

<학술논문>

DME/Air 비에혼합화염의 NO_x 생성특성

황철홍* · 이창언† · 금성민**
(2007년 6월 19일 접수, 2007년 9월 6일 심사완료)

NO_x Emission Characteristics of Dimethyl Ether/Air Nonpremixed Flames

Cheol-Hong Hwang, Chang-Eon Lee and Sung-Min Kum

Key Words : DME(디메틸에테르), NO_x(질소산화물), Nonpremixed Flame(비에혼합화염), Counterflow Flame(대향류화염), Coaxial Jet Flame(동축 제트화염)

Abstract

The NO_x emission characteristics of DME in laminar coaxial jet and counterflow nonpremixed flames were investigated using experimental and numerical approaches, respectively. The flame structure and NO_x emission of DME were compared with those of C₂H₆ and C₃H₈. The DME flame was calculated using the Kaiser's mechanism, while the C₂H₆ and C₃H₈ flames were calculated using the C₃ mechanism. These mechanisms were combined with the modified Miller-Bowman mechanism for the analysis of NO_x. Experimental results show in coaxial jet flame that DME flame has the characteristics of partial premixed flame and the flame length decreases up to 1/3 than that of C₃H₈ in the same condition of fuel mass flowrate. Then, the NO_x emission of DME decreases to 40% approximately, comparing with that of C₃H₈. In the calculated results of counterflow nonpremixed flame, DME flame shows the EI_{NO} decreases up to 50% approximately than those of C₂H₆ and C₃H₈ flames when the equivalent fuels are consumed per unit mass and time. Although the overall NO_x reaction path of DME is similar with other hydrocarbon fuels, it can be identified that DME flame has a distinct NO reduction mechanism due to the reburning NO chemistry in fuel rich region. From these results, we can conclude that the different NO_x emission characteristics of DME flame with other hydrocarbon fuels are attributed to not the temperature increase and the activation of NO reactions due to O atom in DME fuel but the rapid processes of pyrolysis/oxidation.

1. 서 론

DME(Dimethyl ether; CH₃-O-CH₃)는 1개의 산소원자와 2개의 메탄기가 결합된 에테르 화합물로서, 분자구조상 탄소고리가 없고 산소 함유량(질량기준 34.8%)이 높아 입자상 물질(Particulate matter;

PM)이 거의 발생되지 않으며, CO₂ 배출량이 적은 친환경적 연료로 알려져 있다. 이 외에도 DME는 높은 열효율, 높은 세탄가(55 이상)와 낮은 자발화 온도, 저장 및 보관의 용이함 때문에 최근 디젤엔진, HCCI(Homogeneous charge compression ignition) 엔진, 가스터빈 연소기 및 LPG 대체연료, 연료전지 등의 다양한 용도에 그 적용성이 검토되고 있다.⁽¹⁻²⁾ 그러나 DME 연료를 대체연료로서 활용하기 위해서는 다양한 연소기와 연소조건에서 상세한 연소특성 및 오염물질 생성에 대한 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

최근에 DME 연료의 분무 및 착화특성, 연소속

† 책임저자, 회원, 인하대학교 기계공학과

E-mail : chelee@inha.ac.kr

Tel: (032) 860-7323 Fax: (032) 868-1716

* 회원, 인하대학교 기계공학과

** 회원, 한라대학교 기계공학부

도 및 희박 연소한계 등에 대한 기초 연구들이 보고 되어 있다.⁽³⁻⁶⁾ 또 디젤엔진에서 DME를 사용한 경우의 엔진 성능 및 NOx 배출특성에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 디젤엔진에서 DME 연료는 기존 경유 연료에 비해 NOx 배출지수가 EGR (Exhaust gas recirculation)을 적용한 경우에는 상당히 저감되나, EGR을 적용하지 않는 경우에는 오히려 높다고 보고되었다.⁽⁷⁾ 그 이유로 연료에 포함된 산소원자에 의한 필요 공기량의 감소로 인한 화염 온도의 증가와 반응 초기의 산소 라디칼 발생량의 증가에 따른 NO 반응의 활성화를 지목하고 있다.⁽⁸⁻⁹⁾ 그러나 DME의 화염온도는 동일한 메탄기를 갖고 있는 C₂H₆ 화염에 비해 큰 차이를 보이지 않으며(약 30K 정도 높음), 또한 초기 반응단계에서 발생된 산소 라디칼이 NO 반응의 활성화에 기여하고 있다는 것에 대해서는 아직 검토가 불충분하다고 할 수 있다. 최근 An 등⁽¹⁰⁾은 커먼레일 디젤엔진에서 DME와 디젤연료의 NOx 배출특성을 비교한 결과, 연료 분사시기가 동일한 경우에 DME는 착화 지연시간이 짧아 확산연소 기간이 길어져서 NOx 배출량이 디젤연료보다 많아질 수 있음을 지적한 바 있다. 한편 DME의 우수한 착화성을 이용하여 분사시기를 지각시키면 고온영역에서 생성물의 체류시간이 감소하여 NOx 배출량이 크게 감소됨을 확인하였다.

위에서 언급한 디젤엔진에서의 NOx 생성특성은 반응열, 필요 공기량 및 화염온도 등의 연료 물성 외에도 연료 분사시기, 착화시기 및 EGR 등의 연소조건 및 연소과정 중의 압력변화와 같은 연소경과조건(Transient condition)에도 민감하기 때문에 동일 운전 조건에서의 NOx 생성량이 각 연료의 NOx 배출특성을 대표한다고 보기는 어렵다. 따라서 DME 연료의 NOx 생성특성을 보다 명확히 규명하기 위해서는, 다양한 NOx 생성요인이 복잡하게 결합되어 있는 실용엔진에서 검토하기 이전에, 각각의 NOx 생성인자를 독립적으로 변화시킬 수 있는 단순화염을 대상으로 한 기초적인 연구가 선행되어야 한다. 그러나 이와 같은 DME 화염의 NOx 생성특성에 대한 기초연구는 디젤엔진 등의 실용 연구에 비해 거의 없는 실정이다.

이러한 배경 하에 본 연구에서는 NOx를 포함한 DME 연료의 상세반응기구를 정립하고, 이를 이용하여 대향류 비예혼합화염에서 NOx 생성특성을 수치적으로 검토하고자 한다. 특히 본 연구에서는 DME 연료 중의 결합산소(bond-O) 원자가 NOx 생성특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여, DME

(CH₃-O-CH₃) 화염결과와 결합산소 원자를 제외하고 동일한 메탄기를 갖는 C₂H₆(CH₃-CH₃) 화염결과를 비교-검토하였다. 추가적으로, DME는 LPG의 대체연료로 사용되기 때문에, LPG의 주성분인 C₃H₈에 대한 NOx 발생특성과도 비교하였다. 본 연구결과는 실제 엔진에서의 NOx 배출특성과 직접적으로 대비될 수는 없지만, NOx 생성인자에 따른 DME 연료의 NOx 발생특성에 대한 근본적인 이해를 돕는데 매우 유용할 것으로 기대된다.

2. 수치해석 방법

2.1 지배방정식

정상상태의 축대칭 대향류 유동장은 1차원적 상사해가 존재하며 유동장 내에 형성되는 화염은 평면적인 형태를 갖는다. 이에 따라 대향류 화염의 지배방정식은 상미분 방정식 형태로 표현될 수 있으며, 연속, 운동량, 에너지, 화학종 보존 및 상태방정식은 다음과 같다.⁽¹¹⁻¹²⁾

$$\frac{dU}{dx} = G \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{G}{\rho} \right) \right] - 2 \frac{d}{dx} \left(\frac{UG}{\rho} \right) + \frac{2G^2}{\rho} + H = 0 \quad (2)$$

$$\rho u \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{c_p} \sum_k c_{pk} Y_k V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_k h_k \dot{\omega}_k - \frac{\dot{q}_r}{c_p} = 0 \quad (3)$$

$$\rho u \frac{dY_k}{dx} - \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) + \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (4)$$

$$P = \rho R T / \bar{W} \quad (5)$$

위 식에서 U 는 축방향 질량유속, H 는 반경방향 압력구배의 고유치(Eigenvalue)로서 다음과 같이 정의된다.

$$U = \rho u / 2 \quad (6)$$

$$H = \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (7)$$

여기서 u, v 는 각각 축방향 x 와 반경방향 r 에 대한

속도성분이며, ρ , P , μ , T , λ , R 과 \bar{W} 는 각각 밀도, 압력, 점성계수, 온도, 열전도계수, 기체상수 그리고 평균 분자량을 의미한다. 또한 Y_k , W_k , c_{pk} , h_k 와 $\dot{\omega}_k$ 는 각각 화학종 k 의 질량분율, 분자량, 정압비열, 총엔탈피 및 확산속도를 의미하며, \dot{q}_r 은 복사열손실을 나타낸다. 화학종 k 의 확산속도는 식 (8)에 의해 계산된다.

$$V_k = \frac{1}{X_k \bar{W}} \sum_{j=1}^K W_j D_{kj} \frac{dX_j}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (8)$$

여기서, D_{kj} 와 D_k^T 는 각각 다성분 확산계수와 열 확산계수를 의미한다.

복사 열손실 효과를 반영하기 위하여 **Optically thin model**(13)을 이용하였으며, 열손실에 주로 기여하는 것으로 알려진 CO_2 , H_2O , CO 의 3가지 화학종에 대해 고려하였으며, 이때 단위 체적당 복사 열손실은 다음 식에 의해 계산되었다.

$$\dot{q}_r = -4\sigma K_p (T^4 - T_\infty^4) \quad (9)$$

$$K_p = P_{CO_2} K_{CO_2} + P_{H_2O} K_{H_2O} + P_{CO} K_{CO} \quad (10)$$

위 식에서 σ 는 스테판-볼츠만(Stefan-Boltzmann) 상수, T 와 T_∞ 는 각각 국부 온도와 주위 온도를 나타내며, K_p 는 플랑크 평균 흡수계수를 의미한다. 또한 P_k 와 K_k 는 화학종 k 의 분압과 각 가스의 흡수계수를 나타내며, 흡수계수는 온도의 다항식으로 다음과 같이 표현된다.

$$K_k = \sum_{j=0}^5 A_{kj} T^j \quad (k = CO_2, CO, H_2O) \quad (11)$$

여기서 A_{kj} 는 온도에 따른 각 화학종의 다항식 계수로써 Ju 등(14)에 의해 사용된 값을 적용하였다.

2.2 반응기구 및 NO 생성경로 기여도

본 연구에서는 서론에서 언급되었듯이 DME 연료의 NOx 발생특성을 C_2H_6 및 C_3H_8 연료와 비교-검토하였다. Table 1은 이들 연료의 밀도, 이론 공연비 및 단열 화염온도를 나타낸 것이다.

일반적으로 탄화 수소계 연료의 연소 시 NOx는 CHx 산화과정에서 생성되는 CH, NH, HCN와 N₂

분해과정에서 생성되는 N 그리고 O 및 OH 등의 복잡한 반응에 의해 발생된다고 알려져 있다. 즉 정확한 NOx 생성특성을 규명하기 위해서는 연료 산화과정뿐만 아니라 NOx 생성과정을 동시에 예측할 수 있는 반응기구가 요구된다. 그러나 현 단계에서 위 3종류의 연료에 대해 산화과정을 모사할 수 있는 반응기구들은 제시되었으나, NOx 생성과정을 동시에 예측할 수 있는 반응기구는 찾기 어렵다.

이러한 한계를 극복하기 위하여 기존 연구들에서는 연료산화의 반응기구와 NOx 반응기구의 조합을 통해 복잡한 연료들의 NOx 생성을 정성적으로 검토하고 있다. 대표적인 예로서 Xue 등(15) 및 Naha 등(16)은 기존의 N-heptane 반응기구와 특정 NOx 반응기구의 조합을 통해 대항류 부분 예혼합 화염의 NOx 생성특성을 검토한 바 있다. 즉 연료의 산화과정을 비교적 잘 예측하는 기존의 반응기구에 추가적인 NOx 반응들의 첨가는 주요 산화과정 즉 화염구조 및 라디칼(Radical)의 발생량에 큰 변화를 초래하지 않는다면 비교적 타당한 NOx 생성결과를 예측할 수 있다는 것이다.

본 연구에서는 연료의 산화과정을 모사하기 위하여 C_2H_6 및 C_3H_8 에는 Qin 등에 의해 최종적으로 수정되고 신뢰성이 검증된 92개의 화학종과 621개의 소반응으로 구성된 C₃ 반응기구(17)가 적용되었다. 또한 DME에 대해서는 Kaiser 등에 의해 수정되고 신뢰성이 검증된 79개의 화학종과 351개의 소반응으로 이루어진 DME/Air 반응기구(18)가 적용되었다. 이들 연료의 산화반응 기구에 NOx 반응기구를 추가하기 위하여, 우선 GRI 3.0(19) 과 수정된 Miller-Bowman(MMB: Modified Miller & Bowman) NOx 반응기구(20)를 비교-검토하였다. 기존 실험결과와의 비교를 통해 MMB NOx 반응기

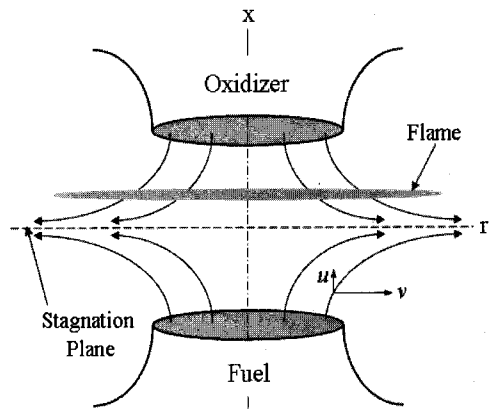


Fig. 1 Schematics of counterflow nonpremixed flame

구가 더 적합함을 확인하고, 최종적으로 위에 언급한 두 종류의 산화반응기구에 MMB NOx 반응기구를 포함한 상세반응기구를 정립하였다. NOx 반응기구의 선정 및 위 접근방법의 타당성에 대한 보다 자세한 내용은 계산결과에서 언급하고자 한다.

NOx의 주요 성분으로서 NO뿐만 아니라 NO₂ 및 N₂O도 중요시 되는 오염물질이다. 그러나 N₂O는 탄화수소 연료에서는 발생량이 미량이며, 대부분 화염 내에서 다시 NO로 변환된다.⁽²¹⁾ NO₂는 연료가 희박한 영역에서 발생량이 증가되지만, 대부분 NO와의 반응으로부터 생성되기 때문에 전체 NOx 배출지수에는 영향을 주지 않는다. 따라서 본 연구에서는 NOx 배출특성에 대해 주로 NO의 생성 및 소멸에 초점을 두어 검토하였다. 총 NO 생성량에 대한 각 생성경로의 기여도 및 주요반응은 ROPA(Rate of production analysis)⁽²²⁾와 동일한 방법으로 검토되었으며, 전체 계산영역의 적분값을 이용하여 NO의 반응경로를 도시하였다.

2.3 계산방법

본 연구에서는 Oppdif code⁽²³⁾를 수정하여 계산을 수행하였으며, 열역학 및 전달 물성치의 계산을 위해 각각 Chemkin-II⁽²⁴⁾와 Transport package⁽²⁵⁾

가 사용되었다. 계산 대상은 Fig. 1과 같이 연료 축과 산화제 축의 노즐 간격이 2cm이며, 두 노즐이 마주보고 있는 대향류 비예혼합화염으로서, 연료는 (+x)방향, 산화제는 (-x)방향으로 공급되었다. 이때 연료 및 공기의 유속은 동일하게 하였으며, 유속에 따른 화염신장 효과는 식 (12)와 같은 스트레인율 (Strain rate)에 의해 정의된다.

$$a = \frac{2(-u_o)}{L} \left[1 + \frac{u_F}{-u_o} \sqrt{\frac{\rho_F}{\rho_o}} \right] \quad (12)$$

위 식에서 아래침자 F 와 o 는 각각 연료 노즐과 산화제 노즐을 의미한다. 본 연구에서 스트레인율은 모든 연료에 대해 안정된 화염이 형성되는 100s⁻¹로 고정되었으며, 스트레인율에 대한 NOx 생성특성의 변화는 향후 검토될 예정이다.

각 화염에서 NO 생성량을 정량적으로 비교하기 위하여, Takeno 등⁽²⁶⁾이 제안한 NO 배출지수 (Emission index; EI_{NO})를 이용하였으며, 그 식은 다음과 같다.

$$EI_{NO} = \left(\int_0^L W_{NO} \dot{\omega}_{NO} dx \right) / \left(- \int_0^L W_{fuel} \dot{\omega}_{fuel} dx \right) \quad (13)$$

3. 결과 및 검토

3.1 동축 제트화염에서의 실험결과

본 연구에서는 수치계산을 이용한 DME의 NOx 생성특성을 논하기 이전에 동축 제트 비예혼합화염을 대상으로 화염형상 및 NOx 배출량을 실험을 통해 확인하였다. 동축 제트 화염의 연료 노즐직

Table 1 Properties of C₂H₆, C₃H₈ and DME

	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ OCH ₃
Density(kg/Nm ³)	1.230	1.802	1.884
(A/F)stoi.(kg/kg)	15.98	15.57	8.94
T _{adiabatic} (K)	2265.3	2271.9	2294.7

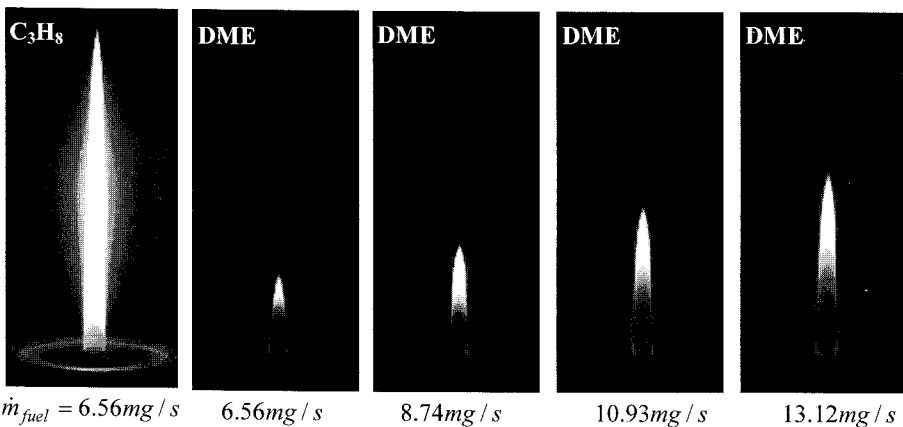


Fig. 2 Flame images of C₃H₈ and DME in coaxial jet nonpremixed flame according to fuel flowrate (air flow rate is fixed by 30ℓ/min)

경은 8mm이며, 이 노즐과 동축으로 직경 50mm, 높이가 1m인 석영관이 외부에 설치하여 외기를 차단하면서 배기가스를 측정하였다. 연소조건으로 주위류 공기량은 30 l/min로 일정하게 고정된 상태에서 연료량을 변화시키면서 실험을 수행하였다. NOx를 포함한 배기가스의 농도는 GreenLine 9000 계측기를 통해 측정되었으며, 실험장치 및 방법에 대한 보다 구체적인 내용은 참고문헌 (27)에 제시되어 있다.

Fig. 2는 연료의 질량유량(\dot{m})에 따른 DME의 화염사진을 나타낸 것이며, $\dot{m}=6.56\text{mg/s}$ 의 조건에 대해 C_3H_8 의 결과를 비교한 것이다. 동일 질량유량에 대해 C_3H_8 과 DME의 화염길이는 약 3배 정도의 큰 차이를 보이고 있다. 또한 DME 비예혼합화염은 화염길이의 약 50%가 청염을 보이는데, 이러한 형상은 일반 탄화수소 화염에서 당량비가 4~8 정도의 연료가 과농한 부분 예혼합화염의 형상과 유사하다. 위의 결과들은 Table 1에서 제시된 이론 공연비의 차이와 DME의 함산소 성분에 의해 발생된 것으로 예측된다. 일반적으로 C_3H_8 의 단위 질량당 발열량은 DME에 비해 약 1.5배 정도 크기 때문에 DME의 연료 대체 시 보다 많은 연료량을 공급하게 된다. 이러한 조건에서의 화염형상은 C_3H_8 의 6.56mg/s과 DME의 10.93mg/s의 결과 비교를 통해 확인될 수 있다. 즉 발열량이 유사한 조건에서도 DME의 화염길이는 C_3H_8 에 비해 약 0.5배 정도로 작음을 알 수 있다. 또한 기존의 많은 연구들에서 확인되었듯이 DME는 C_3H_8 에 비해 Soot의 발생량이 매우 작음을 화염의 형상으로부터 가시적으로 확인할 수 있다.

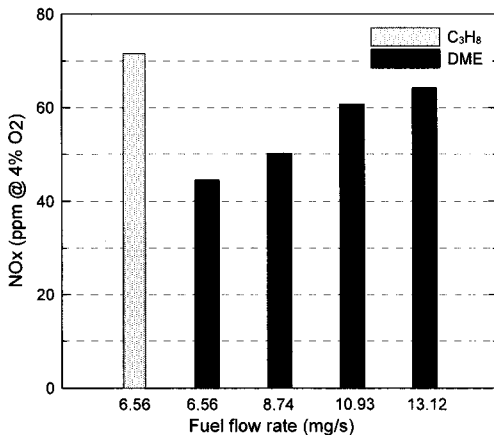


Fig. 3 NOx emission of C_3H_8 and DME in coaxial jet nonpremixed flame according to the fuel flow-rate

Fig. 3은 Fig. 2와 동일한 조건에서 하류의 NOx 배출량을 측정된 결과이다. 동일 질량유량에 대해 DME는 C_3H_8 에 비해 약 40% 정도 NOx가 적게 배출되며, 동일 발열량의 조건에서도 약 10% 적게 배출됨을 확인할 수 있다. 본 실험결과로부터

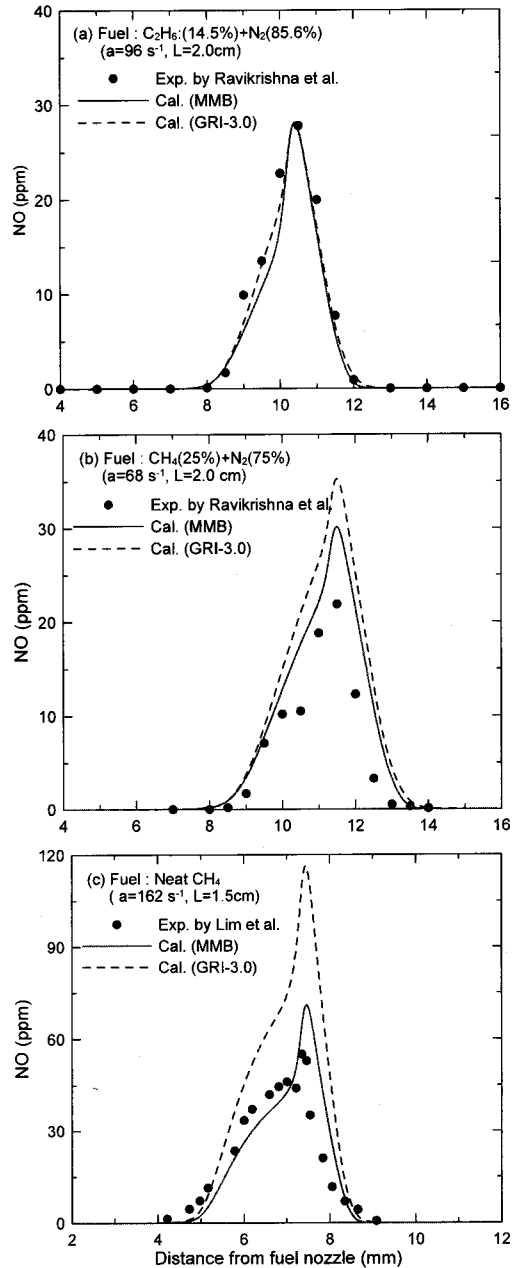


Fig. 4 Comparison of simulated NO ppm profiles with experimental data for C_2H_6 and CH_4 nonpremixed flames

두 연료의 단일 화염온도 차이는 약 23K 정도로 거의 유사한 반면, DME의 함산소 성분 및 필요공기량의 감소로 인한 화염길이의 감소 때문에 NO_x의 발생량이 상당히 감소되었음을 짐작할 수 있다. 그러나 이러한 결과는 DME의 함산소 성분이 화학반응측면에서 NO_x의 생성 및 소멸에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 구체적인 해답을 주지는 못한다. 따라서 3.2절에서는 거의 유사한 화염두께를 갖는 대향류 비예혼합 화염에서 상세한 반응기구를 이용한 수치계산을 수행하였다.

3.2 대향류화염에서의 계산결과

Fig. 4는 본 연구에서 적용될 NO_x 반응기구를 선정하기 위하여, 기존 실험결과와 MMB 및 GRI 3.0 반응기구를 이용한 계산결과를 비교한 것이다. Fig. 4(a)와 (b)는 Ravikrishna 등⁽²⁸⁾의 실험결과와 계산결과를 비교한 것으로서, 실험은 C₂H₆과 CH₄ 연료에 다량의 N₂가 혼합되어 화염온도가 각각 1600K 및 1700K으로 Thermal NO가 거의 발생되지 않는 조건에서 수행되었다. Fig. 4(a)의 C₂H₆ 화염의 경우, 최고 온도위치를 기준으로 연료 노즐 축의 미소한 차이를 제외하고 두 NO_x 반응기구에 의한 계산결과가 실험결과와 매우 잘 일치함을 알 수

있다. Fig. 4(b)의 CH₄ 화염에서는 두 NO_x 반응기구 모두 실험결과의 경향을 잘 예측하고 있으나, MMB NO_x 반응기구가 GRI-3.0보다 실험결과를 보다 잘 예측하고 있다. Fig. 4(c)는 Lim 등⁽²⁹⁾의 실험결과와의 비교를 나타낸 것으로, 실험은 순수 CH₄과 $a=162s^{-1}$ 의 조건에서 수행되었다. MMB 반응기구는 실험결과를 비교적 잘 예측하는 반면에 GRI-3.0은 최대 발생량이 실험의 약 2배로 과다하게 예측하고 있음을 알 수 있다.⁽³⁰⁾ 비록 DME의 NO_x에 대한 계산결과와 실험결과와의 비교는 측정 데이터의 부족으로 인하여 직접적으로 검토되지 않았으나, 계산방법에서도 언급되었듯이 DME의 NO_x 발생특성이 탄화수소 연료와 유사하다는 전제 하에, 본 연구에서는 MMB NO_x 반응기구를 사용하였다.

Fig. 5는 연료 산화반응기구에 MMB NO_x 반응기구를 포함시켰을 때 화염구조 등의 변화를 검토한 결과이다. C₂H₆에는 C₃ 반응기구가 사용되었으며, DME에는 Kaiser 등의 반응기구가 사용되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 두 연료 모두 NO_x 반응기구의 첨가 여부에 따라 유동, 온도 및 주요 화학종의 차이가 없음을 확인할 수 있다. 또한 본 논문에는 제시되지 않았으나, CH, OH 등의 NO_x 생성에 밀접한 관련을 갖는 주요 라디칼의 농도에도 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 C₂H₆와 DME에 포함된 NO_x 반응기구는 NO_x의 생성소멸반응을 제외한 다른 화염구조에는 거의 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. C₂H₆와 DME의 화염구조를 비교해보면, C₂H₆에 비해 DME 연료의 큰 운동량으로 인하여 정체면 및 화염면의 위치가 공기노즐 축으로 약 1mm 정도 이동하였

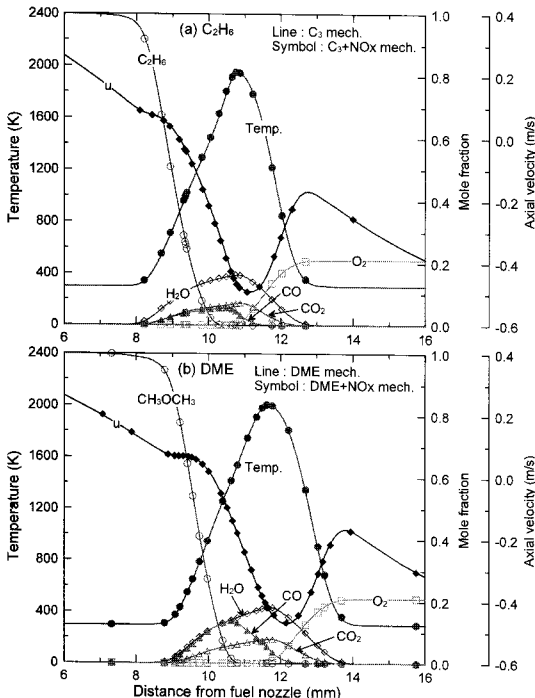


Fig. 5 Flame structure of C₂H₆ and DME with and without NO_x mechanism

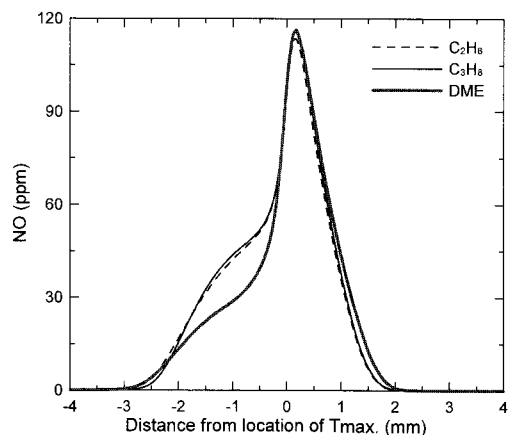


Fig. 6 NO profiles of C₂H₆, C₃H₈ and DME with distance from location of T_{max}.

음을 볼 수 있다. 동일 스트레인율에 대한 두 연료의 화염구조는 큰 차이를 보이지 않지만, DME 화염에서 CO의 발생량이 C₂H₆ 화염에 비해 매우 많음을 알 수 있다. CO는 연료의 대표적인 중간 생성물로서 이들 차이의 원인은 향후 추가적인 논문에서 언급하고자 한다.

Fig. 6은 C₂H₆, C₃H₈ 및 DME의 NO 분포를 나타낸 것으로서, 각 연료의 화염위치가 다르기 때문에 각 화염의 최대온도(T_{max})가 발생하는 위치를 기준으로 NO 분포를 도시한 것이다. 각 연료의 NO 최대 발생량은 큰 차이를 보이지 않으며, C₂H₆와 C₃H₈는 축 길이에 대해 매우 유사한 NO 분포를 나타내고 있다. DME의 경우는 화염면을 기준으로 좌측(연료노즐 방향)에서 다른 연료에 비해 보다 낮은 NO 분포를 보여주고 있다. 이러한 현상은 DME의 초기 연료 산화과정에서 NO의 생성 및 소멸과정이 다른 연료와 상당한 차이가 있음을 의미하며, 이에 대한 결과는 Fig. 9에서 언급하고자 한다.

Table 2 EI_{NO} of C₂H₆, C₃H₈ and DME

	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ OCH ₃
EI _{NO} (g/kg)	0.5263	0.5067	0.2463

각 연료의 NO_x 발생에 대한 정량적인 비교를 위하여 식 (12)를 이용하여 EI_{NO}를 계산하였으며, 이에 대한 결과는 Table 2에 제시되었다. C₂H₆과 C₃H₈은 미소한 차이를 제외하고 Fig. 6에서 확인하였듯이 거의 비슷한 EI_{NO}를 보여주고 있다. 그러나 DME의 경우는 C₂H₆의 경우보다 50% 작은 EI_{NO}를 나타내고 있다. 이러한 차이는 EI_{NO} 개념에서 적용되는 단위 질량의 연료 소모율의 검토를 통해 이해될 수 있다.

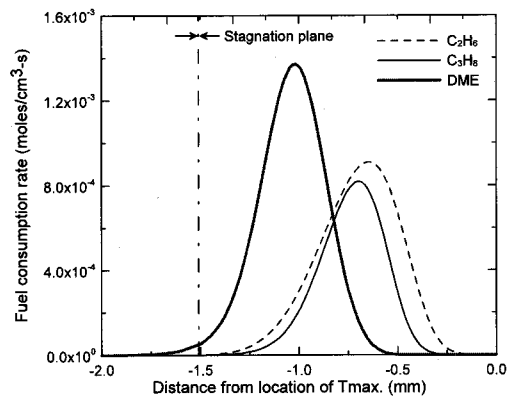


Fig. 7 Fuel consumption rate of C₂H₆, C₃H₈ and DME with distance from location of T_{max}.

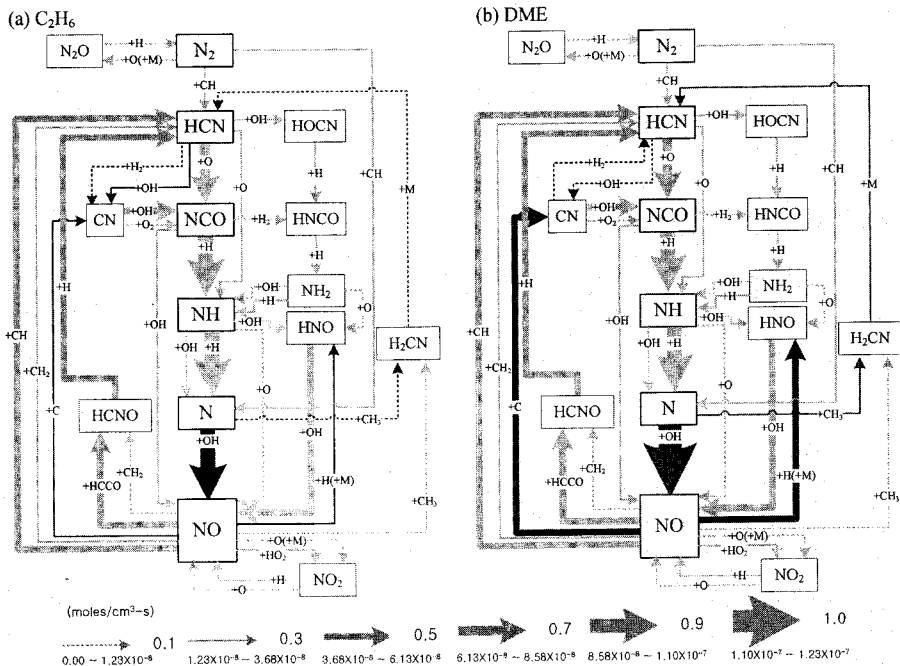


Fig. 8 Reaction path diagram of NO in C₂H₆ and DME nonpremixed flame

Fig. 7은 T_{max} 를 기준으로 하는 상대거리에 대한 연료 소모율을 도시한 것이다. 그림에서 DME 연료의 소모가 다른 연료에 비해 보다 상류(연료 노즐 방향)에서 매우 빠르게 발생되고 있음을 확인할 수 있다. 특히 DME는 정체면 이전에 이미 연료의 산화과정이 진행되고 있음을 알 수 있다. Fig. 6과 7의 결과로부터, DME는 C_2H_6 과 C_3H_8 에 비해 약 2배 정도의 큰 연료 소모율에도 불구하고 유사한 NO ppm이 발생됨을 알 수 있다. 즉 동일 질량의 연료가 연소될 때 DME는 C_2H_6 과 C_3H_8 에 비해 약 50%의 NO가 발생됨을 위 결과를 통해 명확하게 알 수 있다. DME와 C_3H_8 의 동일 질량당 NO 발생량의 비는 Fig. 2의 동축 제트화염에서의 실험결과와 정량적으로 다소 차이를 보이고 있으나, 위 결과는 단위 질량당 DME의 NO 발생량이 상대적으로 작다는 결론에 대한 중요한 근거가 될 수 있다.

Fig. 8는 C_2H_6 과 DME에 대한 NO 생성경로로서, 각 소반응에 포함된 주요 화학종의 생성율을 전 계산영역에 대한 적분을 통해 표현되었다. 두 연료의 NO 생성경로에는 큰 차이를 보이지 않는다.

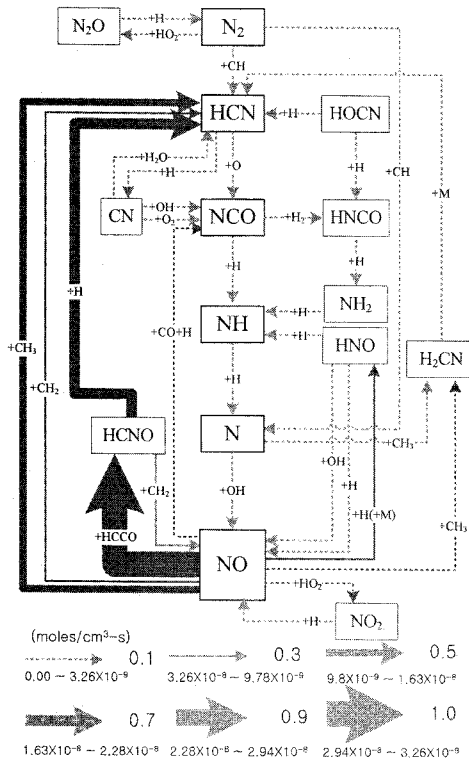


Fig. 9 Reaction path diagram of NO at relative distance $x=-1mm$ in a DME nonpremixed flame

개략적으로 NO는 $N_2 \rightarrow HCN \rightarrow NCO \rightarrow NH \rightarrow N \rightarrow NO$ 의 과정을 통해 생성됨을 알 수 있다. 이때 생성된 NO는 주로 C 또는 $CH_x(x=1\sim3)$ 의 연료 산화과정에 의해 생성된 화학종과의 반응, 즉 Reburning 과정을 통해 다시 소멸된다. 구체적으로 C_2H_6 과 DME의 가장 큰 NO 생성경로의 차이를 살펴보면, DME는 C_2H_6 에 비해 $N+OH$ 의 반응에 의한 Thermal NO 발생량이 더 많은 반면에, $NO+C$ 에 의한 CN 생성과 $NO+H(+M)$ 에 의한 HNO 생성 관련 반응에 의해 소멸이 더 많이 이루어짐을 알 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 6에서 언급된 화염면을 기준으로 연료측 영역에서 DME의 낮은 NO 발생의 원인을 검토하기 위하여, 상대거리 $x=-1mm$ 의 위치에서 DME화염의 NO 생성경로를 도시한 것이다. $x=-1mm$ 의 위치는 NO가 생성되기 보다는 화염면 근처에서 생성된 NO가 확산되는 영역이다. 그림에서 볼 수 있듯이 NO의 생성반응은 매우 낮은 수치를 보이고 있으며, 대부분의 NO는 $NO+HCCO \rightarrow HCNO$ 와 $NO+CH_3(or CH_2) \rightarrow HCN$ 의 Reburning NO 경로에 의해 소멸되어짐을 확인할 수 있다. 동일한 위치에서 C_2H_6 의 경우는 생성 및 소멸반응이 거의 이루어지지 않았으며, NO의 소멸은 $NO+O \rightarrow NO_2$ 에 의해 약 98% 소멸되었으나, 그 반응율은 $2.3 \times 10^{-21} (mole/cm^3 \cdot s)$ 정도로 매우 미소함을 알 수 있었다. 위 결과로부터 DME의 경우는 연료가 과농한 영역에서 다른 탄화수소 연료에 비해 Reburning NO 기구로 인하여 NO가 상당부분 소멸됨을 확인할 수 있었다. 또한 DME 연료의 사용시 부분 예혼합 또는 다단연소에 의한 Reburning NO 기법의 적용은 일반적인 탄화수소 연료의 경우보다 큰 NO 저감효과를 기대할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

DME/Air 비예혼합화염에서 NOx 생성특성을 검토하기 위하여, NOx를 포함한 DME 연료의 상세 반응기구를 정립하고 동축 제트화염에서의 실험 및 대향류화염에서의 수치계산을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 동축 제트화염의 실험결과에서 DME 연료는 함산소 성분에 의해 부분 예혼합화염의 특성과 필요공기량의 감소로 동일 질량유량을 갖는 C_3H_8 화염에 비해 약 1/3 크기의 화염길이를 갖는다. DME의 NOx 발생량 역시 동일 질량유량의 C_3H_8

화염에 비해 약 40% 정도 적게 배출되며, 동일 공급열량의 조건에서도 약 10% 적게 배출됨을 확인하였다.

(2) 대항류 화염의 계산결과에서 DME는 C_2H_6 및 C_3H_8 에 비해 약 2배 정도의 큰 연료 소모율에도 불구하고 유사한 NO ppm이 발생된다. 즉 단위 시간당 동일 질량의 연료가 연소될 때 DME는 다른 연료에 비해 약 50%의 NO가 발생됨을 확인하였다.

(3) DME의 NO_x 반응경로는 전체적으로 C_2H_6 와 큰 차이를 보이지 않지만, 연료가 과농한 영역에서 Reburning NO 반응의 활성화로 인하여 다른 연료보다 NO 소멸이 촉진됨을 알 수 있었다.

(4) 위 결과로부터 기존에 알려진 DME의 합산소 성분에 의한 온도증가와 NO 반응의 활성화에 대한 영향은 확인되지 않았으며, 합산소 성분에 의한 연료의 열분해과정의 촉진을 통해 NO의 생성특성이 일반 탄화수소 연료와 다른 차이점을 가지게 됨을 예측할 수 있었다.

참고문헌

- (1) Seko, T., 1998, "Recent Research and Development of Dimethyl Ether as an Automotive Fuel," *Japan Automotive Research*, Vol. 20, No. 2, pp. 13~20.
- (2) Gill, D. and Ofner, H., 1999, "Dimethyl Ether - A Clean Fuel for Transportation," *SAE paper 990959*.
- (3) Pyo, Y. D., Kim, G. C., Lee, Y. J. and Kim, M. H., 2003, "A study on Performance and Exhaust Emissions of DI Diesel Engine Operated with Neat DME and DME Blended Fuels," *Transactions of the KSAE*, Vol. 11, No. 2, pp. 75~82.
- (4) Wakai, K., Nishida, K., Yoshizaki, T. and Hiroyasu, H., 1998, "Spray and Ignition Characteristics of Dimethyl Ether Injected by a DI Diesel Injector," *The Fourth Int. Sym. COMODIA 98*, pp. 537~542, 1998.
- (5) Teng, H., McCandless, J. C. and Schneyer, J. B., 2003, "Compression Ignition Delay (Physical+Chemical) of Dimethyl Ether - An Alternative Fuel for Compression-Ignition Engines," *SAE 2003-01-0759*.
- (6) Qin, X. and Ju, Y., 2005, "Measurements of Burning Velocities of Dimethyl Ether and Air Premixed Flames at Elevated Pressures," *Proc. Combustion Inst.*, Vol. 30, pp. 233~240.
- (7) Sato, Y., Noda, A., Sakamoto, T. and Goto, Y., 2000, "Performance and Emission of a DI Diesel Engine Operated on Dimethyl Ether Applying EGR with Supercharging," *SAE 2001-01-1809*.
- (8) Pyo, Y. D., Lee, Y. J., Kim, G. C. and Kim, M. H., 2003, "Engine Performance and Exhaust Emissions Characteristics of DI Diesel Engine Operated with Neat Dimethyl Ether," *Transactions of the KSME B*, Vol. 27, No. 5, pp. 589~595.
- (9) Kajitani, S., Chen, Z. L., Konno, M. and Rhee, K. T., 1997, "Engine Performance and Exhaust Characteristics of Direct Injection Diesel Engine Operated with DME," *SAE paper 972973*.
- (10) An, S. G., Yoon, S. H., Kim, M. Y., Lee, J. H. and Lee, C. S., 2005, "Combustion Characteristics of DME in a Common-rail Diesel Engine," *The KSAE Annual Fall Conference*, pp. 770~775.
- (11) 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," *Proc. Combustion Inst.*, Vol. 22, pp. 1479~1494.
- (12) Lutz, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A., 1994, "A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames," *SAND 96-8243*.
- (13) Tien, C. L., 1968, "Thermal Radiation Properties of Gases," *Advances in Heat Transfer*, Vol. 5, pp. 253~32.
- (14) 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," *J. Fluid Mech.*, Vol. 342, pp. 315~334.
- (15) Xue, H. and Aggarwal, S. K., 2003, "NO_x Emissions in N-heptane/air Partially Premixed Flames," *Comb. Flame*, Vol. 132, pp. 723~741.
- (16) Naha, S. and Aggarwal, S. K., 2004, "Fuel Effects on NO_x Emissions in Partially Premixed Flames," *Comb. Flame*, Vol. 139, pp. 90~105.
- (17) Qin, Z., Lissianski, V. V., Yang, H., Gardiner, S. W. C., Davis, S. G. and Wang, H., 2000, "Combustion Chemistry of Propane: A Case Study of Detailed Reaction Mechanism Optimization," *Proc. Combustion Inst.*, Vol. 28, pp. 1663~1669.
- (18) Kaiser, E. W., Wallington, T. J., Hurley, M. D., Platz, J., Curran, H. J., Pitz, W. J. and Westbrook, C. K., 2000, "Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether-Air Flames," *J. Phys. Chem., A*, Vol. 104, No. 35, pp. 8194~8206.
- (19) GRI Mech-3.0, Available from: <http://www.me.berkeley.edu/grimech/>.
- (20) Williams, B. A. and Pasternack, L., 1997, "The Effect of Nitric Oxide on Premixed Flames of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, and C₂H₂," *Comb. Flame*, Vol. 111, pp. 87~110.
- (21) Hayhurst, A. N. and Lawrence, A. D., 1992, "Emissions of nitrous oxide from combustion sources," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 18, pp. 529~552.
- (22) Turanyi, T., Kinalc Homepage, <http://www.chem-leeds.ac.uk/Combustion/kinalc.html>.
- (23) Lutz, A. E., Kee, R. J., Grcar, J. F. and Rupley, F. M., 1997, "OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames," *SAND 96-8243*.
- (24) 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*.
- (25) 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*.
- (26) Takeno, T. and Nishioka, M., 1993, "Species Conservation and Emission Indices for Flames Described by Similarity Solutions," *Comb. Flame*, Vol. 92, pp. 465~448.
- (27) Kim, J. H., Oh, C. B. and Lee, C. E., 2002, "Numerical and Experimental Studies on the NO_x Emission Characteristics of CH₄-Air Coflow Jet Flames," *Transactions of the KSME B*, Vol. 26, No. 11, pp. 1531~1541.
- (28) Ravikrishna, R. V. and Laurendeau, N. M., 2000, "Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide in Methane-Air and Ethane-Air Counterflow Diffusion Flames," *Comb. Flame*, Vol. 120, pp. 372~382.
- (29) Lim, J., Gore, J. and Viskanta, R., 2000, "A Study of the Effects of Air Preheat on the Structure of Methane/Air Counterflow Diffusion Flames," *Comb. Flame*, Vol. 121, pp. 262~274.
- (30) Giles, D. E., Som, S. and Aggarwal, S. K., 2006, "NO_x Emission Characteristics of Counterflow Syngas Diffusion Flames with Airstream Dilution," *Fuel*, Vol. 85, pp. 1729~1742.