

대향류 화염에서 CO₂ 재순환 산소부화연소의 NO 배출 특성

박 준성* · 박 정[†] · 조 한창**

NO Emission Characteristics of Oxygen-Enriched Combustion with CO₂ Recirculation in Counterflow Diffusion Flame

June Sung Park, Jeong Park and Han Chang Cho

ABSTRACT

Numerical study is conducted to grasp the flame structure and NO emissions for a wide range of oxy-fuel combustion (covering from air blown combustion to pure oxygen combustion) and for various mole fractions of recirculated CO₂ in CH₄-O₂/N₂/CO₂ counterflow diffusion flames. Special concern is given to the difference of the flame structure and NO emissions between air blown combustion and oxy-fuel combustion w/o recirculated CO₂ and is also focused on chemical effects of recirculated CO₂. Air blown combustion and oxy-fuel combustion w/o recirculated CO₂ are shown to be considerably different in the flame structure and NO emissions. Modified fuel oxidation reaction pathways in oxygen-enriched combustion are provided in detail compared to those in air blown combustion w/o recirculated CO₂. The formation and destruction of NO through Fenimore and thermal mechanisms are also compared for air blown combustion and oxygen-enriched combustion w/o recirculated CO₂, and the role of the recirculated CO₂ and its chemical effects are discussed. Importantly contributing reaction steps to the formation and destruction of NO are also estimated in oxygen-enriched combustion in comparison to air blown combustion..

Key Words :Chemical Effects, Fenimore Mechanism, Oxygen-enriched Combustion, Oxidation Reaction Pathway, Recirculated CO₂, Thermal Mechanism

1. 서 론

세계 산업에너지의 약 85% 이상은 화석연료에 의존한다. 따라서 화석연료의 사용으로 인한 온실 가스 배출을 억제하기 위하여 CO₂포집, 저장, 재사용 방법 등이 크게 부각되어 왔다. 또한, CO₂ 배출의 약 30%는 인간활동을 위한 전력생산에 의해 생성된다. 최근 화석연료 연소로부터 CO₂를 포집하기 위한 세가지 접근법이 제시되어 왔다. 이른바 선 연소 포집(Pre-combustion

Capture), 후 연소 포집(Post-combustion Capture), 산소부화 연소(Oxygen Enriched Combustion), 혹은 순산소 연소이다. 순산소 연소는 산화제로 공기를 사용하는 대신 고농도의 산소를 이용하는 기법으로 연소 생성물로는 주로 CO₂, H₂O, O₂ 그리고 소량의 비활성 기체가 배출되고, 실제 연소기에서 미량의 질소(N₂)가 유입되어도 고온 환경에서 질소산화물(NO_x)의 생성이 상당한 수준에 이르게 된다. 한편, 고농도의 산소를 산화제로 사용한 경우, 화염온도는 과도하게 높아지므로 비교적 높은 CO₂ 농도를 갖는 배출가스를 연료측에 재순환함으로써 화염온도를 낮출 수 있고, 이는 공기-연료 연소 (Air blown Combustion)에도 유사하게 응용될 수 있다. 기존 연구들을 살펴보면 이러한 CO₂ 재순환 연소과정은 질소산화물의 생성을 억제하는 이점을 갖는

† 책임저자, 정회원, 부경대학교 기계공학부

E-mail : jeongpark@pknu.ac.kr

TEL : (051)620-1601 FAX : (051)620-1531

* 순천대학교 기계공학과 대학원

** 포항산업과학연구원 에너지팀

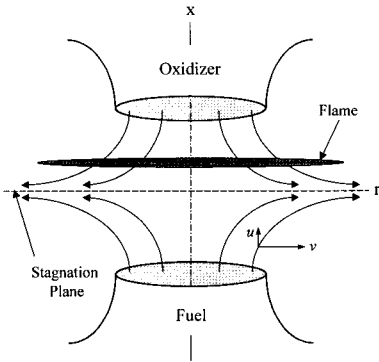


Fig. 1 Schematic of counterflow configuration showing the location of flame and the stagnation plane.

다.[1,2] 실제 순산소 연소기에서 질소산화물의 형성은 연료측과 산화제측의 질소오염 혹은 공기의 유입에서 비롯된다.[3] 질소 산화물 생성의 연구는 버너로의 공기유입 (Air Infiltration), 연료 오염, 공기역학적 변형 (Aerodynamic Straining), 화염복사, 재순환연소 등의 중요 요소에 따르는 체계적인 이해가 부족하다.

한편, 질소산화물 배출에 관한 기존 연구를 살펴보면 비교적 높은 중간형태의 매연 (Intermediate Soot)을 갖는 화염은 매연 배출 정도(Soot Emission Level)에 크게 영향을 주지 않고, 복사열손실에 의해 화염온도가 감소하여 질소산화물의 배출을 낮게 할 수 있는 것이 보고된 바 있다.[4,5] Li와 Williams는 대향류화염 구조에서 부분예혼합화염 (Partially Premixed Flame)이 CH 래디칼을 줄이고, 페니모어 NO의 기여도를 감소시킴으로써 질소산화물의 배출을 줄인다는 것을 확인한 바 있다.[6] Park과 Hwang 등은 재순환 CO₂의 연구를 통해 CO₂+H=CO+OH 반응에 의한 화학적 효과를 규명한다.[7,8] 즉, 이 반응이 주요한 체인 가지 반응(Chain Branching Reaction)인 H+O₂=O+OH과 경쟁하게 되고, 첨가되는 CO₂에 의해 페니모어 NO의 생성과 소멸에 기여하는 반응경로(Reaction Pathway)가 변화한다는 것을 보였다.

본 연구는 GRI-v3.0을 사용하여 CO₂ 재순환 산소부하 연소에서 NO생성과 소멸에 관한 수치해석 연구를 수행하였다. 계산상에서 산화제의 산소희석 정도는 공기-연료 연소에서 산소부하연소를 거쳐 순산소 연소까지 포함된다. 재순환 CO₂는 산화제측에 희석되어 계산이 수행되며, 화염구조(Flame Structure)와 NO 배출 거동의 화학적 효과를 명확히 하기 위하여 가상 화학종 X

를 재순환 CO₂ 대신 희석하여 계산을 수행하였다. 가상 화학종 X는 열화학적 물성치, 전달 물성치, 복사 물성치가 재순환 CO₂와 정확하게 일치하며 반응에는 참여하지 않는다. 특별히 공기-연료 연소와 산소부하 연소의 NO 배출거동에 대한 차이점에 주목하였고, CO₂ 재순환 산소부하 연소에서의 화염 구조와 NO 배출에 대한 화학적 효과에 초점을 두었다.

2. 수치해석 기법

Fig.1 은 층류 대향류산화화염의 개략도를 나타낸 그림이다. 서로 반대로 흐르는 유동은 충돌하여 정체점 근처에서 화염이 형성되며, 이 지점에서 수학적으로 1차원 상사성을 갖는다. 이와 같은 상사성에 근거한 1차원 지배방정식은 Kee등에 의해 개발되고 Lutz등에 의해 확장된 Oppdif 코드를 통해 풀게 된다.[9,10] 본 연구에서는 광학적 박모델에 근거한 복사항을 추가하였다.[11] CH₄-O₂/N₂/CO₂화염에서 산화제측의 산소의 몰분율의 계산 범위는 0.21에서 1.0이고, 몰분율의 정의는 다음과 같다.

$$\alpha_i = X_i / (X_{O_2} + X_{CO_2} + X_{N_2}) \quad (1)$$

여기서 X_i 는 화학종 i 의 몰분율을 나타내고 i = O₂, CO₂, N₂ 이다. CO₂와 N₂의 몰분율은 고정된 산소 몰분율에서 허용되는 범위 내에서 계산이 수행된다. 버너 간 간격은 2.0 cm이고 화염대는 연료측과 산화제측의 모멘텀 유속 (Momentum Flux)이 균형을 이루는 곳에서 형성되며 전체 신장율 (Global Strain Rate)은 다음과 같이 표현된다.[7,8]

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

where $V_r = V_O / V_F$

여기서 F와 O는 연료와 산화제를 각각 나타낸다. NO와 CO의 배출 거동특성은 Nishioka등이 제안한 배출지수를 사용하여 표현하였다.[12]

$$EI_i = \frac{L \int_0^L W_i \dot{w}_i dx}{-L \int_0^L W_{CH_4} \dot{w}_{CH_4} dx} \quad (3)$$

W_i와 w_i 화학종 i의 분자량과 몰생성율을 나타

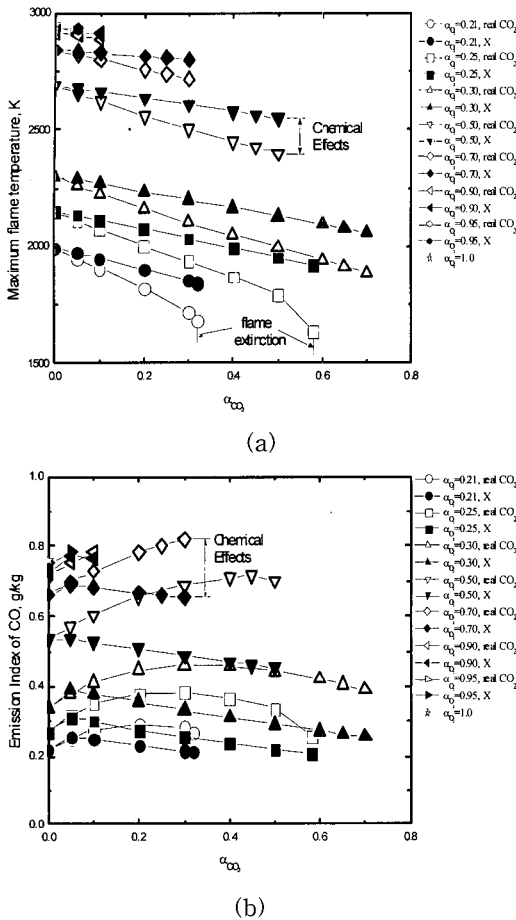


Fig. 2 Variations of (a) maximum flame temperature and (b) CO emission index with mole fraction of recirculated CO_2 for various oxygen mole fractions in the oxidizer stream at the strain rate of 100 s^{-1} .

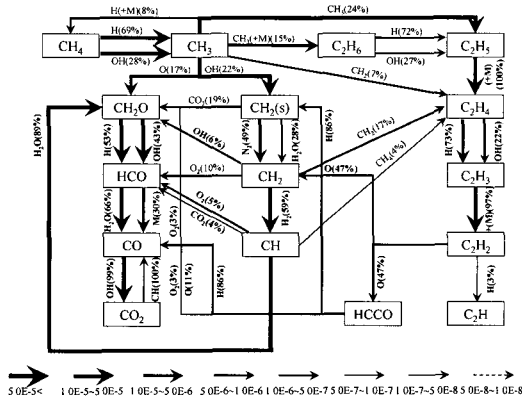
낸다. 가상 화학종 X는 앞에서 언급했듯이 재순환 CO_2 의 화학적 효과를 알기 위해 재순환 CO_2 를 대신 희석하여 계산이 수행된다.[7,8,13] 이것은 재순환 CO_2 와 열화학, 전달, 복사 물성치가 정확히 일치하며 반응에는 참여하지 않는다. 수치계산은 CO_2 와 X에 걸쳐 두 번 수행되며 지배방정식은 Chemkin Package과 Tranfit Package를 사용하여 풀게 된다.[14, 15]

3. 결과 및 논의

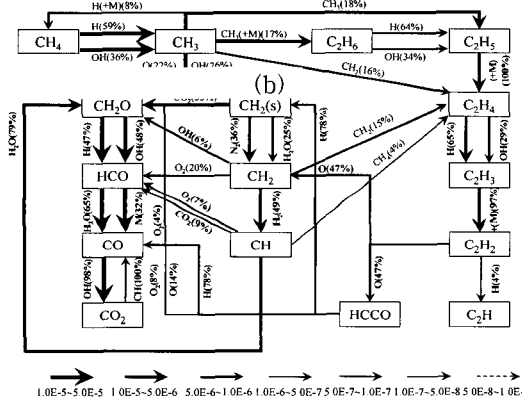
Fig.2는 전체신장율 100s^{-1} 에서 산화제측의 재순환 CO_2 와 X의 몰분율에 따르는 (a) 최대화염온도와 (b) CO 배출지수를 표시하는 그림이다. 최대화염온도는 산소 몰분율이 증가할수록 증가

하고 재순환 CO_2 가 증가할수록 감소하고 있는 것을 확인할 수 있다. 반응에 참여하지 않는 X와 재순환 CO_2 의 희석에 따른 계산결과의 차이는 CO_2 의 화학적 효과에 기인한다. Fig.2(a)에 보인 바와 같이 $\alpha_{\text{O}_2} = 0.21$, $\alpha_{\text{O}_2} = 0.25$ 조건에서 $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.32$, $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.58$ 인 경우에 각각 화염은 소화된다. 최대화염온도는 모든 산소희석 조건에서 재순환 CO_2 의 몰분율이 증가할수록 감소하고 있다. 이는 재순환 CO_2 의 몰분율이 증가함에 따라 반응에 참여하는 화학종이 감소하기 때문이다. 또한, 첨가되는 CO_2 의 화학적 효과에 의한 온도의 감소 정도는 재순환 CO_2 의 몰분율이 증가할수록 더욱 커지는 것을 알 수 있다. 첨가되는 CO_2 의 화학적 효과는 $\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$ (-R99) 반응에 기인하며, 이 반응 (-R99)은 전체 반응장도의 최고인 체인 개시반응 (Chain Initiation Reaction) $\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ (R38)과 H 라디칼을 두고 경쟁하게 된다.[7,9] 따라서 이러한 화학적 효과는 Fig.2(a)에서 나타난 것처럼 화염온도를 낮추는 결정적인 원인이 되며 Fig.2(b)에서도 확인할 수 있다. 재순환 CO_2 첨가가 과도하지 않을 경우 CO_2 의 몰분율이 증가할수록 CO 배출지수가 증가한다. 산소부화 연소는 공기-연료 연소와 비교하여 확산 화염 구조가 크게 바뀌고, 재순환 CO_2 에 의한 화학적 효과가 이를 더 복잡하게 하는 것을 알 수 있다.

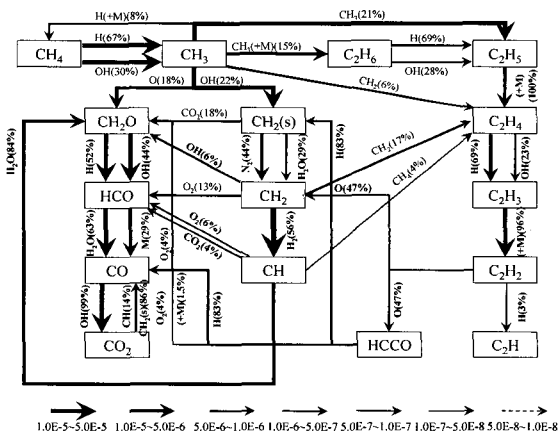
Fig.3은 전체신장율 100s^{-1} 에서의 (a) 공기-연료 연소($\alpha_{\text{O}_2} = 0.21, \alpha_{\text{CO}_2} = 0$), (b) CO_2 재순환 산소부화 연소($\alpha_{\text{O}_2} = 0.21, \alpha_{\text{CO}_2} = 0.1$), (c) X 재순환 산소부화연소($\alpha_{\text{O}_2} = 0.21, \alpha_{\text{X}} = 0.1$)의 산화반응 경로를 나타낸 그림이다. 각 그림에서 표시된 %는 각 화학종의 반응 기여도(reaction contribution)를 조사하여 각 화학종의 생성과 소멸에 두드러진 반응 단계들만을 고려한 백분율이다. Fig.3(a)에서 연료-공기 연소의 반응경로는 저온 산화 경로에 해당하는 C_1 -경로 $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 혹은 $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 와 고온 산화 경로에 해당하는 C_2 -경로 $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCCO} \rightarrow \text{CO}$ 로 구성된다. C_1 -경로와 C_2 -경로의 비율은 약 1:1.2로 C_2 -경로가 약간 더 활성화된다. Fig.3(b)의 재순환 CO_2 희석조건에서 비율은 1:1.06로 Fig.3(a)보다 C_2 -경로의 활성도가 줄어드는 것을 확인할 수 있고, 저온 산화 경로 $\text{CH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ 와 $\text{CH}_2 \rightarrow \text{HCO}$ 의 경로가 증진된다. X를 재순환하는 산소부화 연소(Fig.3c)의 경우는 C_1 -경로와 C_2 -경로의 비율은 1:1.05로



(a)

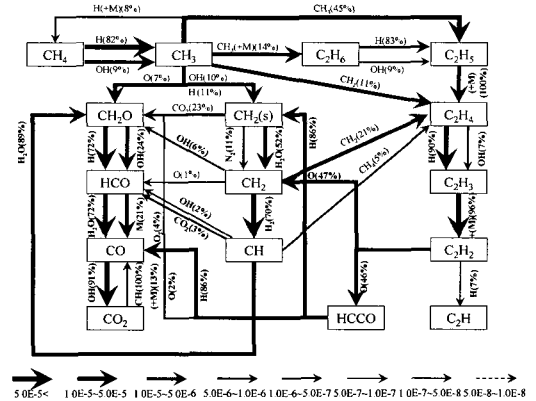


(b)

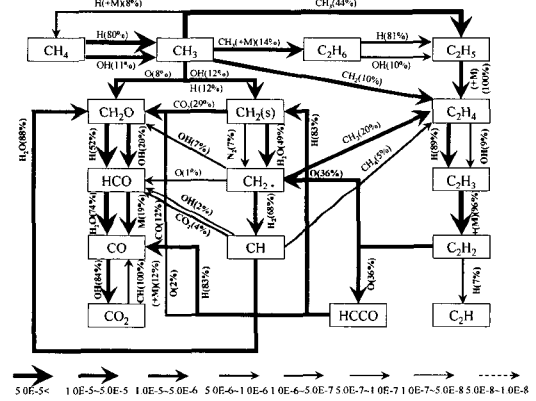


(c)

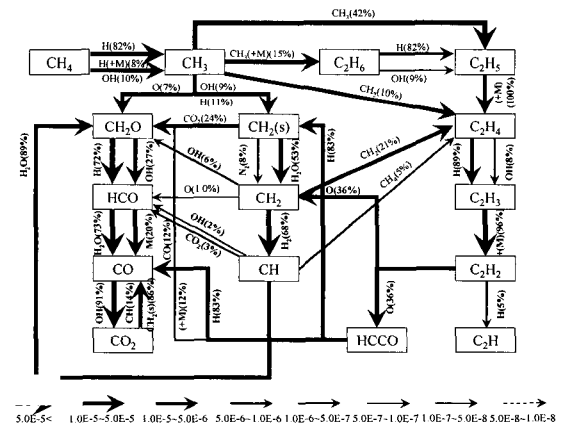
Fig. 3 Fuel oxidation reaction pathways for air blown combustion (a) without recirculated CO₂, (b) with recirculated CO₂ ($\alpha_{CO_2} = 0.1$), and (c) with recirculated X ($\alpha_X = 0.1$) at the strain rate of 100 s⁻¹.



(a)

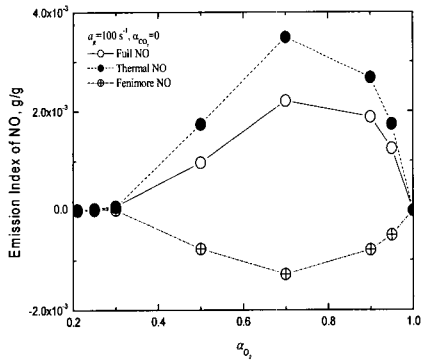


(b)

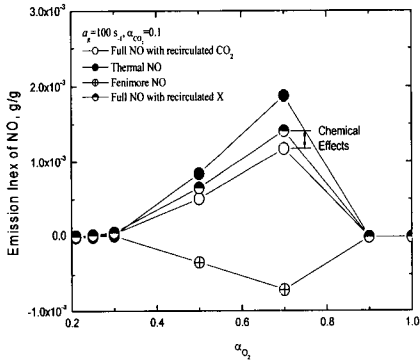


(c)

Fig. 4 Fuel oxidation reaction pathways for oxy-fuel combustion ($\alpha_{O_2} = 0.7$) (a) without recirculated CO₂, and with (b) recirculated CO₂ ($\alpha_{CO_2} = 0.1$) and (c) recirculated X ($\alpha_X = 0.1$) at the strain rate of 100 s⁻¹.



(a)



(b)

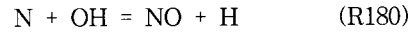
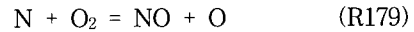
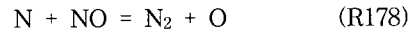
Fig. 5 Variation of NO emission index with oxygen mole fraction in the oxidizer stream (a) without recirculated CO₂ and (b) with recirculated CO₂ ($\alpha_{CO_2} = 0.1$).

CO₂재순환 연료-공기 연소와 비슷한 수치를 보이며 저온 산화 경로 (CH₂(s)→CH₂O, CH₂→HCO)의 활성도가 약간 줄어든다.

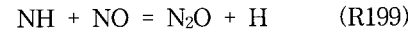
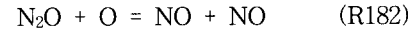
Fig. 4는 전체신장율 100s⁻¹에서의 (a) 산소 부화 연소($\alpha_o = 0.7, \alpha_{CO_2} = 0$), (b) CO₂ 재순환 산소부화 ($\alpha_o = 0.7, \alpha_{CO_2} = 0.1$), (c) X 재순환 산소부화 연소 ($\alpha_o = 0.7, \alpha_x = 0.1$) 산화 반응 경로를 나타낸 그림이다. Fig.4(a)에서 C₁-경로와 C₂-경로의 비율은 약1:2.5로 고온 산화 과정의 활성도가 Fig.3(a) 보다 상당히 높고, C₁-경로에서 C₂-경로로 변환되는 반응경로가 더욱 강화되는 것을 확인 할 수 있다. Fig.4(b)에서 비율은 1:2.13으로 재순환 CO₂가 반응경로에 대한 활성

도를 크게 변화시키지 않는 것이 확인된다. 이는 재순환 CO₂ ($\alpha_{CO_2} = 0.1$)가 고온 산화 과정을 변화시킬 만큼 충분하지 않기 때문이다. Fig.4(c)와 Fig.4(b)를 비교했을 때 C₁-경로와 C₂-경로의 비율은 1:2.13, 1:1.05로 급격하게 변한 것을 확인할 수 있다. 이는 CO₂의 화학적 효과가 고온 산화 반응 경로의 활성도를 급격하게 낮추고 있기 때문이다. 이러한 산화 반응 경로의 변화는 NO 배출 거동에 상당한 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 전체 NO 형성 (Full NO Formation)은 열적 NO, 페니모어 NO, N₂O 메커니즘, NO₂ 메커니즘으로 구성된다.[12]

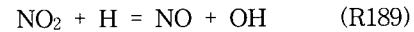
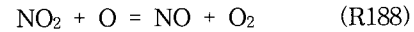
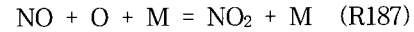
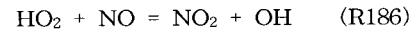
열적 NO 생성에 기여하는 반응은 Zeldovich 기구로 알려져 있고 다음과 같다. 여기서 반응번호는 GRI-V3.0 기구의 반응 번호이다.



N₂O 기구에 기여하는 반응은 다음과 같다.

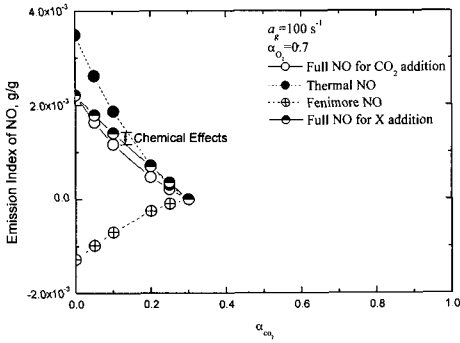


NO₂ 기구는 다음의 반응으로 묘사된다.

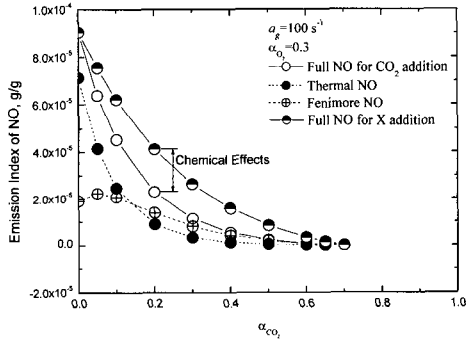


페니모어 NO의 생성은 전체 NO형성에서 위 세 종류의 메커니즘의 기여도를 고려함으로써 결정할 수 있다. 그러나 본 연구에서 N₂O 기구와 NO₂ 기구의 기여도는 무시할 수 있을 정도로 적다.[12]

Fig. 5는 산화제측의 산소 몰분율에 따르는 NO 배출 지수를 도시한 그림이다. Fig.5(a)는 재순환 CO₂가 첨가되지 않은 조건으로 $\alpha_o = 0.3$ 이하에서 전체 NO (Full NO)에 의한 NO 배출 지수가 열적기구에 의한 것보다 높게 나타나며, 페니모어 기구에 의한 배출지수는 양의 값을 나타내고 있다. 이것은 공기-연료 연소에서 NO 배출의 주된 생성이 페니모어 기구임을 의미하고 있다. 또한 $\alpha_o = 0.3$ 이상에서 페니모어 기구에 의한 NO 생성이음의 값을 나타나고 있는 것을 주목해야 한다.[3] 산소부화 연소에서 열적 메커니즘에 의한 NO 생성이 전체 NO 보다 더 크게 나타난다. Fig.5(b)에서 재순환 CO₂로 희석된 연소과정에서의 NO 배출지수는 Fig.5(a)와 같은 경향을 나타내고 더 낮은 수치를 보이고 있다.



(a)

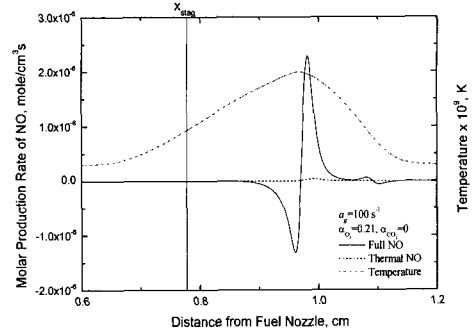


(b)

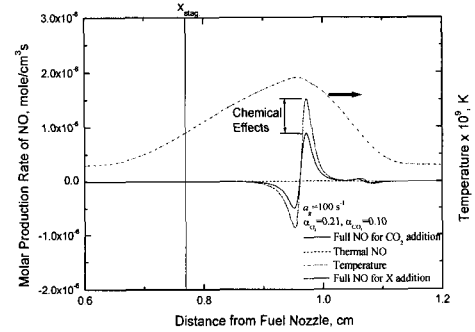
Fig. 6 Variation of NO emission index with mole fraction of recirculated CO₂ in the oxidizer stream for (a) $\alpha_{O_2} = 0.7$ and (b) $\alpha_{O_2} = 0.3$ at the strain rate of 100 s^{-1} .

또한 재순환 CO₂에 의한 화학적 효과가 NO 배출지수를 낮추고 있는 것을 확인할 수 있다.

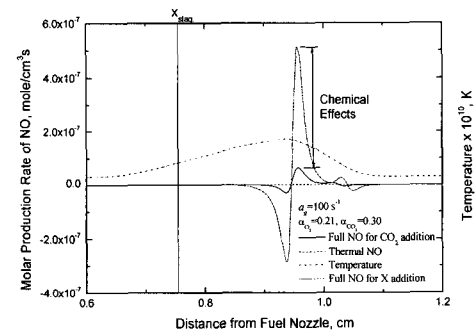
Fig. 6은 재순환 CO₂의 물분율에 따른 NO 배출 지수를 (a) $\alpha_{O_2} = 0.7$ 와 (b) $\alpha_{O_2} = 0.3$ 에 대해 나타낸 그림이다. Fig.6(b)에서 페니모어 기구에 의한 NO배출 지수는 재순환 CO₂의 물분율에 따라 완만하게 감소하고 있는 반면 열적 메커니즘에 의한 것은 급격하게 감소하고 있다. 페니모어 NO의 생성은 재순환 CO₂ 물분율이 0.2 이상이 되면서 열적 NO에 비해 지배적인 것을 확인할 수 있다. 비교적 작은 CO₂ 물분율에서는 열적 NO의 빠른 감소에 의해 NO 배출지수가 감소하고 있고, 높은 CO₂ 물분율에서는 열적 NO와 페니모어 NO에 의해 감소하고 있다. 또한 화학적



(a)



(b)



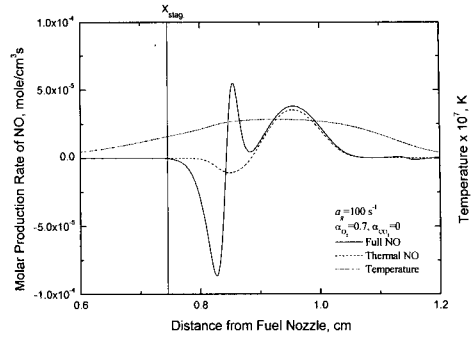
(c)

Fig. 7 Spatially resolved profiles of molar production rate of NO and flame temperature for air blown combustion of (a) $\alpha_{O_2} = 0.21$, $\alpha_{CO_2} = 0$, (b) $\alpha_{O_2} = 0.21$, $\alpha_{CO_2} = 0.1$, and (c) $\alpha_{O_2} = 0.21$, $\alpha_{CO_2} = 0.3$ at the strain rate of 100 s^{-1} .

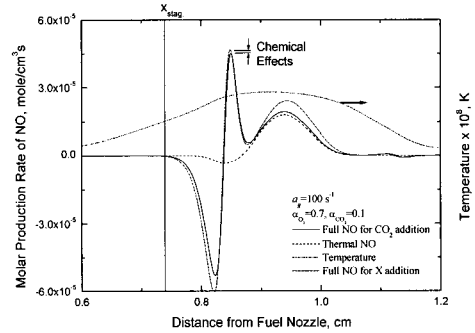
효과가 모든 CO₂ 물분율에서 NO 배출지수를 낮추고 있다. Fig.6(a) 에서 열적 메커니즘에 의한 NO 배출지수는 전체 메커니즘에 의한 것보다 높게 나타나고 있으며 재순환 CO₂의 물분율에 따라 급격하게 감소하고 있다. 반면, 페니모어 NO는 음의 값을 가지면서 빠르게 0에 가까워 지고 있다. 또한 CO₂의 화학적 효과가 NO 배출지수를 낮추고 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 공기-연료 연소에서 (a) $\alpha_o = 0$, (b) $\alpha_o = 0.1$ 그리고 (c) $\alpha_o = 0.3$ 조건에 대한 전체 NO와 열적 NO의 몰 생성율과 온도의 공간상 분포를 나타낸 그래프이다. Fig. 7 그리고 아래의 Fig. 8에서 온도는 좌측 좌표 크기와 동일한 값을 근거로 그려졌다. 그림에서 X_{stag} 는 정체점 (Stagnation Plane)의 공간상 위치를 나타낸다. 전체 NO의 몰 생성율은 페니모어 기구에 의해 양의 피크와 음의 피크를 갖는 반면 열적 기구에 의한 양의 피크 하나만 나타나고 있다. 현재 계산 조건에서 N₂O와 NO₂ 메커니즘에 의한 NO의 생성과 소멸은 무시할 정도로 작기 때문에 전체 메커니즘에서 열적 메커니즘의 차이 고려함으로서 페니모어 NO를 계산할 수 있다. 주로 NO의 생성과 소멸은 산화제층에 치우쳐 나타나는 최고 화염온도 지점에서 발생한다. Fig.5에서 $\alpha_o = 0.3$ 이하에서 열적 메커니즘은 페니모어 기구에 비해 비중이 작게 나타나고 있고, Fig.7에서 재순환 CO₂가 증가할수록 열적 그리고 페니모어 기구에 의한 NO의 몰생성율이 감소하고 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 공기-연료 연소에서 NO형성의 주된 경로가 페니모어 메커니즘임을 보이고 있는 것이다. Fig.7의 (b)와 (c)에서 화학적 효과에 의한 몰생성율의 감소는 재순환 CO₂가 증가할수록 커지고 있다.

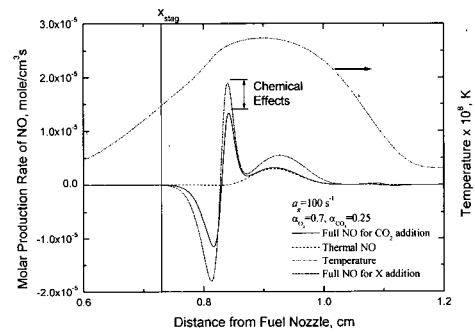
Fig.8은 산소부하 연소에서 (a) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_{co_2} = 0$, (b) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_{co_2} = 0.1$ 그리고 (c) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_{co_2} = 0.25$ 조건에 대한 전체 NO와 열적 NO의 몰 생성율과 온도의 공간상 분포를 나타낸 그래프이다. 그림에서 최대화염온도는 증가하고 공기-연료 연소보다 반응대가 더 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 이처럼 넓어진 반응대는 Fig.7과 같은 특성 체류 시간(Characteristic Resident Time)을 가짐에도 불구하고 NO 생성을 위한 더 큰 체류 시간을 갖게 한다. Fig.8에서 전체 NO의 몰생성율은 연료 과농(Fuel-rich)쪽에 있는 피크 그리고 연료 희박(Fuel-lean)쪽에 있는 피크가 존재한다. 이것은 각각 페니모어 기구와 열적 기구에 의해 나타나며, 열적 NO의 몰



(a)

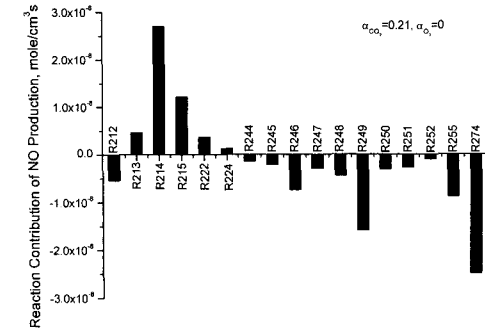


(b)

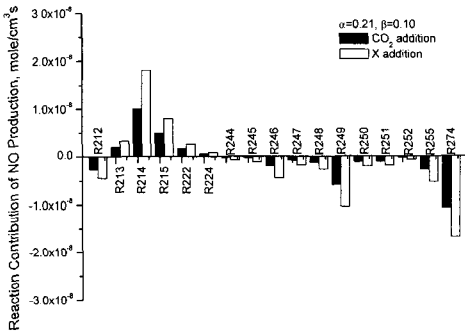


(c)

Fig. 8 Spatially resolved profiles of molar production rate of NO and flame temperature with distance from fuel nozzle for oxy-fuel combustion of (a) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_{co_2} = 0$, (b) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_{co_2} = 0.1$, and (c) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_{co_2} = 0.25$ at the strain rate of 100 s^{-1} .



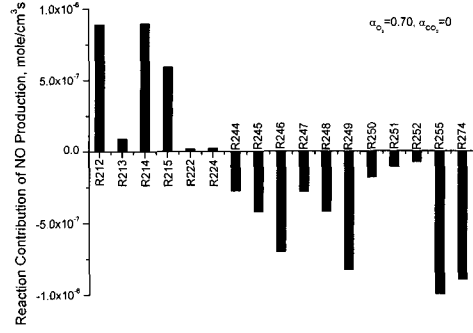
(a)



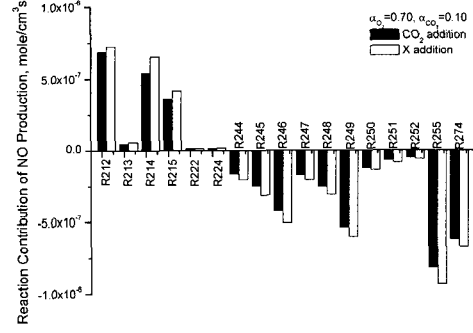
(b)

Fig. 9 Importantly contributing reaction steps to the formation and destruction of NO through Fenimore mechanism for air blown combustion of (a) $\alpha_o = 0.21$, $\alpha_\infty = 0$ and (b) $\alpha_o = 0.21$, $\alpha_\infty = 0.1$ at the strain rate of 100 s^{-1} .

생성율은 한 개의 음의 피크와 지배적인 양의 피크가 나타난다. 전체 NO에서 음의 피크가 양의 피크보다 더 지배적이다. 그러나 Fig.7의 공기-연료 연소에서 양의 피크가 더 지배적인 것을 주목하여야 한다. 이것은 산소-연료 연소에서 페니모어 메커니즘이 NO 소멸의 주된 경로가 되고, 반면 열적 메커니즘은 NO형성의 주된 경로가 되는 것을 나타내고 있는 것이다. 그림에서 재순환 CO₂의 몰분율이 증가할수록 페니모어 기구에 의한 양의 피크가 음의 피크와 비교했을 때 역할이 커진 것을 알 수 있다. 이것은 열적 NO의 몰 생성율에 대한 음의 기여도의 감소에 기인한다. 재순환 CO₂의 몰분율이 증가할수록 열적 기구에 의한 NO의 생성과 소멸은 약해지고 있는 것을



(a)



(b)

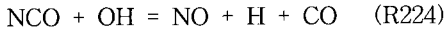
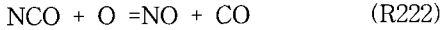
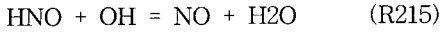
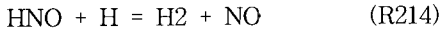
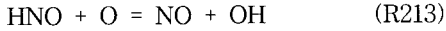
Fig. 10 Importantly contributing reaction steps to the formation and destruction of NO through Fenimore mechanism for oxy-fuel combustion of (a) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_\infty = 0$ and (b) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_\infty = 0.1$ at the strain rate of 100 s^{-1} .

알 수 있다. 또한 재순환 CO₂의 화학적 효과가 열적 기구와 페니모어 기구에 의한 생성과 소멸을 감소시킨다.

본 연구에서는 공기-연료 연소와 산소부화 연소에서의 페니모어 NO의 생성과 소멸에 중대한 역할을 하는 각 반응에 관하여 역할 및 기여도를 명확히 하였다. Fig.9는 공기-연료 연소에서 페니모어 메커니즘의 각 반응에 대한 기여도를 (a) $\alpha_o = 0.21$, $\alpha_\infty = 0$ 와 (b) $\alpha_o = 0.21$, $\alpha_\infty = 0.1$ 에 대해 나타낸 그래프이다.

Fig.10은 산소부화 연소에서 페니모어 메커니즘에 의한 NO생성의 주요한 반응의 기여도를 (a) $\alpha_o = 0.7$, $\alpha_\infty = 0$ 와 (b) $\alpha_o = 0.7$,

$\alpha_m = 0.1$ 에 대해 나타낸 그림이다. 공기-연료 연소에서 페니모어 메커니즘의 NO생성에 주요한 반응은 다음과 같다.[7]



공기-연료 연소에서 페니모어 메커니즘에 의한 NO소멸에 주요한 반응은 다음과 같다.[7]

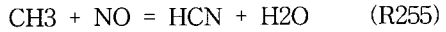
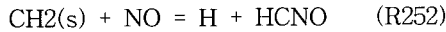
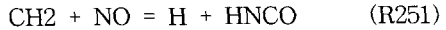
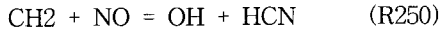
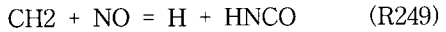
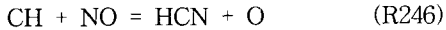
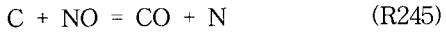
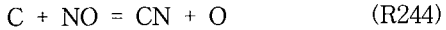


Fig.9에서 HNO와 관련된 (R214)과 (R215)는 NO형성에 높은 반응 기여도를 나타내고 있고,[7] (R212) 반응은 NO를 소모하고 있다. 한편, NO 소멸에 높은 반응 기여도는 반응 (R246), (R249), (R255)과 (R274)이다. HCN-재생 루트로 알려진 반응 (R274)는 NO 소멸에 중요한 반응임을 기존 연구에서 밝혀진 바 있다.[12,17] 또한, (R246)과 (R255)는 재연소 메커니즘기구 (Reburning Mechanism)로 알려져 있다.[17] Fig.9(b)의 CO₂ 재순환 공기-연료 연소에서 페니모어 메커니즘에 의한 NO 배출 거동은 Fig.9(a)와 비슷하게 나타난다. 그러나 재순환 CO₂에 의해 Fig.9(a)보다 더 낮은 수치를 보이며, 화학적 효과가 NO 생성과 소멸의 반응 기여도를 낮추고 있다. Fig.10의 산소부화 연소에서 반응(R246)~(R249)와(R274) 뿐만 아니라 C와 관련된 (R244)와 (R245)는 NO 소멸에 중대한 영향을 미친다. 특히, 공기-연료 연소에서 NO 소멸에 기여하는 반응 (R212)는 산소부화 연소에서 NO 생성에 기여도가 높은 반응임을 주목해야 한다. 결과로서 산소부화 연소에서 재순환 CO₂에 의한 화학적 효과는 NO의 생성과 소멸에 직접적 영향을 준다.

4. 결론

H₄-O₂/N₂/CO₂ 대항류 확산화염에서 NO 배출

거동과 화염구조에 대한 수치해석 연구를 수행하였다.

산소부화 연소는 공기-연료연소와 비교하여 확산화염의 구조와 반응경로를 바꾼다. 특히, 재순환 CO₂의 화학적 효과는 최고 화염온도를 낮출 뿐만 아니라 재순환 CO₂의 첨가가 과도하지 않을 경우 CO₂의 물분율이 증가할수록 CO 배출 지수가 증가한다. 공기-연료 연소에서 재순환 CO₂에 의해 저온 산화 경로인 C₁-경로가 활성화가 된다. 또한, 재순환 CO₂와 가상 화학종 X의 비교를 통해 CO₂의 화학적 효과가 저온 산화 경로인 CH₂(s)→CH₂O와 CH₂→HCO를 증진시키는 것을 확인하였다. 산소부화 연소에서 고온 산화 경로인 C₂-경로가 공기-연료 연소에 비해 활성화가 되었고, C₁에서 C₂-경로로 변환이 더욱 활성화 되었다.

산소 물분율 0.3 이하에서 페니모어 기구가 NO 생성에 높은 기여도를 나타내며, 0.3이상에서는 열적 기구가 NO 생성에 중요하게 된다. 특히, 0.3 이상에서는 페니모어 NO는 음의 기여도를 나타내며 NO 소멸에 중요한 반응이 된다. 한편, 재순환 CO₂의 화학적 효과는 페니모어 기구의 생성과 소멸의 기여도를 낮추는 효과를 주며, 열적 기구에 의한 NO 생성을 감소시킨다. 산소부화 연소에서 반응 (R246)~(R249)와 (R255), (R274)이외에도 C와 관련된 (R244), (R245)는 NO소멸에 중대한 기여를 한다. 특히, 공기-연료 연소에서 NO소멸에 기여하는 반응(R212)는 산소부화 연소에서 높은 NO생성 기여도를 갖는다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단에서 과제를 지원 (2005-E-FM02-P-02)을 받아 수행되었고 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] E. Croiset, K. Thambimuthu, A. Palmer, "Coal combustion in O-2/CO₂ mixtures compared with Air," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 81, 2000, pp.402-407.
- [2] Y. Tan, M. A. Douglas, E. Croiset, K. V. Thambimuthu, "CO₂ capture using oxygen enhanced combustion strategies for natural gas power plants," *Fuel*, Vol. 81, 2002, pp. 1007-1016.
- [3] C. J. Sung, C. K. Law, 1998, "Dominant

- chemistry and physical factors affecting NO formation and control in oxy-fuel burning," *Proceedings of the 27th symp. (int.) on combustion*, 1998, pp. 1411-1016.
- [4] K. T. Kang, J. Hwang, S. H. Chung, W. Lee, "Soot zone structure and sooting limit in diffusion flames: Comparison of counterflow and co-flow flames," *Combust. Flame*, Vol. 109, 1997, pp. 266-281.
- [5] A. Beltrame, P. Porshnev, W. Merchan, A. Saveliev, A. Fridman, L. A. Kennedy, O. Petrova, S. Zhdanok, F. Amouri, O. Charon, "Soot and NO formation in methane - oxygen enriched diffusion flames," *Combust. Flame*, Vol. 124, 2001, pp. 295-310.
- [6] S. C. Li, F. A. Williams, "NO_x formation in two-stage methane - air flames," *Combust. Flame*, Vol. 118, 1999, pp. 399-414.
- [7] D. J. Hwang, J. Park, C. B. Oh, K. H. Lee, S. I. Keel, "Numerical study on Flame Structure and No Formation in CH₄-O₂-N₂ Counterflow Diffusion Flame Dilnted with H₂O," *Int. J. Energy Res.*, Vol. 29, 2005, pp. 107-120.
- [8] J. Park, K. T. Kim, J. S. Park, S. Kim, T. K. Kim, "A Study on H₂-Air Counterflow Flames in Highly Preheated Air Diluted with CO₂," *Energy & Fuel*, Vol. 19, 2005, pp. 2254-2260.
- [9] R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans, "A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames," *Proceedings of the 22nd symp. (int.) on combustion*, 1988, pp. 1479-1494.
- [10] A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, F. M. Rupley, "A fortran program for computing opposed-flow diffusion flames. SAND96-8243, 1997.
- [11] Y. Ju,, H. Guo, K. Maruta, F. Liu, "Onthe extinction limit and flammability limit of non-adiabatic stretched methane-air premixed flames," *J. Fluid Mech.*, Vol. 342, 1997, pp. 315.
- [12] M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa, T. Takeno, "NO emission characteristics of methane-air double flame," *Combust. Flame*, Vol. 98, 1994, pp. 127-136.
- [13] F. Liu, H. Guo, G. J. Smallwood, Ö. Gülder, "The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: implications for soot and NO_x formation," *Combust. Flame*, Vol. 125, 2001, pp. 778-787.
- [14] R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, "Chemkin II: A fortran chemical kinetics package for analysis of gas phase chemical kinetics," 1989, SAND 89-8009B.
- [15] R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin, J. A. Miller, "A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multi-component transport," SAND 86-8246, 1994.
- [16] C. K. Westbrook, F. L. Dryer, " Chemical kinetics modeling of hydrocarbon combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. 10, 1984, pp. 1-57.
- [17] J. A. Miller, C. T. Bowman, "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion" *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. 15, 1989, pp. 87.