

< 논문 >

산소부화 조건인 CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ 예혼합 화염에서 CH₃Cl의 영향

신성수* · 이기용*

(2004년 10월 20일 접수, 2004년 12월 20일 심사완료)

The Influence of CH₃Cl on CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ Premixed Flames Under the O₂ Enrichment

Sung Su Shin and Ki Yong Lee

Key Words: CH₃Cl(메틸클로라이드), Equivalence Ratio(당량비), Flame Speed(화염속도), Oxygen Enrichment(산소부화), Premixed Flame(예혼합 화염)

Abstract

A comprehensive experimental and numerical study has been conducted to understand the influence of CH₃Cl addition on CH₄/O₂/N₂ premixed flames under the oxygen enrichment. The laminar flame speeds of CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ premixed flames at room temperature and atmospheric pressure are experimentally measured using Bunsen nozzle flame technique, varying the amount of CH₃Cl in the fuel, the equivalence ratio of the unburned mixture, and the level of the oxygen enrichment. The flame speeds predicted by a detailed chemical kinetic mechanism employed are found to be in excellent agreement with those deduced from experiments. Even though the molar amount of CH₃Cl in a methane flame is increased, temperature at the postflame is not significantly varied, but the calculated heat release rate and emission index of NO are largely decreased for the oxygen enhanced flame. The function of CH₃Cl as inhibitor on hydrocarbon flames becomes weakened as the level of the oxygen enrichment is increased from 0.21 to 0.5.

1. 서론

산업 폐기물 중 유기 화합물은 소각을 통해 처리할 때 가장 안전하면서 여러 가지 이점이 있다. 연소 과정에서 유기 화합물은 이산화탄소와 수증기로 전환되고, 이 때 생성되는 유독가스는 세정과정을 통해 흡수시킴으로 대기 중에 방출하는 것을 억제할 수 있다. 또한 부수적으로 에너지를 얻을 수 있다.⁽¹⁾

유기 화합물 중 염화 탄화수소 화합(chlorinated

hydrocarbons, CHCs)은 공업용 물질로써 다양한 분야(냉매, 스프레이 가스, PVC 등)에서 많이 사용되고 있다. 이들의 연소 현상에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔고, 이들이 탄화수소(hydrocarbon, HC) 연소를 방해하는 억제제 역할에 대한 규명이 이루어져 왔다.^(2,3) 또한 지난 수십 년간 염화 탄화수소 화합물의 화학 반응에 대한 연구 결과, 단순한 구조로 된 염화 탄화수소 화합물에 대하여 이들의 산화 및 열해리에 관한 상세한 화학반응 메카니즘이 개발되어 왔다.⁽⁴⁻⁶⁾

염화 탄화수소 화합물 중 가장 단순한 구조를 갖는 메틸클로라이드(Methyl Chloride, CH₃Cl)는 Cl/H 비가 낮아 자체적으로 연소가 가능하다. 그러나 좀 더 안정적인 화염을 얻고, 탄화수소 화염에서 CH₃Cl의 역할을 조사하기 위해 주로 메탄/공기 화염에 CH₃Cl를 첨가한 화염에 대한 연구

† 책임저자, 회원, 안동대학교 기계공학부
E-mail : kylee@andong.ac.kr
TEL : (054)820-5899 FAX : (054)820-6127

* 회원, 안동대학교 대학원 기계공학과

가 주를 이루고 있다. Valeiras 등⁽⁷⁾은 메탄/염화탄화수소 화합물/공기 분열 화염을 형성하여 직접 화염 이미지에 근거한 화염속도를 측정하였다. 그 결과, 염화탄화수소 화합물의 첨가는 메탄/공기 화염의 화염속도를 감소시키고, 그 감소크기는 염화탄화수소 화합물의 구조보다는 주로 초기 혼합물에 존재하는 염소원자 첨가량에 의존함을 보고하였다. Karra 등⁽⁴⁾은 과농 조건의 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 평면 예혼합 화염에 근거하여 CH_3Cl 연소에 대한 상세한 화학반응 메커니즘을 제안하였고, 수치해석 결과는 화염으로부터 측정된 농도 결과와 비교함으로써 만족할 만한 결과를 얻었다. 반응 메커니즘 분석을 통해 CH_3Cl 이 화염에서 매연(soot)을 촉진시키는 메커니즘에 대한 이해를 얻었고, 메탄과 CH_3Cl 의 반응 경로를 입증하였다. Chelliah 등⁽⁵⁾은 대항류 예혼합 화염 방법을 이용하여 화염속도를 측정하였고, 그 실험결과는 제안한 상세한 화학반응 메커니즘을 사용한 수치해석의 화염속도 결과와 약간의 차이를 보여주었다. 그 외에 CH_3Cl 의 억제 효과, 매연 형성 경향, CH_3Cl 첨가가 소량이더라도 메탄 화염에서 억제 효과를 증대시킬 수 있음 등을 보고하였다. Lee 등⁽⁶⁾은 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$ 예혼합 화염에 대한 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였고 이를 근거로 수치해석적으로 CH_3Cl 첨가량 변화에 대한 화염구조 및 민감도 분석을 조사하였다. 또한 상세한 화학반응 메커니즘을 분석하여 좀 더 화학종 수와 기초 반응식을 줄인 반응 메커니즘(Short Mechanism)을 제안하였다.

높은 Cl/H 비를 갖는 염화탄화수소 화합물은 산화제로 공기를 사용할 경우 연소시키기 어려운 문제점을 갖고 있다. 또한 낮은 Cl/H 비를 갖는 염화탄화수소 화합물도 산화제로 공기를 사용할 경우 2차 오염 물질을 발생시킬 가능성이 높다.⁽⁸⁾ 산소부화연소는 염화탄화수소 화합물/공기 연소가 갖고 있는 문제점을 해결하기 위한 방안 중 하나로서 산소부화연소를 통해 염화탄화수소 화합물의 파괴-제거 효율(Destruction-and-Removal Efficiency, DRE) 증대, 더 높은 에너지 활용, 더 낮은 2차 오염 물질 배출, 더 빠른 연소반응 등을 가져올 수 있다.⁽⁹⁾ 반면 산소부화연소는 많은 질소산화물을 발생시키는 문제점이 있고, 질소산화물은 높은 화염온도로 인해 주로 열적 NO 반응 메커니즘을 통해 생성된다.⁽¹⁰⁾ 이 메커니즘은

확장 Zeldovich 메커니즘(Extended Zeldovich mechanism)으로 설명되고, 질소산화물 생성률은 온도와 활성기(radical) 농도에 굉장히 민감하다. 화학반응을 통한 활성기 농도 감소는 질소산화물 생성을 저감시킬 수 있어, 산소부화 화염에서 이에 대한 조사를 할 필요가 있다.

본 연구는 첨가제로서 CH_3Cl 이 산소부화된 메탄 예혼합 화염의 화염구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염에 대한 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였다. 이를 위해 실험을 통해 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염에 대한 화염속도를 측정하였다. 이론적 또는 실제적으로 예혼합 화염의 연구에 있어서 매우 중요한 인자인 화염속도는 수치해석에서 계산한 화염속도와 비교를 통해 개발한 상세한 화학반응 메커니즘을 입증하는데 사용하였다. 수치해석을 수행하여 산소부화된 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}$ 화염의 화염구조를 계산하였고, 화염속도, 활성기 농도, 열 발생률, 화학종 배출지수 등을 통해 CH_3Cl 이 산소부화된 메탄 화염에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 수치해석 방법

2.1 실험장치의 구성

실험 장치는 유량 공급 장치, 버너 및 셸리렌 장치로 구성되어 있고, 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 4종류의 고압 실린더 가스(메탄, CH_3Cl , 산소 및 질소의 순도는 각각 99.95%, 99.9%, 99.995% 및 99.999%)는 각각 레귤레이터, On/Off 밸브 및 질량유량계(Mass Flow Controller, Tylan FC280FA)를 통과한 후 튜브 내에서 혼합되면서 버너로 공급되었다. 각 가스들의 유량은 질량유량계에 의해 정밀하게 제어되었고, 질량유량계를 통과하는 가스의 유량 측정 및 보정은 Drycal DC-Lite(Bios International, DCL-H)을 사용하였다. 산소부화화염은 높은 화염속도를 갖고 있어 많은 혼합기 유량이 버너에 공급되므로 버너 내에서 부드러운 유동을 얻기 위해 버너 출구를 노즐 형태로 하였다. 버너 출구의 노즐 수축부 형상은 Morel⁽¹¹⁾의 제안에 가급적 근접하게 제작을 하였다. 버너 노즐 출구 내경은 12mm, 버너 총 길이는 약 72 cm이고, 재질은 스테인레스이다. 노즐 버너에 형성된 산소부화 화염면을 가시화하기 위해 렌즈를 사용한 셸리렌 장치를 이용하였다. 사용한 광원

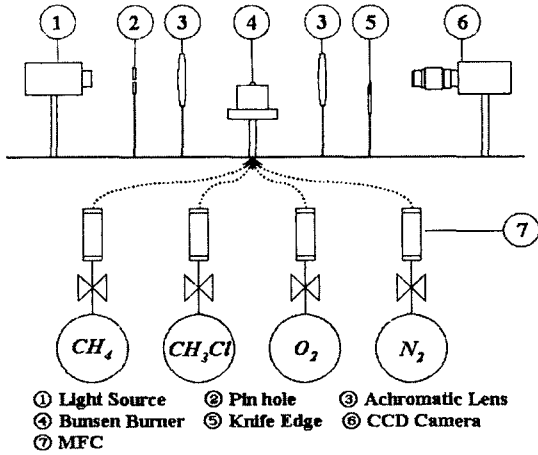


Fig. 1 Schematic of diagram of experiment setup

은 제논램(Xenon Lamp)이고, 광원은 핀홀(직경 200um)과 2개의 achromatic 렌즈(직경 76mm, 초점 거리 500mm)를 통과한 후 나이프 에지(knife edge)에 초점이 형성된다. 카메라 렌즈와 디지털 카메라(Roper Scientific, Photometrics CoolSNAP fx)를 통해 나이프 에지 뒤에 형성된 셀리렌 이미지를 찍고, 그것은 이미지 분석을 위해 컴퓨터에 저장되었다. 저장된 이미지는 이미지 해석 프로그램을 통해 화염면 형상을 얻고 화염 원추각을 측정하여 화염속도를 얻었다.

2.2 수치 해법

자유롭게 전파하는 CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하기 위해 RUN-1DL⁽¹²⁾을 사용하였다. 이 코드는 입력 데이터로 화학반응 메커니즘, 메커니즘에 있는 화학종의 열역학 및 전달 물성치가 필요하다. 이러한 물성치는 GRI-3.0 메커니즘,⁽¹³⁾ Leylegian 등,⁽¹⁴⁾ Lee 등⁽⁶⁾에서 사용한 것을 이용하였다. 주어진 계산 구간 안에서 온도와 화학종 농도가 급격히 변하므로 이들의 정확한 분포를 얻기 위해 약 180~240개 정도의 격자수를 사용하여 결과를 얻었다. 초기 조건으로 Ar 농도를 0으로 하고, 초기가스 온도는 300K, 압력은 1기압을 갖는 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다.

2.3 상세한 화학반응 메커니즘

산소부화연소에 적용할 수 있는 CH₄/CH₃Cl/O₂/

Table 1 The species included in th 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
N	NH	NH ₂	NH ₃
NNH	NO	NO ₂	N ₂ O
HNO	CN	HCN	H ₂ CN
HCNN	HCNO	HOCN	HNCO
NCO	HONO	NOCl	ClO ₂
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 ₃ Cl	CH ₂ ClCH ₂ Cl
CH ₃ CHCl	CHClCCl	CHCl ₃	CCl ₃
CCl ₂	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			

N₂ 화염에 대한 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였고, 자유롭게 전파하는 예혼합 화염에 이 메커니즘을 적용하였다. 본 메커니즘은 연료로서 메탄과 CH₃Cl의 연소에 관계되는 메커니즘을 각각 결합한 형태로 되어 있다. 산소 부화된 메탄 연소 반응 메커니즘은 Lee 등⁽¹⁵⁾이 개발한 것을 사용하였고, CH₃Cl 연소에 사용한 기초 반응식은 주로 Miller⁽¹⁶⁾의 반응 메커니즘을 기초로 하여 필요한 기초 반응식들을 첨가^(17,18)하였다. 이 상세한 반응 메커니즘은 불활성 기체로 아르곤(Ar)을 포함한 89개 화학종으로 구성되어 있고, 1017개의 정방향 기초반응식을 포함하고 있다. 이 반응 메커니즘은 <http://mech.andong.ac.kr/~combustion/research-mech.htm>에서 찾을 수 있고, 반응 메커니즘에 포함된 89개 화학종을 Table 1에 나타냈다.

3. 결과 및 논의

당량비 1인 CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ 예혼합 화염의 총괄 반응식(Global Reaction)⁽⁷⁾은 다음과 같다.

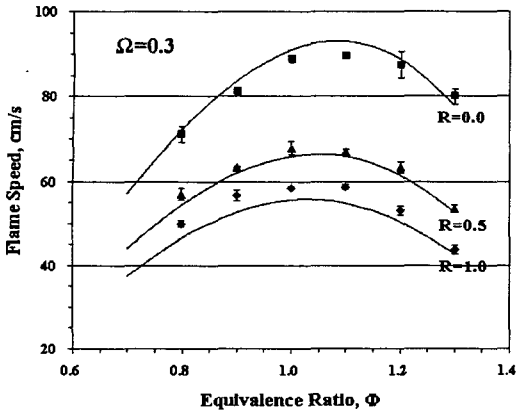


Fig. 2 Flame speeds with respect to equivalence ratio at $\Omega=0.3$

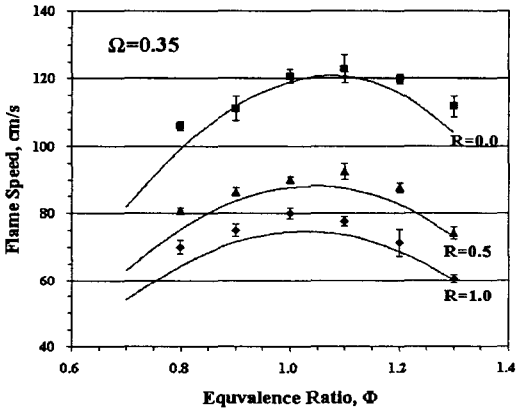
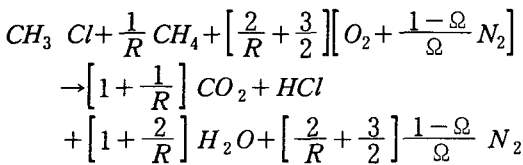


Fig. 3 Flame speeds with respect to equivalence ratio at $\Omega=0.35$



여기서 R은 CH_3Cl/CH_4 의 몰 비, Ω 는 산소부화율이다. 산소부화율은 $\frac{X_{O_2}}{X_{O_2} + X_{N_2}}$ 로 정의하였고,

X_{O_2} 와 X_{N_2} 는 각각 산소와 질소의 몰 값이다. R 값이 0인 경우는 메탄 화염이고, R 값이 무한대인 경우는 CH_3Cl 화염이고, R 값이 0과 무한대 사이에 있는 경우는 연료로서 메탄과 CH_3Cl 를 혼합한 화염이다. 산소부화율 0.21은 산화제로 공기, 산소부화율 1은 산화제로 순수 산소만을

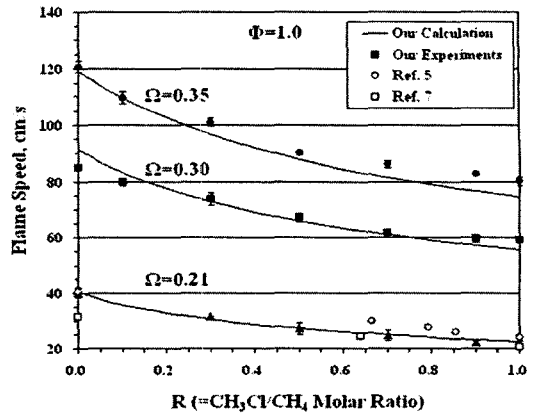


Fig. 4 A comparison of flame speeds with the different O_2 enrichment levels

사용한 것을 나타낸다.

당량비 1에서 CH_3Cl 의 완전 연소를 위해 요구되는 산소량은 탄소가 CO_2 , 염소원자가 HCl , 수소가 H_2O 로 변환되는 순서로 요구되는 산소량의 합으로 정의하였다. 혼합물의 당량비(Φ)는 (실제 연료/산소 비)/(당량비 1에서 연료/산소 비)로 정의하였고, 그것은 다음과 같다.⁽⁷⁾

$$\Phi = [2/R + 3/2] / [\text{실제 사용된 산소 몰 수}]$$

3.1 화염속도의 결과 비교

산소부화율을 0.3과 0.35로 고정하고 당량비를 0.8~1.3까지 변화시키면서 $CH_4/CH_3Cl/O_2/N_2$ 예혼합 화염에 대한 화염속도를 측정된 결과와 수치해석 결과를 Figs. 2와 3에 각각 나타냈다. 또한 CH_3Cl/CH_4 몰 비(= R 값)를 0(순수 메탄 화염)부터 1.0(메탄과 CH_3Cl 이 같은 몰을 갖는 화염)까지 변화시킨 화염에 대한 화염속도 결과도 같이 나타냈다. 언급한 당량비 범위 내에서 CH_3Cl 이 첨가된 화염의 화염속도는 수치해석 결과가 실험 결과보다 약간 낮게 예측하고 있지만 두 결과는 전반적으로 매우 잘 일치하고 있다.

예상한 것처럼 두 종류의 산소부화율 조건에서 CH_3Cl 의 첨가는 염소 원자의 양을 증가함에 따라 당량비에 관계없이 화염속도는 낮아지고, 소량의 CH_3Cl 첨가가 화염속도 감소에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다. CH_3Cl 첨가는 희박 영역보다 과농 영역에서 더 많은 화염속도 감소에 영향을 미치는데 이것은 연화 화합물이 C_2 화합종의 농도를 더 증가시키는 경향이 있기 때문이다.

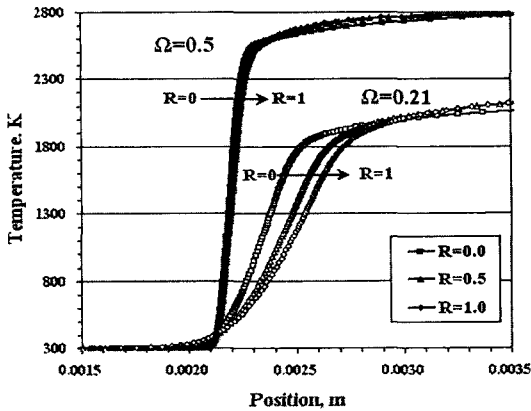


Fig. 5 Spatial temperature profiles for a $\Phi=1.0$ flame with the different O₂ enrichment levels and R

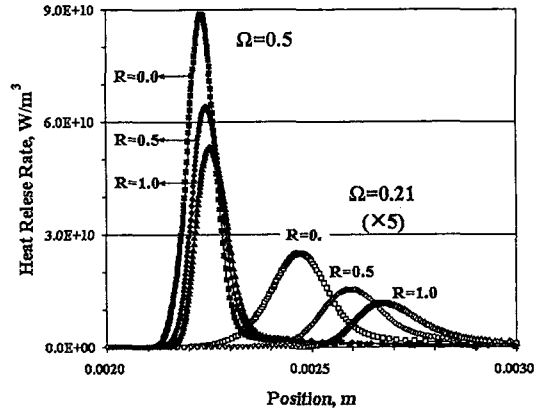


Fig. 6 Heat release profiles for a $\Phi=1.0$ flame with the different O₂ enrichment levels and R

산소부화율을 0.21, 0.30 및 0.35로 고정하고 R 값을 0부터 1까지 변화시키면서 얻어진 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 화염 내에서 염소 원자의 양 증가는 화염속도의 감소를 가져오는데 R 값이 1에 가까울수록 완만함을 보여준다. CH₄/CH₃Cl/Air 화염에 대하여 대항류 화염 기술을 이용해서 화염속도를 측정된 Chelliah 등⁽⁵⁾의 결과와 Bunsen 화염 기술을 이용해서 화염속도를 측정된 Valeiras 등⁽⁷⁾의 결과도 Fig. 4에 나타냈다. 산소부화율 0.21인 화염에서 Chelliah 등⁽⁵⁾이 측정된 화염속도는 본 연구에서 얻어진 수치해석 및 실험 결과보다 2~5 cm/sec 높게 나타지지만 Valeiras 등⁽⁷⁾이 측정된 화염속도는 메탄/공기 조건을 제외하고 본 연구 결과와 매우 잘 일치한다. 본 실험에서 측정된 메탄/공기 화염의 화염속도는 40.6 cm/sec로 Chelliah 등⁽⁵⁾의 결과와 일치함과 동시에 일반적으로 알려진 40.5 cm/sec⁽¹⁹⁾와 매우 잘 일치한다.

실제적으로 화염속도는 예혼합 화염에서 매우 중요한 인자이다. 산소부화된 CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ 화염에 대한 이러한 인자는 본 연구에서 제안한 상세한 화학반응 메카니즘을 통해 잘 예측되고 있다.

3.2 화염온도 및 열 방출률

산소부화율 0.21과 0.5로 고정하고 당량비 1인 CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ 예혼합 화염에 대하여 R 값을 0, 0.5 및 1로 변화시키면서 계산한 화염온도 분포와 열 방출률 분포를 Figs. 5와 6에 각각 나타냈다. 6가지 경우의 화염에서 화염 하류의 최대 화염온도는 약 7K정도 내(단 메탄/공기 화염에서는 약 25K)에서 EQUIL 프로그램⁽²⁰⁾을 사용하여 계산한 평형상태(89개 화학종 사용)의 단일화염온도와 같다. Fig. 5에서 보는 것처럼 메탄 화염에 CH₃Cl을 첨가하여도 산소부화율에 상관없이 화염 하류에서 화염온도는 크게 감소하지 않는다. 산소부화율이 낮은 조건을 갖는 메탄 화염에서 CH₃Cl의 첨가량이 증가할수록 화염온도 상승은 완만해지는 반면 산소부화율이 증가할수록 화염온도는 높아지면서 CH₃Cl 첨가는 화염 내 화염온도 변화에 별 영향을 미치지 못한다.

Fig. 6에서 괄호에 표시한 수치는 계산한 열 방출률 값에 수치값 만큼 곱한 것을 말한다. CH₃Cl 첨가는 화염 내 중요한 활성기들(H, O 및 OH)의 농도 저감을 가져오고 (Fig. 7 참조), 이러한 활성기를 포함한 기초 반응식으로부터 생성되는 열 방출물은 그 크기가 크게 감소한다. 산소부화율 0.21에서 메탄 화염에 CH₃Cl의 첨가는 탄화수소 화염의 열 방출에서 중요한 반응식 (1) OH+H₂→H+H₂O의 영향을 감소시키는 반면 반응식 (2) OH+HCl→Cl+H₂O로부터 생성되는 열 방출물의 크기를 증가시킨다. 그러나 산소부화율이 0.5로 증가하면 반응식 (2)의 영향은 감소하고 다시 반응식 (1)이 열 방출에서 중요한 반응식이 된다.

Fig. 6에 있는 열 방출률 분포의 면적을 살펴보면 산소부화율 0.21에서 (R=1에서 면적)/(R=0에서

면적)의 면적을 살펴보면 산소부화율 0.21에서 (R=1에서 면적)/(R=0에서

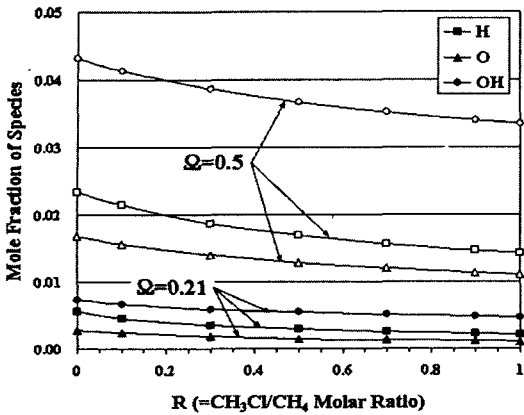


Fig. 7 Max. concentration of species H, O and OH with respect to R at $\Omega=0.21$ and 0.5

면적)=0.57이고, 산소부화율 0.5에서 그 비는 0.66이다. 따라서 산소부화율이 높아질수록 CH_3Cl 첨가가 메탄 화염의 열 방출률에 미치는 영향은 점점 감소한다.

3.3 활성기 농도 및 화학종 배출지수

당량비 1, 산소부화율 0.21과 0.5로 고정하고 R 값을 0에서 1까지 변화시키며 형성된 화염에서 화학종 H, O 및 OH의 최대 농도 값을 Fig. 7에 나타냈다. CH_3Cl 에 있는 C-Cl의 결합해리 에너지 (bond dissociation energy)은 메탄에 있는 C-H의 것보다 낮아서 CH_3Cl 은 메탄보다 좀 더 낮은 온도에서 분해된다. 해리된 염소원자는 탄화수소 화염 내에 존재하는 수소원자와 반응함으로써 탄화수소 연소에서 중요한 연쇄분지반응인 $\text{H}+\text{O}_2$ 의 반응을 억제시킨다.⁽³⁾ Fig. 7에서 보는 것처럼 산소부화율이 높은 조건에서도 이러한 억제 효과는 나타나 화염 내에서 존재하는 중요한 활성기인 화학종 H, O 및 OH의 농도를 저감시킨다. 산소부화율 0.21의 경우 메탄 화염을 기준으로 R=1인 화염에서 활성기 H, O 및 OH 농도 감소율은 각각 62%, 60% 및 37%인 반면 산소부화율 0.5의 경우 그 값은 39%, 34% 및 23%이다. 즉 낮은 산소부화율 보다 높은 산소부화율에서 활성기 농도 감소율이 낮아지고, 산소부화율이 높아질수록 탄화수소 화염에서 CH_3Cl 의 억제제 역할은 감소한다. 이것은 반응식 $\text{H}+\text{HC}\rightarrow\text{H}_2+\text{R}$ 의 활성화 에너지가 반응식 $\text{H}+\text{CHCl}\rightarrow\text{HCl}+\text{R}$ 의 것보다 높아⁽²¹⁾ 화염온도가 높아질수록 전자의 반응식이 후자의

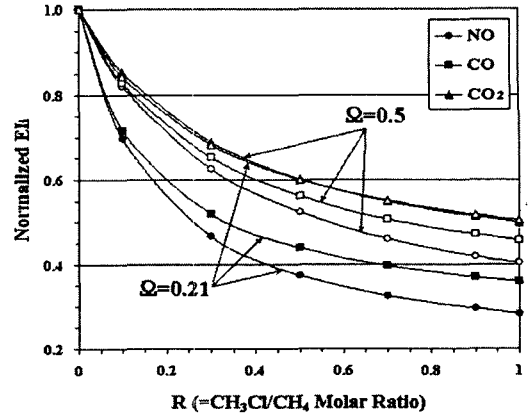


Fig. 8 Normalized EI, with respect to R at $\Omega=0.21$ and 0.5

반응식 보다 우세해지기 때문이다.

화학종 i 의 배출지수는 연소과정에 의해 소비된 연료의 질량에 대한 화학종 i 의 질량비로 정의하였고, CH_3Cl 은 첨가제이지만 메탄과 같이 연료로서 고려하였기에 다음과 같은 식으로 나타냈다.

$$EI_i = \frac{m_i}{m_F} = \frac{W_i \int_0^L \dot{\omega}_i dx}{- \left[W_{\text{CH}_4} \int_0^L \dot{\omega}_{\text{CH}_4} dx + W_{\text{CH}_3\text{Cl}} \int_0^L \dot{\omega}_{\text{CH}_3\text{Cl}} dx \right]}$$

여기서 m 은 질량, W_i 는 화학종 i 의 분자량, $\dot{\omega}_i$ 는 화학종 i 의 순생성률, L 은 계산 구간이다. 분모에 (-)가 있는 것은 연료의 순생성률을 적분하면 음의 값을 갖기 때문이다.

당량비 1인 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 화염의 조건에서 3개의 화학종(NO, CO 및 CO_2)에 위 식을 적용하여 각 화학종에 대한 배출지수를 계산하였다. 그 배출지수를 메탄 화염에 대하여 계산된 각각의 화학종에 대한 배출지수로 나눈 결과를 R 값 변화에 따라 Fig. 8에 나타냈다. 같은 양의 CH_3Cl 이 첨가된 화염에서 산소부화율이 증가할수록 CO와 NO 배출지수는 증가하는 반면 CO_2 배출지수는 산소부화율 변화에 영향을 받지 않는다. 한편 CH_3Cl 첨가량의 증가는 산소부화율 조건에 상관없이 3개의 화학종 배출지수를 감소시킨다. 이것은 활성기 농도 변화에 따른 결과이다.

열적 NO 생성은 화염온도, 산소원자 및 질소 농도와 관련을 갖으며 특히 화염온도에 매우 영향을 받는다. Fig. 5에서 본 것처럼 메탄 화염에 CH_3Cl 첨가는 매우 미미한 화염온도 변화를 가져오기 때문에 이러한 화염에서 NO 생성은 화학종 농도만의 함수가 된다. 메탄 화염과 비교하면 산소부화 조건과 CH_3Cl 첨가는 각각 질소농도와 산소원자 농도를 저감시켜 NO 배출지수의 감소를 가져온다. 낮은 산소부화율에서 NO 배출지수가 더 낮은 것은 열 방출률 및 활성기 농도에서와 마찬가지로 산소부화율이 높아질수록 메탄 화염에서 CH_3Cl 의 억제제 역할이 감소하기 때문이다.

4. 결론

산소부화된 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염을 노즐 버너에 형성시키고, 셀리렌 장치를 사용하여 화염속도를 측정하였다. 수치해석 결과는 실험결과와 비교함으로써 상세한 화학반응 메커니즘을 정립하였고, 이를 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 예혼합 화염의 화염구조를 해석하는데 이용하였다. 산소부화된 메탄 화염에서 화염속도, 화염온도, 열 발생률, 활성기 농도, 화학종 배출지수에 CH_3Cl 이 미치는 영향을 조사하였다.

(1) 주어진 당량비와 R값 범위 내에서 수치해석을 통해 계산한 화염속도는 실험결과와 매우 잘 일치하였다. 따라서 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 화염에 대하여 개발한 상세한 화학반응 메커니즘은 이러한 화염구조를 해석하는데 적용할 수 있다.

(2) 메탄 화염에 CH_3Cl 의 첨가는 화염 하류 온도에 미미한 변화를 주지만 열 방출률에 있어서 그 영향은 크게 작용한다. 이것은 CH_3Cl 이 중요한 활성기들(H, O 및 OH)의 농도 저감을 야기함으로써 메탄 화염에서 열 방출에 중요한 기초반응식들의 반응을 억제시키기 때문이다.

(3) 3개 화학종(NO, CO 및 CO_2)의 배출지수는 메탄 화염 보다 메탄/ CH_3Cl 화염에서 더 많이 감소한다. 산소부화 조건과 CH_3Cl 첨가를 통한 화염 내에서 질소 및 산소원자 농도 감소는 $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 화염에서 화학종 농도만의 함수가 되는 질소산화물 생성을 저감시킨다. NO 배출지수와 열 발생률을 통해 산소부화율이 높을수록 메탄 화염에서 CH_3Cl 의 억제제 역할은 감소한다.

참고문헌

- (1) Tanner, R. K., 1979, "Incineration of Industrial Waste," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 5, pp. 245~252.
- (2) Wilson, W. E., O'Donovan, J.T. and Fristron, R.M., 1969, "Flame Inhibition by Halogen Compounds," *12th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 929~942.
- (3) Westbrook, C. K., 1982, "Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonation by Halogenated Compounds," *19th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 127~141.
- (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, pp. 45~62.
- (5) Chelliah, H.K., Yu, G., Hahn, T.O. and Law, C.K., 1992, "An Experimental and Numerical Study on the Global and Detailed Kinetics of Premixed and Nonpremixed Flames of Chloromethane, Methane, Oxygen and Nitrogen," *24th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1083~1090.
- (6) 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, pp. 419~439.
- (7) Valeiras, H., Gupta, A.K. and Senkan, S.M., 1987, "Laminar Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Flames," *Combust. Sci. Tech.*, Vol. 36, pp. 123~133.
- (8) 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, pp. 333~357.
- (9) Baukal, C. E. 1998, *Oxygen-Enhanced Combustion*, CRC Press.
- (10) Sung, C. J. and Law, C. K., 1998, "Dominant Chemistry and Physical Factors Affecting NO

- Formation and Control in Oxy-Fuel Burning," *27th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1411~1418.
- (11) Tulapurkara, E.G. and Bhalla, V.V.K., 1988, "Experimental Investigation of Morel's Method for Wind Tunnel Contractions," Vol. 110, pp. 45~47.
- (12) Rogg, B., 1991, RUN-1DS: A Computer Program for the Simulation of One-dimensional Chemically Reacting Flows. *University of Cambridge*.
- (13) http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
- (14) 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, pp. 285~293.
- (15) Lee, K.Y., Nam, T.H., You, H.S. and Choi, D.S., 2002, "The Flame Structure of Freely Propagation CH₄/O₂/N₂ Premixed Flames on the O₂ Enrichment," *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 26, pp. 555~560.
- (16) Miller, G.P., 1995, "The Structure of a Stoichiometric CCl₄-CH₄-Air Flame," *Combust. Flame*, Vol. 101, pp. 101~112.
- (17) Wu, Y.P. and Won, Y.S., 2000, "Pyrolysis of Chloromethanes," *Combust. Flame*, Vol. 122, pp. 312~326.
- (18) Chang, W.D. and Senkan, S.M., 1989, "Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich C₂HCl₃/O₂/Ar Flames," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 23, pp. 442~450.
- (19) Law, C.K., 1993, "A Compilation of Experimental Data on Laminar Burning Velocities," Peters, N and Rogg, B. (Eds.), *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*, Springer-Verlag.
- (20) Lutz, A.E., Rupley, R.M. and Kee, R.J., 1996, EQUIL: A CHEMKIN Implementation of STANJAN, for Computing Chemical Equilibria, Sandia National Laboratories.
- (21) Senkan, S.M., 2000, "Survey of Rate Coefficients in the C-H-Cl-O System," Gardiner, Jr. W.C., (Ed), *Gas-phase Combustion Chemistry*, Springer.