

수소-산소 대향류 확산 화염에서 산화제와 연료측에 첨가된 CO_2 의 화학적 효과에 관한 수치해석 연구

이 기 만* · 박 정*

(2003년 1월 16일 접수, 2004년 2월 10일 심사완료)

A Numerical Study on Chemical Effects of CO_2 Addition to Oxidizer and Fuel Streams in H_2-O_2 Counterflow Diffusion Flames

Kee-Man Lee and Jeong Park

Key Words: Artificial Species(인위 종), Chemical Effect(화학적 효과), Fuel Stream(연료측), Oxidizer Stream(산화제측), Radiation Heat Loss(복사열손실), Thermal Effect(열적 효과)

Abstract

Numerical simulation of CO_2 addition effects to fuel and oxidizer streams on flame structure has been conducted with detailed chemistry in H_2-O_2 diffusion flames of a counterflow configuration. An artificial species, which displaces added CO_2 in the fuel- and oxidizer-sides and has the same thermochemical, transport, and radiation properties to that of added CO_2 , is introduced to extract pure chemical effects in flame structure. Chemical effects due to thermal dissociation of added CO_2 causes the reduction flame temperature in addition to some thermal effects. The reason why flame temperature due to chemical effects is larger in cases of CO_2 addition to oxidizer stream is well explained though a defined characteristic strain rate. The produced CO is responsible for the reaction, $CO_2+H=CO+OH$ and takes its origin from chemical effects due to thermal dissociation. It is also found that the behavior of produced CO mole fraction is closely related to added CO_2 mole fraction, maximum H mole fraction and its position, and maximum flame temperature and its position.

1. 서 론

배기 가스 재 순환(Flue Gas Recirculation) 연소 시스템이 탄화수소 연료들의 연소 시 대기 오염 물질을 효과적으로 저감하는 방법으로 알려져 왔는데 배기 가스 재 순환 효과로 여러 가지 첨가 물이 검토되었다. 이 경우 첨가제 자체가 희석제

역할뿐만 아니라 열적(thermal)이로나 화학적(chemical)으로 대기 오염 물질 생성과 화염 구조에 영향을 미치고 있어 이에 대한 상세한 연구가 요구되어 왔다.

Li⁽¹⁾와 Park^(2,3)은 이전의 연구에서 공기측에 희석한 첨가제가 화염 구조와 NO 배출 거동에 상당한 영향을 미치고 있는 것으로 보고하였다. 여러 첨가제가 화염 온도에 미치는 영향에 대한 조사에서 Li 는 $H_2O > CO_2 \gg N_2 > Ar$ 순으로 화염 온도가 저하되는 것으로 보고하고 있으나 Park은 $CO_2 > H_2O > N_2$ 순서로 CO_2 가 H_2O 보다 화염 온도 저하에 더 효과적인 것으로 보고하고 있다. 이러한 차이는 Li의 연구가 H_2O 를 첨가하는 경

† 책임저자, 회원, 전남도립남도대학 기계자동차과
E-mail : kmlee@damyang.ac.kr
TEL : (061) 380-8601 FAX : (061) 380-8604

* 회원, 순천대학교 기계자동차공학부

우 증발 잠열과 화학적인 효과를 무시한 결과로 판단된다. 즉, Park은 첨가제인 H_2O 가 고온 영역에서 열 분해되어 chain carrier 라디칼들의 초과 평형(super-equilibrium)에 의한 화학적 효과에 의해 반응이 증대되나 H_2O 의 높은 열 용량에 의한 열적인 감소로 그 효과가 서로 상쇄되며 CO_2 첨가는 열적으로나 화학적으로 화염 온도를 저하시키기 때문에 CO_2 가 H_2O 보다 화염 온도를 더 떨어뜨리는 것으로 분석하고 있다. 이러한 경향은 산화제측이 아닌 연료측에 희석제를 첨가한 Kim⁽⁴⁾의 연구에서도 첨가된 CO_2 와 H_2O 의 열적 효과와 화학적인 효과가 구별됨으로써 확인할 수 있었다. 또한 Rørtveit⁽⁵⁾는 수소/희석제/공기의 예혼합 대향류 연구에서 화염 온도와 NO_x 저감에서는 CO_2 가 가장 큰 저감 효과를 보이고 있으나 비슷한 온도에서는 He의 높은 열전도율과 CO_2 의 높은 열용량 및 복사 흡수 계수에 의해 He과 CO_2 의 희석제에서 가장 낮은 NO 배출 특성을 나타내는 것으로 보고하고 있다.

한편, 배기 가스를 연료측으로 재 순환시켜 연소시키는 연료 분사 재순환(Fuel Injection Recirculation)시스템 방식이 배기 가스를 공기측으로 재 순환시켜 연소시키는 방법에 비해 재 순환되는 가스의 단위 질량 당 NO_x 를 훨씬 많이 저감시키는 것으로 알려져 왔다. Feese⁽⁶⁾는 N_2 를 연료측 혹은 공기측에 희석제로 첨가한 실험과 수치 해석 연구에서 연료 대 공기측 어느 측에 첨가하느냐에 따라 달라지는 화염대의 체류 시간에 대한 선택 효과가 NO_x 거동을 희석시키는 주요 인자였음을 밝혔다. 그러나 첨가제의 첨가 방법에 대한 상세한 이해는 아직 부족한 실정이다.

CO_2 를 연료 혹은 공기측에 첨가할 경우 얻게 되는 효과에 대해서는 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 첫째는 물질이 첨가됨에 따라 반응할 수 있는 종들의 농도가 첨가제가 없는 순수한 상태보다 상대적으로 묽어져 반응효과가 저하되는 희석효과(diluent effect)며 둘째는 CO_2 가 복사 흡수 계수가 큰 물성치므로 복사열 손실과 자체의 높은 열 용량에 의해 반응대의 온도가 저하되는 열적 효과(thermal effect) 그리고 셋째가 화학적 효과(chemical effect)로 안정된 상태의 CO_2 가 고온의 반응 영역에서 열분해 되면서 탄소계열의 화

학종들이 생성되어 이들이 연소 반응에 참여하는 경우이다.

Du⁽⁷⁾는 연료 혹은 산화제측에 CO_2 를 첨가한 연구에서 검댕이 저감에 CO_2 의 열적, 희석적 효과에 화학적 효과가 있음을 보였다. Lee⁽⁹⁾와 Park⁽¹⁰⁾은 첨가된 CO_2 에 의해 C_2 계열로 변형되는 화학종들을 명확히 보였으며 Park⁽¹¹⁾은 첨가된 CO_2 열 해리의 화학적 효과로 인해 직접 생성 원인이 된 C_1 과 C_2 계열의 반응 경로 변형에 대해서 중요하게 다루고 있다. Liu⁽¹³⁾는 연료와 산화제 양측에 첨가되는 CO_2 의 화학적 효과를 비교하는 수치 연구에서 연료측에 CO_2 가 첨가되는 경우는 화학적 효과가 작으나 산화제측에 첨가되면 화학적 효과가 매우 커짐을 보이고 있다. 또한 Kim⁽⁴⁾의 연구에 의하면 첨가제가 화학적 효과로 화염 온도를 변경시키는데 직접적인 간여를 하고 있으며 Park⁽³⁾과 Liu⁽¹³⁾의 연구에서는 NO_x 생성을 억제하는데 있어서 CO_2 의 화학적 효과가 중요한 역할을 하고 있는 등 첨가제로서 CO_2 의 열적, 희석적인 물리적 효과 이외에 화학적인 효과가 매우 중요하게 작용하고 있음을 보여 주고 있다.

본 연구는 수소-산소 대향류 확산 화염에서 연료와 산화제측에 첨가되는 CO_2 가 화학적으로 화염 구조에 어떠한 영향을 미치고 있는가를 알아보기 위하여 상세한 수치 해석을 수행하였다. 이를 위해 CO_2 와 열화학적 성질과 전달 물성치 및 복사열 손실 효과가 같으나 단지 화학 반응에는 관여하지 않는 인위적 가스 X를 같은 희석제로 도입하여 비교, 분석하였다. 또한 탄소 성분이 없는 연료의 화염 대에서 C_1 과 C_2 계열들의 화학종 생성이 첨가제의 열 분해에 의한 화학적 효과를 말해 줄 수 있으므로 탄소 성분이 없는 수소-산소 화염을 선정하여 계산하였다. 특히 본 연구에서는 연료측보다도 산화제측에 CO_2 를 첨가하는 경우가 화학적으로 왜 더 효과적인가에 대해 관심 있게 다루고자 한다.

2. 수치 해법

대향류 비예혼합 화염의 구조는 서로 마주보는 두 노즐에서 한쪽에는 연료가 다른 한쪽에는 산화제가 분출되면 노즐 사이에 정체면(stagnation

plane)이 형성되는데 분출된 연료는 산화제측으로 확산되면서 반응하여 산화제측에 화염이 생성되는 구조로 되어있다. 연료와 산화제가 마주보는 노즐에서 분출되기 때문에 정체선을 따라 생성된 화염은 스트레치된 상태로 존재하게 된다. 이러한 유동 조건으로 대향류 화염은 온도와 농도가 안정적인 장점이 있으며 연소장 해석에 용이한 1차원 구조로 되어있다.

본 연구에서 고려한 일정 거리 간격의 축 대칭 대향류인 수소-산소 확산화염의 형상을 Fig. 1에 나타내었다. 사용한 코드는 Kee 등⁽¹⁷⁾이 개발한 모델을 채택하였으며 질량, 운동량, 화학 종 및 에너지 방정식 등의 지배방정식과 해석 기법은 Lutz 등⁽²⁰⁾이 사용한 방법을 이용하여 계산하였다. 특히 본 연구에서는 복사열 손실 항을 고려하여 계산을 수행하였는데 고려한 복사열 모델은 이전 연구자들의 연구결과에서 볼 수 있는 광학적 박 모델(optical thin model)을 사용하여 계산하였다.^(2-4,8-10) 복사열 손실 항은 저 스트레인율에서는 화염 구조에 매우 중요하게 작용되므로 첨가제로 사용된 CO₂와 같은 높은 복사 흡수 계수 값을 갖는 경우에는 반드시 고려하여 계산하여야만 한다.

본 계산에서 사용된 대향류 버너간의 거리는 3.0cm이고 스트레인율은 Chellian⁽¹⁴⁾이 정의한 다음과 같은 식을 사용하였다.

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

여기서 L은 대향류 버너의 간격을, u와 ρ는 속도와 밀도를 나타내며 F와 O는 각각 연료와 산화제를 의미한다.

첨가제인 CO₂와 X의 양은 연료와 산화제측의 경계 조건에서 질량분율로 계산되었다. 연료측과 산화제측에 첨가되는 CO₂의 열분해에 의한 화학적 효과들을 구분하기 위해 인위적인 가스인 X(이하 X라 함)를 도입하였다.^(4,13) 인위적 첨가제인 X는 앞장에서 설명한대로 같은 첨가제인 CO₂와 열화학적 성질과 전달 특성 및 복사열 손실 효과가 같으나 단지 어떠한 화학 반응에는 관여하지 않는 성질의 물질로 정의된다. 따라서 엄밀하게 말하면 화학적으로 불활성인 물질을 의미하게 된다. 이를 위해 두 개의 수치 해가 필요하

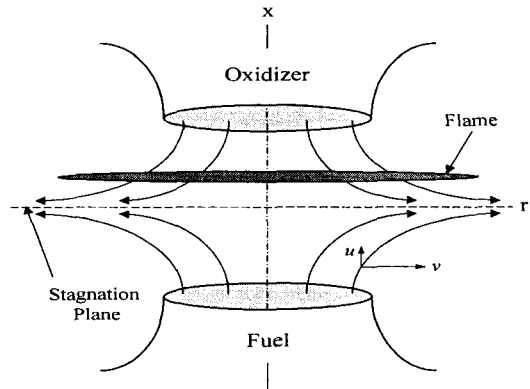


Fig. 1 Schematic of configuration of counterflow diffusion flame

였으며 두 해간의 차이는 주로 CO₂+H → CO+OH 반응에 의한 CO₂의 화학적 효과로 나타나게 된다.

이미 저자들은 이전의 연구^(4,16)에서 몇 개 반응 기구들의 수치 계산을 Atreya⁽¹⁵⁾ 실험값과 비교를 통해 Miller-Bowman 모델이 GRI v-2.11에 비해 실험 값에 잘 추종함을 알았으며 Miller-Bowman 이론이 C₂ 반응이 포함된 경우에도 덜 민감함을 확인하였다. 그런데 본 연구에서는 C₂ 반응을 추가로 고려하는 것이 현재 다루고 있는 H₂-O₂/CO₂와 H₂/CO₂-O₂의 문제에서는 별 의미가 없기 때문에 원래의 Miller-Bowman 모델을 사용하였다. 실제로 본 계산에서는 C₂ 계열의 화학 종들이 무시될 만큼의 작은 결과로 나타났다. 또한 열역학적 물성치와 전달 물성치의 계산은 CHEMKIN-II Package⁽¹⁸⁾와 Transport Package⁽¹⁹⁾를 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 첨가제에 의한 화염 온도 비교

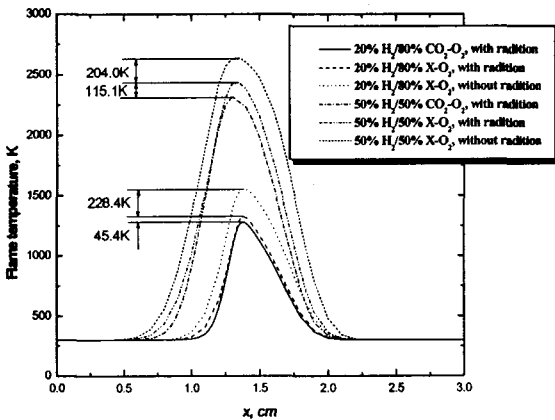
Fig. 2는 스트레인율 24.1s⁻¹에서 연료 혹은 산화제측에 CO₂와 인위적 가스 X가 희석제로 첨가된 경우 반응대의 화염 온도 분포를 보여주고 있다. 첨가된 가스들의 화학적 효과를 규명하기 위해 인위적 가스인 X의 계산에서는 복사열 손실 항을 고려한 경우와 안한 경우 그리고 CO₂가 첨가된 경우에는 복사열 손실 항을 고려한 경우

만을 계산하여 비교하였다. 이 경우 복사열 손실량이 고려되지 않은 인위적 가스의 계산에서는 복사 효과뿐만 아니라 첨가된 가스가 연소 반응에 관여하지 않는 불활성 가스이므로 이 가스에 의한 어떠한 화학적 효과도 배제됨을 의미하게 된다. 따라서 복사열 손실이 고려된 CO_2 와 X 가스간의 차이는 오로지 첨가제의 화학적 효과에 의해서만 차이가 남을 의미하게 된다.

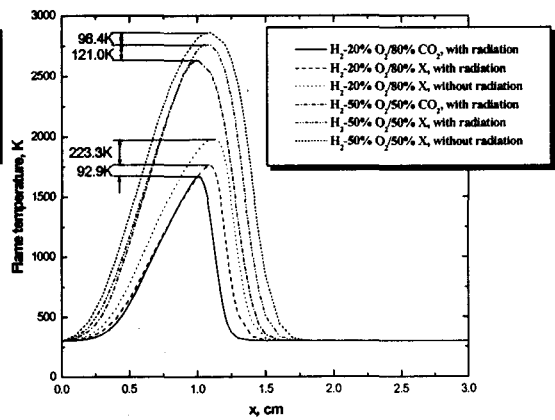
Fig. 2에서 희석제의 첨가량뿐만 아니라 연료 축이던지 산화제축이던지 첨가 방법과 무관하게 복사열을 고려한 경우가 안한 경우보다 화염의 최고 온도가 낮음을 볼 수 있다. 이러한 이유는 복사열 손실이 화염 온도에 영향을 미치는 이전의 연구들에서 알 수 있는데 복사열 손실은 반응대의 부피와 두께에 비례하게 되고 반응대의 두께는 물리적으로 스트레인율의 제곱근에 반비례하는 특성을 갖기 때문에 특히 저 스트레인율에서는 반듯이 고려되어야 할 사항이다.^(8,9,12) 비록 여기서는 제시하지 않았으나 스트레인율이 $24.41s^{-1}$ 에서 $623.9s^{-1}$ 로 증가하면 반응대 두께가 감소하게 되므로 복사 효과가 점점 작아져 화염의 최고 온도 감소량이 줄어드는 결과를 얻을 수 있었다.^(2,3,10)

그리고 인위적 가스 X 보다 CO_2 를 첨가한 모든 경우에서 화염의 최고 온도가 더 낮아짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 복사흡수 계수가 큰 CO_2 가스가 첨가됨에 따라 열적인 물리적 효과에 CO_2 의 열 해리에 의한 화학적 효과가 더해지는

추가적인 효과가 존재함을 의미한다. Park⁽³⁾과 Kim⁽⁴⁾은 배기 가스 재순환(FGR)의 연소 특성 연구에서 첨가된 H_2O 와 CO_2 가 화학적으로 화염 구조에 서로 다르게 거동하고 있음을 보고하고 있다. 즉, H_2O 는 높은 열용량의 열적 효과로 상쇄되지만 열 해리에 의해 화염 강도의 척도인 H , O , OH 등 chain carrier 라디칼들의 생성으로 연소율이 증가되어 화염 온도가 상승하는 효과가 있다는 것이다. 그러나 CO_2 경우에는 열 해리에 의한 분해 과정이 뒤에서 다시 언급되지만 주로 $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$ 의 반응 경로로 이루어지면서 C_1 과 C_2 계열의 화학 종들이 연속적으로 생성된다. 그런데 이러한 C_1 , C_2 계열의 탄화수소물과 H 원자와의 반응율이 $H + O_2 = O + OH$ 와 같은 chain carrier 라디칼들의 반응율보다 현저하게 높기 때문에 이들 라디칼들의 생성을 억제시키는 효과가 있다는 것이다. 이러한 이유 등으로 Fig. 2에서 연료와 산화제축 모두에서 CO_2 경우가 화학적 효과로 인위적인 가스 X 보다 화염의 최고 온도가 낮음을 알 수 있다. 그런데 Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 CO_2 와 X 가스간의 차이는 화염 온도차는 산화제축에 CO_2 가 첨가되는 편이 더 크게 나타나는데 이는 CO_2 를 산화제축에 첨가하는 것이 화학적으로 화염의 온도를 저하시키는 효과가 더 크게 작용하고 있음을 의미하고 있다.



(a) Addition to fuel stream



(b) Addition to oxidizer stream

Fig.2 Comparison of flame temperature in the cases of addition of CO_2 and artificial species X at $a=24.41s^{-1}$

한편, Fig. 2에서 복사열이 고려된 경우든 고려되지 않은 경우든 첨가된 CO₂의 물분율 증가가 예상한 대로 복사 흡수 계수가 큰 물질로 인해 화염 온도가 크게 저하됨을 알 수 있다. 또한 첨가 방법에 상관없이 첨가제인 CO₂와 X간에 차이나는 화염 온도차는 첨가량의 감소(80% → 50%)에 따라 커지게 되는데 이는 첨가량의 감소가 실제 반응에 참가하는 화학종들의 물분율 증가를 의미하게 되어 전반적인 반응율과 화염 온도가 증가하게 되는 것이다.

3.2 특성화 된 스트레인을

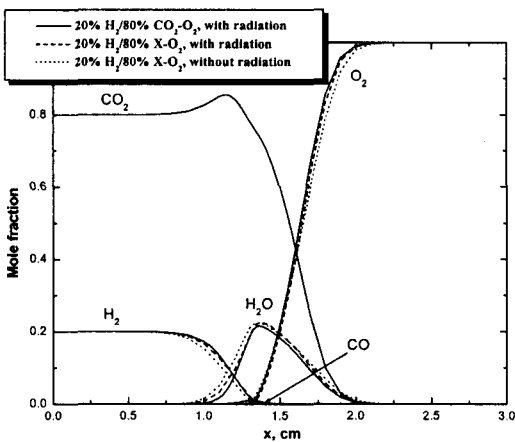
스트레인이 24.41s⁻¹인 Fig. 2에서 CO₂와 X 가스를 같은 양으로 첨가하는데도 산화제측보다 연료측에 첨가하는 경우가 화염의 최대 온도가 낮음을 볼 수 있다. 이는 24.41s⁻¹로 비록 겉보기 스트레인이 서로 같다고는 하지만 반응 영역에서 화염이 실제로 겪게 되는 국부적인 스트레인은 다르게 작용되는 것으로 생각되어 진다. 이미 잘 알려진 바와 같이 스트레인은 화염 면적의 시간 변화율로 정의되는 물리량으로 특성화된 길이와 확산율과 밀접한 관계를 갖게된다. 따라서 이러한 물리량들을 갖고 스트레인을 새롭게 특성화시키면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있게 된다.

$$a \sim D / (\chi_{T_{max}} - \chi_{s,p})^2 \quad (2)$$

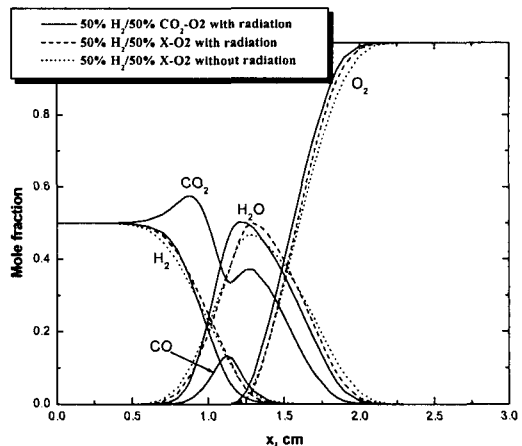
여기서, D 는 연료와 산화제의 확산율(diffusivity), $\chi_{T_{max}}$ 는 화염의 최고 온도면 거리를, $\chi_{s,p}$ 는 대향류의 정체면(stagnation plane) 거리를 가리킨다.

연료와 산화제의 확산율이 서로 같다고 가정하면 새로 특성화된 스트레인은 물리적으로 확산층 두께(diffusion layer thickness)를 의미하는 $|\chi_{T_{max}} - \chi_{s,p}|$ 크기 증가에 따라 감소하는 특성을 보이게 된다. Feese⁽⁶⁾는 이전의 연구에서 NO_x 배출 특성이 공기측 회석 대 연료측 회석과 관련하여 NO_x 배출 지수가 화염 대 체류시간에 대한 선택 효과에 깊은 관련이 있음을 보여 주고 있다.

본 수치 계산에 의하면 CO₂를 연료측에 첨가하였을 때 정체면의 위치는 첨가량이 50%, 80%인 경우 1.392cm, 1.594cm이고 화염의 최고 온도면 거리가 1.3cm, 1.375cm로 두 면간의 거리차 ($|\chi_{T_{max}} - \chi_{s,p}|$)가 각각 0.092cm, 0.219cm로 계산되었다. 또한 CO₂를 산화제측에 첨가하였을 때 이들 거리는 정체면이 0.435cm, 0.439cm 그리고 화염면이 1.0cm, 1.0cm로 계산되어 두 면간의 거리차가 각각 0.565cm, 0.561cm로 나타났다.



(a) For 80% addition



(b) For 50% addition

Fig.3 Profiles of major chemical species in cases addition of CO₂ and artificial species X to fuel at a=24.41s⁻¹

따라서 식 (2)를 통해 알 수 있다시피 연료측에 CO_2 를 첨가하는 경우가 화염이 실제로 겪게되는 국부 스트레인을 이 커짐을 알 수 있다.

이 결과 Fig. 2에서도 알 수 있듯이 CO_2 를 연료측에 첨가하는 경우가 산화제측에 첨가하는 경우보다 화염의 최고 온도가 낮게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 비록 여기서는 표시하질 않았으나 스트레인이 624.0 s^{-1} 에서도 유사한 결과를 얻었는데 CO_2 를 50%, 80% 첨가한 경우 연료측의 $|x_{T_{max}} - x_{s,p}|$ 크기는 0.001cm , 0.0335cm 이고 산화제측 거리는 0.127cm , 0.118cm 로 계산되어 이 경우도 역시 연료측에 첨가하는 경우가 화염이 실제로 겪는 국부적인 스트레인이 큼을 알 수 있었다.

3.3 주요 화학 종 분포 특성

Fig. 3과 4는 스트레인을 24.41s^{-1} 에서 연료 혹은 산화제측에 CO_2 와 X 가스를 첨가하는 경우 반응 영역에서 나타난 주요 화학 종들의 농도 분포도를 보여주고 있다. 먼저 이들 그림에서도 확인할 수 있는 것은 인위적인 가스 X인 경우, 반응대에서 어떠한 C-계열의 화학종이 생성되질 않음을 볼 수 있으며 CO는 CO_2 가 첨가된 경우에서만 생성됨을 볼 수가 있다. 이는 고온의 화염 영역에서 CO_2 만이 화학적으로 열 분해되어 CO로 변형되고 있음을 보여 준다. 연료측에 50% 물분

율로 CO_2 를 첨가한 Fig. 3(b)인 경우 화염대 위치에서 CO_2 농도분포가 상당히 변곡되어 있음을 볼 수 있는데 이는 첨가된 CO_2 가 열해리로 분해되는 것으로 CO_2 첨가가 열적인 물리적 효과 이외에도 화학적 효과로 화염 구조에 영향을 미치고 있음을 보여 주고 있다. 첨가량을 80%로 증가시킨 Fig. 3(a)에서는 반응대의 CO_2 변곡 현상이 사라져 안 나타나고 있으며 이에 따라 열분해로 생성되는 CO양도 상대적으로 매우 작음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 소화할 수 있는 양보다 너무 많은 양의 CO_2 를 첨가하게 되면 CO_2 가 희석제로서 작용을 하게됨으로써 열해리에 의한 화학적 분해작용에 한계치가 존재함을 의미해 주고 있다.

Fig. 4는 동일한 스트레인율에서 이번에는 산화제측에 CO_2 와 X 가스를 첨가한 경우의 농도 분포도를 보여주고 있다. 그런데 이 경우 반응 영역에서 어떠한 CO_2 농도의 변곡 현상들을 볼 수가 없으나 CO_2 분포가 반응대에서 급격히 변하고 열해리에 의해 생성된 CO양이 연료측에 첨가한 경우에 비해서 넓게 많이 분포하고 있음을 볼 수가 있다. 이는 CO_2 를 연료측 보다 산화제측에 첨가하는 편이 화학적 효과가 더욱 중요하고 크게 작용되고 있음을 보여 주는 결과이기도 하다.

이미 Fig. 2에서 CO_2 를 첨가하였을 때 화학적 효과에 의해 저하되는 화염의 온도 정도는 연료

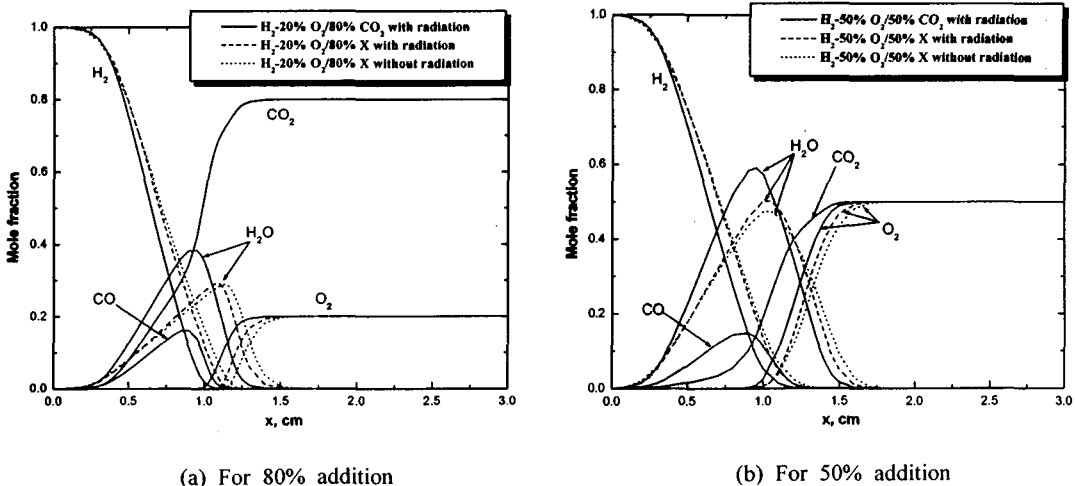


Fig. 4 Profiles of major chemical species in cases addition of CO_2 and artificial species X to oxidizer at $a=24.41\text{s}^{-1}$

측 보다 산화제측에 첨가하는 경우가 큼을 보여 주었다. 이러한 이유는 CO₂를 산화제측에 첨가하는 경우가 연료측에 비해 보다 많은 탄화수소 물질(특히 C₁과 C₂ 계열)이 생성되게 되는데 생성된 탄화수소 물질은 앞서 설명한 바와 같이 연소반응에서 화염 강도에 직접적인 역할을 하는 chain carrier 라디칼들의 연쇄 반응들을 억제하여 반응율과 화염 온도를 떨어뜨리는 역할을 하게 된다. 이러한 결과로 산화제측으로 첨가되는 경우가 최고 화염 온도의 저하 정도가 크게 나타나게 되는 것이다.

3.4 주요 라디칼 생성에 미치는 화학적 효과

Fig. 5는 첨가제인 CO₂와 X 가스의 물분율 변화에 따른 주요 라디칼 생성에 미치는 화학적 효과를 나타내고 있다. 여기서도 두 첨가제 모두 복사열 손실 항을 고려하여 계산한 결과이므로 첨가제간의 차이는 오로지 화학적인 효과만으로 나타남을 알 수 있다. Park은 이전의 연구에서 스트레인율이 증가함에 따라 화염 온도가 감소하는 동안 chain carrier의 라디칼들은 증가를 하게 되는데 이들 라디칼들 중에서 H와 O 라디칼량이 급격히 감소하는 스트레인 값 근처에서 화염이 소멸(extinction)됨을 확인하였다.⁽¹⁰⁾ 이는 이러한 라디칼들이 연소반응에 간여하여 화염을 유지시키는 역할을 하고 있음을 의미한다.

Fig. 2에서 이미 산화제측에 CO₂나 X를 첨가한 경우가 반응 영역에서 화염이 겪는 국부 스트레인율이 연료측에 첨가되는 경우 보다 작게되어 화염의 온도가 높게 나타남을 알았다. Fig. 5에서 이들 라디칼들의 최대 물분율이 산화제측에 첨가제를 섞는 편이 훨씬 높게 생성됨을 보이고 있다. 따라서 이러한 chain carrier 라디칼들의 분포도가 일정한 스트레인율에서 화염의 강도와 전체적인 반응율의 척도가 될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3과 4에서 CO₂나 X를 연료측보다도 산화제측에 첨가하는 편이 보다 많은 CO가 생성됨을 보이고 있어 생성된 탄화수소 물질이 이러한 라디칼들의 생성을 억제하고 있음을 알 수 있다. 그 결과 Fig. 5에서도 나타났듯이 화학적 효과에 의한 라디칼들의 물분율을 저하가 산화제측에 첨가되는 쪽에서 훨씬 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 또한 모든 경우에서 첨가되는 CO₂ 양이 증가함에 따라 이들 라디칼들의 양도 줄어들며

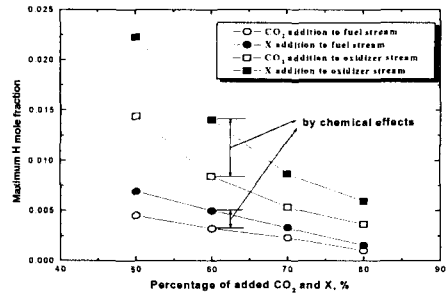


Fig. 5(a) Chemical effects of CO₂ on maximum H mole fraction in cases of additions of CO₂ and artificial species to fuel and oxidizer streams at a=24.41⁻¹

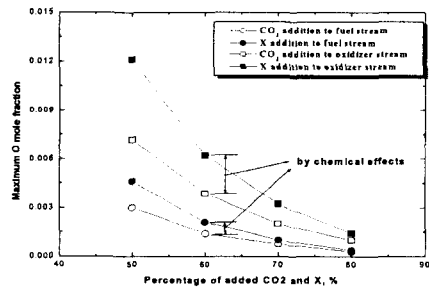


Fig. 5(b) Chemical effects on maximum O mole fraction in cases of additions of CO₂ and artificial species to fuel and oxidizer streams at a=24.41⁻¹

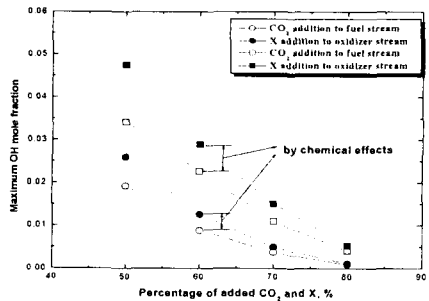


Fig. 5(c) Chemical effects on maximum OH mole fraction in cases of additions of CO₂ and artificial species to fuel and oxidizer streams at a=24.41⁻¹

산된 CO_2 와 X 간의 차이도 작아짐을 알 수 있다.

이는 첨가된 CO_2 의 증가는 실제 반응에 참여하는 화학종들의 감소를 의미하며 열해리에 의한 화학적 효과로 CO_2 양을 소화할 수 있는 한계치가 존재함을 의미하여 너무 많은 양의 CO_2 첨가는 화학적 효과보다는 순수 희석제로서의 역할로 작용됨을 알 수 있다.

3.5 CO 생성 거동에 미치는 반응 변수

이미 앞에서부터 일관되게 설명한 바와 같이 첨가제로서 CO_2 와 X 를 비교할 때 CO_2 만이 열분해에 의한 화학적 효과에 의해 고온의 반응 영역에서 CO 가 생성되는데 Fig. 6은 첨가되는 CO_2 양에 따라 CO 생성 거동 특성을 나타내고 있다. 여기서도 CO_2 를 산화제측에 첨가하는 것이 연료측에 첨가하는 경우보다도 훨씬 많은 양의 CO 가 생성됨을 확인할 수 있었다. 또한 앞서도 살펴본 바와 같이 스트레인을 증가하는 화염 온도의 저하를 의미하기 때문에 연료측과 산화제측 양쪽 모두에서 스트레인이 큰 경우($623.9\ s^{-1}$)가 작은 경우($24.41\ s^{-1}$)보다도 낮은 CO 생성율을 보이고 있음을 알 수 있다.

그런데 연료측인 경우 첨가되는 CO_2 첨가량이 증가됨에 따라 생성되는 CO 양은 단순 감소하는 특성을 보이거나 산화제측에 첨가되는 경우에서는

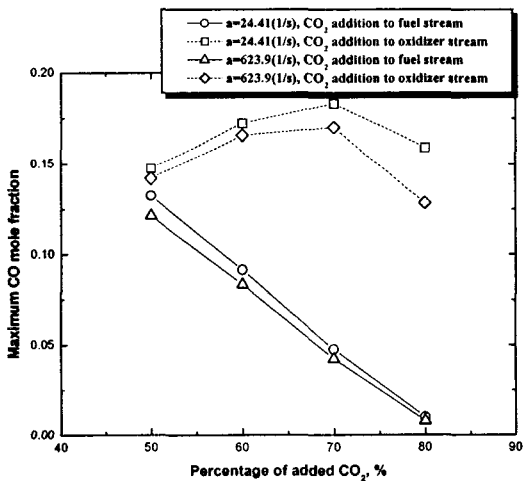


Fig. 6 Addition effects of CO_2 on maximum CO mole fraction to fuel and oxidizer streams

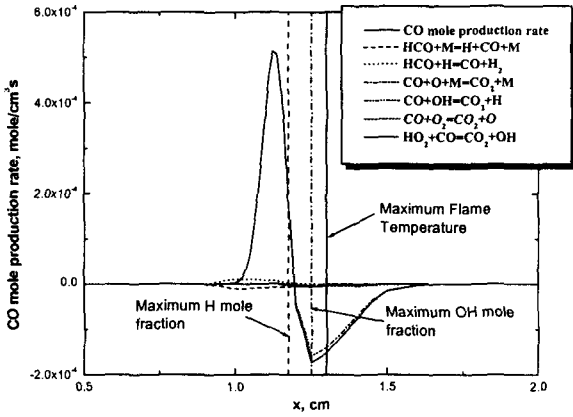
증가하여 최대치를 보이다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상들을 규명하기 위하여 CO 생성율과 생성에 관여되는 중요한 반응 경로들에 대해서 조사하였다.

Fig. 7은 스트레인을 $24.41\ s^{-1}$ 에서 연료측과 산화제측에 CO_2 를 첨가한 경우 생성되는 CO 물분율 변화와 관련된 중요 반응들의 변화를 보여주고 있다. 먼저, $HCO+M=H+CO+M$ 반응과 $HCO+H=O+H_2$ 반응은 서로 상쇄되어 무시되며 $HCO+OH=H_2O+CO$, $CO+O+M=CO_2+M$, $CO+O_2=CO_2+O$ 그리고 $HO_2+CO=CO_2+OH$ 들의 반응들은 CO_2 첨가량이 감소됨에 따라 증가되나 이들 반응들의 기여도 역시 무시할 만큼 미약하다. 따라서 Fig. 7에서 $CO_2+H=CO+OH$ 반응 기구가 CO_2 첨가 시 고온의 반응 대에서 열분해 되는 화학적 효과로 인해 생성된 CO 발생 기구에 가장 중요한 반응 경로임을 알 수 있다.

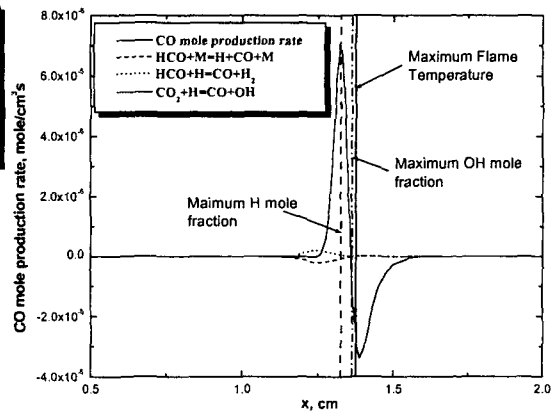
Fig. 7에서 양의 값을 갖는 CO 생성 물분율은 위의 주요 CO 생성 반응식에서 CO 생성을 의미하며 음의 값은 역반응으로 CO_2 생성을 의미하게 된다. 그런데 여기에서 중요한 사실은 주요 CO 생성 기구인 $CO_2+H=CO+OH$ 반응 구조를 잘 살펴보면 화염의 최고온도를 기준으로 산화제측에서는 CO_2 가 생성되고 연료측에서는 CO_2 소모에 의한 CO 가 생성된다는 것이다. 즉, 생성되는 CO 양이 첨가되는 CO_2 의 물분율, H 의 최대 물분율과 생성위치 그리고 화염의 최고온도와 그 위치에 아주 밀접한 관련이 있다는 사실이다.

Table 1 Maximum flame temperature in cases of addition of CO_2 to fuel and oxidizer stream

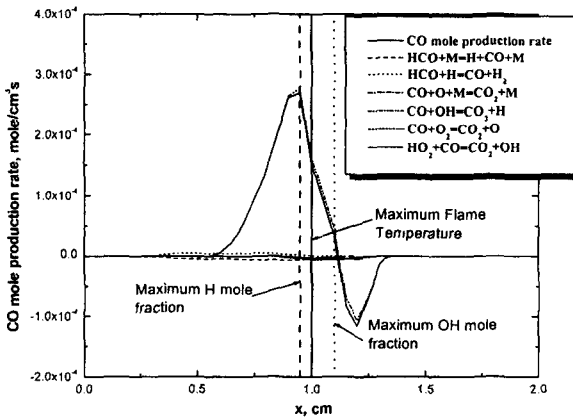
Strain rate (s ⁻¹)	CO_2 첨가량 (%)	연료측 첨가 최고 화염온도 (K)	산화제측 첨가 최고 화염온도 (K)
24.41	50	2318.1	2639.5
	60	1974.5	2438.7
	70	1735.2	2089.1
	80	1341.2	1667.2
623.9	50	2302.0	2446.2
	60	2032.9	2227.4
	70	1717.7	1924.7
	80	1368.9	1575.1



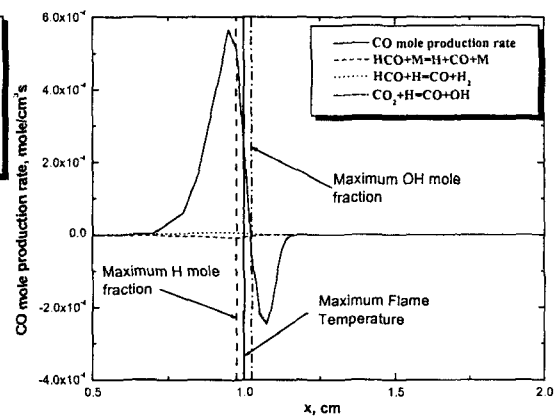
(a) Addition to fuel stream for 50%H₂/50%CO₂ - O₂



(b) Addition to fuel stream for 20%H₂/80%CO₂ - O₂



(c) Addition to oxidizer stream for H₂-50%O₂/50%CO₂



(d) Addition to oxidizer stream for H₂-20%O₂/80%CO₂

Fig. 7 CO mole production rate in case of CO₂ addition at $a=24.41s^{-1}$

먼저, 연료측에 CO₂를 첨가한 Fig. 7(a)와 (b)를 보면 H와 OH의 최대 몰분율들의 위치가 최고 화염온도를 기준으로 연료측에 위치하고 있음을 볼 수 있다. 또한 같은 조건의 산화제측에 비해 최대 H 몰분율과 화염 온도간의 거리가 조금 멀고 Table I에서 나타난 바와 같이 화염의 온도도 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이는 첨가된 CO₂가 열분해 되어 CO로 변형되는 CO₂ 열분해 반응기구와 연관지어서 생각하면 연료측에 첨가하는 것이 상대적으로 약한 화염 강도로 인해 열분해 양도 적고 Fig. 7(a)(b)에서 나타난 바와 같이 화염의 최고 온도 위치와 H의 최대 몰분율 생성

위치간의 거리도 상대적으로 크기 때문에 Fig. 6에서 보인 바와 같이 CO 생성율이 산화제측에 비해 훨씬 작게 나타났음을 알 수 있다.

그런데 첨가량이 80%인 Fig. 7(b)의 경우에는 비록 화염의 최고 온도 위치와 H 몰분율간의 거리가 작으나 최고 온도가 1341.2K로 화염의 강도가 약해 충분한 열해리 반응을 유도하질 못하여 CO 생성율이 낮게 나타난 것으로 분석되었다. 이렇게 하여 Fig. 6에서도 연료측에서 첨가되는 CO₂ 양이 증가함에 따라 CO 생성율이 점차 감소되는 것으로 파악되었다.

한편, Fig. 7(c)와 (d)는 CO₂가 산화제측에 첨가

되는 경우로 반응대에서 생성되는 OH 분자들이 최고 화염 온도를 기준으로 산화제측에 위치하고 H는 연료측에서 생성되는 것으로 나타났다. 산화제측에 CO₂가 첨가되는 경우가 Table 1.에 나타난 바와 같이 연료측보다도 화염 온도가 높으며 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 화염의 최고 온도 위치와 최대 H 분자를 위치간의 거리가 작음을 알 수 있다.

이처럼 산화제측에 CO₂를 첨가하는 경우에 최고 화염 온도와 H 분자를 생성 위치가 좁아진 것은 강한 화염 강도가 최대 H 분자를 위치 바로 가까이에서 첨가된 CO₂의 열해리를 증가시키는 것을 의미하게 된다. 이러한 결과는 Fig. 6에서 CO₂를 산화제측에 첨가하는 경우가 상대적으로 높은 CO 생성율을 보이는 이유가 되며 이러한 형태의 화염 구조로 충분하게 열해리가 되어 CO₂ 첨가가 더욱 잘 진행되는 것으로 보인다. 따라서 Fig. 6에서 산화제측에 첨가되는 CO₂ 양이 증가되면서 CO 분자들이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 이 경우도 너무 많은 양의 첨가는 소화될 못하고 희석제 역할이 되므로 이에 따른 낮은 화염 강도로 인해 Fig. 6에서도 살펴본 바와 같이 CO₂ 첨가량이 70%에서 CO 생성이 최대가 되다가 다시 감소되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

연료와 산화제측에 CO₂ 첨가가 화염 구조에 미치는 영향을 수소-산소의 대향류 확산 화염 대상으로 한 상세한 수치 해석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CO₂와 인위가스 X를 복사열 손실 항을 고려한 계산을 통해 CO₂ 첨가가 열적 효과 외에 열해리의 화학적 효과로 화염의 온도가 더욱 낮아짐을 알았다. 또한 CO₂와 X 가스를 같은 양으로 첨가하는데도 연료측에 첨가하는 경우가 화염의 최고 온도가 낮았으며 화염온도의 저하 효과는 CO₂를 산화제측에 첨가하는 경우가 더 크게 나타남을 알았다. 이러한 현상은 화염의 최고 온도 위치와 정제면 간의 거리로 정의되는 확산층 두께와 확산을 비로 새로 특성화된 스트레인을 계산으로 확인할 수 있었다.

(2) CO₂와 X 가스를 산화제측에 첨가한 경우가

화염의 최고 온도가 높았으며, H, O, OH 같은 라디칼들의 최대 분자들 또한 매우 크게 나타났다. 그러나 화학적 효과에 의한 이들 라디칼들의 분자를 감소도 CO₂를 산화제측에서 첨가한 경우에서 크게 나타났는데 이는 첨가된 CO₂의 열해리로 생성된 탄화수소 물질이 이러한 chain carrier 라디칼들의 생성을 억제하고 있기 때문으로 분석되었다.

(3) 화염영역에서 주로 CO₂+H=CO+OH의 반응기구로 생성되는 CO 분자들은 CO₂를 산화제측에 첨가한 경우 첨가량에 따라 처음에는 증가하여 최대치가 되었다가 감소하는 경향을 보이는 반면 연료측에서는 단순 감소하는 경향을 보였다. 이러한 CO 거동 특성에 미치는 중요한 변수로는 CO₂ 첨가량, 최대 H 분자와 생성 위치 그리고 화염의 최고 온도와 그 위치가 직접적인 관련이 있는 것으로 파악되었다.

후 기

이 논문은 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연구 지원비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) Li, S.C., Williams, F. A., 1999, "NO_x Formation in Two-stage Methane-air Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 118, p. 399.
- (2) Park, J., Lee, K. H. and Kim, K. S., 2002b, "Diluent Effect of Air Stream on NO Emission Characteristic in H₂/Ar Counterflow Diffusion Flame," *International Journal of Energy Research*, Vol. 26, p. 455.
- (3) Park, J., Kim, S. G., Lee, K. M. and Kim, T. K., 2002c, "Chemical Effect of Diluents on Flame Structure and NO Emission Characteristic in Methane-air Counterflow Diffusion Flame," *International Journal of Energy Research*, Vol. 26, p. 1141.
- (4) Kim, S. G., Park, J. and Keel, S. I., 2002, "Thermal and Chemical Contributions of Added H₂O and CO₂ to Major Flame Structures and NO

- Emission Characteristics in H_2/N_2 Laminar Diffusion Flame," *International Journal of Energy Research*, Vol. 26, p. 1073.
- (5) Rortveit, G. J., Hustad, J. E. and Li, S. C., Williams, F. A., 2002, "Effects of Diluents on NO_x Formation in Hydrogen Counterflow Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 130, p. 48.
- (6) Feese, J. J., Turns, S. R., 1998, "Nitric Oxide Emissions From Laminar Diffusion Flames: Effects of Air-side versus Fuel-side Diluents Addition," *Combustion and Flame*, Vol. 113, p. 66.
- (7) Du, D. X., Axelbaum, R. J. and Law, C. K., 1990, "The Influence of Carbon Dioxide and Oxygen as Additives on Soot Formation in Diffusion Flames," *Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p. 1501.
- (8) Ju, Y., Guo, H., Maruta, K. and Liu, F., 1997, "On The Extinction Limit and Flammability Limit of Non-adiabatic Stretched Methane-Air Premixed Flames," *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 342, p. 315.
- (9) Lee, C. E., Lee, S. R., Han, J. W. and Park, J., 2001, "Numerical Study on Effect of CO₂ Addition in Flame Structure and NO_x Formation of CH₄-air Counterflow Diffusion Flames," *International Journal of Energy Research*, Vol. 25, p. 343.
- (10) Park, J., Lee, K. M. and Lee, E. J., 2001, "Effects of Ambient Pressure on Flame Structure of CO/H₂/N₂ Counterflow Diffusion Flame," *International Journal of Energy Research*, Vol. 25, p. 187.
- (11) Park, J., Lee, K. M. and Lee, E. J., 2001, "Effects of CO₂ Addition on Flame Structure in Counterflow Diffusion Flame of H₂/CO₂/N₂ Fuel," *International Journal of Energy Research*, Vol. 25, p. 469.
- (12) Park, J., Lee, K. H. and Lee, K. M., 2002a, "NO Emission Characteristics in Counterflow Diffusion Flame of Blended Fuel of H₂/CO₂/Ar," *International Journal of Energy Research*, Vol. 26, p. 229.
- (13) Liu, F., Guo, H., Smallwood, G. J. and Gülder, Ö., 2001, "The Chemical Effects of Carbon Dioxide as an Additive in an Ethylene Diffusion Flame: Implications for Soot and NO_x Formation," *Combustion and Flame*, Vol. 125, p. 778.
- (14) Chellian, H. K., Law, C. K., Ueda, T. and Smooke, M. D., Williams, F. A., 1990, "An Experimental and Theoretical Investigation of the Dilution, Pressure and Flow-field Effects on the Extinction Condition of Methane-air-nitrogen Diffusion Flames," *Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p. 503.
- (15) Atreya, M., Zhang, C., Kim, H. K., Shamim, T. and Suh, J., 1996, "The Effect of Changes in the Flame Structure on the Formation and Destruction of Soot and NO_x in Radiating Diffusion Flames," *Proceedings of the 26th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p. 2181.
- (16) Williams, B. A., Pasternack, L., 1997, "The Effect of Nitric Oxide on Premixed Flames of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, and C₂H₂," *Combustion and Flame*, Vol. 111, p. 87.
- (17) Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H. and Dixon-Lewis, G., 1988, "A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-air Flame," *Proceedings of the 22nd Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, p. 1479.
- (18) Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., 1989, "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics," *Sandia Report, SAND89-8009B*.
- (19) Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A., 1994, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-phase Multicomponent Transport," *Sandia Report, SAND86-8246*.
- (20) Lutz, A. E., Kee, R. J., Grcar, J. F. and Rupley, F. M., 1997, "A Fortran Program for Computing Opposed-flow Diffusion Flames," *Sandia Report, SAND96-8243*.