

산소 원자의 촉매 재결합 반응에 대한 수치적 연구

Numerical Study of Oxygen Catalytic Recombination

1. 서론

우주 비행체가 대기를 재 진입할 때, 기체의 큰 운동에너지가 비행체 벽면 근처에서 내부 에너지로 변해 높은 온도로 가열되면서 비행체 벽면으로 상당히 큰 열이 가해진다. 이러한 고온의 환경으로부터 비행체 내부를 보호하기 위해서는 열차폐 구조물(Thermal Protection System)이 필수적이다. 공력가열 환경에서 신뢰할 수 있는 열차폐 구조물을 설계하기 위한 기술을 얻기 위해 지상 실험과 전산 해석 등을 통해 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이러한 지상 실험의 대부분은 아크풍동(Arcjet wind tunnel)에서 수행되었다. 아크풍동은 고속 비행환경에서 고온, 고압의 유동장을 모사할 수 있는 실험 장치이며, 유동의 엔탈피는 중요한 변수 중 하나이다. 하지만, 풍동의 중심선을 따른 엔탈피 값은 실험 중에 알 수 없는 미지수 값이다. 열전달률은 엔탈피에 비례하므로, 아크풍동 실험에서 엔탈피 값의 정확성은 열차폐 구조물 시험에 직접적으로 영향을 미친다.

중심선을 따른 엔탈피는 구리 열량계(copper calorimeter)를 통해 측정된 무딘 물체의 정체점에서의 열전달률로부터 결정될 수 있다. 이와 같이 열전달 방법을 통해 엔탈피를 결정하기 위해서는 구리열량계의 촉매 효율에 대한 정보가 필요하다. 하지만 아크풍동 실험을 수행할 때, 구리 열량계의 표면에 산소 원자가 충돌하면서 산화되어 산화구리 표면으로 바뀔 뿐만 아니라, 오랜 노출로 인해 표면이 거칠어진다. Park은 매끄러운 산화구리 표면의 산소 원자 촉매 효율을 결정하기 위해 충격파관(shock tube)을 이용한 실험과 이론적인 연구를 수행하였다. 산화구리 표면의 촉매 효율은 0.0026에서 0.0032 사이로 추론되었다. 이 연구에서의 이론적인 접근은 점성 경계층 내의 유동이 화학적 동결 상태라는 가정을 한다. 하지만 벽면 근처에서 온도의 급격한 하강으로 인해 경계층 내의 원자들의 일부가 재결합 될 수 있으며, 이 때 경계층 내 유동은 열화학적 비평형 상태가 된다. 따라서 결정된 촉매 효율은 경계층 내의 유동의 열화학적 상태에 따라 달라질 수 있으므로, 이론적인 접근은 제약이 따르며, 점성 경계층 내의 유동을 비평형 상태로 간주해야 한다.

본 연구에서는 산화구리 표면에서의 산소 원자의 촉매 효율을 결정하기 위해 CFD 해석을 수행하였다. 유동 해석 프로그램에 열화학적 비평형 모델 및 촉매벽 경계조건을 포함하였다. 충격파관을 통한 실험결과와 수치해석 결과를 통해 얻어진 산소 원자의 촉매 효율은 0.017이다.

2. 수치해석 방법

2.1 지배방정식 및 수치기법

본 연구에서는 이차원/축대칭, 점성, 비정상, 압축성 유동을 지배하는 Navier-Stokes 방정식을 정렬 격자계에서 사용하기 위해 격자 중심의 유한체적법으로 이산화하였다. 비점성 플럭스 항은 충격과 근처에서는 EFM(equilibrium flux method)을 적용하고, 나머지 영역에서는 modified AUSMDV를 이용하여 계산하였다. 이산화된 방정식의 시간에 대한 적분은 완화 연계 방법(loosely coupled fashion)을 적용하였다. 비점성 항과 점성 항의 시간전진은 predictor-corrector 방법을 이용하였다. 화학 항은 alpha-QSS(quasi-steady-state) 방법, 열적 에너지 교환 항은 4th order Runge-Kutta-Fehlberg 방법을 이용하여 시간전진을 수행하였다. 열적 비평형 현상을 모사하기 위해 이온도 (two-temperature) 모델을 적용하였다. 내부에너지 모드에 따른 에너지 교환을 계산하기 위해 진동-병진, 진동-진동 에너지 교환에 대해 각각 Landau-Teller equation, SSH 모델을 적용하였다. 각 분자의 진동에너지는 harmonic oscillator 모델을 이용하여 계산하였다. 또한, 유동해석코드는 계산 시간의 절감과 메모리 한계를 극복하기 위해 병렬화되었으며, 계산영역간의 자료교환은 MPI library를 사용하였다.

2.2 촉매벽 경계조건

산화구리 표면의 촉매효율을 결정하기 위해, 물체 표면에 유한 화학반응의 촉매벽 경계조건을 적용하였다. 벽면 근처에서 비평형 효과가 나타날 때, 충격과 층 내부에서 해리반응으로 인해 생성된 원자들이 벽면에 충돌하게 된다. 그 후, 재결합 반응으로 인해 벽면에 유입되는 확산 열전달량이 전체 열전달률에 차지하는 비율은 크게 증가한다. 일반적인 촉매벽 경계조건은 표면에서의 확산과 촉매 효과로 인해 표면에서 형성되는 화학종의 양과의 관계를 통해 $j_i + (\dot{w}_i)_w = 0$ 으로 나타난다. 다성분 확산(multi-component diffusion)을 고려하기 위해 Stefan-Maxwell 모델을 적용하여 화학종의 확산유속을 계산하였으며, 확산 모델을 사용하여 유한한 촉매도를 갖는 벽면에서의 경계조건을 정리하면 다음과 같다.

$$(\dot{w}_i)_w = (\rho D_{im} \nabla c_i)_w - c_{iw} \sum_j (\rho D_{jm} \nabla c_j)_w \quad (1)$$

여기서 j_i 는 화학종 i 의 확산 유속을 나타내며, \dot{w}_i 는 표면에서 촉매 화학반응으로 인해 소멸된 화학종 i 의 비율을 나타낸다.

3. 해석결과 및 토론

본 연구에서는 충격파관 실험에서 사용한 2가지 유동조건에 대해 해석을 수행하였으며, 모델 형상은 높이와 폭이 6mm인 rounded flat-disk 형상이다. 산소 원자의 재결합 반응만을 관찰하기 위해 공기의 약 79%를 차지하는 질소 분자 대신, 비활성 기체인 아르곤으로 이루어진 혼합기체에 대해서 해석하였다. 충격파관 실험의 자유류에서 산소 분자

의 일부가 해리되어 산소 원자가 약 4% 존재한다. 해석 프로그램의 검증은 Case A를 통해 이루어 졌으며, 촉매 효율을 결정하기 위해 Case B 유동 조건을 이용하였다. 수치해석에서 사용된 화학 반응계는 3-화학종(O_2 , O , Ar) 모델이며, 다중 온도 모델은 이온도 (two-temperature) 모델을 사용하였다. 격자 수렴성 테스트를 통해 결정된 격자계는 격자수 24,480개이며, 이 때 벽면에서부터 첫 번째 격자요소까지의 거리는 약 $5\mu m$ 이다.

산화구리 표면에서의 산소 원자의 촉매효율을 결정하기 위해 Case B 유동조건에 대한 해석을 수행하였다. 그림 1(a)에 정체 유선을 따른 온도와 압력 분포를 나타내고 있다. 강한 충격파 뒤로 병진 온도와 진동온도가 비평형 상태를 이루다가, 벽면으로 갈수록 열적 평형 상태로 가는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 계산된 정체점에서의 압력이 실험결과의 오차범위 내에서 예측하고 있다. 그림 1(b)는 촉매 효율을 변화시켜가며 계산된 산소 원자의 질량 분율을 나타내고 있다. Noncatalytic 경계조건임에도 불구하고, 해리된 산소 원자의 일부가 재결합되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 기체 상에서의 균일 재결합에 의한 것이며, 점성 경계층 내 유동이 화학적 동결 상태가 아닌 비평형 상태라는 것을 의미한다. 따라서 경계층 내 유동이 화학적 동결 상태라고 가정하는 이론적인 접근은 화학적 비평형 상태에서의 확산으로 인한 화학적 에너지 손실을 고려할 수 없으며, 이는 촉매 효율의 결정에 영향을 미친다.

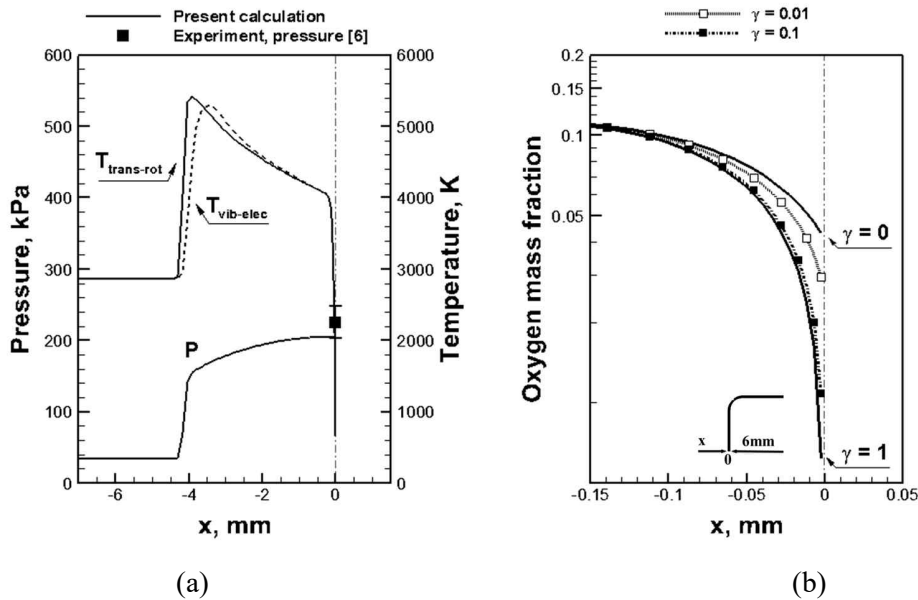


그림 1. Computed stagnation streamline properties for Case B: (a) temperature and pressure and (b) oxygen mass fraction on catalytic efficiency

그림 2(a)은 전도 열전달률에 대한 확산 열전달률의 비율의 해석 결과를 tertiary 기체 혼합물의 이론적 결과와 비교하고 있다. 점성 경계층 내에서 상당부분의 산소 원자가 재결합함으로써, 현재 계산 결과가 이론적 결과보다 비교적 낮은 확산 유속을 예측하고 있다. Fully catalytic 조건일 때, 예측된 확산 열전달률이 이론 결과보다 약 50% 낮게

나타나고 있다. 그림 2(b)는 각각의 촉매 효율에 대해 정체점에서의 총 열전달률을 나타내고 있다. 이 때, 총 열전달률은 전도 열전달률과 재결합으로 인한 확산 열전달률의 합을 의미한다. 그림에 충격과관 실험을 통해 측정된 데이터를 같이 나타내었다. 산화구리의 촉매효율은 계산된 총 열전달률과 실험 결과의 교차점을 통해 결정된다. 이와 같은 방법을 통해 결정된 산화구리의 촉매 효율은 약 0.017이다.

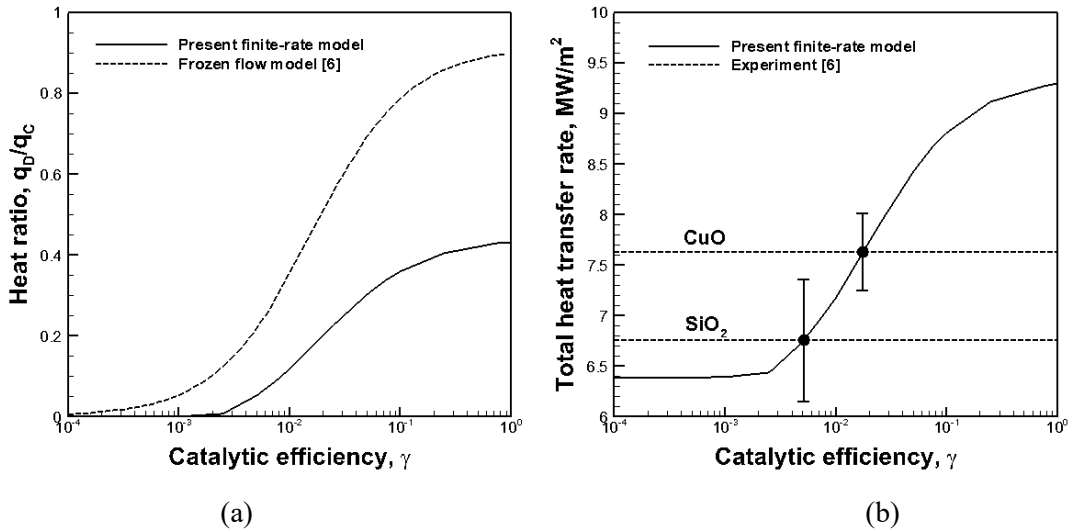


그림 2. Comparison between the present calculation and the experimental data and the theoretical prediction for Case B: (a) ratio of diffusive heat transfer to conductive heat transfer and (b) total heat transfer

4. 결론

본 연구에서는 산화구리 표면에서의 산소 원자의 촉매 효율을 결정하기 위해 수치해석을 수행하였다. 촉매 효율은 수치해석 결과와 충격과관을 통한 실험결과와의 비교를 통해 결정되었다. 기존에 산소 원자의 촉매 효율은 실험결과와 이론결과를 통해 얻어졌다. 이론적인 접근은 점성 경계층 내의 유동이 동결 상태라는 가정을 하지만, 벽면 근처에서의 온도 하강으로 인해 점성 경계층 내의 유동은 동결 상태가 아닌 비평형 상태가 된다. 이로 인해 해리된 원자들이 기체상에서 재결합하며, 결과적으로 재결합 반응이 발생하지 않는 동결 경계층에 비해 확산 열전달률이 상당히 낮게 예측된다. 따라서 본 연구에서는 비평형 경계층을 고려한 수치해석 결과와 실험 결과를 통해 촉매 효율을 결정하였으며, 결정된 산소 원자의 촉매 효율은 약 0.017이다.