

# 메탄 화염에서 염화 탄화수소 화합물이 질소산화물 생성에 미치는 영향 조사

장 경\* · 장봉춘\*\* · 이기용\*\*\*

## The Investigation of Influence of Chlorinated Hydrocarbons on NO<sub>x</sub> Formation from Methane Flames

Kyoung Jang, Bong Choon Jang and Ki Yong Lee

### ABSTRACT

Numerical simulations of freely propagating premixed flames burning mixtures of methane and chlorinated hydrocarbons in fuel are performed at atmospheric pressure in order to understand the effect of chlorinated hydrocarbons on the formation of nitrogen oxide. A detailed chemical reaction mechanism is used, the adopted scheme involving 89 gas-phase species and 1017 elementary forward reaction steps. Chlorine atoms available from chlorinated hydrocarbons inhibit the formation of nitrogen oxides by lowering the concentration of radical species. The reduction of NO emission index calculated with thermal or prompt NO mechanism is not linear and is probably related to the saturation effect as CH<sub>3</sub>Cl addition is increased. In the formation or consumption of nitrogen oxide, the NO<sub>2</sub> and NOCl reactions play an important role in lean flames while the HNO reactions do in rich flames. The molar ratio of Cl to H in fuel has an effect on the magnitude of NO emission index.

**Key Words** : Chlorinated Hydrocarbons, Thermal NO, Inhibitor, NO Emission Index, Additive, Reaction Mechanism

### 기 호 설 명

L : calculation domain	$m_i$ : mass of species i
R : molar ratio of methane to CHCs	$\dot{\omega}_i$ : production rate of species i
$W_i$ : molecular weight of species i	$EI_i$ : emission index of species i

### 1. 서 론

환경오염물질의 배출은 환경문제 및 지구 온난화를 유발하고 있어 이를 저감시키고자 하는 많은 연구가 수행되어 왔다. 발생하는 오염물질은

대부분 화석연료의 연소과정을 통해 이루어져 왔고, 그을음(soot), SO<sub>2</sub>와 SO<sub>3</sub> 같은 황산화물(SO<sub>x</sub>), 알데히드 같은 미연 또는 부분 연소된 탄화수소, NO, NO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O등으로 구성되어 있는 질소산화물(NO<sub>x</sub>), CO<sub>2</sub>와 같은 온실가스 등[1]이 있다.

오염물질 중 질소산화물은 광화학 스모그, 산성비, 오존층 파괴의 주된 원인으로 밝혀졌고, 그 후 그것의 생성규명 및 저감 방법 등에 대한 많은 연구가 있어왔다[1]. 먼저 화염 내에서 질소산화물 중 중요한 화학종 NO는 5가지 경로를 통해

\* 안동대학교 기계공학과 대학원

† 연락저자, kylee@andong.ac.kr

Tel : 054-820-5899 Fax : 054-820-6127

\*\* 안동대학교 기계공학부

생성되는 것으로 알려졌다[2,3]. 즉 열적 NO (Thermal NO), Prompt NO, N<sub>2</sub>O 중간 생성물, 연료 NO, 및 NNH 경로 이다 (필요시 NO<sub>2</sub> 중간 생성물 포함). 반응 메카니즘의 개발/조사 및 실험을 통해 화염온도, 활성기 농도, 거주 시간 등이 화염 내에서 질소산화물 생성에 주요 인자로 밝혀졌다. 따라서 화염 내에서 화염온도, 거주 시간 등을 감소시킬 수 있는 방법들이 제안되어 왔고, 이것은 주로 물리적 방법을 통한 질소산화물 저감 기술로 발전해 왔다[1].

기존의 물리적 방법 외에 화염 내 활성기 농도 변화를 통한 질소산화물의 저감은 가능하고, 이러한 화학적 방법은 물리적 변화를 고려한 것보다 더 큰 효과가 있다[4]. 즉 화염에 질소산화물 생성에 관여하는 활성기 농도를 저감시킬 수 있는 억제제(inhibitor)의 첨가는 억제제가 화염 내에서 물리적 및 화학적 역할을 통해 질소산화물 저감을 가져온다.

할로젠 원소를 포함한 억제제 반응을 살펴보면, 반응식 H+HX(또는 X<sub>2</sub>, X는 할로젠 원소)=H<sub>2</sub>(또는 HX)+X는 탄화수소 화염에서 중요한 연쇄분기반응인 H+O<sub>2</sub>=OH+O와 경쟁관계에 있고, 낮은 활성화 에너지로 인해 전자의 반응율이 후자의 반응율보다 크다[5,6]. 반응영역에서 연쇄분기반응의 반응율을 감소시킴으로 활성기들(H, O, 및 OH)의 농도를 저감시킨다.

Shin 등[4]은 CH<sub>3</sub>Cl을 첨가한 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 산소부화 화염으로부터 생성된 질소산화물을 측정하였고, 이를 질소산화물 배출지수로 환산하였다. 그 결과 CH<sub>3</sub>Cl 첨가량에 따라 질소산화물 배출지수가 감소함을 보여주었다. 또한 높은 산소부화율을 갖는 화염에서 활성기(O 및 H) 최대 농도값 크기 순서가 희박조건 또는 과농조건에 따라 바뀌어진다. 수소/공기 예혼합화염에서 염화수소가 질소산화물 생성에 미치는 영향을 수치적으로 계산한 결과[7]에서 염화수소의 화학적 역할이 물리적 역할보다 질소산화물 저감에 크게 기여함을 나타냈다. 민감도 분석을 통해 NO 생성 반응 경로에서 NNH 메카니즘의 중요성이 인식되었다.

화염 내에서 할로젠 원소인 염소원자의 존재는 전체적으로 질소산화물의 저감을 가져온다. 질소산화물 생성 및 소멸을 갖는 전체 반응경로 외에 분류된 질소산화물 생성 메카니즘에 할로젠 화합물이 질소산화물 생성에 미치는 영향을 살펴볼 필요가 있다.

본 연구는 상세한 화학반응 메카니즘을 갖고 첨가제(additive)로 할로젠 화합물 중 염화탄화수소 화합물이 자유롭게 전파하는 메탄/공기 예혼합 화염으로부터 생성되는 질소산화물에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 염화탄화수소 화

합물이 첨가된 화염에서 기존 질소산화물 생성 메카니즘 분류 방식에 따라 분류된 4개의 메카니즘에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 희박, 이론 반응 및 과농조건에서 질소산화물 생성 및 소비에 영향을 미치는 반응식에 대한 조사 및 Cl/H 몰 비와 질소산화물 배출지수의 상관관계를 조사하였다.

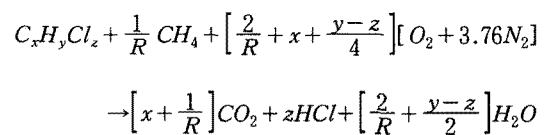
## 2. 수치해법

기존에 개발된 컴퓨터 코드 RUN1-DL[8,9]을 사용하여 자유롭게 전파하는 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 예혼합 화염에 염화탄화수소 화합물(Chlorinated Hydrocarbons, CHCs)을 소량 첨가한 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 사용한 상세한 화학반응 메카니즘은 불활성 기체로 Ar을 포함한 89개의 화학종과 1017개의 정반응 기초반응식으로 구성되어 있다. 본 메카니즘은 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>를 포함한 화학종으로 구성되어 있어 염소계 탄화수소 화합물인 CH<sub>3</sub>Cl[10]과 CHCl<sub>3</sub>[11]을 소량 첨가한 화염의 화염구조에 대하여 비교적 잘 예측하고 있다. 반응 메카니즘에 포함된 화학종 및 기초반응식들은 <http://mech.andong.ac.kr/~combustion/research-mech.htm> 에서 찾을 수 있다. 수치해석 코드에서 입력 데이터인 화학종들의 열역학 및 물리적 물성치 자료는 참고문헌 [11,12]에 있는 자료를 이용하였다.

주어진 계산 구간 안에서 격자수는 약 120-160개 정도를 사용하여 급격히 변하는 온도 및 화학종 농도 구간을 잘 나타낼 수 있었다. 언급이 없으면 CH<sub>3</sub>Cl 또는 CHCl<sub>3</sub>를 포함한 반응물의 초기온도는 300K 또는 353K로 하였다(CH<sub>3</sub>Cl과 CHCl<sub>3</sub>의 비등점은 각각 249K와 334K). 화학종 아르곤 농도는 0으로 하고, 압력은 1기압 조건을 갖는 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 논의

메탄 화염에 염소계 탄화수소를 첨가할 경우 반응물에서 Cl/H 비에 따라 총괄 반응식은 달라진다[13]. 본 연구에서는 Cl/H 비가 1보다 작은 화염에 대하여 수치해석을 수행하였고, 이 조건에서 당량비 1인 총괄 반응식은 다음과 같다.



여기서 R은 염소계 탄화수소와 메탄의 몰 비이다. 1/R값이 무한대인 경우( $R \rightarrow 0$ )는 순 메탄 화염이고, R값이 무한대인 경우( $R \rightarrow \infty$ )는 연료로서 염소계 탄화수소만 연소된 화염이다. 여기서 R값이 0에서 1까지 범위를 갖는 화염, 즉 연료 혼합물 중 염소계 탄화수소가 차지하는 비율이 최소 0%에서 최대 50% 이내를 갖는 화염에 대하여 논의할 것이다.

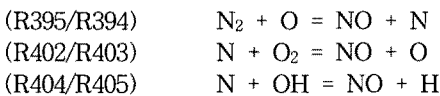
필요 산소량은 연료에 있는 모든 탄소가 이산화탄소로 전환될 때 사용되는 양과 HCl로 소비되고 남은 수소가  $H_2O$ 로 전환될 때 사용되는 양의 합으로 하였다. 연료 혼합 반응물의 당량비( $\phi$ )는 당량비 정의를 따랐고, 다음과 같다.

$$\phi = \frac{\left[ \frac{2}{R} + x + \frac{y-z}{4} \right]}{\text{actual } O_2 \text{ used}}$$

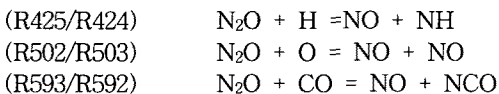
### 3.1 NO 생성 메카니즘 분류

탄화수소 연소에서 사용한 기존 NO 생성 메카니즘 분류 방식[14]에 따라 상세한 화학반응 메카니즘에서 사용한 기초반응식에 근거하여 아래와 같이 NO 생성 메카니즘을 분류하였다. 괄호에 있는 반응식 번호(정반응/역반응을 나타냄)는 사용한 상세한 화학반응 메카니즘의 반응식 번호이다.

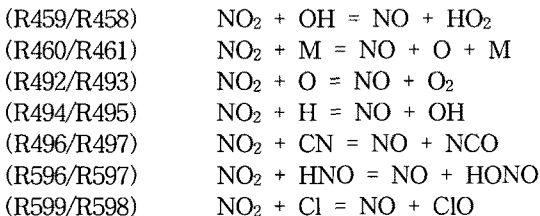
#### Thermal NO Mechanism



#### $N_2O$ Mechanism



#### $NO_2$ Mechanism



#### Prompt (Fenimore) NO Mechanism

- 나머지 NO 기초반응식

상세한 화학반응 메카니즘을 통해 얻어진 결과를

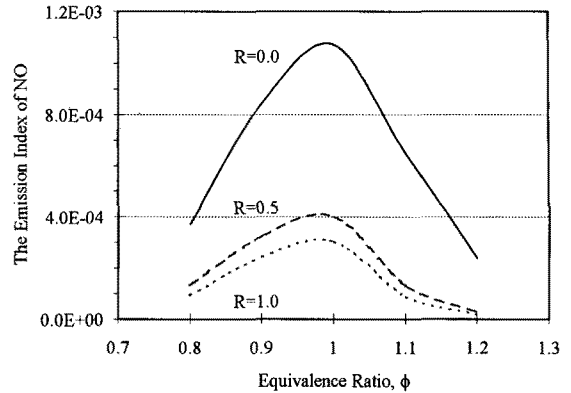


Fig. 1 The emission index of NO for flames with various molar ratio of methane to methyl chloride in fuel.

갖고 후처리 프로그램을 통해 위에서 언급한 반응 메카니즘별 생성되는 질소산화물을 계산하였다. 이와같은 방법은 각 반응 메카니즘의 상호작용을 무시하지 않는 것으로 알려져 있다[15].

### 3.2 질소산화물 배출지수

화학종  $i$ 의 배출지수(Emission Index)는 연소 과정에 의해 소비되는 연료의 질량에 대한 생성된 화학종  $i$ 의 질량의 비로 정의하였고, 연료로서 메탄과 염화탄화수소를 고려하였기에 다음과 같은 식[16]으로 나타냈다.

$$EI_i = \frac{m_i}{m_F} = \frac{W_i \int_0^L w_i dx}{- \left[ W_{CH_4} \int_0^L w_{CH_4} dx + W_{C,H,Cl} \int_0^L w_{C,H,Cl} dx \right]}$$

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

Fig. 1은  $CH_4/CH_2Cl$  예혼합 화염에서 당량비와 R값 변화에 따른 질소산화물 배출지수를 나타낸다. 탄화수소 화염에서는 당량비 1에서 최대 질소산화물 배출지수를 갖고 희박 또는 과농조건으로 갈수록 그 값은 점점 줄어든다.  $CH_2Cl$ 이 첨가된 화염에서도 이와같은 경향이 나타나는 한편 질소산화물 배출지수의 감소 정도는 희박조건보다 과농조건에서 훨씬 더 크다. 연료 혼합물 분해를 통해 과농조건에서 수소원자는 풍부하다.

수소원자와 할로젠 원소인 염소원자 간의 반응이 탄화수소 연소에서 중요한 연쇄분기반응(chain branching reaction)인  $H+O_2 = OH+O$ 과 경쟁관계[5,6]를 갖고, 이것이 질소산화물 생성과 밀접한 산소원자의 농도를 저감시킨다.

연료 혼합물에서  $CH_3Cl$  첨가량의 증가는 질소산화물 배출지수를 감소시키지만 포화 효과 지점을 [17,18] 지나면 그 영향은 크게 감소한다. 포화 억제제로서  $CH_3Cl$ 은 화염 내에서 2가지 작용을 한다. 즉 비열과 희석제 효과에 따른 물리작용과 생성된 활성기 제거를 통한 화학작용이다[18]. 억제제의 양이 포화에 이르기 전에는 억제제는 주로 화학작용을 통해 화염 내에서 영향을 끼치지만 그 이후 억제제의 역할은 물리작용에 기여하는 것으로 바뀌게 된다. 따라서  $CH_3Cl$ 이 소량 첨가된 화염에서 질소산화물 배출지수는 크게 감소하는 경향을 보여준다.

Fig. 2는  $CH_4/CH_3Cl$  예혼합 화염에서 3종류의 당량비와 R값 변화에 따른 질소산화물 반응 메카니즘별 영향을 나타냈다. 당량비와 R값에 관계없이 질소산화물 배출지수에 기여하는 반응 메카니즘별 크기를 보면 열적NO 메카니즘>Prompt 메카니즘> $N_2O$  메카니즘> $NO_2$  메카니즘 순이다.  $NO_2$  메카니즘을 통한 질소산화물 배출지수는 타 메카니즘을 통해 계산된 결과에 비해 매우 적어 논의에서 제외할 것이다. 열적 NO 메카니즘과 Prompt 메카니즘을 통한 질소산화물 배출지수는 R=0.3까지 급격히 감소하다가 그 이후는 억제제 첨가량 증가에 따라 완만한 감소를 나타낸다. 특히 이러한 경향은 당량비 1.2인 화염에서 명확히 보여준다. 따라서 R=0.3을 포화 효과의 한계 [17,18](Fig. 6 참조)로 하여 0.3 이하는 불포화, 0.3 이상은 과포화 조건으로 볼 수 있다.

당량비 0.8인 화염에서 열적NO 메카니즘, Prompt 메카니즘, 및  $N_2O$  메카니즘으로부터 계산된 질소산화물 배출지수는 억제제의 첨가량을 R=1 (50% $CH_4$ +50% $CH_3Cl$ )까지 증가함에 따라 각각 77.3%, 68.5%, 및 64.7% 감소한다. 그 중에서 R=0.3 일 때 감소한 질소산화물 배출지수 비율은 각각 55.4%, 48.4%, 및 19.8% 이다. 열적NO 메카니즘과 Prompt 메카니즘의 경우 질소산화물 배출지수 감소 중 약 70%,  $N_2O$  메카니즘의 경우 약 30%가 R=0.3인 조건에서 발생한다. 희박조건에서 활성기 농도의 감소는 열적NO 메카니즘과 Prompt 메카니즘에는 큰 영향을 미치는 반면  $N_2O$  메카니즘은 더 적은 영향을 받는다.

3분자 반응식  $O+N_2+M = N_2O+M$ 으로 생성된  $N_2O$ 는  $N_2O$  메카니즘을 통해 NO를 생성한다[3]. 산소원자의 농도는  $N_2O$  생성과 관련이 있어 과농조건 보다 희박조건에서  $N_2O$  메카니즘을 통한 질소산화물 배출지수는 더 높게 나타난다. 희박

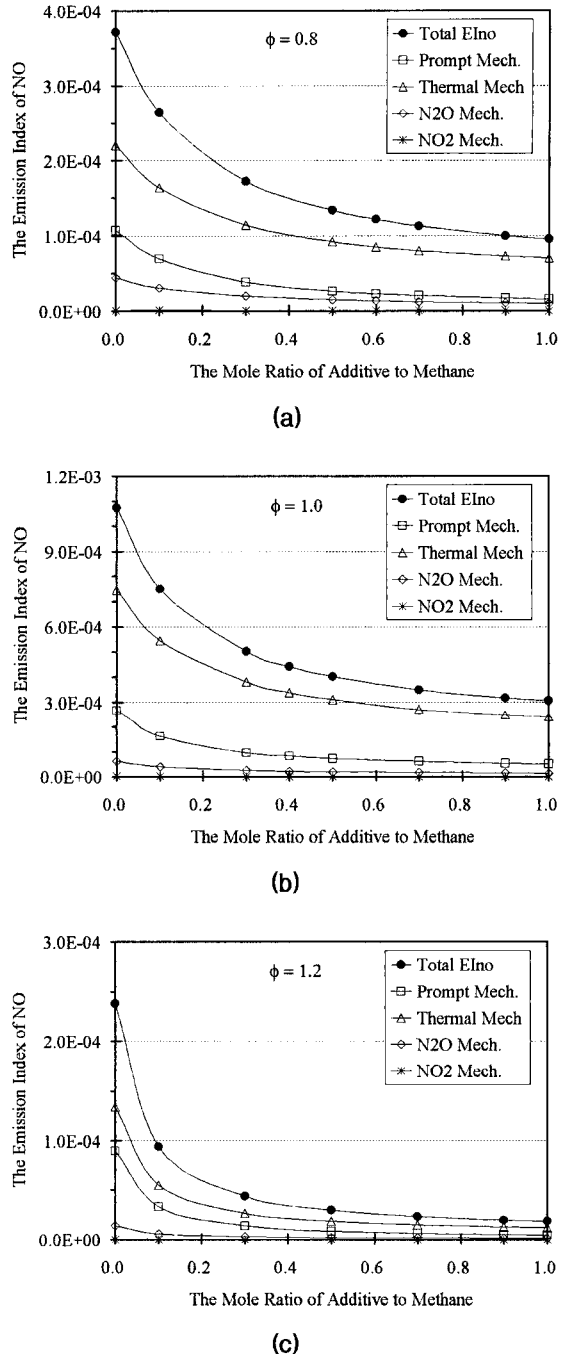


Fig. 2 The emission index of NO from the respective NO formation mechanisms for flames at  $\phi=0.8$ (a), 1.0(b) and 1.2(c).

조건은 풍부한 산소원자를 포함하고 있어 억제제가  $N_2O$  메카니즘에 미치는 영향은 크지 않지만 과농조건에서는 큰 영향을 미친다. 당량비 1인 화

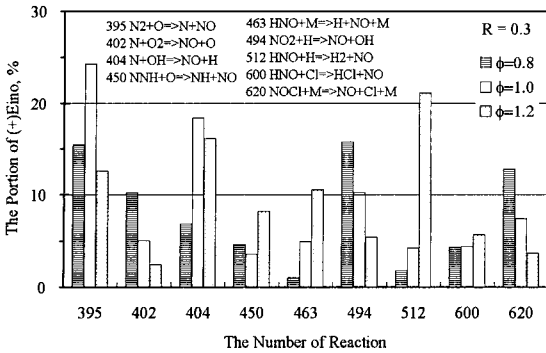


Fig. 3 The important reactions with the contribution to NO production.

염에서 질소산화물 배출지수 감소는 희박조건에 경향을 따른다. 다만 N<sub>2</sub>O 메카니즘의 경우 R=0.3인 조건에서 질소산화물 배출지수 감소를 보면 그 비율이 희박조건에서 약 30%가 약 70%로 급격히 상승한다.

당량비 1.2, R=1인 화염에서 열적NO 메카니즘, Prompt 메카니즘, 및 N<sub>2</sub>O 메카니즘으로부터 계산된 질소산화물 배출지수는 억제제가 첨가되지 않은 화염과 비교시 각각 88.7%, 90.9%, 및 99.2% 감소한다. 그 중에서 R=0.3 일 때 감소한 질소산화물 배출지수 비율은 각각 77.2%, 80.0%, 및 88.4% 이고, 3개 메카니즘에서 질소산화물 배출지수 감소 중 약 87% 이상이 R=0.3인 조건에서 발생한다.

### 3.3 질소산화물 배출지수에 영향을 미치는 반응식

R=0.3인 화염에서 언급한 메카니즘에 있는 기초반응식들이 질소산화물 배출지수의 생성과 소비에 미치는 정도를 계산하였고, 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다. 각 당량비 조건에서 계산된 질소산화물 배출지수에 기초반응식이 기여하는 정도를 퍼센트로 그래프에 나타냈다. (+)EIno와 (-)EIno는 각각 질소산화물 배출지수 생성 및 소비를 의미한다.

희박조건인 경우 질소산화물 배출지수 생성은 주로 열적 NO 메카니즘과 NO<sub>2</sub> 및 NOCl 소모 반응을 통해 이루어진다. NOCl 소모 반응을 통한 질소산화물 생성은 HCl을 형성하기 위해 필요한 수소 공급이 제한된 희박조건에서 중요하다. H-Cl의 결합에너지(430kJ/mol)는 H<sub>2</sub>O와 OH에 있는 O-H 결합에너지(456kJ/mol)[19]보다 낮기 때문에 희박조건에서 염소원자 또는 염소원자를 포함한 부가물의 농도는 높다. 약한 Cl-NO 결합에너지(160kJ/mol) 때문에 NO는 Cl과 반응할 수 있고, NO와 Cl의 느린 결합과 분리 반응

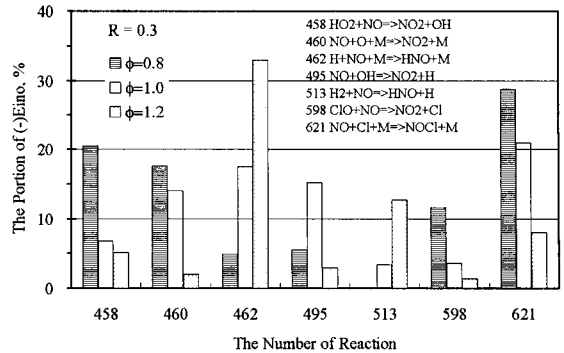
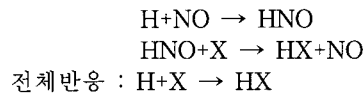


Fig. 4 The important reactions with the contribution to NO consumption.

을 통해 희박조건에서 염소원자는 질소산화물 반응에 기여한다[3]. 열적 NO 메카니즘은 이론반응에서 질소산화물 생성에 기여가 크고, 희박조건에서 질소산화물 생성에 기여한 NOCl 분해 반응의 영향은 줄어든다. 과농조건에서 열적 NO 메카니즘에 포함된 반응식 R395와 R402을 통한 질소산화물 생성은 크게 감소하고, HNO를 포함한 반응식으로부터 NO 생성이 중요하게 된다. 상대적으로 수소원자의 제거가 쉽고 안정적 화학종 HNO는 HNO+X → HX+NO[3]을 통해 NO를 생성한다. X는 원자 또는 활성기이고, 여기서는 H, 및 Cl로 대치될 수 있다. 반응식 R512는 질소산화물 생성에 가장 크게 기여하고 있고, 이것은 과농조건에서 풍부한 수소원자에 기인한다.

질소산화물 소비에 관계되는 기초반응식을 살펴보면 희박조건 및 이론반응 조건에서 NO<sub>2</sub> 생성 및 NO와 Cl 결합 반응식이 크게 기여한다. 반면 HNO 생성 반응식은 과농조건에서 질소산화물 소비에 중요하게 된다. 특히 반응식 R 462는 질소산화물 소비와 HNO 생성에 매우 큰 역할을 함으로서 HNO는 다음과 같이 연속 촉매 연쇄정지반응(catalytic chain termination sequence)을 제공한다[3].



### 3.4 Cl/H 물 비의 영향

연료 혼합물에서 메탄과 염소계 탄화수소의 혼합비(=R 값)와 함께 연료 혼합물에서 염소원자와 수소원자의 물 비는 중요한 인자이다. Cl/H < 1 조건의 화염에서는 총괄반응식에서 생성물로서 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 HCl을 고려하지만, Cl/H > 1 조건의 화염에서는 생성물에 추가로 Cl<sub>2</sub>을 포함하여야 한다[13].

Cl/H 물비의 영향을 조사하기 위해 메탄화염에

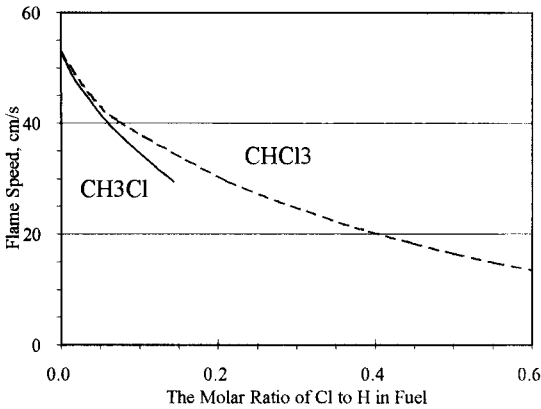


Fig. 5 The flame speed for flames burning mixtures of CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>Cl or CHCl<sub>3</sub> as additive.

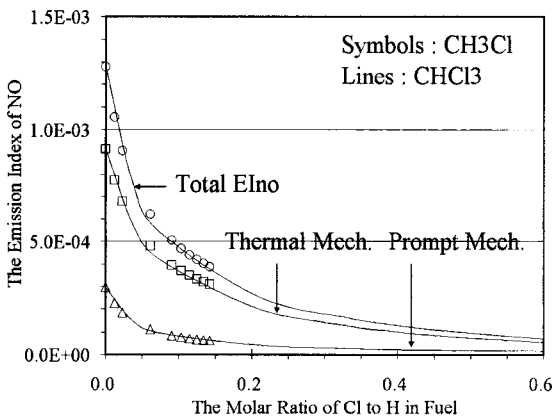


Fig. 6 The emission index of NO for flames burning mixtures of CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>Cl or CHCl<sub>3</sub> as additive.

2종류(CH<sub>3</sub>Cl 및 CHCl<sub>3</sub>)의 염소계 탄화수소를 첨가한 예혼합화염에 대하여 수치해석을 수행하였다. CHCl<sub>3</sub>의 비등점을 고려하여 2 종류의 화염에 대한 초기온도를 353K로 설정하였고, 이론반응조건에서 계산한 화염속도 및 질소산화물 배출지수를 Cl/H 몰비에 따라 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타냈다.

Cl/H 몰비가 증가함에 따라 화염속도는 감소하고, 2종류의 염소계 탄화수소 간의 화염속도 차이는 커진다. 같은 Cl/H 몰비에서 CH<sub>3</sub>Cl가 CHCl<sub>3</sub>보다 더 큰 억제 효과를 보여주며 Leylegian et al의 실험 결과[20]와 잘 일치한다. Fig 5에 나타난 것처럼 화염속도에서 Cl/H 몰비는 염소계 탄화수소의 분자 구조 변화를 반영하는 동시에 화염속도에 영향을 미치는 중요한 인자이다.

Cl/H 몰비의 함수로서 계산된 질소산화물 배출지수 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 또한 열적 NO

메카니즘 및 Prompt 메카니즘으로부터 생성된 질소산화물 배출지수도 포함시켰다. CH<sub>3</sub>Cl 화염 및 CHCl<sub>3</sub> 화염으로부터 얻어진 질소산화물 배출지수를 각각 심볼과 실선으로 표시했다. Cl/H 몰비의 증가는 질소산화물 배출지수 감소를 가져오며, Cl/H=0.061(R=0.3)을 기점으로 좌우의 질소산화물 배출지수 감소율이 다르게 나타난다. 즉 포화조건(3.1절 참조)이 도달되기 전까지 Cl/H 몰비의 증가는 질소산화물 배출지수를 급격하게 감소시키지만 포화조건이 도달된 후에는 그 감소율이 완만해진다. 이러한 경향은 열적 NO 메카니즘 및 Prompt 메카니즘으로부터 생성되는 질소산화물 배출지수에도 같이 적용된다.

Fig. 6에 나타난 것처럼 질소산화물 배출지수는 화염속도와 달리 염화 탄화수소 화합물의 분자구조와 무관하며, 다만 Cl/H 몰비의 영향을 받는다. 따라서 메탄화염에 염화탄화수소 화합물이 억제제로 첨가된 경우 연료의 Cl/H 몰비가 동일한 조건에서는 질소산화물 배출지수 결과 및 저감 효과가 거의 동일하게 나타남을 알 수 있다.

#### 4. 결론

염화탄화수소 화합물을 첨가된 자유롭게 전파하는 메탄/공기 예혼합 화염에서 염화탄화수소 화합물이 질소산화물 배출지수에 미치는 영향을 조사하였다.

1) 앞선 연구자와 마찬가지로 염화탄화수소 화합물의 첨가는 질소산화물 배출지수를 감소시킨다. 첨가제의 첨가량에 따라 질소산화물 배출지수는 선형적으로 감소하지 않으며, 포화효과 지점 전까지는 급격하게 감소하는 반면 그 이후의 감소는 완만하다.

2) 열적 NO 메카니즘은 염화탄화수소 화합물을 포함한 화염의 질소산화물 배출지수에 있어서 매우 중요하게 작용한다. 희박조건에서는 NO<sub>2</sub> 및 NOCl 반응식, 과농조건에서는 HNO 반응식들이 질소산화물 생성 및 소비에 크게 기여한다.

3) 메탄 화염에 염화 탄화수소 화합물이 첨가된 화염에서 Cl/H 몰비는 중요한 인자이다. 화염속도와 달리 질소산화물 배출지수에서는 염화 탄화수소 화합물의 분자구조에 상관없이 연료에 있는 Cl/H 몰비의 함수이다. 그 결과 같은 Cl/H 몰비를 갖는 화염에서는 질소산화물 배출지수 결과 및 저감 효과가 거의 동일하게 나타난다.

#### 후기

이 논문은 안동대학교 2006년도 특성화추진지원사업에 의하여 연구되었음

## 참고문헌

- [1] Turns, S.R., "An Introduction to Combustion," 2nd Ed., McGraw-Hill, 2000.
- [2] Miller, J.A. and Bowman, C.T., "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15, 1987, pp. 287-338.
- [3] W.C. Gardiner (Ed.), *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Springer, 2000.
- [4] 신성수, 이기용, "메탄-공기 예혼합화염에서 염화수소의 역할," 대한기계학회지논문B권, 제29권 제9호, 2005, pp. 979-987.
- [5] S.B. Karra, D. Gutman, and S.M. Senkan, "Chemical kinetic modeling off fuel-rich  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  flames," *Combust. Sci. Technol.*, 60, 1988, p. 45.
- [6] C.K. Westbrook, "Inhibition of hydrocarbon oxidation in laminar flames and detonations by halogenated compounds," *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, 1982, p. 127.
- [7] 권영석, 이기용, " $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{Air}$  예혼합 화염의 질소산화물 생성에서 염화수소의 영향," 한국연소학회지, 제9권 제4호, 2004, pp. 28-34.
- [8] B. Rogg, *RUN-1DL: A computer program for the simulation of one-dimensional chemically reacting flows*. University of Cambridge, 1994
- [9] B. Rogg, RUN-1DL : The Cambridge Universal Laminar Flamelet Computer Code, in: *Reduced Kinetic Mechanism for Applications in Combustion Systems*, Appendix C, N. Peters and B. Rogg (Eds.), Springer-Verlag, 1993.
- [10] S.S. Shin, E.V. Vega, and K.Y. Lee, "Experimental and Numerical Study of  $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2/\text{N}_2$  Premixed Flames Under Oxygen Enrichment," *Combustion Explosion and Shock Waves*, 42, 2006, pp. 715-722.
- [11] 이기용, " $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$  예혼합 화염 구조에서 산소부화의 효과," 대한기계학회지논문B권, 제27권 제7호, 2003, pp. 893-900.
- [12] GRI-Mech Version 3.0 7/30/99, [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [13] H. Valeiras, A.K. Gupta, and S.M. Senkan, "Laminar burning velocities of chlorinated hydrocarbon-methane-air flames," *Combust. Sci. Technol.*, 36, 1987, p. 123.
- [14] M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa, and T. Takeno, "NO emission characteristics of methane-air double flame," *Combust. Flame*, 98, 1994, pp. 127-138.
- [15] Y. Ju and T. Niioka, "Computation of NOx emission of a methane-air diffusion flame in a two-dimensional laminar jet with detailed chemistry," *Combustion Theory and Modeling*, 1, 1997, pp. 243-258.
- [16] T. Takeno and M. Nishioka, "Species conservation and emission indices for flames described by similarity solutions," *Combust. Flame*, 92, 1993, pp. 465-468.
- [17] T. Noto, V. Babushok, D.R. Burgess Jr., and W. Tsang, "Effect of halogenated flame inhibitors on C1-C2 organic flames," *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, 1996, pp 1377-1383.
- [18] V. Babushok, W. Tsang, T. Linteris, and D. Reinelt, "Chemical limits to flame inhibition," *Combust. Flame*, 112, 1998, pp. 147-160.
- [19] K.K. Principles of combustion (2nd Ed.), Wiley, 2005.
- [20] Leylegian, D.L. Zhu, C.K. Law, and H. Wang, "Experiments and numerical simulation on the laminar flame speeds of dichloromethane and trichloromethane," *Combust. Flame*, 114, 1998, p. 285.