분석을 수행하였다.

2. 수치해법

CH₄/C₂HCl₃/Air 비예혼합 대향류 화염에 대한 수치 해석을 수행하기 위해 이미 개발된 수치해석 코드(RUN-1DL)^{16,17)}를 사용했다. 수치해석 코드는 1차원 층류 대향류 화염에 대한 구조를 해석하기 위해 개발되었고, 이 코드를 수행하기 위해서는 화학종들의 열역학적 물성치, 전달 물성치, 상세한 화학반응 메커니즘이 입력 데이터로서 요구된다. 입력 데이터에 대한 상세한 정보는 Ref 18에서 얻을 수 있고, 여기서는 간략하게 논의할 것이다. 주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종의 농도 분포가 급격히 변하므로 약 180 - 210 정도의 격자수를 사용하여 구간별 조밀한 결과들을 얻었다.

2.1 화학종의 열역학적 및 전달 물성치
사용한 화학종의 열역학적 물성치는 생성열(heat of formation), 엔트로피(entropy), 온도 변화에 따른 비열값을 계산하는데 사용되었고, 여러 참고문헌^{17,19)}을 통해 얻어졌다. 사용한 화학종의 전달 물성치는 점도계수(viscosity), 열전달 계수(thermal conductivity), 확산계수(diffusion coefficient)를 계산하는데 사용되며, C/H/O로 구성된 화학종 및 Cl을 포함한 일부 화학종들(COCl₂, COCl, HOCl, ClO, HCl, Cl₂ 및 Cl)의 전달 물성치는 여러 참고문헌^{17,19-21)}을 통해 얻어졌다. 그러나 앞서 언급한 화학종을 제외한 Cl을 포함한 화학종(C₂Cl₄, C₂Cl₃, C₂Cl₂, C₂HCl, CHOCl, CHCl₃, CHCl₂,

CCl₄, CCl₃, CCl₂, C₂HCl₂ 및 C₂HCl₃)들의 전달 물성치는 그와 같은 방법으로 얻을 수 없어서 Ref. 20에 있는 식들에 근거하여 계산을 통해 구했고, 그 결과를 Table 1에 나타냈다.

2.2 상세한 화학반응 메커니즘

(Detailed Kinetic Reaction Mechanism)

메탄 연소 및 C₂HCl₃ 연소를 포함한 다단계의 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였다. 이 반응 메커니즘은 메탄 연소를 위해 Mill와 Bowman²²⁾이 만든 화학반응 메커니즘과 C₂HCl₃ 연소를 위해 Chang과 Senkan²³⁾이 만든 화학반응 메커니즘을 근간으로 하고 Cl을 포함한 화학종의 화학반응 메커니즘들^{12,14,24,25)}로부터 필요한 기초 반응식(elementary reaction)들을 취하여 얻어진 화학반응 메커니즘으로 구성되었다. 이 화학 반응 메커니즘은 불활성 기체로서 N₂를 포함한 46개의 화학종과 445개의 순방향(forward) 및 역방향(backward) 기초반응식으로 구성되어 있다. 앞에서 언급한 여러 화학반응 메커니즘들에는 탄소원자를 3개 이상을 갖고 있는 화학종들이 존재하지만 이러한 화학종의 농도는 C1 또는 C₂를 포함한 화학종들의 농도와 비교하여 매우 낮기 때문에 본 화학반응 메커니즘에서는 이러한 화학종들을 제외시켰다.

언급된 상세한 화학반응 메커니즘을 사용하여 수행된 수치해석의 결과들(화염 온도, 속도 및 임계 스트레인율)은 Yang과 Kennedy¹³⁾가 수행한 실험 결과들과 비교되었다. 그 결과 사용한 반응 메커니즘으로 소량의 TCE를 메탄과 혼합해서 형성된 CH₄/C₂HCl₃/Air 대향류 비예혼합화염의 구조를 해석할 수 있음이 입증되었다. 따라서 이 메커니즘은 본 연구에서 수치해석을 수행하기 위해 사용

되었고, Ref. 18에 나타나 있다.

3. 결과 및 논의

3.1. 스트레인을 변화에 따른 화염 구조의 변화

$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{Air}$ 화염에서 스트레인의 영향을 조사하기 위해 메탄에 8%(체적비)TCE를 첨가하여 형성된 대향류 비예 혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 첨가한 TCE의 화학적 작용을 일정하게 유지한 채 (체적비를 8%로 고정) 유동장 변화의 한 요인인 스트레인에만 변화를 주어 이에 따른 화염의 구조 변화를 조사하였다. 여기서 언급한 스트레인은 산화제 측의 속도 기울기로 정의한다. Ref. 15에서 8%(체적비) TCE 화염의 계산된 임계 스트레인은 319s^{-1} 이다. 따라서 임계 스트레인에 가까운 화염 (300s^{-1}), 임계 스트레인보다 다소 낮은 화염 (200s^{-1}), 그리고 임계 스트레인보다 아주 낮은 스트레인을 갖는 화염 (150s^{-1})의 구조를 비교함으로써 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{Air}$ 화염에서의 스트레인의 역할을 조사하였다. 일반적으로 높은 스트레인에서 대향류 화염의 소멸(extinction)이 발생하는데 소멸이 발생하기 직전의 스트레인을 임계 스트레인으로 정의한다.

Fig. 1은 서로 다른 스트레인을 갖는 3가지의 8%(체적비) TCE 화염의 온도 분포를 나타낸다. 스트레인이 150s^{-1} , 200s^{-1} , 그리고 300s^{-1} 으로 증가함에 따라 화염의 최대 온도는 각각 1988K, 1950K, 그리고 1848K로 감소한다. 스트레인이 증가함에 따라 화염의 최대 온도의 위치는 연료 측으로 이동하고, 최대 온도로부터 연료 측의 온도분포는 거의 변함없으나 산화제 측의 온도 분포는 연료측

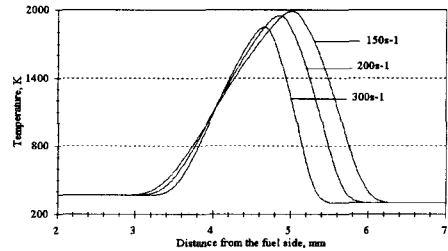


Fig. 1 Calculated temperature profiles for the $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{Air}$ flame (8% TCE by Vol.) established at various strain rates.

으로 이동한다. 따라서 두 측(연료측과 산화제측)의 온도 분포 사이를 화염의 두께로 가정하면, 그것은 스트레인의 증가에 반비례하여 점점 얇아진다. 스트레인이 임계점에 접근할수록 화염의 두께는 감소하고 화염을 형성하는 체적도 감소하며 이에 따라 화염으로부터 발생하는 총 발열량도 감소한다. 그러나 화염 두께의 감소에 따른 화염 표면적의 감소는 체적의 감소 보다도 매우 작아서 화염의 표면으로부터 열 손실율은 매우 작게 감소한다.

이 두 율의 크기 즉, 화염으로부터 발생하는 총 발열량이 크냐 또는 열 손실량이 크냐에 따라서 화염의 소멸 발생 여부가 결정된다.

Fig. 2는 앞에서 언급한 화염들의 속도 분포를 나타낸다. 산화제측과 연료측 출구에서 속도의 증가는 대향류 화염의 스트레인 증가를 가져온다. 산화제의 속도는 산화제측 출구로부터 산화제측의 예열부까지 스트레인에 따라 선형적으로 감소하다가 예열부 부근에서는 속도가 증가한다.

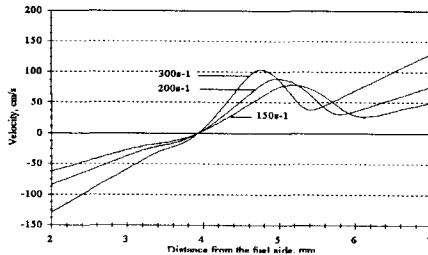


Fig. 2 Calculated velocity profiles for the CH₄/C₂HCl₃/Air flame (8% TCE by Vol.) established at various strain rates.

이러한 증가는 화염에 접근할수록 또는 화염 내에서 온도는 증가하고, 이에 반비례하여 밀도가 감소하는데 기인하고 있다. 스트레인율을 증가시킬 경우 화염 내에서의 속도는 증가하고 속도의 최대치 위치는 연료측으로 이동한다. 왜냐하면 화염 내에서의 속도는 화염의 온도가 감소함에 따라 감소되어야 하지만 이 온도 감소보다도 스트레인율의 증가가 화염내의 속도에 더 큰 요소로 작용하기 때문이다. 화염 내의 최대 속도 위치부터 정체점까지 살펴보면 속도는 온도의 변화에 관계없이 스트레인율에 비례한다. 화염 내에서 속도는 온도의 변화보다도 유동장의 변화에 더욱 민감하게 반응한다.

Fig. 3과 4는 스트레인율이 각각 150s⁻¹ 과 300s⁻¹인 8%(체적비) TCE 화염에서 중요한 화학종(CH₄, O₂, H₂O, CO₂, CO, H₂)의 농도 분포이다. 스트레인율이 증가할 때 화염의 두께는 얇아지고 이것은 중요한 화학종의 농도 분포를 좁게한다. 스트레인율이 150s⁻¹인 화염에서 메탄의 농도는 최대온도지점 (5.01 mm)부근에서 급격히 감소되며, 그 지점에서 농도는 10⁻⁴에 도달한다. 그러나 스트레인율이

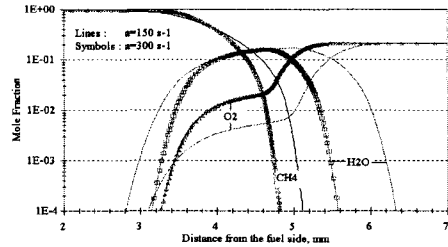


Fig. 3 Species concentration profiles of the major species (CH₄, O₂, and H₂O) for the CH₄/C₂HCl₃/Air flame (8% TCE by Vol.) established at a strain rate of 150s⁻¹ and 300s⁻¹, respectively.

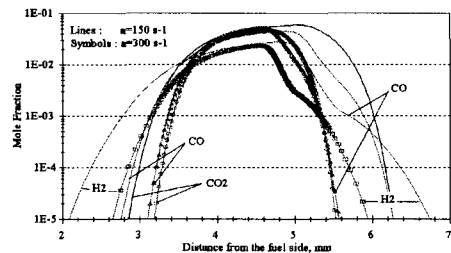


Fig. 4 Species concentration profiles of the major species (CO₂, CO, and H₂) for the CH₄/C₂HCl₃/Air flame (8% TCE by Vol.) established at a strain rate of 150s⁻¹ and 300s⁻¹, respectively.

300s⁻¹인 화염에서 메탄의 농도는 최대 온도 지점 (4.66 mm) 부근에서 급격히 감소되지만 10⁻⁴에 도달하는 지점은 화염을 통과해서 산화제 측에 위치한다. 마찬가지로 스트레인율이 증가함에 따라 최고 온도지점에서 산소의 농도는 9.9 × 10⁻³($\alpha=150\text{s}^{-1}$)에서 2.4 × 10⁻²($\alpha=300\text{s}^{-1}$)로

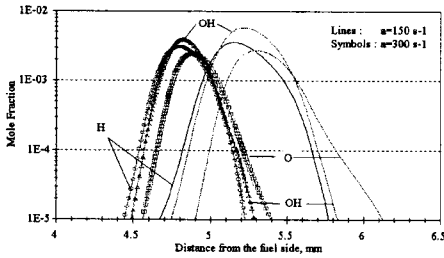


Fig. 5 Species concentration profiles of the minor species (H, OH, and O) for the $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{Air}$ flame (8% TCE by Vol.) established at a strain rate of 150s^{-1} and 300s^{-1} , respectively.

약 2.4배 증가한다. 이것은 스트레인을의 증가로 인해 화염을 통과하는 메탄과 산소의 양이 증가했기 때문이고, 이러한 현상으로 인하여 CO를 제외한 다른 중요한 화학종(H_2O , CO_2 , H_2)의 최대 농도는 감소하게 된다.

Fig. 5는 스트레인이 각각 150s^{-1} 과 300s^{-1} 인 8%(체적비) TCE 화염에서 중요한 라디칼들(H, OH, 및 O)의 농도 분포이다. 중요한 화학종의 농도 분포와 달리, 스트레인이 증가함에 따라 H, OH, 그리고 O의 최대 농도는 약간 감소하고, 최대 농도 지점은 연료측으로 이동한다. 산화제 측에 위치한 O의 농도분포는 스트레인이 증가함에 따라 다른 화학종보다도 더 화염 쪽으로 이동한다. 그래서 중요한 라디칼의 생성 폭은 감소한다.

Fig. 6은 스트레인이 각각 150s^{-1} 과 300s^{-1} 인 8%(체적비) TCE 화염에서 C_2 를 포함한 화학종(C_2H_6 , C_2H_4 및 C_2H_2)의 농도 분포이다. 스트레인이 증가함에 따

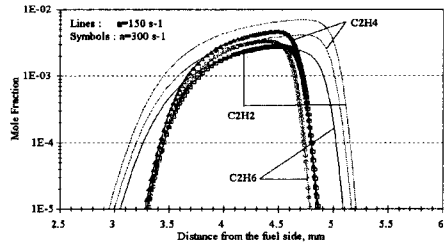


Fig. 6 Species concentration profiles of the C_2 containing species (C_2H_6 , C_2H_4 , and C_2H_2) for the $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{Air}$ flame (8% TCE by Vol.) established at a strain rate of 150s^{-1} and 300s^{-1} , respectively.

라 C_2 를 포함한 화학종의 농도 크기 순서는 $\text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$ 에서 $\text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_2$ 로 바뀌었다. 따라서 C_2H_2 를 제외한 나머지 화학종들은 스트레인이 증가할 때 최대 농도도 증가한다. C_2 를 포함한 화학종의 농도분포는 화염으로부터 연료측에 분포되어 있다.

Fig. 7은 스트레인이 각각 150s^{-1} 과 300s^{-1} 인 8%(체적비) TCE 화염에서 Cl을 포함한 중요한 화학종(HCl , Cl_2 , Cl 및 C_2HCl_3)의 농도 분포이다. 메탄과 마찬가지로 스트레인이 300s^{-1} 인 화염의 경우, TCE의 농도가 10^{-5} 에 도달하는 지점은 화염을 지나 산화제 측에 위치한다. 스트레인이 증가함에 따라 HCl의 최대농도는 1.4배, Cl_2 의 최대농도는 2.5배, Cl의 최대농도는 1.2배까지 감소한다.

Fig. 8은 스트레인이 각각 150s^{-1} 과 300s^{-1} 인 8%(체적비) TCE 화염에서 Cl과 C_2 에서 Cl을 포함한 화학종(CHCl_2 , CHCl_3 , C_2Cl_2 , 및 C_2HCl)의 농도 분포이

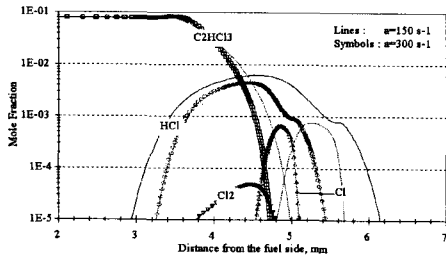


Fig. 7 Species concentration profiles of the Cl containing species (HCl, Cl₂, Cl, and C₂HCl₃) for the CH₄/C₂HCl₃/Air flame (8% TCE by Vol.) established at a strain rate of 150s⁻¹ and 300s⁻¹, respectively.

다. 스트레인율이 증가함에 따라 CHCl₂의 최대농도는 1.3배까지 증가하지만, C₂Cl₂의 최대농도는 2.3배, C₂HCl의 최대농도는 2.5배까지 감소한다. 반면 CHCl₃의 최대농도는 거의 일정하다.

3.2. 민감도 분석 (sensitivity analysis)

여러 화학종의 농도에 대한 개개의 기초 반응식의 상대적 영향을 조사하기 위해서 스트레인율이 200s⁻¹인 8%(체적비) CH₄/C₂HCl₃/Air 대향류 화염에 대한 민감도 분석을 수행하였다. 46개의 화학종 모두에 대하여 상대적 민감도 분석의 분포 결과를 얻었지만, TCE가 소량 첨가된 CH₄/C₂HCl₃/Air 대향류 화염에 있어서 염소원자의 역할을 조사하기 위해 46개의 화학종 중에서 메탄과 OH 화학종에 대해서만 상대적 민감도 분석 결과를 나타냈다. 계산된 구간 내에서 민감도 분석 결과를 상대적 민감도 분석의 분포로 나타내지 않고 이를 단순화하기 위해 계산

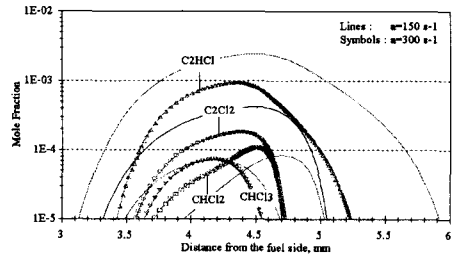


Fig. 8 Species concentration profiles of the C₁ and C₂ chlorinated species (C₂HCl, C₂Cl₂, CHCl₂, and CHCl₃) for the CH₄/C₂HCl₃/Air flame (8% TCE by Vol.) established at a strain rate of 150s⁻¹ and 300s⁻¹, respectively.

는 160% 이상을 갖는 기초반응식에 대해 결과를 Figs. 9-10에 나타냈다. 그림에 나타난 숫자는 상세한 화학반응 메카니즘(Ref. 18 참조)에 있는 반응식의 번호이고, Appendix에 이 번호의 반응식들을 나타냈다.

Fig. 9는 메탄 소비에 대한 상대적 민감도 분석의 결과를 나타낸다. 메탄 소비에 대한 상대적 민감도 분석 결과에 나타나는 기초 반응식 중 염소원자를 포함한 기초 반응식인 R250*, R435, [R436*, R437]은 메탄 소비에 커다란 영향을 미친다. 괄호로 묶은 기초 반응식은 각각 정방향과 역방향 반응식이고, *로 표시된 기초 반응식은 비교적 큰 상대적 민감도 분석 값을 갖는다. R250과 R435는 염소원자가 각각 메탄과 수소원자와 반응하여 HCl을 생성하는 반면 R436은 HCl이 OH와 반응하여 H₂O와 염소원자를 생성한다. 이들 기초 반응식들은 OH기의 파괴에서도 역시 중요한 역

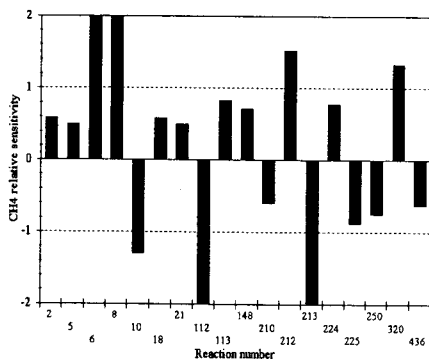


Fig. 9 The relative sensitivity of methane consumption to some significant reactions.

할을 한다.

Fig. 10은 OH기 파괴에 대한 상대적 민감도 분석 결과를 나타낸다. 염소원자를 포함한 기초 반응식인 [R264, R265*, R282*, R289*, [R330*, R331], [R436*, R437]은 OH기 파괴에 영향을 미친다. 팔호로 묶은 기초 반응식은 각각 정방향과 역방향 반응식이고, *로 표시된 기초 반응식은 비교적 큰 상대적 민감도 분석 값을 갖는다. 비교적 큰 상대적 민감도 분석 값을 갖는 기초 반응식 중 R282와 R436은 OH가 각각 C_2HCl_3 와 HCl과 반응하여 소비되는 반면 R289는 OH가 생성되는 중요한 반응식이다. R265와 R330는 염소원자의 소비 반응에 의해 HCl의 생성과 관련되고, R436은 앞에서 언급한 것처럼 HCl과 OH의 소비를 통해서 H_2O 와 염소원자가 생성된다.

4. 결론

스트레인율의 변화에 따른 $CH_4/C_2HCl_3/Air$ 대향류 비예혼합 화염의 구조 변화를 조사하기 위해 수치해석을

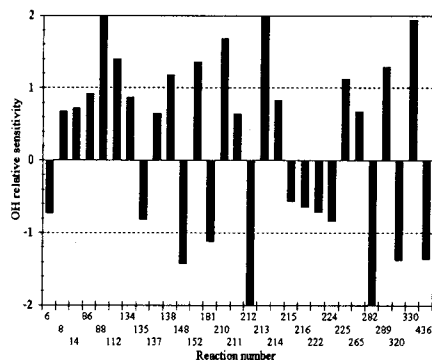


Fig. 10 The relative sensitivity of OH radical destruction to some significant reactions.

수행하였고, 또한 상세한 민감도 분석을 수행하였다. 서로 다른 스트레인율을 갖는 화염들에 대해 온도, 속도 및 안정된 화학종들의 농도 분포 등의 변화를 조사하였다. 또한 상세한 화학반응 메커니즘을 이용하여 메탄과 OH 화학종에 대한 상대적 민감도 분석을 하였다.

1) 8%(체적비) TCE를 첨가하여 형성된 화염에 스트레인율을 변화시켰을 경우, 온도분포를 비교하면 스트레인율의 증가가 화염의 최고 온도뿐만 아니라 화염의 두께를 감소시킨다. 속도분포에 있어서 스트레인율은 화염의 온도보다도 화염 내의 속도분포에 큰 영향을 미친다. 화염의 두께가 얇아지고 화염의 최고 온도의 위치가 연료측으로 이동함에 따라 화학종의 농도 분포도 좁아진다. 스트레인율이 $150s^{-1}$ 에서 $300s^{-1}$ 로 증가함에 따라 중요한 화학종인 H_2O , CO , H_2 , HCl, Cl_2 , Cl들의 농도는 감소한다.

2) 메탄과 OH 화학종에 대한 상대적 민감도 분석을 하였다. 염소원자를 포함한 기초반응식 중에 $CH_4 + Cl \rightarrow CH_3 + HCl$ 이 메탄 소비에 큰 영향을 미친다.

OH 소비와 관련된 $C_2HCl_3 + OH \rightarrow CHCl_2 + CHOCl$ 과 $HCl + OH \rightarrow H_2O + Cl$, 그리고 OH 생성과 관련된 $C_2Cl_3 + HOCl \rightarrow C_2Cl_4 + OH$ 가 OH에 대한 상대적 민감도에서 큰 값을 갖는다.

후기

본 연구는 안동대학교가 후원하는 "탄화수소화염의 구조에서 C₂HCl₃의 영향에 대한 수치해석 연구" 과제의 일부로 연구된 것입니다.

5. 참고문헌

- (1) Tanner, R. K., "Incineration of industrial waste", *Prog. Energy Combust. Sci.*, **5**, 245-252(1979).
- (2) Palmer, H. B. and Seery, D. J., "Chlorine inhibition of carbon monoxide flames", *Combust. Flame*, **4**, 213-225(1960).
- (3) Wilson, W. E., O'Donovan, J. T., and Fristron, R. M., "Flame inhibition by halogen compounds", *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 929-942(1969).
- (4) Westbrook, C. K., "Inhibition of hydrocarbon oxidation in laminar flames and detonations by halogenated compounds", *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 127-141(1982).
- (5) Senkan, S. M., Robinson, J. M., and Gupta, A. K., "Sooting limits of chlorinated hydrocarbon-methane-air premixed flames". *Combust. Flame*, **49**, 305-315(1983).
- (6) Karra, S. B. and Senkan, S. M., "chemical structures of sooting CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar and CH₄/O₂/Ar flames", *Combust. Sci. Tech.*, **54**, 333-347(1987).
- (7) Karra, S. B., Gutman, D., and Senkan, S. M., "Chemical kinetic modeling of fuel-rich CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar flames", *Combust. Sci. Technol.*, **60**, 45-62(1988)
- (8) Ho, W., Yu, Q. R., and Bozzelli, J. W., "Kinetic study on pyrolysis and oxidation of CH₃Cl in Ar/H₂/O₂ mixtures", *Combust. Sci. Tech.*, **85**, 23-63(1992).
- (9) Lee, K. Y., Yang, M. H., and Puri, I. K., "Numerical simulation of stoichiometric premixed flames burning CH₃Cl/CH₄/Air Mixtures at Atmospheric pressure with a full and short reaction mechanism and comparison of the flame speeds with experimental results", *Combust. Flame*, **92**, 419-439(1993).
- (10) Huh, J. Y., Lee, K. Y., and Puri, I. K., "The structure of nonpremixed methyl chloride and methyl chloride/methane air flames near extinction", *Combust. Flame*, **86**, 381-392(1994).
- (11) Wang, H., Hahn, T. O., Sung, C. J., and Law, C. K., "Detailed oxidation kinetics and flame inhibition effects of chloromethane", *Combust. Flame*, **105**, 291-307(1996).
- (12) Chang, W. D., Karra, S. B., and Senkan, S. M., "A detailed mechanism for the high temperature

- oxidation of C_2HCl_3 ", *Combust. Sci. Technol.*, **49**, 107-121 (1986)
- (13) Yang, G. and Kennedy, I. M., "The effect of strain on laminar diffusion flames of chlorinated hydrocarbons", *Combust. Flame*, **92**, 187-196(1993).
- (14) Wang, H., Sung, C. J., and Law, C. K., "On mild and vigorous oxidation of mixtures of chlorinated hydrocarbons in droplet burning", *Combust. Flame*, **110**, 222-238(1997).
- (15) 이기용, "메탄/공기 대향류 비예혼합 화염에서 C_2HCl_3 의 영향", *한국연소학회지*, **3**, 41-50(1998).
- (16) Rogg, B., "RUN-1DL: The Cambridge Universal Laminar Flamelet Computer Code", *Reduced Kinetic Mechanism for Applications in Combustion Systems*, Appendix C, N. Peters and B. Rogg (Eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1993).
- (17) Rogg, B., "RUN-1DL: The Universal Laminar Flame and Flamelet Computer Code", User Manual (1994).
- (18) 이기용, "탄화수소 화염의 구조에서 C_2HCl_3 의 영향에 대한 수치해석 연구", 연구보고서, 안동대학교, (1998).
- (19) Linstrom P. J., "CKMech: Mechanism generation and data base program", Developed to NIST specification.
- (20) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Ed., McGraw Hill, New York, (1977).
- (21) Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., and Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley, New York. (1954).
- (22) Miller, J. A. and Bowman, C. T., "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15**, 273-286(1989).
- (23) Chang, W. D and Senkan, S. M., "Detailed chemical kinetic modeling of fuel-rich $C_2HCl_3/O_2/Ar$ flames", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 442-450(1989).
- (24) Lee, K. Y., *Flame Structure Studies Applied to Inhibition, Extinction, and Pollutant Formation*, Ph.D. Thesis, University of Illinois at Chicago, (1995).
- (25) Bose, D. and Senkan, S. M., "On the combustion of chlorinated hydrocarbons-I: trichloroethylene", *Combust. Sci. Technol.*, **35**, 187-199(1983)

Table 1. Molecular weight and Lennard-Jones parameter of selected molecular species

Species	XMOL*	SIG**	EPS***
C ₂ Cl ₄	165.83	513.43	5.6429
C ₂ Cl ₃	130.38	414.39	5.2512
C ₂ Cl ₂	94.93	411.62	4.8253
C ₂ HCl	60.48	329.88	4.3227
CHOC1	64.47	408.63	4.5361
CHCl ₃	119.38	340.20	5.3890
CHCl ₃	83.20	405.46	4.7418
CCl ₄	153.82	322.70	5.9470
CCl ₃	118.37	425.49	5.0435
CCl ₂	82.92	369.52	4.6421
C ₂ HCl ₂	95.94	415.93	5.0473
C ₂ HCl ₃	131.39	472.54	5.3155

* XMOL = Molar Masses, g/mol

** SIG = The Lennard-Jones collision diameter, σ , A

*** EPS = The Lennard-Jones potential well depth, ϵ/k_B , K

APPENDIX A

No.	Reaction				A (cm-mole-sec)	n	E (KJ/mol)
2	CH ₃	+ H	+ M	--> CH ₄ + M	8.00E+26	-3.00	0.00
5	CH ₃	+ HO ₂		--> CH ₄ + O ₂	1.03E+12	0.00	-10.28
6	CH ₄	+ H		--> CH ₃ + H ₂	2.20E+04	3.00	36.63
8	CH ₄	+ OH		--> CH ₃ + H ₂ O	1.60E+06	2.10	10.30
10	CH ₄	+ O		--> CH ₃ + OH	1.02E+09	1.50	36.02
14	CH ₃	+ HO ₂		--> CH ₃ O + OH	2.00E+12	0.00	0.00
18	CH ₃	+ O		--> CH ₂ O + H	8.00E+13	0.00	0.00
21	CH ₃	+ OH		--> CH ₂ OH + H	1.96E+13	0.00	21.92
86	CH ₂	+ O ₂		--> CO + OH + H	8.60E+10	0.00	-2.09
88	CH ₂	+ O ₂		--> HCO + OH	4.30E+10	0.00	-2.09
112	CO	+ OH		--> CO ₂ + H	1.51E+07	1.30	-3.17
113	CO ₂	+ H		--> CO + OH	1.71E+09	1.30	89.68
134	C ₂ H ₄	+ H	+ M	--> C ₂ H ₅ + M	6.37E+27	-2.80	-0.23
135	C ₂ H ₅	+ M		--> H + C ₂ H ₄ + M	3.84E+27	-2.80	163.0
137	CH ₃	+ CH ₃		--> C ₂ H ₅ + H	1.22E+13	0.00	37.36
138	C ₂ H ₅	+ O ₂		--> C ₂ H ₄ + HO ₂	8.43E+11	0.00	16.22
148	C ₂ H ₃	+ H		--> C ₂ H ₂ + H ₂	4.00E+13	0.00	0.00
152	C ₂ H ₃	+ O ₂		--> CH ₂ O + HCO	4.00E+12	0.00	-1.50
181	CH ₂	+ CO	+ M	--> CH ₂ CO + M	2.78E+13	0.00	-62.73
210	OH	+ H ₂		--> H ₂ O + H	1.17E+09	1.30	15.18
211	H ₂ O	+ H		--> OH + H ₂	5.05E+09	1.30	77.85
212	O	+ OH		--> O ₂ + H	4.00E+14	-0.50	0.00
213	O ₂	+ H		--> O + OH	5.10E+15	-0.50	66.78
214	O	+ H ₂		--> OH + H	5.06E+04	2.67	26.33
215	OH	+ H		--> O + H ₂	2.22E+04	2.67	18.31
216	H	+ O ₂	+ M	--> HO ₂ + M	3.61E+17	-0.72	0.00
222	O	+ HO ₂		--> O ₂ + OH	1.40E+13	0.00	4.49
224	OH	+ OH		--> O + H ₂ O	6.00E+08	1.30	0.00
225	O	+ H ₂ O		--> OH + OH	5.90E+09	1.30	70.69
250	CH ₄	+ Cl		--> CH ₃ + HCl	2.57E+13	0.00	16.12
265	H ₂	+ Cl		--> HCl + H	4.80E+13	0.00	20.92
282	C ₂ HCl ₃	+ OH		--> CHCl ₂ + CHOC1	1.00E+13	0.00	4.19
289	C ₂ Cl ₃	+ HOCl		--> C ₂ Cl ₄ + OH	1.44E+11	0.00	-68.73
320	O	+ OH	+ M	--> HO ₂ + M	1.00E+17	0.00	0.00
321	HO ₂	+ M		--> O + OH + M	1.77E+18	0.00	262.2
330	C ₂ HCl ₃	+ Cl		--> C ₂ Cl ₃ + HCl	2.00E+12	0.00	20.93
435	H	+ Cl	+ M	--> HCl + M	2.79E+12	0.00	-140.0
436	HCl	+ OH		--> H ₂ O + Cl	1.58E+13	0.00	4.19

주: 1) M = the third body

2) 반응식 숫자에서 짝수는 순반응, 홀수는 역반응을 나타낸다. (짝수, 홀수)는 순반응과 역반응을 포함한 1조의 반응식이다.