

< 논문 >

## 산소부화화염내 CO<sub>2</sub>의 열 및 화학적 효과에 대한 연구

한지웅<sup>†</sup> · 금성민\* · 이창언\*\*

(2004년 12월 27일 접수, 2005년 3월 18일 심사완료)

### Investigation on Thermal and Chemical Effects of CO<sub>2</sub> in Oxygen Enriched Flame

Ji-Woong Han, Sung-Min Kum and Chang-Eon Lee

**Key Words :** 열적 효과(Thermal Effect), 화학적 효과(Chemical Effect), Quantitative Reaction Path Diagram(반응경로도), Oxygen Enriched Flame(산소부화화염), CO<sub>2</sub>(이산화탄소)

#### Abstract

An analysis of the effects of CO<sub>2</sub> on fundamental combustion characteristics was performed in Oxygen enriched condition by comparing the laminar burning velocities, flame structures, fuel oxidation paths. Fictitious CO<sub>2</sub> was introduced to discriminate the chemical reaction effects of CO<sub>2</sub> from the thermal effects. PREMIX code was utilized to evaluate the laminar burning velocities. OPPDIF code was utilized to investigate the flame structure and fuel oxidation path variation. The contributions of thermal effects on laminar burning velocities are dominant at lowly oxygen-enriched condition but those of chemical reaction effects become dominant at highly oxygen-enriched condition. Chemical reaction effects caused the additional flame temperature decrease besides thermal effects and oxygen-leakage increase in non-premixed flame. Specific fuel oxidation path and CO production path is enhanced in spite of overall decrement of fuel consumption rate by chemical reaction effects of CO<sub>2</sub>.

#### 기호설명

$\Omega$	:	산소부화율
Da No.	:	Damköhler 수
$\sigma$	:	Stefan-Boltzmann 수
$T$	:	국부 온도
$T_{\infty}$	:	주위 온도
$K_p$	:	플랭크 평균 흡수계수
$P_k$	:	화학종 $k$ 의 분압
$K_k$	:	화학종 $k$ 의 흡수계수
$A_{kj}$	:	다항식 계수

#### 1. 서론

고효율 연소기술중 하나로 최근 활발히 연구되고 있는 산소부화연소<sup>(1-4)</sup>의 경우 산화제내의 O<sub>2</sub> 함유량의 증가와 함께 최고화염온도가 매우 급격히 상승한다. 이때 산화제 내에 포함된 N<sub>2</sub>의 일부가 고온의 화염대에서 산소와 반응하면서 NO<sub>x</sub> 발생량도 급격히 증가한다. 이러한 문제점으로 인하여 산화제 내의 N<sub>2</sub>를 CO<sub>2</sub>로 대체시키는 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 연소법에 대한 연구가 산소부화연소법에 대한 연구와 더불어 최근 활발히 진행되고 있다.

Ruan 등<sup>(5)</sup>은 다양한 복사모델을 이용하여 복사 효과 및 압력이 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염에 미치는 영향을 살펴보았으며 阮 등<sup>(6)</sup>도 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 예혼합화염의 기초특성에 관한 연구를 수행한 바 있다. 그러나 CO<sub>2</sub>가 포함된 기존연구의 대부분은 CO<sub>2</sub>를 불활성가스로 가정하여 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 열용량차이로 인

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 한국원자력연구소 방사성폐기물처분연구부

E-mail : jwhan@kaeri.re.kr

TEL : (042)868-4853 FAX : (042)868-2035

\* 회원, 한라대학교 기계자동차공학부

\*\* 회원, 인하대학교 기계항공공학부

한 화염특성변화에 대해 수행되었다. 최근 Lee<sup>(7)</sup> 및 Ju 등<sup>(8)</sup>은 CO<sub>2</sub>가 첨가된 CH<sub>4</sub>/Air 화염을 대상으로 고온의 화염대 내에서 CO<sub>2</sub>의 일부가 해리되면서 CO<sub>2</sub>의 열적 효과 이외에도 CO<sub>2</sub>가 화학반응에 직접 참여하여 화학반응에 직접적인 영향을 준다고 보고하였다. 또한 Park 등<sup>(9,10)</sup>과 Kim 등<sup>(11)</sup>도 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O 등의 다양한 희석제가 첨가된 H<sub>2</sub>/Air 대향류 비예혼합화염을 대상으로 희석제의 열 및 화학반응효과에 의한 화염구조 및 NO 생성특성변화에 대해 보고하였다. 산화제에 포함된 모든 N<sub>2</sub>를 CO<sub>2</sub>로 대체하여 연소하는 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염의 경우에는 고온화염에 첨가된 다량의 CO<sub>2</sub>로 인하여 CO<sub>2</sub>의 화학반응효과도 급증할 것으로 사료된다. 또한 이러한 화학반응효과가 연소속도, 오염물질 생성특성, 화염안정성 등의 기초연소특성에 미치는 영향도 상당할 것으로 사료된다. 그렇지만, 기존 연구의 대부분은 CH<sub>4</sub>/Air 혹은 H<sub>2</sub>/Air 화염을 대상으로 수행되었으며, 고온의 순산소화염에 CO<sub>2</sub>가 첨가된 경우의 연소특성에 대한 기초연구는 아직까지 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 CO<sub>2</sub>가 첨가된 산소부화 예혼합화염 및 비예혼합화염을 대상으로 CO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 연소속도, 화염구조 및 연료산화경로 변화를 각각 열 및 화학반응효과로 구분하여 논의하고자 한다.

## 2. 지배방정식 및 계산방법

### 2.1 지배방정식

본 연구에서 연소속도계산은 자유전과화염을 대상으로, 화염구조 및 반응경로 계산은 노즐간의 거리가 2cm인 대향류 확산 화염을 대상으로 수행하였으며, 이때 연료 및 산화제의 유속은 동일하게 하였다. 이와 관련된 계산에 사용된 지배방정식에 대한 상세는 참고문헌<sup>(12)</sup>을 참조하기 바란다. 복사열손실에 대한 계산은 열손실에 주로 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>(8)</sup>

$$\dot{q}_r = -4\sigma K_p (T^4 - T_\infty^4) \quad (1)$$

$$K_p = P_{CO_2} K_{CO_2} + P_{H_2O} K_{H_2O} + P_{CO} K_{CO} + P_{CH_4} K_{CH_4} \quad (2)$$

여기서  $\sigma$ 는 스테판-볼츠만 (Stefan-Boltzmann) 상수,  $T$ 와  $T_\infty$ 는 각각 국부 온도와 주위 온도를 나타내며,  $K_p$ 는 혼합가스의 플랑크 평균 흡수계수(이하 흡수계수)를 나타낸다. 또한  $P_k$ 와  $K_k$ 는 화학종  $k$ 의 분압과 각 가스의 흡수계수를 나타내며, 흡수계수는 다음의 근사식으로 계산하였다.

$$K_k = \sum_{j=0}^5 A_{kj} T^j \quad (3)$$

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

여기서  $A_{kj}$ 는 온도에 따른 각 화학종의 다항식 계수로써 Ju<sup>(8)</sup>에 의해 사용된 값을 이용하였다.

### 2.2 계산 방법

본 연구에서는 PREMIX Code<sup>(12)</sup> 및 OPPDIF Code<sup>(13)</sup>를 부분 수정하여 각각 예혼합화염 및 비예혼합 화염에 대한 계산을 수행하였으며, 열역학 및 전달 물성치는 각각 Chemkin-II<sup>(14)</sup>와 Transport Package<sup>(15)</sup>를 이용하였다. 반응기구조는 최근 산소부화화염을 정확하게 예측할 수 있도록 수정, 보완된 수정 GRI 3.0 반응기구조<sup>(16)</sup>를 이용하였다. 또한 산소부화율은 다음과 같이 산화제중 포함된 산소와 희석제의 몰분율을 기준으로 정의<sup>(4)</sup>하였다.

$$\Omega = \frac{X_{O_2}}{X_{O_2} + X_D} \quad (4)$$

N<sub>2</sub>를 CO<sub>2</sub>로 대체할 경우 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 비열 등과 같은 열역학적 물성치의 차이로 인하여 화염최고온도가 감소하며, 이로 인하여 화염특성에도 차이가 발생한다. 또한 CO<sub>2</sub>의 경우 제 3체 및 열해리 등에 의하여 화학반응에도 참여하여 화염특성에 영향을 주게 된다. 본 연구에서는 전술한 두 효과를 구분하기 위하여 열역학, 전달 물성치 및 복사열손실 계수가 CO<sub>2</sub>와 동일하며 반응에는 전혀 참여하지 않는, 가상의 불활성 이산화탄소인 FCO<sub>2</sub>(Fictitious CO<sub>2</sub>)<sup>(7)</sup>를 도입하여 계산을 수행하였다.

## 3. 계산결과 및 검토

Fig. 1은 CO<sub>2</sub> 첨가가 산소부화 예혼합화염의 최고온도에 미치는 영향을 비교, 도시한 것으로 실선은 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염, 일점쇄선은 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염,

점선은 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염을 각각 나타낸다. 그림 중심선과 일점쇄선의 차이는 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 상이한 열역학 및 전달 물성치로부터 기인한 효과(이하 열적 효과, Thermal effect)이며, 일점쇄선과 점선의 차이는 CO<sub>2</sub>가 열해리 등으로 인해 직접 반응에 참여함으로써 발생하는 효과(이하 화학반응 효과, Chemical effect)를 의미한다. 산소부화율이 낮은 조건에서 N<sub>2</sub>를 CO<sub>2</sub>로 대체할 경우 상대적으로 낮은 화염온도로 인하여 화학반응 효과는 크게 활성화 되지 못하며 다량의 희석제에 의한 열적 효과로 인하여 화염온도가 저감됨을 알 수 있다. 그러나, 산소부화율이 증가함에 따라 희석제 양이 감소하여 희석제의 열역학 물성치 차이에 의한 효과,

즉 열적 효과에 의한 화염온도 감소폭도 줄어든다. 화학반응 효과의 경우  $\Omega=0.60$  정도까지는 화염온도의 급격한 상승으로 인한 CO<sub>2</sub> 열해리 활성화 등으로 인하여 화염온도 저감량이 증가한다. 그러나, 그 이상의 산소부화율부터는 CO<sub>2</sub> 양의 감소로 인하여 이들 화학반응효과에 의한 온도 저감량도 서서히 감소 하는 것으로 사료된다.

Fig. 2는 CO<sub>2</sub>의 열적 효과 및 화학반응 효과가 연소속도에 미치는 영향을 비교하기 위하여 (a)에 각 화염에서의 연소속도, (b)에 각 효과에 의한 연소속도 차이와 그 기여도를 각각 도시한 것이다.

우선 (a)의 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염의 경우 산소부화율 증가에 대한 연소속도 증가율이 산소부화율 전범위에서 거의 일정하다. CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염은 저부화율 영역에서는 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염과 마찬가지로 연소속도 증가율이 거의 일정하지만, 고부화율로 갈수록 연소속도 증가율이 낮아진다. 그러나, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염의 경우 저부화율 영역에서는 연소속도 증가율이 매우 낮지만, 고부화율 영역에서는 연소속도 증가율이 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 큰 것을 알 수 있다.

(b)에는 이러한 각 화염의 특징을 기초로 열적 효과 및 화학반응 효과에 의한 연소속도 저감량 및 기여도를 도시하였다. 우선 CO<sub>2</sub>의 열적 효과에 의한 연소속도 저감량은  $\Omega=0.40$ 까지 다소 증가한 후 그 이상의 산소부화율에서는 CO<sub>2</sub>량의 저감과 더불어 감소한다. CO<sub>2</sub>의 화학반응 효과에 의한 저감량은 저부화율에서는 낮은 화염온도로 인하여 CO<sub>2</sub>가 활성화 되지 못하여 매우 낮다.

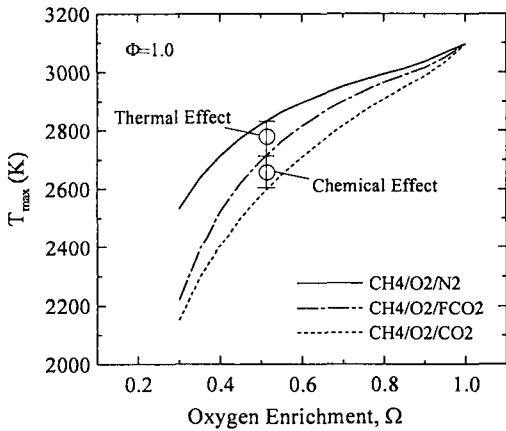
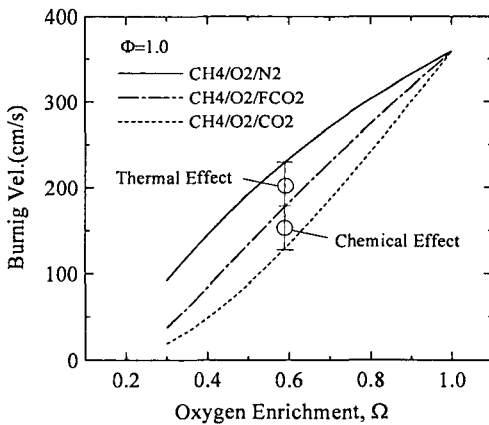
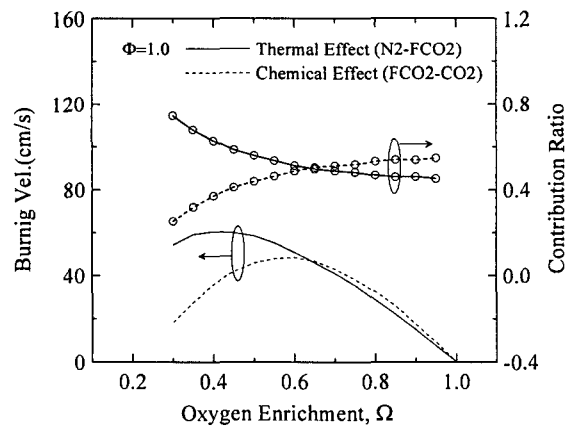


Fig. 1 Thermal and chemical effect of CO<sub>2</sub> on maximum flame temperature



(a) Laminar burning velocity



(b) Laminar burning velocities' differences and contribution ratio

Fig. 2 Thermal and chemical effect of CO<sub>2</sub> on laminar burning velocity and its contribution ratio

그렇지만, 산소부화율의 증가에 따라 연소속도 저감량은 급격히 증가하며,  $\Omega = 0.65$  이상의 영역에서는 열적효과에 의한 저감량을 추월하는 것을 알 수 있다.

이러한 연소속도 차이를 전체 연소속도에 대한 비율로 도시한 기여도를 보면 저부화율에서는 연소속도 저감에 대한 열적 효과의 기여도가 지배적이다. 그렇지만, 산소부화율이 증가할수록 열적 효과는 단순 감소, 화학 반응효과는 단순 증가하여 고부화율에서는 그 기여도가 역전되는 것을 알 수 있다. 즉,  $CH_4/O_2/CO_2$  화염의 경우 산소부화율 전범위에서  $CO_2$ 의 화학반응 효과를 무시할 수 없으며, 특히 고부화율영역에서는 화학반응 효과의 기여도가 더 지배적임을 알 수 있다.

이러한 열적 효과 및 화학반응효과가 연소속도

에 미치는 영향을 보다 상세히 조사하기 위하여 연소속도에 대한 민감도 계산결과를 바탕으로 Fig. 3 에  $CH_4/O_2/N_2$  화염과  $CH_4/O_2/FCO_2$  화염, 그리고 Fig. 4 에  $CH_4/O_2/FCO_2$  화염 및  $CH_4/O_2/CO_2$  화염을 대상으로 연소속도 변화에 지배적이면서도 민감도 차이가 큰 반응들을 선별하여 각각 비교, 도시하였다. 그림 중 각 반응의 민감도는 연소속도에 가장 지배적으로 작용하는 (R38) $O_2+H \leftrightarrow O+OH$ 의 민감도를 1로 환산한 값을 기준으로 도시하였으며 (R38)의 민감도는 생략하였다.

우선  $\Omega = 0.30$ 의 화염에서  $CO_2$ 와  $N_2$ 의 열역학 물성치 차이에 의한 연소속도 변화를 살펴보면, 비열이 큰  $FCO_2$ 가 첨가됨에 따라 연소속도에 지배적인 역할을 하는 주요 반응들(R97, R99, R166, R284)의 기여도가 감소하고 있으며 연소속도 감소

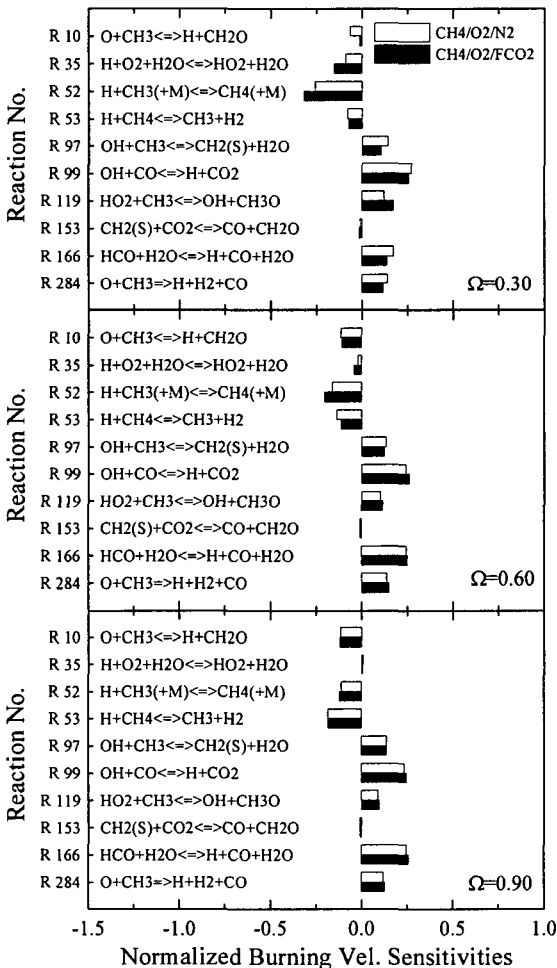


Fig. 3 Details of thermal effects of  $CO_2$  on elementary reactions

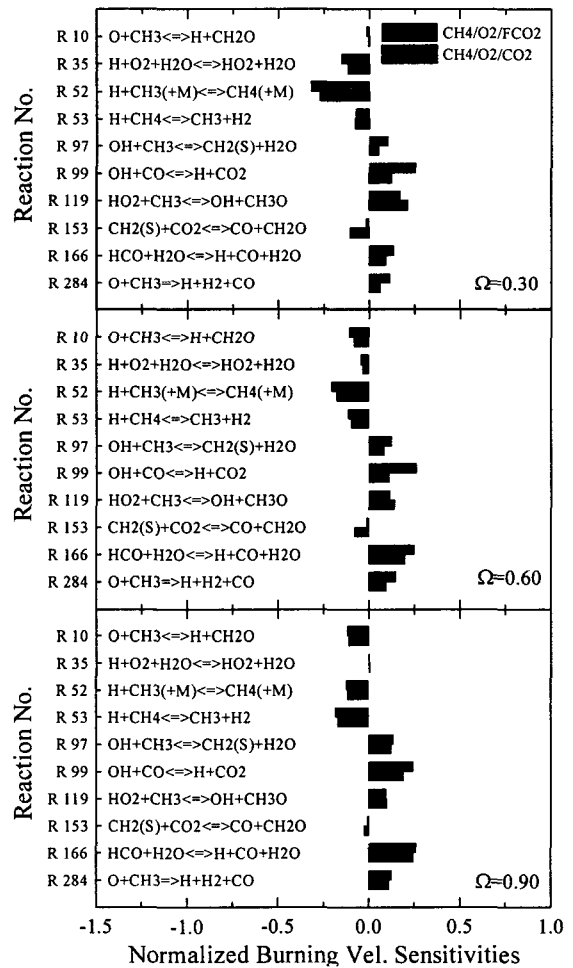


Fig. 4 Details of chemical effects of  $CO_2$  on elementary reactions

에 지배적인 역할을 하는 반응들(R35, R52)의 기여도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 (R35), (R52) 및 (R119)의 민감도가 크게 변화하고 있는 것으로부터 열적 효과가 이러한 반응들을 통하여 연소속도에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 산소부화율이 증가하여도 비슷하게 유지되지만, 각 소반응별 차이는 감소하여 결과적으로 산소부화율이 증가할수록 열적 효과에 의한 연소속도 저감효과도 감소하게 된다.

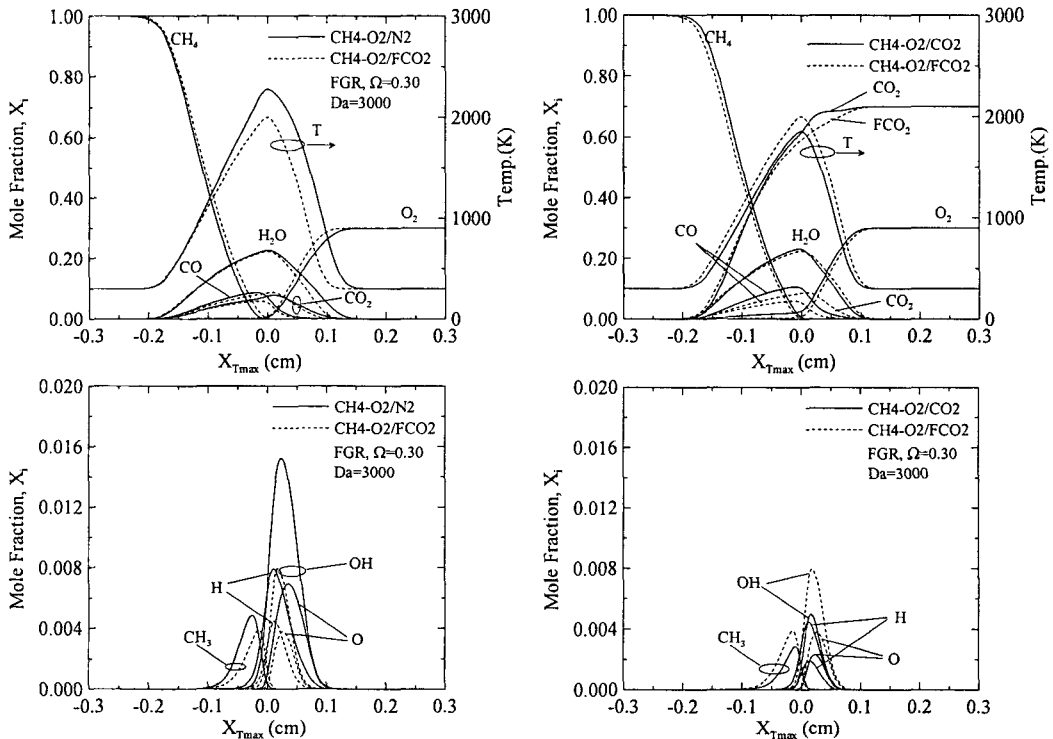
또한 Fig. 4 에 도시한 화학반응 효과가 연소속도에 미치는 영향을 보면 CO<sub>2</sub>로부터 해리된 CO와 직접적인 연관이 있는 소반응들(R99, R153, R166, R284)의 민감도가 급격히 변화하고 있음을 알 수 있다. 그리고 CO<sub>2</sub>의 화학반응 효과에 의해 연료산화과정과 연관된 소반응들(R52, R97, R119)의 민감도도 변화되는 것으로부터 CO<sub>2</sub>가 화학 반응에 직접 참여함으로써 연료의 산화과정에도 다소간의 영향을 주는 것을 짐작할 수 있다. 이러한 화학반응효과는 산소부화율이 증가하면 열적 효과와 마찬가지로 감소하지만, CO<sub>2</sub>가 반응에 직접 관여하는 (R99) 및 (R153)에 의해 고부화 화염에서도 CO<sub>2</sub> 첨가에 의한 화학반응효과가 유효하게 나타

나는 것으로 사료된다.

전술한 바와 같이 산소부화염의 경우 화염온도와 함께 연소속도가 급격히 증가하기 때문에 안전성이 중요시 되는 대부분의 실용 연소기에서는 비예혼합화염의 형태로 적용된다. Han 등<sup>(2)</sup>은 이러한 산소부화조건에 비예혼합화염의 객관적인 비교를 위해서는 Da. No. 도입의 필요성을 지적하였다. 따라서 이후의 그림은 동일한 Da. No.의 산소부화 비예혼합화염을 대상으로 CO<sub>2</sub>의 열적 효과 및 화학반응 효과를 비교한 것이다.

Fig. 5 은 CO<sub>2</sub>의 열적효과 및 화학반응 효과가 비예혼합 화염구조에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 (a)에 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염과 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염, (b)에 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염과 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염의 구조를 각각 비교, 도시한 것이다. 그림 중 x 축은 모두 화염 최고온도점으로부터의 상대거리를 의미하며, Ω=0.30인 비예혼합 화염을 대상으로 하였다.

Fig. 5 (a)에서 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 열역학적 물성치 차이에 의하여 최고화염온도는 280K 정도 낮아지며, 이러한 화염온도의 저하로 인하여 고온의 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염에서 CO<sub>2</sub> 최고농도와 비슷한 정도였던 CO 최고농도가 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염에서는 CO<sub>2</sub>에



(a) CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> vs CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> (Thermodynamic effect)      (b) CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> vs CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> (Chemical effect)

Fig. 5 Thermodynamic and chemical effects of CO<sub>2</sub> on flame structure

비해 상대적으로 낮아지며, 기타 미소화합물 OH, O, H의 경우 40%~50%정도, CH<sub>3</sub>는 20%정도 낮아진다. 또한 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염의 산화제중 O<sub>2</sub>의 농도구배가 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 급격해지는데, 이것은 산화제중 포함된 희석제와 O<sub>2</sub>의 물성치 차이로 인한 차등 확산의 결과라고 사료된다. 즉, CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염의 경우 N<sub>2</sub>와 상대적으로 무거운 O<sub>2</sub> 간의 화염대로 확산되는 속도의 차이가 발생하게 되어 결과적으로 화염대로 확산되는 속도는 N<sub>2</sub>가 빠르다. 그러나 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염의 경우 O<sub>2</sub>가 상대적으로 무거운 FCO<sub>2</sub>보다 확산속도가 빠르기 때문에 화염대로 유입되는 O<sub>2</sub>의 확산에 의한 전달량이 증가되어 O<sub>2</sub>의 농도구배가 커지며, 이로 인하여 H<sub>2</sub>O의 산화제측 농도구배도 다소 차이가 나타난다고 사료된다.

Fig. 5 (b)의 경우 CO<sub>2</sub>의 화학반응 효과에 의한 화염온도 저감은 열적 효과에 의한 저감량의 1/2 정도인 140K 정도이다. 또한 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염의 경우 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염에 비해 CH<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub>가 반응에 참여하기 시작하는 영역이 다소 좁아지면서, 반응대를 지나친 O<sub>2</sub>가 연료측으로 깊이 침투하는

O<sub>2</sub> 누출현상도 증가한다. 이것은 CO<sub>2</sub>의 열적 효과에 의해 낮아진 화염온도가 화학반응 효과에 의해 추가적으로 감소되면서 화학반응 시간의 증가를 초래하여 O<sub>2</sub>가 충분히 반응하지 못한 것에 기인한다. CO의 최고 농도는 CO<sub>2</sub>가 반응에 참여하면서 1.8 배 정도 증가하는데 이것은 산화제에 포함된 CO<sub>2</sub> 및 연소반응으로 생성된 CO<sub>2</sub>의 일부가 반응대 내에서 CO 및 O로 해리되기 때문이다.

급격한 CO 농도의 증가는 대표적인 연쇄개시반응인 (R38)O<sub>2</sub>+H→O+OH을 방해하여 관련된 미소화합물 농도도 저감시킨다. 이러한 저감량을 열적 효과와 비교하면, OH, O 저감량은 1/2 정도이지만, CH<sub>3</sub> 및 H의 경우 저감량의 변화가 미소한 것을 알 수 있다. 이로부터 CO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 CO<sub>2</sub>의 열적 효과 뿐만 아니라 화학반응 효과에 의해서도 화염구조 및 연료산화과정이 다소간 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 CO<sub>2</sub>의 열적 효과 및 화학반응 효과가 연료산화과정에 미치는 영향을 파악하기 위하여 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염, CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 화염 및 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염의 연료산화반응경로를 비교, 도시한 것이다.

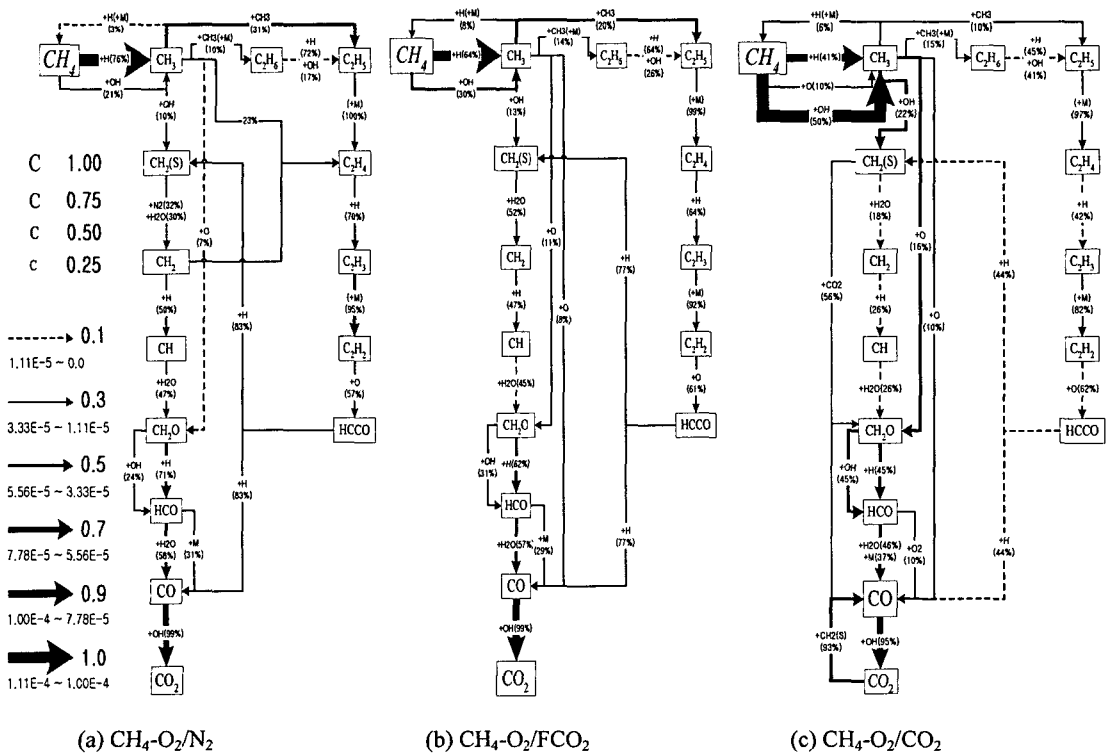


Fig. 6 Quantitative Reaction Path Diagram

Fig. 6 중 (b)와 (c)의 화살표는 (a)에 표현된 값의 50%에 해당되며 화학종의 글자 크기는 해당 화학종의 생성율의 크기에 비례한다. 우선 Fig. 6의 (a)와 (b)를 비교하면, CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 화염중의 N<sub>2</sub>가 FCO<sub>2</sub>로 대체되면서 CO<sub>2</sub>의 열적 효과로 인하여 CH<sub>3</sub>의 일부가 +H+(M)에 의해 다시 CH<sub>4</sub>로 환원되는 반응 및 CH<sub>3</sub>가 +O에 의해 CH<sub>2</sub>O를 생성하는 반응과 같은 저온산화반응의 특징<sup>(17)</sup>이 보다 강화되고 있는 것을 알 수 있다. 그렇지만, 전체적인 산화반응 경로는 두 화염에서 모두 CH<sub>4</sub>가 CH<sub>3</sub>로 분해된 이후에는 C1 산화반응보다 다소 우세한 C2 산화반응에 의해 소모되는 CH<sub>4</sub>-Air 화염의 반응경로와 거의 비슷하게 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 비록 완전 불활성 가스인 FCO<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>와 열역학적 물성치는 다르지만 연료산화반응에 직접적으로 참여하지 않으면서 주로 희석제 역할을 수행하는 측면에서는 동일한 역할을 수행하고 있기 때문이다.

그렇지만, (c)의 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염은 CO<sub>2</sub>의 화학반응효과에 의해 연료산화과정이 (a) 및 (b)와 많이 달라진다. 우선 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub>에서 주로 H 라디칼에 의해 소모되던 CH<sub>4</sub>의 경우 CO<sub>2</sub>가 화학반응에 참여하면서 OH 라디칼에 의한 소모율이 급증하며, 상대적으로 C2 산화반응이 우세하게 작용하던 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub>와는 달리 C1 산화반응이 활성화되어 우세하게 작용한다. CO의 주요한 생성경로도 기존의 CH<sub>3</sub>→CH<sub>2</sub>O→HCO→CO 이외에도 CH<sub>3</sub>→CH<sub>2</sub>(S)→CO가 활성화되고 있으며 CO<sub>2</sub>→CO로 환원되는 경로도 급격히 활성화되면서, 반응에 참여하지 않는 경우의 생성경로와 크게 달라진다. 그렇지만, C2 경로로부터 생성된 HCCO에서 다시 CO가 생성되는 경로는 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 미약해지며, 결과적으로 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 화염에서 대부분의 CO는 C1 경로 및 CO<sub>2</sub> 환원반응에 의해 생성되며 이로 인하여 CO의 생성율도 CO<sub>2</sub>의 생성율보다 증가된다.

#### 4. 결론

예혼합화염 및 비예혼합화염을 대상으로 산소부화 조건에서 CO<sub>2</sub> 첨가에 따른 연소속도, 화염구조 및 연료산화반응경로 변화를 각각 열 및 화학반응 효과로 구분하여 비교, 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 예혼합화염에서 화염최고온도 및 연소속도 저감에 대한 CO<sub>2</sub>의 열적 효과 및 화학반응 효과의 기여도는 산소부화율에 따라 변화하며, 특히

고부화율 영역에서는 화학반응 효과의 기여도가 더 지배적이다.

(2) CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 비예혼합화염의 경우 CO<sub>2</sub>의 열적 효과에 의한 온도 저감 이외에도 화학반응 효과에 의해 추가적인 온도저감 및 O<sub>2</sub> 누출 현상 강화 등이 발생하여 화염구조에 영향을 준다.

(3) CO<sub>2</sub>첨가화염의 경우 전반적인 연료산화반응율은 저감되지만, 화학반응 효과에 의해 일부 연료산화반응경로가 활성화되며 CO 생성경로도 다양화된다. 또한 CO<sub>2</sub>로부터 CO로 환원되는 반응도 활성화되어 결과적으로 CO 생성률이 급격히 증가한다.

#### 후 기

본 연구는 2004년도 인하대학교 연구비(INHA-31510)지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- (1) Lee, K. Y., Nam, T. H., You, H. S. and Choi, D. S., 2002, "The Flame Structure of Freely Propagating CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Premixed Flames on the O<sub>2</sub> Enrichment," *Transaction of the Korean Society of Mechanical Engineers(B)*, Vol. 32, No. 4, pp. 555~560.
- (2) Han, J. W., Kum, S. M. and Lee, C. E., 2004, "Investigation on Flame Characteristics' Variation by Flue Gas Recirculation and Fuel Injection Recirculation," *Transaction of the Korean Society of Mechanical Engineers(B)*, Vol. 28, No. 12, 1625~1631.
- (3) Sautet, J. C., Salentey, L. and Ditaranto, M., 2001, "Large-Scale Turbulent Structures in Non-Premixed, Oxygen Enriched Flames," *International Communication of Heat and Mass Transfer*, Vol. 28, No. 2, pp. 277~287.
- (4) Baukal, C. E. Jr., 1998, *Oxygen-Enhanced Combustion*, CRC.
- (5) Ruan, J., Kobayashi, H., Niioka, T. and Ju, Y., 2001, "Combined Effects of Nongray Radiation and Pressure on Premixed CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 124, pp. 225~230.
- (6) 阮炯明, 小林秀昭, 新岡嵩, 1997, "CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 豫混合火焰의 基礎特性에 關する 研究," 日本燃焼シンポジウム, Vol. 35, pp. 323~325.
- (7) Lee, C. E., Lee, S. R., Han, J. W. and Park, J., 2001, "Numerical Study on Effect of CO<sub>2</sub> Addition in Flame Structure and NOx Formation of CH<sub>4</sub>-Air Counterflow Diffusion Flames," *International Journal of Energy Research*, Vol. 25, No. 4, pp. 343~354.
- (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, pp. 315~334.
- (9) Park, J., Lee, K. M. and Lee, E. J., 2001, "Effects of CO<sub>2</sub> Addition On Flame Structure in Counterflow Diffusion Flame of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Fuel," *International Journal of Energy Research*, Vol. 25, pp. 469~485.
- (10) Park, J., Lee, K. H. and Lee, K. M., 2002, "NO Emission Characteristics in Counterflow Diffusion Flame of Blended Fuel of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar," *International Journal of Energy Research*, Vol. 26, pp. 229~243.
- (11) Kim, S. G., Park, J. and Keel, S. I., 2002, "Thermal and Chemical Contributions of Added H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to Major Flame Structures and NO Emission Characteristics in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Laminar Diffusion Flame," *International Journal of Energy Research*, Vol. 26, pp. 1073~1086.
- (12) Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D. and Miller, J. A., 1994, "A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flame," *SAND 85-8240*.
- (13) Lutz, A. E., Kee, R. J., Grcar, J. F. and Rupley, F. M., 1997, "OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames," *SAND96-8243*.
- (14) Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., 1989, "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics," *SAND89-8009B*.
- (15) Kee, R. J., Dixon-Lewis, Warnatz, G. J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A., 1994, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multi-component Transport," *SAND86-8246*.
- (16) Han, J. W. and Lee, C. E., 2004, "Experimental and Numerical Investigations on Detailed Methane Reaction Mechanisms in Oxygen Enriched Conditions," *Transaction of the Korean Society of Mechanical Engineers(B)*, Vol. 28, No. 2, pp. 207~214.
- (17) Turns, S. R., 2000, *An Introduction to Combustion 2nd ed.*, McGraw-Hill.