

산소부화된 자유롭게 전파하는 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 혼합화염의 화염구조

이기용[†] · 남태형^{*} · 유현석^{**} · 최동수^{**}
(2001년 7월 24일 접수, 2002년 1월 10일 심사완료)

The Flame Structure of Freely Propagating $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ Premixed Flames on the O_2 Enrichment

Ki Yong Lee, Tae-Hyoung Nam, Hyun Seok You and Dongsoo Choi

Key Words: Freely Propagating Flame(자유롭게 전파하는 화염), Flame Speed(화염속도), O_2 Enrichment(산소부화), Chemical Kinetic Mechanism(화학반응 메커니즘)

Abstract

Numerical simulations of freely propagating flames burning stoichiometric $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixtures are performed at atmospheric pressure in order to understand the effect of the O_2 enrichment level on CH_4/Air flame. A chemical kinetic mechanism is employed, the adopted scheme involving 54 gas-phase species and 632 forward reactions. The calculated flame speeds are compared with the experiments for the flames established at several O_2 enrichment level, the results of which is in excellent agreement. As a result of the increased O_2 enrichment level from 0.21 to 1, the mole fraction of CO in the burned gas is increased. The flame speed and the temperature in the burned gas are also increased, but the thickness of the flame is severely shrunken in the preheat region. The maximum of the calculated EINO is obtained around 0.6 and 0.7 of the O_2 enrichment level in cases of flames for fuel-lean mixtures.

1. 서 론

산업체에서는 제품을 생산하기 위해 에너지가 필요하고, 이러한 에너지는 주로 버너를 사용하여 탄화수소 연료(가스 또는 액체 연료)를 연소시킴으로 얻는다. 대부분의 연소과정은 산화제로서 공기에 존재하는 산소를 사용한다. 공기는 체적 비로 대략 산소 21%와 질소 79%로 구성되어 있다. 공기에 존재하는 산소의 함량 비율보다도 더 높은 산소의 함량 비율을 갖게 산화제를 공급하여 연료를 연소시키는 방법이 산소부화 연소(oxygen-enhanced combustion, OEC)이다.⁽¹⁾ 순수한

산소를 공기와 혼합하여 버너로 공급하거나, 또는 더 나아가 공기 대신 순수한 산소를 100% 산화제로 사용하여 연소하는 방법이 예가 될 수 있다. 일반적으로 사용하던 연료/공기 연소보다도 산소부화 연소는 더 높은 화염 온도, 이용할 수 있는 에너지의 증대, 낮은 점화 온도와 에너지 요구, 감소된 배출가스의 양, 연소효율의 증대, 화염의 안정성 강화 등의 장점을 갖고 있다.^(1,3) 반면 높은 화염 온도로 인한 열적 NO_x (thermal NO_x)의 증가, 배기ガ스 양의 감소로 인한 대류 열전달의 감소, 산소 사용에 따른 운전비용 상승 등의 단점도 가지고 있다.^(1,3)

산업체에는 연급한 장점을 적용할 수 있는 많은 공정들(알루미늄 용융, 유리 용융, 철 생산 등⁽²⁾)이 있기 때문에 국외에서는 산소부화 연소를 이러한 공정들에 적용하고 있고, 앞으로 그 범위는 넓어질 것으로 예상된다. 임성준 등⁽³⁾은 요로에서 에너지 절약방법으로 산소부화연소의 소개, 방법, 및 실제 응용 분야에서의 효과를 조사하였고, 산

[†] 책임저자, 회원, 안동대학교 기계공학부

E-mail : kylee@andong.ac.kr

TEL : (054)850-5899 FAX : (054)841-1630

* 안동대학교 대학원 기계공학과

** 한국가스공사 연구개발원

업체에 산소부화연소를 적용할 경우 약 10-20%의 에너지 절약을 가져올 수 있다고 했다.

채재우 등⁽⁴⁾은 다양한 산소부화 조건을 갖는 난류 확산화염에서 NO를 측정하여 산소부화에 따른 NO의 증감 변화를 조사하였고, 산소부화율이 71%까지는 방출 NO 농도는 증가하나 그 이후는 감소함을 보여주었다. 대기압 조건에서 CH₄/O₂ 평면 화염 구조를 조사하기 위한 실험을 수행하는 것은 어렵기 때문에 Westenberg와 Fristrom⁽⁵⁾은 0.1기압과 Fristrom 등⁽⁶⁾은 0.05기압의 조건에서 화염 구조를 조사하였고, 질량과 에너지 전달의 관점에서 화염 구조를 분석하였다.

실제 연소 장치들은 대기압 조건에서 가동되기 때문에 본 연구에서는 대기압 조건에서 자유롭게 전파하는 CH₄/O₂/N₂ 혼합 화염의 상세한 화학 반응 메커니즘을 개발하고, 이 반응 메커니즘을 근거로 산소의 첨가량 변화에 따른 화염의 구조를 조사하였다.

2. 수치해석

자유롭게 전파하는 CH₄/O₂/N₂ 혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하기 위해 이미 개발된 수치해석 코드(RUN1-DL)^(7,8)를 사용했고, 이 코드는 1차원 층류 혼합 화염에 대한 구조를 해석하기 위해 개발된 것이다. 수치해석을 수행하기 위해 상세한 화학반응 메커니즘(detailed chemical kinetic mechanism)외에 메커니즘에 포함된 화학종의 열역학적 또는 물리적 물성치가 필요하며, Refs. 8과 9로부터 이들의 물성치에 관한 자료를 사용했다. 주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종의 농도 분포가 급격히 변하므로 이들의 정확한 분포를 얻기 위해 약 200 - 220 정도의 격자 수를 사용하여 결과들을 얻었다.

산소부화 연소에 적용할 수 있는 자유롭게 전파하는 CH₄/O₂/N₂ 혼합 화염에 대한 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였다. 이 반응 메커니즘은 메탄 연소를 위해 만든 GRI-3.0 반응 메커니즘⁽⁹⁾에 김 등⁽¹⁰⁾이 만든 H₂-O₂ 반응 메커니즘을 결합한 형태로 구성되어 있다.

사용한 반응 메커니즘은 탄소원자를 3개 포함한 화학종이 2개 (C₃H₈과 C₃H₇) 포함되어 있지만 주로 C₁과 C₂를 포함한 화학종과 질소 원자를 포

합한 화학종들로 구성되어 있다. 불활성 기체로서 Ar을 포함한 53개의 화학종과 632개의 순방향 기초반응식(forward reaction)으로 구성되어 있다. 지면 관계상 상세한 화학 반응 메커니즘을 본 논문에는 제시하지 않았고, Ref. 11에서 찾아 볼 수 있다.

본 연구에서는 Ar의 농도를 0으로 하고, 미연 가스의 온도는 300K, 압력은 1기압의 조건을 갖는 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 화염속도의 결과 비교

당량비가 1인 조건에서 자유롭게 전파하는 CH₄/O₂/N₂ 혼합 화염에 대하여 제안한 화학반응 메커니즘을 사용하여 수치해석을 수행하였다. 산화제에서 산소의 몰분율을 0.21부터 1까지 변화시키면서 화염속도를 계산하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. Morgan과 Kane⁽¹²⁾은 벤슨 화염과 월리렌 장치를 이용하여 산화제에서 산소의 몰분율 변화에 대한 화염속도를 측정하였고, 본 연구에서 얻은 수치해석 결과는 이 실험 결과들과 비교하였다. 현재까지 메탄 연소에 대하여 잘 정립된 화학반응 메커니즘인 CRI-3.0⁽⁹⁾을 사용하여 산소 부화 화염에 대한 화염속도를 계산하였고, 또한 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 여기서 산소부화율(ϱ)은 $\varrho = O_2 / (N_2 + O_2)$ 로 정의하였고, O₂와 N₂는 각각 산소와 질소의 몰분율이다. 산소부화율이 0.21과 1는 산화제로서 각각 공기와 순수한 산소를 사용한 화염의 경우를 나타낸다.

당량비가 1인 메탄/공기 혼합 화염의 경우 언급한 2종류의 화학 반응 메커니즘을 사용하여 계산한 화염속도는 일반적으로 알려진 화염속도(약 40 cm/s⁽¹³⁾)와 비교적 잘 일치한다. 또한 산소부화율이 0.3까지 증가하더라도 2개의 서로 다른 화학반응 메커니즘을 사용하여 얻어진 화염속도 결과는 Morgan과 Kane의 실험 결과⁽¹²⁾와 잘 일치한다.

그러나 산소부화율이 0.3 이상의 조건에서 GRI-3.0 화학반응 메커니즘을 사용하여 얻어진 화염속도는 산소부화율이 증가함에 따라 Morgan과 Kane의 실험 결과⁽¹²⁾보다 좁은 차이를 나타낸다. 산소부화율이 0.3 이하의 조건에서 형

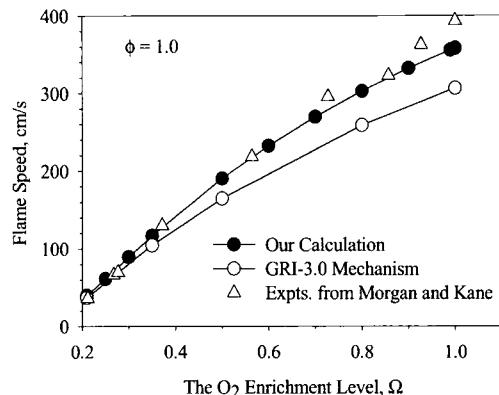


Fig. 1 A comparison of flame speeds for stoichiometric flames burning $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixture with respect to the O_2 enrichment level

성한 예혼합화염에 대하여 GRI-3.0 화학반응 메커니즘을 적용할 수 있으나 그 이상의 값을 갖는 예혼합화염에 이러한 메커니즘을 적용하는 것은 바람직하지 않다. 따라서 높은 산소부화율을 갖는 화염에 대한 수치해석을 수행하기 위해 새로운 화학반응 메커니즘이 요구된다.

이를 위해 본 연구에서는 산소부화연소에 적용할 수 있는 화학반응 메커니즘을 개발하였고, 이러한 화학반응 메커니즘을 사용하여 다양한 산소부화율에 대해 계산된 화염속도는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Morgan과 Kane의 실험 결과⁽¹²⁾와 매우 잘 일치한다. 단지 산소부화율이 거의 1인 조건(CH_4/O_2 화염)에서 얻어진 수치해석 결과는 실험 결과와 차이를 나타낸다. 이것은 실험 수행에서 발생할 수 있는 오류 또는 수치해석에서 사용한 기초 반응식에 존재하는 계수들의 부정확성, 고온으로 인한 해리 등에 기인할 수 있다.

그러나 당량비가 1인 메탄/산소화염에서 수치해석과 실험 결과의 화염 속도 차이는 35 cm/s , 이 값은 실험에서 얻어진 화염 속도 393 cm/s 의 10% 내에서 존재한다. 결국 당량비 1이고 산소부화율이 0.21부터 1까지 변화하는 화염에서 화염속도에 대한 수치해석 결과는 실험 결과와 잘 일치한다.

Fig. 2는 당량비가 1이하인 연소 조건에서 산소부화율 변화에 따른 화염속도를 나타낸다. Fig. 2에 있는 삼각형은 산소부화율이 0.21인 메탄/공기화염에 대해 Ref. 13(실험 결과)부터 얻어진

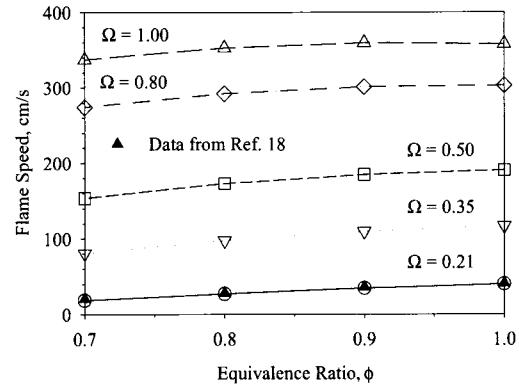
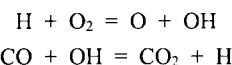


Fig. 2 Flame speeds for flames with the different O_2 enrichment level with respect to equivalence ratio

화염속도를 나타내고, 수치해석을 통해 계산한 결과는 이 값과 잘 일치한다. 각각의 당량비에서 산소부화율의 증가는 화염속도의 증가를 가져오고, 또한 당량비가 0.7부터 1.0까지 증가함에 따라 화염속도도 증가한다. 당량비가 1과 0.9인 메탄/산소($\Omega=1$) 화염인 경우 계산으로부터 얻어진 화염속도는 각각 358 cm/s 와 360 cm/s 이다. 즉 당량비가 0.9인 화염의 화염속도가 당량비가 1인 화염의 속도보다 약 2 cm/s 높게 나타난다.

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합화염의 화학반응 메커니즘에 대한 상대적 민감도 분석(relative sensitivity analysis) 결과, 산소부화율이 변화하여도 화염속도에 가장 커다란 영향을 미치는 기초반응식은 다음의 두 반응식이다.



첫 번째는 chain branching 반응식이고, 두 번째는 고온의 탄화수소연소에서 대부분의 CO_2 가 생성되는 중요한 반응식이다. 산소부화율이 높은 화염일수록 화염온도도 높아지기 때문에 CO_2 해리의 영향이 증대한다. 따라서 메탄/산소화염인 경우 당량비 0.9에서 화염속도가 당량비 1에서 화염속도 보다 약간 큰 값을 갖는 것은 해리의 영향 때문이다.

당량비가 1인 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합화염에 대하여 서로 다른 산소부화율을 갖는 3종류의 화염에 대한 온도분포를 Fig. 3에 나타냈다. 산소부화율이 0.21, 0.5, 그리고 1로 증가함에 따라 화염후류에

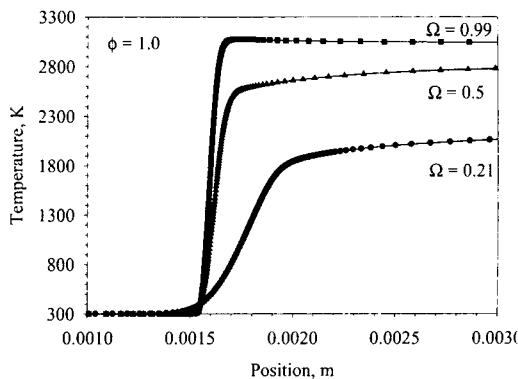


Fig. 3 Spatial temperature profiles for stoichiometric $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ flames with the different O_2 enrichment level

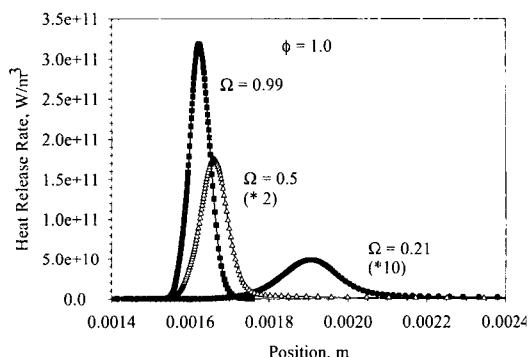


Fig. 4 The heat release profiles of several flames with respect to position

서 기연가스의 온도는 각각 2189K, 2814K, 그리고 3042K로 증가한다. 이것은 산소부화율의 증가로 인해 미연 가스 또는 기연 가스에 포함된 질소 함유량의 감소에 기인한다. 산소부화율의 증가는 화염 내에서 급격한 화염 온도 구배의 상승을 가져온다. 3000K 이상의 화염 온도를 갖는 메탄/산소 화염의 경우 화염 후류에서 온도 분포는 나머지 2개의 화염들과 다른 현상을 나타난다. 즉 화염 후류로 진행함에 따라 나머지 2개 화염의 온도는 증가하는데 반하여 메탄/산소 화염의 온도는 감소한다. 이것은 높은 온도로 인한 CO_2 의 해리 현상에 기인한다.

3.2 화염 구조

Fig. 4는 당량비 1인 3 종류의 화염에 대한 열방

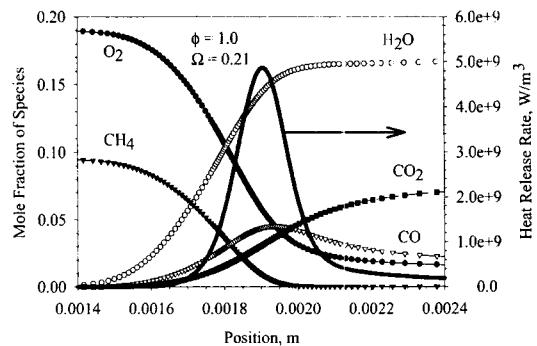


Fig. 5 Species concentration profiles of major species for stoichiometric CH_4/Air flame with respect to position

출률 분포를 나타내며, 그림의 팔호에 표시한 수치는 산소부화율이 0.21과 0.5인 화염의 열방출률 값을 각각 2배와 10배로 확대하여 도시한 것이다. 산소부화율이 0.21로부터 1.0으로 증가함에 따라 열방출이 발생하는 범위는 감소하지만 최대 열방출률 값은 5.28×10^9 에서 3.24×10^{11} 로 급격히 증가한다. 이것은 메탄의 최대 소비율이 1.1×10^{-2} 에서 1.0 ($\text{mole}/\text{cm}^3 \text{s}$)로 증가하기 때문이다. 산소부화율의 증가는 메탄과 산소의 최대 소비율의 발생 위치를 좀 더 미연가스가 존재하는 방향으로 이동시키기 때문에 최대 열방출률의 위치도 미연가스가 존재하는 방향으로 이동한다. 화염 속도의 증가는 높은 산소부화율을 갖는 화염이 낮은 산소부화율을 갖는 화염보다 더 얇은 화염 두께를 갖게 된다.

Figs. 5과 6은 각각 산소 부화율이 0.21(CH₄/Air 화염)과 0.5인 화염에서 중요한 화학종(CH₄, O₂, H₂O, CO₂, CO)의 농도분포를 나타낸다. 일반적으로 충류 탄화수소 혼합화염은 3개의 영역(열발생이 거의 발생하지 않고 급격한 온도 증가가 시작되기 직전까지의 예열 영역, 화학반응 에너지가 방출되는 1차 반응 영역, 그리고 CO 반응과 활성기 결합이 발생하는 2차 반응 영역)으로 구분하여 해석을 한다.⁽¹⁴⁾ 산소 부화율이 0.21에서 0.5로 증가함에 따라 화염 속도의 증가로 인하여 화염 속도에 반비례하는 예열 영역의 폭은 많은 감소를 가져온다. 1차 반응 영역에서 연료인 메탄은 거의 완전하게 소비되지만, 산화제인 산소는 일정한 분량이 1차 반응 영역을 통과하여 2차 반응 영역에 존재한다. 이러한 것은 1차 반응 영역에

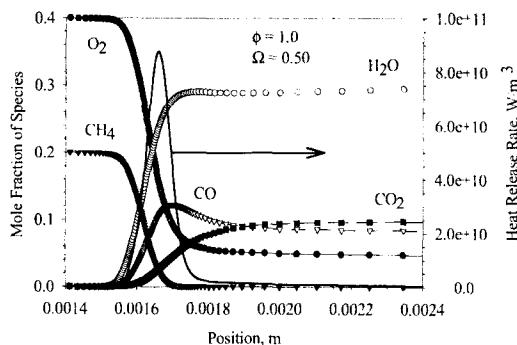


Fig. 6 Species concentration profiles of major species for stoichiometric $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Omega = 0.5$) flame with respect to position

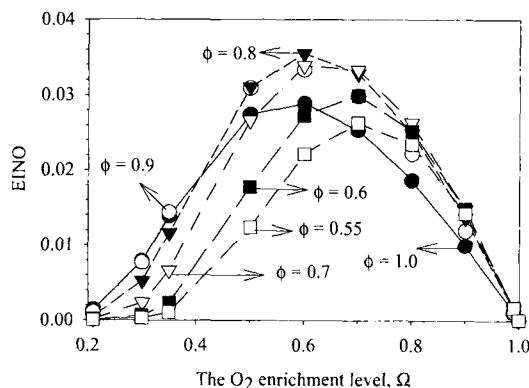


Fig. 7 The EINO for the different equivalence ratios (w/o radiation loss) with respect to the O_2 enrichment level

서 CO 의 분량이 CO_2 의 분량보다 많이 생성되고, 산소 부화율이 높아질수록 두 화학종의 분량비 차이는 더 커져진다. 2차 반응 영역에서는 CO 의 반응이 존재하기 때문에 CO 의 몰분율은 감소하고 CO_2 의 몰분율은 증가한다. 열손실을 고려하지 않으면 이러한 반응의 영향으로 평형 상태에 도달하기 전까지 화염 후류에서 화염 온도는 계속 증가한다(Fig. 3 참조). 산소 부화율이 증가할수록 이러한 영향은 감소되며, Fig. 3에 나타나는 것처럼 산소 부화율이 0.5인 화염의 온도 구배는 산소 부화율이 0.21인 화염의 것보다 완만하다. 산소 부화율이 높아지면 높아질수록 화염 온도도 높아지기 때문에 CO 로부터 CO_2 의 생성반응보다는 그 반대 방향으로 진행되는 CO_2 해리의 발생

이 화염 후류의 온도 분포에 영향을 미친다.

3.3 NO 배출지수

인소과정에 의해 소비된 연료의 질량에 대한 화학종 NO의 질량의 비로 NO의 배출지수 (EINO)를 정의하였고, 다음과 같은 식으로 나타냈다.

$$EINO = \frac{W_{NO} \int_0^L \omega_{NO} dx}{W_{CH_4} \int_0^L \omega_{CH_4} dx}$$

여기서 W_i 는 화학종 i 의 분자량, ω_i 는 화학종 i 의 순생성률, L 은 수치해석 계산 구간이다. 분모에 (-)가 있는 것은 연료의 순생성률을 적분하면 음의 값을 갖기 때문이다.

Fig. 7은 당량비가 1이하인 조건에서 형성된 화염에서 산소부화율 변화에 대한 EINO 변화를 나타낸다. 산소부화율이 0.4 이하에서는 일반적으로 알려진 것처럼 당량비가 1에서 0.55로 감소함에 따라 EINO도 감소한다. 그러나 산소부화율이 0.7 이상에서는 당량비가 1.0인 조건을 제외하고 당량비에 관계없이 EINO는 거의 같은 값을 갖는다. 당량비가 1인 화염에 대해 계산한 EINO는 이보다 낮은 당량비를 갖는 화염에서 얻어진 것보다 낮은 값을 갖는데, 이것은 높은 화염 온도로 인한 해리 발생에 기인한다.

NO 생성은 화염 온도, 산소원자 및 질소 농도와 깊은 관련을 갖고 있다. 높은 산소부화율을 갖는 화염은 높은 화염온도를 갖기 때문에 NO 생성이 클 것으로 예상할 수 있으나, 질소 농도의 감소로 인하여 낮은 NO 생성을 갖는다.

당량비가 1이하인 조건에서 형성된 화염에서 최대 EINO는 산소부화율이 0.6과 0.7에서 얻어진다. 이러한 값은 채재우 등⁽⁴⁾이 수행한 프로판 난류화산 화염에서 측정 실험 결과 및 Sung과 Law⁽¹⁴⁾이 대향류 메탄/공기(또는 산소 침가) 비 혼합 화염에 대하여 계산한 결과와 잘 일치한다.

4. 결 론

자유롭게 진파하는 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 혼합화염의 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였고, 이 반응 메커니즘을 근거로 당량비가 1인 화염에서 산

소 부화율이 화염 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 당량비가 1 이하인 조건에서 형성된 화염에 대하여 산소부화율을 변화시키며 NO 배출지수를 계산하였다.

본 연구에서 제안한 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 혼합화염에 대한 화학반응 메커니즘을 갖고 계산한 화염속도는 Morgan과 Kane이 수행한 실험 결과와 비교하였고, 산소 부화율이 0.8 이하인 조건을 갖는 화염에 대하여 실험결과와 잘 일치한다. 따라서 사용한 반응 메커니즘은 당량비가 1인 혼합화염의 화염 구조를 해석할 수 있는 기초자료로 사용할 수 있다.

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 혼합화염에서 산소 부화율이 증가함에 따라 화염 속도와 화염 온도는 증가하지만 화염 두께는 감소한다. 일반적으로 2차 반응 영역에서 CO에서 CO_2 로의 변환 반응이 중요하지만 산소 부화율이 높아짐에 따라 이 반응보다 CO_2 해리의 발생이 중요해진다. 따라서 기연가스에서 산소 부화율이 증가함에 따라 CO 분율은 크게 증가한다. 당량비가 1 이하인 조건에서 형성된 화염으로부터 계산한 EINO는 산소부화율이 0.6과 0.7인 상태에서 최대값을 갖는다.

후기

본 연구는 한국가스공사 2000년 대학협력과제의 지원으로 수행 한 연구입니다. 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Baukal, C. E., 1998, *Oxygen-enhanced Combustion*, CRC.
- (2) "Oxygen-enhanced Combustion System Developed" in *Metallurgia*, September 1998, p. 287.
- (3) 임성준, 김종남, 김지동, 및 성재석, 1987, "산소부화연소에 의한 에너지 절약," 제2회 에너지 절약기술 워크샵 논문집, pp. IV-13~IV-44.
- (4) 채재우, 전영남, 및 김영권, 1990, "난류화산화염에서 산소부화가 NO생성에 미치는 영향에 관한 실험적 연구," 대한기계학회논문집, 제14권, 제4호, pp. 1022~1032.
- (5) Westenberg, A. A. and Fristrom, R. M., 1960, "Methane-Oxygen flame Structure. II. Conservation of Matter and Energy in the One-tenth Atmosphere Flame," *J. Phys. Chem.*, Vol. 64, pp. 1393~1398.
- (6) Fristrom, R. M., Grunfelder, C., and Favin, S., 1961, "Methane-Oxygen flame Structure. III. Characteristic Profiles and Matter and Energy Conservation in a One-twentieth Atmosphere Flame," *J. Phys. Chem.*, Vol. 65, pp. 587~590.
- (7) 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.
- (8) Rogg, B., 1994, "RUN-1DL: The Universal Laminar Flame and Flamelet Computer Code," User Manual.
- (9) GRI-Mech Version 3.0 7/30/99, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- (10) Kim, T. J., Yetter, R. A., and Dryer, F. L., 1994, "New Results on Moist CO Oxidation: High Pressure, high Temperature Experiments and Comprehensive," *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 759~766.
- (11) 이기용, 2001, "CH₄/O₂/N₂ 혼합화염에서 산소 부화에 따른 NO_x 및 화염구조의 조사," 2000년 대학협력과제 최종보고서, 한국가스공사 연구개발원.
- (12) Morgan, G. H. and Kane, W. R., 1953, "Some Effects of Inert Diluents on Flame Speeds and Temperature," *Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, pp. 313~320.
- (13) Glassman, I., 1996, *Combustion*, 3rd Ed., Academic.
- (14) Sung, C. J. and Law, C. K., 1998, "Dominant Chemistry and Physical Factors Affecting NO Formation and Control in Oxy-Fuel Burning," *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1411~1418.