

메탄-공기 대향류확산화염에서 CO₂와 H₂O의 첨가가 화염구조와 NO_x배출특성에 미치는 화학적 영향

황동진* · 박정** · 이경환** · 김상인***

Chemical effects of added CO₂ and H₂O to major flame structures and NO_x emission characteristics in CH₄/Air Counterflow Diffusion Flames

Dong Jin Hwang, Jeong Park, Kyung Hwan Lee and Sang In Keel

ABSTRACT

Numerical study with momentum-balanced boundary conditions has been conducted to grasp chemical effects of added CO₂ and H₂O to fuel- and oxidizer-sides on flame structure and NO emission behavior in CH₄/Air counterflow diffusion flames. The dilution with H₂O results in significantly higher flame temperatures and NO emission, but dilution with CO₂ has much more chemical effects than that with H₂O. Maximum reaction rate of principal chain branching reaction due to chemical effects decreases with added CO₂ but increases with added H₂O. The NO emission behavior is closely related to the production rate of OH, CH and N. The OH radical production rate increases with added H₂O but those of CH, N decrease. On the other hand the production rates of OH, CH and N decrease with added CO₂. It is found that NO emission behavior is considerably affected by chemical effects of added CO₂ and H₂O.

Key Words : chemical effect, chain branching reaction, recombination reaction, H-removal reaction, Thermal NO, Prompt NO

기 호 설 명

X : artificial species
a : strain rate
f : forward reaction

1. 서 론

현재 산업용 버너에서 NO_x를 저감시키는 여러 가지 기술들이 도입되었지만 가장 각광받는 방법은 FGR(Flue Gas Recirculation)이다. 이는 연소 후에 발생한 배기가스의 일부를 연료나 산화제

측에 재 공급하는 방법으로, 배기가스의 대부분을 차지하는 CO₂, H₂O, N₂ 등은 열용량이 커서 화염온도와 Thermal NO_x를 줄이는 역할을 한다. 이에 대한 기존의 연구를 살펴보면 Li와 Williams등은 화염온도를 떨어뜨리는 영향이 H₂O > CO₂ > N₂ > Ar 등의 순으로 다르다고 주장했고[1], Park과 Kim등은 CO₂ > H₂O > N₂의 순으로 나타난다고 주장했다[2, 3]. Park등은 CO₂와 H₂O의 화학적 영향을 고려할 경우, H₂O는 깨지면서 H, O, OH와 같은 chain carrier radical들이 발생하여 전체적인 화학 반응률을 증

* 순천대학교 기계공학과 대학원
† 순천대학교 기계공학과
** 순천대학교 자동차공학과
*** 한국기계연구원

진시키는 반면, CO₂는 깨지면서 발생하는 Hydro carbon들이 H와 반응하여 chain branching(H+O →O+OH) 반응을 약화시켜 전체적인 반응률을 감소시키는 역할을 한다고 주장했다. Liu와 Park 등은 CO₂에 의한 화학적 영향을 일으키는 중요한 반응으로 CO₂+H→CO+OH를 찾아냈고, CO₂에 의한 화학적 영향으로 NOx 발생이 감소한다고 주장했다[4, 5]. Du 등은 CO₂첨가에 의한 화학적 영향이 soot 형성을 줄이는 역할을 한다고 주장했다[6]. 또한 Feese와 Turns등은 N₂를 희석시킨 메탄 비예혼합화염에서 연료와 산화제 측의 경계조건을 속도를 고정한 경우와 mass flux를 고정한 경우로 나누어서 비교한 결과, 속도를 고정한 경우에는 연료 측에 희석시켰을 때 더 많은 NO가 발생하고, mass flux를 고정했을 경우 산화제 측에 희석시켰을 경우 더 많은 NO가 발생한다고 주장했다[7]. 그러나 이 또한 화학적 영향을 고려하지 않은 결과이다. Park등은 화염대의 위치가 화염구조와 NO의 발생거동에 미치는 영향에 대해서 연구하였고[8], Sohn등은 메탄 비예혼합화염에서 압력과 공기의 희석이 NO의 형성에 미치는 영향에 대해서 연구했고[9], Zhao등은 메탄/공기 비예혼합화염에 H₂O를 첨가시킴으로써 NO의 발생이 억제됨을 보였다[10].

본 연구에서는 메탄/공기 비예혼합화염에서 연료나 산화제 측에 CO₂와 H₂O를 첨가시킴으로써 나타나는 화학적 영향(chemical effects)이 화염구조와 NOx생성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 수치해석 결과를 통해 검토해 보았다. 각각의 화학적인 영향을 확인하기 위해 CO₂나 H₂O와 열역학적, 전달물성치 그리고 복사 물성치는 각각 같으면서 단지 반응에는 참여하지 않는 가상적인 화학종 X를 도입하였다[2, 3, 4]. 화염구조에 미치는 화학적 영향을 확인하기 위하여 중요반응 중 chain branching 반응(H+O₂→O+OH), recombination 반응(H+O₂+M→HO₂+M), 그리고 H-removal 반응(CH₄+H→O+OH)의 반응률을 분석하고[9], NOx거동은 Thermal NO와 Prompt NO 생성에 대한 중요반응의 반응률을 통해 분석하였다.[9, 10]

2. 계산방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 대향류 확산화염을 나타낸 그림이다. 수치 해석 방법은 OPPDIF code를 사용하였고[11, 12], 열역학적 물성치 및 전달 물성치는 각각 CHEMKIN-based code[13]와 transport-based code[14]를 사용하였다. 노즐 사이의 간격은 L=1.5cm로 하였고. 화염대가 산화제측으로 극단적으로 이동하여 생기는 해의 수

렴의 어려움을 보완하기 위해 Chellian 등[15]이 제시한 global strain rate 식은 모멘텀 균형을 고려하여 다음과 같이 수정하였다.

$$a = \frac{2(-V_r V_F)}{L} \left[1 + \frac{1}{(-V_r)} \sqrt{\frac{\rho_F}{\rho_o}} \right]$$

여기서 첨자 F, O는 각각 연료와 산화제 측을 의미하고, $V_r = V_o / V_F$ 이다. 스트레인은 복사 열효과를 무시하고 순수한 화학적 영향만을 고려하기 위하여 $a=300s^{-1}$ 로 고정하였다.

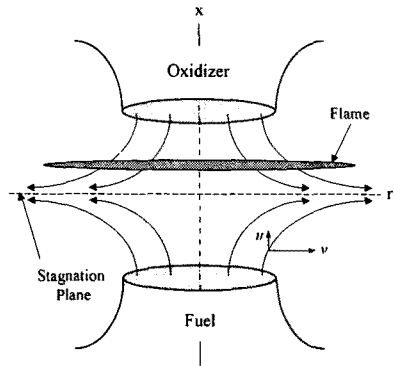


Fig. 1. Schematic configuration of counterflow diffusion flame.

그리고 NOx의 배출특성을 확인하기 위하여 연료와 산화제 양측에 20%의 N₂를 고정하여 희석시키고, CO₂와 H₂O를 각각 10%, 25%, 40%, 55% 첨가시킴에 따라 화염구조와 NOx 발생 거동이 어떻게 나타나는지 확인하였다. 또 화학적 영향을 파악하기 위해 가상적인 화학종 X를 도입하여 계산을 수행하였다.

본 연구에서 사용한 상세 반응기구는 GRI

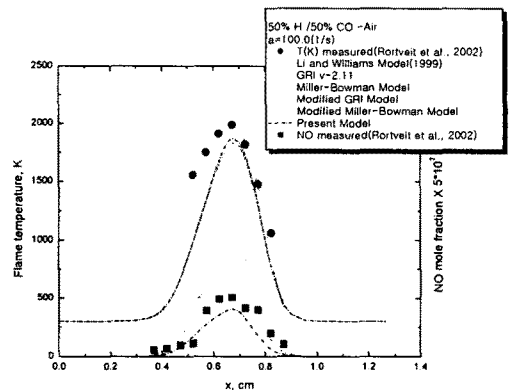


Fig. 2. Comparison of experimental data of Rortviet et al.[18] with predicted results of several reaction mechanism.

v-2.11[16]과 Miller-Bowman[17], Li-williams model[1]등을 수정한 것으로, 49가지 화학종과 239가지 화학반응으로 구성되었다. Fig. 2는 Rortveit등의 실험 결과[18]와 몇 가지 반응기구들 그리고 본 연구에서 사용한 반응기구를 비교한 것이다. 온도의 경우는 실험결과와 그들의 반응기구[1]에 의한 계산결과가 잘 맞지만 이는 Thermocouple를 통한 측정에 그들의 수치적인 보상의 결과이므로 믿기 어렵고, NO의 경우는 큰 차이를 나타냈다. 반면 본 연구에서 사용한 반응기구는 NO의 실험 결과와 비교적 잘 맞는 것을 볼 수 있다[8].

3. 결과 및 검토

본 연구에서의 주요 관점은 CO_2 와 H_2O 의 화학적 영향이 화염구조와 NO_x 거동에 어떠한 영향을 미치는가 하는데 있다. 화염구조에 미치는 영향을 파악하기 위하여 기존의 연구[9]에 밝혀진 벽과 같이 chain branching(121f) 반응과 recombination(123f) 반응 그리고 H-removal(4f) 반응의 최대 반응률을 분석해서 살펴보았다. 여기서 괄호 안의 숫자는 본 연구에서 사용한 반응기구의 반응 번호이고, f는 순방향 반응(forward reaction)을 의미한다. 이들 세 반응의 공통점은 모두 H radical이 관여하는 반응으로 chain branching 반응의 경우는 전체 반응률을 증진시키는 역할을 하는 반면, recombination 반응과 H-removal 반응의 경우는 전체 반응률을 억제시키는 역할을 한다. 본 연구의 결과를 분석해 볼 때 H-removal 반응의 경우 chain branching 반응과 chain termination 반응에 비해 order가 훨씬 크게 나타나지만 전체 반응률은 고려해 볼

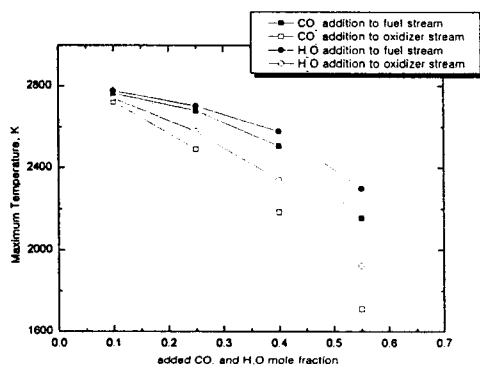


Fig. 3(a). Variation of maximum flame temperature for either fuel- and oxidizer-side dilution with CO_2 and H_2O ; $a=300\text{s}^{-1}$.

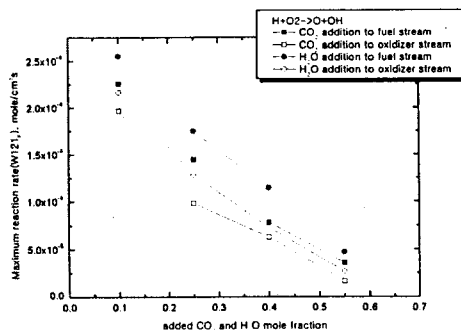


Fig. 3(b). Temperature reduction by chemical effects with added CO_2 and H_2O to fuel- and oxidizer-sides; $a=300\text{s}^{-1}$.

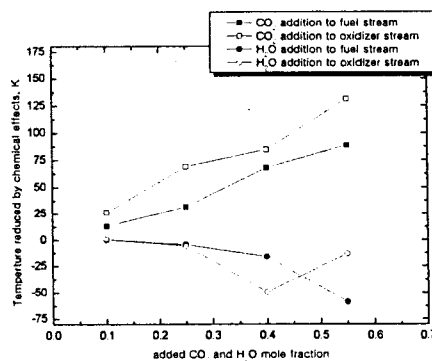


Fig. 3(c). Variation of maximum reaction rate of principal chain branching reaction with added CO_2 and H_2O ; $a=300\text{s}^{-1}$.

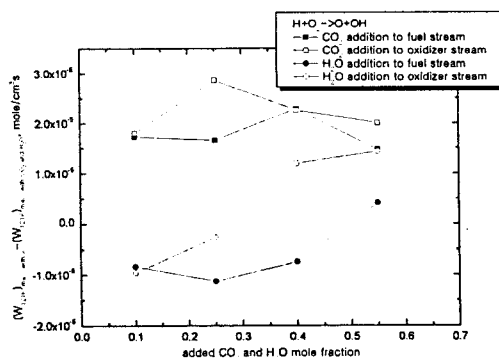


Fig. 3(d). Variation of maximum reaction rate of principal chain branching reaction caused by chemical effects with added CO_2 and H_2O ; $a=300\text{s}^{-1}$.

때, 역시 가장 중요한 반응은 chain branching 반응이므로 이 반응의 최대 반응률을 분석하여

설명하도록 하겠다. Fig. 3(a)는 연료와 산화제 측에 각각 CO₂와 H₂O를 첨가시켰을 때의 최대 화염온도를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 H₂O를 첨가시켰을 경우가 CO₂를 첨가시켰을 경우보다 화염온도가 더 높고, 연료측이 산화제측보다 더 높게 나타났다. 그 이유는 Fig. 3(c)에서와 같이 화학반응에 있어 가장 중요한 반응인 chain branching 반응이 H₂O를 첨가시켰을 경우가 CO₂를 첨가시켰을 경우보다 더 크게 나타나고, 연료측에 첨가시켰을 때가 산화제측에 첨가시켰을 때보다 더 높게 나타나기 때문이다. Fig. 3(b)는 CO₂와 H₂O의 화학적인 영향에 의한 화염온도의 변화를 나타낸 그림이다. CO₂를 첨가시켰을 경우에는 온도가 감소되고, 산화제측에 첨가시켰을 경우가 연료측에 첨가시켰을 경우보다 더 많은 양이 감소됨을 볼 수 있다. 반면 H₂O를 첨가시켰을 경우에는 온도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 Fig. 3(d)에서와 같이 화학적 영향에 의한 chain branching 반응의 변화가 산화제측에서 더 크게 나타나기 때문이다. CO₂를 첨가시켰을 경우에는 chain branching 반응이 화학적인 영향에 의해서 줄어드는 반면, H₂O의 경우 chain branching 반응은 더 증가하는 것 또한 확인할 수 있다.

Fig. 4는 CO₂와 H₂O를 첨가시켰을 경우 NO의 최대 몰분율을 나타낸 그림이다. H₂O를 첨가시켰을 경우 CO₂를 첨가시켰을 때 보다 더 높은 값을 나타내고 연료 측에 첨가시켰을 때 보다 산화제 측에 첨가시켰을 경우 NO의 발생량이 더 증가하는 것을 알 수 있다. NO의 발생 거동은 화염구조와 밀접한 관계가 있으며 CO₂나 H₂O를 연료측에 첨가했을 경우가 산화제측에 첨가했을 때 보다 전체적인 반응물이 크게 나타나고 화염 온도 또한 연료 측에 첨가했을 경우 크게 나타나므로 Thermal NO의 발생량 또한 더 클 것으로 생각된다. 매탄 화염의 경우 NO의 발생 거동은 OH radical과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려졌다[9, 10]. Fig. 5(a)는 CO₂를 첨가시킨 경우의 OH의 최대 몰분율을, 그리고 Fig. 5(b)는 H₂O를 첨가시킨 경우의 OH의 최대 몰분율을 나타내고 있다. CO₂의 경우에 있어서는 X를 첨가시켰을 때보다 H, O, OH radical의 최대 몰분율이 낮게 나타나는 반면, H₂O를 첨가시켰을 때에는 H, O radical의 경우는 X를 첨가시켰을 때가 더 높게 나오지만, OH의 경우는 H₂O를 첨가시켰을 때 OH의 최대 몰분율이 더 높게 나타난다. 이러한 차이는 CO₂와 H₂O의 순수한 화학적 영향에 의해 나타나는 것이다. 이것으로 볼 때 앞서 언급한 연구내용[9, 10]과 같이 OH radical이 NO 발생에 큰 영향을 미칠 것이라고 생각되어지고, CO₂를 첨가시켰을 때와 H₂O를 첨가시켰을 때의

NO 발생 거동이 다르게 나타날 것으로 생각된다. Fig. 6(a)는 OH가 생성되는 중요반응 중

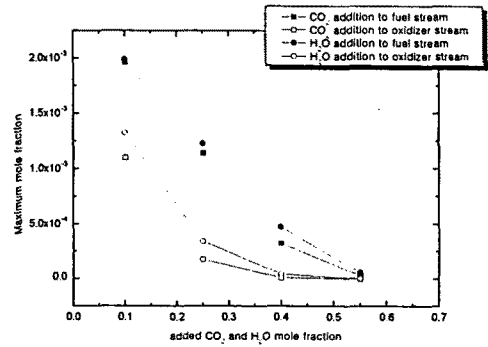


Fig. 4. Variation of maximum NO mole fraction with added CO₂ and H₂O to fuel- and oxidizer-sides; $a=300s^{-1}$.

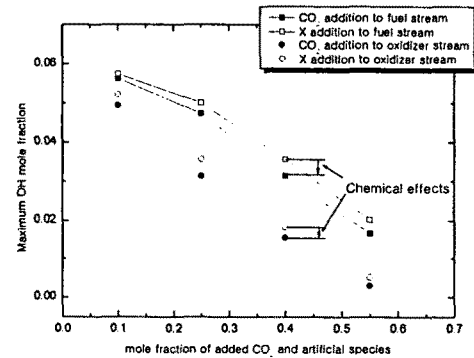


Fig. 5(a). Variation of maximum OH mole fraction with added CO₂ and artificial species to fuel- and oxidizer-sides; $a=300s^{-1}$.

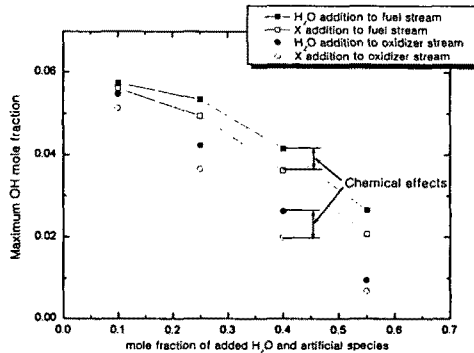


Fig. 5(b). Variation of maximum OH mole fraction with added H₂O and artificial species to fuel- and oxidizer-sides; $a=300s^{-1}$.

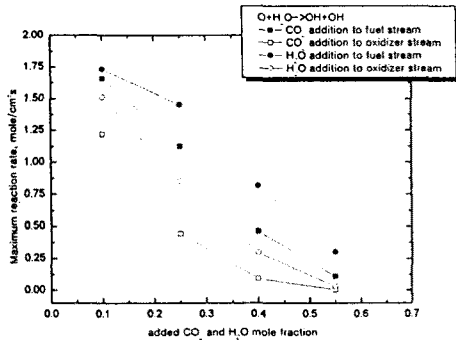


Fig. 6(a). Variation of maximum reaction rate of principal OH production reaction with added CO_2 and H_2O ; $a=300\text{s}^{-1}$.

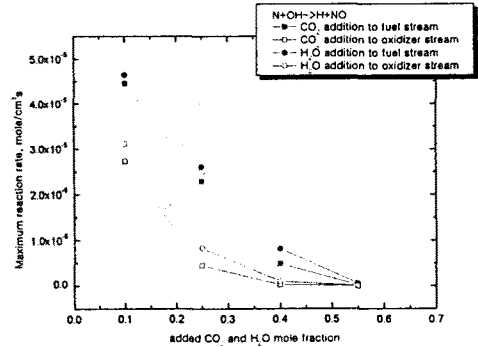


Fig. 7(a). Variation of maximum reaction rate of thermal NO reaction with added CO_2 and H_2O ; $a=300\text{s}^{-1}$.

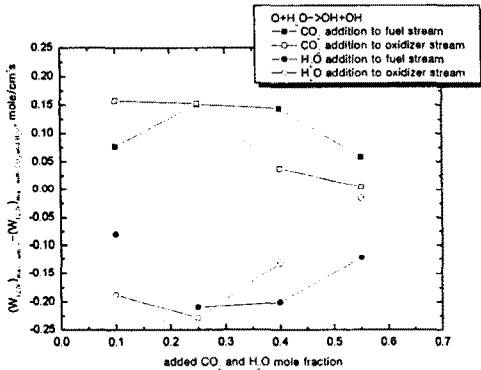


Fig. 6(b) Variation of maximum reaction rate of principal OH production reaction caused by chemical effects with added CO_2 and H_2O ; $a=300\text{s}^{-1}$.

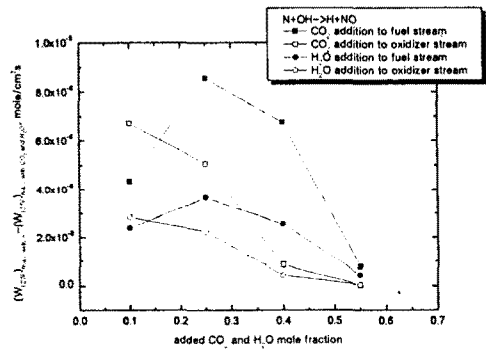


Fig. 7(b). Variation of maximum reaction rate of thermal NO reaction caused by chemical effects with added CO_2 and H_2O ; $a=300\text{s}^{-1}$.

가장 지배적인 반응($\text{O}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{OH}+\text{OH}$, 127f)에 대한 최대 반응률을 CO_2 와 H_2O 를 첨가시켰을 경우를 비교한 그림이다. H_2O 를 첨가시켰을 경우 CO_2 를 첨가시켰을 때보다 더 높은 반응률을 보이고, 연료측에 첨가시켰을 때가 산화제측에 첨가시켰을 때보다 높은 반응률을 나타낸다. Fig. 6(b)는 CO_2 와 H_2O 를 첨가시켰을 경우에 127f 반응의 화학적 영향에 의한 반응률의 변화를 나타낸 그림으로, CO_2 를 첨가시켰을 경우가 H_2O 를 첨가시켰을 때 보다 화학적 영향에 의한 반응률의 변화가 더 크고, CO_2 와 H_2O 의 첨가량을 증가시킬수록 화학적 영향에 의한 반응률의 변화는 연료 측에서 더욱 크게 나타남을 알 수 있다. Fig. 7(a)는 매탄 화염의 Thermal NO형성에 있어 가장 지배적인 반응($\text{N}+\text{OH}\rightarrow\text{H}+\text{NO}$, 239f)에 대한 최대 반응률을 나타낸 그림이다. H_2O 를 첨가했을 경우 CO_2 를 첨가했을 때 보다 더 큰 반

응률을 갖고, 연료측에 첨가시켰을 경우가 산화제측에 첨가시켰을 경우보다 더 큰 반응률을 갖는 것을 볼 수 있다. Fig. 7(b)는 239f 반응이 CO_2 와 H_2O 의 첨가에 따른 화학적 영향에 의해 변화된 반응률을 나타낸 것으로 CO_2 를 첨가시켰을 경우가 H_2O 를 첨가시켰을 때보다 화학적 영향을 더 크게 받는다는 것을 알 수 있고, 또 연료측에 첨가시켰을 경우가 산화제측에 첨가시켰을 때보다 화학적 영향을 더 많이 받는다는 것을 알 수 있다. Fig. 8(a)는 Prompt NO 형성에 있어 가장 중요한 반응($\text{CH}+\text{N}_2\rightarrow\text{HCN}+\text{N}$, 155f)의 반응률을 나타낸 그림으로, H_2O 를 첨가시켰을 경우가 CO_2 를 첨가시켰을 경우보다 반응률이 크게 나타났고, 연료측에 첨가시켰을 때가 산화제측에 첨가시켰을 때보다 더 높게 나타났다. Fig. 8(b)는 CO_2 와 H_2O 의 첨가에 따른 화학적 영향에 의해 변화된 반응률을 나타낸다. CO_2 를 첨가시켰을 때가 H_2O 를 첨가시켰을 경우보다 화학적 영향에 의한 반응률이 더 크게 나타났고, 연료측에

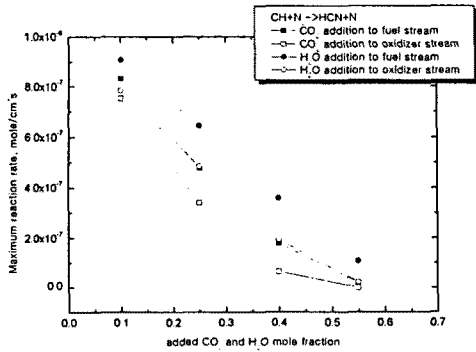


Fig. 8(a). Variation of maximum reaction rate of Prompt NO reaction with added CO₂ and H₂O; a=300s⁻¹.

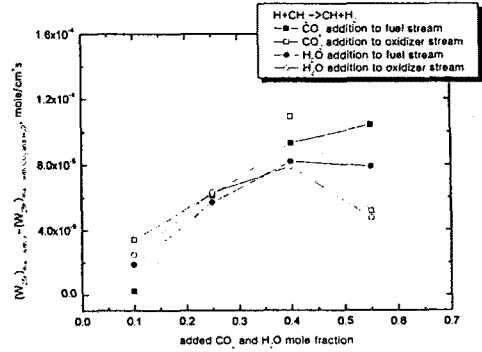


Fig. 9(b). Variation of maximum reaction rate of H+CH₂->CH+H₂ reaction caused by chemical effects with added CO₂ and H₂O; a=300s⁻¹.

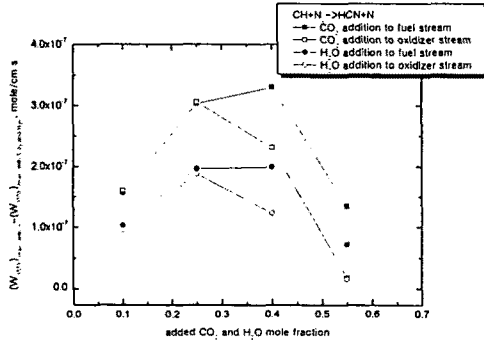


Fig. 8(b). Variation of maximum reaction rate of Prompt NO reaction caused by chemical effects with added CO₂ and H₂O; a=300s⁻¹.

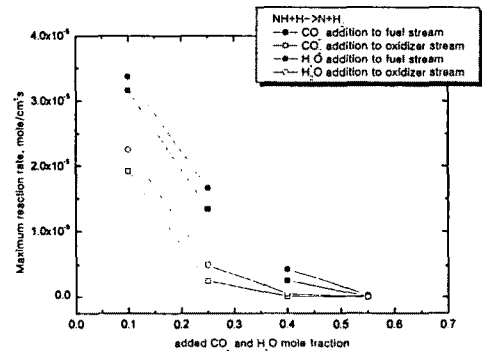


Fig. 10(a). Variation of maximum reaction rate of NH+H->N+H₂ reaction with added CO₂ and H₂O; a=300s⁻¹.

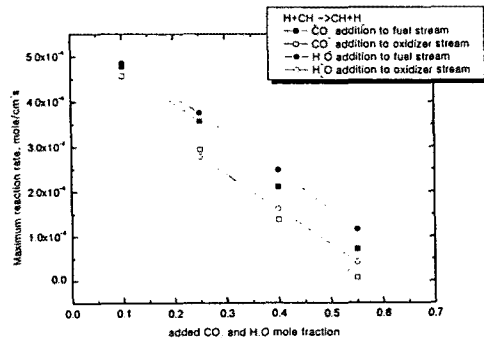


Fig. 9(a). Variation of maximum reaction rate of H+CH₂->CH+H₂ reaction with added CO₂ and H₂O; a=300s⁻¹.

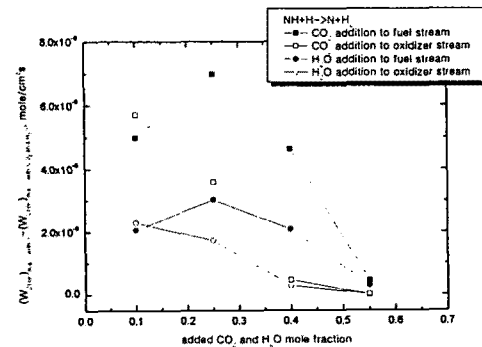


Fig. 10(b) Variation of maximum reaction rate of NH+H->N+H₂ reaction caused by chemical effects with added CO₂ and H₂O; a=300s⁻¹.

첨가시켰을 경우가 산화제측에 첨가시켰을 때보다 더 높은 반응률의 변화를 보였다. 여기서 한 가지 흥미로운 점은 Fig. 6(b)에서 H₂O를 첨가했

을 경우 화학적 영향에 의해서 OH의 최대 몰분율이 X를 첨가시켰을 때 보다 높게 나타난다. 따

라서 NO의 발생량 또한 X를 첨가시켰을 때보다 H₂O를 첨가시켰을 때가 높게 나타날 것으로 예상되나 반대의 결과가 나타났다. 따라서 OH radical에 뿐만 아니라, NO형성과정에 있어서 중요한 CH, N radical의 거동도 함께 고려해 보도록 하겠다[9, 10]. Fig. 9(a)와 Fig. 10(a)는 각각 CO₂와 H₂O를 첨가 시켰을 경우 CH radical을 형성시키는 가장 지배적인 반응(H+CH₂->CH+H₂, 25f)과 N radical을 형성시키는 가장 중요한 반응(NH+H->N+H₂, 216f)의 최대 반응률을 나타낸 그림이다. H₂O를 첨가시켰을 경우가 CO₂를 첨가시켰을 때보다 더 큰 반응율을 보이고, 연료층에 첨가시켰을 경우 산화제층에 첨가시켰을 때보다 더 높은 반응율을 나타냈다. Fig. 9(b)와 Fig. 10(b)를 살펴볼 때, CH, N radical의 형성에 있어 X를 첨가시켰을 때가 H₂O를 첨가시켰을 때보다 더 큰 반응율을 나타내므로, NO의 물분율은 X를 첨가시켰을 때보다 더 낮게 발생함을 짐작할 수 있다.

4. 결론

CO₂와 H₂O를 첨가한 메탄화염에서 화염구조와 NO_x 배출 거동에 미치는 화학적인 영향에 대해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) H₂O를 첨가시켰을 경우 CO₂를 첨가시켰을 때보다 화염온도가 더 높게 나타났고, 연료층에 첨가시켰을 때가 산화제층에 첨가시켰을 때보다 더 높은 온도를 나타냈다. 화염구조는 Chain branching 반응과 recombination, H-removal 반응의 경쟁관계에 의해 영향을 받는다. 본 연구 결과 이 세 반응의 반응률은 H₂O를 첨가시켰을 경우, 그리고 연료층에 첨가시켰을 경우가 더 큰 반응율을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 전체적인 반응 중 가장 중요한 반응인 chain branching 반응의 최대 반응율을 분석해 볼 때, H₂O를 첨가했을 때가 CO₂를 첨가시켰을 때보다 더 높은 반응율을 갖고, 연료층에 첨가시켰을 때가 산화제층에 첨가시켰을 때보다 더 높은 반응율을 갖는 것으로 나타났다. 그리고 화학적인 영향을 고려하면 H₂O는 전체적인 반응을 증진시키는 역할을 하고, CO₂는 반응을 억제시키는 역할을 한다고 생각된다.

(2) NO형성의 중요한 반응에 대한 반응율을 분석해 볼 때, H₂O를 첨가한 경우가 CO₂를 첨가한 경우보다 더 많은 NO를 발생시키고, 연료층에 첨가시켰을 때가 산화제층에 첨가시켰을 경우보다 더 많은 NO를 발생시킨다. CO₂를 첨가시켰을 경우 화학적 영향에 의해 OH, CH, N radical의 물분율은 감소하고 NO의 발생량 또한 감소하고,

H₂O를 첨가시켰을 때에는 화학적 영향에 의해 OH radical의 물분율을 증가하지만, CH와 N radical의 물분율이 줄어들기 때문에 전체적인 NO의 발생량은 감소한다고 생각된다.

후 기

이 논문은 2003년도 두뇌 한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] Li SC, Willians FA. *Combustion and Flame* 118:399. 1999.
- [2] Park J, Kim SG, Lee KM, Kim TK. *International journal of Energy Research* 26:1141. 2002.
- [3] Kim SG, Park,J, Keel SI. *International journal of Energy Research* 26:1073. 2002.
- [4] Liu F, Guo H, Smallwood GJ, *Gulder Ö. Combustion and Flame* 125:778 2001.
- [5] Park J, Hwang DJ, Choi JG, Shim SH. Submitted to *International Journal of Energy Research* 2003.
- [6] Du DX, Axelbaum RJ, Law CK. *Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1501. 1990
- [7] Feese JJ, Turns SR. *Combustion and Flame* 113:66. 1998.
- [8] Park J, Hwang DJ, Lee KH, Chung JO. Submitted to *International Journal of Energy Research* 2003.
- [9] Sohn CH, Jeong IM and Chung SH. *Combustion and Flame* 130:83 2002
- [10] Zhao D and Yamashita H, Kitagawa K, Arai N and Furuhata T. *Combustion and Flame* 130:352. 2002.
- [11] Kee RJ, Miller JA, Evans GH, Dixon-Lewis G. *Proceedings of the 22nd Symposium(International) on Combustion*. The Combustion Insitute, 1479, 1988
- [12] Lutz AE, Kee RJ, Grcar JF, Rupley FM. *Sandia Report*, SAND96-8243, 1997
- [13] Kee RJ, Rupley FM, Miller JA. *Sandia Reprot*, SAND89-8009B, 1989.
- [14] Kee RJ, Dixon-Lewis G, Warnatx J,

- Coltrin ME, Miller JA. *Sandia Reprot*, SAND86-8246, 1994.
- [15] Chellian HK, Law CK, Ueda T, Smooke MD, Williams FA. *Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 503, 1990.
- [16] Bowman GT, Hanson RK, Davidson DF, Gardiner WC jr, Lissianski V, Frenklach M, Goldenburg M, Simith G, Golden DM, and Serauskis RV. 1997. on the Internet Website http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [17] Miller JA, Bowman GT. *Prog. Energy Combust. Sci.* 15:287. 1989.
- [18] Rorviet GJ, Hustad JE, Li SC, Williams FA. *Combustion and Flame* 130:48. 2002