

CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ 예혼합 화염 구조에서 산소부화의 효과

이 기 용*

(2002년 12월 18일 접수, 2003년 5월 12일 심사완료)

Effects of Oxygen Enrichment on the Structure of CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ Premixed Flames

Ki Yong Lee

Key Words: O₂ Enrichment(산소부화), Molar Ratio(몰 비), Consumption Rate(소비율), CHCl₃(클로로폼) Chemical Kinetic Mechanism(화학 반응 메카니즘), Flame Speed(화염 속도)

Abstract

Numerical simulations of freely propagating flames burning stoichiometric CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ mixtures are performed at atmospheric pressure in order to understand the effect of the O₂ enrichment level and the CHCl₃/CH₄ molar ratio. A chemical kinetic mechanism is developed, which involves 69 gas-phase species and 379 forward and 364 backward reactions. The calculated flame speeds are compared with the experiments for the flames established at several CHCl₃/CH₄ molar ratio (R<1), the results of which is in excellent agreement. As a results of the increased O₂ enrichment level from 0.21 to 1, the flame speed and the temperature in the burned gas are increased. At high CHCl₃/CH₄ molar ratio two peak values appear on the O₂ consumption rate, which are affected by CCl₂+O₂->ClO+CClO and H+O₂->O+OH.

1. 서 론

염소계 탄화수소 화합물(chlorinated hydrocarbons, CHCs)은 소각 과정에서 유해물질을 발생시키는 물질로서 인식되어 왔기 때문에 그 화합물의 연소는 상당히 중요하다. CHCs에 포함된 염소원자가 탄화수소 연소를 방해하는 억제제(inhibitor)의 역할을 하며,^(1,2) 따라서 화염 내에서 공해물질(CO, 고분자 화합물, 매연 등) 및 소각로 내에서 유해물질(dibenzo-dioxins, dibenzo-furans 등)을 발생시킨다.^(3,4) CHCs는 고온에서 분해되면서 CHCs에 포함된 염소원자는 탈락되고, 이 염소 원자는 탄화수소의 연소로부터 발생한 수소원자를 제거하므로 탄화수소 연소에 있어서 중요한 연쇄반응 중 하나인 H + O₂의 반응을 억제시킨다. CHCs를 소각할 경우

예상되는 부산물은 HCl이고 이 물질은 세정과정을 통해서 제거될 수 있다. 또한 CHCs에 존재하는 염소 원자는 다른 할로젠족 원소인 Br 또는 I 보다 탄화수소의 연소를 약하게 방해하므로, 소각시 CHCs의 파괴 및 제거효율은 매우 높다.⁽²⁾

CHCs중 chloroform(CHCl₃)은 플라스틱, 염료, 왁스, 세탁 산업에서 일반적인 용제로 사용되는 중요한 산업용 물질인데 이 물질은 공해를 유발할 뿐만 아니라 독성이 매우 강하다.⁽⁵⁾ Chloroform은 Cl/H비가 매우 높아서 자체적으로 연소 될 수 없는 CHCs중 하나의 물질이다.⁽⁶⁾ 따라서 메탄을 주연료로 하고 소량의 chloroform을 혼합하여 연소시킬 때 안정적인 화염을 얻을 수 있다.

Gupta와 Valeiras⁽⁷⁾는 메탄/공기 화염에 CHCs를 첨가시키는 조건 하에서 화염 속도와 온도를 측정하였다. 염소 원자의 양이 많이 포함된 화염일수록 화염 속도와 화염 온도는 감소하고, 최대 화염 속도가 발생하는 조건이 연료 과농에서 연료

* 회원, 안동대학교 기계공학부
E-mail : kylee@andong.ac.kr
TEL : (054)820-5899 FAX : (054)823-5495

회박인 곳으로 이동함을 보여주었다. Valeiras 등⁽⁶⁾도 Bunsen 버너를 사용하여 메탄/공기 화염에 CHCs를 첨가시키는 조건 하에서 화염 속도를 측정하였고, Gupta와 Valeiras와 같은 결론을 얻었다. Lee 등⁽⁸⁾은 대기압 하에서 평면 예혼합 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 화염으로부터 반응물, 생성물, 및 중간 생성물의 농도를 측정하였고, 이를 통해 CHCl_3 과 CH_4 의 연소 반응 과정을 제시하였다. 또한 연료 과농과 연료 회박인 조건에 따라 중간 생성물의 존재가 달라진다. 즉 연료 회박(CHCl_3 -rich) 조건에서는 3 또는 4개의 탄소 원자와 염소 원자를 포함한 중간 생성물이 존재하고, 연료 과농(CHCl_3 -lean) 조건에서는 탄소 원자를 4개 또는 6개 포함한 탄화수소 생성물이 존재한다. Devynck 등⁽⁹⁾은 대기압 보다 매우 낮은 압력(0.0502 atm) 하에서 당량비가 1인 예혼합 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 화염에 소량의 CHCl_3 를 첨가한 후 이 화염으로부터 화학종의 농도 및 온도를 측정하였다. 또한 실험과 수치해석에서 얻어진 화학종의 최대 농도 값을 비교하였으며, 중요한 중간 생성물들의 생성과 소비에 기여하는 기초 반응식을 제시하였다. Lou와 Chang⁽¹⁰⁾은 등열 반응로(isothermal reactor)를 사용하여 연료 회박 조건 하($\phi=0.05$)에서 chloroform (CHCl_3)의 산화에 대한 반응 메커니즘을 제시하였다. 또한 낮은 당량비($\phi=0.05$), 2초의 거주 시간 및 1250K의 반응로 온도 유지 등의 조건에서 CHCl_3 의 99.99% 파괴 제거 효율을 얻을 수 있다고 했다. Leylegian 등⁽¹¹⁾은 메탄/공기 화염에 CH_2Cl_2 과 CHCl_3 의 첨가량을 변화시키면서 예혼합 대향류 화염을 형성하였고, 대향류 화염 기술을 사용하여 이들 화염에 대한 화염 속도를 측정하였다. 수치해석을 통해 기초 반응식에 대한 민감도 분석을 하였으며, 그 결과 CHCs를 매우 낮게 첨가한 화염의 경우, 염소 원자를 포함한 기초 반응식들은 화염 속도에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

언급한 것처럼 CHCs의 파괴 및 제거를 위해 산화제로 공기를 사용한 자료는 많으나, 산소부화연소를 적용한 관련 자료⁽¹²⁾는 매우 적은 형편이다. 본 연구는 산소부화연소 조건에서 chloroform (CHCl_3) 연소의 특징을 조사하기 위한 작업으로 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 산화제에 산소의 양을 변화시킴으로 산소의 비율(체적비)에 따른 화염 구조를 조사하

였다. 이러한 화염 구조를 조사하기 위해 화염 속도, 화염 온도 분포, 화학종의 농도 분포, 열 생성률 등을 계산하였다.

2. 수치해석 방법

자유롭게 전파하는 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하기 위해 앞서 개발된 컴퓨터 코드 RUN-1DL⁽¹³⁾을 사용하였고, 이 코드는 다단계의 상세한 반응 메커니즘, 사용한 화학종들의 열역학 및 물리적 데이터를 입력 데이터로 하여 평면 층류 화염의 구조해석을 할 수 있다. 주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종의 농도 분포가 급격히 변하므로 이들의 정확한 계산을 위해 약 120-160정도 격자 수를 사용하였다.

상세한 반응 메커니즘을 개발하여 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{Air}$ 예혼합 화염의 화염 구조를 조사한 논문^(9,11)으로서, Devynck 등⁽⁹⁾은 대기압 보다 매우 낮은 압력 조건에서 얻어진 결과를 발표하였고, Leylegian 등⁽¹¹⁾은 산화제로 공기를 사용하여 얻어진 결과를 발표하였다.

본 연구에서는 산소부화연소에 적용할 수 있는 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염에 대한 상세한 화학 반응 메커니즘을 개발하였고, 자유롭게 전파하는 화염에 이 메커니즘을 적용하였다. 본 메커니즘은 연료로서 메탄과 CHCl_3 의 연소에 관계되는 메커니즘을 각각 결합한 형태로 되어있다. 현재까지 GRI-3.0 반응 메커니즘은 메탄 연소 과정을 가장 잘 예상하는 것으로 알려져 있어, 이 메커니즘을 약간 수정하여 메탄 연소 관련 메커니즘으로 사용하였다. 즉 본 메커니즘에서는 주로 C_1 과 C_2 를 포함한 화학종으로 구성하였기 때문에 GRI-3.0 반응 메커니즘에서 탄소 원자를 3개 포함한 화학종(C_3H_8 과 C_3H_7)을 제외하였다. CHCl_3 의 연소에 사용한 기초 반응식은 주로 Miller⁽¹⁴⁾의 메커니즘에 근거로 하고, 추가로 필요한 기초 반응식들^(11,15-17)을 첨가하였다. 이 상세한 반응 메커니즘은 불활성 기체로 아르곤(Ar)과 질소(N_2)를 포함한 69개의 화학종으로 구성되어 있고, 379개의 정방향 기초 반응식과 364개의 역방향 기초 반응식을 포함하고 있다. 이 반응 메커니즘은 <http://anu.andong.ac.kr/~kylee> 에서 찾을 수 있고, 반응 메커니즘에 포함된 69개 화학종을 Table 1에 나타냈다.

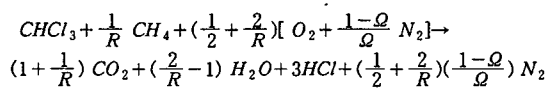
Table 1 The species included in the reaction set

H ₂	H	O	O ₂
OH	H ₂ O	HO ₂	H ₂ O ₂
C	CH	CH ₂	CH ₂ (S)
CH ₃	CH ₄	CO	CO ₂
HCO	CH ₂ O	CH ₂ OH	CH ₃ O
CH ₃ OH	C ₂ H	C ₂ H ₂	C ₂ H ₃
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₆	HCCO
CH ₂ CO	HCCOH	CH ₂ CHO	CH ₃ CHO
Cl	Cl ₂	HCl	ClO
HOCl	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl
CHCl ₂	CH ₂ ClO	CHClO	CHCl
COCl ₂	CClO	CH ₂ CH ₂ Cl	C ₂ H ₃ Cl
CH ₂ CCl ₂	C ₂ HCl	C ₂ H ₅ Cl	CH ₂ ClCH ₂ Cl
CH ₃ CHCl	CHClCCl	CHCl ₃	CCl ₂
CCl ₃	CH ₃ CHCl ₂	CH ₂ ClCHCl ₂	CH ₂ ClCCl ₂
CHClCHCl ₂	CHClCHCl	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
C ₂ Cl ₃	C ₂ Cl ₂	CCl ₄	Ar
N ₂			

본 연구에서는 메카니즘에 포함된 화학종 아르곤 농도를 0으로 하고, CHCl₃의 비등점은 334K이기 때문에 미연가스의 초기 온도는 353K, 압력은 1기압 조건을 갖는 화염에 대해 수치해석을 수행하였다. GRI-3.0 반응 메카니즘(http://www.me.berkeley.edu/gri_mech), Leylegian 등,⁽¹¹⁾ Lee 등⁽¹⁷⁾에서 사용한 화학종의 열역학 및 물리적 물성치들을 수치해석의 입력 데이터로 사용하였고, Table 2에 염소 원자를 포함한 화학종에 대한 물리적 물성치를 계산하는데 필요한 입력 데이터를 나타냈다.

3. 결과 및 논의

Valeiras 등⁽⁶⁾에 따르면 당량비가 1인 CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ 예혼합 화염에서 Cl/H 비가 1보다 작은 경우에 있어서 총괄 반응식(global reaction)은 다음과 같다.



여기서 R은 연료로서 CHCl₃/CH₄의 몰 비, Ω는 산

Table 2 Physical properties of species including Cl

Species	ε/k _B ^(a)	σ ^(b)	μ ^(c)
Cl	151.00	3.339	0.00
Cl ₂	316.00	4.217	0.20
HCl	344.70	3.339	1.10
ClO	211.35	3.842	1.70
HOCl	453.97	3.968	1.93
CH ₃ Cl	350.00	4.182	1.90
CH ₂ Cl ₂	356.30	4.898	1.80
CH ₂ Cl	340.28	4.305	0.80
CHCl ₂	420.85	4.694	1.57
CH ₂ ClO	535.00	4.610	1.80
CHClO	361.00	4.340	1.50
CHCl	224.70	4.163	1.57
COCl ₂	376.00	4.700	1.10
CClO	388.53	4.730	1.80
CH ₂ CH ₂ Cl	379.29	4.816	2.00
C ₂ H ₃ Cl	349.00	4.644	1.50
CH ₂ CCl ₂	412.18	5.013	1.34
C ₂ HCl	332.62	4.335	0.44
C ₂ H ₅ Cl	300.00	4.898	2.00
CH ₂ ClCH ₂ Cl	471.20	5.116	1.80
CH ₃ CHCl	379.29	4.816	2.00
CHClCCl	426.19	5.140	0.90
CHCl ₃	340.20	5.389	1.10
CCl ₂	348.00	4.644	0.00
CCl ₃	444.36	5.031	0.00
CH ₃ CHCl ₂	435.90	5.102	2.00
CH ₂ ClCHCl ₂	498.90	5.397	1.70
CH ₂ ClCCl ₂	498.91	5.379	1.70
CHClCHCl ₂	472.50	5.316	0.90
CHClCHCl	426.19	5.140	0.90
C ₂ HCl ₃	472.50	5.316	0.90
C ₂ Cl ₄	514.90	5.640	0.00
C ₂ Cl ₃	473.36	5.247	0.90
C ₂ Cl ₂	442.70	4.958	0.00
CCl ₄	322.70	5.947	0.00

(a) : The Lennard-Jones potential well depth ε /k_B in Kelvins.

(b) : The Lennard-Jones collision diameter σ in Angstroms.

(c) : The dipole moment μ in Debye.

소부화율이다. 산소부화율은 $\frac{X_{O_2}}{X_{O_2} + X_{N_2}}$ 로 정의하

였고, X_{O₂}와 X_{N₂}는 각각 산소와 질소의 몰 값이다. R 값이 0인 경우는 메탄 화염이고, R 값이 무한대인 경우는 CHCl₃ 화염이고, R 값이 0과 무한대 사이에 있는 경우는 연료로서 메탄과 CHCl₃을 혼합한 화염이다. R 값이 2보다 작은 조건에서 위 식은

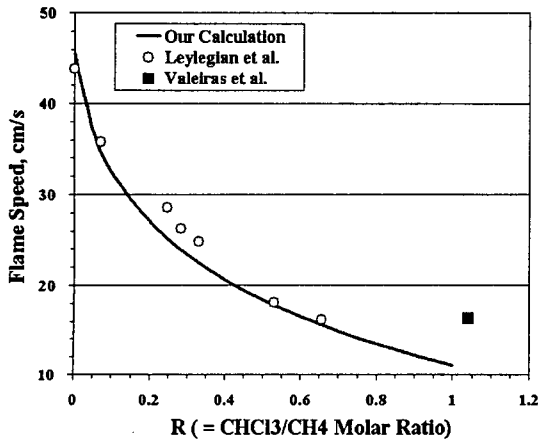


Fig. 1 A comparison of flame speeds for stoichiometric flames burning $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixture with respect to $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4$ molar ratio

만족한다. 산소부화율이 0.21인 경우 산화제로 공기, 산소부화율이 1인 경우 산화제로 순수 산소만을 사용한 것을 나타낸다.

3.1 화염 속도의 결과 비교

개발한 화학 반응 메커니즘을 사용하여 당량비가 1인 자유롭게 전과하는 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 산소부화율을 0.21(산화제로 공기사용)로 고정하고 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4$ 의 몰 비 (=R)를 0(메탄 화염)부터 1(메탄과 CHCl_3 이 같은 몰을 갖는 화염)까지 변화시키면서 계산한 화염 속도 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 전 계산구간에서 질량 플럭스(mass flux)는 일정하기 때문에 이것을 초기 온도(353K)에서 미연가스의 혼합기 밀도로 나눈 값을 화염 속도로 사용하였다. Leylegian 등⁽¹¹⁾은 대향류 화염 기술⁽¹⁸⁾을 이용하여 초기 온도 298K 조건에서 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{Air}$ 화염의 화염 속도를 측정하였기 때문에, 여기서 밀도 변화를 고려하여 초기 온도 353K에서의 화염 속도로 변환한 값을 Fig. 1에 포함했다. 또한 Valeiras 등⁽⁶⁾은 Bunsen 화염 기술을 이용하여 화염 속도를 측정하였고, 이 값도 Fig. 1에 나타냈다.

예상한 것처럼 산소부화율이 일정한 경우 R 값의 증가는 염소 원자의 양을 증가시키기 때문에 화염 속도의 감소를 가져온다. Fig. 1에서 보는 것처럼 메탄 화염(R=0)에 소량의 CHCl_3 첨가가 급격한 화염 속도의 감소를 가져오고, 그 이후 R

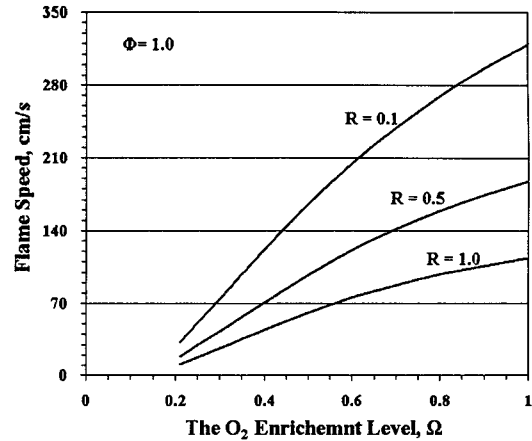


Fig. 2 Flame speeds for flames with the different R values with respect to the O_2 enrichment level

값이 1까지 증가할 때까지 화염 속도는 완만하게 감소한다. R 값이 0에서 0.7까지 변화할 때 본 반응 메커니즘을 사용하여 계산한 화염 속도는 Leylegian 등⁽¹¹⁾이 실험에서 얻어진 화염 속도와 매우 잘 일치한다.

당량비가 1인 경우 Valeiras⁽⁶⁾ 등이 측정된 화염 속도는 없기 때문에 당량비가 1.04에 대하여 Fig. 1에 나타냈고, 이 값은 수치해석에서 계산한 화염 속도보다 약 5 cm/s 높게 나타난다. 이것은 비교적 높은 R값을 갖는 화염의 조건에서 기초 반응식에 존재하는 계수의 부적확성 또는 Bunsen 화염의 화염대 굴곡(flame curvature)에 따른 스트레치 효과^(11,18) 등에 기인할 수 있다.

화염 속도는 층류 예혼합 화염에서 기초적 변수 이면서 실제로 화염 전파의 중요한 요소이다. 따라서 본 연구에서 개발한 반응 메커니즘을 사용하여 계산한 결과는 언급한 실험 결과와 매우 잘 일치하기 때문에 본 메커니즘을 통해 C/H 비가 1보다 작은 조건에서 형성된 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염들의 화염 구조 해석에 대한 적용이 가능하다.

Fig. 2는 R 값을 각각 0.1, 0.5, 및 1.0로 고정하고, 산소부화율을 0.21부터 1까지 변화시키면서 계산한 화염 속도를 보여준다. 예상한 것처럼 각각의 R 값에서 산소부화율이 증가함에 따라 또는 R 값이 작을수록 화염 속도는 증가한다. R 값이 0.1, 0.5, 및 1.0인 경우 산소부화율이 0.21인 조건에서 화염 속도는 각각 32.4 cm/s, 18.4 cm/s,

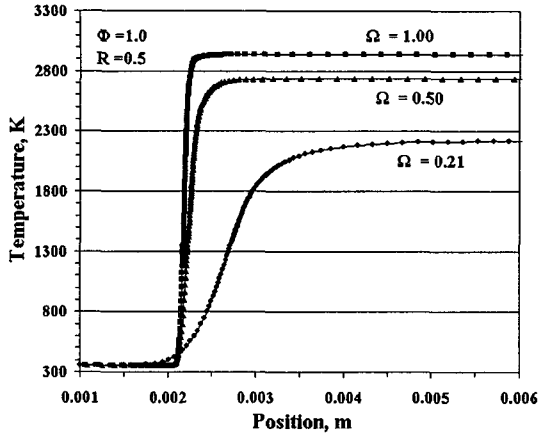


Fig. 3 Spatial temperature profiles for a R=0.5 flame at $\phi=1$ with several O₂ enrichment levels, presented with respect to position

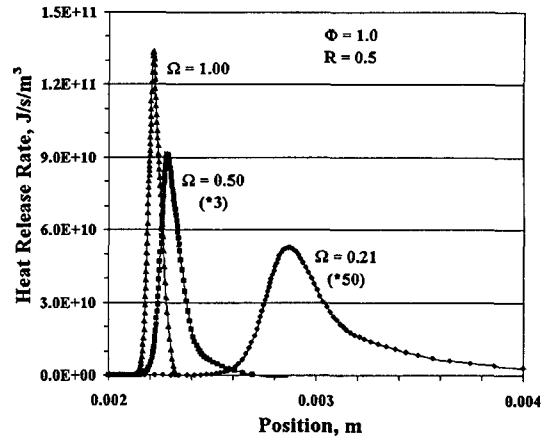


Fig. 4 The heat release profiles for a R=0.5 flame at $\phi=1$ with several O₂ enrichment levels, presented with respect to position

및 11.2 cm/s이고, 산소부화율이 1인 조건에서 화염 속도는 각각 320 cm/s, 118 cm/s, 및 114 cm/s이다. 산소부화율이 0.21에서 1까지 변함에 따라 R 값이 큰 조건(R = 1)에서 보다 R 값이 작은 조건(R = 0.1)에서 화염 속도의 증가율이 크다.

3.2 화염 온도 및 열 방출률

당량비가 1인 자유롭게 전파하는 CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ 예혼합 화염에 대하여 R 값을 0.5로 고정하고, 산소부화율을 0.21부터 1까지 변화시키면서 계산한 화염 온도 분포와 열 방출률 분포를 Fig. 3과 4에 나타냈다. 예상한 것처럼 산소부화율이 0.21로부터 1까지 증가함에 따라 기연 가스의 온도는 증가한다. 이것은 산소부화율 증가로 인해 미연 가스 또는 기연 가스에 포함된 질소 함유량의 감소에 기인한다. 산소부화율의 증가는 화염 내에서 급격한 화염 온도 구배의 상승을 유발하고, 화염 두께의 감소를 가져온다.

산소부화율이 0.21, 0.5 및 1.0으로 증가함에 따라 화염 하류에서 기연 가스의 온도는 각각 2218K, 2732K, 및 2935K를 갖고, 이 값들은 EQUIL 프로그램⁽¹⁹⁾을 사용하여 같은 조건에서 계산한 평형상태(69개 화학종 고려)의 단열화염온도와 ± 1 K 이내에서 같다. 또한 생성물로서 H₂O, CO₂ 및 HCl만 고려하였을 경우 산소부화율이 0.21, 0.5 및 1.0인 화염의 단열화염온도는 각각 2346K, 3666K, 및 4754K를 갖는다.

Fig. 4에 괄호로 표시한 수치는 열 방출률 값은 수치값 만큼 곱한 것을 말한다. 산소부화율이 0.21에서 1로 증가는 열 방출이 발생하는 범위를 감소시키고, 최대 열 방출률이 발생하는 지점을 화염 상류로 이동시킨다. 산소부화율이 0.21, 0.5 및 1.0으로 증가함에 따라 최대 열 방출률은 각각 1.05×10^9 J/s/m³, 3.04×10^{10} J/s/m³, 및 1.34×10^{11} J/s/m³를 갖는다.

3.3 화학종의 농도 분포

당량비가 1인 자유롭게 전파하는 CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ 예혼합 화염에 대하여 R 값을 0.5로 고정하고, 산소부화율이 0.21과 0.5인 경우 계산한 중요한 화학종의 농도 분포를 Figs. 5와 6에 각각 나타냈다. 일반적으로 층류 탄화수소 예혼합 화염은 3개의 영역⁽²⁰⁾(열 발생이 거의 일어나지 않으며 급격한 온도 증가가 시작되기 직전까지의 예열 영역, 화학 반응 에너지가 방출되는 1차 반응 영역, 그리고 CO 반응과 활성기 결합이 발생하는 2차 반응 영역)으로 구분하여 해석하고 있고, 영역간 구분을 위해 그림에 열 방출률 결과를 삽입하였다.

예열 영역에서 CHCl₃의 농도는 일정하게 유지하지만 메탄의 농도는 산소 농도와 같이 점차적으로 감소하기 시작한다. 생성물로서 H₂O가 다른 생성물인 HCl, CO, 및 CO₂의 생성에 앞서서 발생하기 시작한다. 1차 반응 영역에서 연료인 메탄과 CHCl₃는 거의 완전히 소비되지만 산화제인 산소는

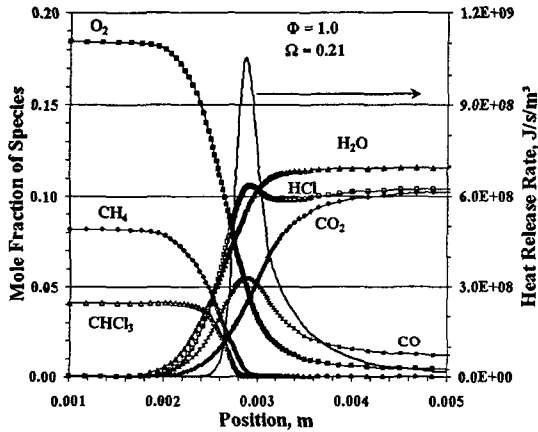


Fig. 5 The species concentration profiles of some species for a R=0.5 flame at $\phi=1$ with the 21% O₂ enrichment level, presented with respect to position

일정한 분량이 1차 반응 영역을 통과하여 2차 반응 영역까지 존재한다. 1차 반응 영역에서 CO의 분량이 CO₂ 분량보다 많이 생성되고, 산소부화율이 높을수록 두 화학종의 분량비 차이는 더 커진다. 1차 반응 영역에서 CHCl₃은 메탄 소비에 앞서서 완전히 소비되고, 생성물인 HCl은 최대 농도를 갖는다.

2차 반응 영역에서는 CO 반응이 존재하기 때문에 CO의 몰분율은 감소하고 CO₂ 몰분율은 증가한다. 산소부화율이 증가할수록 이러한 경향은 감소한다. 예열 영역과 1차 반응 영역에서 HCl의 농도 분포는 H₂O의 농도 분포와 비슷하게 증가하고, 2차 반응 영역에서 HCl의 농도는 H₂O의 농도보다 낮게 나타난다. 화염 하류에서 생성물의 농도 크기는 H₂O, HCl, CO₂, 및 CO 순서이고, 산소부화율이 증가할지라도 이 순서는 변하지 않는다.

3.4 중요한 화학종의 순 생성률

당량비가 1인 자유롭게 전파하는 CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ 예혼합 화염에 대하여 R 값을 0.5로 고정하고, 산소부화율이 0.21과 0.5인 경우 계산한 중요한 6개의 화학종들(CH₄, CHCl₃, O₂, CO₂, HCl, 및 CO)의 순 생성률 분포를 Figs. 7-8에 나타냈다. 여기서 순 생성률은 화학종의 생성률에서 소비율을 뺀 값이다. 순 생성률이 양의 값을 가지면 화학종이 생성되는 것을 의미하고, 음의 값을 가지면 화학종이

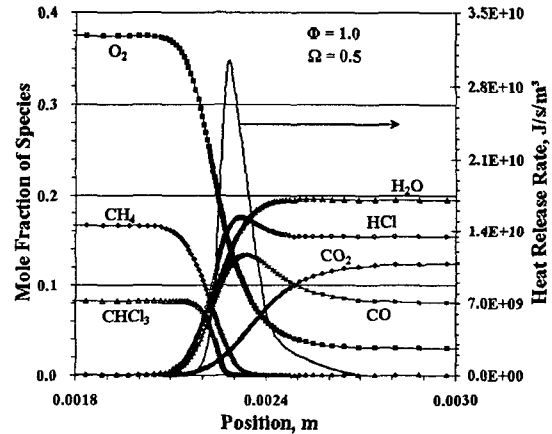


Fig. 6 The species concentration profiles of some species for a R=0.5 flame at $\phi=1$ with the 50% O₂ enrichment level, presented with respect to position

소비되는 것을 의미한다.

메탄과 산소 소비는 CHCl₃ 소비보다 앞서 발생하지만 CHCl₃는 메탄에 앞서 거의 완전히 소비되며, 산소 소비는 메탄의 소비가 완료된 후에도 계속 유지한다. CO와 HCl의 순 생성률은 화염 내에서 CO₂ 순 생성률 보다 높은 값을 갖고, 화염 하류에서 각각 메탄과 CHCl₃의 소비가 거의 완료된 후 음의 값을 갖는다. 화염 두께를 연료인 메탄과 CHCl₃, 산화제인 산소가 소비하는 범위로 정의하면 산소부화율 0.21에서 0.5로 증가가 화염 두께를 감소시킨다.

화학종 O₂의 순 생성률(=소비율) 분포를 보면, CHCl₃의 소비 및 화염 하류 영역과 관련하여 2개의 소비율 분포를 보여준다. 첫 번째는 CHCl₃의 소비는 최대 열발생률이 발생하는 지점의 상류에서 이루어지고, 이 곳에서 연료에 포함된 CHCl₃ 소비(CHCl₃ → CCl₂ + HCl)를 통해 CCl₂이 생성된다. 이 CCl₂는 산소와 반응(CCl₂ + O₂ → ClO + CClO)을 통해 급격한 산소 소비율 증가를 가져온다. 두 번째는 최대 열발생률이 발생하는 지점의 하류에서 이루어지고, 산소는 주로 체인 분지 반응식(chain branching reaction) H + O₂ = O + OH를 통해 소비된다.

산소부화율이 0.21인 경우 두 영역에서 산소의 최대 소비율은 거의 같은 값을 갖는다. 그러나 산소부화율이 0.5로 증가함에 따라 CHCl₃의 소비 영역에서 산소의 최대 소비율은 화염 하류 영역에서

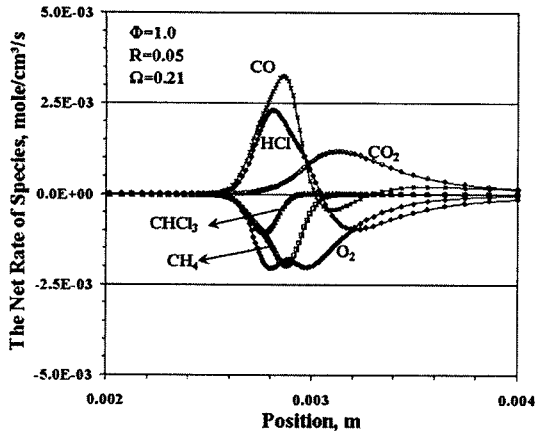


Fig. 7 Net rates of some species for a R=0.5 flame at $\phi=1$ with the 21% O₂ enrichment level, presented with respect to position

산소의 최대 소비율 보다 훨씬 크게 증가한다. 이것은 산소부화를 증가에 따른 산소와 CHCl₃의 농도 증가에 기인한다.

4. 결론

자유롭게 전파하는 CH₄/CHCl₃/O₂/N₂ 예혼합 화염의 상세한 화학 반응 메커니즘을 개발하였고, 이 반응 메커니즘을 사용하여 당량비가 1인 조건에서 CHCl₃/CH₄의 몰 비 0.5에서 산소부화율 변화가 화염 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 화염 속도, 화염 온도 분포, 열 발생률, 화학종의 농도 분포, 화학종의 순 생성률 등을 계산하고, 분석하였다.

(1) 연구에서 개발한 반응 메커니즘을 사용하여 당량비 1, 산소부화율 0.21인 조건에서 CHCl₃/CH₄의 몰 비를 0(= 순수 메탄 화염)에서 1까지 변화시키면서 화염 속도를 계산하였다. 그 결과는 Leylegian 등⁽¹¹⁾이 대향류 화염 기술을 적용하여 얻어진 실험 결과와 비교하였고, 전체의 CHCl₃/CH₄의 몰 비에서 잘 일치하였다. 메탄 화염(R=0)에 소량의 CHCl₃ 첨가가 급격한 화염 속도의 감소를 가져오고, 그 이후 R 값이 1까지 증가할수록 화염 속도는 완만하게 감소한다. 산소부화율이 0.21에서 1까지 증가함에 따라 화염 속도는 증가하고, R 값이 큰 조건(R = 1)에서 보다 R 값이 작은 조건(R = 0.1)에서 화염 속도의 증가율이 크다.

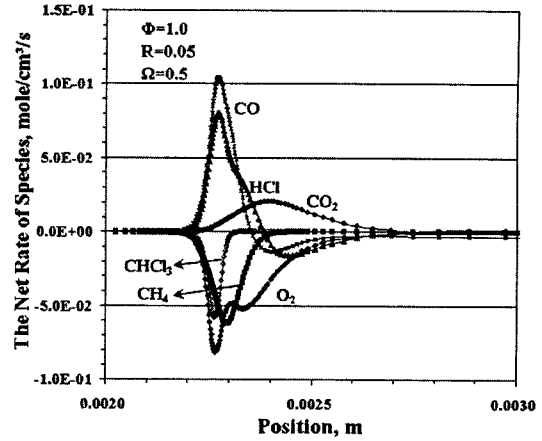


Fig. 8 Net rates of some species for a R=0.5 flame at $\phi=1$ with the 50% O₂ enrichment level, presented with respect to position

(2) 산소부화율의 증가는 화염 내에서 급격한 화염 온도 구배의 상승을 유발하고, 화염 두께의 감소를 가져온다. 산소부화율이 0.21에서 1로 증가는 열 방출이 발생하는 범위를 감소시키고, 최대 열 방출률이 발생하는 지점을 화염 상류로 이동시킨다.

(3) 1차 반응 영역에서 연료인 메탄과 CHCl₃는 거의 완전히 소비되지만 산화제인 산소는 일정한 분량이 1차 반응 영역을 통과하여 2차 반응 영역까지 존재한다. 1차 반응 영역에서 CO의 분량이 CO₂ 분량보다 많이 생성된다.

(4) R=0.5 조건에서 산소 소비율 분포는 CHCl₃의 소비 영역과 화염 영역에서 서로 다른 소비율 크기를 갖는다. 소비율에 영향을 미치는 반응식은 각각 $CCl_2 + O_2 \rightarrow ClO + CClO$ 와 $H + O_2 = O + OH$ 이다.

후 기

본 연구는 2001학년도 안동대학교 해외파견연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) Wilson, W.E., O'Donovan, J.T., and Frisron, R.M., 1969, "Flame Inhibition by Halogen Compounds," *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 929.
- (2) Westbrook, C. K., 1982, "Inhibition of Hydrocarbon

- Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds," *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 127.
- (3) Karra, S.B. and Senkan, S.M., 1987, "Chemical Structures of Sooting Fuel-Rich $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames," *Combust. Sci. Tech.*, Vol. 54, p. 333.
- (4) Karra, S.B., Gutman, D., and Senkan, S.M., 1988, "Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 60, p. 45.
- (5) Fisher, E.M. and Koshland, C.P., 1990, "Numerical Simulation of the Thermal Destruction of Some Chlorinated C_1 and C_2 Hydrocarbons," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, Vol. 40, p. 1384.
- (6) Valeiras, H., Gupta, A.K., and Senkan, S.M., 1987, "Laminar Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Flames," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 36, p. 123.
- (7) Gupta, A.K. and Valeiras, H.A., 1984, "Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Mixtures," *Combust. Flame*, Vol. 55, p. 245.
- (8) Lee, W.J., Clcek, B., and Senkan, S.M., 1993, "Chemical Structure of Fuel-Rich and Fuel-Lean Flames of $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4$ Mixtures," *Environ. Sci. Technol.* Vol. 27, p. 949.
- (9) Devynck, P., Pauwels, J.F., and Sochet, L.R., 1997, "Chemical Structure of a Stoichiometric Low-Pressure $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ Flame," *Bull. Soc. Chim. Belg.*, Vol. 106, p. 361.
- (10) Lou, J.C. and Chang, Y.S., 1997, "Thermal Oxidation of Chloroform," *Combust. Flame*, Vol. 109, p. 188.
- (11) Leylegian, J.C., Zhu, D.L., Law, C.K., and Wang, H., 1998, "Experiments and Numerical Simulation on the Laminar Flame Speeds of Dichloromethane and Trichloromethane," *Combust. Flame*, Vol. 114, p. 285.
- (12) Senkan, S.M., 1987, U.S.A. Patent 4, 714, 796.
- (13) Rogg, B., 1994, *RUN-1DL: A Computer Program for the Simulation of One-Dimensional Chemically Reacting Flows*. University of Cambridge.
- (14) Miller, G.P., 1995, "The Structure of a Stoichiometric $\text{CCl}_4\text{-CH}_4\text{-Air}$ Flame," *Combust. Flame*, Vol. 101, p. 101.
- (15) Wu Y.P. and Won Y.S., 2000, "Pyrolysis of Chloromethanes," *Combust. Flame*, Vol. 122, pp. 312.
- (16) Chang, W.D. and Senkan, S.M., 1989, "Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames," *Environmental Science and Technology*, Vol. 23, p. 442.
- (17) Lee, K.Y., Yang, M.H., and Puri, I.K., 1993, "Numerical Simulation of Stoichiometric Premixed Flames Burning $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ Mixtures at Atmospheric Pressure and Comparison of the Flame Speeds with Experimental Results," *Combust. Flame*, Vol. 92, p. 419.
- (18) Wu, C.K. and Law, C.K., 1984, "On the Determination of Laminar Flame Speeds from Stretched Flames," *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1941.
- (19) Lutz, A.E., Rupley, R.M., and Kee, R.J., 1996, EQUIL: A CHEMKIN Implementation of STANJAN, for Computing Chemical Equilibria, Sandia National Laboratories.
- (20) Fristrom, R.M. and Westernberg, A.A., 1963, "Experimental Chemical Kinetics from Methane-Oxygen Laminar Flame Structure," *Eighth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 438.