

CH₄/O₂/N₂ 화염에서 할로겐 첨가제의 역할

이기용* · 신성수**

The Function of Halogen Additive in CH₄/O₂/N₂ Flames

Ki Yong Lee and Sung Su Shin

ABSTRACT

Numerical simulations are performed at atmospheric pressure in order to understand the effect of additives on flame speed, flame temperature, the radical concentration, the NO_x formation in freely propagating CH₄/O₂/N₂ flames. The additives used are carbon dioxide and hydrogen chloride which have a combination of physical and chemical behavior on hydrocarbon flame. In the flame established with the same mole of methane and additive, CO₂ addition significantly contributes toward the reduction of flame speed and flame temperature by the physical effect, whereas addition of HCl mainly does by the chemical effect. The impact of HCl addition on the decrease of the radical concentration is about 1.6-1.8 times as large as CO₂ addition. Hydrogen chloride addition is higher on the reduction of EINO than CO₂ addition because of the chemical effect of HCl.

Key Words : Flame Speed(화염속도), Oxygen Enrichment(산소부화), EINO(NO 배출지수), Chemical Effect(화학적 효과), Physical Effect(물리적 효과)

기 호 설 명

Ω : 산소부화율

E_P, E_C : 물리적, 화학적 영향

EI_i : 화학종 i 의 배출 지수

W_i : 화학종 i 의 분자량

$\dot{\omega}_i$: 화학종 i 의 생성율

R : 첨가제와 메탄의 몰 비

1. 서 론

최근 UN기후변화협약 (UNFCC, 1992)은 연소기에서 화석연료의 연소과정으로부터 생성되는 환경오염 물질을 줄이고 연소기의 효율을 증가시킬 것을 요구하고 있다. 연소 시스템의 설계에서 중요한 요소는 연소 효율뿐만 아니라 오염물질 배출의 제어도 중요시되고 있다.

연소과정에서 문제되는 오염물질은 그을음(soot), SO₂와 SO₃ 같은 황산화물(SO_x),알데히드 같은 미연 또는 부분 연소된 탄화수소, NO, NO₂

및 N₂O등으로 구성되어 있는 질소산화물(NO_x), CO₂와 같은 온실가스 등이 있다. 특히 1950년대 광화학 스모그, 산성비, 오존층 파괴의 주된 원인이 질소산화물로 밝혀짐에 따라 그 후 그것의 생성을 규명하고자 하는 연구들이 진행되어왔다. 현재까지 일산화질소(NO)의 생성은 Thermal(or Zeldovich) NO, Prompt(or Fenimore) NO, N₂O Mechanism, Fuel NO, NNH Mechanism 등 이룬 5가지 경로반응이 통해 생성된다[1].

질소산화물의 생성 메카니즘에 근거하여 질소산화물을 저감하는 기술은 끊임없이 개발되고 있고 일부는 실용화되고 있다. 특히 연도가스 재순환 방법은 화염 내에 배기가스를 공급함으로써 질소산화물 생성과 밀접한 관계가 있는 화염온도를 낮추어 질소산화물의 생성을 저감시킨다. 산업용 보일러에 이러한 방법을 적용할 경우 약 50

* 안동대학교 기계공학부

† 연락저자, kylee@andong.ac.kr

** 안동대학교 기계공학부 대학원

- 80%의 질소산화물 저감이 가능하다고 보고되었다[2].

질소산화물 중 일산화질소(NO)는 화염 내에서 질소산화물의 대부분을 차지하고 있고, 이것의 생성물은 온도 및 활성기(radical) 농도에 굉장히 민감하다. 따라서 화염 내에서 일산화질소의 생성과 깊은 연관이 있는 활성기의 생성을 억제하고 그들의 농도를 저감시킬 수 있다면 일산화질소 생성을 억제시킬 수 있다. 이와 같은 과정은 화염에서 화학적 변화를 가져올 수 있는 첨가제를 첨가함으로써 가능하다. 즉 화염 내에서 물리적 및 화학적 역할을 할 수 있는 첨가제를 통해 일산화질소 생성을 저감시킬 수 있다. 물리적 역할은 첨가제가 희석제와 같은 역할을 함으로써 화염온도를 감소시키고, 화학적 역할은 질소산화물 생성에 기여하는 활성기 농도에 관여한다.

탄화수소 화염에서 주요한 생성물인 이산화탄소를 화염에 첨가할 경우 이산화탄소는 화염 내에서 물리적/화학적 효과를 통해 질소산화물 또는 그을음(soot) 생성에 영향을 미치고 이에 대한 연구가 메탄-공기 예혼합 화염[3]과 메탄/공기 대향류 비예혼합 화염[4,5]을 통해 조사되었다. 흡열반응인 $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$ 이 주로 이산화탄소의 화학적 작용에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이 반응은 탄화수소 화염에서 중요한 연쇄 분기 반응인 $H + O_2 \rightarrow O + OH$ 과 수소원자 소비에서 경쟁적인 관계를 갖기 때문에 메탄-공기 화염의 전체 반응물을 감소시키는 억제 기능을 갖는다[3].

활성기 농도를 저감시킬 수 있는 첨가제로는 화염에서 억제제(inhibitor) 역할[6,7]을 하는 것으로 알려진 할로젠족 화합물 또는 금속을 포함한 화합물이 가능하고, 이들이 탄화수소 화염에서 질소산화물 생성에 미치는 역할을 조사할 필요가 있다. 화염 내에서 이산화탄소의 역할은 기존의 연구에 의해 조사되었기 때문에 여기서는 염화수소의 역할에 대하여 주로 연구를 하였고, 그 결과를 첨가제로 이산화탄소를 사용한 결과와 비교 분석하였다.

본 연구에서는 자유롭게 전과하는 $CH_4/O_2/N_2$ 예혼합 화염에 첨가제를 첨가한 화염들에 대하여 수치해석을 수행하였다. 첨가제로서는 할로젠 원소를 포함한 염화수소(HCl)와 탄화수소 화염의 생성물인 이산화탄소(CO_2)를 선택하였다. 이러한 첨가제가 첨가된 화염과 순수 $CH_4/O_2/N_2$ 화염에서 화염속도, 활성기 농도, 질소산화물 생성 결과 등을 서로 비교함으로써 첨가제가 이들에 미치는 물리적 또는 화학적 영향을 조사하였다.

2. 수치해법

앞서 개발된 수치해석 코드인 RUN-1DL[8,9]

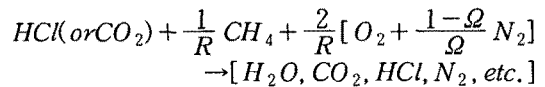
을 사용하여 염화수소 또는 이산화탄소를 첨가제로 첨가한 자유롭게 전과하는 예혼합 $CH_4/O_2/N_2$ 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 사용한 상세한 화학반응 메카니즘은 주로 메탄 화염의 GRI-3.0[10]과 할로젠 화염의 Miller 메카니즘[11]으로 구성되어 있다. 추가로 NO_x /할로젠 화합물의 반응식[12,13], H_2-O_2 반응식[13] 등을 첨가하였다. 이 메카니즘은 불활성 기체로서 Ar 을 포함한 89개의 화학종과 1007개의 정반응 기초반응식을 포함하고 있다. 수치해석 코드에서 입력 데이터인 열역학 및 전달 물성치는 Ref. 10 과 Ref. 11에 있는 자료를 이용하였다.

첨가제의 물리적 효과를 계산할 때 염화수소와 이산화탄소를 가상의 화학종으로 간주하였고, 이들의 열역학 및 전달 물성치는 실제 염화수소와 이산화탄소의 것을 사용하였다.

본 연구에서는 주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종 농도 분포가 급격히 변하므로 이들의 정확한 분포를 얻기 위해 격자 수를 약 150 - 180 정도 사용하여 결과를 얻었다. 초기조건으로 Ar 농도를 0으로 하고, 혼합기 온도는 300K, 압력은 1기압 조건을 갖는 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다.

3. 결과 및 논의

염화수소(HCl)와 이산화탄소(CO_2)는 첨가제인 동시에 생성물이고, 메탄을 포함한 반응물에서 Cl/H 비가 1보다 작은 경우에 생성물로서 Cl_2 를 고려하지 않아도 된다[14]. 따라서 언급한 첨가제를 사용한 경우 당량비 1인 $CH_4/O_2/N_2$ 예혼합 화염에 대한 총괄 반응식은 다음과 같다.



여기서 R은 첨가제와 메탄의 몰 비이다. R값이 0인 경우는 순수 메탄 화염이고, R값이 무한대인 경우는 연료로서 첨가제인 염화수소(또는 이산화탄소)만 존재하고, R값이 0과 무한대 사이에 있는 경우는 연료로서 메탄과 첨가제로서 염화수소(또는 이산화탄소)를 혼합한 화염이다. 산소부화

율은 $\Omega = \frac{X_{O_2}}{X_{N_2} + X_{O_2}}$ 로 정의하였고,

X_{O_2} 와 X_{N_2} 는 각각 산소와 질소의 몰분율이 다. 산소부화율이 0.21과 1은 산화제로서 각각 공기와 순수 산소를 사용한 화염의 경우를 나타낸다.

첨가제의 물리적 및 화학적 효과 모두를 조사하기 위해 첨가제와 연료인 메탄의 몰비가 1 (R = 1)이내의 조건을 갖는 6가지 화염(R = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 및 1)에 대하여 수치해석을 수

행하였다. 또한 첨가제의 물리적 효과만을 찾기 위해 언급한 첨가제를 가상의 불활성 화학종으로 고려하여 수치해석을 수행하였다. 즉 가상의 첨가제는 화학반응을 수행하는 첨가제와 같은 열역학 및 전달 물성치를 갖고 있지만 화학반응에는 참여하지 않는다. 여기서 염화수소와 이산화탄소에 대한 가상 첨가제로 각각 PHCl과 PCO₂를 도입하였다. 언급한 화염에 대한 제한 결과는 첨가제가 없는 CH₄/O₂/N₂ 화염 결과로 정규화(normalizing) 하였고, 이를 통해 화염에서 첨가제인 염화수소와 이산화탄소의 물리적/화학적 효과를 비교하였다.

3.1 화염속도 및 화염온도의 결과

당량비 1, 산소부화율 0.21인 자유롭게 전파하는 CH₄/O₂/N₂ 예혼합 화염에 대하여 첨가제와 메탄의 몰비를 변화시키면서 수치해석을 수행하였고, 4종류 화염에서 첨가제가 화염속도와 화염온도에 미치는 물리적 및 화학적 영향에 대한 결과를 Figs. 1과 2에 각각 나타냈다. 당량비 1인 CH₄/Air 화염의 경우 계산한 화염속도와 화염온도는 각각 40.5cm/sec와 2202K였다. 이 값을 근거로 서로 다른 첨가량을 갖는 화염의 화염속도와 화염온도를 정규화(normalization)하였다. 또한 화염속도, 화염온도 등과 같은 인자들에 첨가제가 미치는 영향을 정량적으로 나타내기 위해 첨가제의 물리적 영향(E_p)과 화학적 영향(E_c)을 다음과 같이 각각 정의하였다.

$$E_p = \frac{E_0 - E}{E_0}$$

$$E_c = \frac{E - E_u}{E_0}$$

여기서 E는 화염속도, 화염온도 등과 같은 인자, E에 아래첨자 0은 첨가제가 없는 CH₄/O₂/N₂ 화염의 경우, 위 첨자 'u'는 첨가제가 화염에서 불활성 화학종(물리적 역할)으로 간주된 경우, 아래첨자 u는 첨가제가 화염에서 물리적 및 화학적 역할을 한 경우를 나타낸다.

첨가제의 첨가는 화염 내에서 희석화(반응물 농도의 감소), 열적 효과(온도 변화), 및 화학적 효과(화학 반응에 참가) 등[3]에 의해 화염속도의 감소를 가져온다. 가상의 첨가제인 PHCl과 PCO₂의 첨가는 첨가제의 물리적 성질에 의한 온도 감소를 가져오고, 이것은 화염의 전체 반응열을 저감시켜 화염속도를 낮춘다. 물리적 성질 중 비열이 큰 PCO₂의 첨가가 같은 양의 PHCl 첨가보다 더 큰 화염속도 감소를 가져오고, 이들의 첨가량이 증가할수록 화염속도는 선형적으로 감소한다. 염화수소와 이산화탄소의 첨가는 화학반응에 의한 화학적 효과에 의하여 가상의 첨가제 경우보

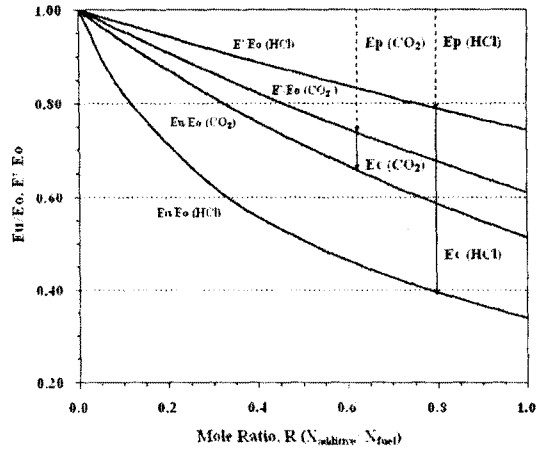


Fig. 1 The physical and chemical components of additive influence in flame speed.

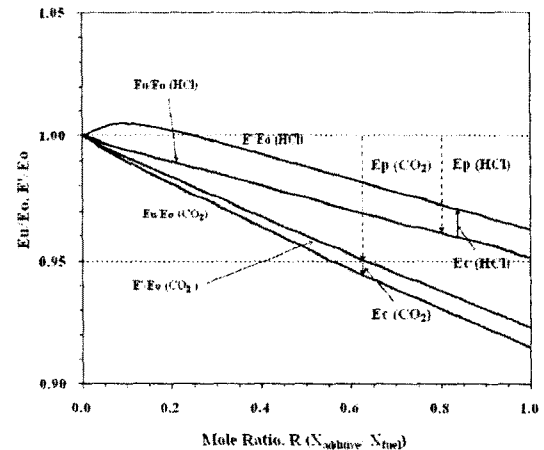


Fig. 2 The physical and chemical components of additive influence in flame temperature.

다 더 많은 화염속도 저감을 가져오고, 비 선형적으로 감소한다. 특히 염화수소인 경우 적은 R 값에서 화염속도는 급격하게 감소하며 그 값이 증가할수록 화염속도 감소는 완만해진다. 화염속도에 대한 이러한 경향은 할로젠 화합물이 탄화수소 화염에 첨가할 경우 나타나는 특징[6]으로 적은 양의 할로젠 화합물 첨가는 중요한 활성기의 농도를 급격히 감소시키기 때문이다.

R=1(메탄과 첨가제의 몰 수가 같은 조건)인 경우 화염속도 감소에 있어서 이산화탄소는 물리적 효과(물리적/화학적 효과=80/20)가 커다란 영향을 미치는데 반해 염화수소는 화학적 효과(물리적/화학적 효과=39/61)가 물리적 효과보다 약 1.6배 크게 작용한다.

첨가제의 첨가는 열 생성물을 감소시키므로 첨가량 증가에 따라 화염온도는 선형적으로 감소하고, 이산화탄소 첨가가 염화수소 첨가보다 화염온도 감소에 미치는 영향은 더 크다. 단지 염화수소가 화학반응을 하는 화염의 경우 염화수소의 소량 첨가는 열 생성물을 약간 감소하기 때문에 이 감소량보다 염화수소의 화학반응으로 인해 생성된 생성물의 혼합 비열이 낮아져서 Eu/Eo 는 1보다 약간 큰 값을 갖는 것으로 사료된다. 그러나 염화수소 첨가량이 증가할수록 열 생성물의 감소는 증가되어 Eu/Eo 는 1보다 점점 낮은 값을 갖는다.

$R=1$ 인 화염의 경우 이산화탄소 첨가는 화염온도 감소에 91% 화학적 효과와 9% 물리적 효과를 갖는다. 반면 염화수소 첨가는 물리적 효과를 고려한 경우보다 화학 반응에 따른 화염 온도 증가를 가져온다.

탄화수소 화염에서 화염 속도에 큰 영향을 미치는 기초 반응식은 $CO+OH=CO_2+H$ 와 $H+O_2=O+OH$ 로 알려져 있고, 첨가제($R=1$)가 이 반응식에 미치는 영향을 각각 Figs. 3-4에 나타냈다. 언급한 반응식의 반응물은 이산화탄소 첨가보다 염화수소 첨가를 통해 크게 감소된다.

메탄-공기 화염에서 반응식 $CO+OH=CO_2+H$ 의 역반응과 정반응 최대 반응률 비는 0.55(Fig. 3 참조)이고, 가상 첨가제가 첨가된 경우 이 값은 0.50로 감소한다. 이는 첨가제로 인한 화염 온도의 감소 결과 역반응인 이산화탄소의 해리 반응이 억제되기 때문이다. 이산화탄소 첨가는 이산화탄소 농도 증가로 인한 역반응의 활성을 가져와서 이 값이 0.68로 증가한다. 이 역반응은 이산화탄소의 화학적 효과에 크게 기여[3]함으로써 H

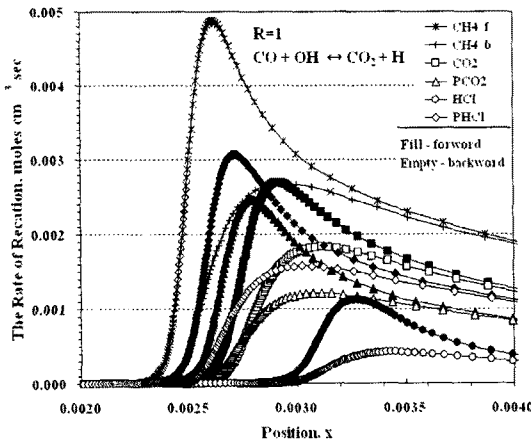


Fig. 3 The rate of reaction, $CO+OH=CO_2+H$.

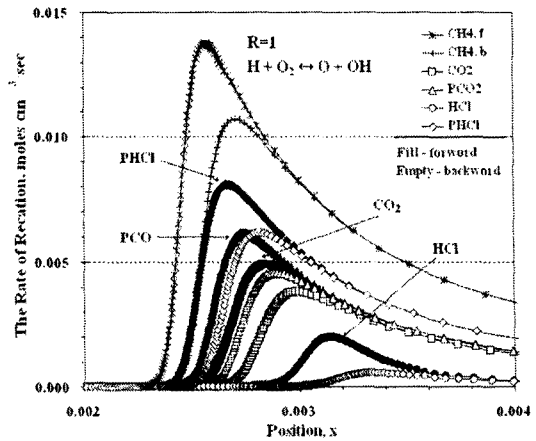


Fig. 4 The rate of reaction, $H+O_2=O+OH$.

소비와 OH 생성을 통해 H와 OH 농도에 영향을 미친다. 반면 염화수소 첨가는 수소원자 농도 감소로 인해 역반응은 크게 억제되어 이 값이 0.37로 떨어지기 때문에 이 역반응을 통한 열 흡수, H 소비 등에 별 영향을 미치지 못한다.

반응식 $H+O_2=O+OH$ 의 역반응과 정반응 최대 반응률 비는 메탄-공기 화염에서 0.78(Fig. 4 참조)이고, 가상 첨가제가 첨가된 경우 이 값은 0.75로 매우 적게 감소한다. 이산화탄소 첨가시 이 값은 메탄-공기 화염과 같은 값을 갖게 되어, 이산화탄소 첨가는 이 반응식에 별 영향을 미치지 못한다. 염화수소 첨가인 경우 이 값은 0.28로 매우 크게 떨어지며 이는 염화수소의 화학적 효과를 통한 활성기 O와 OH 농도 감소에 기인한다.

3.2 활성기 농도 분포

탄화수소 화염에서 화염 구조에 영향을 미치는 주요한 활성기는 H, O, 및 OH로서 메탄과 같은 물 수 만큼 첨가제가 첨가된 경우 이들에 대한 농도 분포를 Figs. 5-6에 나타냈다. 가상 첨가제인 경우(Fig. 5) 3가지 활성기 농도에 영향을 주는 크기는 $PCO_2 > PHCl$ 이다. 반면 화학적 효과를 갖는 첨가제인 경우(Fig. 6) 그 크기는 $HCl > CO_2$ 이고, 최대 활성기 농도에 근거하면 염화수소가 이산화탄소에 비하여 활성기 농도를 약 1.6-1.8배까지 저감시킬 수 있다.

최대 활성기 농도에 근거하여 첨가제의 물리적 및 화학적 영향을 표 1에 나타냈다. 이산화탄소는 물리적 효과, 염화수소는 화학적 효과에 의해 주로 활성기 농도가 감소한다. 이산화탄소 첨가

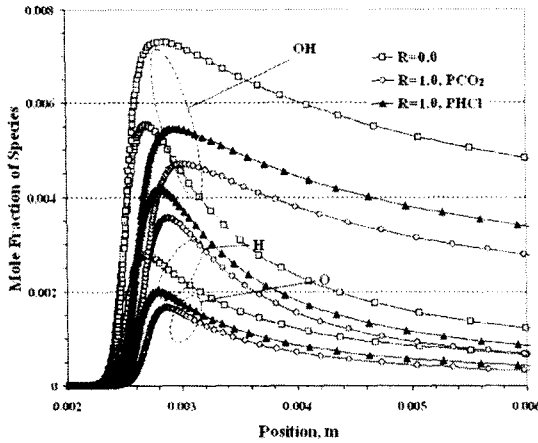


Fig. 5 The concentration profile of radicals for flames adding PCO₂ and PHCl as additive.

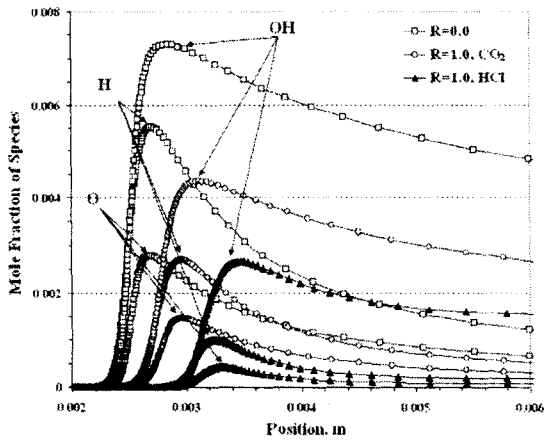


Fig. 6 The concentration profile of radicals for flames adding CO₂ and HCl as additive.

에서 H 농도 감소의 화학적 효과는 O와 OH 농도 감소보다 2배 정도 크며 이는

Table. 1 The physical and chemical effect of additives

species	CO ₂ (%)		HCl(%)	
	physical	chemical	physical	chemical
H	69	31	30	70
O	85	15	33	67
OH	88	12	40	60

CO₂+H→CO+OH 반응에 기인한 것으로 사료된다(Fig. 3 참조). 반면 염화수소 첨가의 화학적 효과는 H와 O 농도 감소에 영향을 미치며, 높은 온도에서 수소원자가 반응식 H+O₂=O+OH보다는 낮은 활성화 에너지를 갖는 반응식 H+HCl=H₂+Cl과 H+Cl+M=HCl+M와 반응하기 때문이다[15].

3.3 화학종 배출 지수

화학종 *i*의 배출지수(Emission Index, EI_{*i*})는 연소과정에 의해 소비된 연료 질량에 대한 화학종 *i*의 질량의 비로 정의하였고, 다음과 같은 식으로 나타냈다.

$$EI_i = \frac{m_i}{m_F} = \frac{W_i \int_0^L \dot{\omega}_i dx}{-W_F \int_0^L \dot{\omega}_F dx}$$

여기서 *m*은 질량, *W_i*는 화학종 *i*의 분자량, $\dot{\omega}_i$ 는 화학종 *i*의 순생성률, *L*은 계산 구간이다. 분모에 (-)가 있는 것은 연료의 순생성률을 적분하면 음의 값을 갖기 때문이다.

연급한 6가지 화염에 대한 EINO를 계산하였고, 첨가제가 이들에 미치는 물리적 및 화학적 영향을 조사하여 Fig. 7에 나타냈다. 첨가제 첨가는 화염온도, 화학종 농도 등을 저감시키기 때문에 첨가량의 증가는 비선형적으로 EINO의 감소를 가져온다. R=1인 경우 이산화탄소 첨가는 EINO 감소에 95% 물리적 효과와 5% 화학적 효과를 보여준다. 이산화탄소의 물리적 영향이 대부분의 EINO 감소에 기여함을 알 수 있다. 염화수소 첨가는 EINO 감소에 63% 물리적 효과와 37% 화학적 효과를 갖고 있어 이산화탄소 첨가

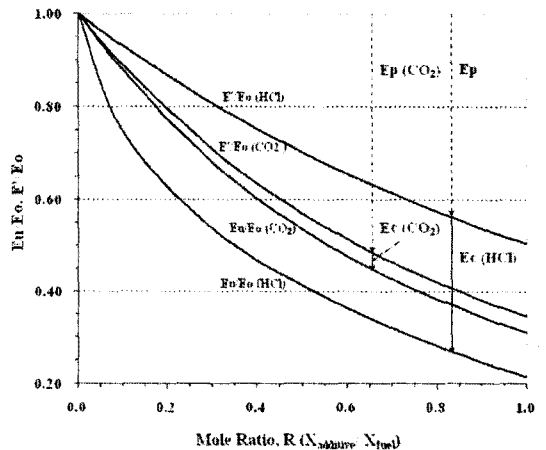


Fig. 7 The physical and chemical components of additive influence in EINO.

보다 EINO 감소에 매우 높은 화학적 영향을 갖는다. 이것이 염화수소 첨가가 이산화탄소 첨가보다 전체적인 EINO 감소에 더 크게 효과를 갖을 수 있는 이유이다.

4. 결 론

자유롭게 전파하는 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염에 첨가제를 첨가한 화염들에 대하여 수치해석을 수행하였다. 사용한 첨가제는 염화수소와 이산화탄소이고, 이들이 순수 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 화염에서 화염속도, 화염온도, 활성기 농도, 질소산화물 생성 등에 미치는 물리적 및 화학적 영향을 조사하였다.

1. 메탄과 첨가제의 몰 수가 같은 조건을 갖는 화염($R=1$)에서 화염속도를 감소시키는 영향력을 살펴보면, 이산화탄소 첨가는 대부분 물리적 효과가 기여하는 반면 염화수소는 화학적 효과가 물리적 효과보다 약 1.6배 크게 작용한다. 화염온도에 대하여서도 비슷한 경향이 나타나지만 염화수소가 화학반응에 참여한 경우 PHCl 첨가보다 높은 화염온도를 갖는다.

2. 활성기 농도(H, O, 및 OH) 변화를 살펴보면 최대 활성기 농도에서 염화수소 첨가가 이산화탄소 첨가에 비하여 약 1.6-1.8배까지 활성기 농도를 저감시킬 수 있다. 이는 화염 내에서 주로 염화수소의 화학적 영향에 기인한다.

3. $R=1$ 인 조건인 경우 이산화탄소 첨가는 EINO를 감소시키며 총 감소량의 95%는 이산화탄소의 물리적 효과에 기인한다. 반면 염화수소 첨가는 EINO 감소에 화학적 효과(37%)가 작용하여 이산화탄소 첨가보다 더 높은 EINO 감소를 가져온다.

참고문헌

- [1] Gardiner, Jr. W.C.(Ed.), 1999, *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Springer.
- [2] Bluestein, J, "NOx controls for gas-fired industrial boilers and combustion equipment: A survey of current practices," GRI-92/0374, GRI Report, October 1992.
- [3] Liu, F., Guo, H, and Smallwood, G.J., 2003, *Combust. Flame*, Vol. 133, pp. 495-497.
- [4] Li, S.C. and Williams, F.A., 1999, *Combust. Flame*, Vol. 118, pp. 399-414.
- [5] Liu, F., Guo, H., Smallwood, G.J., and Guider, O., 2001, *Combust. Flame*, Vol. 125, pp.778-787.
- [6] Karra, S.B., Gutman, D., and Senkan, S.M., 1998, *Combustion Sci. Technol.*, Vol. 60, p.45.
- [7] Westbrook C.K., 1983, *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 34, p. 201.
- [8] Rogg, B., 1993, "RUN-1DL : The Cambridge Universal Laminar Flamelet Computer Code," in: *Reduced Kinetic Mechanism for Applications in Combustion Systems*, Appendix C, N. Peters and B. Rogg (Eds.), Springer-Verlag.
- [9] Rogg, B., 1994, "RUN-1DL: The Universal Laminar Flame and Flamelet Computer Code," User Manual.
- [10] GRI-Mech Version 3.0 7/30/99, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [11] Miller, G.P., 1995, *Combust. Flame*, Vol. 101, p. 101.
- [12] Linstrom, P.J., *CKMech program*, Oso Technologies Inc.
- [13] Glassman, I., 1996, *Combustion*, 3rd., Academic Press.
- [14] Valeiras, H., Gupta, A.K., and Senkan, S.M., 1987, *Combust. Sci. technol.*, Vol. 36, p. 123.
- [15] Chelliah, H.K., Yu, G., Hahn, T.O., and Law, C.K., 1992, *24th symposium (International) on Combustion*, pp. 1083-1090.