

H₂/CO 합성가스의 연소 특성에 관한 연구

김태권 · 박 정* · 조한창**

계명대학교 기계자동차공학부, *부경대학교 기계공학부, **포항산업과학연구원 에너지팀
(2008년 5월 19일 접수; 2008년 6월 18일 채택)

Study on Combustion Characteristics of H₂/CO Synthetic Gas

Tae Kwon Kim, Jeong Park* and Han Chang Cho**

School of Mechanical & Automotive Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

**School of Mechanical Engineering, Pukyong National University, Busan 606-739, Korea*

***Energy Team, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-600, Korea*

(Manuscript received 19 May, 2008; accepted 18 June, 2008)

Abstract

Numerical study is conducted to predict effects of radiative heat loss and fuel composition in synthetic gas diffusion flame diluted with CO₂. The existing reaction models in synthetic gas flames diluted with CO₂ are evaluated. Numerical simulations with and without gas radiation, based on an optical thin model, are also performed to concrete impacts on effects of radiative heat loss in flame characteristics. Importantly contributing reaction steps to heat release rate are compared for synthetic gas flames with and without CO₂ dilution. It is also addressed that the composition of synthetic gas mixtures and their radiative heat losses through the addition of CO₂ modify the reaction pathways of oxidation diluted with CO₂.

Key Words : CO₂ dilution, Heat release rate, Oxidation reaction pathway, Radiative heat loss, Synthetic gas

1. 서 론

석탄, 바이오매스, 고분자 폐기물의 열분해 혹은 가스화를 통해 합성 가스를 생산하는 기술은 높은 변환 효율과 저공해로 최근 수소경제사회를 대비하기 위한 기법으로 일본의 WE-NET, 미국의 FUTUREGEN 프로젝트 등 선진국들에서 제시되어 활발히 연구가 진행되고 있다¹⁾. 산소부화연소 혹은 순산소 연소 기법이 완전한 수소경제사회가 실현되기까지 천이적 기술로서 활용될 수 있을지라도,

가스화로부터 생산된 합성 가스를 직접연소하는 것이 실제 수소경제사회를 실현하기까지 수소를 실제로 연료로 사용하는 경우 나타나는 폭발 위험성, 수소 연소 특성에 따른 설비 교체 등을 대비하기에도 유리하다는데는 이론의 여지가 없다. 이러한 관점에서 선진국들의 석탄가스화로부터 얻어지는 합성가스 혼합물들의 점화와 화염소화^{2,3)} 그리고 화염 전파속도^{4~6)}와 같은 기초연구들이 최근 부쩍 많은 연구 대상이 되고 있다. 이러한 연구들은 대향류³⁾와 전파하는 구형화염^{4~6)}에서 스트레치가 고려된 층류화염전파속도의 결정에 관한 것들이었다. 또한, 대기압부터 수 기압까지 압력 범위에서 실험 데이터와의 비교를 통한 합성 가스의 상세 산화반응 기구를 개발하여 왔다^{7~9)}.

Corresponding Author : Tae Kwon Kim, School of Mechanical & Automotive Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Phone: +82-53-580-5551

E-mail: tkkim@kmu.ac.kr

합성가스는 주로 H₂와 CO로 구성되며 가스화 과정 혹은 연료원에 따라 N₂, CO₂, H₂O, CH₄ 등이 포함되기도 한다. 이러한 연료들의 다양한 조성비가 실제로 합성 가스 연소 특성을 이해하는 장벽이기도 하다. 결국 합성가스 버너 설계 혹은 이러한 버너 시스템에서의 환경오염물질 저감을 위해서는 다양한 조성의 합성가스 연료에 대한 기초 연구가 필요하게 된다.

H₂, CO, CO₂가 존재하는 경우 희박 메탄/공기에서 화염 구조를 이해하기 위한 실험과 수치해석 연구에서 H₂의 첨가와 스트레인을의 효과에 관한 연구를 통하여 H₂와 같이 높은 확산율의 연료가 첨가되면 스트레인의 효과가 중요해짐을 보인 바 있다¹¹⁾. 이상의 기존 연구에 대한 조사로부터 대부분의 연구는 확산화염이 아닌 예혼합 화염에 집중되어 온 것을 알 수 있다. 또한, H₂O^{10,11)}와 CO₂^{12,13)}로 희석된 메탄화염에 대해서는 많은 연구들이 있었지만 합성 가스 연료에 H₂O와 CO₂ 같은 가스화 부산물의 첨가 효과에 대해서는 거의 보고되어 있지 않다. 더욱이 CO₂와 H₂O 같은 가스화로부터의 부산물들은 특히 낮은 스트레인의 화염들에 있어서는 강한 복사열손실의 소스일 뿐만이 아니라 고온 영역에서 열해리에 의한 화학적 효과를 나타내게 되어 이러한 부산물들의 첨가는 화염 특성과 산화반응 경로에 중대한 영향을 미칠 수 있게 된다.

현재의 연구는 가스화의 부산물이 CO₂로 희석된 합성가스 화염의 연료 조성과 복사열손실 효과에 관한 수치해석 연구를 수행하고자 한다. H₂/CO 합성 가스 화염과는 달리 CO₂로 희석된 합성 가스의 산화 반응 기구에 대해서는 문헌상에 거의 보고되어 있지 않아 개선의 여지가 많기 때문에 기존 잘 알려진 상세반응 기구들에 대한 평가를 본 연구에서 수행한다. 합성 가스 조성에 따라 열방출율에 관련되는 중요한 반응단계들이 논의되고 산화반응 경로에 있어서 첨가된 CO₂의 역할이 평가된다. 또한 CO₂ 첨가에 따라 복사열손실이 화염 특성과 산화반응 경로에 미치는 영향이 또한 논의된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 수치해석 방법과 연소반응 기구 검토

충류 대향류확산화염은 서로 반대로 충돌하는 사

이에서 형성되고 정체점 근처에서 수학적 묘사는 1차원적 상사성을 갖는다. 이와같은 상사성에 근거한 1차원 지배 방정식의 해를 얻기 위해 Kee 등¹⁴⁾에 의해 개발되어 Lutz 등¹⁵⁾에 의해 확장된 Oppdif Code를 사용하였다. 복사 열손실은 주로 CO₂, H₂O, CO, CH₄에 의해 나타나게 되고 광학적 박모형을 사용하였다¹⁶⁾. 복사 열손실 효과를 명확히 하기 위해 에너지 방정식에서 복사열유속항이 있는 경우와 없는 경우의 계산을 2회 수행하여 그 차이를 통해 복사 열손실의 효과를 구체화하였다. 열화학적 물성치와 전달 물성치를 얻기 위해 Chemkin 코드¹⁷⁾와 Tranfit 코드¹⁸⁾를 사용하였다. 버너 간 간격은 2.0 cm 이고 화염대는 연료측과 산화제측 모멘텀 유속(momentum flux)이 균형을 이루는 곳에서 형성되며 전체 화염 신장율(global strain rate)은 다음과 같이 표현된다¹⁹⁾.

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

여기서 하첨자 F와 O는 각각 연료와 산화제측을 의미한다. 주위 압력은 1기압, 연료와 산화제측 온도 경계 조건은 300K이다.

Fig. 1은 CO₂로 희석된 합성 가스에 대한 기존 실험과 합성 가스에 대한 대표적 화학반응기구를 이용한 수치해석 화염전파속도의 결과를 비교한 결과이다. Fig. 1(a)는 20% CO₂로 희석된 50% H₂/50% CO 예혼합 화염 그리고 Fig. 1(b)는 5.5% H₂/44.75% CO/50.2% CO₂ 예혼합 화염의 경우를 나타낸다. 기존 연구들에서 확산화염에 대해서는 문헌상에 보고된 실험 결과는 없기 때문에 예혼합 화염에 대한 Natarajan⁶⁾ 등 그리고 Konnov 등²⁰⁾의 실험 결과를 대표적으로 H₂/CO 합성 가스에 대해 최적화된 것으로 알려진 Davis 등의 모델⁷⁾, Sun 등의 모델⁹⁾, 그리고 메탄화염에 대해 최적화된 GRI v-3.0 모델²¹⁾과 비교하였다. Fig. 1a에 보여진 바와 같이 20% CO₂로 희석된 50% H₂/50% CO 예혼합 화염에 대해서는 Sun 등의 모델이 과다하게 예측되며 Davis 모델과 GRI v-3.0 모델이 잘 일치하고 있다. 따라서 Sun 등의 모델과의 비교는 제외하였고, Fig. 1b에 보인 바와 같이 CO₂가 비교적 과다하게 첨가된 5.5% H₂/44.75% CO/50.2% CO₂ 예혼합 화염의 경우는 Davis 등의 모델에 비해서는 GRI v-3.0이 실험 결과에 더 잘 일치하고 있음을 알 수 있고, Davis 모델의 경우 NO_x 반

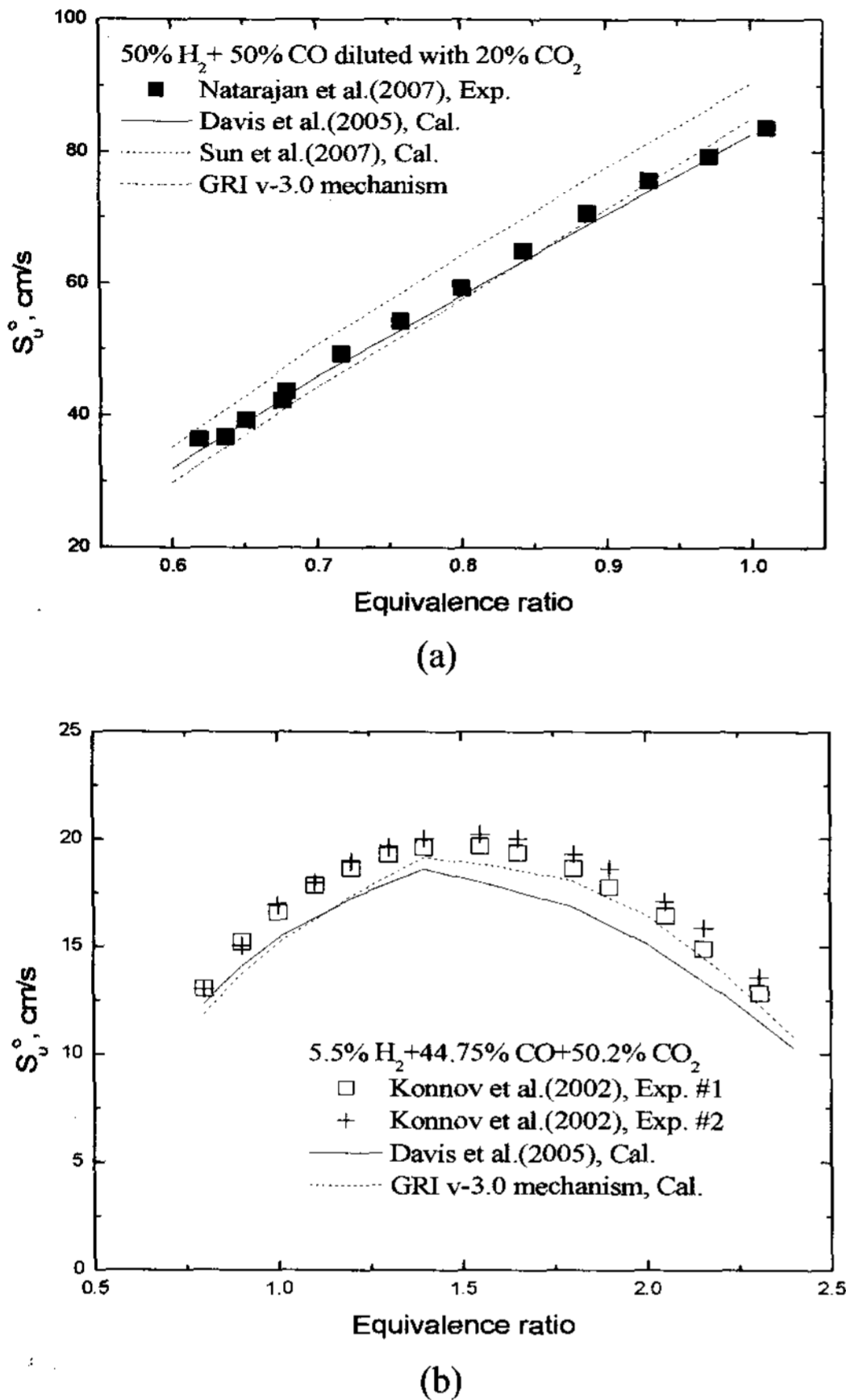


Fig. 1. Comparison of numerical results of several reaction mechanisms with previous experimental results for H₂/CO syngas premixed flame diluted with CO₂.

용 기구가 아직 개발되어 있지 않기 때문에 본 연구에서는 GRI v-3.0 모델을 CO₂로 희석된 합성가스 연료들의 상세화학반응로 채택하였다.

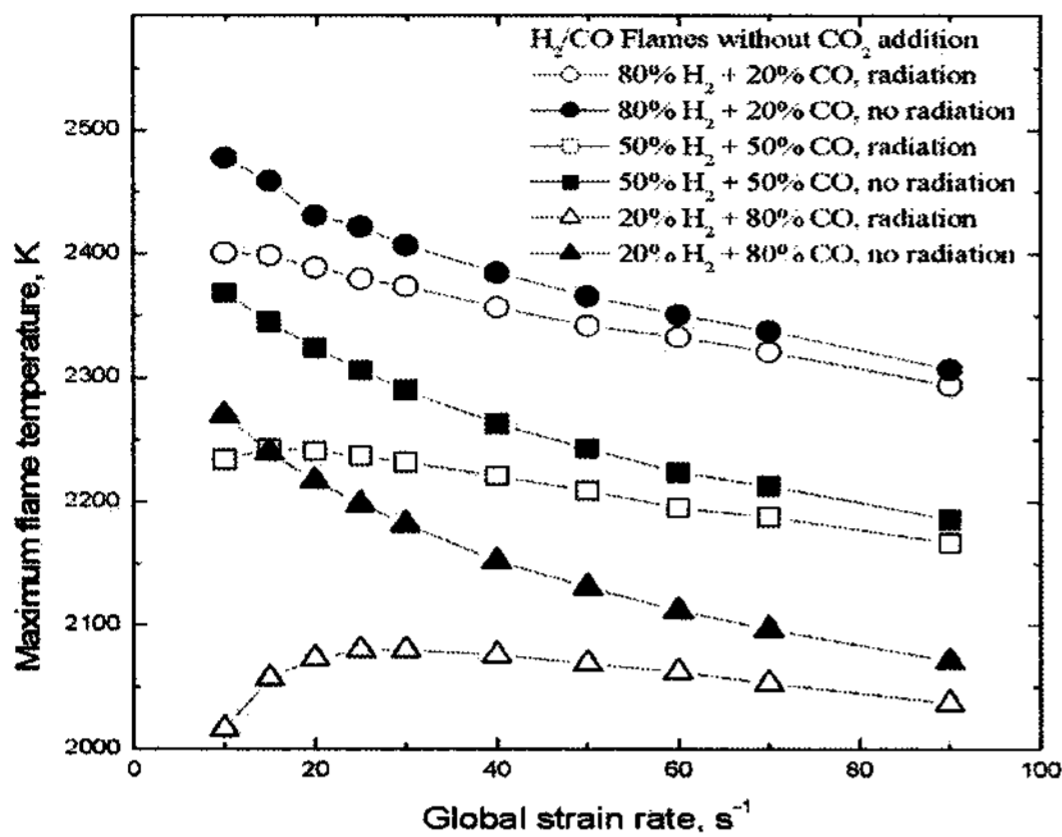
3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 (a) CO₂를 첨가하지 않고 복사항이 있는 경우와 없는 경우의 전체화염신장율에 따른 최대화염온도의 변화를 나타내었고, CO₂로 희석된 H₂/CO 합성 가스에 대해서 (b) 전체화염신장율에 따른 복사로 인한 화염온도 손실 분율, 그리고 (c) 전체화염신장율 15s⁻¹ 인 경우 첨가되는 CO₂ 몰분율에 따른 복사로 인한 화염온도 손실 분율을 나타낸다. Fig. 2a에서 속이 빈 심볼은 복사항을 고려한 경우이고

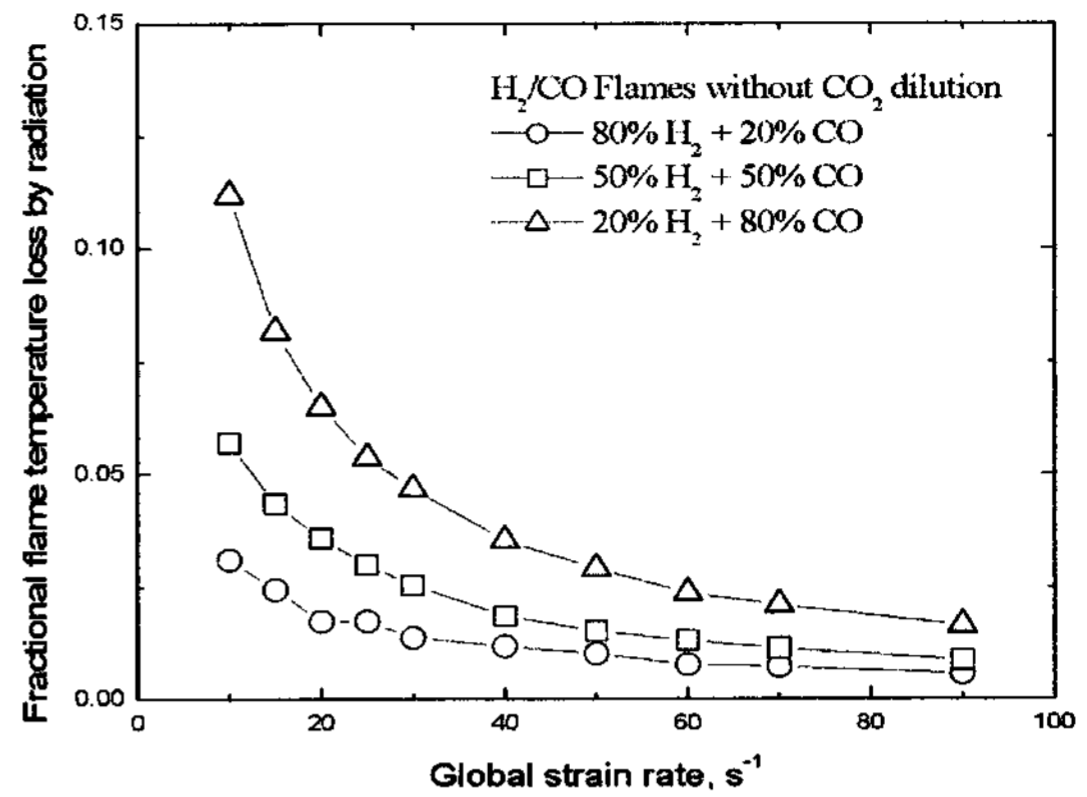
속이 찬 심볼은 복사항을 고려하지 않은 경우이다. Fig. 2a에서와 같이 CO₂를 첨가하지 않은 경우에 있어서 복사항을 고려하지 않은 경우는 잘 알려진 S-곡선의 상부가지 화염거동에 따라 전체화염신장율의 증가에 따라 최대화염온도는 단조 감소하게 된다. 그러나 복사항을 포함한 경우 80% H₂/20% CO 화염에서는 여전히 단조감소를 나타내지만 CO 연료 성분이 증가함에 따라 전체화염신장율이 작은 경우에는 복사에 의한 열손실이 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 이러한 복사 열손실에 의한 화염온도 감소효과는 전체화염신장율이 낮은 영역에서 훨씬 크게 나타난다. 이것은 화염대 두께는 전체화염신장율에 반비례하고 복사는 화염대 체적에 관련되므로 낮은 전체화염신장율에서 복사에 의한 열손실이 크게 나타나고, CO는 반응하여 CO₂를 주로 생성하고 CO와 CO₂는 강한 가스 복사의 소스이기 때문이다. 이러한 복사 열손실에 의한 화염 온도 감소를 명확히 정량화하기 위해 복사로 인한 화염온도 손실 분율을 식 (2)와 같이 정의하여 Fig. 2b에 전체 화염 신장율에 대해 나타내었다.

$$f = \frac{T_{nonrad.} - T_{rad.}}{T_{nonrad.}} \quad (2)$$

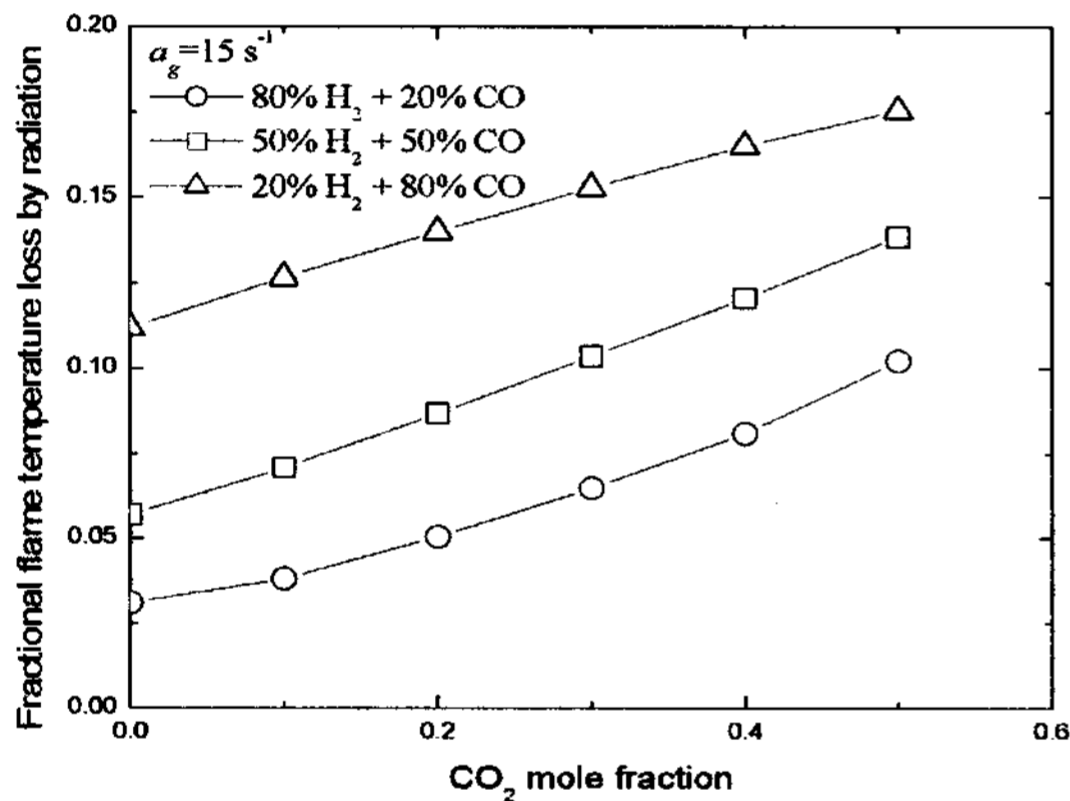
여기서 $T_{rad.}$ 는 복사항을 고려하지 않고 얻어진 최대화염온도, $T_{nonrad.}$ 는 복사항을 고려하여 얻어진 최대화염온도를 나타낸다. Fig. 2b에 나타난 바와 같이 합성 가스에서 CO 몰분율이 증가함에 따라 복사로 인한 화염온도 손실 분율이 증가하고 전체화염신장율이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 80% H₂/20% CO 합성가스 화염에서 전체화염신장율이 10s⁻¹인 경우를 제외하고 복사에 의한 화염온도 손실분율은 모든 경우에 대해 0.1보다 작다. 한편, CO₂는 강한 가스 복사원이기 때문에 CO₂를 첨가한 합성 가스에 대해서는 복사 열손실 효과는 더욱 두드러질 것으로 판단된다. Fig. 2c에 나타난 바와 같이 CO₂가 첨가된 합성 가스 화염에 대해서는 CO 몰분율이 증가할수록 그리고 첨가되는 CO₂ 몰분율이 증가할수록 복사에 의한 화염온도 손실 분율은 증가한다. 또한, CO₂가 첨가된 경우에는 20% H₂/80% CO의 모든 경우에서 그리고 50% H₂/50% CO의 경우에는 CO₂ 몰분율이 0.3 이상인 경



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. (a) the variation of maximum flame temperatures with global strain rate with and without radiative heat flux term, (b) their fractional flame temperature losses due to flame radiation for H_2/CO diffusion flames and (c) fractional flame temperature losses due to flame radiation at the global strain rate of $15s^{-1}$ for H_2/CO diffusion flames diluted with CO_2 .

우에 대해 복사에 의한 화염온도 손실 분율이 0.1 이상이 되어 순수 합성 가스에 비해 복사 열손실에 의한 화염 특성이 많은 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 전체화염신장율이 $15s^{-1}$ 인 경우 80% $H_2/20%$ CO 합성 가스 화염에 대해 (a) CO_2 희석을 하지 않은 경우 그리고 (b) 30% CO_2 를 희석한 경우에 대한 주요 화학종들의 화염 구조를 비교하였다. Fig. 4는 전체화염신장율이 $15s^{-1}$ 인 경우 20% $H_2/80%$ CO 합성 가스 화염에 대해 (a) CO_2 희석을 하지 않은 경우 그리고 (b) 30% CO_2 를 희석한 경우에 대한 주요 화학종들의 화염 구조를 비교하였다. Fig. 3에 보여진 바와 같이 80% $H_2/20%$ CO 화염에서는 CO_2 를 희석하지 않은 경우에는 CO가 먼저 O_2 와 반응을 하고 나서 H_2 가 반응을 하는 반면, 30% CO_2 로 희석한 경우는 CO와 H_2 가 거의 동시에 O_2 와 반응하는 화염 구조를 나타내는 것을 알 수 있어 CO_2 첨가로 인해

화염구조가 변하게 된다는 것을 알 수 있다. 또한, CO_2 희석이 없는 경우는 상대적으로 화염 구조에 있어서 복사에 의한 효과 크게 나타나지 않는 반면 30% CO_2 로 희석한 경우는 주 반응물인 H_2O 가 복사가 없는 경우에 좀 더 넓은 범위에 나타나고 있어 화염 온도가 더 높게 된다는 것을 유추할 수 있다. 또한, 30% CO_2 로 희석한 경우 CO_2 분포를 살펴보면 연료측에서 변곡되어 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 첨가된 CO_2 가 $CO_2+H \rightarrow CO+OH$ 반응을 통하여 CO를 생성하는 화학적 효과가 나타나고 있음을 의미한다²²⁾. 또한 복사를 고려하지 않은 경우에 변곡된 영역에서 CO_2 소모에 따라 CO가 더 생성된 것으로부터도 이러한 사실을 확인할 수 있다. 한편, Fig. 4a에 나타난 바와 같이 20% $H_2/80%$ CO의 합성가스 화염에 대해서는 80% $H_2/20%$ CO의 합성가스 화염과 달리 H_2 가 O_2 와 반응을 하고 CO가 나중에 O_2 와

반응을 하는 구조를 나타내어 뒤에서 나타내겠지만 산화반응경로가 상이하게 된다는 것을 알 수 있다. 또한, Fig. 4b에서 알 수 있는 바와 같이 CO₂ 곡선의 변곡 현상은 나타나지 않고 CO의 초과적인 생성은 두드러지지 않는다는 것을 알 수 있어 20% H₂/80% CO의 합성가스 화염과 같이 CO가 과다하게 많은 합성가스에서 CO₂가 첨가되면 화학적 효과는 크게 나타나지 않고 희석제로서만 작용한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 CO₂로 희석이 없는 경우와 30% CO₂로 희석한 경우에 대해 (a) 80% H₂/20% CO 합성가스 화염 그리고 (b) 20% H₂/80% CO 합성가스 화염에

대해 복사가 있고 없는 열방출율의 공간상의 분포를 나타낸다. 모든 경우 있어서 복사를 고려한 경우가 열방출량이 커서 결국 이것이 화염온도를 낮추게 됨을 알 수 있다. Fig. 5a에 나타낸 바와 같이 80% H₂/20% CO 합성가스 화염에 대해서는 CO₂ 희석이 없는 경우 하나의 큰 양의 정점(peak)만이 존재하지만 30% CO₂를 희석한 경우 연료측에서 미약하지만 정점이 하나 더 존재한다는 것을 알 수 있다. Fig. 5b에 나타낸 바와 같이 20% H₂/80% CO 합성가스 화염에 대해서는 두개의 정점이 나타나지는 않지만 연료측에서 비교적 넓은 고원(plateau)이 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 열방출 곡선을 나타내는

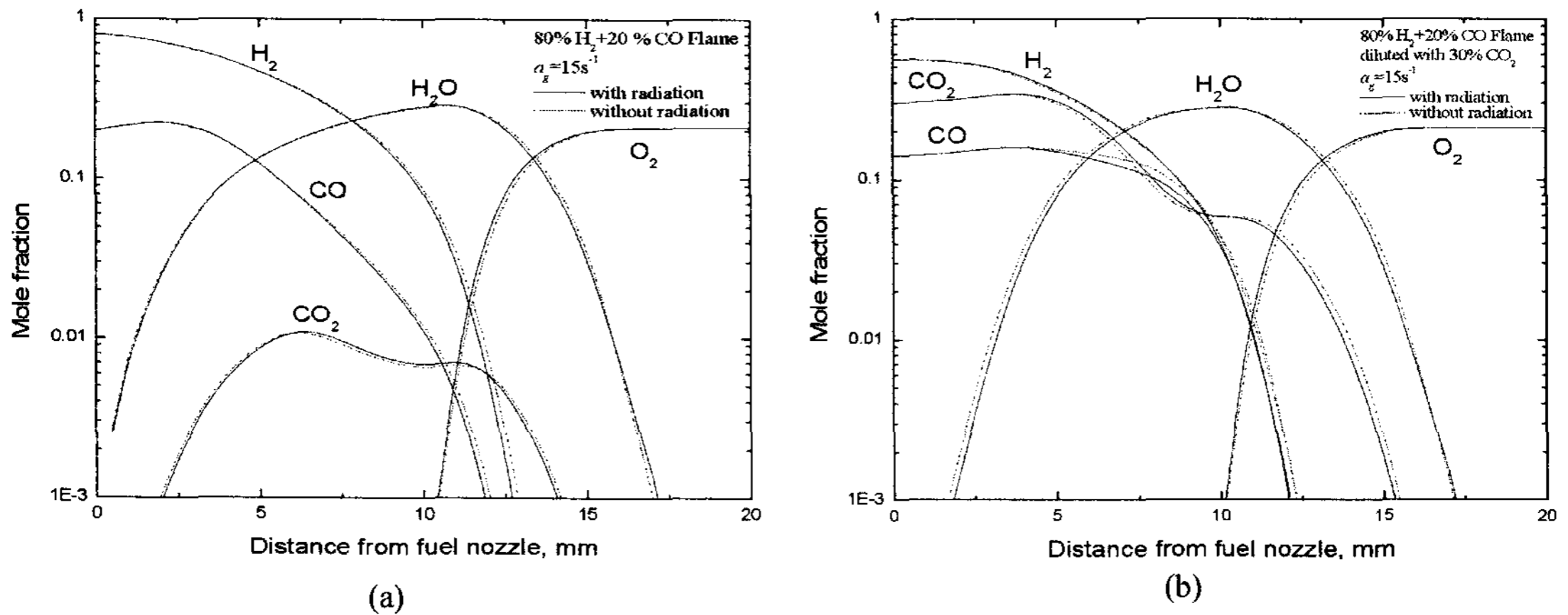


Fig. 3. Flame structures of major chemical species with and without radiation at the global strain rate of 15s⁻¹ for 80% H₂/20% CO flame (a) without CO₂ dilution and (b) diluted with 30% CO₂.

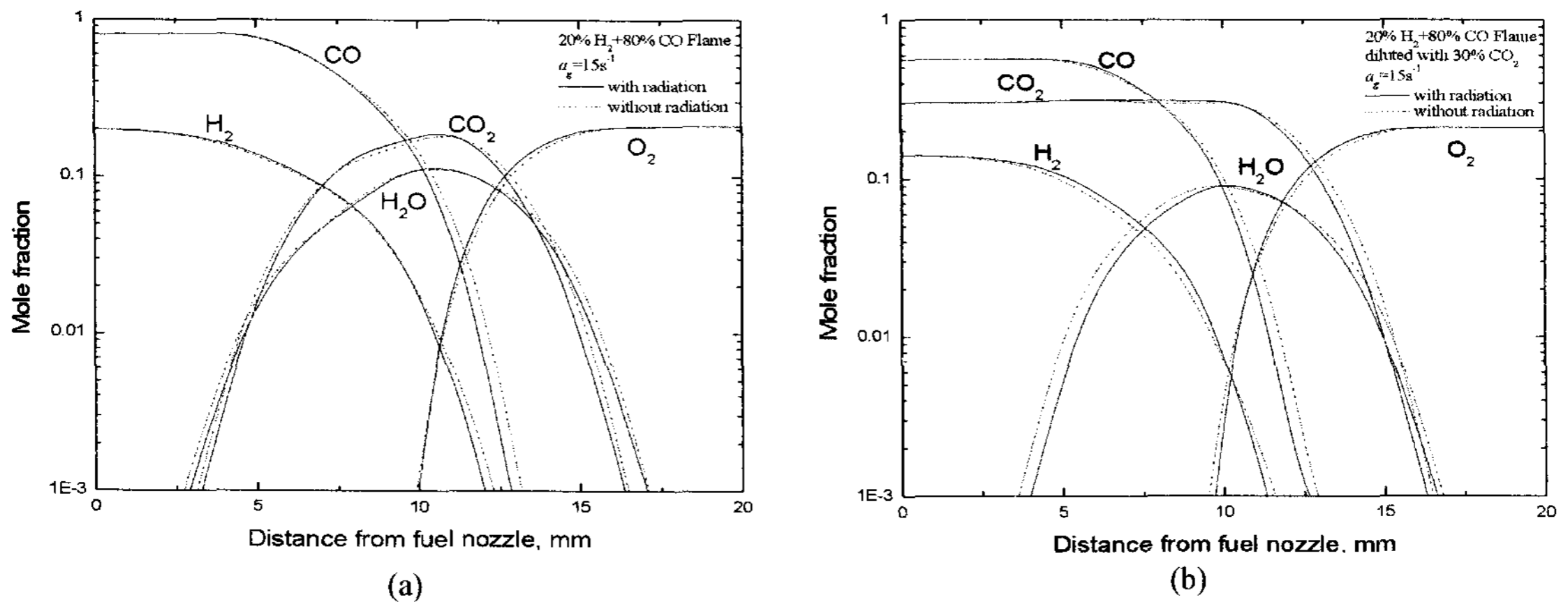


Fig. 4. Flame structures of major chemical species with and without radiation at the global strain rate of 15s⁻¹ for 20% H₂/80% CO flame (a) without CO₂ dilution and (b) diluted with 30% CO₂.

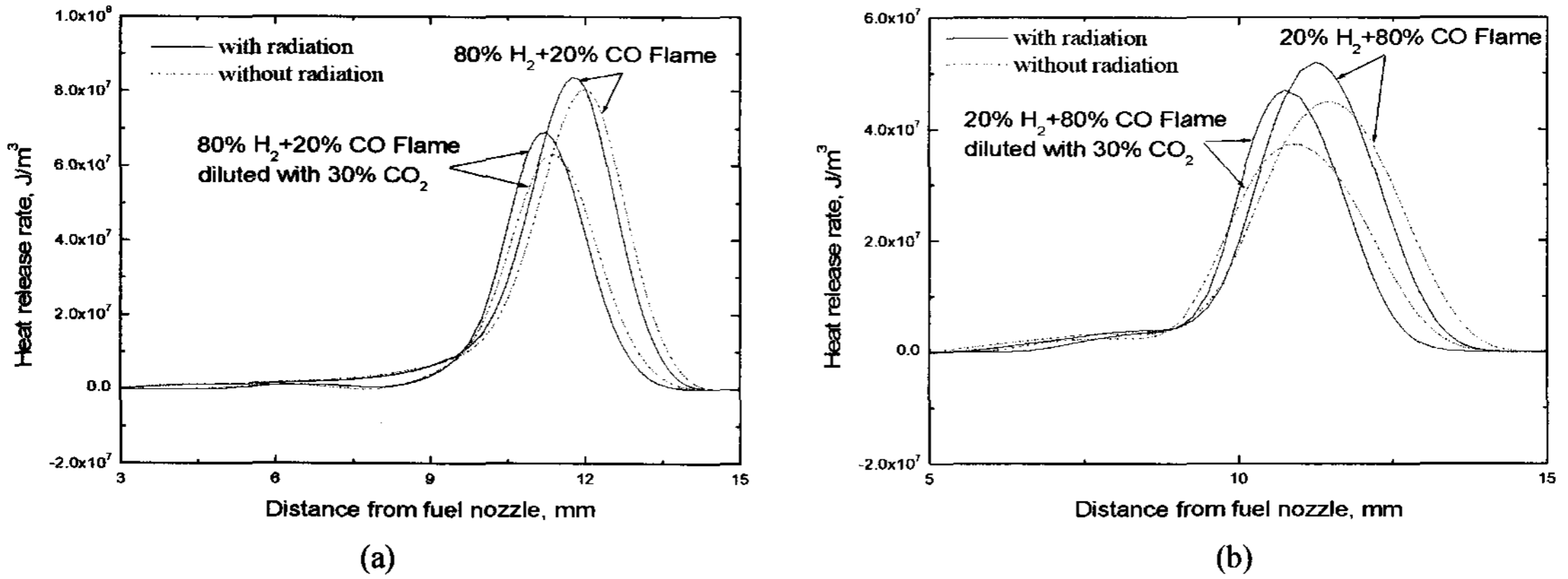
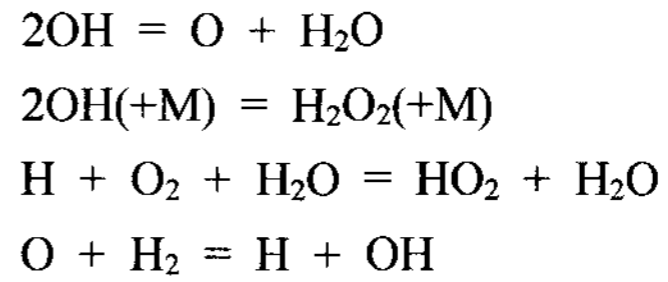


Fig. 5. Profiles of heat release rate with and without radiation at the global strain rate of $15s^{-1}$ for (a) 80% $H_2/20%$ CO synthetic gas flames without CO_2 dilution and with 30% CO_2 dilution and for (b) 20% $H_2/80%$ CO synthetic gas flames without CO_2 dilution and with 30% CO_2 dilution.

원인을 파악하기 위해 중요하게 기여하는 각 반응 단계를 조사하였다.

Fig. 6은 80% $H_2/20%$ CO 합성가스 화염에서 (a) CO_2 로 희석하지 않은 경우와 (b) 30% CO_2 로 희석한 경우에 대해 열방출율에 중요하게 기여하는 반응단계들을 나타내었다. Fig. 7은 20% $H_2/80%$ CO 화염에서 (a) CO_2 로 희석하지 않은 경우와 (b) 30% CO_2 로 희석한 경우에 대해 열방출율에 중요하게 기여하는 반응단계들을 나타내었다. Figs. 6과 Fig. 7에서 굵은 실선은 모든 반응들의 발열반응 및 흡열반응의 합으로 나타난 열방출율을 나타낸다. Fig. 6과 7로부터 H_2/CO 화염에서 CO_2 로 희석하지 않은 경우

대부분의 반응들이 발열 반응들을 하는 반면 중요하게 기여하는 발열반응은 다음과 같다.



또한 중요한 흡열반응은 다음과 같다.

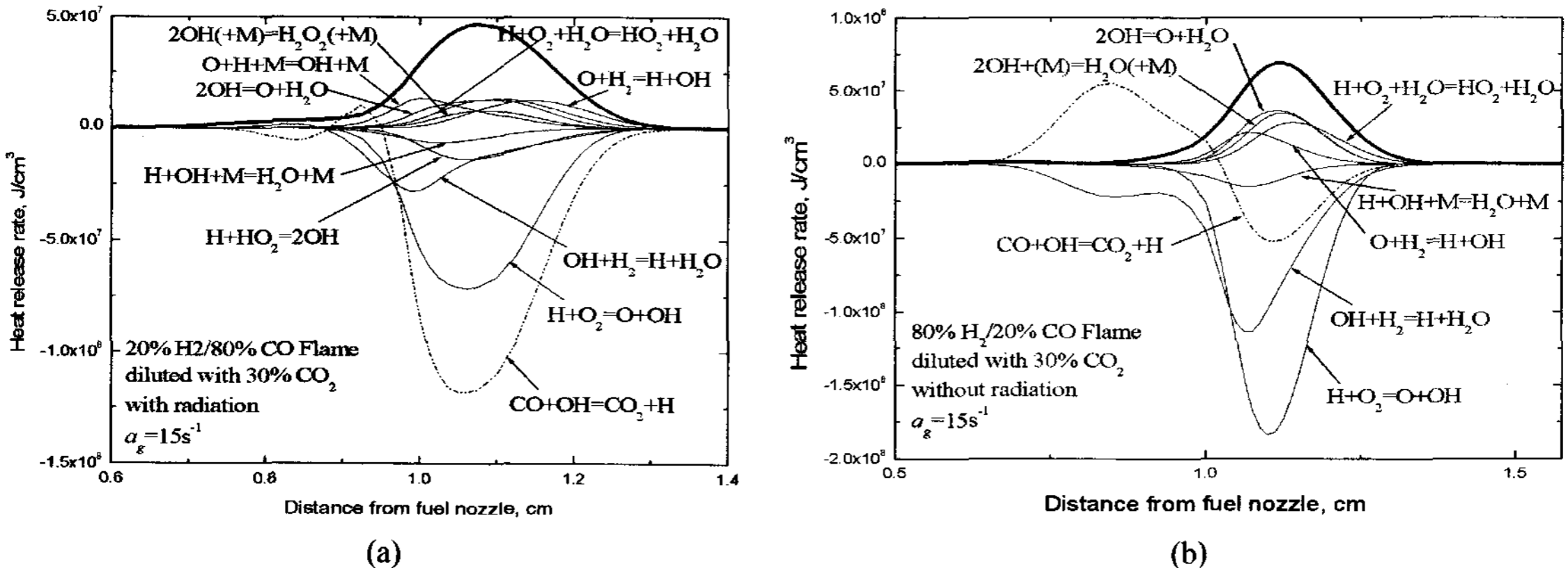
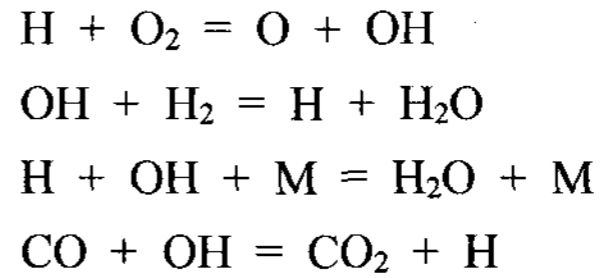


Fig. 6. Importantly contributing reaction steps to heat release rate for 80% $H_2/20%$ CO flames (a) without CO_2 dilution and (b) with 30% CO_2 dilution.

Fig. 6a에 나타낸 바와 같이 80% H₂/20% CO 화염에서 CO₂로 희석하지 않은 경우 OH+H₂=H+H₂O와 H+O₂=O+OH 반응 가장 우세하게 흡열 반응에 기여한다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6b에 나타낸 바와 같이 30% CO₂를 희석한 경우 CO+OH=CO₂+H 반응이 중요해지며 특히 연료측에서 발열 특성을 갖게 되는데 이것은 Fig. 3b에서 지적된 바와 같이 CO₂+H→CO+OH 반응 통해 활발히 CO를 생성한다는 것을 알 수 있다. 그러나 연료 측에서 CO₂+H→CO+OH를 통한 발열반응에 의한 열방출율은 OH+H₂=H+H₂O 반응의 흡열반응에 의해 서로 상쇄된다는 것을 알 수 있다.

한편, Fig. 7에 나타낸 바와 같이 CO가 과다하게 많은 경우에 해당하는 20% H₂/80% CO 화염에서 CO₂로 희석하지 않은 경우 중요하게 기여하는 발열 반응의 반응단계들의 분포는 크게 변함이 없으나 흡열반응을 나타내는 특성은 상이하게 변해 있는 것을 알 수 있다. 즉, 이미 언급된 중요한 반응 단계 외에도 추가적으로 H+HO₂=2OH이 중요하게 기여한다는 것을 알 수 있다. 또한, H+O₂=O+OH 보다도 CO+OH=CO₂+H의 흡열반응이 더 우세하게 작용하는 것을 볼 수 있다. 또한, CO+OH=CO₂+H은 80% H₂/20% CO 화염에서 30% CO₂를 희석한 경우에 연료 측에서 나타났던 발열 특성은 약화되어 결국 Fig. 4a와 같이 CO₂+H→CO+OH를 통한 CO 생성이 현저히 줄어든 원인이 되고 있음을 알 수 있다. 또한, 연료측에서 CO+OH=CO₂+H의 흡열반응 특성은

OH+H₂=H+H₂O 반응의 발열 특성에 의해 서로 상쇄되는 것을 알 수 있다. Fig. 7b에 나타낸 바와 같이 20% H₂/80% CO 화염에서 30% CO₂를 희석한 경우 H+O₂=O+OH 보다도 CO+OH=CO₂+H의 흡열반응이 훨씬 우세해지는 것을 알 수 있고, H+HO₂=2OH 반응의 중요성은 다시 약화된다는 것을 알 수 있다.

이상으로부터 H₂/CO 합성가스 화염에서 H₂와 CO의 조성 변화와 각각의 경우에 대해 CO₂를 첨가하는 경우에 화염 구조가 민감하게 변하는 것을 확인하였고 결국 이것이 산화반응 경로에 영향을 미칠 것으로 판단된다. Fig. 8은 80% H₂/20% CO 합성가스 화염에서 (a) CO₂로 희석하지 않은 경우, (b) 30% CO₂로 희석한 경우 그리고 20% H₂/80% CO 합성가스 화염에 (a) CO₂로 희석하지 않은 경우, (b) 30% CO₂로 희석한 경우에 대해 각각의 산화반응 경로들을 비교하였다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 주요한 산화반응경로는 O₂(혹은 H₂O₂)→HO₂→H₂O, O₂(혹은 H₂O₂)→HO₂→H₂→H₂O, HCO→H₂→H₂O 그리고 HCO→CO→CO₂로 나타난다. Fig. 8a와 같이 H₂가 과다한 H₂/CO 합성가스 화염의 경우에는 최종 생성물인 H₂O로의 반응 경로가 활발하다는 것을 알 수 있다. 여기에 30% CO₂를 첨가한 Fig. 8b의 경우에는 HCO→H₂→H₂O 경로는 상대적으로 약화되고, HCO→CO→CO₂ 경로가 상대적으로 강화되면서 CO+O(+M)→CO₂(+M) 반응이 추가적으로 중요한 기여를 하게 된다. Fig. 8c와 같이 CO가 상대적으로 과다한 H₂/CO 합성 가스 화염에서는 H₂O로 향하는

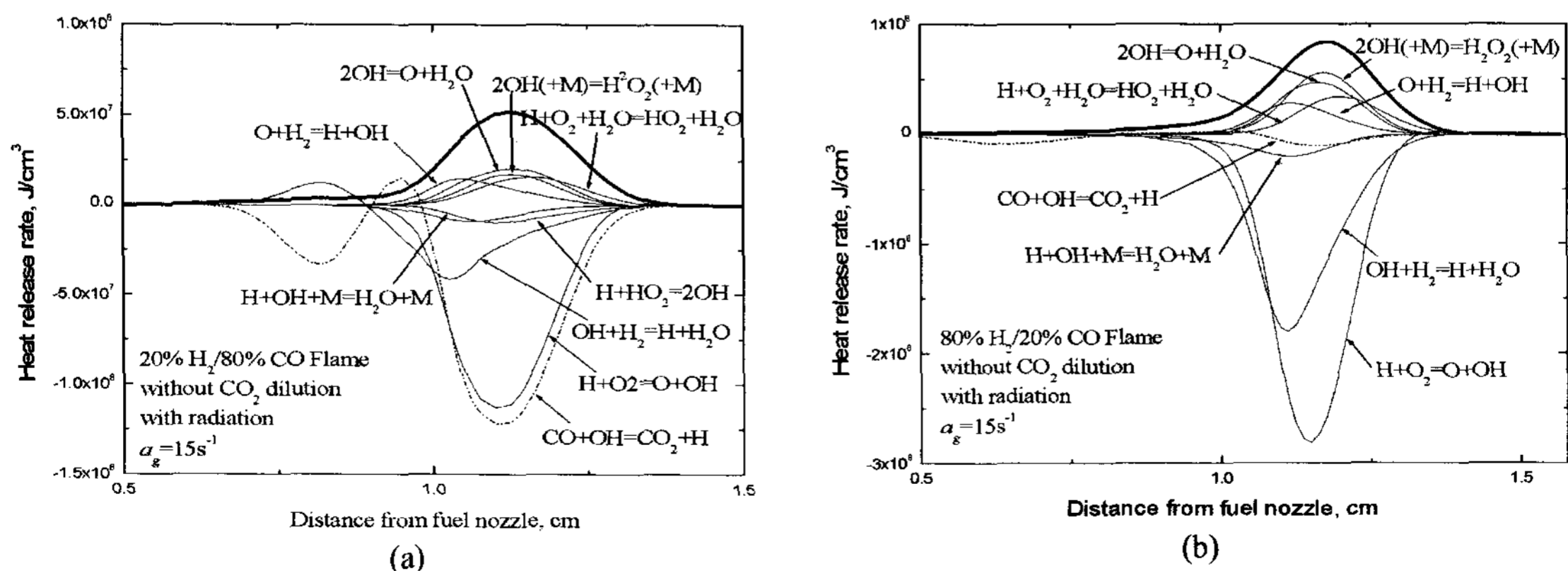


Fig. 7. Importantly contributing reaction steps to heat release rate for 20% H₂/80% CO flames (a) without CO₂ dilution and (b) with 30% CO₂ dilution.

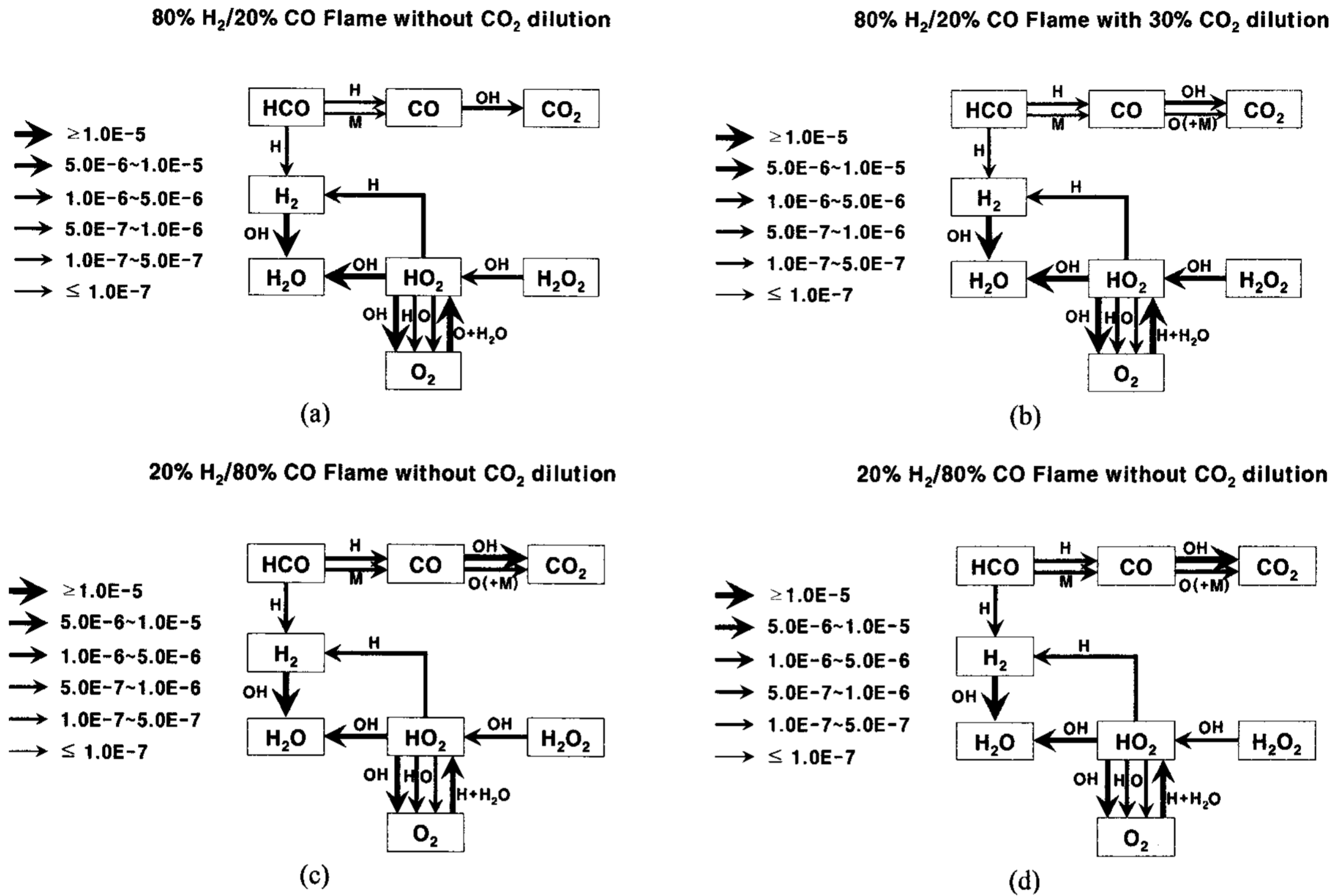


Fig. 8. Oxidation reaction pathways (a) without CO₂ dilution and (b) with 30% CO₂ dilution in 80% H₂/20% CO flame, and (c) without CO₂ dilution and (d) with 30% CO₂ dilution in 20% H₂/80% CO flame.

반응 경로들은 전체적으로 약화되고, HCO→H₂→H₂O 경로 또한 급격히 약화되는 반면에 HCO→CO→CO₂ 경로가 강화되는 것을 알 수 있다. 여기에 30% CO₂를 첨가한 Fig. 8d의 경우에는 HCO+H→CO+H₂ 반응에 비해 HCO+M→H+CO+M 반응이 오히려 역전되어 강화되고 CO+HO₂→CO₂+OH 반응이 추가적으로 중요한 기여를 하게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

H₂/CO 합성가스 화염에 CO₂ 희석이 있는 경우와 없는 경우의 수치해석에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론이 얻어진다.

1) H₂/CO 합성 가스 화염에 대한 기존의 상세 반응 기구는 Sun 등의 모델과 David 등의 모델이 잘 맞는 것으로 알려져 있으나 CO₂로 희석된 경우에는 David 모델과 GRI v-3.0 모델이 실험 결과와 잘 일치하며 Konnov 실험 결과를 토대로 CO₂로 희석된 경

우에는 GRI v-3.0 모델이 좀더 실험 결과와 일치한다는 것을 알 수 있다.

2) H₂/CO 합성가스 화염에서 CO의 몰분율이 증가할수록 그리고 희석제로서 첨가되는 CO₂ 몰분율이 증가할수록 복사열손실에 의해 최대화염온도가 저하된다.

3) 주요 화학종에 대한 화염 구조 검토로부터 H₂/CO 합성가스화염에서 H₂ 몰분율이가 과다한 경우에 적절히 CO₂를 첨가한 경우 첨가된 CO₂의 CO₂+H→CO+OH 반응을 통한 화학적 효과에 의해 생성된 CO는 화염 구조에 영향을 미치게 된다.

4) 열방출율에 기여하는 중요 화학반응 단계에 대한 검토로부터 발열반응에 의해 중요하게 기여하는 반응은 2OH=O+H₂O, 2OH(+M)=H₂O₂(+M), H+O₂+H₂O=HO₂+H₂O, O+H₂=H+OH이며 중요한 흡열반응은 H+O₂=O+OH, OH+H₂=H+H₂O, H+OH+M=H₂O+M, CO+OH=CO₂+H이다. 합성가스 화염에서 중요하게 흡열 반응에 기여하는 반응은 H+O₂=

O+OH, OH+H₂=H+H₂O이며 여기에 CO₂로 희석하는 경우 CO+OH=CO₂+H 반응이 중요해지며 연료측에 발열 특성을 갖게 되고 이것은 OH+H₂=H+H₂O의 흡열 특성에 의해 상쇄된다. CO가 과다하게 많은 합성가스 화염에서는 흡열반응의 특성이 상이하게 변하게 되는데 이미 언급된 반응 외에 H+HO₂=2OH 반응이 추가적으로 중요해진다. 또한 CO+OH=CO₂+H 반응이 훨씬 우세해지며 이러한 특성은 CO₂를 첨가하는 경우 훨씬 두드러진다.

5) 산화반응 경로에 대한 검토로부터 주요한 산화반응경로는 O₂(혹은 H₂O₂)→HO₂→H₂O, O₂(혹은 H₂O₂)→HO₂→H₂→H₂O, HCO→H₂→H₂O 그리고 HCO→CO→CO₂이다. H₂가 과다한 합성가스 화염은 H₂O로의 반응 경로가 우세하며 CO₂가 첨가 되면 HCO→H₂→H₂O 경로는 상대적으로 약화되고, HCO→CO→CO₂ 경로가 상대적으로 강화되면서 CO+O(+M)→CO₂(+M) 반응이 추가적으로 중요한 기여를 하게 된다. CO가 상대적으로 과다한 H₂/CO 합성 가스 화염에서는 H₂O로 향하는 반응 경로들은 전체적으로 약화되고, HCO→H₂→H₂O 경로 또한 급격히 약화되는 반면에 HCO→CO→CO₂ 경로가 강화되는 것을 알 수 있다. 여기에 CO₂를 첨가한 경우에는 HCO+H→CO+H₂ 반응에 비해 HCO+M→H+CO+M 반응이 오히려 역전되어 강화되고 CO+HO₂→CO₂+OH 반응이 추가적으로 중요한 기여를 하게 된다.

감사의 글

이 연구는 포항산업과학연구원에서 연구비를 받아 수행되었고 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- 1) Song X., Guo Z., 2005, A new process for synthesis gas by co-gasifying coal and natural gas. *Fuel.*, 84, 525-31.
- 2) Fotache C. G., Tan Y., Sung C. J., Law C. K., 2000, Ignition of CO/H₂/N₂ versus heated air in counter-flow: experimental and modeling results, *Combust Flame.*, 120, 417-26.
- 3) Vagelopoupos C. M., Egolopoulos F. N., 1994, Laminar flame speeds and extinction strain rates of mixtures of carbon monoxide with hydrogen, methane and air, *Proc Combust Inst.*, 25, 1317-23.
- 4) Mclean I. C., Smith D. B., Taylor S. C., 1994, The use of carbon monoxide/hydrogen burning velocities to examine the rate of the CO+OH reaction, *Proc Combust Inst.*, 25, 749-57.
- 5) Brown M. J., Mclean I. C., Smith D. B., Taylor S. C., 1996, Markstein lengths of CO/H₂/air flames, using expanding spherical flames, *Proc Combust Inst.*, 26, 875-81.
- 6) Natarajan J., Lieuwen T., Seitzman J., 2007, Laminar flame speeds of H₂/CO mixtures: effects of CO₂ dilution, preheat temperature, and pressure, *Combust Flame.*, 151, 104-9.
- 7) Davis S. G., Joshi A. V., Wang H., Egolopoulos F., 2005, An optimized kinetic model of H₂/CO combustion, *Proc Combust Inst.*, 30, 1283-92.
- 8) Zsély I. G., Zádor J., Turányi T., 2005, Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms, *Proc Combust Inst.*, 30, 1273-81.
- 9) Sun H., Yang S. I., Jomaas G., Law C. K., 2007, High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion, *Proc Combust Inst.*, 31, 439-46.
- 10) Zhao D., Yamashita H., Kitagawa K., Arai N., Furuhashi T., 2002, Behaviour and effect on NO_x formation of OH radical in methane-air diffusion flame with steam addition, *Combust. Flame.*, 130, 352-360.
- 11) Park J., Keel S. I., Yun J. H., Kim T. K., 2007, Effects of addition of electrolysis in methane-air diffusion flame, *Int. J. Hydrogen. Energy.*, 32, 4059-70.
- 12) Ren J-Y., Qin W., Egolopoulos F. N., Tsotsis T. T., 2001, Methane reforming and its potential effect on the efficiency and pollutat emissions of lean methane-air combustion, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1541-9.
- 13) Park J., Park J. S., Kim H. P., Kim J. S., Kim S., Cho H. C., Cho K. W., Park H. S., 2007, NO emission behavior in oxy-fuel combustion recirculated with carbon dioxide, *Energy Fuels.*, 21, 121-9.
- 14) Kee R. J., Miller J. A., Evans G. H., Dixon-Lewis G., 1988, A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flame, *Proc. Combust. Inst.*, 22, 1479-94.
- 15) Lutz A. E., Kee R. J., Grcar J. F., Rupley F. M., 1997, A fortran program for computing opposed-flow diffusion flames, Sandia National Laboratories Report., SAND 96-8243.
- 16) Ju Y., Guo H., Maruta K., Liu F., 1997, On the extinction limit and flammability limit non-adiabatic stretched methane-air premixed flames, *J. Fluid Mech.*, 342, 315-34.
- 17) Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., 1989, Chemkin II: a fortran chemical kinetics package for analysis of

- gas phase chemical kinetics, Sandia National Laboratories Report., SAND 89-8009B.
- 18) Kee R. J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M. E., Miller J. A., 1994, A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multi-component transport., Sandia National Laboratories Report., SAND 86-8246.
- 19) Chellian H. K., Law C. K., Ueda T., Smooke M. D., Williams F. A., 1990, An experimental and theoretical investigation of the dilution, pressure and flow-field effects on the extinction condition of methane-air-nitrogen diffusion flames, Proc. Combust. Inst., 23, 503-511.
- 20) Konnov A. A., Drakov I. V., Ruyck J. D., 2002, Nitric oxide formation in premixed flames of H₂+CO+CO₂ and air, Proc. Combust. Inst, 29, 2171-77.
- 21) http://www.me.berkeley.edu/gri_mech
- 22) Park J., Park J. S., Kim J. S., Kim S. C., Kim T. K., 2005, A study on H₂-Air counterflow Flames in highly preheated air diluted with CO₂, Energy Fuel., 19, 2254-2260.