

# CO<sub>2</sub> 첨가가 CH<sub>4</sub>-공기 대향류 확산화염의 구조 및 NO<sub>x</sub> 생성에 미치는 영향

이승로\* · 한지웅\* · 이창언\*\*

## Effect of CO<sub>2</sub> Addition on Flame Structure and NO<sub>x</sub> Formation of CH<sub>4</sub>-Air Counterflow Diffusion Flames

S. R. Lee, J. W. Han and C. E. Lee

**Key Words:** Counterflow Diffusion Flame (대향류 확산 화염), Radiation Effect (복사효과), Strain Rate (스트레인율), NO<sub>x</sub> Reduction (NO<sub>x</sub> 저감)

### Abstract

This numerical study was to investigate the effect of CO<sub>2</sub> addition on the structures and NO<sub>x</sub> formation characteristics in CH<sub>4</sub> counterflow diffusion flame. The importance of radiation effect was identified and CO<sub>2</sub> addition effect was investigated in terms of thermal and chemical reaction effect. Also the causes of NO<sub>x</sub> reduction were clarified by separation method of each formation mechanisms. The results were as follows : The radiation effect was intensified by CO<sub>2</sub> addition. Thermal effect mainly contributed to the changes in flame structure and the amount of NO formation but the chemical reaction effect also cannot be neglected. The reduction of thermal NO was dominant with respect to reduction rate, but that of prompt NO was dominant with respect to total amount.

### 1. 서론

산업화로 인한 화석연료의 과다한 사용은 CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>등을 다량으로 발생시켜 지구의 온난화 및 대기오염을 가속시키고 있는 실정이다. 이미 선진 각국에서

는 CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 오염물질 배출규제가 엄격하게 시행되고 있으며, 이에 관한 연구도 체계적으로 진행되고 있다. 또 화석 연료의 고갈에 대비한 새로운 대체 에너지원의 개발, 활용 연구에 대해서도 심도 있게 진행되고 있다. 그 좋은 예로, 배기가스를 재순환하여 NO<sub>x</sub>를 저감시키

\* 인하대학교 대학원 기계공학과

\*\* 인하대학교 기계공학과

는 EGR<sup>[1]</sup>, 새로운 에너지원인 매립지 가스(LFG) 및 바이오 가스(Biogas) 등의 저급 연료<sup>[2]</sup>에 관한 연구를 들 수 있다. 이 LFG등의 저급연료에는 다량의 CO<sub>2</sub>가 포함되어 있으며, EGR의 경우도 산화제에 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등이 포함되어 있으므로, 이 화염들에는 연소시 발생하는 CO<sub>2</sub> 이외에도 여분의 CO<sub>2</sub>가 다량 존재하게 된다. 특히, CO<sub>2</sub>는 비열이 크며 복사 물성인 플랑크 평균 흡수 계수(Plank Mean Absorption Coefficient)도 크기 때문에, 위에 언급한 여분의 CO<sub>2</sub>는 화염 구조, NO<sub>x</sub> 발생 및 화염 안정성 등에 많은 영향을 미치리라 예상된다. 그러나 이에 관한 기초 연구는 아직 미진한 실정이다.

실용 연소기의 대부분은 난류화염이나, 이들 화염의 국부적인 구조는 층류 소화염(Laminar Flamelet)<sup>[3]</sup>의 집합체로 볼 수도 있기 때문에, 난류 연소장의 연소특성에 대한 정성적 연구에 대향류 화염이 많이 이용된다<sup>[4]</sup>. 대향류 화염에 관한 연구는 화염구조, 안정성 및 가연 한계 등에 관해 많은 연구가 진행되고 있다<sup>[5,6]</sup>. 또한 최근 복사열손실이 소염 현상에 중요한 인자로 밝혀지면서, 복사 효과를 고려하는 연구가 대향류 화염을 대상으로 한 연구의 중요한 부분이 되고 있다. Tien<sup>[7]</sup>은 저 스트레인율에서도 복사에 의한 소염이 존재함을 확인하였으며, 최근 Ju<sup>[8,9]</sup>등은 복사 효과를 고려한 대향류 예혼합 화염에서의 연소 속도 및 소염 현상을 다양한 연료에 대해 예측하였으며, Chan<sup>[10]</sup>등은 복사열손실에 의한 화염 구조 변화를 예측하였다. 또한 최근 오염물질의 배출 규제가 강화됨에 따라 CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O등이 첨가된 연료의 NO<sub>x</sub> 발생 특성에 관한 연구<sup>[11]</sup>도 활발하게 진행되고 있다. 또, N<sub>2</sub>의 첨가에 따른 화염 구조의 변화, 소염 현상에 관한 연구<sup>[12]</sup>

도 보고되고 있다. 그러나, CO<sub>2</sub>가 첨가된 경우에 대한 연구<sup>[13]</sup>는 아직 미진한 실정이다. 본 연구그룹<sup>[2]</sup>은 김포 매립지에서 발생하는 LFG를 대상으로 화염 안정성에 대한 연구를 통해 그 활용 가능성을 제시하였으며, 또 S. C. Li<sup>[13]</sup>등은 불활성 가스가 포함된 연료의 NO<sub>x</sub> 저감 효과를 제시하면서, 이들 연료의 제반 연소특성에 대한 다각적 검토가 선행되어야 함을 제시하였다.

본 연구는 반응대에 여분으로 존재하는 CO<sub>2</sub>가 CH<sub>4</sub> 화염의 구조 및 NO<sub>x</sub> 생성에 미치는 영향에 대해 대향류 확산화염의 수치해석 결과를 통해 검토한 것이다. 이를 위해, 우선 CO<sub>2</sub>가 다량 존재하는 화염에서의 복사 효과의 중요성을 검토하였다. 그리고 열역학적 물성치, 전달 물성치 및 복사 물성이 CO<sub>2</sub>와 동일하나 반응에는 전혀 참여하지 않는 가상의 불활성 가스 X를 도입<sup>[14]</sup>하여, CO<sub>2</sub> 첨가에 따른 열적 효과 및 반응 효과를 분리하여 규명하였다. 또한 CO<sub>2</sub>의 첨가로 인한 NO<sub>x</sub>의 저감원인에 대해서는 Nishioka<sup>[15]</sup>가 제안한 NO 분리법을 이용하여, NO 생성 기구별로 분리하여 규명하였다. 이러한 연구는 CO<sub>2</sub>를 포함하는 화염 구조 및 NO<sub>x</sub> 생성특성을 이해하는 기초 자료로의 활용뿐만 아니라 난류 화염을 수치해석 하는데 사용되는 층류 소화염 모델의 데이터로의 활용 가치도 있을 것으로 생각된다.

## 2. 지배방정식 및 계산방법

### 2.1. 지배방정식

계산에 사용된 방정식은 정상상태의 원통 좌표계로 다음 식의 상미분 방정식 형태로 표현된다<sup>[5,16,17]</sup>.

연속방정식

$$\frac{dU}{dx} = G$$

운동량 방정식

$$\frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{G}{\rho} \right) \right] - 2 \frac{d}{dx} \left( \frac{UG}{\rho} \right) + \frac{3G^2}{\rho} + H = 0$$

에너지 방정식

$$\rho u \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{c_p} \sum_k c_{pk} Y_k \times V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_k h_k \dot{\omega}_k - \frac{\dot{q}_r}{c_p} = 0$$

화학종 보존 방정식

$$\rho u \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - \dot{\omega}_k W_k = 0$$

상태 방정식

$$P = \frac{\rho RT}{W}$$

여기서 U는 축방향 질량유속을, H는 반경방향 압력 구배의 고유치(Eigenvalue)로 다음 식으로 정의된다.

$$U = \rho u / 2$$

$$H = \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r}$$

$u, v$  는 각각 축방향  $x$ 와 반경방향  $r$ 에 대한 속도성분이며,  $\rho, P, \mu, T, \lambda, R$  과  $\overline{W}$  는 각각 밀도, 압력, 점성계수, 온도, 열전도 계수, 기체상수 그리고 평균 분자량을 나타낸다. 또한  $Y_k, W_k, c_{pk}, h_k$ 와  $\dot{\omega}_k$ 는 각각 화학종  $k$ 의 질량

분율, 분자량, 정압 비열, 총엔탈피 그리고 화학종의 생성률을 나타내며,  $V_k$ 은 화학종  $k$ 의 확산 속도와  $\dot{q}_r$ 은 복사열손실을 나타낸다. 화학종  $k$ 의 확산속도는 다음의 다성분 공식에 의해 계산하였다.

$$V_k = \frac{1}{X_k \overline{W}} \sum_{j=1}^K W_j D_{kj} \frac{dX_j}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}$$

여기서  $D_{kj}, D_k^T$ 는 각각 다성분 확산계수, 열 확산계수를 나타낸다.

복사열손실에 대한 계산은 열손실에 주된 기여를 하는 것으로 알려진 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub>의 4가지 화학종에 대해 계산하였다. 단위 체적당 복사열손실은 다음 식에 의해 계산하였다<sup>[18]</sup>.

$$\dot{q}_r = -4 \sigma K_p (T^4 - T_\infty^4)$$

$$K_p = P_{CO_2} K_{CO_2} + P_{H_2O} K_{H_2O} + P_{CO} K_{CO} + P_{CH_4} K_{CH_4}$$

여기서  $\sigma$ 는 스테판-볼츠만(Stefan-Boltzmann) 상수를,  $T$ 와  $T_\infty$ 는 각각 국부 온도와 주위 온도를 나타내며,  $K_p$ 는 혼합가스의 플랭크 평균 흡수 계수(이하 “흡수 계수”)를 나타낸다. 또한  $P_k$ 와  $K_k$ 는 화학종  $k$ 의 분압과 각 가스의 흡수 계수를 나타내며, 흡수계수는 다음의 근사식으로 계산하였다.

$$K_k = \sum_{j=0}^5 A_{kj} T^j,$$

$$k = CO_2, CO, H_2O, CH_4$$

여기서,  $A_{kj}$  는 온도에 따른 각 화학종의 다항식 계수로서 Ju<sup>[8]</sup>에 의해 사용된 값을 사용하였다.

본 연구에서는 OPPDIF Code<sup>[17]</sup>를 수정하여 계산을 수행하였으며, 열역학 및 전달 물성치는 각각 Chemkin-II<sup>[19]</sup>와 Transport Package<sup>[20]</sup>를 사용하였다.

## 2.2. 계산 방법

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 대향류 확산 화염을 계산 대상으로 사용하였다. 노즐간의 거리(L)는 2cm로 하였으며, 연료는 (+)x 방향, 산화제는 (-)x 방향으로 공급되며 유속은 동일하게 하였다.

저자들이 사용한 OPPDIF Code<sup>[17]</sup>에서는 임의 스트레인을올에 대한 화염구조를 계산하기 위해 그에 해당하는 노즐 유속을 초기조건으로 입력해야 하는데, 이 유속을 계산하기 위하여 대향류 확산 화염을 대상으로 F. A. Williams가 유도한 다음 식<sup>[21,22]</sup>을 이용하였다.

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

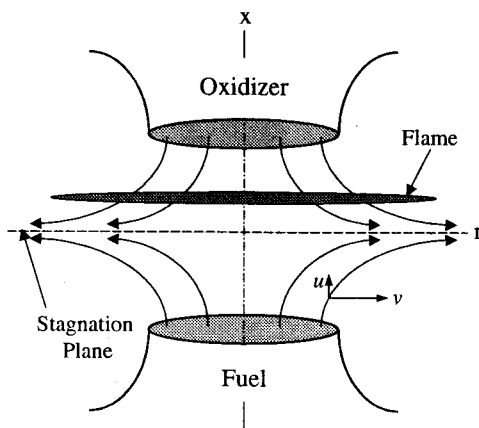


Fig. 1 Geometry of counterflow diffusion flames

여기서, 첨자 F는 연료노즐, O는 산화제 노즐을 나타낸다.

상세 반응 기구로는 GRI 2.11<sup>[23]</sup>를 이용하였다. 이 반응기구는 49개의 화학종과 279개의 가역반응으로 구성되어 있다. CH<sub>4</sub>의 산화반응은 C2 반응까지 고려하며, Thermal NO와 Prompt NO, N<sub>2</sub>O 경유 NO 및 NO<sub>2</sub> 반응 등 NO<sub>x</sub>의 전 반응 경로를 상세하게 묘사하고 있다. 특히, 본 연구에서는 NO<sub>x</sub> 생성에 미치는 Thermal NO 및 Prompt NO 기구의 역할을 분리 검토하기 위해 Nishioka<sup>[15]</sup>가 제안한 방법에 의해 동일 화염을 두 번 계산하였다. 즉, 앞에 언급한 GRI 반응기구를 이용하여 NO의 총생성량(이하, Full NO)를 구하고, 다음에 C2반응에 Thermal NO 반응만을 포함한 34개의 화학종과 180개의 가역반응으로 이루어진 반응기구를 이용하여 Thermal NO를 구하였다. 그리고 이 Full NO와 Thermal NO를 뺀 값을 Prompt NO로 정의하여, NO 생성에 미치는 각 기구의 역할을 검토하였다.

## 3. 계산결과 및 검토

Fig. 2는 복사효과를 살펴보기 위해, CH<sub>4</sub>/Air 화염과 공기에 물분율이 10%의 CO<sub>2</sub>를 첨가한 CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염의 스트레인을올(S.R.)에 따른 화염의 최고온도를 도시한 것으로, 실선은 복사를 고려한 경우, 점선은 고려하지 않은 경우이다. 먼저, 복사를 고려하지 않은 경우 최고온도는 S.R. 증가에 따라 단조롭게 감소함을 알 수 있다. 한편, 복사 효과를 고려한 경우, S.R. 증가에 따라 30 이하에서는 온도가 오히려 증가하다가 감소함을 알 수 있다. 그리고 복사 효과의 유무에 따른 최고 온도의 차이는 저 스트

라인율에서는 매우 크나, S.R.이 증가함에 따라 그 차이는 점차 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 복사 열손실량은 화염 체적에 크게 의존하기 때문에 S.R.이 큰 경우 화염 온도의 감소는 복사 효과보다는 S.R.에 크게 의존하나, S.R.이 작은 경우 화염 신장에 따른 온도 저감 효과는 미소하나 복사로 인한 온도 저감 효과가 매우 현저하게 나타나기 때문에 화염의 최고 온도가 S.R.이 큰 경우보다 오히려 낮아짐을 의미한다.

CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub>화염의 경우 위 메탄 화염보다 화염 최고 온도는 낮음에도 불구하고, 복사효과의 유무에 따른 온도저감 정도는 더 커져, CO<sub>2</sub> 첨가로 인한 복사 열손실의 효과가 더욱 두드러짐을 알 수 있다. 그 이유로, CO<sub>2</sub>의 첨가는 화염 온

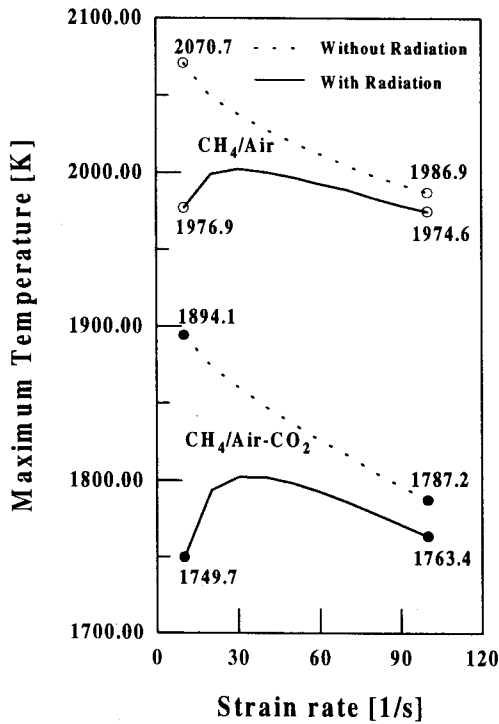


Fig. 2 Maximum temperature variation of CH<sub>4</sub>/Air and CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> counterflow diffusion flame with strain rate

도를 상당히 감소시키기 때문에 H<sub>2</sub>O, CO 그리고 CH<sub>4</sub>에 의한 복사 효과는 상당히 줄어든다. 그럼에도 불구하고 복사 효과가 더 중요하게 나타나는 것은 흡수 계수가 큰 CO<sub>2</sub>의 첨가로 인한 복사효과 증가 정도가 다른 화학종에 의한 복사효과의 감소 정도를 만회하고 남음이 있기 때문이라 사료된다. 이런 점을 감안하면, CO<sub>2</sub> 등 흡수계수가 큰 화학종이 연소장에 미치는 영향을 살펴보기 위해서는 복사효과를 고려하는 것이 필수적이라 생각된다.

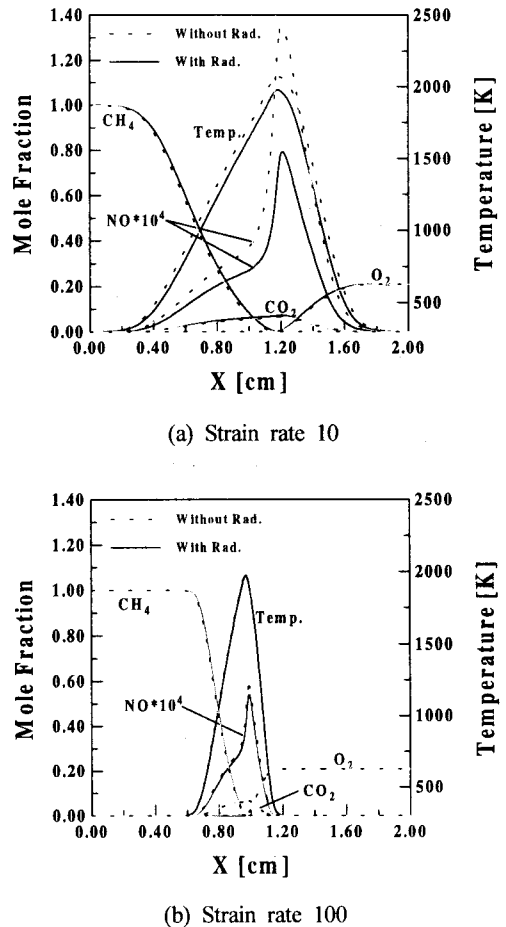
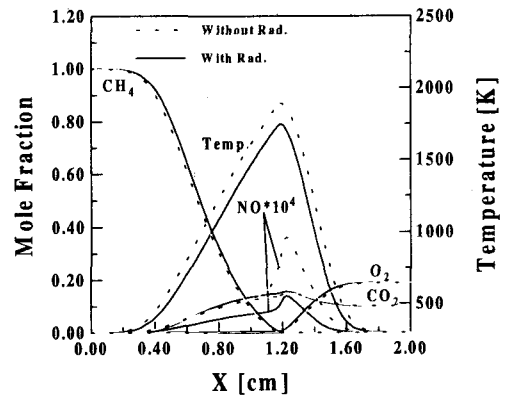


Fig. 3 Flame structure of CH<sub>4</sub>/Air counterflow diffusion flame with strain rate

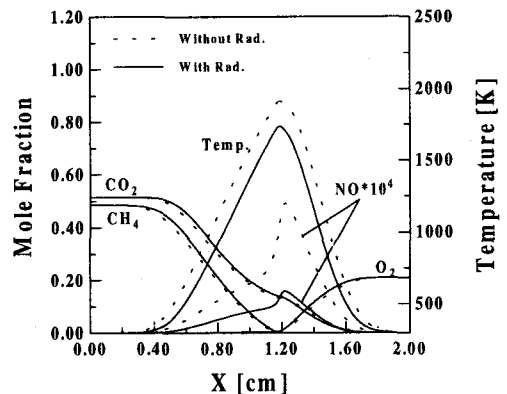
Fig. 3은 복사가 화염 구조 및 NO 생성에 미치는 영향을 살펴보기 위한 CH<sub>4</sub>/Air 화염의 계산 결과이다. Fig. 3(a)의 스트레인율이 10인 경우, 복사 효과를 고려함으로써 화염면 전체에서 온도가 감소하며 이로 인해 주요 화학종의 농도 분포에 있어서 약간 차이를 보이나 그 차이는 그다지 크지 않다. 그러나 NO의 경우, 복사를 고려 안한 경우 최고치가 135 ppm이던 것이 복사를 고려하면 80 ppm으로 약 40% 정도가 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 한편, Fig. 3(b)의 스트레인율이 큰 100인 경우, 화염 신장에 의해 온도 및 화학종 농도 구배가 급격해지기 때문에 열 및 물질 확산이 증가하여 저 스트레인율의 화염에 비해 화염의 최고 온도가 낮아짐을 알 수 있다. 그러나, 복사효과에 따른 차이는 온도 및 농도 분포에서 알 수 있듯이 매우 적음을 알 수 있다. 그리고 NO 분포에도 큰 영향을 미치지 않는다. 이러한 결과로부터 저 스트레인율의 화염에서 복사 효과의 고려는 매우 중요함을 알 수 있다. 그리고 CO<sub>2</sub>를 공기에 첨가한 CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염의 경우에도 스트레인율이 작은 경우에는 Fig. 4(a)에서 확인할 수 있듯이 복사 효과를 고려하면 NO의 최고치가 급격히 감소하나, 스트레인율이 큰 100인 경우에는 Fig. 3(b)와 같이 복사에 따른 차이는 거의 없어, 위에서 언급한 전반적인 특성은 거의 유사함을 확인하였다.

Fig. 4는 CO<sub>2</sub>의 유입방향에 따른 차이를 검토하기 위한 것으로, Fig. 4(a)는 공기에 CO<sub>2</sub> 10%를, Fig. 4(b)는 연료에 CO<sub>2</sub> 51%를 첨가한 경우이다. 이 두 CO<sub>2</sub>의 양은, 확산화염은 당량비 1인 영역을 중심으로 형성되기 때문에, 당량비 1인 혼합기 조성이 동일하게 되도록 결정한

것이다. 두 결과를 비교해 보면, 복사를 고려한 경우나 안한 경우 모두 온도 및 NO의 분포가 거의 유사한 분포를 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이 결과는 LFG와 같이 연료에 CO<sub>2</sub>가 포함되는 경우나, EGR과 같이 산화제에 포함되는 경우에 관계없이 화염면에 존재하는 CO<sub>2</sub>의 조성이 같으면 화염구조는 거의 동일함을 의미한다. 그래서 본 연구에서는 CO<sub>2</sub>를 산화제에 첨가한 경우에 대해서만 연구를 수행하였다.



(a) CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> counterflow diffusion flame



(b) CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>/Air counterflow diffusion flame

Fig. 4 Flame structures of CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>/Air counterflow diffusion flame at strain rate 10

Fig. 5는 CH<sub>4</sub>/Air 화염과 CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염의 계산 결과를 도시한 것으로, 스트레인율은 모두 10인 경우다. 그림에서 보면, CO<sub>2</sub>가 10% 첨가된 경우 화염의 최고 온도는 1976.9 K에서 1749.7 K로 227.2 K 감소하며, NO 농도는 79 ppm에서 14 ppm으로 약 65 ppm의 매우 큰 저감 효과가 나타남을 알 수 있다. 또, 온도 감소로 인해 연료의 산화반응속도는 늦어져 CH<sub>4</sub>의 농도는 다소 높게 나타난다. 이와 같은 차이는 일반적으로 비열이 큰 CO<sub>2</sub>가 첨가됨으로 인해 화염의 온도가 감소하여 발생한다고 판단하는 경우가 많다. 그러나 이와 같은 열적 효과 이외에도 CO<sub>2</sub>의 첨가로 인한 제3체(Third Body) 등에 의해서도 일부분 영향을 받으리라 추측된다. 그래서 본 연구에서 열 및 전달 물성치는 CO<sub>2</sub>와 동일하나, 반응에는 전혀 참여하지 않는 불활성 가스 X를 도입하여, CH<sub>4</sub>/Air와 CH<sub>4</sub>/Air-X 화염간의 차이를 열적효과로, CH<sub>4</sub>/Air-X와 CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염간의 차이를 반응효과로 구분하였다. 단 이 방법은 위 효과의 상호작용이 무시되는 경우에 적용되는 것이지만, 이하에서 알

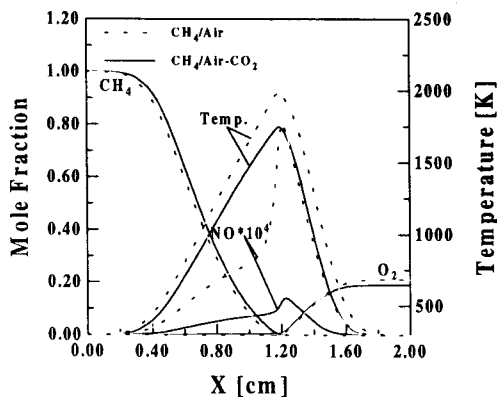
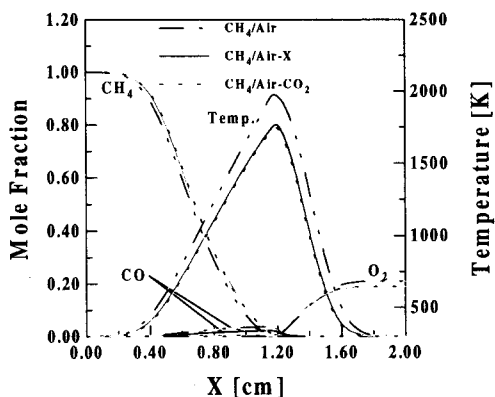


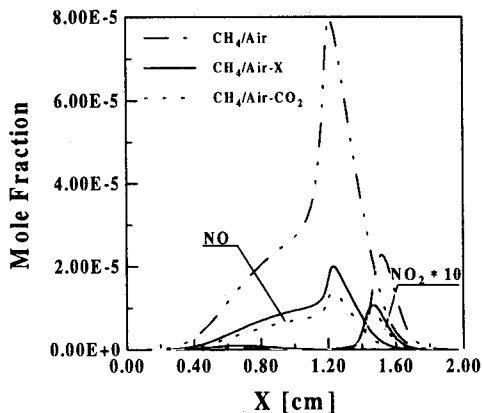
Fig. 5 Flame structures of CH<sub>4</sub>/Air and CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> counterflow diffusion flame with strain rate 10

수 있듯이 열적 효과에 비해 반응 효과는 작고, 또 CO<sub>2</sub>를 X로 대치한 경우의 온도차가 적기 때문에, 상호작용에 의한 영향은 미소하리라 여겨진다.

Fig. 6은 CH<sub>4</sub>/Air, 공기에 X 10%를 첨가한 CH<sub>4</sub>/Air-X와 공기에 CO<sub>2</sub> 10%를 첨가한 CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염의 계산 결과를, Fig. 6(a)에는 화염 구조, Fig. 6(b)에는 NO<sub>x</sub> 농도의 변화에 대해 도시한 것이다. Fig. 6(a)를 보면, CH<sub>4</sub>/Air 과 CH<sub>4</sub>/Air-X



(a) Flame structure



(b) NO<sub>x</sub> concentration

Fig. 6 Thermodynamic and chemical reaction effect of CO<sub>2</sub> with CH<sub>4</sub>/Air-X flame at strain rate 10

화염에서의 최고 온도의 차이는 약 208 K 정도로, 이 열적 효과에 의한 온도차는 앞에 언급한 전체 저감 온도의 약 91%를 차지하며, 반응 효과에 의한 온도차도 전체의 9% 정도로 무시할 수 없다. 그리고 CO<sub>2</sub> 첨가로 인한 열적 효과는 CH<sub>4</sub>의 산화 반응을 억제하기 때문에 CH<sub>4</sub>의 농도가 높게 나타나며, CO<sub>2</sub>의 열해리 반응도 낮아지기 때문에 CO 농도도 낮게 나타남을 확인할 수 있다. Fig. 6(b)를 보면, CH<sub>4</sub>/Air 화염과 CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염의 NO 최고치의 차이는 약 65 ppm이며, 그 중 열적 효과로 볼 수 있는 CH<sub>4</sub>/Air 화염과 CH<sub>4</sub>/Air-X에서의 차가 약 59 ppm으로 전체 저감 농도의 약 90%를 차지하며, 약 10%는 반응 효과에 의해 감소함을 알 수 있다. 그리고 NO<sub>2</sub>의 농도도 이와 유사한 비율로 감소한다. 이 결과로부터 CO<sub>2</sub> 첨가로 인한 화염 구조 및 NO 생성의 변화는 열적 효과에 의한

영향이 매우 크지만, 반응 효과도 무시할 수 없음을 알 수 있다. 이와 같은 CO<sub>2</sub> 첨가에 따른 NO<sub>x</sub>의 저감원인에 대해서는 연료의 산화과정과 밀접한 관련이 있기 때문에 먼저 연료의 산화과정의 변화를 살펴본 후에 논의하겠다.

일반적인 CH<sub>4</sub>의 산화 과정은 Fig. 7에 도시한 바와 같이, 일단 CH<sub>4</sub>이 H, OH, O 등과 반응하여 CH<sub>3</sub>가 생성된다. 이 CH<sub>3</sub>는 그림과 같이 크게 두 경로를 통해 산화가 진행되는데, 첫 번째 경로는 H 등과 반응하여 CH<sub>2</sub>, CH를 생성하며, 이들은 N, HCN를 생성하여 Prompt NO를 발생시킨다(path 1). 두 번째 경로는 제3체, H, OH 등과 반응하여 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 등을 생성하는 경로(path 2)로 구분할 수 있다.

Fig. 8은 CH<sub>4</sub>의 산화 과정에 밀접한 관련이 있는 CH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>의 몰분율을 도시한 것이다. 그림에서 CO<sub>2</sub>가 첨가된 경우, 이들의 농도 피크점이 산화제측으로 이동하는데, 이는 CH<sub>4</sub>와 반응하는 H, OH, O 라디칼 등의 생성이 산화제측에서 활발하기 때문이다. 또, 농도 분포를 살펴보면 CH<sub>3</sub> 및 CH의 농도는 감소하

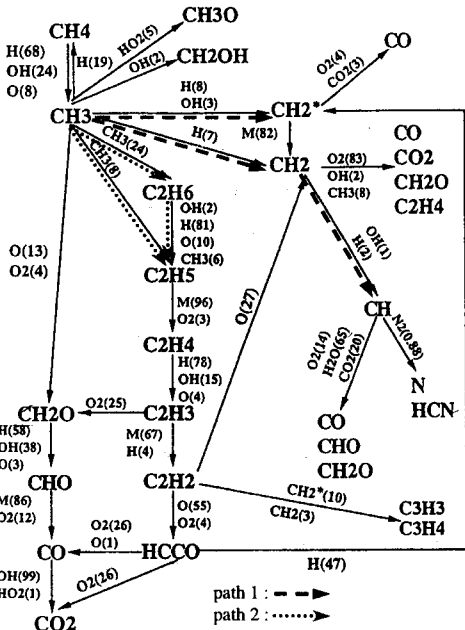


Fig. 7 Reaction path for CH<sub>4</sub>/Air[From Ref. 13]

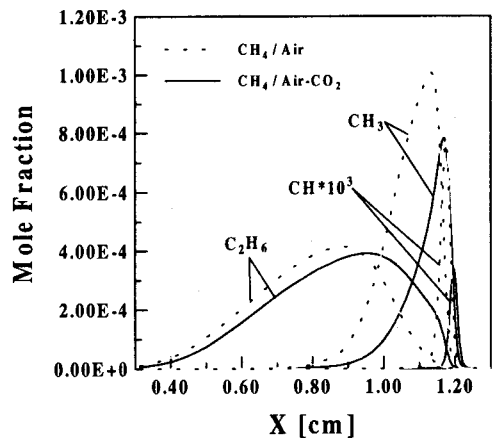


Fig. 8 Concentrations of CH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub> radical



나, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 농도는 대등하거나 오히려 높게 나타난다. 이 결과는, Fig. 7에 설명한 CH<sub>4</sub>의 산화 경로를 토대로 분석해보면, CO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>경로(path 2)가 CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub> → CH경로(path 1)에 비해 훨씬 더 활발하게 일어나고 있음을 보여주며, 이로 인해 화염의 구조에 영향을 주게 되는 것이다. 또한 감소된 CH는 Prompt NO를 생성하는 주요 중간화학종 N, HCN의 생성을 저감함으로써 NO 생성에도 영향을 미치리라 생각된다.

Fig. 9는 NO 발생량을 Thermal NO 및 Prompt NO로 분리하여 계산한 결과이다. 그림에서 점선은 CH<sub>4</sub>/Air 화염의 Full NO 발생량을, 이 점선에 심볼이 첨부된 것은 각각의 NO 생성기구에서 발생한 양을 나타내며, 실선은 CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염에서의 각종 NO 농도를 같은 방법으로 나타낸 것이다. CH<sub>4</sub>/Air 화염의 경우 NO의 발생은 주로 Prompt NO와 약간의 Thermal NO에 의해 발생하며, Prompt NO는 화염대에서 매우 급격히 생성되어 주변으로 확산되나 연료측으로 확산된 NO는 Reburning 기구에 소멸되기 때문에

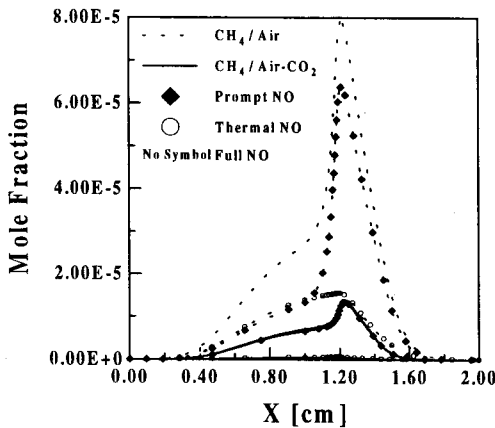


Fig. 9 NO Formation Mechanisms with CH<sub>4</sub>/Air and CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> at strain rate 10

NO 농도가 급격히 감소하는 대향류 확산화염의 일반적인 NO 생성 경향을 잘 보여 주고 있다. 한편, CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> 화염의 경우 그림에서 도시된 바와 같이 Thermal 기구에 의해 발생하는 NO양은 아주 미소하며, NO는 대부분 Prompt NO 기구에 의해 발생하나 그 절대량은 CO<sub>2</sub>의 첨가로 인해 매우 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 CO<sub>2</sub>의 첨가는 Thermal NO와 Prompt NO를 동시에 저감시키는 효과가 있으며, 저감 비율로 보면 Thermal NO가 우세하나, 절대량 측면에서 보면 Prompt NO에 의한 NO 감소가 우세함을 알 수 있다.

Fig. 10은 CO<sub>2</sub> 첨가량 및 스트레인율을 변화시킨 경우의 화염 최고 온도를 도시한 것으로, 실선은 복사를 고려한

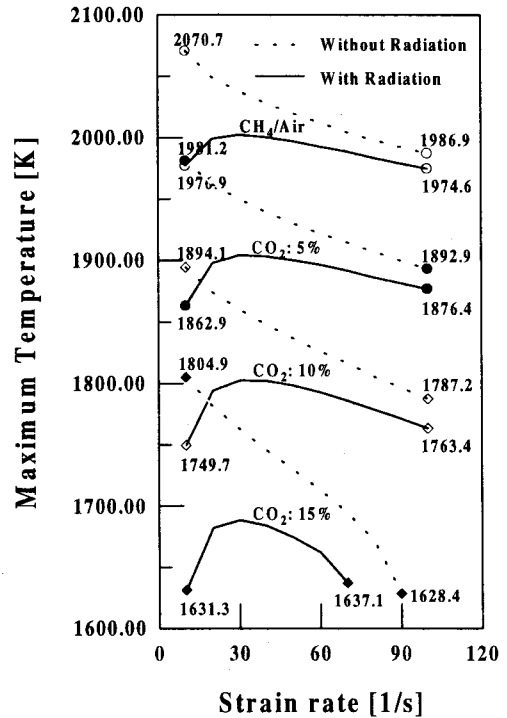


Fig. 10 Maximum temperature variation of the effect of CO<sub>2</sub> with strain rate

경우, 점선은 복사를 고려하지 않은 경우이다. 그림을 보면, CO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 CH<sub>4</sub>/Air 화염의 경우, Fig. 2에서 언급한 바와 같이, 복사 효과의 유무에 따른 최고 화염 온도의 차이는 스트레인율이 30 이하에서는 매우 크며, 스트레인율이 증가할수록 그 차이는 감소한다. CO<sub>2</sub> 첨가량이 증가하여도 그 경향은 유사하나, 복사 효과에 의한 온도 차이는 화염온도가 낮아짐에도 불구하고 더욱 커져, 복사열손실의 효과가 더욱 두드러짐을 알 수 있다. 정량적으로 살펴보면, 순수 공기를 산화제로 사용한 경우 90 K이던 최대 온도차가 CO<sub>2</sub>가 15% 첨가된 공기의 경우에는 약 170 K로 두 배 가까이 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 CO<sub>2</sub>가 많이 포함된 연료나 EGR %가 많은 경우에는 복사효과를 고려하는 것이 반드시 필요함을 알 수 있다. 그러나, CO<sub>2</sub> 첨가율이 높으면, CO<sub>2</sub> 15%의 경우에서 볼 수 있듯이 소염이 발생하는 스트레인율이 낮아지기 때문에 화염이 불안정해진다. 이와 같은 CO<sub>2</sub> 첨가에 따른 화염 불안정 특성도 매우 중요한 사항이

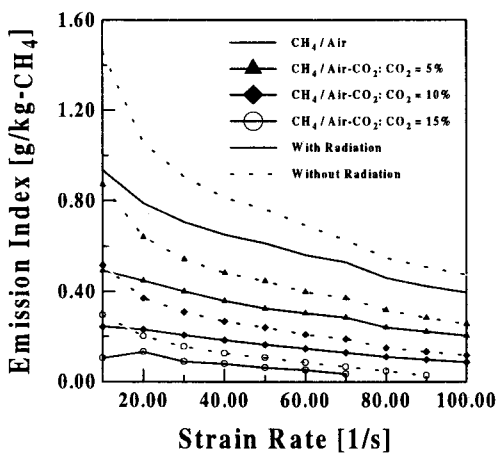


Fig. 11 NO<sub>x</sub> emission index variation of the effect of CO<sub>2</sub> with CH<sub>4</sub>/Air and CH<sub>4</sub>/Air-CO<sub>2</sub> flames

나, 이점에 대해서는 추후 연구를 수행하고자 한다.

Fig. 11은 CO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 NO<sub>x</sub> 발생지수(EINO<sub>x</sub>)를 스트레인율의 변화에 따라 도시한 것으로, CO<sub>2</sub>의 첨가량은 Fig. 10과 동일하다. 먼저 CH<sub>4</sub>/Air 화염의 경우 복사 효과를 고려하지 않은 경우 EINO<sub>x</sub>는 스트레인율이 증가함에 따라 Fig. 10의 온도보다도 더 급격히 감소한다. 한편, 복사 효과를 고려한 경우 EINO<sub>x</sub>는 앞의 경우보다 전 스트레인율 영역에서 작으며 스트레인율에 따른 감소율도 다소 완만해지나, Fig. 10의 온도 분포와는 상이하다. 그 이유로는 저 스트레인율 영역에서 온도가 낮아 NO 생성율은 낮아지나, 화염폭은 크기 때문에 EINO<sub>x</sub>는 온도 분포와는 다르게 스트레인율 증가에 따라 단순 감소 형태로 나타난다고 생각된다. CO<sub>2</sub>가 첨가된 화염의 경우에도 위에 언급한 EINO<sub>x</sub> 경향은 유사하다고 할 수 있으나, 스트레인율 증가에 따른 EINO<sub>x</sub> 저감 구배는 매우 작아짐을 알 수 있다. 그리고 CO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 EINO<sub>x</sub>는 매우 적어짐을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 EGR과 LFG 연소와 같이 화염대에 여분의 CO<sub>2</sub>가 첨가되면 NO<sub>x</sub> 저감에는 상당한 효과가 있지만, 그 양이 많아질수록 복사 효과에 대한 고려가 필수적이며, 또 소염이 발생할 가능성이 높아지므로 최적 첨가량에 대해서는 심사 숙고 할 필요가 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 대항류 확산 화염을 대상으로 여분으로 첨가된 CO<sub>2</sub>가 CH<sub>4</sub>화염의 구조 및 NO<sub>x</sub> 생성 특성에 미치는 영

향에 대해 복사열손실 효과를 고려하여 수행한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 복사 효과가 화염구조에 미치는 영향은 스트레인율이 낮은 경우 매우 현저하며, 스트레인율이 증가할수록 복사 효과보다 스트레인율에 의한 효과가 지배적이다. 그리고 CO<sub>2</sub>가 첨가되면 복사효과는 더욱 커져 복사에 대한 고려가 필수적이다.

(2) CO<sub>2</sub> 첨가로 인한 화염 구조 및 NO 생성의 변화는 열적 효과가 약 90%를 차지하나, 반응 효과도 무시할 수 없음을 알았다.

(3) 첨가된 CO<sub>2</sub>는 연료의 산화과정 중 CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub> → CH의 경로보다 CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>의 경로를 활성화시켜 화염의 구조에 영향을 미치며, 이로 인해 CH농도가 감소하기 때문에 Prompt NO의 생성에도 영향을 미친다.

(4) CO<sub>2</sub>의 첨가는 Thermal NO와 Prompt NO를 동시에 저감시키는 효과가 있으며, 저감 비율로 보면 Thermal NO가 우세하나, 절대량 측면에서 보면 Prompt NO의 감소가 우세함을 알았다.

(6) CH<sub>4</sub>/Air 화염에 CO<sub>2</sub> 첨가량을 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>에 의한 복사열손실 효과는 더욱 커지며, NO<sub>x</sub> 저감 효과도 더욱 커짐을 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

(1) John B. Heywood, 1990, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, New York  
 (2) 정태준, 이창연, 오수철, 이인대, 1998, "LFG 혼합가스의 연소특성에 관한 연구", 대한기계 학회 1998년도

추계학술대회 논문집B, pp. 354~359  
 (3) N. Peters, 1984, "Laminar Diffusion Flamelet Models in Non-Premixed Turbulent Combustion", *Prog. Energy Combustion Sci.*, Vol. 10, pp. 319~339  
 (4) D. C. Haworth, M. C. Drake, R. J. Blint, 1988, "Stretched Laminar Flamelet Modeling of a Turbulent Jet Diffusion Flame", *Combustion Sci. and Tech.*, Vol. 60, pp. 287~318  
 (5) Robert J. Kee, James A. Miller, Gregory H. Evans, Graham Dixon-Lewis, 1988, "A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-Air Flames", *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 1479~1494  
 (6) C. K. Law, D. L. Zhu, G. Yu, 1986, "Propagation and Extinction of Stretched Premixed Flames", *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 1419~1426  
 (7) J. S. Tien, 1986, "Diffusion Flame Extinction at Small Stretch Rates : The Mechanism of Radiative Loss", *Combustion and Flame*, Vol. 65, pp. 31~34  
 (8) Yiguang Ju, Hongsheng Guo, Kaoru Maruta, Fengshan Liu, 1997, "On the Extinction Limit and Flammability Limit of Non-adiabatic Stretched Methane-Air Premixed Flames", *J. Fluid Mech.*, Vol. 342, pp. 315~334  
 (9) Yiguang Ju, Hongsheng Guo, Kaoru Maruta, Takashi Niioka, 1999,

- "Determination of Burning Velocity and Flammability Limit of Methane /Air Mixture using Counterflow Flames", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, pp. 961~967
- (10) S. H. Chan, J. Q. Yin, B. J. Shi, 1998, "Structure and Extinction of Methane-Air Flamelet with Radiation and Detailed Chemical Kinetic Mechanism", Combustion and Flame, Vol. 112, pp. 445~456
- (11) S. C. Li, N. Ilincic, F. A. Williams, 1997, "Reduction of NO<sub>x</sub> Formation by Water Sprays in Strained Two-Stage Flames", Transactions of the ASME, Vol. 119, pp. 836~843
- (12) Ichiro Yamaoka, Hiroshi Tsuji, 1988, "Extinction of Near-Stoichiometric Flames Diluted with Nitrogen in a Stagnation Flow", Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1565~1572
- (13) S. C. Li, F. A. Williams, 1999, "NO<sub>x</sub> Formation in Two-Stage Methane-Air Flames", Combustion and Flame, Vol. 118, pp. 399~414
- (14) J. Warnatz, private communication
- (15) M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa, T. Takeno, 1994, "NO Emission Characteristics of Methane-Air Double Flame", Combustion and Flame, Vol. 98, pp.127~138
- (16) Graham Dixon-Lewis, 1990, "Structure of Laminar Flames", Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 305~324
- (17) A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, F. M. Rupley, 1997, "OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames", Sandia Report, SAND96-8243
- (18) C. L. Tien, 1968, "Thermal Radiation Properties of Gases", Advances in Heat Transfer, Vol. 5, pp. 253~32
- (19) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, 1989, "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics", Sandia Report, SAND89-8009B
- (20) R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin, J. A. Miller, 1994, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport", Sandia Report, SAND86-8246
- (21) H. K. Chellian, C. K. Law, T. Ueda, M. D. Smooke, F. A. Williams, 1990, "An Experimental and Theoretical Investigation of the Dilution, Pressure and Flow-Field Effects on the Extinction Condition of Methane-Air-Nitrogen Diffusion Flames", Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 503~511
- (22) K. Seshadri, F. A. Williams, 1978, "Laminar Flow Between Parallel Plates with Injection of a Reactant at High Reynolds Number", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 21, pp. 251~253
- (23) GRI Mech. Ver. 2.11, Web address: [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)