

## 메탄-공기 확산화염에서 수소와 수증기 첨가가 화염구조와 NOx 배출에 미치는 효과

박 정<sup>†</sup>, 길상인<sup>\*\*</sup>, 윤진한<sup>\*\*</sup>

\*부경대학교 기계공학부, \*\*한국기계연구원 환경에너지기계연구본부

## Effects of Addition of Hydrogen and Water Vapor on Flame Structure and NOx Emission In CH<sub>4</sub>-Air Diffusion Flame

JEONG PARK<sup>†</sup>, SANG IN KEEL<sup>\*\*</sup>, JIN HAN YUN<sup>\*\*</sup>

*\*School of Mechanical Engineering, Pukyong National University,  
San 100 Yongdang-dong Nam-gu, Busan 608-739, Korea*

*\*\*Environment & Energy Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials,  
171 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea*

### ABSTRACT

Blending effects of hydrogen and water vapor on flame structure and NOx emission behavior are numerically studied with detailed chemistry in methane-air counterflow diffusion flames. The composition of fuel is systematically changed from pure methane and pure hydrogen to the blending fuels of methane-hydrogen-water vapor through the molar addition of H<sub>2</sub>O. Flame structure is changed considerably for hydrogen-blending methane flames and hydrogen-blending methane flames diluted with water vapor in comparison to pure methane flame. These complicated changes of flame structures also affect NOx emission behavior considerably. The changes of thermal NO and Fenimore NO are analyzed for various combinations of the fuel composition. Importantly contributing reaction steps to thermal NO and Fenimore NO are addressed in pure methane, hydrogen-blending methane flames, and hydrogen-blending methane flames diluted with water vapor.

**KEY WORDS** : electrolysis products(전기분해 생성물), emission index(배출지수), fenimore NO (페니모어 NO), fuel consumption layer(연료소모층), H<sub>2</sub>-CO consumption layer (H<sub>2</sub>-CO 소모층)

### 1. 서 론

최근 메탄과 수소를 혼합하여 연료로서 사용하는 것이 전력 생산에 있어서 주목을 받는 이유를 세 가지 들 수 있다. 먼저 연소 효율 향상을 위해

<sup>†</sup>Corresponding author : jeongpark@pknu.ac.kr

메탄에 수소를 혼합하는 가능성에 관한 것이고, 이것은 희박연소<sup>1)</sup> 및 자동차<sup>2)</sup>에서 환경오염 물질을 줄이고자 하는 것이다. 두 번째로 지구 온난화에 대한 우려로 연료 전지 및 차세대 연소기에서 수소 이용을 본격화하고자 하지만 순수 수소의 사용은 안정성, 저장문제, 그리고 탄화수소로 부하 조정이 되어 있는 기존 설비들에 대한 교체를 위해 막대한 비용이 요구된다는 점에서 아직 요원한 상태이다. 이러한 어려움을 피하고 완전한 수소 경제화 사회로 가기 위한 천이적 해법으로 수소-탄화수소의 혼합 연료의 사용이 제안되었다<sup>3,4)</sup>. 세 번째는 화염 안정성의 확장에 관한 것이다. 이러한 기법은 이미 희박 연소 시스템에서 적용되고 있는 것으로 미량의 수소 첨가가 화염 안정성에 기여한다는 것은 이미 보고된 바 있다<sup>5)</sup>.

물의 전기 분해를 통해 얻어진 수소를 사용하는 방안이 안정성, 취급의 용이, 수소 저장의 어려움을 극복한다는 측면에서 메탄-수소 혼합 연료 사용에 있어서 좋은 방법으로 제안되었고 이러한 방법은 이미 IC 엔진과 같은 실제 연소기에 적용되고 있어 향후 많은 사용 가능성을 보이고 있다<sup>6)</sup>. 그러나 이러한 과정을 통해 수소를 생산하는 경우 수증기를 다량 함유하게 되어 실제로는 탄화수소-수소-수증기 화염으로 연소기를 구성하는 것을 의미하고 이러한 연소 현상에 대한 이해는 부족한 실정이다. 대부분의 기존 연구들은 탄화수소에 수소 함유량이 적은 경우의 연구가 대부분으로 수소 함유량이 중간 정도 혹은 아주 많은 경우를 포함하는 연소 현상에 대해 이해가 현재로서는 부족하다. 특별히 미래에 전기분해에 의한 생성물의 사용이 증가할 것으로 기대되는 바 탄화수소-수소-수증기로 구성된 갖가지 조성의 혼합 연료에 대한 화염 구조와 NOx 배출 특성을 파악하는 것이 중요하리라 본다.

본 연구의 목적은 i) 연료로서 메탄-수소-H<sub>2</sub>O의 광범위한 조합 안에서 화염 구조를 비교하는 것이고, ii) 일산화탄소, 이산화탄소, NOx와 같은 오염 물질에 대한 수소 및 H<sub>2</sub>O 첨가 효과를 명확히 하는 것이고, iii) 수소 및 H<sub>2</sub>O 첨가 효과에 따

른 Fenimore NO에 중요하게 기여하는 반응들을 알아내는 것이다.

## 2. 수치해석 기법

층류 대향류확산화염은 서로 반대로 충돌하는 사이에서 형성되고 정체점 근처에서 수학적 묘사는 1차원적 상사성을 갖는다. 이와 같은 상사성에 근거한 1차원 지배 방정식의 해를 얻기 위해 Kee 등<sup>7)</sup>에 의해 개발되어 Lutz 등<sup>8)</sup>에 의해 확장된 Oppdif Code를 사용하였다. 복사 열손실은 주로 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub>에 의해 나타나게 되고 광학적 박모형을 사용하였다<sup>9)</sup>. 열화학적 물성치와 전달 물성치를 얻기 위해 Chemkin 코드<sup>10)</sup>와 Tranfit 코드<sup>11)</sup>를 사용하였다.

버너 간 간격은 2.0 cm이고 화염대는 연료측과 산화제측 모델링 유속(momentum flux)이 균형을 이루는 곳에서 형성되며 전체 신장율(global strain rate)은 다음과 같이 표현된다<sup>12)</sup>.

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

기존 연구<sup>5)</sup>에서 메탄-수소-공기 예혼합 화염의

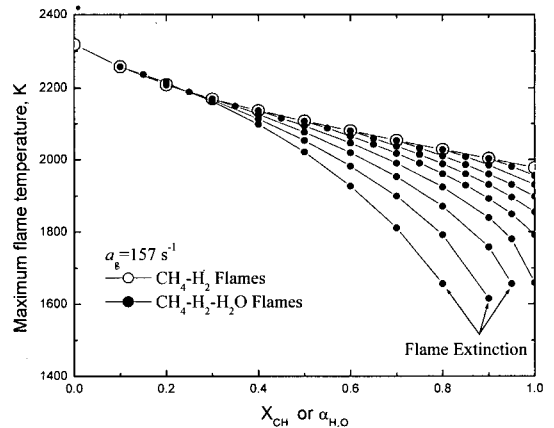
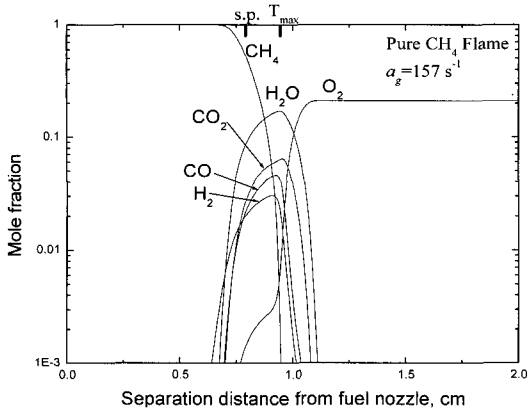
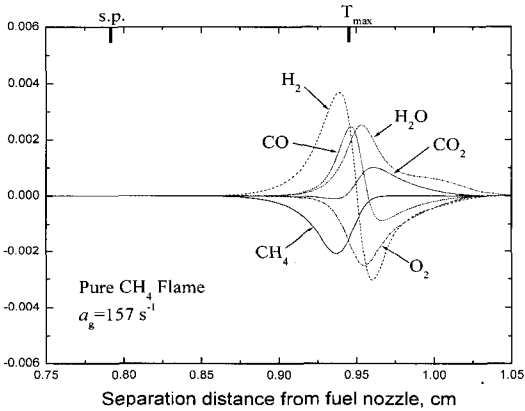


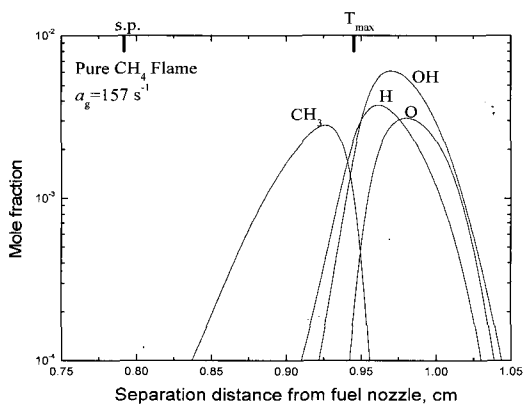
Fig. 1 Variation of maximum flame temperature with methane mole fraction or fraction of added H<sub>2</sub>O at the strain rate of 157 s<sup>-1</sup>



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 Typical flame structures: (a) of major species, (b) of mole production rates of the major species and (c) of CH<sub>3</sub> and chain carrier radicals for the strain rate of 157 s<sup>-1</sup> in pure methane flame

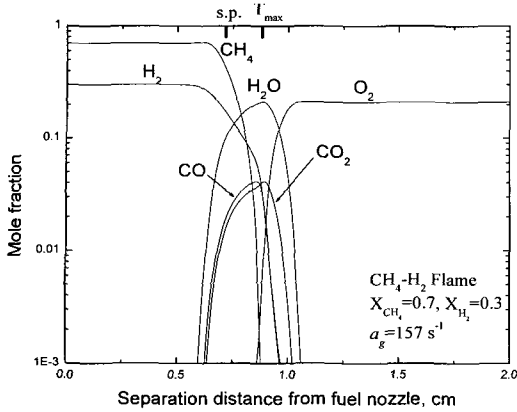
여러 가지 연료 조합에 대해 실험과 수치해석으로부터 GRI v-3.0 기구<sup>13)</sup>가 적절하다는 것이 알려진 바 있다. 따라서 본 연구에서는 53개의 화학종과 325개의 반응 단계를 갖는 GRI v-3.0 기구를 사용하였다. 계산에 사용된 경계 조건의 온도는 300 K 이고 분위기 압력은 1 atm이다.

### 3. 결과 및 논의

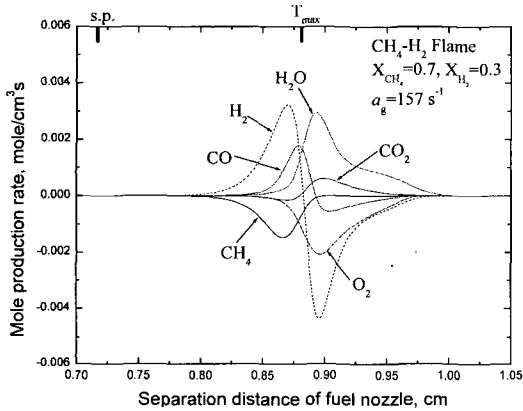
Fig. 1은 157 s<sup>-1</sup>의 스트레인율에서 메탄물분율과 H<sub>2</sub>O의 첨가분율에 따른 최대화염온도의 변화를 나타낸다. Fig. 1에 나타낸 H<sub>2</sub>O 첨가분율의 정의는 다음과 같다.

$$\alpha_{H_2O} = X_{CH_4} + \frac{X_{H_2O}}{X_{H_2} + X_{H_2O} + X_{CH_4}} \quad (2)$$

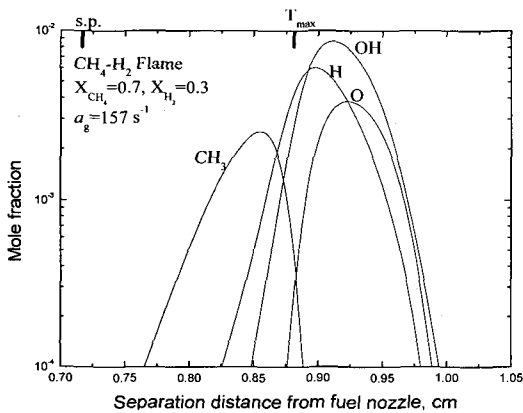
여기서 첫 번째 항은 물리적 의미는 없고 Fig. 1에 하나의 그래프로 표현하기 위해 첨가된 것으로 순수하게 H<sub>2</sub>O의 첨가분율은 두 번째 항으로 표현된다. X<sub>i</sub>는 i-화학종의 몰분율을 의미한다. 속이 빈 원은 메탄-수소화염에서 메탄 몰분율에 따른 최대화염온도 변화를 나타내고, 속이 찬 원은 메탄-수소-수증기 화염에서 H<sub>2</sub>O의 첨가분율에 따른 최대화염온도 변화를 나타낸다. 또한, Fig. 1에서 메탄 몰분율의 0은 순수 수소화염을 1은 순수 메탄화염을 의미한다. 따라서 메탄물분율의 감소는 수소물분율의 증가를 의미한다. 또한, 메탄-수소-수증기 화염에서 고정된 메탄물분율에 대해 H<sub>2</sub>O의 첨가분율의 증가는 H<sub>2</sub>O 첨가량의 증가 그리고 첨가되는 수소물분율의 감소를 의미한다. Fig. 1에서 최대화염온도는 메탄물분율의 증가에 따라 감소한다. 일반적으로 전체 반응율에 대한 지시자인 체인개시반응 H+O<sub>2</sub>→O+OH의 반응율은 탄화수소와 H원자와의 반응들에 비해 작고 따라서 이러한 반응들은 H 원자에 대해 서로 경쟁하게 되어 중간 생성물로서 미연 탄화수소물의 존재는 전체 반응율을 감소시킨다<sup>14)</sup>. 따라서 탄화수소의 몰분율 증가는 전체 반응율의 감소를 의미하게 된다. 또한,



(a)



(b)

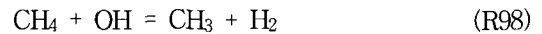
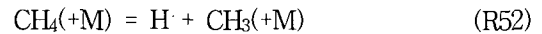
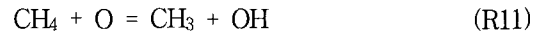


(c)

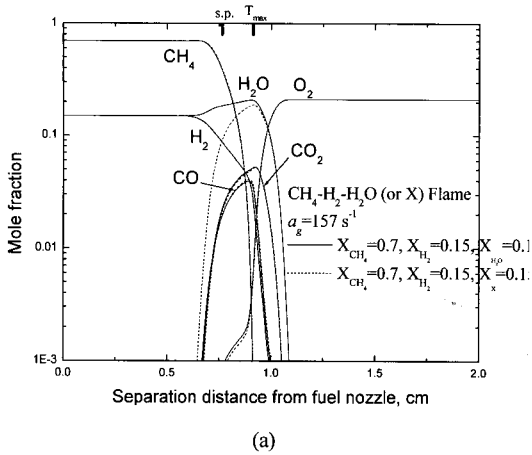
Fig. 3 Typical flame structures: (a) of major species, (b) of mole production rates of the major species and (c) of  $CH_3$  and chain carrier radicals for the strain rate of  $157 \text{ s}^{-1}$ ,  $X_{CH_4}=0.7$  and  $X_{H_2}=0.3$  in  $CH_4-H_2$  flame

최대화염온도는  $H_2O$  첨가분율의 증가에 따라 감소한다. 이것은  $H_2O$ 의 첨가는 수소와 메탄과 같은 반응 화학종의 농도를 감소시키기 때문이다. 이것은 Fig. 1에서 과다한  $H_2O$ 의 첨가로 인해 화염소화가 발생하는 것으로부터도 확인가능하다.

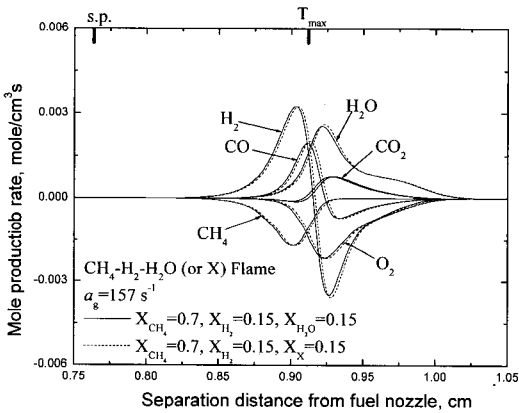
Fig. 2는 순수메탄의 경우  $157 \text{ s}^{-1}$ 의 스트레인을에 대해 (a) 주화학종의 몰분율 분포, (b) 주화학종의 몰생성율, (c) 메틸과 체인 운반 라디칼(chain carrier radical)들의 전형적인 화염 구조를 나타낸다. Fig. 3은 메탄-수소 화염의  $X_{CH_4}=0.7$ ,  $X_{H_2}=0.3$ 인 경우에 대해 같은 정보를 나타낸다. Fig. 4는 메탄-수소- $H_2O$  화염의  $X_{CH_4}=0.7$ ,  $X_{H_2}=0.15$ ,  $X_{H_2O}=0.15$ 에 대해 같은 정보를 나타낸다. 그림에서 굵은 선위의 s.p.와 Tmax는 정체점과 최대화염온도의 위치를 나타낸다. 메탄 화염에 대해 다음의 반응 단계들이 메탄 산화 반응의 첫 단계로서 메틸형성에 주요하게 기여하는 반응들이다.



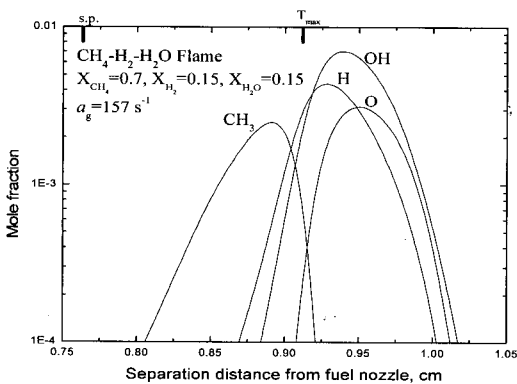
이러한 반응 단계들중에서 메틸 형성에 대해 (R53)의 반응율이 가장 크다. Fig. 2 (c)에서 보여진 바와 같이 메틸은 메탄이 화염대 근처에서 급격히 소모되는 위치에서 형성된다. 위의 반응 단계들은 H, O, OH를 왕성하게 소모하므로 이 영역에서 H, O, OH의 몰분율은 작다. H, O, OH의 최대 몰분율은 산화제층에 존재하는데, 이것은 메탄산화 과정으로부터 형성된  $H_2$ 가 소모되어 H, O, OH 형성에 직접적으로 관여하기 때문이다. Fig. 2에 보인 바와 같이 화염대는 산화제층에 존재하고,  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  같은 주화학종의 최대몰분율은 메탄과 산소가 급격히 소모되는 영역에서 존재하게 된다. 산소는 정체점 근처를 통과해서 연료층으로 관통하고, 메탄은 최대화염온도 영역 근처에서 빠르게 소모된다. 메탄 산화 과정의 화염구조는 메탄 소모층과  $H_2$ -CO 소모층으로 잘 묘사된다. 따



(a)



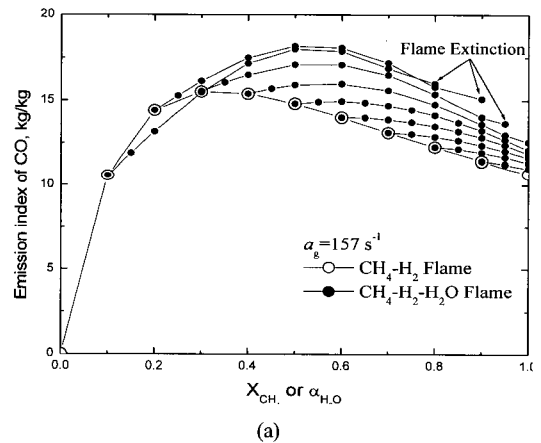
(b)



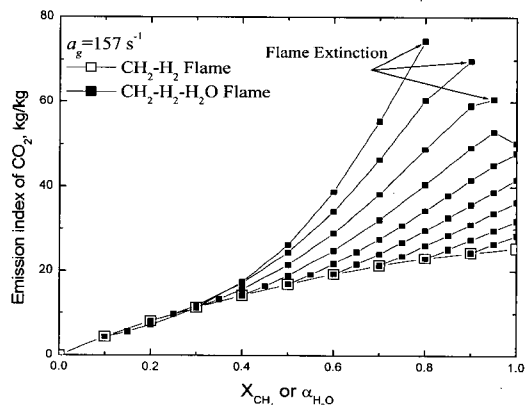
(c)

Fig. 4 Typical flame structures: (a) of major species, (b) of mole production rates of the major species and (c) of  $\text{CH}_3$  and chain carrier radicals for the strain rate of  $157 \text{ s}^{-1}$ ,  $X_{\text{CH}_4} = 0.7$ ,  $X_{\text{H}_2} = 0.15$ , and  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.15$  in  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$  flame

라서  $\text{H}_2$ 가 첨가되면  $\text{H}_2\text{-CO}$  소모층이 강화되므로 이것이 화염구조와 오염물 배출 특성에 중요하게 영향을 미치게 된다. Fig. 3에 보인 메탄-수소화염에 대해, 산소는 정체점의 우측에서 소모되고 메탄 화염과 비교하여 산소와 메탄의 중첩이 덜하다. 그러나 산소와 수소는 상당히 중첩되는 것을 볼 수 있다. 따라서 메탄 소모율은 감소하는 반면에 수소 소모율은 증가한다. 더욱이 수소와 산소의 반응으로부터 생성되는  $\text{H}_2\text{O}$ 의 생성율은 증가한다. 이것은 수소 첨가에 따라 메탄 소모층이 약화되고 수소 소모층이 강화되었기 때문이다. 이것은 또한



(a)



(b)

Fig. 5 Variation of emission indices of (a) CO and (b)  $\text{CO}_2$  with methane mole fraction or fraction of added  $\text{H}_2\text{O}$  at the strain rate of  $157 \text{ s}^{-1}$

Fig. 3 (c)에서 메틸 최대몰분율은 감소하고 H, O, OH 최대 몰분율은 증가하는 것으로부터 확인할 수 있다.

Fig. 4에 나타난 메탄-수소-H<sub>2</sub>O 화염의 경우 메탄몰분율이 여전히 높기 때문에 메탄화염의 특성과 유사하여 산소는 정체점 근처까지 관통된다. 따라서, Fig. 3에 나타난 메탄-수소 화염과 비교하여 메탄 소모율은 거의 변하지 않지만 수소 소모율은 상당히 줄어든다. 이것은 또한 Fig. 4 (c)에 나타난 바와 같이 메틸 최대 몰분율은 거의 변하지 않고 H, O, OH 최대 몰분율이 감소하는 것으로부터 확인된다. 한편, Fig. 3과 비교하여 수소 소모율의 감소는 첨가된 수소의 감소에 기인한다.

Fig. 5는 157 s<sup>-1</sup>의 스트레인율에 대해 메탄 몰분율 그리고 H<sub>2</sub>O 첨가분율에 따른 (a) CO와 (b) CO<sub>2</sub>의 배출 지수의 변화를 나타낸다. 몰분율의 사용은 일반적으로 대류와 확산의 정보를 포함하므로 일반적으로 CO, CO<sub>2</sub>, NOx 등의 거동을 이해하는데 적절하지 않다. 따라서 Nishioka 등<sup>15)</sup>에 의해 제안된 배출지수를 사용하여 표현하였다.

$$EI_i = \frac{\int_0^L W_i \dot{w}_i dx}{-\int_0^L W_F \dot{w}_F dx} \quad (3)$$

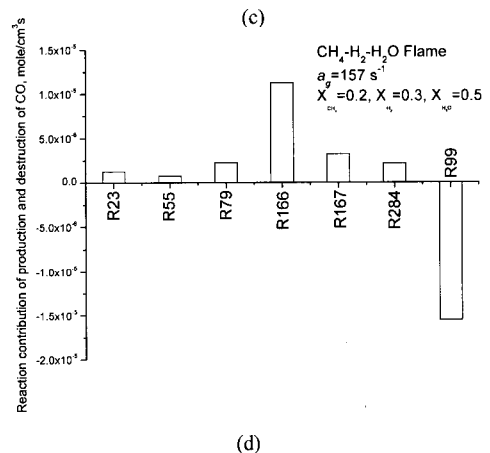
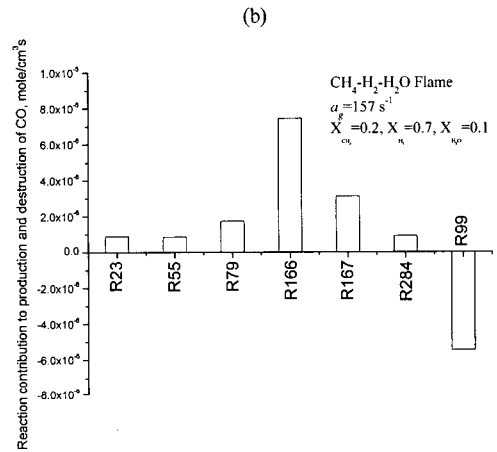
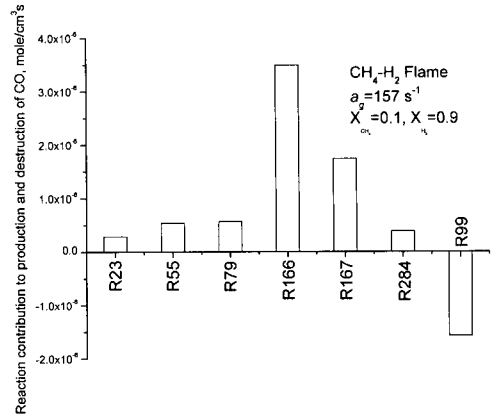
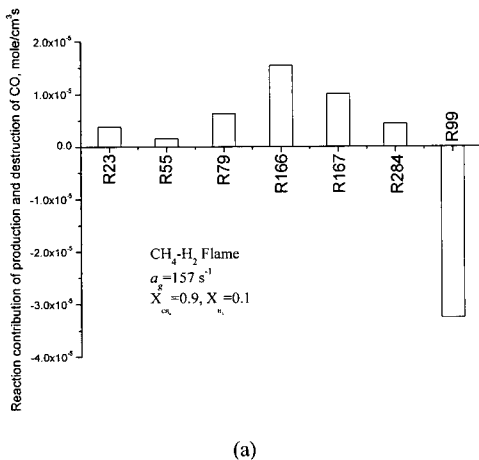
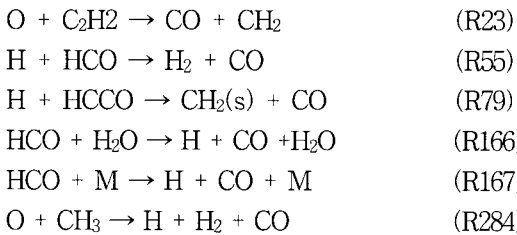


Fig. 6 Importantly contributing reaction steps to production and destruction of CO for the strain rate of 157s<sup>-1</sup>, (a) X<sub>CH<sub>4</sub></sub>=0.9, X<sub>H<sub>2</sub></sub>=0.1, (b) X<sub>CH<sub>4</sub></sub>=0.1 and X<sub>H<sub>2</sub></sub>=0.9 in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> flame, and (c) X<sub>CH<sub>4</sub></sub>=0.2, X<sub>H<sub>2</sub></sub>=0.7, X<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=0.1, (d) X<sub>CH<sub>4</sub></sub>=0.2, X<sub>H<sub>2</sub></sub>=0.3, X<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=0.5 in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O flame

여기서  $i=CO, CO_2, NO_x$ 이고, F는 순수메탄화염에 대해 메탄 그리고 메탄-수소 화염에 대해 메탄과 수소를 나타낸다.  $W_i$ 는 화학종  $i$ 의 분자량,  $\dot{w}_i$ 는 화학종  $i$ 의 몰생성율을 나타낸다. 메탄-수소 화염에 대해서는 메탄 몰분율이 증가함에 따라  $CO_2$  배출지수는 증가하지만, CO의 배출 지수는 증가하다가 메탄 몰분율이 0.3에서 최대를 보인 후 다시 감소한다. 메탄-수소- $H_2O$  화염에 대해서는  $H_2O$  첨가분율이 증가함에 따라 CO 배출지수는 증가하다가 다시 감소하고,  $CO_2$  배출지수는 계속 증가한다. 이것을 명확히 하기 위해 CO 생성 및 소모에 중요하게 기여하는 반응 단계를 조사하였다. 다음의 반응단계들은 CO 생성에 중요하게 기여한다.



반면에 생성된 CO의 대부분은 다음의 반응 단계에 의해  $CO_2$ 를 생성한다.

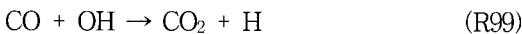


Fig. 6은 (a)메탄-수소 화염에 대해  $X_{CH_4}=0.9, X_{H_2}=0.1$ , (b)  $X_{CH_4}=0.1$  and  $X_{H_2}=0.9$  그리고 메탄-수소- $H_2O$  화염에 대해 (c)  $X_{CH_4}=0.2, X_{H_2}=0.7, X_{H_2O}=0.1$ , (d)  $X_{CH_4}=0.2, X_{H_2}=0.3, X_{H_2O}=0.5$  인 경우에 CO의 CO 생성 및 소모에 대한 반응 기여도를 나타낸다. Fig. 6에 보인 바와 같이 CO 생성에 가장 중요한 반응 단계는 R166과 R167이고 생성된 CO의 거의 대부분은 R99를 통해  $CO_2$ 를 생성한다. Fig. 6 (a)에 보인 바와 같이 메탄-수소 화염에 대해서는 메탄몰분율이 작은 경우 CO 생성

율은 소모율 보다 우세하고, 본 논문에는 데이터를 모두 제시하지는 않았지만 메탄 몰분율의 증가에 따라 CO 생성율과 소모율이 점차로 증가한다. 이것이 Fig. 5에서 메탄몰분율 0.3까지 메탄몰분율을 증가했을 때 CO와  $CO_2$  배출지수가 증가하는 원인이다. 한편 Fig. 6 (b)에 나타난 바와 같이 메탄 몰분율을 그 이상으로 증가하면 CO 소모율이 우세해지고 CO 생성율은 감소하게 된다. 이것이 Fig. 5에서 메탄-수소 화염에서 CO 배출지수가 증가하다가 감소하는 반면  $CO_2$  배출지수는 계속 증가하는 원인이다. 메탄-수소-수증기 화염에서는 CO 생성에 중요하게 기여하는 반응단계는 여전히 R166이고 수증기 첨가분율을 증가함에 따라 R167의 기여는 줄어들게 된다. 수증기 첨가율을 증가함에 따라 R99를 통한 CO 소모율은 점차로 증가하여 R166을 통한 CO 생성율 역시 증가하지만 어느 이상으로 수증기를 첨가분율이 증가하면 R166을 통한 CO 생성율은 점차로 감소하지만 R99를 통한 CO 소모율은 여전히 증가한다. 이것이 Fig. 5에서 CO와  $CO_2$  배출지수 거동의 경향이 나타나는 원인이 됨을 알 수 있다.

한편 이상으로 언급한 주요한 화염 구조의 변화들이  $NO_x$  생성과 소멸에 상당히 영향을 미치게 된다. Fig. 7은 스트레인을  $157s^{-1}$ 에서 메탄 몰분율

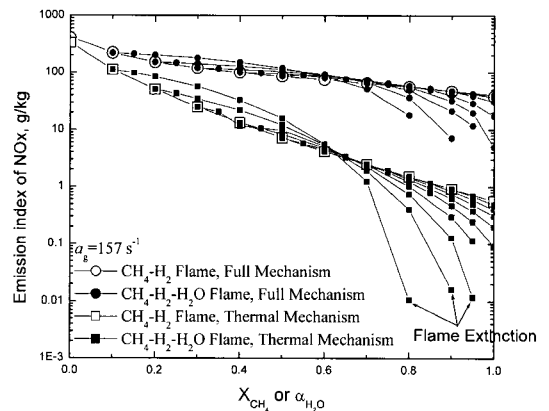


Fig. 7 Variation of emission indices of  $NO_x$  through thermal and Fenimore mechanisms with methane mole fraction or fraction of added  $H_2O$

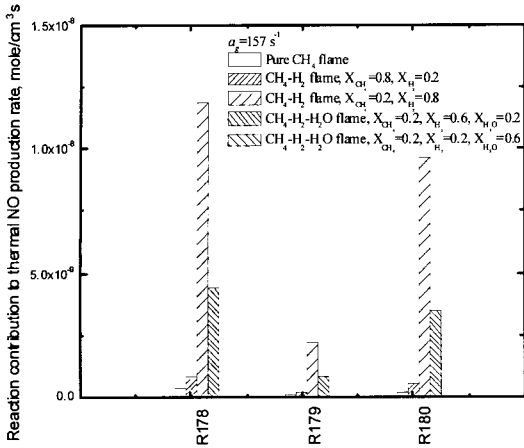


Fig. 8 Importantly contributing reaction steps to thermal NO production for pure methane flame, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> flame, and CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O flame

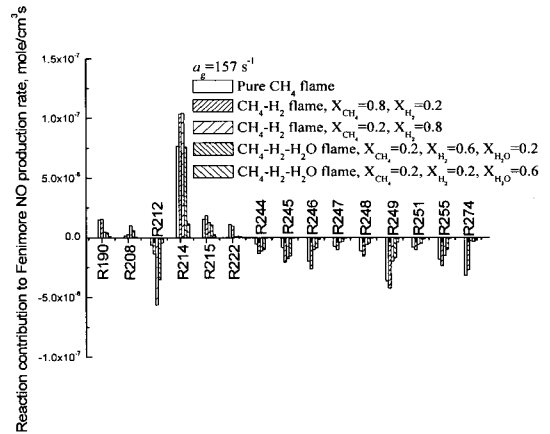


Fig. 9 Importantly contributing reaction steps to Fenimore NO production for pure methane flame, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> flame, and CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O flame

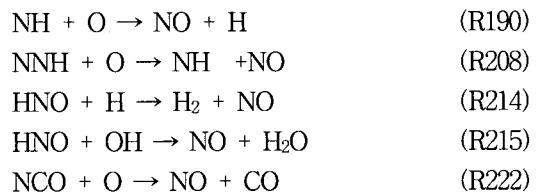
과 H<sub>2</sub>O 첨가분율에 따라 GRI v-3.0의 전체 기구와 열적 기구를 통한 NO<sub>x</sub>의 배출지수의 변화를 나타낸다. 열적기구와 전체기구에 의한 NO<sub>x</sub> 배출지수는 모두 메탄-수소 혼합화염에 따라 감소한다. 현재의 연구에서 N<sub>2</sub>O 및 NO<sub>2</sub> 기구에 의한 NO<sub>x</sub> 배출지수가 무시할 정도로 작았고 이러한 경향은 이미 전의 연구의 경향과 유사하다<sup>15)</sup>. 따라서 Fig. 7에서 전체 기구가 열적기구 페니모어 NO에 해당한다. 또한 순수 수소화염의 경우 전체 기구와 열적 기구 사이의 차이는 NH-, NNH-, HNO-관련 반응의 기여에 기인한다. 모든 경우에 있어서 페니모어 NO는 열적 NO에 비해 훨씬 크고 또한 페니모어 NO의 기여는 메탄-수소 혼합화염에 따라 증가할수록 현저하게 커지는데 이것은 메탄-수소 혼합화염에 따라 탄화수소 생성물이 증가하기 때문이다. 그러나 열적 NO와 Fenimore NO에 의한 NO<sub>x</sub> 거동을 이해하기 위해서는 좀 더 상세한 조사가 필요하다.

열적 NO에 관련되는 Zeldovich 기구는 다음과 같다.

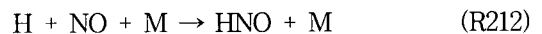


Fig. 8은 순수 메탄화염, 메탄-수소 혼합화염, 메탄-수소-H<sub>2</sub>O 혼합 화염에 대해 열적 기구에 의한 NO의 생성 및 소멸에 대한 반응 기여도를 나타낸다. 열적 NO에 대한 모든 반응 기여는 첨가되는 수소분율의 증가에 따라 커지게 되고 첨가되는 H<sub>2</sub>O의 증가에 따라 감소한다. 이러한 경향은 Fig. 1에 나타난 최대화염온도의 경향과 일치하는데, 이것은 화염온도에 대한 열적 NO의 연관성에 기인한다.

Fig. 9는 순수 메탄화염, 메탄-수소 혼합화염, 메탄-수소-H<sub>2</sub>O 혼합화염에 대해 Fenimore NO에 중요하게 기여하는 반응 단계를 나타낸다. 순수 메탄화염에 대해서는 Fenimore NO에 의한 NO 생성에 중요하게 기여하는 반응은 다음과 같다<sup>16)</sup>.



NO 소모에 관련된 중요한 반응은 다음과 같다<sup>16)</sup>.





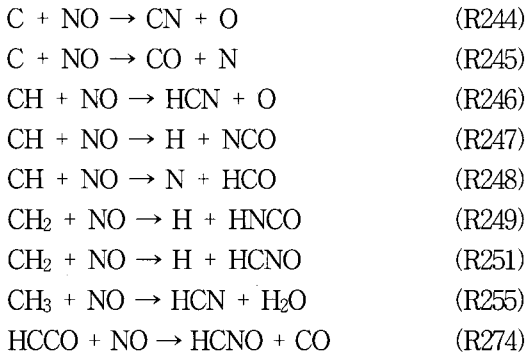


Fig. 9에서 (R214)와 (R215) 같은 HNO 관련 반응 단계들은 NO 생성에 중요하게 기여하고, (R212)는 NO를 소모하는 반응이다. 수소 첨가에 따른 이러한 특성들은 순수 메탄화염에 비해 훨씬 두드러진다. NO 생성에 있어서 (R190)과 같은 NH 관련 반응은 수소 첨가에 따라 축소되나 (R208)과 같은 NNH 관련 반응은 수소 첨가에 따라 상대적으로 중요해진다. 또한 순수 메탄 화염에서 NO 생성에 있어서 중요한 소스 중의 하나인 (R222)는 수소와 H<sub>2</sub>O 첨가에 따라 약화된다. 한편, NO 소모에 중요하게 기여하는 반응은 (R244), (R245), (R246), (R249), (R255), (R274)이다. (R246)과 (R255)는 재연소 기구(reburning mechanism)로 이미 기존 연구<sup>16)</sup>에서 잘 묘사되어 있다. (R274)는 HCN 재순환 경로(Recycle route)로 알려진 NO 소모 반응으로 이 반응 역시 기존 연구에서 잘 묘사되어 있다<sup>15,16)</sup>. 순수 메탄과 비교하여 NO 소모에 있어서 중요한 반응 단계들은 (R274)를 제외하고 유사한 경향을 갖는다. 즉, 수소 첨가에 따라 증가하다가 다시 감소한다. 이것은 미량의 수소 첨가는 재연소 및 HCN 재순환경로를 통해 Fenimore NO를 감소시키는데 효과적인 반면 과다한 수소 첨가는 위에서 지적된 NO 소모의 모든 반응의 기여를 줄이게 됨을 의미한다. 또한 H<sub>2</sub>O를 첨가하는 것은 NO 생성과 소멸에 대한 모든 반응의 기여를 줄이는 역할을 하게 된다.

#### 4. 결 론

메탄-공기 확산화염에서 전기분해 생성물들인 수소와 수증기의 첨가효과에 관한 수치해석 연구가 수행되었고 다음과 같은 결론이 얻어진다.

- 1) H<sub>2</sub>O와 같은 전기분해 생성물의 첨가는 순수 메탄화염에 있어서 화염 구조를 상당히 바꾸게 된다. 메탄-수소 화염에서는 수소 첨가에 따라 메탄 소모층의 특성은 약화되고 수소 소모층의 특성이 강화된다. 메탄-수소 화염과 비교하여 메탄-수소-수증기화염에서는 수증기와 수소 모두 첨가량이 상대적으로 적은 경우 메탄소모율은 거의 변하지 않고 수소 소모율이 현저히 줄어든다. H<sub>2</sub>O와 수소 모두 첨가량이 상대적으로 큰 경우 메탄과 수소 소모율은 전체적으로 감소한다. 이것이 직접적으로 메틸 물분율을 감소시키는 원인이 되며 H, O, OH의 상대적 감소를 일으킨다.
- 2) 메탄-수소 화염에서 메탄 물분율 증가에 따라 CO 배출지수는 증가하다가 최대를 나타낸 후 다시 감소하고 CO<sub>2</sub> 배출지수는 계속 증가한다. 메탄-수소-H<sub>2</sub>O 화염에서는 H<sub>2</sub>O의 과다한 첨가에 따라 CO 배출지수 역시 증가하다가 최대를 나타낸 후 다시 감소하고 CO<sub>2</sub> 배출지수는 계속 증가한다. 이러한 거동은 주로 R166 반응단계를 통한 CO 생성과 R99 반응 단계를 통한 CO 소모의 경쟁에 의해 주로 지배를 받게 된다.
- 3) 열적 NO 생성에 기여하는 모든 반응은 수소 첨가에 따라 그리고 첨가되는 H<sub>2</sub>O의 감소에 따라 중요해진다. 모든 경우에 있어서 Fenimore NO가 열적 NO 보다 훨씬 크고 Fenimore NO는 메탄 물분율이 증가함에 따라 우세해진다. 메탄-수소 화염에서는 HNO 관련 반응들이 NO 생성 및 소멸에 중요하게 기여하고 이러한 특성은 수소 첨가에 따라 두드러진다. 순수 메탄화염에서 중요한 NO 생성원인 NCO+O→NO+CO 반응의 기여는 수소 및 H<sub>2</sub>O 첨가에 따라 줄어들게 된다. NO 소멸에 중요하게 기여하는 반응들은 (R244), (R245), (R246), (R249), (R255), (R274)이고 이러한 반응들의 기여도는

수소 첨가에 따라 증가하고 나서 다시 감소한다. 또한, H<sub>2</sub>O 첨가에 따라 NO 생성과 소멸에 관한 주요한 반응들의 기여도는 현저히 줄어들게 된다.

## 후 기

본 연구는 한국기계연구원 기본사업의 지원을 받아 수행되었고 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) R. W. Schefer, D. M. Wicksall, and A. K. Agrawal, "Combustion of hydrogen-enriched methane in a lean premixed swirl-stabilized burner", Proc. of the Combustion Institute, Vol. 29, 2002, pp. 843-851.
- 2) C. G. Bauer and T. W. Forest, "Effect of hydrogen addition on the performance of methane-fueled vehicles. Part I: effect on SI engine performance", Int J Hydrogen Energy, Vol. 26, 2001, pp. 135-140.
- 3) C. K. Law and O. C. Kwon, "Effects of hydrocarbon substitution on atmospheric hydrogen-air flame propagation", Int J Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, pp. 867-879.
- 4) M. Ilbas, A. P. Crayford, I. Yilmaz, P. J. Bowen, and N. Syred, "Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study", Int J Hydrogen Energy, Vol. 31, 2006, pp. 1768-1779.
- 5) J-Y. Ren, W. Qin, F. N. Egolfopoulos, and T. T. Tsotsis, "Strain-rate Effects on hydrogen-enhanced lean premixed combustion", Combust Flame, Vol. 124, 2001, pp. 717-720.
- 6) S. O. Bade Shresha and G. A. Karim, "An investigation of the addition of dissociates water products to a gas fueled spark ignition engines", Int J Hydrogen Energy, Vol. 24, 1999, pp. 577-586.
- 7) R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans, and G. Dixon-Lewis, "A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flame," Proc. Comb. Institut. Vol. 22, 1988, p. 1479.
- 8) A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar and F. M. Rupley, "A fortran program for computing opposed-flow diffusion flames", 1997, SAND 96-8243.
- 9) Y. Ju, H. Guo, K. Maruta, and F. Liu, "On the extinction limit and flammability limit of non-adiabatic stretched methane-air premixed flames", J Fluid Mech., Vol. 342, 1997, p. 315.
- 10) R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, "Chemkin II: A fortran chemical kinetics package for analysis of gas phase chemical kinetics", SAND 89-8009B.
- 11) R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin, and J. A. Miller, "A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multi-component transport", 1994, SAND 86-8246.
- 12) H. K. Chellian, C. K. Law, T. Ueda, M. D. Smooke, and F. A. Williams, "An experimental and theoretical investigation of the dilution, pressure and flow-field effects on the extinction condition of methane-air-nitrogen diffusion flames", Proc. Comb. Institut., Vol. 23, 1990, p. 503.
- 13) G. P. Smith, D. M. Golden, N. W. Frenklach, M. B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Dong, W. C. Gardiner, Jr.-VV. Lissianski, and Z. Qin, "The "GRI-Mech 3.0" chemical kinetic mechanism," <[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)>, 2007.
- 14) C. K. Westbrook and F. L. Dryer, "Chemical kinetic modeling of hydrocarbon

- combustion", *Prog Energy Combust Sci.*, 10, 1984, pp. 1-57.
- 15) M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa, and T. Takeno, "NO emission characteristics of methane-air double flame", *Combust. Flame*, Vol. 98, 1994, pp. 127-36.
- 16) J. A. Miller and C. T. Bowman, "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion", *Prog. Energy Combust Sci.*, Vol. 15, 1989, p. 287.