



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

수소/공기/희석제 혼합기의 자연점화 특성



2020 년 8 월

부경대학교 산업대학원

안전공학과

이 동 열

공학석사학위논문

수소/공기/희석제 혼합기의 자연점화 특성

지도교수 이 의 주

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2020 년 8 월

부경대학교 산업대학원

안전공학과

이 동 열

이동열의 공학석사 학위논문으로 인준함

2020 년 8 월 28 일



위 원 장 공학박사 오 창 보 (인)

위 원 공학박사 이 창 준 (인)

위 원 공학박사 이 의 주 (인)

Autoignition Characteristics of Hydrogen/Air/Diluent Mixtures

Dong Youl Lee

Department of Safety Engineering, Graduate School of Industry,
Pukyong National University

Abstract

Hydrogen has been considered as clean energy comparing with fossil fuel and the use of hydrogen in social daily life and economic industry activities will be expected to a huge increase. For hydrogen society, the main systems is fuel cell, which have been actively applied to hydrogen cars and small-scale power generation, and the related facilities is a hydrogen stations for fueling and storage. The by-product gas produced in various chemical processes is also important source of hydrogen gas and should be treated appropriately. However the use of hydrogen energy is limited now because of hydrogen production and safety. The burning velocity of hydrogen mixture is about 7 times faster than hydrocarbon fuels and hydrogen has wide flammability and small minimum ignition energy. Therefore there is a high risk of fire and explosion in all areas of hydrogen manufacturing, transportation, storage, and use.

In this study, the auto-ignition characteristics was investigated numerically for diluted hydrogen mixtures. Auto-ignition temperature was determined on well-stirred reactor as the most important property representing fire and explosion risk in hydrogen combustion. When nitrogen and carbon dioxide were diluted at hydrogen/air mixture, the ignition delay time was increased with increasing dilution ratio on both cases but the ignition of CO₂ dilution was more delayed than N₂ dilution. It was also confirmed that the lower the initial ignition temperature, the greater the ignition delay time at 950K or higher temperature. Overall autoignition characteristics such as the concentrations of

participating species and ignition delay time were mainly affected by initial temperature of the mixture. The critical temperature at which the chain-branching rate becomes of the same order as the chain-breaking rate is defined as crossover temperature and redefined to the temperature at which the total production rate of hydrogen radical is zero. Crossover temperature of CO₂ diluted hydrogen mixture is higher than that of N₂ dilution. The water vapor addition results in the higher crossover temperature due to high Chaperon efficiency of H₂O.



목 차

요약문	i
목차	iii
그림 목록	vi
표 목록	ix
제 1 장 서 론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 이론적 배경	2
가. 수소/산소 반응기구	3
나. 수소/산소 중간반응 해석법	7
다. 반응 민감도 분석	10
라. 점화지연시간의 정의	11
마. 크로스오버 온도 정의	12
1.3 점화지연시간에 관한 연구동향	13
가. 수소와 공기의 점화지연 연구	15
나. 희석물질별 점화지연시간 연구	17
1.4 연구목적	27

제 2 장 점화지연시간에 관한연구	28
2.1 연구방법	28
가. 수치해석 방법	28
나. 점화지연시간 정의	29
다. 수소/산소 점화지연시간 연구결과 및 검증	32
2.2 연구결과	36
가. 수소/공기/CO ₂ 희석특성	36
(1) 수소/공기/CO ₂ 희석농도, 압력변화에 대한 점화지연특성	36
(2) 수소/공기/CO ₂ 당량비 $\phi=0.5$, $\phi=1.0$, $\phi=2.0$ 의 점화지연특성	41
나. 수소/공기/N ₂ 희석특성	44
(1) 수소/공기/N ₂ 희석농도, 압력변화에 대한 점화지연특성	44
(2) 수소/공기/N ₂ 당량비 $\phi=0.5$, $\phi=1.0$, $\phi=2.0$ 의 점화지연특성	46
다. 수소/공기/CO ₂ , 수소/공기/N ₂ 점화지연시간 비교	48
(1) 수소/공기 CO ₂ 와 N ₂ 희석의 점화지연시간 물리적 특성비교	48
(2) 수소/공기 CO ₂ 와 N ₂ 희석의 점화지연시간 화학적 특성비교	49
제 3 장 크로스오버 온도 변화 관한연구	52
3.1 연구방법	52
가. 크로스오버 온도 정의	52
나. 수치해석 방법	58
3.2 연구결과	60
가. 수소/공기/CO ₂ 희석농도별 크로스오버 온도 변화	60
나. 수소/공기/N ₂ 희석농도별 크로스오버 온도 변화	64
다. 수소/공기/CO ₂ , 수소/공기/N ₂ 희석농도별 크로스오버 온도 및 점화지	

연시간 종합비교	68
라. 수소/공기/H ₂ O 회석특성	70
(1) 크로스오버 온도 변화결과	70
(2) 크로스오버 온도 전, 후 영역 점화지연특성	72
 제 4 장 결 론	 74
 참고문헌	 76



그림 목록

- Fig. 1.1** Sensitivity coefficient of reaction for a flow reactor, laminar flame speed and shock tube ignition delay case calculated by using the mechanism of Mueller.et.al Initial condition : $H_2=1.01\%$ $O_2=0.52\%$ with balance N_2 at 3.4atm and 933K. 11
- Fig. 1.2** Define of ignition delay time at chain explosion. 12
- Fig. 1.3** The variation with initial temperature, T, of the induction time obtained with the inflection-point criterion in isobaric homogeneous combustion for a stoichiometric hydrogen-air mixture as obtained for three different pressures. 13
- Fig. 1.4** Comparison on ignition delay time with between measured and simulated .by four mechanism. 14
- Fig. 1.5** Calculated ignition delay time compared with experimental results for stoichiometric H_2 -air mixtures. 16
- Fig. 1.6** Measured and simulated ignition delays for various methane - hydrogen blends at different pressures. $P=0.5MPa$, $1.0MPa$, $2.0MPa$. and different activation energies and different mixture. 19
- Fig. 1.7** Effect of pressure on the ignition delay time for $H_2 : CO$ 50:50 $\phi =0.5$ 20
- Fig. 1.8** Ignition delay time of H_2/CO mixture diluted with CH_4 at $\phi=0.5$ 21
- Fig. 1.9** Ignition delay time of H_2/CO mixture diluted with CO_2 at $\phi=0.5$ 22
- Fig. 1.10** Ignition delay time of H_2/CO mixture diluted with H_2O at $\phi=0.5$ 23

Fig. 1.11 Temperature effects on ignition delay in the H ₂ /air/HFP mixtures at $\phi=0.5$ and 1100K.	25
Fig. 1.12 Temperature effects on ignition delay in the H ₂ /air/ HFP mixtures at $\phi=0.5$ and 1100K.	26
Fig. 2.1 Temperature and OH mole fraction at 1.0atm H ₂ in air initial T= 1000K from Chemkin PSR computation program.	31
Fig. 2.2 Calculated Ignition delays times compared with experimental results[1] for stoichiometric H ₂ /Air mixture at 0.5, 1.0 and 2.0atm from Chemkin-pro PSR computation program.	35
Fig. 2.3 Variable initial temperature comparison of ignition delay time at H ₂ /Air dilution CO ₂ 6.9%, 22.9%, 54.2%, and 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm, equivalence ratio=1.0.	38
Fig. 2.4 Variable initial temperature comparison of ignition delay time at H ₂ /Air 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm, equivalence ratio=1.0.	39
Fig. 2.5 Variable initial temperature comparison of ignition delay time at H ₂ /Air dilution CO ₂ 6.9%, 22.9%, 54.2%, equivalence ratio=1.0.	40
Fig. 2.6 Comparison of ignition delay time H ₂ /Air dilution, CO ₂ =54.2%, by initial temperature and equivalence ratio variation at pressure 1.0atm.	43
Fig. 2.7 Variable initial temperature comparison of ignition delay time H ₂ /Air dilution N ₂ 6.9%, 22.9%, 54.2%, at 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm, equivalence ratio=1.0.	45
Fig. 2.8 Comparison of ignition delay time H ₂ /Air dilution, N ₂ =54.2%, by initial temperature and equivalence ratio variation at pressure=1.0atm.	47

Fig. 2.9 A comparative analysis of temperature and mole fraction of species of N ₂ :54.2% CO ₂ :54.2% concentration at H ₂ /air equivalence ratio = 1.0.	51
Fig. 3.1 Result of H ROP in H ₂ /O ₂ mixture at residence time=3.0sec, volume=10cm, equivalence ratio=1.0, and pressure=1.0atm.	59
Fig. 3.2 Result of H ROP at variation with dilution CO ₂ concentration in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	61
Fig. 3.3 Ignition delay time of initial temperature at variation with dilution CO ₂ concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	63
Fig. 3.4 Variation with dilution N ₂ concentration in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	65
Fig. 3.5 Ignition delay time of initial temperature at variation with dilution N ₂ concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	67
Fig. 3.6 Compare of ignition delay time and crossover temperature at variation with dilution CO ₂ and N ₂ concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	69
Fig. 3.7 Result of H ROP at variation with dilution H ₂ O concentration in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	71

Fig. 3.8 Ignition delay time of initial temperature at variation with dilution H₂O concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec. 73



Table List

Table 1.1 San Diego mechanism Table1 H ₂ /O ₂ Combustion in 2006.	6
Table 1.2 ΔH_f , S , and C_p for Species Considered in the H ₂ /O ₂ Reaction Mechanism.	9
Table 2.1 Calculation result of mole fraction for CO ₂ PSR equivalence ratio at variable.	41
Table 2.2 Calculation result mole fraction for PSR N ₂ equivalence ratio variation.	46
Table 2.3 A comparative analysis of ignition delay time by N ₂ and CO ₂ H ₂ /Air.	48
Table 3.1. Rate coefficients in Arrhenius from $k = BT^n \exp(-\frac{T_a}{T})$ for the skeletal mechanism with rate parameters in mol, s, cm ³ , kJ, and K. ...	53
Table 3.2 Result of crossover temperature at variation with dilution CO ₂ concentration in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	60
Table 3.3 Result of crossover temperature at variation with dilution N ₂ concentration in H ₂ /Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.	64

Table 3.4 Result of crossover temperature at variation with dilution H₂O concentration in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec. 70



제 1 장 서 론

1.1 연구배경

산업혁명 이후 화석연료를 활용한 에너지 사용량이 점점 증가하였고, 화석연료의 에너지 변환과정에서 발생하는 환경오염 물질인 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물, 매연과 같은 온실가스 및 미세먼지의 배출이 사회적 문제로 대두되었다. 환경이 사회적으로 중요한 문제로 대두된 이후 환경오염 물질 배출이 적거나, 오염이 없는 대체연료 기술개발의 큰 방향성을 가지고 기술이 진보되어 왔다. 이들 중 청정성이 우수한 수소가 가장 주목 받게 되었으며, 탄화수소 연료에 수소를 혼합하거나 천연가스에 수소를 혼합하여 오염물질 생성을 줄이는 기술과 더불어 최근 수소연료전지가 개발되어 수소 연료전지자동차와 수소충전소가 대중화 단계에 이를 예정이다. 하지만 과거부터 산업현장에서 수소 사용은 제한적이었다. 석유화학 공장에서 생산되는 수소설비와 반도체 공장에서 특정물질의 정착을 위해 사용되는 시설이 있었고, 제철공장에서 부산물로 생산된 수소 혼합가스를 연료로 사용하는 설비가 있었으며, 발전기의 터빈 블레이드 냉각제로 사용하는 등이 주요 사용설비였다.

수소가스는 탄화수소 연료에 비하여 연소속도가 약 7배정도 빠르며 가연범위 약4%~75%로 넓고 밀도가 낮으며 최소 점화에너지가 매우 작아 [1] 쉽게 점화되지만 수소화염이 일반적으로 감지하기 어려워 탄화수소 연료대비 위험성은 더 높다고 할 수 있다. 이와 같이 위험성이 높은 수소에 관하여 현재 사회의 수요는 큰 폭으로 증가하고 있지만, 기존 산업현장에

서 사용량과 사용처가 제한적이었던 사실에 비추어 보면 탄화수소 연료에 비하여 상대적으로 사고 사례[1]가 많지 않아 수소관련 사고방지 및 대처에 대한 경험이 매우 부족한 상황이다. 따라서 수소를 대체 에너지원으로 사용하는 제조, 이송, 저장, 그리고 사용처 전 분야에 대하여 화재와 폭발과 같은 위험성에 관한 연구가 매우 필요한 실정이다.

본 연구에서는 수소 취급설비에서 누출된 수소가 발생시킬 수 있는 화재나 폭발을 방지하거나 억제시키기 위해 수소/공기 혼합기의 자연점화에 대하여 고찰하였다. 수치해석 방법을 이용하여 자세한 자연점화 특성을 이해하고 다양한 불활성가스의 희석을 통해 점화 관련 주요 인자를 도출하였다. 이러한 결과는 수소가스의 안전한 이용과 사고피해를 최소화할 수 있어 향후 보다 광범위하게 수소를 에너지원으로 사용하는 수소사회의 등장을 실현할 수 있는 기초적인 자료로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

1.2 이론적 배경

수소의 연소반응연구는 1920년대의 Hinshelwood and Semenov의 연구 [2]를 시작으로 오랫동안 진행되어왔으며, 최근에는 고온 및 저온 분위기에서 수소 산화반응의 축소반응기구(reduced mechanism)개발, 자연점화(auto ignition)와 크로스오버 온도(crossover temperature)에 대한 연구가 진행되었고 실험적 연구도 있었다. 수소의 화재폭발을 방지하기 위해서 수소 산화반응에 대하여 보다 자세히 알기 위한 중간반응식과, 중간 생성물의 농도 그리고 중간생성물의 현상을 확인하기 위하여 수소/산소 반응 기구를 확인하였다.

가. 수소/산소 반응기구

수소/산소 반응 메커니즘(mechanism)은 에너지 변환의 응용뿐만 아니라 기초 Chemical-kinetic 메커니즘 연구에도 중요한 역할을 한다. 이러한 수소는 자체 연료일 뿐만 아니라, H, O, OH, HO₂, H₂O₂와 관련된 기본적인 운동학에서 탄화수소 반응의 중요 급진적 반응 화학종(species)으로 결정된다. 수소/산소 반응기구의 상세반응 Chemical-kinetic 메커니즘에 대한 내용을 아래 표 1.1에서와 같이 정리되었다. 표 1.1에서와 같이 2006년에 재검토 통합된 San Diego 메커니즘으로 불리기도 하는 H₂/O₂ 연소 반응의 상세한 20종 기본반응 가운데 8개의 화학종인 H₂, O₂, H, O, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂로 표현되며 중간 화학적 반응물질별 4개의 카테고리 분류하였다. Shuffle reaction에 4개의 반응식과 Hydroperoxyl reaction의 6개 반응식, Radical-radical recombination 반응에 4개의 반응식과 Hydrogen peroxide reaction에 6개로 구분하여 표시하였다.

첫 번째 Shuffle reaction 4개 반응은 라디칼(radical) H, O, OH의 빠른 상호변환과 고온화염이 존재하는 곳에서 라디칼 풀(radical pool) 형성의 국부적인 요소에 해당한다. 라디칼 풀을 만드는데 기여하는 Shuffle reaction은 $H_2 + O \rightleftharpoons OH + H$ 반응과 $H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$ 반응이 $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$ 의 반응보다 대부분의 상황에서 활성화 온도 T_a 가 낮음에 따라 반응속도 k 가 높아 반응 속도가 빠르므로 OH와 O의 농도는 H의 농도에 비해 매우 작다. 따라서 전체 Chain-branching reaction을 $3H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2H$ [11]로 표현하면 이중 반응속도가 가장 느린 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 의 반응이 전체 반응을 주도하는 반응이 되며 생성된 OH와 O 라디칼은 $H_2 + O \rightarrow OH + H$ 반응과 $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ 반응에 의해 소모된다고 할 수 있다.

두 번째 Hydroperoxyl reaction 반응은 H에 대한 HO₂의 형성이 Third body M의 다양한 구성요소로 혼합 가스에 대하여 불확실성이 크지만 표 1.1에 제시된 속도상수는 질소에 대한 상수 데이터가 적용되었다. Third body M이 존재하는 경우 H 라디칼과 산소의 결합은 $H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$ 반응을 통해 HO₂가 형성될 수 있다. 주로 점화공정에서 H, O, OH의 농도가 너무 작아서 HO₂의 소비는 무시될 정도의 느린 속도로 진행되어 쌓이게 되고 화염이 있는 고온지역에서는 표 1.1에서 $H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$ 반응 다음의 5가지 반응에 의해 빠른 속도로 H, O, OH와 반응을 통해 소비된다. 그러므로 Hydroperoxyl reaction은 점화공정에서 고려되어야 할 중요한 반응이다.

세 번째 Radical-radical recombination 반응은 급진적 반응을 나타내는 Chain-branching reaction이라 표현하며 이 표현은 반응에서 생성되는 생성물이 다시 반응물이 되어 서로가 그물처럼 연결되어 복잡하지만 크게 반응이 계속 이어지는 라디칼을 만드는 반응을 표현하는 것이다. 이 Chain-branching reaction이 나타나기 이전의 반응에서는 $H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$ 반응에 의해 속도가 제어되지만, 고온영역에서는 $H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$ 반응과 $H + H + M \rightleftharpoons H_2 + M$ 두 개의 반응이 완전화학반응식 영역에서 폭연에 크게 영향을 미치며 또한 두 개의 반응은 고온에서 화학적 평형상태의 폭발 계산방법에 중요한 반응요소에 해당한다.

마지막 Hydrogen peroxide reaction은 고압과 저온 연소조건에 나타나는 현상으로 고농도의 HO₂가 H₂O₂를 생성시키는 반응이다. 생성된 H₂O₂는 $OH + OH + M \rightleftharpoons H_2O_2 + M$ 의 역반응도 존재한다. 각 반응에는 반응속도상수 k값은 아레니우스 식 $k = BT^n \exp(-T_a/T)$ 으로 나타낸다.

수소/산소 반응기구 이후, 수소/공기 반응기구의 초기메커니즘 개발은 Yetter. et. al.에 의해 정립되었으며, Mueller et. al.에 의해 압력과 유량변

화에 따른 반응기 VPFR(Variable Pressure Flow Reactor)에서 수행한 실험을 통하여 검증[6]되었다. 수소/공기 반응에는 33종의 화학종으로 구성된 반응기구가 제시되었고, 수소/산소 반응기구 화학종인 H_2 , O_2 , H , O , OH , H_2O , HO_2 , H_2O_2 8개가 포함된 반응들이다.



Table 1.1 San Diego mechanism table1 H₂/O₂ combustion in 2006[2].

Rate coefficients in Arrhenius form $k = BT^n \exp(-T_a/T)$.

	B^a	n	T_a^a
<i>Shuffle reactions</i>			
H + O ₂ ⇌ OH + O	3.52 × 10 ¹⁶	-0.7	8590
H ₂ + O ⇌ OH + H	5.06 × 10 ⁴	2.67	3165
H ₂ + OH ⇌ H ₂ O + H	1.17 × 10 ⁹	1.3	1825
H ₂ O + O ⇌ OH + OH	7.00 × 10 ⁵	2.33	7321
<i>Hydroperoxyl reactions</i>			
H + O ₂ + M ⇌ HO ₂ + M ^b	k_0 5.75 × 10 ¹⁹	-1.4	0.0
	k_∞ 4.65 × 10 ¹²	0.44	0.0
HO ₂ + H ⇌ OH + OH	7.08 × 10 ¹³	0.0	148
HO ₂ + H ⇌ H ₂ + O ₂	1.66 × 10 ¹³	0.0	414
HO ₂ + H ⇌ H ₂ O + O	3.10 × 10 ¹³	0.0	866
HO ₂ + O ⇌ OH + O ₂	2.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
HO ₂ + OH ⇌ H ₂ O + O ₂	2.89 × 10 ¹³	0.0	-250
	4.50 × 10 ¹⁴	0.0	5500
<i>Radical-radical recombination reactions</i>			
H + OH + M ⇌ H ₂ O + M ^c	4.00 × 10 ²²	-2.0	0.0
H + H + M ⇌ H ₂ + M ^d	1.30 × 10 ¹⁸	-1.0	0.0
O + O + M ⇌ O ₂ + M ^e	6.17 × 10 ¹⁵	-0.5	0.0
H + O + M ⇌ OH + M ^f	4.71 × 10 ¹⁸	-1.0	0.0
<i>Hydrogen peroxide reactions</i>			
OH + OH + M ⇌ H ₂ O ₂ + M ^g	k_0 2.76 × 10 ²⁵	-3.2	0.0
	k_∞ 9.55 × 10 ¹³	-0.27	0.0
HO ₂ + HO ₂ ⇌ H ₂ O ₂ + O ₂	1.03 × 10 ¹⁴	0.0	5556
	1.94 × 10 ¹¹	0.0	-709
H ₂ O ₂ + H ⇌ HO ₂ + H ₂	2.30 × 10 ¹³	0.0	4000
H ₂ O ₂ + H ⇌ H ₂ O + OH	1.00 × 10 ¹³	0.0	1804
H ₂ O ₂ + OH ⇌ H ₂ O + HO ₂	1.74 × 10 ¹²	0.0	160
	7.59 × 10 ¹³	0.0	3660
H ₂ O ₂ + O ⇌ HO ₂ + OH	9.63 × 10 ⁶	2.0	2009

^aUnits are mol,s,cm³, and K.

^bChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(16.0), CO(1.2), CO₂(2.4), Ar and He(0.7), and 1.0 for all other species; Troe fall off with F_c=0.5.

^cChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8) Ar and He(0.4), and 1.0 for all other species.

^dChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8) Ar and He(0.5), and 1.0 for all other species.

^eChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8) Ar and He(0.2), and 1.0 for all other species.

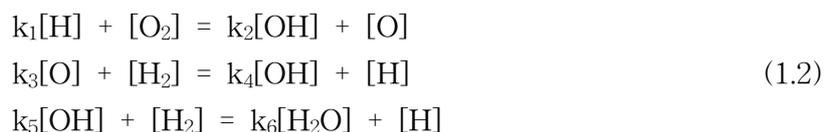
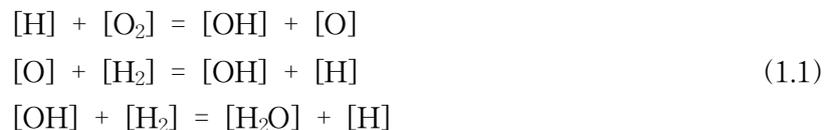
^fChaperon efficiencies: h₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8) Ar and He(0.7), and 1.0 for all other species.

^gChaperon efficiencies: h₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8) Ar and He(0.7), and 1.0 for all other species.

나. 수소/산소 중간반응 해석법

수소/산소 연소반응을 자세히 해석하기 위해서는 중간생성물을 해석하여야 하며 중간 생성물의 농도도 알아야 한다. 하지만 중간생성물은 대부분 반응에서 생성과 동시에 다음 반응에 의해 빠른 속도로 사라져 버리기 때문에 측정하기가 굉장히 어렵다. 그러므로 중간생성물의 농도는 안정화되어있는 화학종의 농도로 계산할 수 있도록 해석하는 방법인 몇 가지 이론[3]이 있으나 본 논문에서는 부분평형(partial equilibrium) 가정법과 준정상상태(quasi-steady states) 가정법[3]을 소개한다.

부분평형 가정법은 수소와 산소가 산화반응으로 물이 만들어지는 반응에는 약 20개의 중간 반응식이 있음을 앞서 수소/산소 반응기구를 통해서 알 수 있었고 20개 반응식에서 생성되는 중간생성물의 농도를 구하는데 고온 영역에서 반응상태가 정반응과 역반응이 평형상태를 이루는 경우에 해석하는 방법이다. 전체 반응인 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}$ 반응식을 각각 H, O, OH 라디칼의 중간생성물의 농도를 구해보면 중간생성물에 해당하는 3가지 반응 식(1.1)이 된다. 여기에서 아레니우스식을 통한 반응속도 k를 부여하면 식(1.2)와 같이 표현할 수 있다.



식(1.2)의 3개의 반응식에서 중간생성물 H, O, OH 라디칼을 안정화되어 있는 화학종으로 계산하면 다음과 같은 식(1.3)으로 표현 할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 [H] &= \left(\frac{k_1 k_3 k_5^2 [O_2] [H_2]^3}{k_2 k_4 k_6^2 [H_2 O]^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 [O] &= \frac{k_1 k_5 [O_2] [H_2]}{k_2 k_6 [H_2 O]} \\
 [OH] &= \left(\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} [O_2] [H_2] \right)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

위와 같은 방법으로 고온에서 정반응과 역반응이 평형상태에서 중간생성물의 농도를 해석하는 것이 부분평형 해석법이다.

다음은 준정상상태 해석법을 통해 중간생성물을 구할 수 있다. 준정상상태 해석법은 식(1.4)에서 처음 반응물이 S₁이면 중간생성물 S₂는 생김과 동시에 곧바로 사라지고 최종 결과물 S₃만 남아있는 반응에서 중간생성물 S₂의 농도는 식(1.5)로 표현가능하다. 식(1.5)에서 측정이 가능한 안정한 화학종 S₁의 농도로 표현하여 중간생성물 농도를 계산한다. 이와 더불어 중간 생성물질이 농도가 아주작고 생성과 동시에 사라져버리기 때문에 농도 변화율이 아주 작다고 가정할 수 있다. 그러므로 중간생성물은 시간에 대한 농도 변화율이 없다고 가정하고 식(1.6)과 같이 농도변화율은 “0”으로 가정하는 것이 준정상상태 해석이론이다. 이 이론은 뒤에서 거론되는 크로스오버 온도를 재 정의하는데 활용하는 중요한 이론이 된다.



$$[S_2] = [S_1]_0 \frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} \exp(-k_{23}t) - \exp(-k_{12}t) \quad (1.5)$$

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12}[S_1] - k_{23}[S_2] = 0 \quad (1.6)$$

수소/산소 산화반응에서 반응 엔탈피(Enthalpy ΔH_f)값은 각 화학종의 형성을 엔탈피 값으로 계산할 수 있는데 이에 관한 물리량 값을 표 1.2에서 나타내었다. 중간생성물에 따라 각각 다른 엔탈피 ΔH_f 을 나타내고 있으며 H_2O 와 H_2O_2 는 “-”값의 나타내는 화학종도 있음을 확인하였다.

Table 1.2 ΔH_f , S , and C_p for species considered in the H_2/O_2 reaction mechanism.

Species	ΔH_f (298.15)	S (298.15)	C_p (300)	C_p (500)	C_p (800)	C_p (1000)	C_p (1500)	C_p (2000)
H	52.10	27.39	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97
O	59.56	38.47	5.23	5.08	5.02	5.00	4.98	4.98
OH	8.91	43.91	7.16	7.05	7.15	7.34	7.87	8.28
H_2	0.0	31.21	6.90	7.00	7.07	7.21	7.73	8.18
O_2	0.0	49.01	7.01	7.44	8.07	8.35	8.72	9.03
H_2O	-57.80	45.10	8.00	8.45	9.22	9.87	11.26	12.22
HO_2	3.0	54.76	8.35	9.47	10.77	11.38	12.48	13.32
H_2O_2	-32.53	55.66	10.42	12.35	14.29	15.21	16.85	17.88
N_2	0.0	45.77	6.95	7.08	7.50	7.83	8.32	8.60
Ar	0.0	36.98	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97
He	0.0	30.12	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97

Units are cal/mol/K for S and C_p , and kcal/mol for ΔH_f .

다. 반응 민감도(sensitivity analysis)분석

수소의 연소 반응속도에 대한 각 중간반응 속도가 전체반응의 영향도를 수치적으로 계산하기 위하여 압력 3.4atm에서 VPR의 메커니즘 민감도 분석을 수행했으며 10atm에서 예혼합 층류 연소속도에 대한 민감도 분석과 함께 Skinner, G. B. 등에 의해 충격파관(shock tube)실험을 통한 점화 지연시간의 민감도 분석을 이론적, 실험적 결과를 그림 1.1에서와 같이 나타낼 수 있었다.

민감도 분석은 화학반응에서 중간 반응들 중 각 반응이 전체반응에 영향 정도를 분석하는 것을 민감도분석(sensitivity analysis)이라 정의하며, 중간 반응 단계별 반응식이 전체 반응에 기여하는 정도인 민감도 값을 확인하여 무시하여도 될 반응임을 판단한다. 민감도 값을 수치적으로 계산하는 방법은 아래 식(1.7)로 해석이 가능하다[3].

$$\frac{dc_i}{dt} = F_i(c_1, \dots, c_s; k_1, \dots, k_r) \quad i = 1, 2, \dots, s \quad (1.7)$$

여기서 t_0 는 초기시간, t 는 화학별 변화시간, c_i 는 화학종의 개별 농도, c_i^0 는 초기 화학종 개별 농도 그리고 k_r 는 시스템 파라미터(system parameter)를 의미한다.

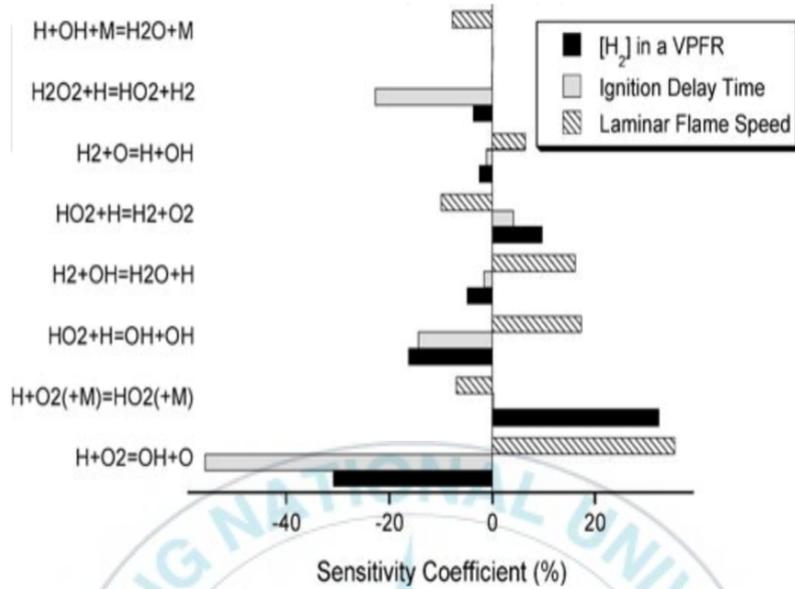


Fig. 1.1 Sensitivity coefficient of reaction for a flow reactor, laminar flame speed and shock tube ignition delay case calculated by using the mechanism of Mueller.et.al Initial condition : H₂=1.01% O₂=0.52% with balance N₂ at 3.4 atm and 933K.

라. 점화지연시간(Ignition Delay Time)의 정의

점화지연시간이란 그림 1.2에서 어떤 물질에 온도가 주어지면 그 물질에 점화가 바로 일어나는 것이 아닌 일정한 시간의 지연이 있는 후 점화가 되어 온도가 상승하게 된다. 이때 처음 초기온도 지점부터 점화되어 온도가 상승하기까지의 지연된 시간을 점화지연시간이라고 하며, 일반적으로 점화지연시간은 식(1.8)과 같이 온도의 역수에 대하여 지수함수 형태로 나타내어진다. 식(1.8) τ 는 점화지연시간이고 T 는 초기온도를 표시하며 A, B 는 각각 실험 상수 데이터로 표현된다[4].

$$\tau = A \cdot \exp(B/T) \quad (1.8)$$

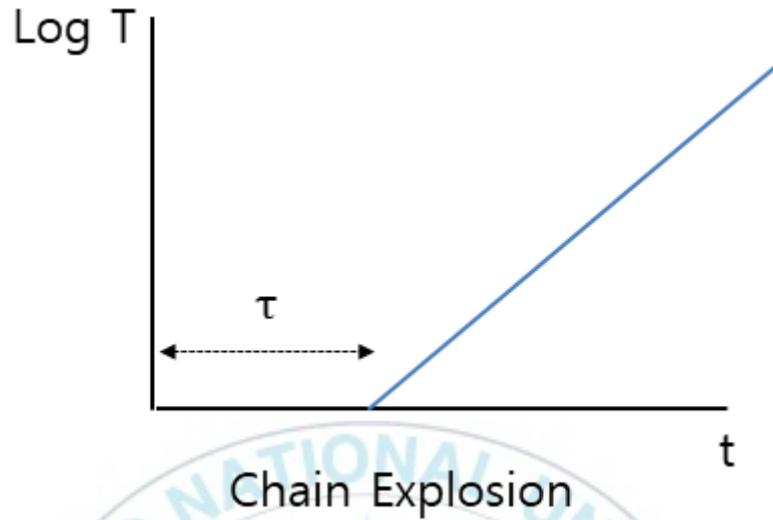


Fig. 1.2 Define of ignition delay time at chain explosion[4].

마. 크로스오버 온도 정의

크로스오버 온도란 반응에서 생성된 급진적 주요 라디칼이 다른 반응에 참여하여 급격히 재 반응을 일으키는 Chain-branching 반응율과 주도하는 그 라디칼이 소멸되어 감소되는 Chain breaking 반응율이 같아지는 지점에서의 온도라고 정의[5]하고 있다. 아래 그림 1.3에서 크로스오버 온도는 자연점화시간에 대하여 경향성이 크게 바뀌는 변곡점 부근에서의 온도가 크로스오버 온도를 의미한다. 크로스오버 온도보다 낮은 또는 높은 온도영역에 따라 점화 메커니즘이 달라지고, 본 논문에서 다루는 점화자연시간 연구[2]에도 중요한 정보이다.

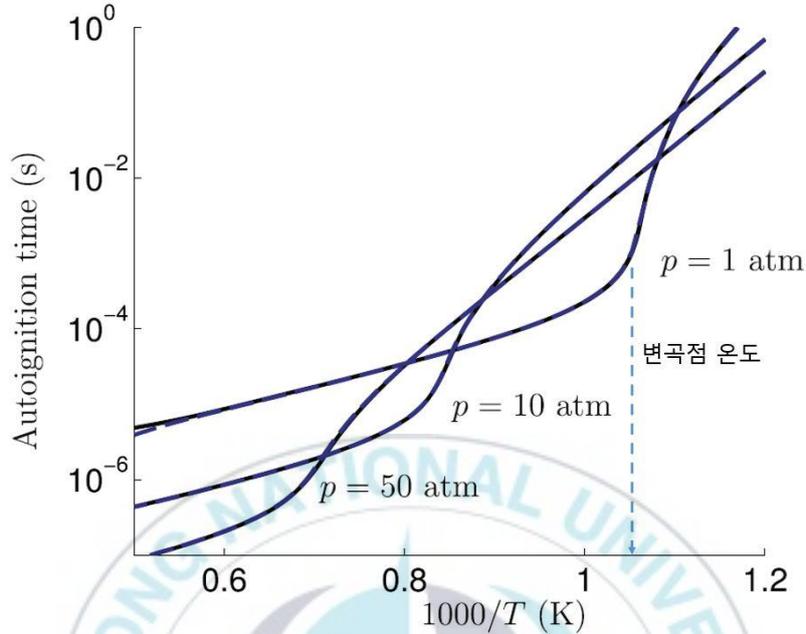


Fig. 1.3 The variation with initial temperature, T , of the induction time obtained with the inflection-point criterion in isobaric homogeneous combustion for a stoichiometric hydrogen-air mixture as obtained for three different pressures[2].

1.3 점화지연시간에 관한 연구동향

연소 반응에서 점화지연시간에 관한 연구는 1970년대 수소/산소의 충격 파관을 활용한 연구[7]가 진행되었으며 수소/산소의 반응에는 H_2 , O_2 , H , O , OH , H_2O , HO_2 , H_2O_2 의 반응이 있지만 수소/공기 중 반응은 N , NO , HNO 화학종이 포함되어 있다. 이러한 반응 메커니즘은 대부분은 1972년 Baulch et. al. 1973년 Baulch, Drysdale, and Horne 1977년 Dixon-Lewis and Williams 1979년 Dixon-Lewis 그리고 1980년 Dougherty and Rabitz의 충

격과관 연구[6]결과에 의하여 다음과 같이 식(1.8)로 나타내었다.

그림 1.4에서는 메탄연료에 Ar 75%~98% 첨가한 혼합가스연료에 1.0 MPa의 압력과 당량비 0.5 값에 대한 점화지연시간을 계산하기 위해서 메커니즘인 NUI Galway, GRI Mech 3.0, Leeds Mech 3.0, USC Mech 2.0 4 가지 메커니즘[8]별 점화지연시간 계산결과와 충격과관 실험에서 측정된 점화지연시간 실험결과를 비교한 그래프이다. 메탄 연료에 Ar을 희석한 물질에 대하여 메커니즘별 점화지연시간 계산결과 데이터는 메커니즘간의 차이와 각 메커니즘으로 계산한 결과와 실험결과 데이터와 차이가 크지 않음을 알 수 있다.

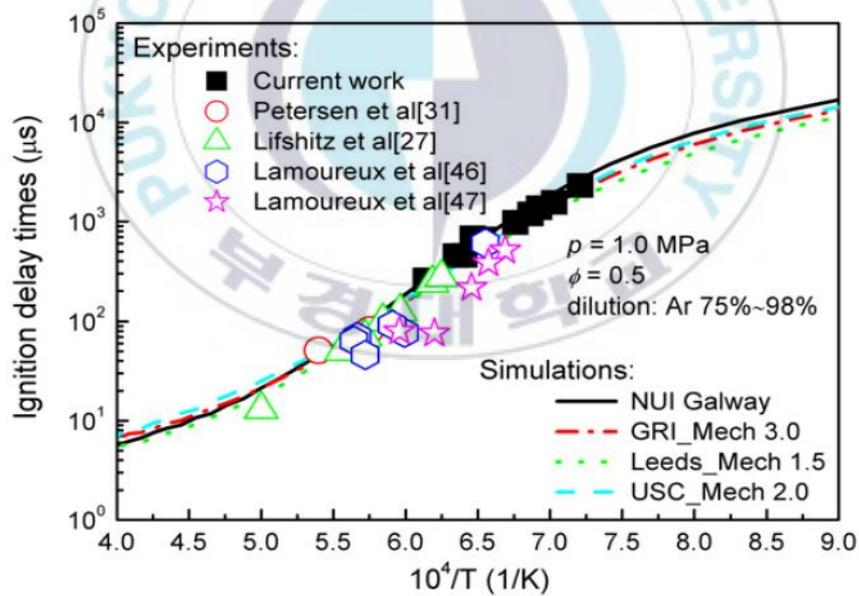
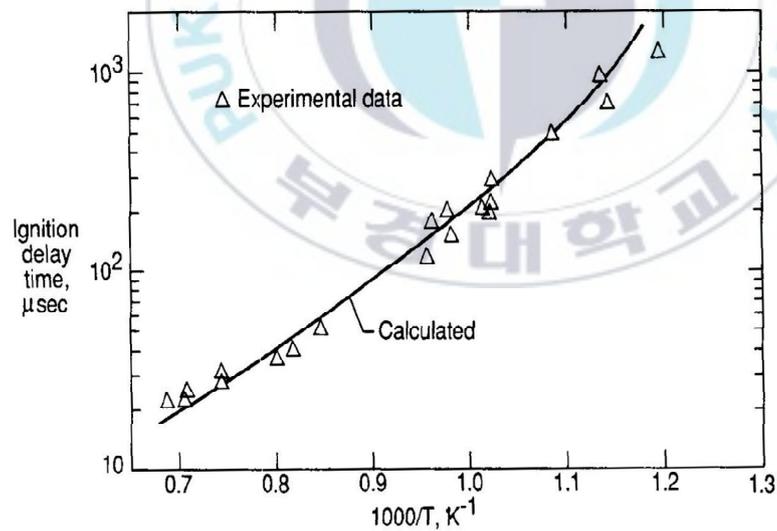


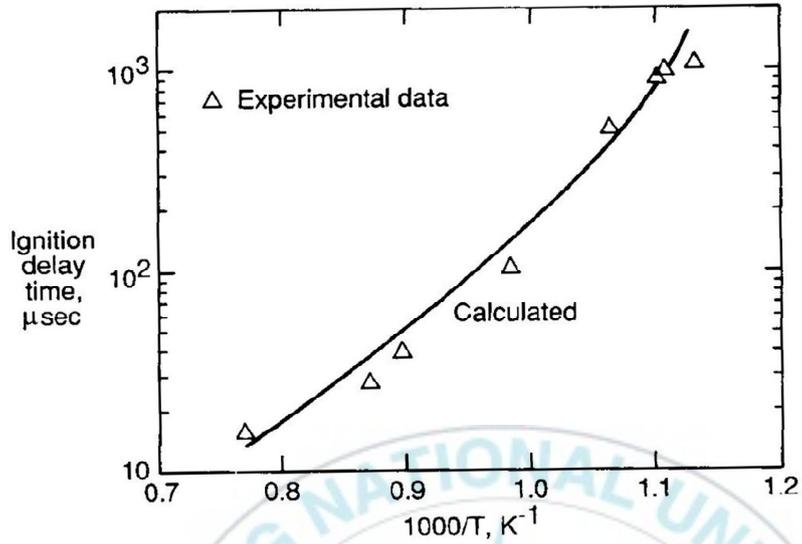
Fig. 1.4 Comparison on ignition delay time with between measured and simulated .by four mechanism.[8].

가. 수소와 공기의 점화지연 연구

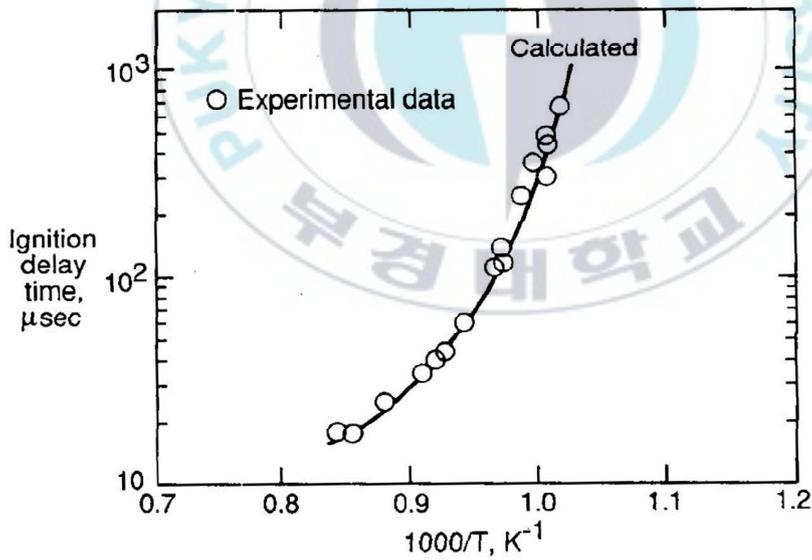
수소/공기 점화지연시간에 대한 연구결과를 나타낸 그림 1.5에서는 압력의 변화에 대한 수소/공기 점화지연시간 계산결과와 실험결과를 비교한 그림[6]이다. 실험은 충격파관 실험에 의해 얻은 결과이며, 압력변화에 따라 점화지연시간의 변화가 있음을 확인할 수 있었고, 점화지연시간의 실험결과 데이터와 계산결과 데이터의 차이는 압력이 다른 조건에서도 유사한 결과가 있음을 알 수 있다. 그러므로 계산된 점화지연시간이 메커니즘별 압력별 변화에 대한 실험결과 값과 차이가 작아 경향성 파악에는 유효하게 적용할 수 있다고 해석한다.



(a) $p = 0.5 \text{ atm.}$



(b) $p = 1.0$ atm.



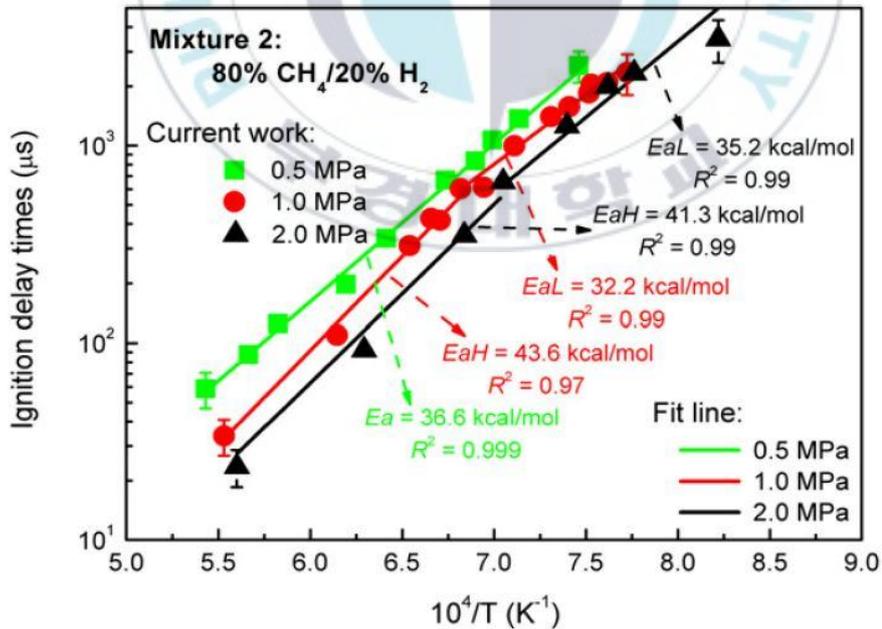
(c) $p = 2.0$ atm.

Fig. 1.5 Calculated ignition delay time compared with experimental results for stoichiometric H₂-air mixtures[6].

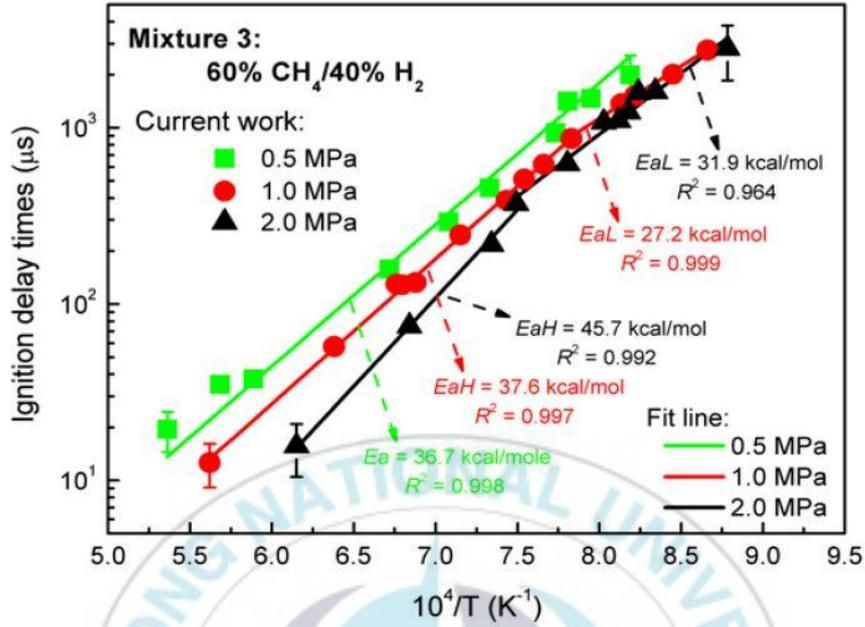
나 희석물질별 점화지연시간 연구

(1) 수소에 메탄 희석

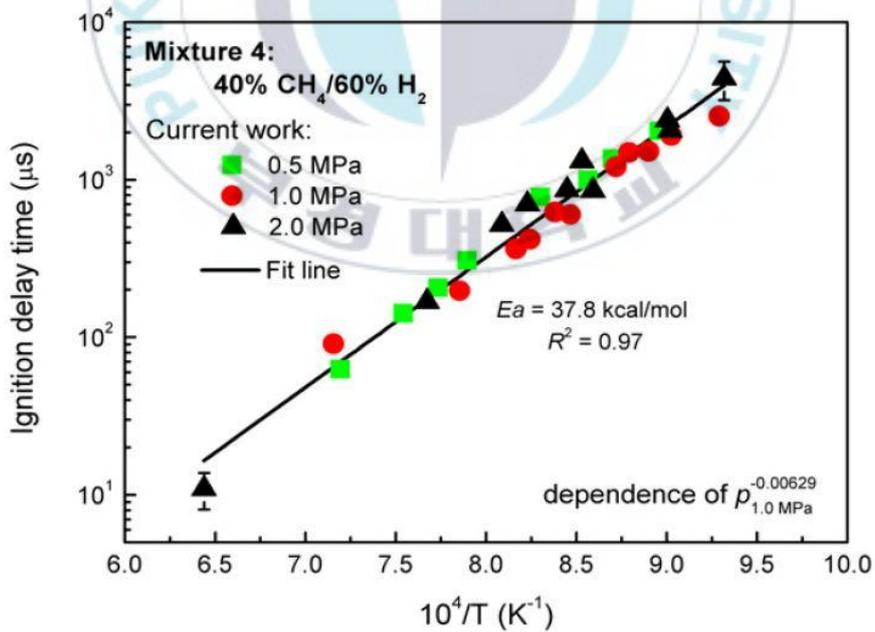
그림 1.6에서는 수소가스에 메탄가스로 희석한 수소/메탄 혼합가스에서 메탄 농도변화와 반응기 압력변화에 대한 점화지연시간을 연구한 결과[8]이다. 수소농도 대비 메탄의 농도가 20%, 40%, 60%, 80%로 증가될수록, 점화지연 시간이 증가됨을 확인할 수 있다. 그러나 반응기 압력에 대한 점화지연시간은 희석된 농도 조건과 초기 온도조건에 따라 반응기 압력 변화에 대하여 일정한 방향성이 아닌 변동성을 갖게 된다. 낮은 압력에서 점화지연시간이 커지는 경향은 희석농도 조건변화와 초기온도조건이 낮아질수록 그 경향성이 달라짐을 확인할 수 있다.



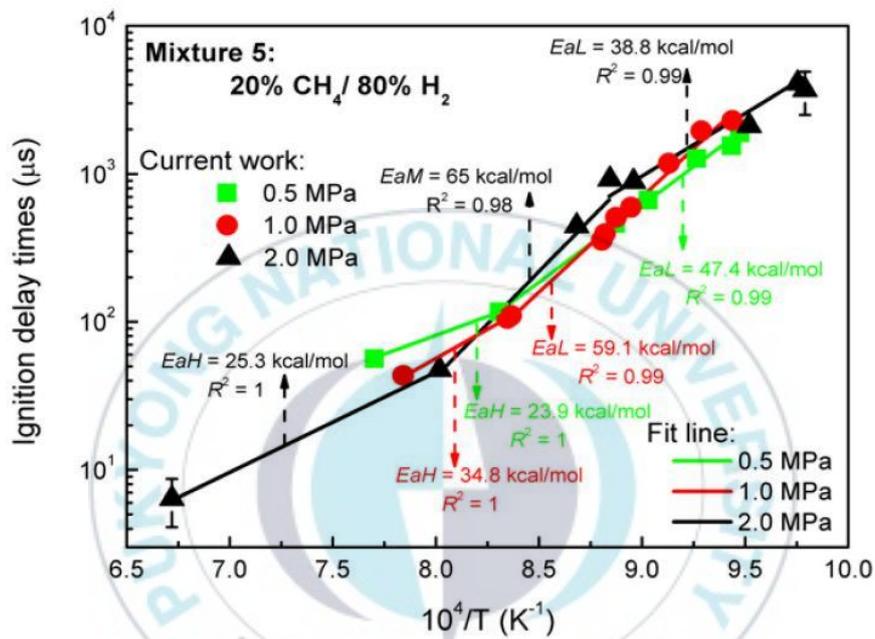
(a) H₂ 20% dilution



(b) H₂ 40% dilution



(c) H₂ 60% dilution



(d) H₂ 80% dilution

Fig. 1.6 Measured and simulated ignition delays for various methane - hydrogen blends at different pressures. $P=0.5$ MPa, 1.0MPa, 2.0MPa. and different activation energies and different mixture[8].

(2) 수소에 CO 희석

그림 1.7에서는 수소에 CO 50% 희석한 조건에서 당량비 0.5로 혼합된 조건의 충격파관 and RCM(Rapid Compression Machine) 설비에서 측정된 결과 데이터이다. RCM 설비로 큰 압력변화 (1.6atm, 8atm, 12atm, 16atm, 32atm)조건에 따른 점화지연시간 영향 분석[8]을 하였다. 초기 온도조건이 약 1100K보다 높은 영역으로 갈수록 저압에서 점화지연시간이 크고, 약 1100K보다 낮은 영역에서는 고압에서의 점화지연시간이 크게 나타난다. 고온에서 압축 압력이 증가하면 높은 압력으로 인해 반응물질의 농도가 증가하기 때문에 반응도가 가속되어 점화지연시간이 줄어든다는 것을 알 수 있다.

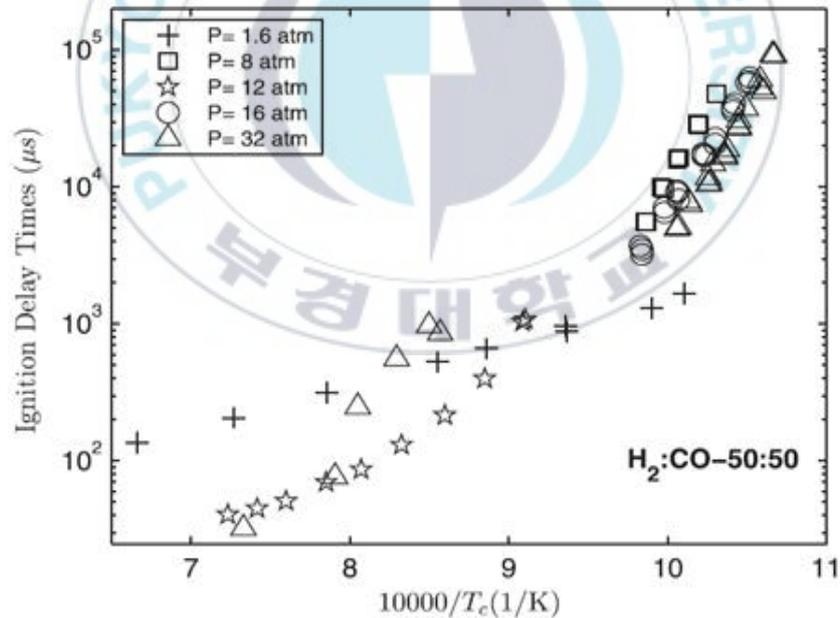


Fig. 1.7 Effect of pressure on the ignition delay time for H₂ : CO 50:50 $\phi = 0.5$ [9].

(3) 수소/CO 혼합Gas에 CH₄ 희석

그림 1.8에서는 당량비 0.5조건에서 수소와 CO가스가 45.7%와 45.7%로 혼합된 가스에 CH₄ 8.5%를 희석하여 반응기 압력별 점화지연시간 측정결과와 수소/CO/CH₄의 농도를 각각 다른 20%, 30%, 50%조건에서 CH₄ 희석하지 않은 조건과 비교 측정한 결과이다. 수소/CO 혼합 가스에 CH₄를 희석하면 온도 약 1230K보다 높은 온도영역에서는 점화지연시간이 비슷한 경향이 있으나, 1230K 이하 저온 영역에서는 희석의 효과가 쉽게 구분될 수 있을 정도로 뚜렷하게 구분된다. 구체적인 사례로 온도 T는 1150K이고, 압력 P는 12atm이며, 당량비 0.5인 동일 조건에서 점화 지연 시간은 CH₄가 희석되지 않았을 경우 대비 희석에 의한 점화지연시간이 약 6배 증가한다.

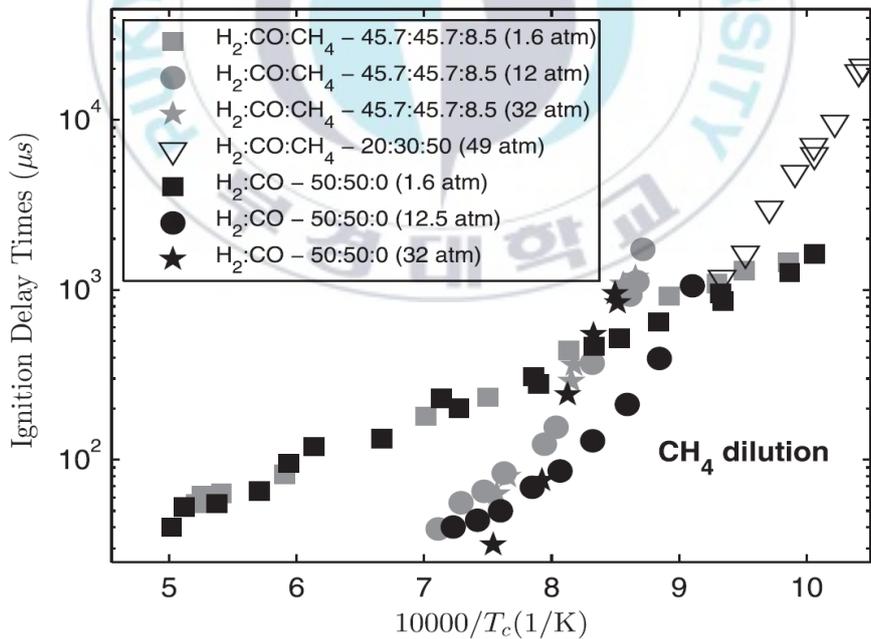


Fig. 1.8 Ignition delay time of H₂/CO mixture diluted with CH₄ at $\phi = 0.5$.

(4) 수소/CO 혼합Gas에 CO₂ 희석

그림 1.9에서는 당량비 0.5 조건에서 수소와 CO를 19.8% 25.88%로 혼합된 가스에 CO₂를 54.4%로 희석하여 점화지연시간 측정결과와 수소와 CO를 43% 43% 혼합된 조건에 14%로 CO₂ 희석한 조건에서 점화지연시간, 그리고 CO₂가 희석되지 않은 수소/CO의 50%, 50%의 점화지연시간 3가지를 비교한 그림이다. CO₂ 첨가가 있거나 없는 H₂/CO가스의 점화지연시간은 그림과 같이 낮은 압력 1.6atm부터 높은 압력 32atm까지 온도범위 전체에 대한 차이가 없는 비슷한 경향이다. 그러므로 본 연구의 수소와 CO의 혼합된 2개의 조건에서 CO₂ 희석에 대한 점화지연시간에 대한 변화는 없는 것으로 연구되었다[9].

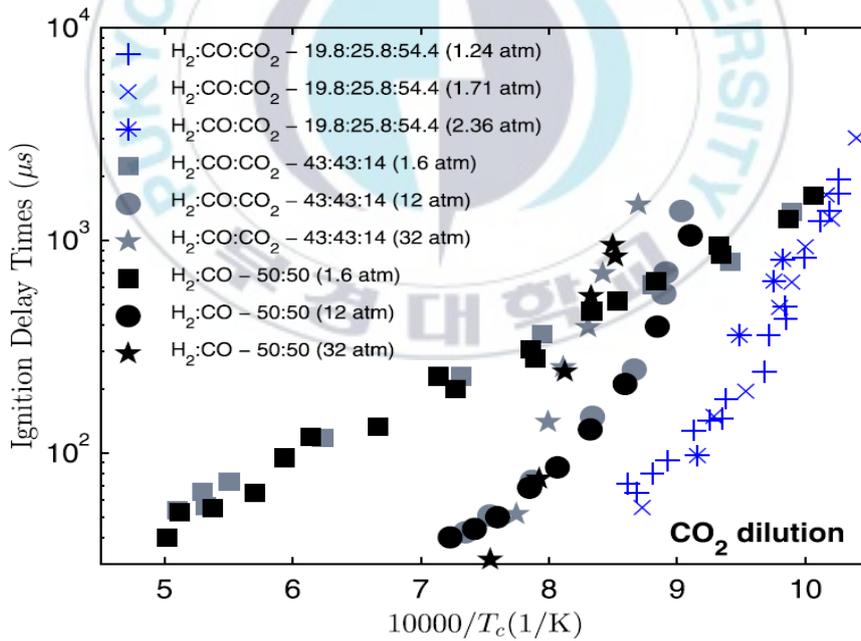


Fig. 1.9 Ignition delay time of H₂/CO mixture diluted with CO₂ at $\phi=0.5$.

(5) 수소/CO 혼합Gas에 H₂O 희석

그림 1.10에서는 앞서 수소/CO 혼합 가스에 소화수로 사용되는 수증기 희석에 대한 연구결과[9]가 있었다. 당량비 0.5 조건에서 수소와 CO가 35.7%, 35.7%로 혼합된 가스에 수증기 44%를 희석하고 고압 30atm에서 점화지연시간과, 수소와 CO가 40%, 40%로 혼합된 가스에 수증기 20%를 희석한 조건에 1.6atm, 12.5atm 32atm의 압력 변화별 점화지연시간을 수증기 희석하지 않은 결과와 비교한 그림이다. 수증기 희석은 다른 조건과 다르게 두 가지 반대 효과를 갖는다. 고압이고 저온영역에서 반응성을 증가시키고 점화지연시간을 증가시키며, 고온영역에서는 반응기 압력에 관계없이 수증기 반응성을 감소시켜 수증기 희석에 대한 점화지연시간 증가가 약하다. 그러므로 저온에서 수증기 소화효과가 간접적으로 더 크게 있음을 확인하였다.

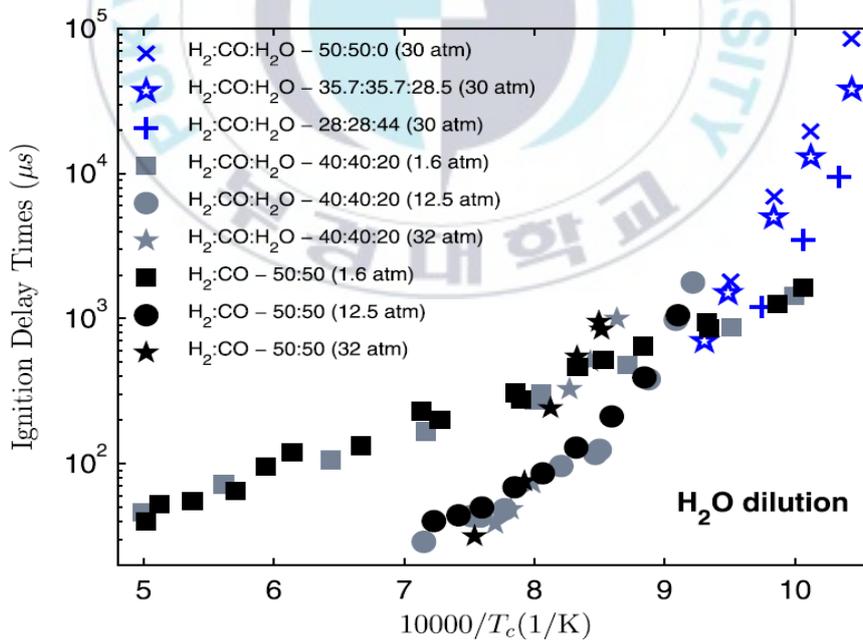


Fig. 1.10 Ignition delay time of H₂/CO mixture diluted with H₂O at $\phi = 0.5$.

(6) 수소에 HFP 희석

그림 1.11에서와 그림 1.12.에서는 수소/공기 혼합가스에 소화약제로 사용하는 HFP인 $CF_3CH_2CF_3$ 분자식을 가지고 있는 헵타플루오르프로판 (heptafluoropropane) 희석에 대한 점화지연 특성[10]을 나타낸 그림이다. 수소/공기에서 HFP 소화약제가 그림 1.11에서는 산화제 과잉조건인 당량비 0.5에서 계산하였고, 그림 1.12.에서는 연료과잉인 당량비 2.0에서 계산을 하였으며 첨가된 HFP의 소화약제 희석량을 증가시키면서 화학적인 작용과 점화지연시간에 대하여 연구를 하였다.[10] 점화지연특성은 모든 경우 분위기 온도가 증가할수록 점화지연시간이 급격히 감소함을 확인할 수 있고, 고온 분위기에서 HFP 분율을 증가하였을 때 연료과잉인 조건보다는 연료부족인 경우에 점화지연효과가 보다 뛰어남을 볼 수 있다. 또한, 900K 미만의 저온에서는 HFP의 증가가 오히려 짧은 점화지연시간을 보이므로 점화를 촉진하는 결과를 나타낸다. 혼합기의 당량비에 따른 점화지연효과는 HFP의 첨가율과는 무관하게 당량비 0.9인 약간 연료부족 조건에서 최소지연시간을 얻을 수 있다. 또한 5%의 HFP 첨가의 경우와 순수한 수소/공기에서의 점화지연시간을 비교해보면 모든 당량비 조건에서 오히려 5% 첨가한 경우에 점화지연 효과가 작음을 볼 수 있다.

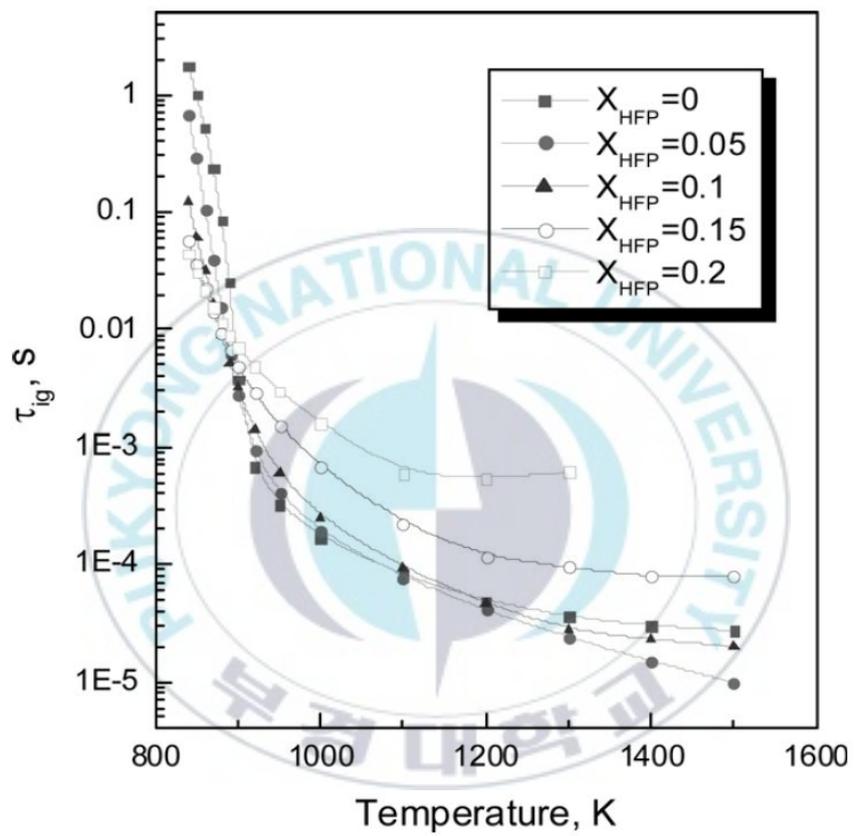


Fig. 1.11 Temperature effects on ignition delay in the H_2 /air/HFP mixtures at $\phi=0.5$ and 1100K.

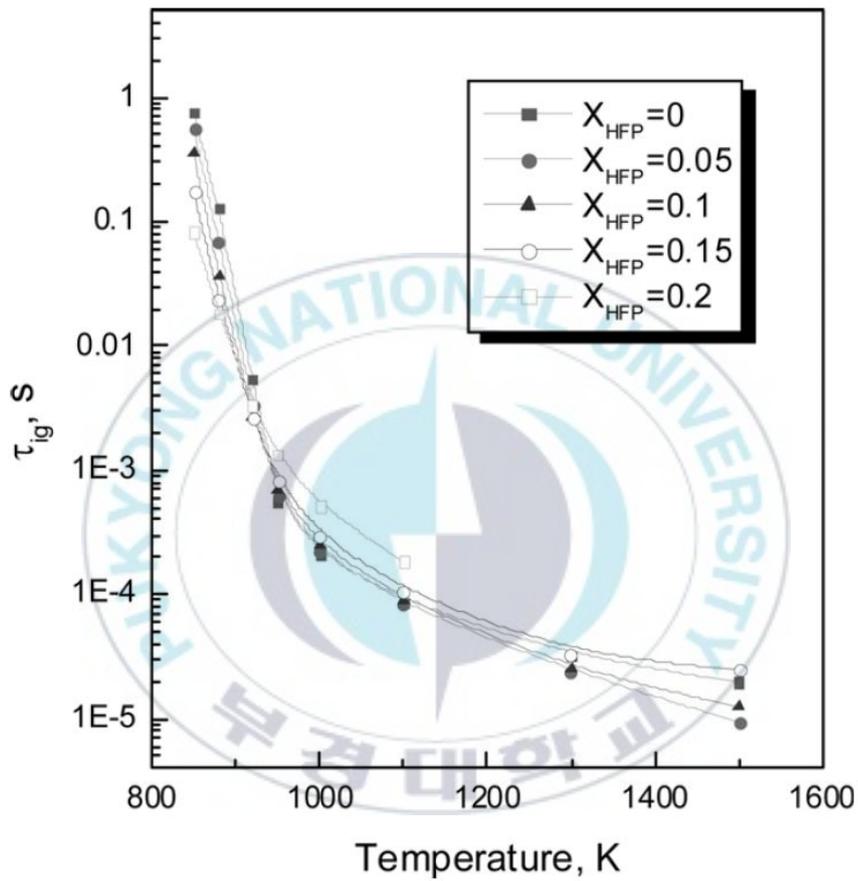


Fig. 1.12 Temperature effects on ignition delay in the H_2 /air/HFP mixtures at $\phi=2.0$ and 1100K.

1.3 연구목적

수소연소와 관련연구자료 중 예혼합 가연성 가스의 점화지연시간의 이론적 결과와 실험적 결과가 잘 일치함을 알 수 있었다. 점화지연시간에 관련된 다양한 희석제 물질별 혼합가스의 연구결과를 확인하였고, 대부분의 수소와 관련된 혼합가스인 메탄, 일산화탄소, 암모니아[9] 및 자동차 연료에 첨가된 수소 혼합가스의 점화지연시간 데이터 산출에 관한 연구[13]결과가 있음을 확인하였다. 최근에는 화학반응에 축소반응(Reduced Chemical Kinetics)의 연구를 소화특성을 해석하는 관점으로 연구한 결과도 있었으며 특히 수소 화재/폭발방지에 활용하는 대표 소화 약제인 HFP 소화약제가 수소 연소의 점화지연시간 특성 및 화학적 반응특성에 대한 연구[10] 결과를 확인할 수 있었다.

희석제로서 가장 일반적인 불활성가스의 경우 지금까지 연구된 기존연구 자료를 확인한 결과 화재발생시 수소취급설비 대표 소화가스인 순수 CO₂ 희석에 대한 연구 자료를 찾지 못하였으며, 산업현장에 수소취급설비에 실링(sealing)용으로 사용하는 N₂ 희석의 점화지연 연구사례를 확인할 수 없었다. 따라서 본 연구는 수소취급설비 소화가스로 사용하는 소화약제인 순수 CO₂만 희석하였을 때 점화지연시간 특성에 관한 물리적, 화학적 반응을 확인하고, N₂ 희석의 점화지연시간 특성과 CO₂ 희석 특성과 비교 분석해 본다. 또한 본 연구를 통해 수소/공기 혼합가스에 점화지연시간을 극대화시키는 방안을 모색하여 수소 사용설비에 화재/폭발 방지에 관한 소화설비 설계검토 및 설계 자료에 활용될 것으로 기대한다.

제 2 장 점화지연시간에 관한연구

2.1 연구방법

가. 수치해석 방법

수소/공기에 여러 가지 희석물질 변경에 따른 점화지연시간을 고찰하였고 희석물질에 따른, 희석물질의 농도, 반응기 압력, 가연성 물질 당량비 (Equivalence ratio : 실제 연공비/이론 연공비)에 따라 점화지연시간의 특성이 달라짐을 알 수 있었다. 이러한 이유로 본 연구에서 CO₂를 희석한 수소/공기 Chemkin PSR(Perfectly Stirred Reactor)과 N₂를 희석한 수소/공기 Chemkin PSR에 3가지 반응기압력 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm상태와 당량비 0.5, 1.0, 2.0조건에 점화지연시간을 계산 하였다. Chemkin PSR 프로그램 연료농도 설정 화면에서 희석 농도별 CO₂와 N₂ 농도 20%, 50%, 80%로 입력하여 계산하면 연료와 희석제 그리고 산화제의 공기의 산소와 질소의 몰분율을 계산하면 순수 희석제의 몰분율은 6.9%, 22.9%, 54.2%로 계산되어진다.

본 수치해석에 사용 메카니즘은 SD 메카니즘(San Diego Mechanism)이며 SD 메카니즘은 40개의 화학종과 175개의 화학반응식이 고려된 화학반응기구 메카니즘이다.

PSR 계산에 사용하는 방정식은 정적 단열 밀폐시스템에서 에너지 방정식(2.1)과 화학종 방정식(2.2)을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \sum_{k=1}^k h_k \dot{\omega}_k W_k \quad (2.1)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho}, k = 1, \dots, k \quad (2.2)$$

식(2.1)부터 식(2.3)까지 K는 화학종의 질량분율, T는 온도, t는 독립변수인 시간을 의미 한다 또한 c_p 는 평균 정압비열, ρ 는 밀도, h_k 는 화학종의 단위질량 엔탈피(specific enthalpy), $\dot{\omega}_k$ 는 화학종의 몰 생성율(molar production rate)이다 W_k 는 화학종의 각각의 분자량을 의미한다. 또한, k 화학종의 생성율(production rate)을 구하기 위한 계산은 식(2.3)과 같이 계산할 수 있다.

$$\sum_{k=1}^k \dot{\nu}_{ki} \chi_k \approx \sum_{k=1}^k \ddot{\nu}_{ki} \chi_k \quad (i = 1, \dots, I) \quad (2.3)$$

나. 점화지연시간 정의

수소/공기 혼합기에서 충분히 높은 온도 조건에는 점화원 없이 자연적으로 점화된다. 초기 온도조건에서 점화되어 온도가 상승되는 지점까지 시간을 점화지연시간(Ignition Delay time or induction time)으로 정의하고 있다. 하지만 점화지점(Ignition Point)을 정의하는 방법에 따라 점화지연시간이 조금씩 달라진다. 점화지점을 정의하는 방법에는 크게 3가지가 있으며, 시스템으로부터 발광 출력이 처음 관측되는 지점의 시간을 점화지점으로

정의하는 방법이 있으나 이 방법은 실험적 방법에 활용될 수 있는 사례이고, 수치해석에서는 특정 화학종의 농도인 일반적으로 OH 화학종 농도의 최대지점을 점화지점으로 선택하거나, 또는 반응기에서 최대 열량이 방출되는 시점인 온도 증가율이 최대인 지점을 점화지점으로 선택하는 등이 있다. 본 연구에는 점화지점을 세 번째 최대 열량이 방출되는 시점인 온도 증가율이 최대 $\frac{dT}{dt} = maximum$ 지점을 점화지점으로 정의하고 초기온도 부여지점부터 온도 증가율이 최대가 되는 지점까지 시간을 점화지연시간으로 해석을 하였다.

그림. 2.1에서 초기온도 T는 1000K이고, 압력 P는 1.0atm이며, 당량비 1.0 조건에서 공기 중 H₂ 혼합가스의 Chemkin PSR 프로그램을 이용하여 OH 화학종농도 최대지점과 온도증가율 최대지점에 대한 점화지연시간을 비교하였다. OH 화학종 최대지점의 점화지연시간은 0.25ms이고, 동일한 조건에서 온도 증가율이 최대가 되는 지점의 점화지연시간은 0.23ms로 계산되었다. 두 정의에 따른 점화지연시간의 차이가 0.02ms로 작은 차이가 있음을 확인하였고 안전관점에서 점화지연시간이 작게 나오는 보수적인 방법을 채택하여 점화지점을 $\frac{dT}{dt} = maximum$ 을 결정하였다.

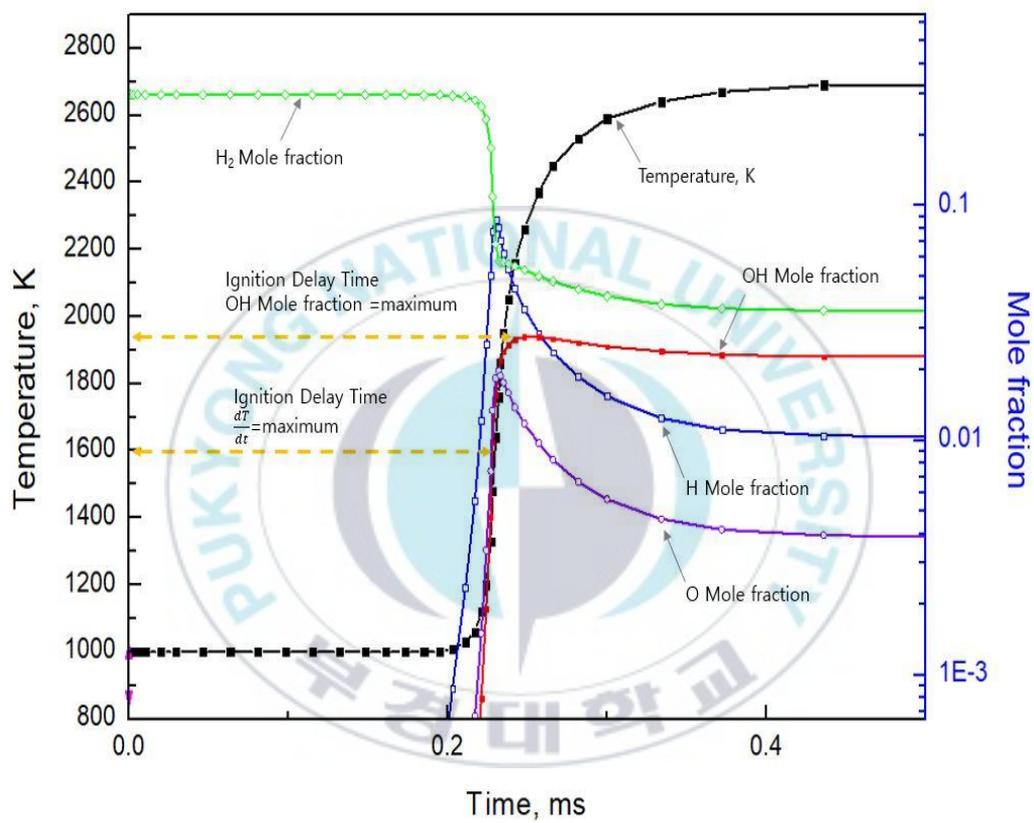


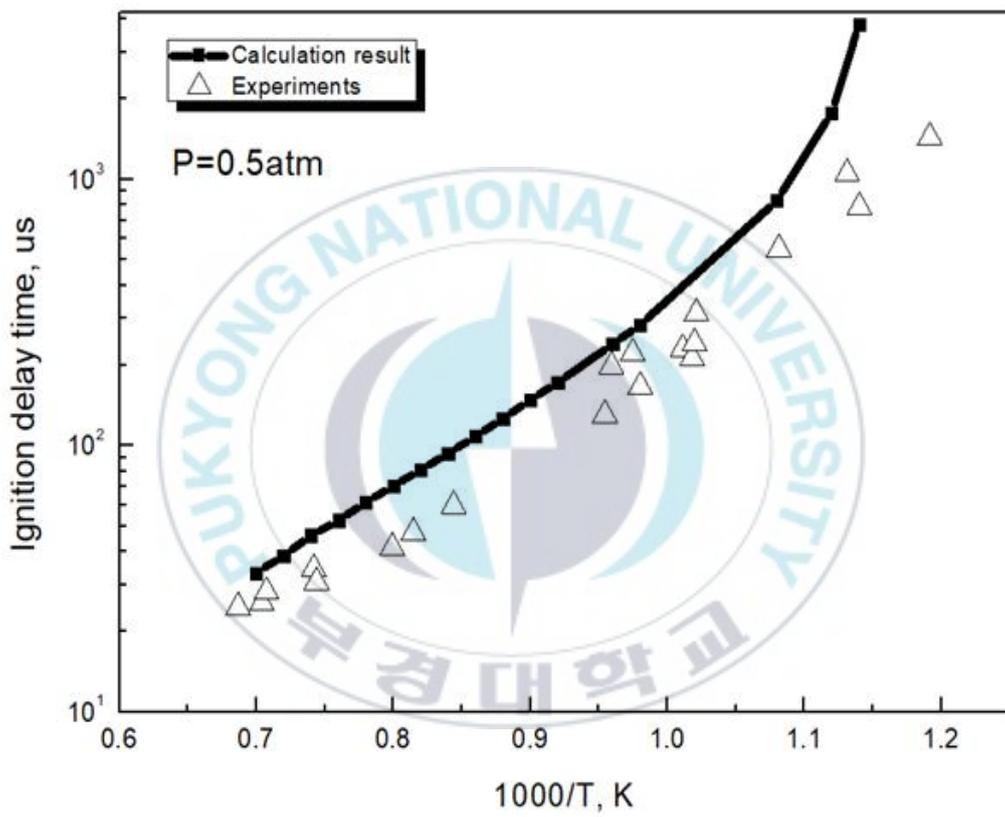
Fig. 2.1 Temperature and OH mole fraction at 1.0atm H₂ in air initial T= 1000K from Chemkin PSR computation program.

다. 수소/산소 점화지연시간 연구결과 및 검증

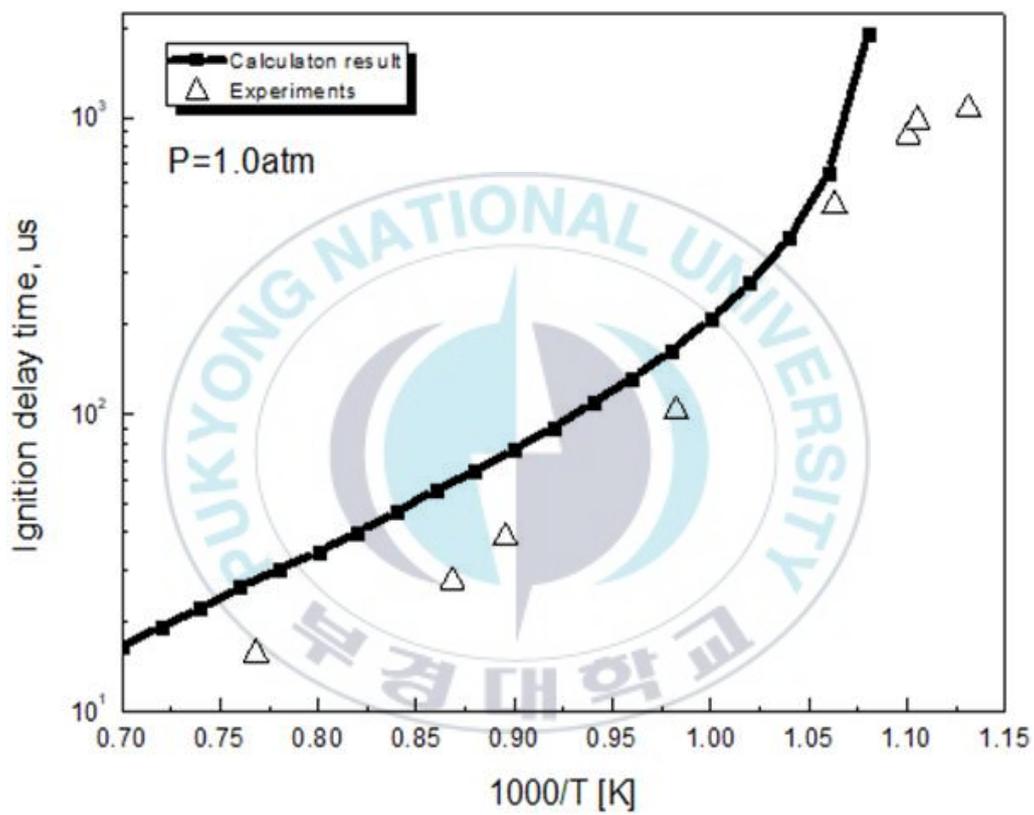
본 연구에 활용하는 PSR 프로그램은 SD 메커니즘을 사용하였고, 점화지연시간은 점화지점을 온도 증가율이 최대지점으로 정하였으며, 사용된 방정식인 에너지방정식과 화학종방정식을 활용하여 점화지연시간 계산결과를 얻었다.

기존연구에 발표된 실험결과 데이터를 추출하여 그림 2.2에서와 같이 수소/공기 혼합기의 점화지연시간에 대한 실험결과와 본 연구에 활용된 모든 조건들에서 얻어진 계산결과 데이터 유효성을 검증하였다.

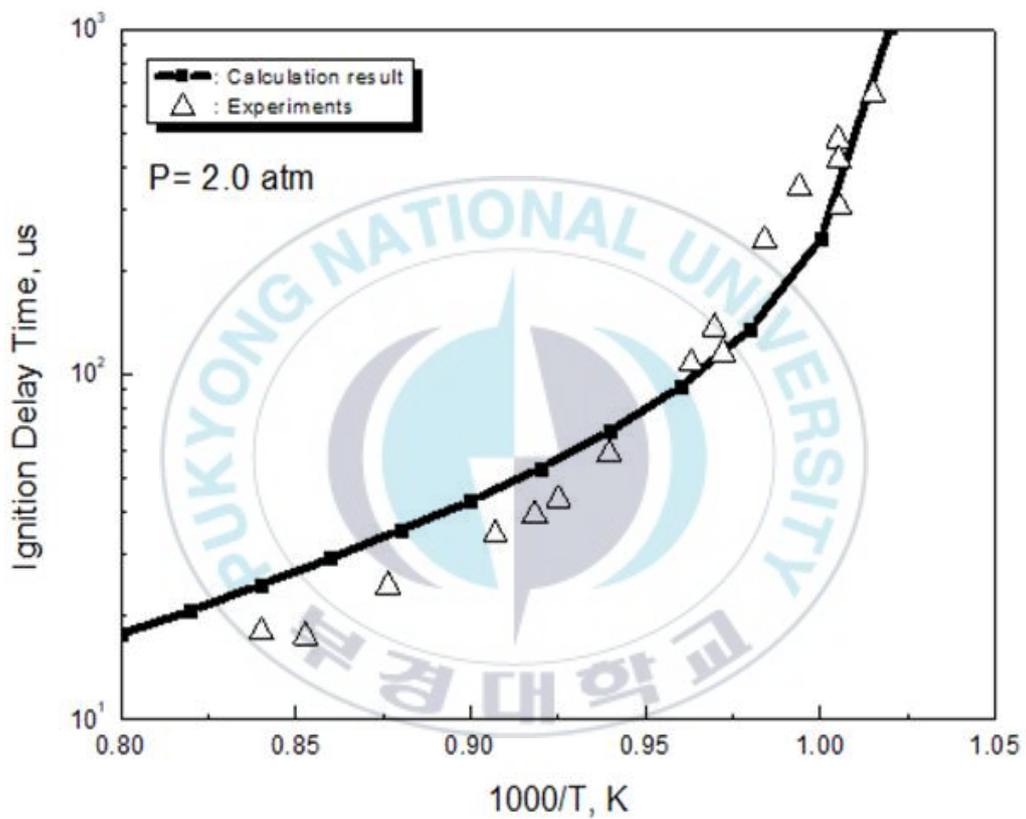
검증방법은 압력별 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm의 3가지 조건에서 각각 점화지연시간을 계산하여 계산결과는 라인으로 표시하였고 기존 연구의 실험결과 데이터는 삼각형 도형으로 표시하였다. 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm에서 점화지연시간 계산결과 데이터를 비교한 결과 1.0atm의 고온 영역에서 개별 데이터의 일치성은 다소 차이가 있으나 3개 압력조건 모두에서 실험결과와 계산결과의 전체 경향성은 일치함을 확인하였으므로 Chemkin PSR 수치해석 프로그램인 SD 메커니즘을 활용하여 점화지연시간에 대한 수치해석 결과 기존연구[6] 논문에서 발표된 실험적 데이터와 유효성 검증결과 우수하다고 해석하고 본 연구를 진행하였다.



(a) 0.5 atm



(b) 1.0 atm



(c) 2.0 atm

Fig. 2.2 Calculated ignition delay times compared with experimental results for stoichiometric H₂/Air mixture at three different pressures[1].

2.2 연구결과

가. 수소/공기/CO₂ 희석특성

(1) 수소/공기/CO₂ 희석농도, 압력변화에 대한 점화지연특성

당량비 1.0조건에서 초기온도를 840K부터 1320K까지 20K씩 증가하면서 희석 물분율 CO₂ 6.9%, 22.9%, 54.2%로 농도를 변화하고 반응기 압력을 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm 3가지 조건에 대한 PSR 수소/공기 점화지연시간의 계산결과를 전체그림으로 표현하면 그림 2.3에서와 같다. 특정영역인 약 1000K 온도를 경계로 이상의 온도영역과 이하의 온도영역에서 경향성이 달라짐을 확인 할 수 있다.

압력에 대한 특성을 구체적으로 확인하기 위해서 그림 2.4에서와 같이 상세히 나타내었다. 압력변화의 계산결과 그림 2.4에서 설명하면 동일농도 22.9% 조건에서 반응기의 압력이 0.5atm과 1.0atm 그리고 2.0atm에서 점화지연시간을 확인한 결과 1000K기준인 1000/T의 값 1.0보다 높은 온도영역과 낮은 영역에서 그 경향성이 달라짐을 확인할 수 있다. 계산 결과 데이터를 확인해보면, 동일농도 54.2%에서 특정영역 1000K 이상인 1400K 영역에서는 그림 2.3에서와 같이 0.5atm에는 92.4 μ s이고, 1.0atm에는 43.7 μ s이며, 2.0atm에는 22.1 μ s임으로 압력이 낮을수록 점화지연이 길어진다. 점화지연시간이 압력에 반비례 경향이 있으나 초기온도가 특정영역 약1000K보다 낮은 880K 영역에서는 압력 0.5atm은 317ms이며, 1.0atm은 695ms이고, 2.0atm은 657ms이다. 높은 온도영역에서 반비례의 경향성이 달라진다. 이러한 경향은 농도 6.9%와 54.2%에도 유사함을 확인하였다. 그러므로 반

응기의 압력은 특정영역의 온도 조건인 약 1000K부근 영역을 기준으로 이상의 고온영역에서는 명확한 반비례관계이지만 저온영역에서는 불규칙적인 관계임을 확인 하였다.

다음은 희석제 농도변화에 대한 점화지연시간을 구체적으로 확인하기 위하여 그림 2.5에서와 같이 나타내었다. 동일한 압력 1.0atm에서 희석제 농도를 6.9%, 22.9%, 54.2% 변화에 대한 점화지연시간을 확인하면 초기온도의 변화에 관계없이 전체 온도영역에서 희석농도가 높을수록 점화지연이 길어짐을 확인하였다. 앞서 언급된 특정영역보다 높은 온도영역인 1400K에서 CO₂ 농도가 6.9%는 21.29 μ s이고, 22.9%는 25.45 μ s이며, 54.2%는 43.7 μ s이다. CO₂ 농도가 증가 할수록 점화지연시간이 증가하였고, 특정영역 약 1000K이하 영역인 880K에서 6.9%는 359ms이고, 22.9%는 447ms이며, 54.2%는 695ms로 증가의 폭의 차이는 있으나 희석제 농도가 증가 할수록 점화지연시간이 증가하여 모든 온도 조건에서 그림 2.5에서와 같이 점화지연시간이 증가함을 확인할 수 있었다.

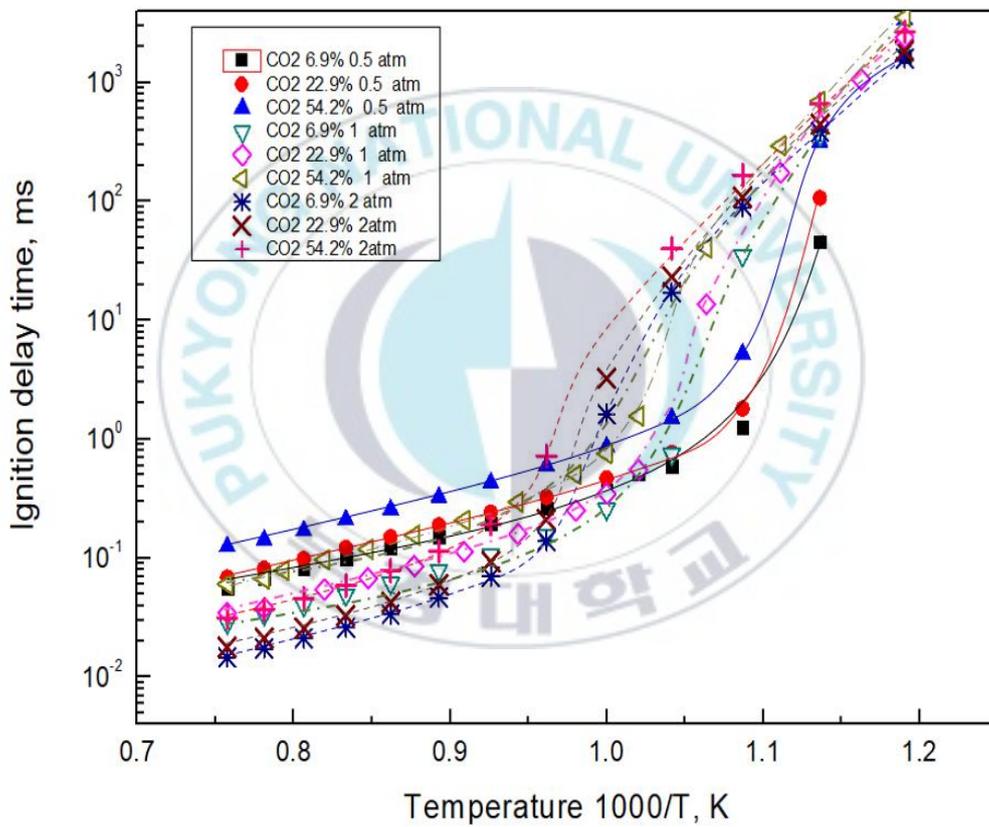


Fig. 2.3 Variable initial temperature comparison of ignition delay time at H₂/Air dilution CO₂ 6.9%, 22.9%, 54.2%, and 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm, equivalence ratio=1.0.

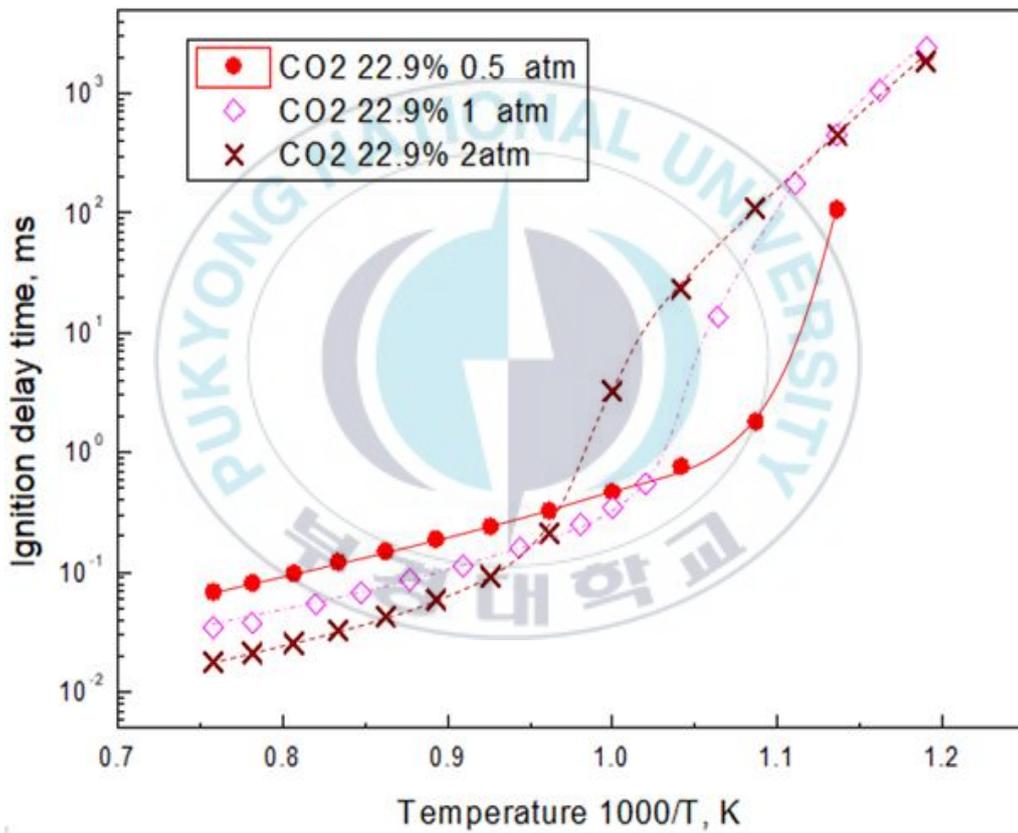


Fig. 2.4 Variable initial temperature comparison of ignition delay time at H₂/Air 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm, equivalence ratio=1.0.

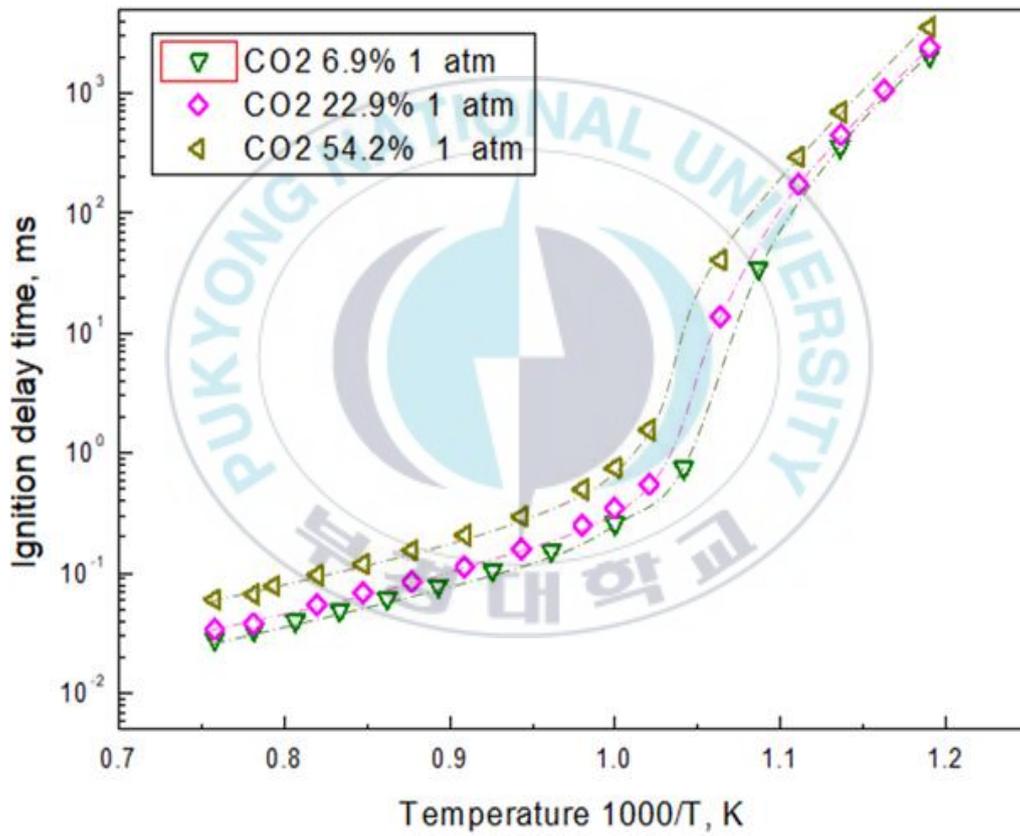


Fig. 2.5 Variable initial temperature comparison of ignition delay time at H₂/Air dilution CO₂ 6.9%, 22.9%, 54.2%, equivalence ratio=1.0.

(2) 수소/공기/CO₂ 당량비 $\phi=0.5$, $\phi=1.0$, $\phi=2.0$ 의 점화지연특성

그림 2.6에서 온도는 840K부터 1320K까지 20K씩 증가하면서 압력은 1.0atm으로 고정하고 당량비 0.5, 1.0, 2.0의 값으로 변화에 대한 점화지연 시간을 계산하였다. 수치해석 프로그램에서 연료설정 탭에서 CO₂ 80%를 희석하면 실제 반응기에서 CO₂ 몰분율은 54.2%로 결정되어진다. 그 원인을 확인결과 Chemkin PSR 수치해석 프로그램에서 연료에 희석제를 혼합하고, 당량비를 설정한 후, 산화제를 공기로 설정하였을 경우 가연물질 연료에 당량비가 우선 적용되어 산소량이 결정되고 공기 중 산소의 3.76배에 해당하는 질소량이 다음으로 결정되며 나머지 부분을 CO₂ 농도 순서로 결정되어진다. 그러므로 당량비가 변하더라도 고정된 CO₂의 희석 값을 부여하기 위하여 표 2.1에서와 같이 희석제량을 동일하게 54.2%로 고정하고 당량비 0.5, 1.0, 2.0에 해당하는 몰분율을 연료의 양을 변경하여 계산한 결과이다 표 2.1에서 계산결과를 Chemkin PSR의 입력 데이터로 입력하여 점화지연시간을 계산하였다.

Table 2.1 Calculation result of mole fraction for CO₂ PSR equivalence ratio at variable.

당량비	CO ₂ 몰분율	H ₂ 몰분율	O ₂ 몰분율	N ₂ 몰분율
0.5	54.2%	7.95%	7.95%	29.9%
1.0	54.2%	13.65%	6.825%	25.675%
2.0	54.2%	20.95%	5.24%	19.7%

희석제 농도 54.2%로 고정된 상태에서 당량비 0.5, 1.0, 2.0 3가지 조건에서 점화지연시간을 계산한 결과 그림 2.6에서와 같이 표현하였다. 점화지연시간 관련논문[7]에서는 연료과잉조건 또는 산화제과잉 조건보다 완전 화

확반응식인 당량비 1.0 영역에서 점화지연시간이 가장 작은 것이 일반적인 결과였으나 본 연구결과 특정영역 약 1000K이상 영역에서는 그림 2.6에서의 실선과 같이 당량비 1.0에서 점화지연시간이 가장 작고 산화제 과잉인 0.5지점과 연료과잉인 2.0지점에서 큰 점화지연시간 결과가 표현되었다. 정확한 데이터를 확인하면 고온영역인 1400K의 경우 당량비 1.0에서 43.7 μ s로 가장 작고 당량비 0.5에서 48.5 μ s이며 당량비 2.0에서는 49.4 μ s의 결과로 당량비 1.0에서 점화지연시간이 가장 작았고, 당량비 1.0에서 벗어난 산화제과잉 영역과 연료과잉영역에서는 점화지연시간이 증가하였다.

특정영역 이하 온도영역인 경우 그림 2.6에서 점선으로 표현되었으며 정확한 데이터로 확인하면 온도 880K에서 당량비 0.5에서 900ms이고, 당량비 1.0에서는 693ms이며, 당량비 2.0에서 558ms로 완전화학반응인 당량비 1.0보다 당량비 2.0의 점화지연시간이 더 작게 나타났다. 이 결과는 앞서 확인한 압력의 경우와 비슷한 경향으로 특정온도 영역 이상의 온도 영역과 이하의 온도 영역에서 그 경향성이 달라지며, 이하 온도영역에서 불규칙적인 데이터가 나타나고 있는 것은 화학반응의 당량비 영향보다 희석제 CO₂ 농도 또는 공기 중 희석된 N₂ 희석량이 점화지연시간에 더 큰 영향이 있는 것으로 해석하였으나, 추가적인 연구가 필요한 것으로 생각한다.

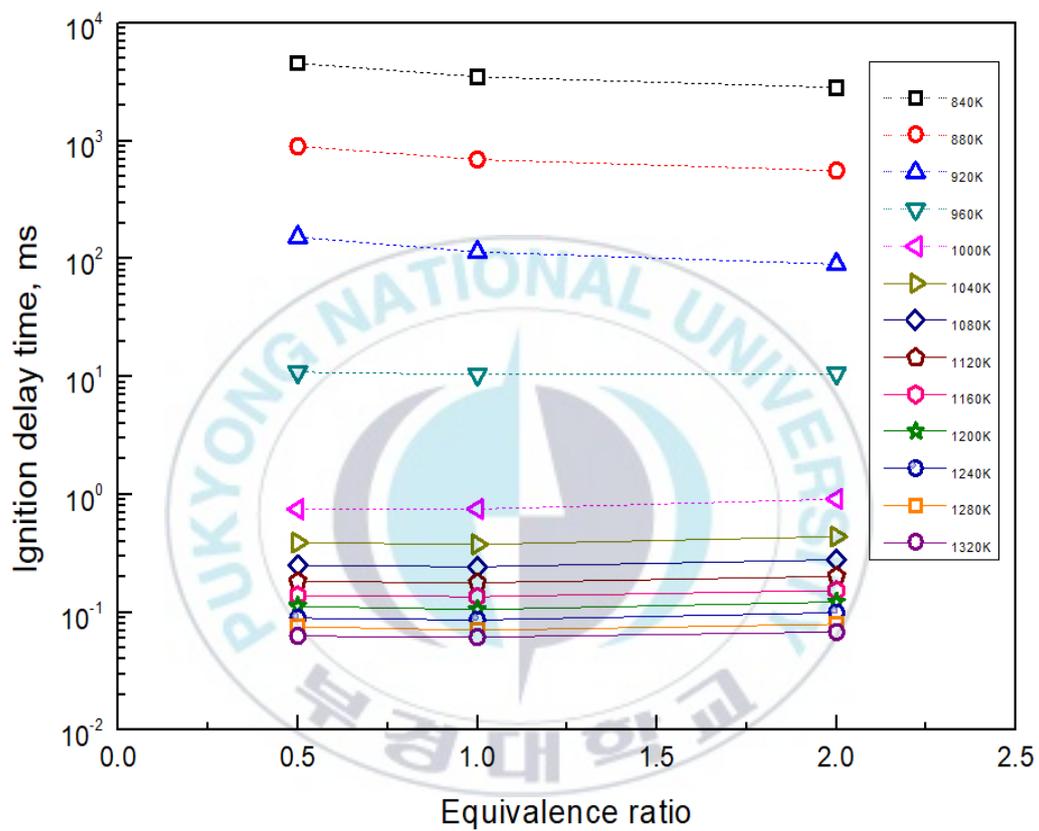


Fig. 2.6 Comparison of ignition delay time H_2 /Air dilution, $CO_2=54.2\%$, by initial temperature and equivalence ratio variation at pressure 1.0atm.

나. 수소/공기/N₂ 희석특성

(1) 수소/공기/N₂ 희석농도, 압력변화에 대한 점화지연특성

PSR에서 CO₂와 동일한 방법으로 온도를 840K부터 1320K까지 20K씩 증가하면서 N₂ 희석농도를 6.9%, 22.9%, 54.2%로 변화하여, 압력 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm 3가지 조건에 대한 수소/공기 점화지연시간을 계산하였다. 계산결과 그림 2.7에서와 같이 나타내었다. 그림 2.7에서 알 수 있듯이 CO₂ 희석의 경우와 유사한 경향이다. 특정영역인 약1000K 해당하는 1000/T의 1.0 보다 높은 온도영역에서 동일농도 54.2% 조건과 1400K 온도에서 반응기의 압력에 대한 점화지연시간을 확인한 결과 0.5atm에는 87.9 μ s이고, 1.0atm에는 44.5 μ s이며, 2.0atm은 22.2 μ s로 압력이 높을수록 점화지연이 작아진다.

온도가 약 1000K보다 작은 영역인 880K 온도조건과 농도54.2% 조건에서 압력 0.5atm은 8.45ms이고, 1.0atm은 364.4ms이며, 2.0atm에서는 534ms로 비례적인 경향성이 바뀌는 현상이 있음을 확인 하였다. 또한 960K 영역에서는 중간 압력인 1.0atm에서 가장 큰 점화지연시간이 계산되어 비례관계라 표현하기 곤란하여 불규칙적이라고 표현하였다. 그러므로 반응기의 압력은 온도가 특정영역인 약 1000K부근 영역을 기준으로 이상의 고온영역에서는 반비례 관계를 유지하지만 저온영역에서는 불규칙적인 경향성이 CO₂와 유사하게 나타남을 확인 하였다.

다음은 농도변화에 대한 점화지연시간 계산결과도 그림 2.7에서 같이 나타내었다. 동일압력 1.0atm, 동일온도 1400K에서 농도 6.9%는 21.54 μ s이고 22.9%는 26.53 μ s이며, 54.2%는 44.5 μ s로 농도증가에 대한 점화지연시간은 비례관계이다. 하지만 온도 880K에서 농도 6.9%는 10.34ms이고, 22.9%는 11.6ms이며, 54.2%는 15.96ms임으로 증가폭은 차이가 있으나 비례하였다.

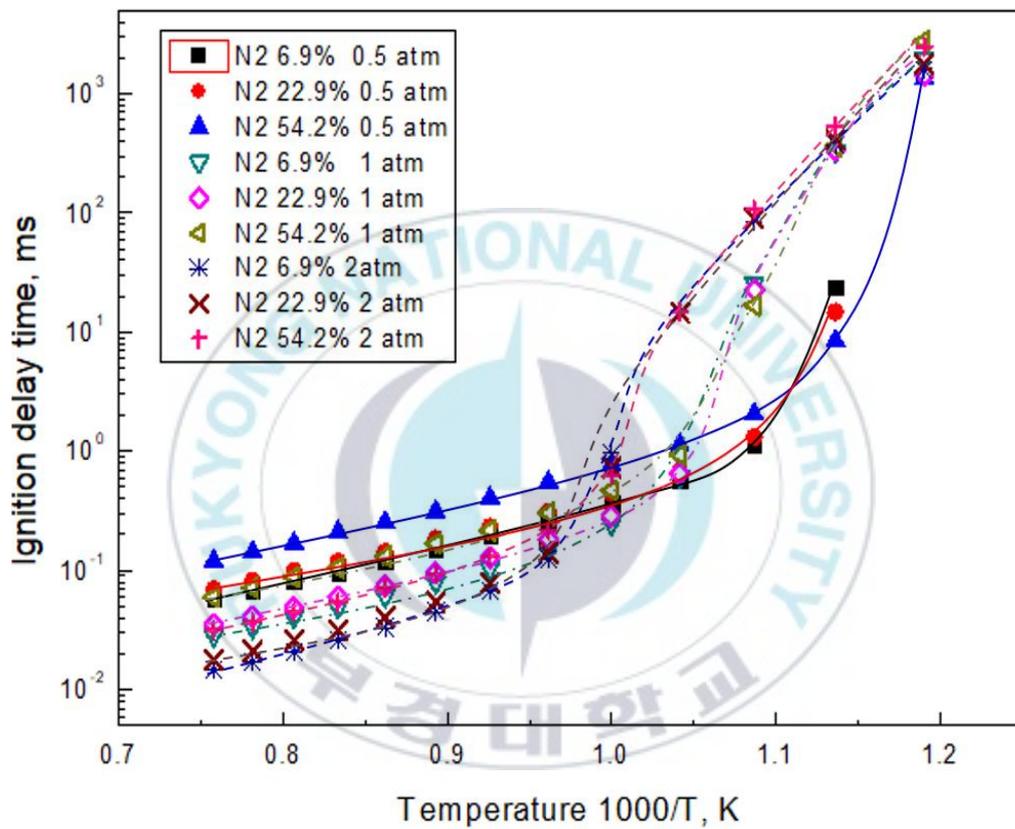


Fig. 2.7 Variable initial temperature comparison of ignition delay time H_2 /Air dilution N_2 6.9%, 22.9%, 54.2%, at 0.5atm, 1.0atm, 2.0atm, equivalence ratio=1.0.

(2) 수소/공기/N₂ 당량비 $\phi=0.5$, $\phi=1.0$, $\phi=2.0$ 의 점화지연특성

온도 840K부터 1320K까지 20K씩 증가하면서 반응기 압력 1.0atm에서 당량비 변화에 대한 점화지연시간을 계산하면 그림 2.8에서와 같이 표현된다. 앞서 CO₂ 희석 계산과 동일한 방법으로 PSR을 활용하여 연료 및 산화제 몰분율을 표 2.2에서와 같이 계산하였다. 희석제 N₂ 몰분율을 동일 조건 54.2%로 고정하기 위하여 당량비에 맞는 몰분율을 계산하고 공기 중 N₂ 몰분율을 포함한 전체 N₂ 몰분율을 추가하여 나타내었다.

Table 2.2 Calculation result mole fraction for PSR N₂ equivalence ratio variation.

당량비	N ₂ 몰분율	H ₂ 몰분율	O ₂ 몰분율	전체 N ₂ 몰분율
0.5	54.2%	7.95%	7.95%	84.10%
1.0	54.2%	13.65%	6.825%	79.88%
2.0	54.2%	20.95%	5.24%	73.90%

표 2.2에서 계산된 몰분율을 PSR의 입력 데이터로 활용하여 계산한 결과를 그림 2.8에서와 같이 나타내었다. 특정영역이상 온도인 그림 2.8에서 실선영역인 1400K의 경우 당량비 1.0에서 44.5 μ s으로 가장 낮고, 당량비 0.5에서 48.5 μ s이며, 당량비 2.0에서는 48.8 μ s로 가장 높게 나타났다. 하지만 특정영역 이하온도 그림 2.8에서 점선으로 표시된 영역으로 온도 880K에서 점화지연시간은 당량비 0.5에서 450ms로 가장 크고, 당량비 1.0은 364ms이며, 당량비 2.0에서는 307ms로 .당량비 2.0조건에서 가장 낮게 나타났다. 이 결과는 앞서 CO₂ 희석 계산결과의 경향성과 같게 나타났으며, 희석제 N₂의 농도에 큰 영향이 있는 것으로 해석하였다.

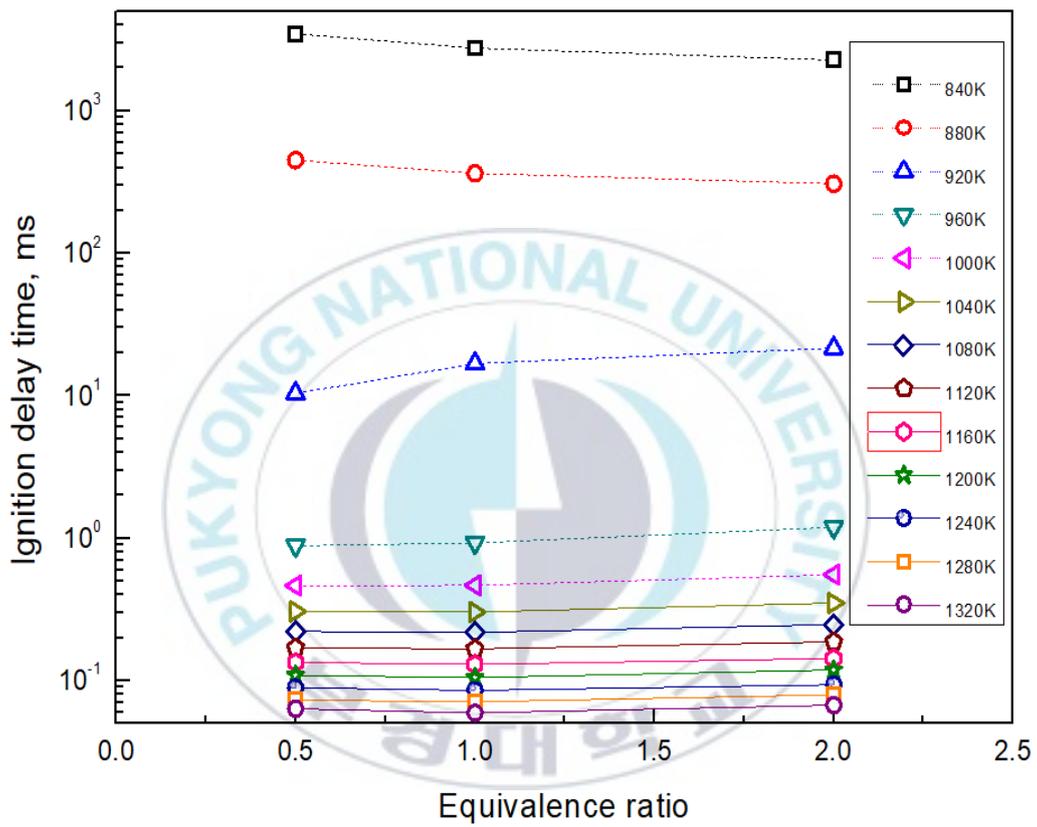


Fig. 2.8 Comparison of ignition delay time H₂/Air dilution, N₂=54.2%, by initial temperature and equivalence ratio variation at pressure=1.0atm.

다. 수소/공기/CO₂, 수소/공기/N₂ 점화지연시간 비교

(1) 수소/공기 CO₂와 N₂희석의 점화지연시간 물리적 특성비교

Table 2.3 A comparative analysis of ignition delay time by N₂ and CO₂ H₂/Air.

1400K 점화지연 시간[μ s]	Pressure (농도:54.2%, \emptyset :1.0)			Concentration (1.0atm, \emptyset :1.0)			당량비 (1.0atm, 농도:54.2%)		
	0.5 atm	1.0 atm	2.0 atm	6.9 %	22.9 %	54.2 %	\emptyset =0.5	\emptyset =1.0	\emptyset =2.0
수소/공기 /CO ₂	92.4	43.7	22.1	21.29	25.45	43.7	48.5	43.7	49.4
수소/공기 /N ₂	87.9	44.5	22.2	21.54	26.53	44.5	48.5	44.5	48.8

880K 점화지연 시간[ms]	Pressure			Concentration			당량비		
	(농도:54.2%, \emptyset :1.0)			(1.0atm, \emptyset :1.0)			(1.0atm, 농도:54.2%)		
	0.5 atm	1.0 atm	2.0 atm	6.9 %	22.9 %	54.2 %	\emptyset =0.5	\emptyset =1.0	\emptyset =2.0
수소/공기 /CO ₂	317	695	657	359	447	695	900	693	558
수소/공기 /N ₂	8.45	364.4	534	10.34	11.6	15.96	450	364	307

종합적으로 수소/공기 혼합기에 CO₂희석과 N₂희석에 대한 점화지연시간의 물리적 관점으로 특성을 비교하면, 점화지연시간에 대한 반응현상은 표 2.3에서와 같이 나타낼 수 있었다. 특정온도 영역 이상의 온도인 1400K 영역에서는 CO₂희석과 N₂희석 모두 농도가 높을수록, 반응기 압력은 낮을수록, 당량비는 1.0에서 멀어질수록 점화지연시간은 증가하는 경향이 있었다.

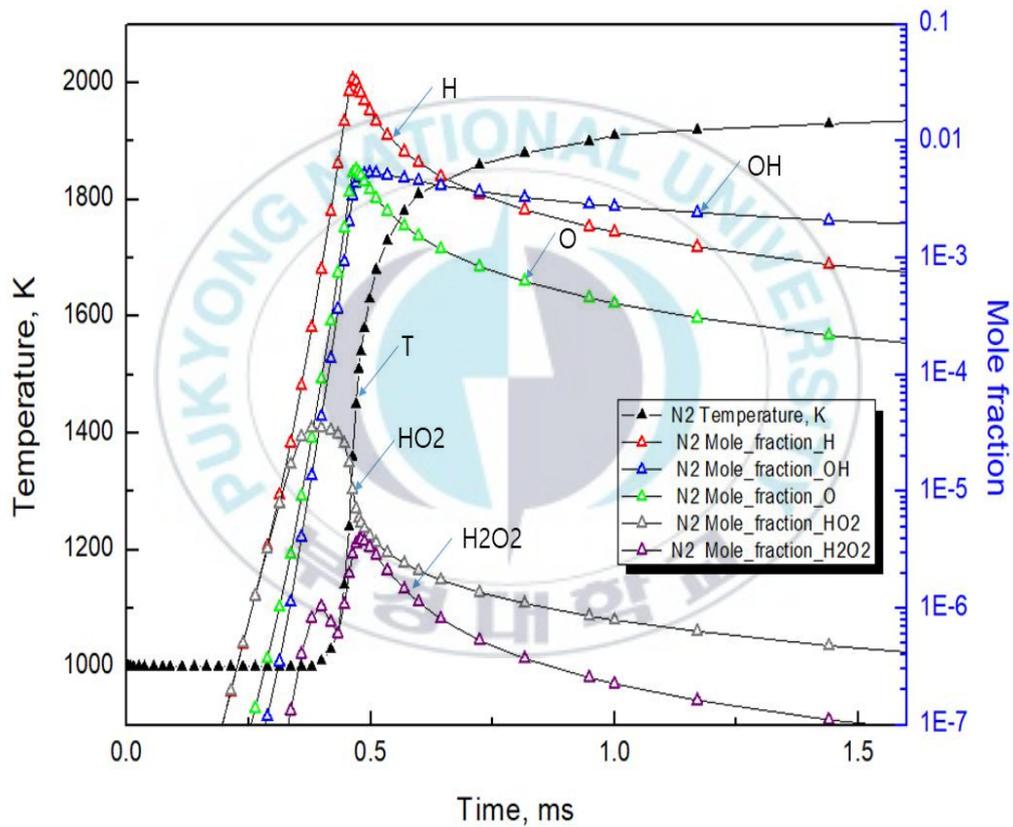
하지만 특정온도영역 이하 온도인 880K에서는 CO₂회석과 N₂회석 모두 회석제 농도가 증가하면 점화지연시간은 증가하는 경향은 앞의 고온영역과 비슷하였으나, 반응기 압력의 변화에 대한 점화지연시간과, 당량비 변화에 대한 점화지연시간은 회석농도 변화에 대한 영향이 더 크게 작용하는 것으로 해석한다.

(2) 수소/공기 CO₂와 N₂회석의 점화지연시간 화학적 특성비교

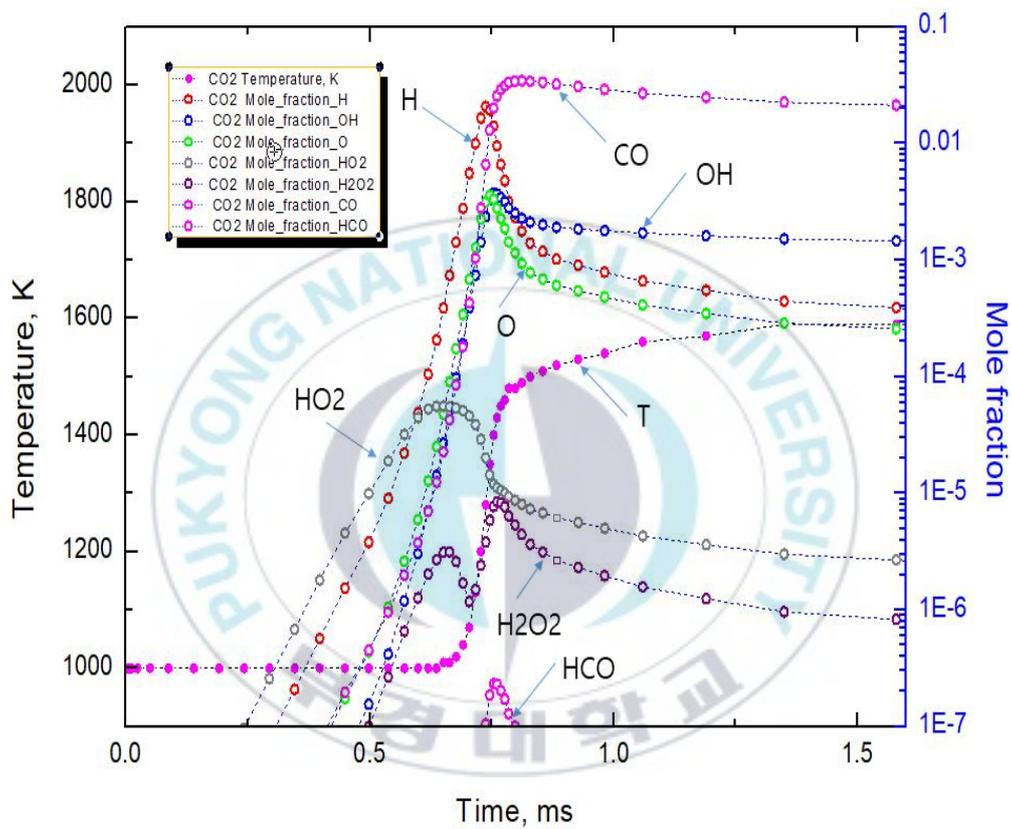
수소/공기/CO₂ 반응이 수소/공기/N₂ 반응대비 반응 온도가 낮게 유지되고 점화지연시간이 더 크게 나타남을 그림 2.9에서 (a), (b) 두 개의 그림으로 확인 가능하다. 온도가 하락되는 원인을 화학적 관점에서 해석할 때 고온영역인 약 1300K온도 영역에서 CO₂ ⇌ CO + O₂로 분리되고, 분리된 CO는 HCO + H ⇌ CO + H₂, 반응에 의해 HCO를 생성한다. CO와 OH 라디칼이 CO + OH ⇌ CO₂ + H 반응식으로 반응하여 다시 CO₂를 생성하는 등 Chain Branching Reaction을 일으키는 O, H, OH 라디칼과 반응하여 최종 CO, CH₂O, HCO, CO₂등 물질을 생성하게 되어 온도를 하락시킨다. 표 1.2에서 화학종별 엔탈피 값을 확인하면, H는 52.1이고, O는 59.56이며, OH는 8.91임에 반하여, HO₂는 3.0이고 H₂O₂는 가장 낮은 -32.53 kcal/mol의 엔탈피 ΔH_f 값을 갖는다. HO₂ 생성과 H₂O₂의 생성반응은 H, O, OH 생성반응보다 온도상승이 작은 반응으로 해석할 수 있다.

점화영역인 저온영역에서는 N₂의 회석제가 CO₂보다 물질이 갖고 있는 고유 열용량(heat capacity)이 낮아서 CO₂를 가열시키는데 N₂보다 더 많은 온도가 소요됨에 따라 온도를 상승을 약 0.3ms 지연되는 것으로 해석한다. 그러므로 동일조건인 1.0ms 지연이후 N₂ 회석의 온도는 1910K인 반면 CO₂ 회석은 온도상승이 억제되어 1530K임으로 약 380K의 온도 차이가 발생된

다. 이러한 온도의 감소에 의해 N_2 희석보다는 그림 2.9에서와 같이 CO_2 희석 조건에서 중간생성물 OH, H의 농도는 낮고 HO_2 , H_2O_2 농도가 높게 나타남을 확인할 수 있다.



(a) N_2 diluent



(b) CO₂ diluent

Fig. 2.9 A comparative analysis of temperature and mole fraction of species of N₂:54.2% CO₂ :54.2% concentration at H₂/air equivalence ratio = 1.0.

제 3 장 크로스오버 온도변화 관한 연구

3.1 연구방법

가. 크로스오버 온도 정의

크로스오버 온도를 수치해석을 통하여 그 값을 구하기 위해서는 기존의 정의를 바탕으로 새로운 정의가 필요하였다. 이론적 정의에서 Chain-branching reaction율과 Chain breaking reaction율이 같아지는 지점 [5]에서의 온도로 정의되었다. 수소/산소 산화반응기구의 전체 반응에서 전체 반응 $3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}[11]$ 을 주도하는 주요 반응식을 해석한 것이 표 3.1에서 12개의 정반응과 역반응 반응식으로 나타낼 수 있었다.

자연점화가 발생하는 일반적인 상황은 라디칼의 농도가 매우 낮으므로 앞의 수소/산소 산화반응 메커니즘에서 Elementary reaction은 매우 천천히 일어나므로 무시할 수 있다. 이러한 Elementary reaction을 제외하면 최종 점화관련 중요한 반응식은 식(3.1)과 같이 8개로 정리할 수 있었다.

크로스오버 온도보다 높은 온도에서의 반응과 라디칼의 농도를 통해 교차상황을 묘사할 수 있다. 또한 반응을 활성화시키는 라디칼로 H, O, OH를 선정할 수 있다. 그러므로 점화관련 8개의 반응식을 이용하면 식(3.2), (3.3), (3.4)로 나타낼 수 있다.

Table 3.1 Rate coefficients in Arrhenius from $k = BT^n \exp(-\frac{T_a}{T})$ for the skeletal mechanism with rate parameters in mol, s, cm³, kJ, and K

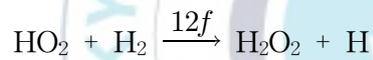
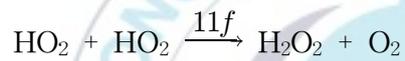
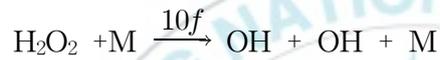
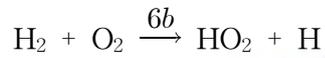
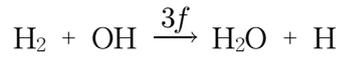
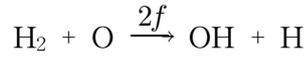
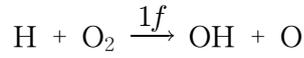
	Reaction		B	n	T_a
1f	H + O ₂ → OH + O		3.52 10 ¹⁶	-0.7	8590
1b	OH + O → H + O ₂		3.03 10 ⁴	-0.26	72
2f	H ₂ +O → OH + H		5.06 10 ⁴	2.67	3165
2b	OH + H → H ₂ +O		3.03 10 ⁴	2.63	2433
3f	H ₂ +OH → H ₂ O + H		1.17 10 ⁹	1.3	1825
3b	H ₂ O + H → H ₂ +OH		1.28 10 ¹⁰	1.19	9412
4f	H + O ₂ +M → HO ₂ +M ^a	k_0	5.75 10 ¹⁹	-1.4	0.0
		k_∞	4.65 10 ¹²	0.44	0.0
5f	HO ₂ +H → OH + OH		7.08 10 ¹³	0.0	148
6f	HO ₂ +H → H ₂ +O ₂		1.66 10 ¹³	0.0	414
6b	H ₂ +O ₂ → HO ₂ +H		2.69 10 ¹²	0.36	27,888
7f	HO ₂ +OH → H ₂ O + O ₂		2.89 × 10 ¹³	0.0	-250
			4.50 10 ¹⁴	0.0	5500
8f	H + OH + M → H ₂ O + M ^b		4.00 × 10 ²²	-2.0	0.0
8b	H ₂ O + M → H + OH + M ^b		1.03 × 10 ²³	-1.75	59,675
9f	H + H + M → H ₂ +M ^c		1.30 10 ¹⁸	-1.0	0.0
9b	H ₂ +M → H + H + M ^c		3.04 10 ¹⁷	-0.65	52,092
10f	H ₂ O ₂ +M → OH + OH + M ^d	k_0	7.60 10 ³⁰	-4.20	25,703
		k_∞	2.63 10 ¹⁹	-1.27	25,703
11f	HO ₂ +HO ₂ → H ₂ O ₂ +O ₂		1.03 10 ¹⁴	0.0	5556
			1.94 10 ¹¹	0.0	-709
12f	HO ₂ +H ₂ → H ₂ O ₂ +H		7.80 10 ¹⁰	0.61	12,045

^aChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(16.0), CO(1.2), CO₂(2.4), Ar and He(0.7), and 1.0 for all other species; Troe fall off with F_c=0.5

^bChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8) Ar and He(0.4), and 1.0 for all other species

^cChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(12.0), CO(1.9), CO₂(3.8) Ar and He(0.5), and 1.0 for all other species

^dChaperon efficiencies: H₂(2.5), H₂O(6.0), H₂O₂(6.0), CO(1.5), CO₂(2.0) Ar(0.7) and He(0.4), and 1.0 for all other species; Troe falloff with F_c=0.43



$$\begin{aligned} \frac{dC_H}{dt} = & -k_{1f}C_{\text{O}_2}C_H + k_{2f}C_{\text{H}_2}C_{\text{O}} + k_{3f}C_{\text{H}_2}C_{\text{OH}} \\ & -k_{4f}C_{\text{M}}C_{\text{O}_2}C_H + k_{6b}C_{\text{O}_2}C_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_{\text{O}}}{dt} = k_{1f}C_{\text{O}_2}C_H - k_{2f}C_{\text{H}_2}C_{\text{O}} \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{\text{OH}}}{dt} = k_{1f}C_{\text{O}_2}C_H + k_{2f}C_{\text{H}_2}C_{\text{O}} - k_{3f}C_{\text{H}_2}C_{\text{OH}} \quad (3.4)$$

점화관련 H, O, OH 농도 변화율 식(3.2),(3.3),(3.4)을 이용하여 전체 라디칼 풀 농도에 관한 변화율을 구할 수 있다. 전체 라디칼 농도변화율은 식(3.5)로 표시할 수 있다. 여기에서 O 라디칼에 2를 곱한 이유는 산소 원자는 2중 공유결합을 하고 있기 때문에 두개의 원자가(free valences)를 가지고 있어 2배를 취하였다.

앞의 식(3.5)에 (3.2) + 2 X (3.3) + (3.4)를 정리하면 식(3.6)로 정리된다.

$$\frac{d}{dt}(C_H + 2C_O + C_{OH}) \quad (3.5)$$

$$\frac{d}{dt}(C_H + 2C_O + C_{OH}) = (2k_{1f} - k_{4f}C_{M4})C_{O2}C_H + k_{6b}C_{O2}C_{H2} \quad (3.6)$$

여기서 두 번째 항인 k_{6b} 속도계수는 처음 라디칼을 형성하는데 중요하지만 반응이 일부 진척되면 무시할 만하다. 따라서 점화에 대한 크로스오버 온도는 첫째항의 부호가 바뀌는 지점을 선택할 수 있다.

$$2k_{1f} = k_{4f}C_{M4} \quad (3.7)$$

활성화 라디칼의 생성과 소멸에 관해서 두 중요반응에 의해 크로스오버 온도가 결정되는데, 앞에서 반응측면에서 예측한 것과 같이 “1f”와 “4f”는 Element reaction이다. 이와 같이 정의된 식(3.7)의 크로스오버 온도는 third-body efficiencies인 C_{M4} 에 매우 크게 의존함을 알 수 있고, 실제로

이 Chaperon efficiency를 정확히 산정하기는 매우 어려운 문제이다. 상세 메커니즘을 통해 크로스오버 온도를 산정하는 방법은 $\frac{d}{dt}(C_H + C_{OH} + 2C_O) = 0$ 을 이용할 수도 있지만 이식 또한 초기 수소의 해리나 HO_2 의 반응성을 무시한 결과이므로 정확한 정의가 될 수는 없다. 따라서 보다 간단한 척도를 생각할 수 있다. 앞에서 k_{1f} 에 비해 k_{3f} 는 매우 큰 값을 가진다고 알려져 있다.

사례 T=1200K,

$$\frac{k_{1f}}{k_{2f}} = 0.318 \quad (3.8)$$

$$\frac{k_{1f}}{k_{3f}} = 0.0746 \quad (3.9)$$

사례 1200K온도에서와 같이 식(3.8)과 식(3.9)에서 알 수 있듯이 k_{1f} 보다 k_{2f} 가 더 크고 k_{1f} 와 k_{2f} 보다 k_{3f} 가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 경우 O농도 변화율 식(3.3)과 OH농도 변화율 식(3.4)의 부호를 확인하면 중간 생성물은 생성과 동시에 사라지는 반응으로 해석이 가능하다. 그리고 온도가 더 낮아지면, “1f”반응에서 Ta의 활성화 에너지가 매우 크기 때문에 상대적으로 k_{2f} 반응과 k_{3f} 반응은 더 커지며 빨라질 것이다. 이런 경우에는 식(3.3)과 식(3.4)에서 O와 OH 라디칼이 “1f”반응에서 생성과 동시에 온도가 낮을수록 더 빠른 속도로 “2f”반응과 “3f”반응을 통하여 소모될 것이므로 O의 농도변화율 식(3.3)과 OH의 농도변화율 식(3.4)는 앞서 중간생성물 해석 이론적 배경에서 설명한 준정상상태 해석법 적용이 가능하다. 준정상

상태 해석으로 시간에 대한 농도변화율이 “0”으로 해석하기 때문에 O와 OH의 농도변화율은 식(3.10)과 식(3.11)로 표현된다.

$$\frac{dC_O}{dt} = k_{1f}C_{O_2}C_H - k_{2f}C_{H_2}C_O = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = k_{1f}C_{O_2}C_H + k_{2f}C_{H_2}C_O - k_{3f}C_{H_2}C_{OH} = 0 \quad (3.11)$$

$$C_O = \frac{k_{1f}C_{O_2}}{k_{2f}C_{H_2}} C_H \quad (3.12)$$

$$C_{OH} = \frac{2k_{1f}C_{O_2}}{k_{3f}C_{H_2}} C_H \quad (3.13)$$

$$\frac{d}{dt}(C_H + 2C_O + C_{OH}) = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{d}{dt}(C_H) = 0 \quad (3.15)$$

위와 같은 식(3.10)과 식(3.11)로 표현된 식을 O와 OH농도의 계산식으로 변환하면 O농도는 식(3.12)와 같이, OH의 농도는 식(3.13)과 같고 각 농도 식에 H농도 변수가 있는 식으로 변환이 가능하다.

기존연구에서 해석한 크로스오버 온도의 정의하는 전체 Chain-branching Reaction과 Chain-breaking Reaction이 일치되는 값이 “0”인 값으로 식

(3.14)과 같이 H, O, OH 농도 변화율이 “0”이 되는 식(3.14)에 C_0 와 C_0 의 식(3.12)와 식(3.13)을 대입하면 최종 식(3.15)로 표현된다.

전체반응에서 H, O, OH에 Chain-branching 반응과 Chain-breaking 반응이 같아지는 라디칼 농도변화율이 “0”인 지점인 크로스오버 온도는 H 라디칼의 농도변화율이 0인 지점의 온도로 재정의가 가능하다.

나. 수치해석 방법

크로스오버 온도를 앞서 정의된 값을 찾기 위하여 그림 3.1에서와 같이 수소/산소의 Fixed temperature Open PSR을 활용하여 700K부터 1520K까지 20K씩 증가시키면서 각각의 온도별 H 라디칼의 Total ROP(Rate of Production)값을 계산하여 표현한 그림이다.

ROP 계산식은 식(3.16)과 같이 계산된다.

$$P_k = \dot{\omega}_k + \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{V} \dot{S}_{k,m} = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i + \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{V} \sum_{i=1}^I v_{ki}^s q_i^s \quad (3.16)$$

H 라디칼의 ROP값을 구한 그림 3.1에서 교차되어 “0”을 지나가는 개소는 3개소가 있으며, 이들 중 점화에 관계되는 크로스오버 온도는 높은 온도에서부터 낮은 온도로 진행하면서 “+”에서 “-” 교차되는 온도 중 가장 낮은 온도를 크로스오버 온도로 확정한다. 그러므로 그림 3.1에서 도출된 3개의 교차 온도 중 크로스오버 온도를 1020K로 구할 수 있다.

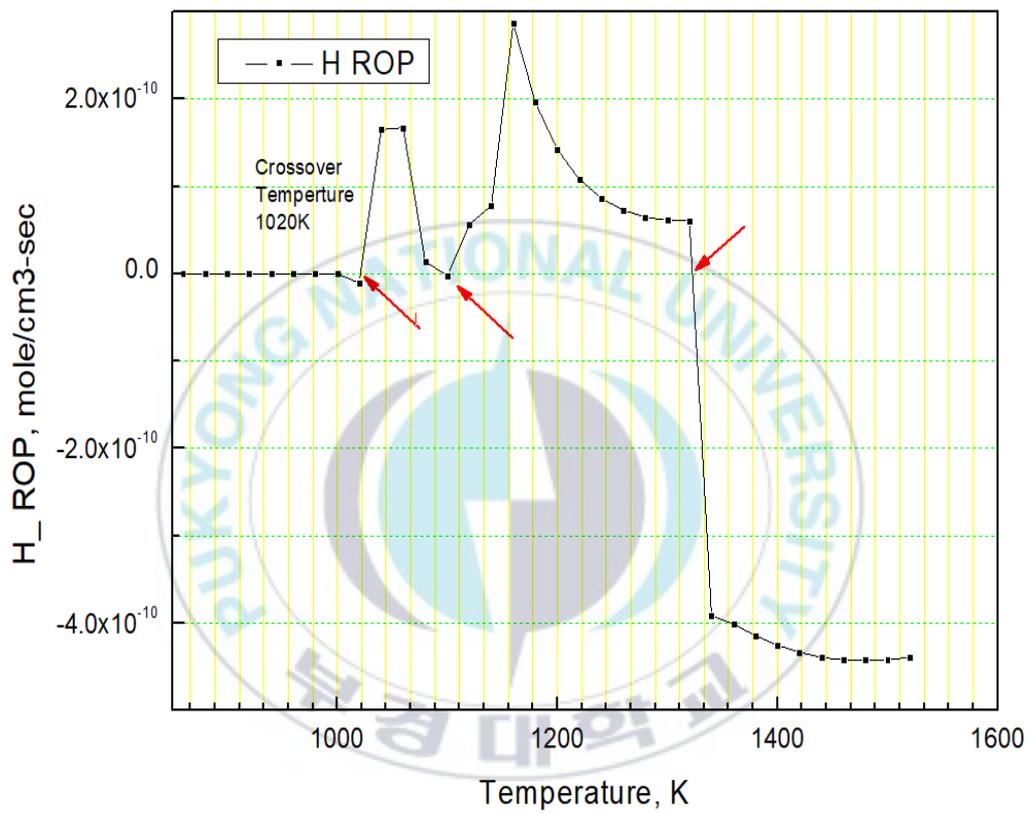


Fig. 3.1 Result of H ROP in H₂/O₂ mixture at residence time=3.0sec, volume=10cm, equivalence ratio=1.0, and pressure=1.0atm.

3.2 연구결과

가. 수소/공기/CO₂ 희석농도별 크로스오버 온도변화

그림 3.2에서 크로스오버 온도는 정의에 의거하여 Chemkin Fuel Tab에서 선택한 CO₂의 농도 10%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 90%값은 수소/공기와 혼합기에서 물분율로 환산하면 CO₂ 물분율은 3.2%, 6.9%, 11.3%, 22.8%, 40.8%, 54.2%, 72.7%에 해당하며, CO₂ 물분율에 따른 크로스오버 온도를 정리하면 다음의 표 3.2에서와 같이 나타낼 수 있다. 표 3.2에서 알 수 있듯이 Chemkin Fuel Tab에서 CO₂ 농도를 증가함에 따른 CO₂ 물분율의 증가로 크로스오버 온도가 증가함을 확인하였다.

Table 3.2 Result of crossover temperature at variation with dilution CO₂ concentration in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

Chemkin Fuel Tab CO ₂ 농도	10%	20%	30%	50%	70%	80%	90%
CO ₂ 물분율[%]	3.2	6.9	11.3	22.8	40.8	54.2	72.7
Crossover Temperature[K]	1030	1040	1040	1050	1070	1080	1140

이것은 $H + O_2 \xrightarrow{1f} OH + O$ 반응에 의한 H 라디칼의 생성과 $H + O_2 + M \xrightarrow{4f} HO_2 + M$ 반응에서 H 라디칼의 소비가 Third Body M농도 증가에 따라 H 라디칼이 같아지는 지점의 온도가 M 농도와 비례관계에 있음을 확인할 수 있었다.

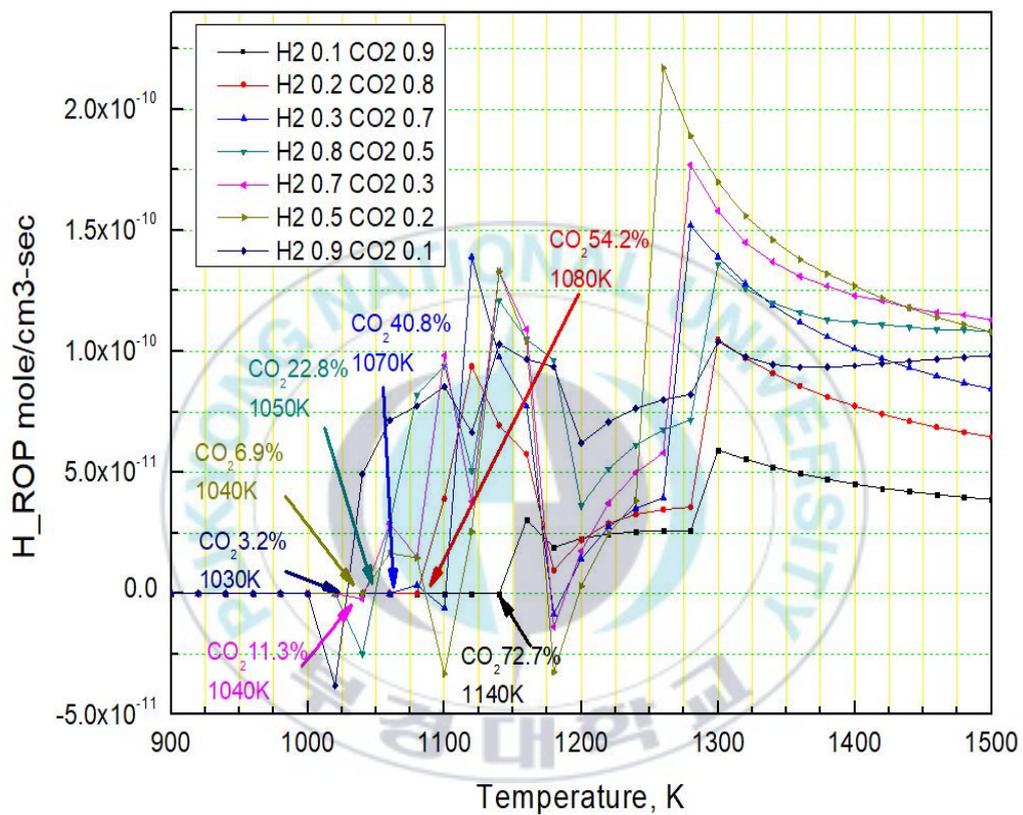


Fig. 3.2 Result of H ROP at variation with dilution CO₂ concentration in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

앞서 2장에서 연구한 점화지연시간과 크로스오버 온도와의 관계를 확인하기 위하여 크로스오버 온도 전, 후의 점화지연시간 특성이 어떻게 변화를 다음의 그림 3.3에서와 같이 나타내었다.

농도에 대한 경향성과약을 위하여 CO₂ 몰분율은 크게 6.9%, 22.9%, 54.2%의 3가지 몰분율에 대하여 점화지연시간이 도출된 크로스오버 온도 전, 후의 차이를 분석하여 보았다. 그림 3.3에서 크로스오버 온도는 6.9%는 1040K, 22.8%는 1050K, 54.2%는 1080K임으로 3가지 조건 모두 크로스오버 온도이하 온도에서는 점화지연시간 급격히 증가함을 확인할 수 있었다.

크로스오버 온도보다 높은 온도에서는 희석농도 증가에 따른 점화지연시간이 증가하지만 온도가 증가할수록 점화지연시간 차이는 작고, 크로스오버 온도이하 온도영역에서는 희석농도 증가가 점화지연에 시간에 크게 영향이 있으며, 온도 감소에 대한 점화지연의 영향도 더 크게 나타나고 있다.

안전 또는 소화의 관점에서 재해석하면 희석 농도에 따른 점화지연 시간의 증가는 CO₂ 소화 약제를 활용하여 화재확산을 방지하기 위해서 CO₂ 가스를 공급할 때 최소 크로스오버 온도 이하에서 분사되어 희석되어야 점화지연시간을 극대화할 수 있으며, 이것은 즉 소화가 가능하다고 해석할 수 있다.

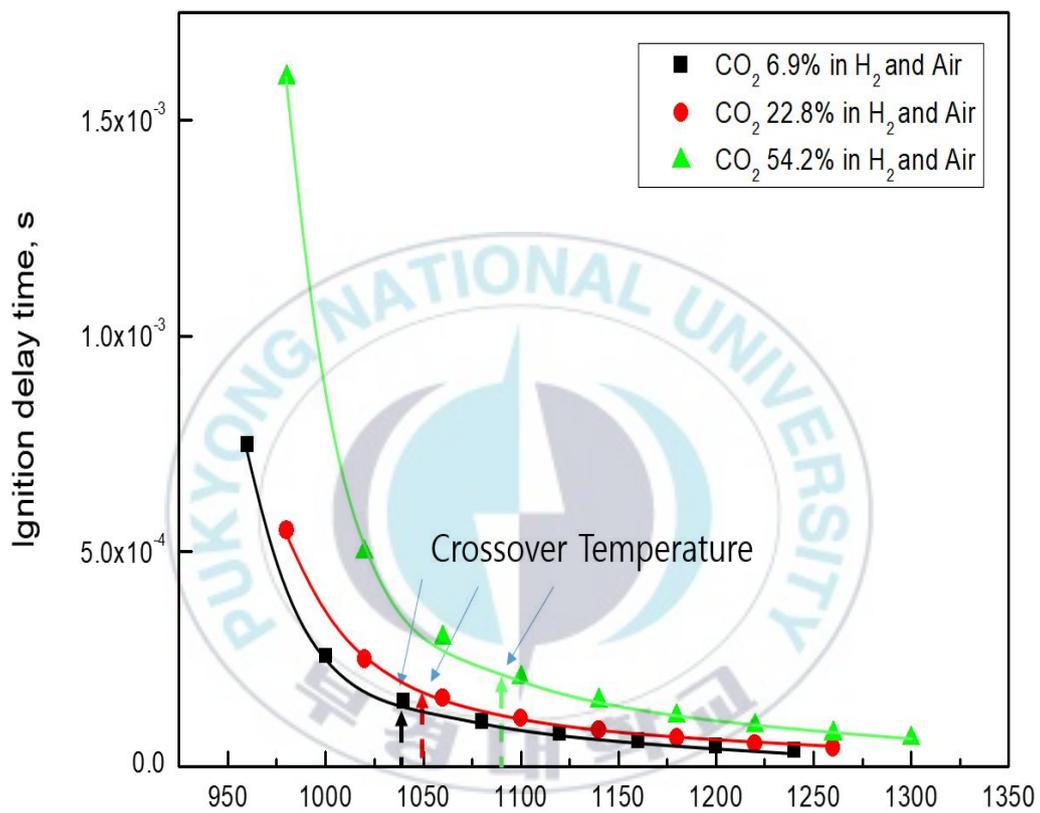


Fig. 3.3 Ignition delay time of initial temperature at variation with dilution CO₂ concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

나. 수소/공기/N₂ 희석농도별 크로스오버 온도 변화

그림 3.4에서는 수소/공기/N₂ 희석 물분율 3.2%, 6.9%, 11.3%, 22.8%, 40.8%, 54.2%, 72.7%의 크로스오버 온도를 CO₂ 크로스오버 온도 도출과 같은 방법으로 H 라디칼의 Total ROP 값으로 고온영역으로부터 ROP 계산 값이 '+' 값에서 '-'로 교차되어 "0"을 지나는 최소온도를 크로스오버 온도로 채택하였다. 그 결과 표 3.3에서와 같이 N₂ 희석농도 10%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 90%에 해당하는 크로스오버 온도를 정리하였다.

Table 3.3 Result of crossover temperature at variation with dilution N₂ concentration in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

Chemkin Fuel Tab N ₂ 농도	10%	20%	30%	50%	70%	80%	90%
N ₂ 물분율[%]	3.2	6.9	11.3	22.8	40.8	54.2	72.7
Crossover Temperature[K]	1000	1000	1020	1020	1040	1080	1120

표 3.3에서 알 수 있듯이 Chemkin Fuel Tab N₂ 농도를 증가하면서 계산결과임으로 실제로는 반응기의 N₂, 전체농도는 가연물 연료의 희석된 N₂농도와 산화제의 공기에 포함된 N₂ 농도를 합산하여야 한다.

N₂ 희석된 반응기의 크로스오버 온도는 CO₂ 농도변화에 대한 결과와 유사한 경향을 나타내며, 크로스오버 온도 전, 후 영역에서 농도에 따른 특성도 CO₂와 같은 경향성이 있으나 전체적으로 크로스오버 온도가 CO₂ 보다는 0~30K 정도 낮음을 확인하였다. 희석량이 적을수록 온도 차이가 많이 있음을 알 수 있다.

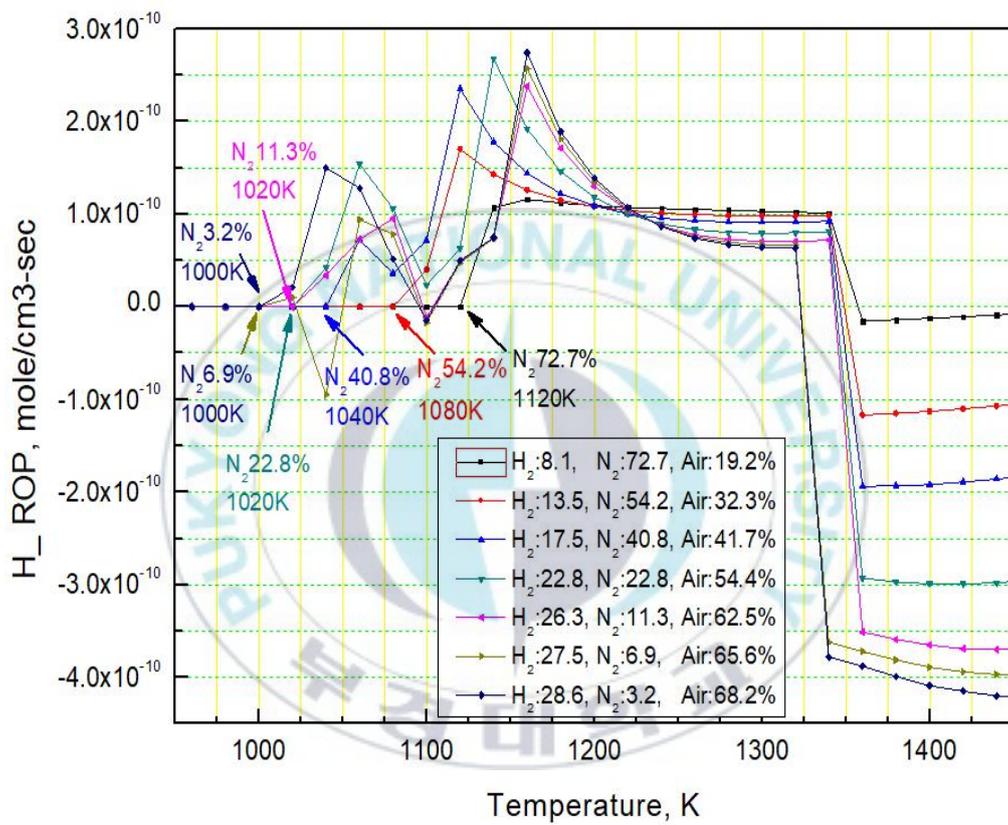


Fig. 3.4 Variation with dilution N₂ concentration in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

N_2 회석의 경우도 점화지연시간과 크로스오버 온도와의 관계를 크로스오버 온도 전, 후의 점화지연시간 특성이 어떻게 변화되는지 파악하기 위하여 다음의 그림3.5에서와 같이 나타내었다. 농도 차이에 따른 경향성을 파악하기 위하여 N_2 물분율은 크게 6.9%, 22.8%, 54.2%의 3가지 농도에 대한 점화지연시간을 도출된 크로스오버 온도 전, 후의 구간에서의 차이를 분석하여 보았다. 그림 3.5에서 크로스오버 온도는 6.9%는 1000K, 22.8%는 1020K, 54.2%는 1080K로 3가지 조건 모두 크로스오버 온도 이하의 온도에서는 점화지연시간이 작은 온도 변화와 농도변화에 대한 급격히 증가 현상을 확인할 수 있었다.

크로스오버 온도보다 높은 온도에서는 회석 농도증가에 대한 점화지연시간이 증가하지만 증가정도가 약하고 점화지연시간을 증가하기 위해서는 크로스오버 온도이하 온도영역에서의 농도증가 또는 온도하락 등의 소화활동이 필요하다고 해석해 볼 때 화재, 폭발을 방지하는데 크로스오버 온도는 중요한 변수라고 할 수 있다.

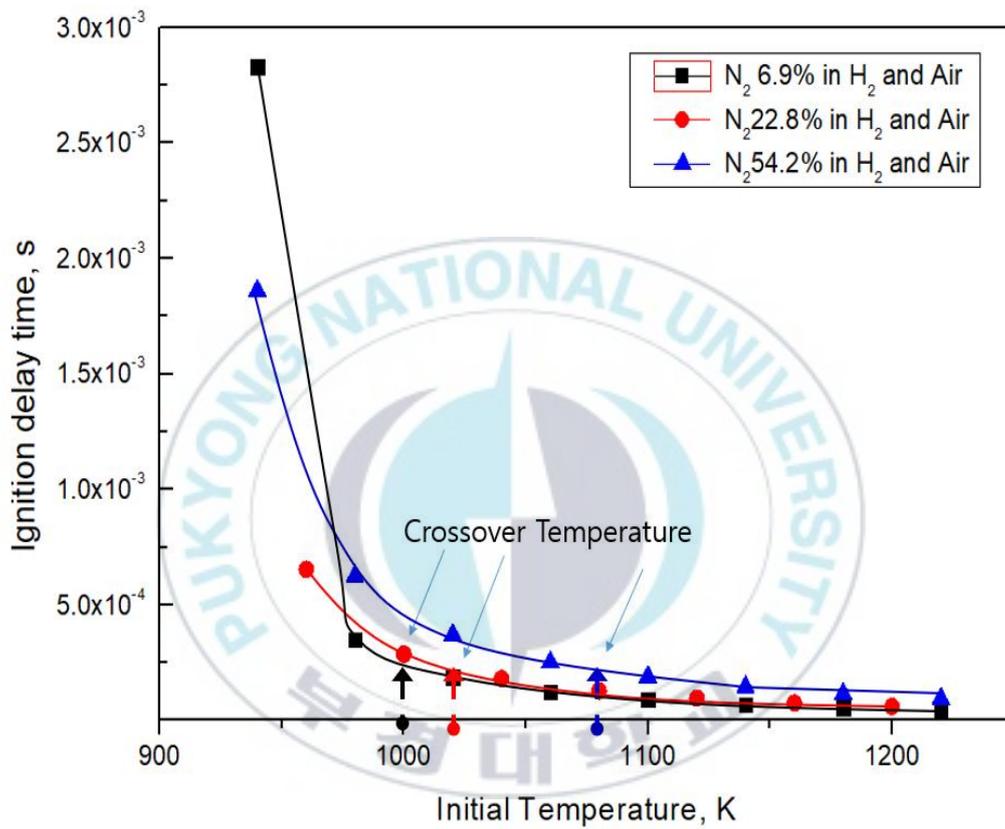


Fig. 3.5 Ignition delay time of initial temperature at variation with dilution N_2 concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H_2 /Air equivalence ratio=1.0, $P=1.0$ atm, residence time=3sec.

다. 수소/공기/CO₂, 수소/공기/N₂ 희석농도별 크로스오버 온도 및 점화지연시간 종합 비교

희석제 CO₂와 N₂ 두개의 농도와 크로스오버 온도관계 그리고 크로스오버 온도와 점화지연시간 관계를 그림 3.6에서와 같이 종합하여 표현하였다. CO₂ 농도와 N₂의 농도를 Chemkin PSR Fuel Tab에서 20%, 50%, 80%로 설정하여 수소/공기/CO₂와 수소/공기/N₂ 혼합기에서 물분율로 환산하면 각각 6.9%, 22.8%, 54.2%에 해당한다. 그림 3.6에서 붉은색 점선이 CO₂ 크로스오버 온도 추세선이고 검은색 점선이 N₂ 크로스오버 온도 추세선이다. 두 희석제 모두 우측 Y축 농도의 증가에 따른 크로스오버 온도는 증가하며 N₂의 온도보다 CO₂의 크로스오버 온도가 0~30K 정도 높게 나타났다.

그림 3.6에서 청색, 붉은색, 검정색 실선은 CO₂ 농도별 점화지연시간을 나타낸 것으로 농도가 증가할수록 전체 온도영역에서 점화지연시간이 증가하며 이 현상은 N₂농도별 점선으로 나타낸 점화지연시간도 동일한 경향성을 나타낸다.

그림3.6에서 실선과 점선으로 나타낸 점화지연시간이 붉은색 점선과 검정색 점선의 크로스오버 온도의 교차되는 지점보다 낮은 온도에서는 점화지연시간이 급격하게 증가함을 확인 할 수 있다. 그러므로 크로스오버 온도 추세선의 교차점을 기준으로 높은 온도영역 보다 낮은 온도영역에서 점화지연시간의 효과는 극대화 된다.

N₂의 온도보다 CO₂의 크로스오버 온도가 0~30K 정도 높게 나타난 이유를 해석해 볼 때 2장에서 연구한 물리적 해석, 화학적 해석의 결과의 차이 영향이 크로스오버 온도에도 동일하다고 해석한다. 그리고 희석농도 변화는 크로스오버 온도보다 낮은 온도 영역에서 온도변화가 점화지연 시간이 얼마나 민감한지 여부를 알려주는 중요한 변곡점 위치임을 암시한다.

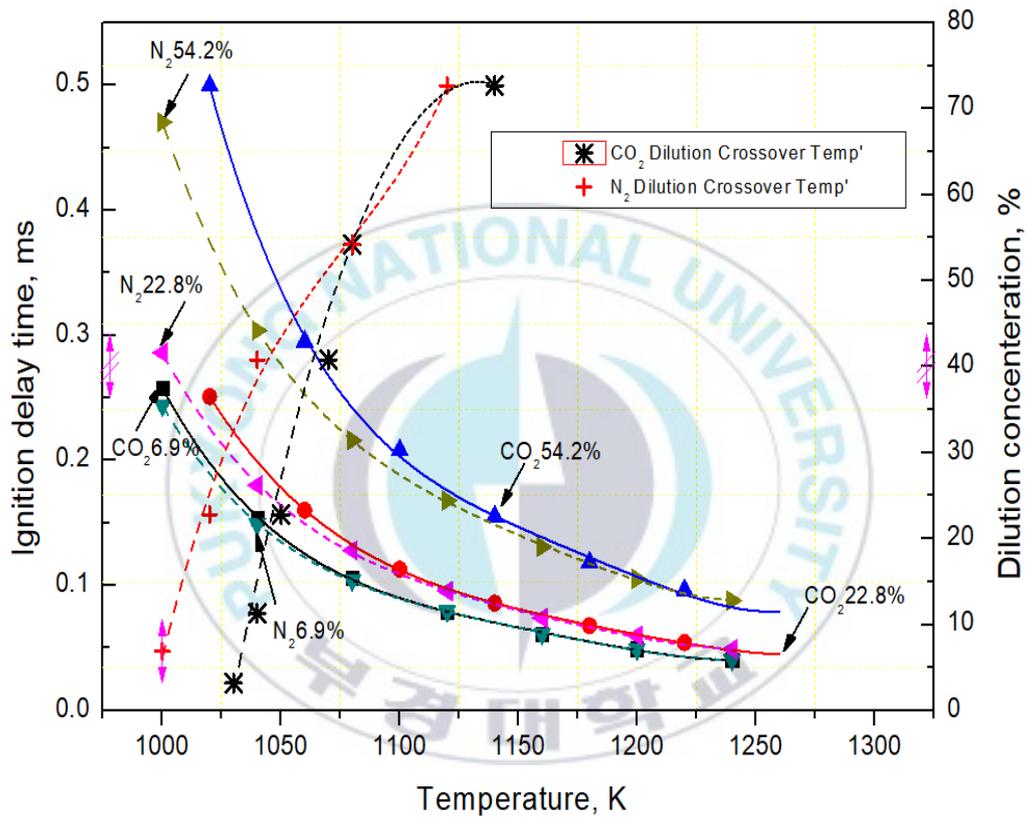


Fig. 3.6 Compare of ignition delay time and crossover temperature at variation with dilution CO₂ and N₂ concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

라. 수소/공기/H₂O 희석특성

(1) 크로스오버 온도 변화결과

가스소화 설비 중 많이 활용하는 CO₂와 N₂에 대한 희석특성을 확인하였다. 동일한 방법으로 화재발생시 보편적으로 많이 활용하는 수증기가 일반적으로 질식소화와 냉각소화 기능이 함께하는 특성 때문에 많이 사용하고 있고 이에 대한 특성을 앞서 연구한 방법과 동일한 방법으로 해석하였다.

그림 3.7에서와 같이 수소/공기/H₂O 희석 물분율 3.2%, 6.9%, 11.3%, 22.8%, 40.8%, 54.2%, 72.7%의 크로스오버 온도 데이터를 구하기 위하여 H Total ROP 해당 온도 이상의 영역에서 H ROP 데이터를 고온영역 기준으로 '+' 값에서 '-'로 교차되어 "0"을 지나가는 최저의 온도를 크로스오버 온도로 채택하였다. 그 결과 표 3.4에서와 같이 H₂O 희석농도 10%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 90%에 해당하는 크로스오버 온도를 정리하였다.

Table 3.4 Result of crossover temperature at variation with dilution H₂O concentration in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

Chemkin Fuel Tab H ₂ O 농도	10%	20%	30%	50%	70%	80%	90%
H ₂ O 물분율[%]	3.2	6.9	11.3	22.8	40.8	54.2	72.7
Crossover Temperature[K]	1120	1120	1120	1130	1140	1150	1170

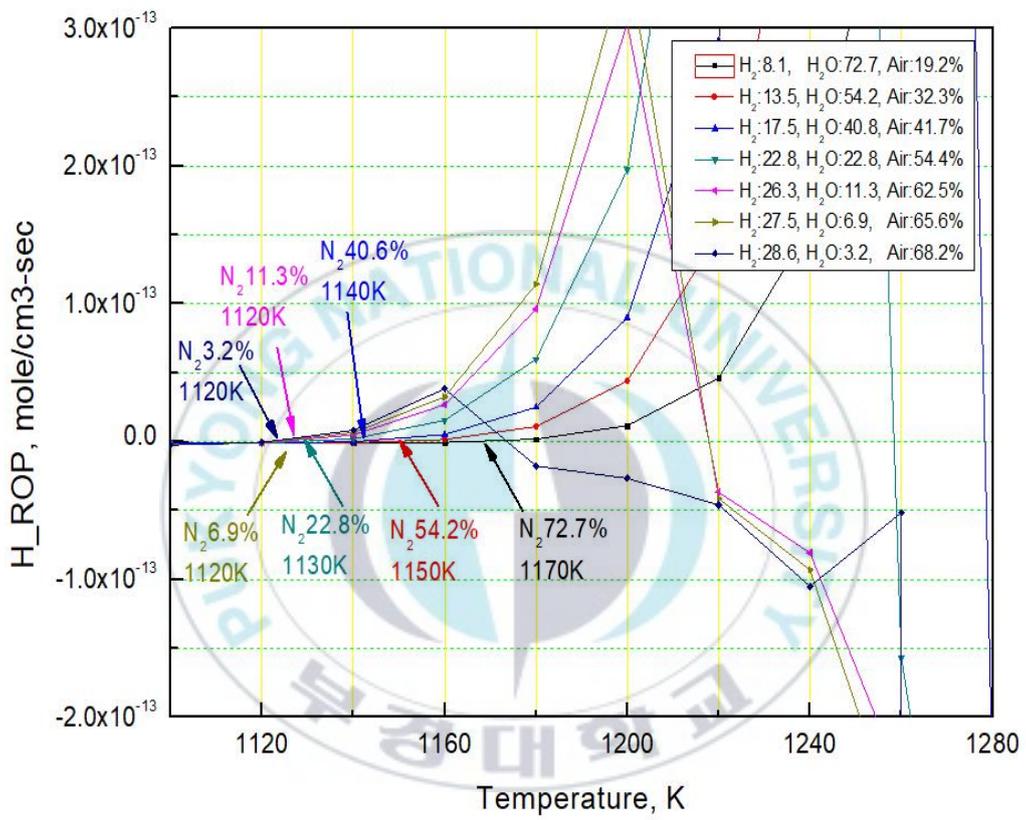


Fig. 3.7 Result of H ROP at variation with dilution H₂O concentration in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

(2) 크로스오버 온도 전, 후 영역 점화지연 특성

H₂O 희석의 경우도 CO₂와 N₂와의 경향이 다르지 않음을 확인하였다. 그림 3.8와 같이 크로스오버 온도보다 낮은 온도에서는 초기설정 온도 변화에 대한 점화지연시간이 빠른 속도로 증가 되며, 크로스오버 온도보다 높은 온도영역에서는 초기 설정 온도의 변화가 있음에도 불구하고 점화지연시간이 큰 영향이 작다는 것을 알 수 있다. 또한 표 3.4에서 같이 크로스오버 온도는 N₂, CO₂의 희석보다 H₂O 희석이 농도증가에 따른 크로스오버 온도가 약 100K정도 높게 나타남을 확인하였다. 이 결과는 앞서 크로스오버 온도 정의에서 언급되었던 $2k_{1f} = k_{4f}C_M$ 식에서 반응식 k_{4f} 의 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ 에 Third body M이 H₂O(수증기)인 경우에는 표 3.1에서 chaperon efficiency가 16.0으로 CO₂는 2.4 CO는 1.7 등 다른 물질대비 수증기의 chaperon efficiency가 훨씬 큰 영향이 있어 "4f" 반응이 매우 활성화되어 크로스오버 온도를 증가시키는 역할을 한다. 라고 해석할 수 있다. 이 결과는 크로스오버 온도 정의에서 이론적 해석한 내용과 계산결과 도출된 크로스오버 온도의 결과의 방향성이 일치함을 알 수 있다.

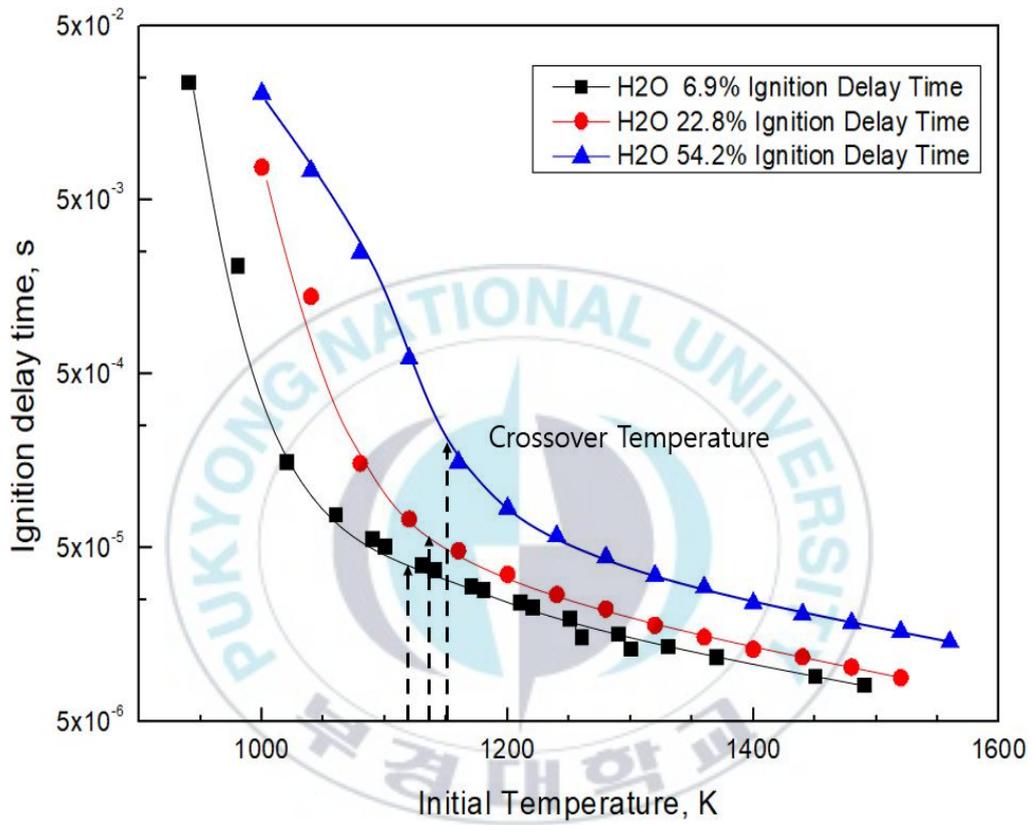


Fig. 3.8 Ignition delay time of initial temperature at variation with dilution H₂O concentration 6.9%, 22.8%, 54.2% in H₂/Air equivalence ratio=1.0, P=1.0atm, residence time=3sec.

제 4 장 결 론

수소를 취급하는 설비에서 화재/폭발을 예방하기 위하여 가장 기본적인 과정인 자연점화를 대상으로 하였고, 불활성가스의 희석을 통해 수소/공기 혼합기의 점화지연시간의 변화 특성을 Chemkin PSR 프로그램을 활용하여 고찰하였다.

수소/공기/CO₂와 수소/공기/N₂의 점화지연시간에 대하여 특정온도를 기준으로 고온영역과 저온영역에서의 경향성이 달라짐을 확인하였고 이 특성 온도를 크로스오버 온도로 정의하였다. 수치해석결과 크로스오버 온도보다 높은 온도영역에서는 희석제의 몰분율이 증가할수록 점화지연시간이 증가하였고, 반응기의 압력은 낮을수록 점화지연시간이 증가하였으며, 당량비 1.0에서 멀어질수록 점화지연시간이 증가함을 확인하였다. 크로스오버 온도보다 낮은 영역에서의 점화지연시간은 압력의 변화와 당량비의 변화보다 희석물질종류와 농도의 영향이 더 크게 있음을 확인하였고, 크로스오버 온도보다 높은 영역과 낮은 영역에서 그 경향성이 달라짐을 확인할 수 있었다.

CO₂ 와 N₂ 수증기 3가지 희석제별 점화지연시간 크기를 수치 해석한 결과 수증기 희석이 점화지연시간에 가장 크게 나타났고, 다음으로는 CO₂ 희석이 점화지연시간에 영향이 있으며, 마지막으로 N₂ 희석이 점화지연시간에 영향이 있음을 수치해석 결과를 통해 알 수 있었다. 수치해석을 통한 희석제의 몰분율 3.2%부터 72.7%까지 농도를 증가하면서 크로스오버 온도를 해석한 결과 CO₂는 1030K부터 1140K, N₂는 1000K부터 1120K, 그리고 수증기는 1120K부터 1170K의 온도범위에서 발견됨을 확인할 수 있었다.

본 연구를 통해 얻어진 결과 데이터 또는 본 연구의 해석과 같은 방법으

로 새로운 가연성 물질에 대한 점화지연시간과 크로스오버 온도를 구하면 수소취급설비 또는 다른 가연성 물질의 화재, 폭발 방지를 위해 설치되는 소화설비 설계의 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.



참 고 문 헌

- [1] Jo Young do, Analysis of hydrogen accident in korea institute of gas safety technology, Korea gas safety corporation, 2004.
- [2] Antonio L. Sánchez, and Forman. A. Williams, Review recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen, Progress in energy and combustion science, p.p 4-29, 2013.
- [3] J. Warnatz, U. Mass, and R. W. Dibble, Combustion physical and chemical fundamentals modeling and simulation experiments pollutant formation, Springer, p.p 92~100, 2006.
- [4] J. Warnatz, U. Mass, and R. W. Dibble, Combustion physical and chemical fundamentals modeling and simulation experiments pollutant formation, Springer, p.p 145~149, 2006.
- [5] Gonzalo Del Álamo, Forman A. Williams and Antonio L. Sanchez, Hydrogen - oxygen induction times above crossover temperatures, Combustion science and technology, 176:10, 2004.
- [6] Casimir J. Jachimowski, An analytical study of the hydrogen-air reaction mechanism with application to scramjet combustion, NASA technical paper2791, 1988.
- [7] N. D, A. H, W. K. M, H. J. C, M. L. D, O. M, D. P, A. M, E. L. P, and F. G, Ignition delay times laminar flame speeds and mechanism validation for natural gas/hydrogen blends at elevated pressures, Combustion and flame, 2013.
- [8] Y. Z, Z. H, L. W, J. Z, and C. K. L, Experimental and modeling

- study on ignition delays of lean mixtures of methane hydrogen oxygen and argon at elevated pressures, *Combustion and flame*, 2011
- [9] H. C. Lee, L. Y. Jiang, and A. A. Mohamad, A review on the laminar flame speed and ignition delay time of syngas mixtures, *Hydrogen energy publications*, L. L. C, 2013.
- [10] Euiju Lee, and Changbo Oh, Characteristics of chemical reaction and ignition delay of H₂/Air/HFP mixtures, *Division of safety engineering*, 2010.
- [11] Forman A. Williams, Detailed and reduced chemistry for hydrogen autoignition, *Journal of loss prevention in the process industries*, 2007.
- [12] Gaurav Bansal, Hong G. Im and Su Ryong Lee, Auto-ignition of a homogeneous hydrogen - air mixture subjected, *Combustion theory and modeling*, 13:3, 2009.
- [13] L.W, C.T, X.M, X. J, and Z. H, High-temperature ignition delay times and kinetic study of furan, *Energy and fuels*, 2012.