

DME/Air 비예혼합화염의 NO_x 생성에서 산소원자의 역할

김태현* · 황철홍** · 이승로*** · 이창언****†

The Role of Oxygen Atom in the NO_x Formation of DME/Air Nonpremixed Flames

Tae-Hyun Kim, Cheol-Hong Hwang, Seungro Lee and Chang-Eon Lee

ABSTRACT

The NO_x emission characteristics of DME in counterflow nonpremixed flames were investigated numerically, and brief experiments were carried out to compare the flame shapes and NO_x emissions with those of C₃H₈ and C₂H₆. The DME flames were calculated using Kaiser's mechanism, while the C₂H₆ 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 that DME flame has the characteristics of partial premixed flame and the flame length becomes very shorter compared with general hydrocarbon fuels and then, the NO_x emission of DME is low as much as 60 % of C₃H₈. In the calculated results of counterflow nonpremixed flames, the EI_{NO} of DME nonpremixed flame is low as much as 50 % of the C₂H₆ nonpremixed flame. The cause of EI_{NO} reduction is attributed mainly to the characteristics of partial premixed flame due to the existence of O atom in DME and partly to the O-C bond in DME, instead of C-C bond in hydrocarbon fuels.

Key Words : Dimethyl Ether(DME), Nitrogen oxide(NO_x), Nonpremixed flame

1. 서 론

DME(Dimethyl ether; CH₃-O-CH₃)는 1개의 산소원자와 2개의 메탄기가 결합된 에테르 화합물로서 세탄가가 높고(55-60) 자발화 온도가 낮으며, 상온 상압에서 기체이나, 액화가 쉬워 저장 및 보관이 용이하고 LPG와 물성이 유사하여 최근 디젤엔진, HCCI(Homogeneous charge compression ignition) 엔진, 가스터빈 연소기 및 LPG 대체연료, 연료전지 등의 다양한 용도에 그 적용성이 검토되고 있다.[1,2]

또한 DME는 분자구조상 탄소고리(C-C)가 없고 산소함유량(질량기준 34.8 %)이 높아 입자상 물질(Particulate matter ; PM)이 거의 발생하지 않으며, CO₂ 배출량이 적은 친환경적 연료로 알려

져 있다. 그러나 DME 연료를 대체연료로서 활용하기 위해서는 다양한 연소기와 연소조건에서 상세한 연소특성 및 오염물질 생성에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

최근에 DME 연료의 분무 및 착화특성, 연소속도 및 희박 연소한계 등에 대한 기초 연구들이 보고 되어 있다.[3-6] 또한 디젤엔진에서 DME를 사용한 경우의 엔진 성능 및 NO_x 배출특성에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 디젤엔진에서 DME 연료는 기존 경유 연료에 비해 NO_x 배출지수가 EGR (Exhaust gas recirculation)을 적용한 경우에는 상당히 저감되나, EGR를 적용하지 않는 경우에는 오히려 높다고 보고되었다.[7]

그 이유로 연료에 포함된 산소원자에 의한 필요 공기량의 감소로 인한 화염온도의 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 30 K 정도 높음), 또한 초기 반응단계에서 발생

* 인하대학교 기계공학과 대학원

** Building and Fire Research Lab., NIST

*** 인하대학교 기계공학과

† 연락처, chelee@inha.ac.kr

Table 1 Properties of C₂H₆, C₃H₈ and DME

		C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ OCH ₃
Density (kg/m ³)		1.282 (1.013 bar and 15 °C)	1.91 (1.013 bar and 15 °C)	1.97
(A/F)stoi.(m ³ /m ³)		16.66	23.8	14.27
Low Heating Value	kcal/Nm ³	15,228.83	21,800.6	14,200
	kcal/kg	11,344.72	11,074.3	6,900

된 산소 라디칼이 NO 반응의 활성화에 기여하고 있다는 것에 대해서는 아직 검토가 불충분하다고 할 수 있다. 최근 An 등[10]은 커먼레일 디젤엔진에서 DME와 디젤연료의 NO_x 배출특성을 비교한 결과, 연료 분사시기가 동일한 경우에 DME는 착화 지연시간이 짧아 확산연소 기간이 길어져서 NO_x 배출량이 디젤연료보다 많아질 수 있음을 지적한 바 있다. 한편 DME의 우수한 착화성을 이용하여 분사시기를 지각시키면 고온 영역에서 생성물의 체류시간이 감소하여 NO_x 배출량이 크게 감소됨을 확인하였다.

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

이러한 배경 하에 본 연구에서는 먼저 화염특성 관찰이 용이한 동축 확산화염을 대상으로 한 실험을 통해 DME, C₂H₆, 그리고 LPG의 주성분인 C₃H₈의 화염형상과 NO_x 배출특성을 검토하였으며, NO_x를 포함한 DME 연료의 상세 반응기구를 정립하고, 실험결과를 토대로 탄화수소계 열 연료에 비해 DME가 가지고 있는 고유한 특징인 부분 예혼합적 연소특성과 O-C 결합의 영향을 검토하기 위하여 DME(CH₃-O-CH₃) 화염, 동일한 메탄기를 갖는 C₂H₆(CH₃-CH₃) 화염 및 DME와 원소비율이 동일한 C₂H₆-O₂ 혼합연료(C₂H₆-1/2O₂) 화염을 대상으로 정립된 반응기구를 이용하여 대향류 비예혼합화염에서 NO_x 생성특성을 수치적으로 검토하였다.

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]

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

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

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

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

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

위 식에서 U는 축방향 질량유속, H는 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 열확산계수를 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.

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

$$K_p = P_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} K_{\text{CO}} \quad (10)$$

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.

$$K_k = \sum_{j=0}^5 A_{kj} T^j \quad (k = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}) \quad (11)$$

여기서 A_{kj} 는 온도에 따른 각 화학종의 다항식 계수로서 Ju 등[14]에 의해 사용된 값을 적용하였다.

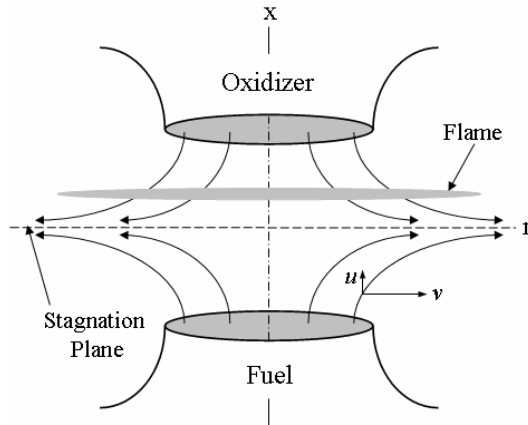


Fig. 1 Schematics of counterflow nonpremixed flame

2.2 반응기구 및 NO 생성경로 기여도

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 C₂H₆과 DME 연료에 대해 산화과정을 모사할 수 있는 반응기구들은 제시되어 있으나, NOx 생성과정을 동시에 예측할 수 있는 반응기구는 찾기 어렵다.

이러한 한계를 극복하기 위하여 기존 연구에서는 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 예혼합화염의 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 C₂H₆ 및 혼합연료에는 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 NO_x 반응기구를 추가하기 위하여 우선 GRI 3.0[19]과 수정된 Miller-Bowman(MMB: Modified Miller & Bowman) NO_x 반응기구[20]를 비교-검토하였으며 기존 실험결과와의 비교를 통해 MMB NO_x 반응기구가 더 적합함을 확인하고, 최종적으로 위에 언급한 두 종류의 산화반응기구에 MMB NO_x 반응기구를 포함한 상세 반응기구를 정립하였다[28].

NO_x의 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 NO_x 배출지수에는 영향을 주지 않는다.

따라서 본 연구에서는 NO_x 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 측과 산화제 측의 노즐 간격이 2 cm이며, 두 노즐이 마주보고 있는 대향류 비예혼합 화염으로서, 연료는 (+x)방향, 산화제는 (-x)방향

으로 공급되었다. 이때 연료 및 공기의 유속은 동일하게 하였으며, 유속에 따른 화염신장 효과는 식 (12)와 같은 스트레인을 (Global 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 아래첨자 F 와 o 는 각각 연료 노즐과 산화제 노즐을 의미한다. 본 연구에서 스트레인은 모든 연료에 대해 안정된 화염이 형성되는 100 s⁻¹로 고정되었으며, 스트레인에 대한 NO_x 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 NO_x 생성특성을 논하기 이전에 수치 계산의 정확한 목표를 설정하고 탄화수소계열 연료와 DME 연료의 정확한 화염 형상을 확인하기 위하여 동축 제트 비예혼합화염을 대상으로 실험을 수행하여 각 연료에 대한 화염형상 및 NO_x 배

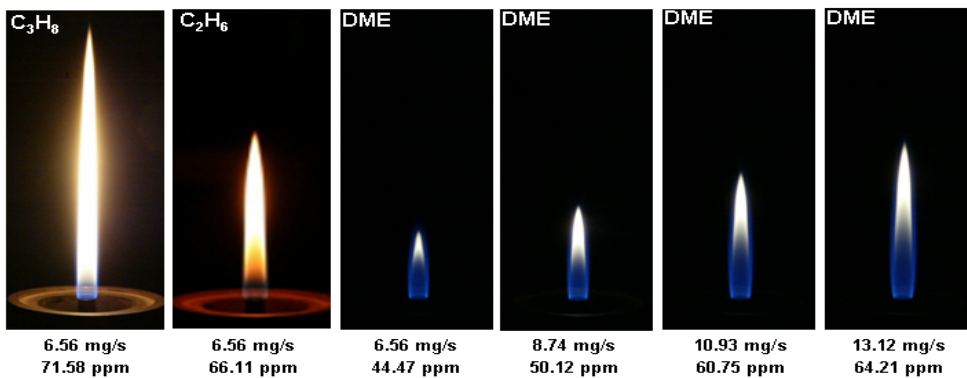


Fig. 2 Flame images of C₃H₈, C₂H₆ and DME in coaxial jet nonpremixed flame according to fuel flowrate (air flow rate is fixed by 30 l/min).

출량을 확인하였다. 실험의 연료 노즐직경은 8 mm이며, 이 노즐과 동축으로 직경 50 mm, 높이가 1 m인 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 C₃H₈과 C₂H₆, 그리고 DME 연료의 화염 형상과 산소 4% 조건에서의 NO 농도를 나타낸 것이다. Figure 하단에는 각 조건에서의 질량유량과 NO 농도를 표시하였다. 동일한 질량유량($\dot{m}=6.56$ mg/s) 조건에서 DME 연료의 화염길이는 C₃H₈과 비교하여 약 1/4 정도의 길이로 매우 짧게 나타나며, 약 50% 정도의 청염을 확인할 수 있는데, 이는 일반적으로 일반 탄화수소 화염에서 당량비 4-8 정도의 연료가 과농한 지역에서 보이는 부분 예혼합화염의 형상과 유사하다. 이는 DME에 존재하는 O 원자가 부분 예혼합적 연소 특징을 가지는 것으로 예측할 수 있으며, 또한 Table 1에서 제시된 것처럼 이론 공연비의 차이에서도 그 원인이 다소 있음을 배제할 수 없다. C₃H₈의 6.56 mg/s과 DME의 10.93 mg/s의 화염 형상을 비교하면 일반적으로 C₃H₈의 단위 질량당 발열량은 DME에 비해 약 1.5배 정도 크기 때문에 DME로 연료를 대체할 경우, 동일 발열량을 위해서는 보다 많은 연료량을 필요함을 알 수 있다. 또한 DME는 C₃H₈이나 C₂H₆에 비해 Soot의 발생량이 매우 적음을 가지적으로 화염 형상을 통하여 알 수 있다. 또한 측정된 산소 4% 조건에서의 NOx 농도를 보면, 동일한 질량유량에서 DME는 C₃H₈에 비해 약 40% 정도, C₂H₆에 비해 약 30% 정도 NOx가 적게 배출되며, 동일한 발열량의 조건에서도 C₂H₆의 6.56 mg/s와 DME의 10.93 mg/s를 비교하여 보면 DME의 NOx가 미소하게 줄어듦을 확인할 수 있다. 본 실험결과를 통하여 DME의 NOx 배출량은 상당히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 DME는 일반적인 탄화수소 연료에 비해 다음에 지적하는 두 가지의 다른 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 그 첫째는 화염의 형상으로부터 확인한 것처럼, DME 확산화염은 일반 탄화수소 화염에서 당량비가 과농한 부분 예혼합화염과 같이 연소한다는 것이고, 둘째는 DME의 화염구조에서 알 수 있듯이, 탄화수소 계열 연료의 탄소고리(C-C)를 대신한 O-C 결합이 있다는 점이다. 본 연구에서는 이러한 상이점이 DME 확산화염의 NOx 생성특성에 미치는 영향에 대

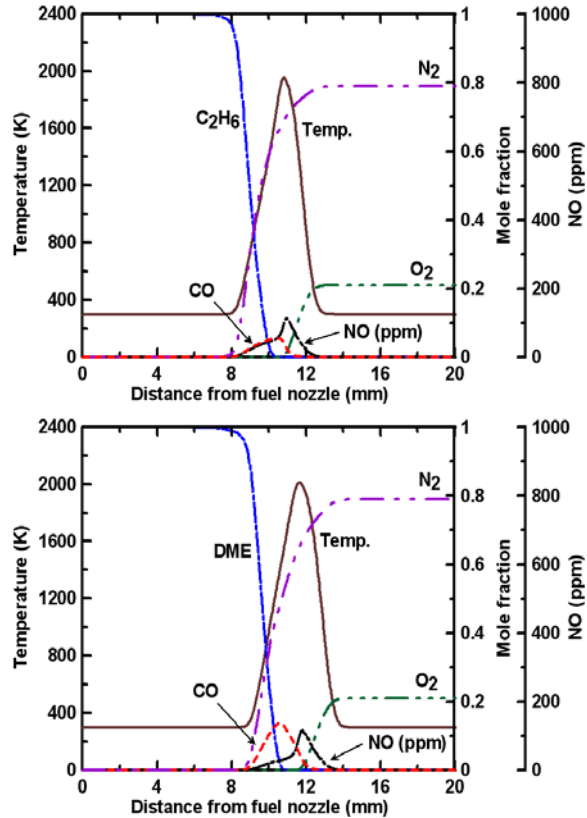


Fig. 3 Flame structures of C₂H₆ and DME

하여 검토하기 위하여 조건을 설정하고 상세 반응기구를 이용하여 수치계산을 수행하였다.

3.2 대항류화염에서의 계산결과

본 절의 수치해석 연구에서는 먼저 상온(298 K)의 공기를 이용한 C₂H₆, DME 확산화염에 대한 수치해석을 수행하여 이들 두 화염에서의 NOx 생성특성의 차이를 확인하였다. 그리고 화염 온도차에 의한 영향을 배제하고 DME 확산화염의 부분 예혼합적 연소 특성과 O-C 결합이 NOx 생성에 미치는 영향만을 검토하기 위하여, 인위적으로 화염온도를 동일하게 유지되도록 반응물의 온도를 선정하여 C₂H₆, C₂H₆-O₂ 혼합연료 및 DME 확산화염에서의 NOx 생성 특성을 비교, 검토하였다.

3.2.1 C₂H₆과 DME의 계산결과

Fig. 3은 C₂H₆, DME 연료의 산화반응기구에 MMB NOx 반응기구를 포함시킨 후 각 연료에 따라 수치 계산한 온도와 주요 화학종 및

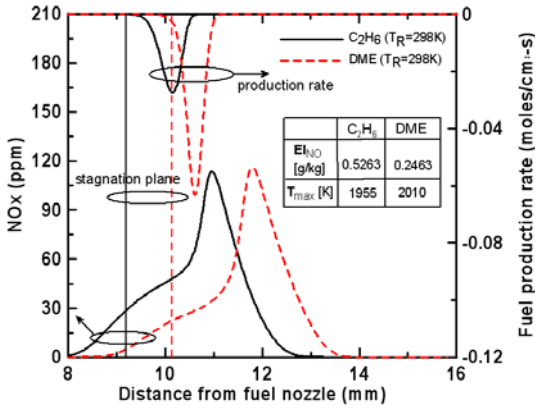


Fig. 4 Comparison of NO_x profiles and fuel production rates for C₂H₆ and DME

NO(ppm) 분포를 나타낸 것이다. 두 반응기구 모두 NO_x 반응기구를 포함시켰을 때, 유동, 온도 및 주요 화학종 농도에 차이가 없으며 NO_x의 생성, 소멸 반응을 제외한 각 연료의 화염구조에는 거의 영향을 주지 않음을 참고문헌 [28]을 통하여 확인하였으며, 각 반응기구를 사용하여 계산한 C₂H₆과 DME의 화염구조 및 생성되는 NO는 매우 유사하게 나타나지만 DME 화염에서는 연료의 중간 생성물인 CO의 발생량이 C₂H₆ 화염에 비해 매우 많음을 알 수 있다.

두 연료의 상세한 차이를 검토하기 위하여 Fig. 4에서는 NO_x 농도 분포(하부)와 연료 소모율(상부)를 자세하게 나타내었으며 각 화염에서의 NO 배출지수(EI_{NO})를 정량적으로 비교하기 위해 계산한 모든 화염의 NO 배출지수(EI_{NO}) 및 최고 화염온도를 간략하게 제시하였다. 우선 Fig. 4의 NO_x 농도분포를 비교하면, NO_x 최고치는 화염면 근방에서 거의 동일하나 DME 화염의 NO 농도는 화염대 왼쪽인 연료측에서는 C₂H₆ 화염보다 낮게 나타난다. 최고 화염 온도를 기준으로 한 NO_x 농도의 정확한 차이는 선행연구 [28]에서 비교, 확인할 수 있으며 이는 DME의 초기 연료 산화과정에서 NO의 생성 및 소멸과정이 탄화수소계열 연료와는 차이가 있음을 의미하며, 이 차이에 대해서는 뒤에서 다시 논하도록 하겠다. 연료 소모율을 비교해 보면, DME 화염이 C₂H₆ 화염보다 소모율이 매우 높으며 C₂H₆보다 정체면에 가까운 곳에서 연소반응이 시작되고 연소율도 높음을 알 수 있다. 한편, C₂H₆ 및 DME 화염의 EI_{NO}는 각각 0.5263, 0.2463 g/kg 정도로, DME 화염의 EI_{NO}가 C₂H₆ 화염의 1/2 정도로 낮게 나타남을 알 수 있는데, 두 화염의 NO 농도분포가 거의 유사함에도 불구하고, DME 화염에서의 EI_{NO}가 1/2 정도로 낮은 이유

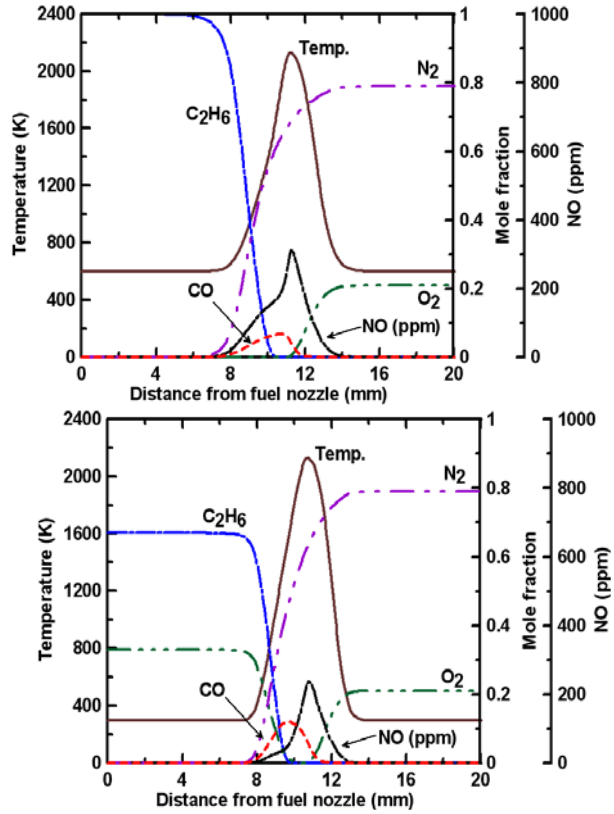


Fig. 5 Flame structures of C₂H₆ (T_R=600 K) and C₂H₆-O₂

는 연료 소모율의 차이에 의해 이해될 수 있다.

3.2.2 DME의 부분 예혼합적 연소 특성 검토

Fig. 5는 DME 화염에 존재하는 ‘O’ 원자로 인해 발생하는 부분 예혼합적 특성이 NO_x 생성에 미치는 영향을 규명하기 위해 C₂H₆ 화염과 DME의 원소비율과 동일하게 연료를 혼합한 혼합연료(C₂H₆-1/2O₂) 화염의 화염구조를 나타낸 것이다. 동일한 온도 조건에서 부분 예혼합적 연소 특성이 NO_x 생성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 화염온도차에 의한 영향을 배제하였으며 그 방법으로는 두 화염의 최고 화염온도를 동일하게 만들기 위해 C₂H₆ 화염의 반응물 초기온도는 600 K로 선정하였으며 주변온도는 상온으로 하여 수치해석을 수행하였다. 이 경우 두 화염의 최고 온도는 2 K정도 차이로 매우 유사하게 나타난다.

Fig. 6은 Fig. 5와 같은 조건하에서의 NO 농도 분포와 연료 소모율에 대한 결과를 제시한 것

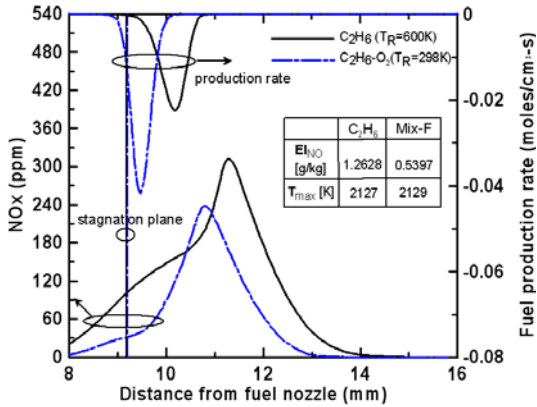


Fig. 6 Comparison of NOx profiles and fuel production rates for C₂H₆ (T_R=600 K) and C₂H₆-O₂

이다. 그림에서, C₂H₆와 혼합 연료(C₂H₆-O₂)의 NO 농도 분포 및 연료소모율을 비교해 보면, 혼합연료의 두 경향은 앞에 제시한 DME 화염의 경향과 매우 유사한 경향을 보이지만 혼합연료의 NO 배출량은 C₂H₆ 화염에 비해 더 적게 배출되며 연료 소모율 또한 더 높게 나타남을 알 수 있다. 또 두 화염의 EI_{NO}를 비교해 보면, 혼합연료의 EI_{NO}는 C₂H₆ 화염보다 57 % 감소함을 확인할 수 있다. 이 결과는 DME 화염에서의 EI_{NO}

감소가 DME에 존재하는 ‘O’ 원자로 인한 부분 예혼합적 연소특성에 많이 의존함을 확인할 수 있다.

Fig. 7의 (a)와 (b)는 C₂H₆과 혼합연료에 대한 NO의 생성 경로를 도시화한 것으로서, 각 소반응에 포함된 주요 화학종의 생성율을 전 계산영역에 대한 적분을 통해 표현되었다. NO가 생성되는 주요 경로는 개략적으로 N₂→HCN→NCO→NH→N→NO의 경로를 통하여 생성되며 생성된 NO는 주로 C 또는 CH_x(x=0-3)의 연료 산화 과정에 의해 생성된 화학종과의 반응, 즉 Reburning 과정을 통하여 다시 소멸되나, 연료에 따라 그 정도의 차이를 확인할 수 있다. C₂H₆ 화염(T_R=600 K)은 Reburning 과정을 통하여 소멸되는 NO 반응이 보이기는 하지만 N+OH에 의한 Thermal NO 발생량이 많으며 HNO+H에 의한 Prompt NO 발생량도 많아 다른 조건에 비해 NO가 많이 생성됨을 알 수 있다. 그리고 혼합연료 화염은 C₂H₆ 화염(T_R=600 K)에 비해 Thermal NO 반응과 Prompt NO 반응에 의해 발생하는 NO가 줄어들고 있음을 확인할 수 있다.

3.2.3 DME의 O-C 결합에 의한 특성 검토

Fig. 8은 탄화수소 연료의 C-C 결합과 DME의 O-C 결합의 차이가 NO 생성에 미치는 영향을 확인하기 위해 동일 화염온도 조건의 혼합 연

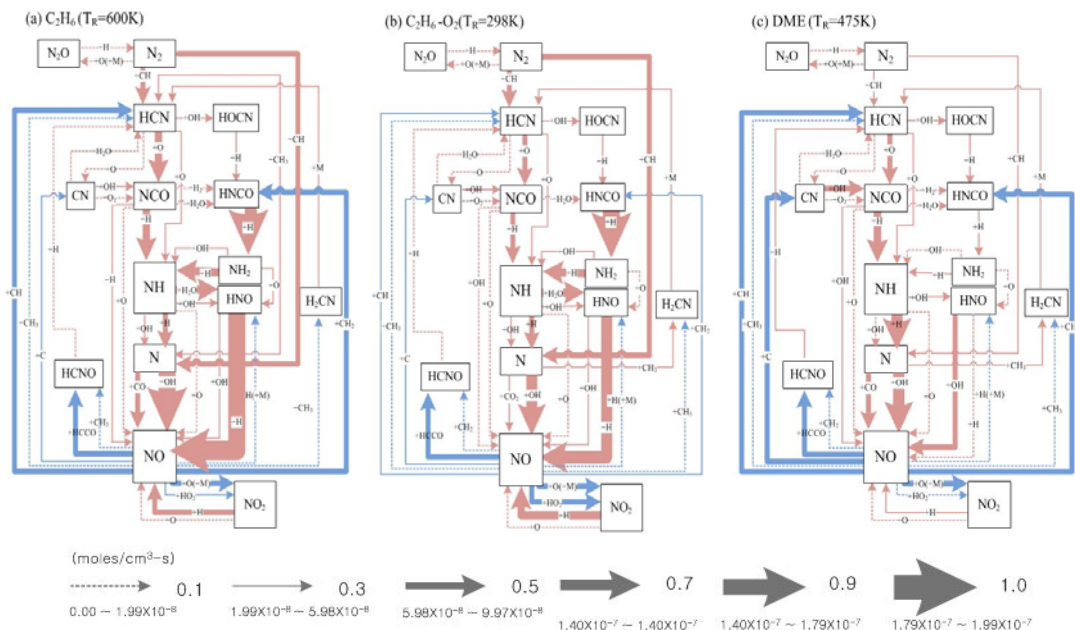


Fig. 7 Reaction path diagram of NO in C₂H₆, Mixed fuel and DME nonpremixed flame

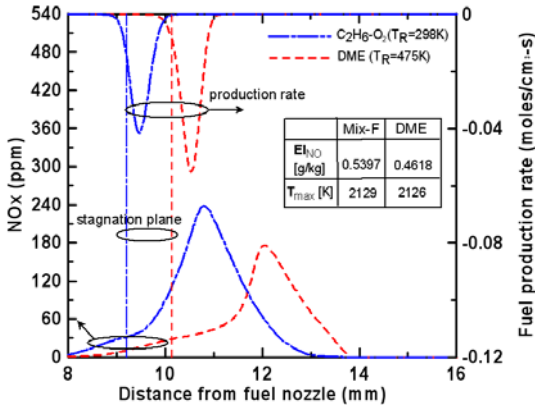


Fig. 8 Comparison of NOx profiles and fuel production rates for C₂H₆-O₂ and DME (T_R=475 K)

료(C₂H₆-O₂)와 DME 화염의 NO 농도 분포와 연료 소모율을 비교한 것이다. 두 화염 역시 동일한 최고 화염 온도를 유지하기 위해 DME의 반응물 온도는 475 K로 선정하였으며 최고 화염 온도는 3 K의 차이로 거의 유사하게 나타난다. 두 화염의 농도 분포 및 연료 소모율 경향은 각 화염의 정체점을 기준으로 비교해 보면 거의 유사하나, DME 화염의 경우 NO 농도는 모든 영역에서 다소 낮게 나타나며 연료 소모율은 조금 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 두 화염의 EI_{NO}를 비교해보면 DME의 EI_{NO}는 혼합연료 화염을 기준으로 약 15 % 감소하는데, 이는 DME의 O-C 결합이 탄화수소 연료의 C-C 결합에 비해 NO_x 배출지수를 저감하는 방향으로 작용하지만 그 영향은 DME 연료의 부분 예혼합적 연소 특성에 의해 저감하는 영향보다는 적음을 알 수 있다.

Fig. 7(c)는 DME 화염(T_R=475 K)에 대한 NO의 생성 경로를 도시화한 그림으로, NO가 생성되는 경로와 CH_x의 연료 산화과정에 의해 소멸되는 Reburning 과정에 의해 소멸되는 경로는 혼합연료와 모두 유사하지만 혼합연료에 비해 NO가 생성되는 Thermal NO 반응과 Prompt

NO 반응이 모두 줄어들어 생성되는 NO의 양이 매우 줄어들며, 또한 NO가 소멸되는 Reburning 과정이 매우 활성화되어 전체적인 NO의 발생량이 매우 감소하는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과들을 Table 2를 통해 정리하였으며 이 결과들로부터 C₂H₆ 화염과 DME 화염의 NO_x 배출지수의 차이는 다음과 같이 설명할 수 있다. DME 화염의 NO_x 배출지수는 C₂H₆ 화염보다 64 % 감소하는데, 이를 세분화하면 DME의 부분 예혼합적 연소 특성에 의해 C₂H₆의 EI_{NO}를 기준으로 57 %가 감소하며, 나머지 7 %는 DME의 O-C 결합에 의하여 NO_x 배출지수가 감소함을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 Fig. 4에서 언급한 DME 화염의 NO_x 배출지수가 C₂H₆ 화염보다 54 % 감소하는 이유는 DME 화염의 부분 예혼합적 연소 특성에 의하여 많이 감소하고, O-C 결합에 의해서도 다소 감소하나, DME 화염의 온도가 C₂H₆ 화염보다 15 K 정도 높기 때문에 그 감소 정도는 동일한 화염온도의 경우보다 다소 낮아지기 때문임을 알 수 있다.

4. 결론

DME/Air 비예혼합화염에서 NO_x 생성특성을 검토하기 위하여, NO_x를 포함한 DME 연료의 상세반응기구를 정립하고 동축 제트화염에서의 실험 및 대향류화염에서의 수치계산을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 동축 제트화염의 실험을 통하여 C₃H₈, C₂H₆, DME 화염의 형상과 NO 발생량을 측정할 결과 DME는 합산소 성분에 의한 부분 예혼합화염의 특성과 필요공기량의 감소로 C₃H₈ 화염에 비해 동일한 질량유량에서 약 1/3 크기의 화염길이 를 가지며 DME의 NO_x 발생량 역시 동일 질량유량의 C₃H₈ 화염에 비해 약 40 % 정도 적게 배출되며, 동일 공급열량의 조건에서도 약 10 % 적게 배출됨을 확인하였다.
- (2) 대향류 화염의 계산결과에서 DME는 C₂H₆ 및 C₃H₈에 비해 약 2배 정도의 큰 연료 소모율 에도 불구하고 유사한 NO ppm이 발생된다. 즉 단위 시간당 동일 질량의 연료가 연소될 때

Table 2. Maximum flame temperature (T_{MAX}) and NO emission index (EI_{NO}) of calculated flames

	C ₂ H ₆ (T _R =298 K)	CH ₃ OCH ₃ (T _R =298 K)	C ₂ H ₆ (T _R =600 K)	C ₂ H ₆ -O ₂ (T _R =298 K)	CH ₃ OCH ₃ (T _R =475 K)
T _{MAX} [K]	1955	2010	2127	2129	2126
EI _{NO} [g/kg]	0.5263	0.2463	1.2628	0.5397	0.4618
EI _{NO} [g/10Mcal]	0.45646	0.3570	1.0952	0.4681	0.6693

DME는 다른 연료에 비해 약 50 %의 NO가 발생됨을 확인하였다.

(3) DME의 부분 예혼합적 연소 특성에 의해 C₂H₆의 EI_{NO}를 기준으로 57 %가 감소하며, 나머지 7 %는 DME의 O-C 결합에 의하여 NOx 배출지수가 감소함을 알 수 있다. 반응 경로를 살펴보면 DME에 존재하는 O 원자에 의한 부분 예혼합적 연소특성에 의하여 Thermal NO 발생량과 Prompt NO 발생량이 감소하며 NO의 발생량이 줄어들며 O-C 결합에 의하여 Thermal NO 발생량과 Prompt NO의 발생량이 더욱 감소하고 Reburning NO가 활성화 되어 NO의 발생량이 감소함을 확인할 수 있다.

(4) 즉 DME 화염의 EI_{NO}가 탄화수소 계열인 C₂H₆보다 감소하는 주된 인자는 DME 내부에 존재하는 O원자에 의한 DME의 부분 예혼합적인 연소특성이며, 탄화수소계열의 C-C 결합 대신에 존재하는 O-C 결합에 의한 반응구조의 차이도 EI_{NO}의 감소에 다소 영향을 미친다. 본 연구 범위 내에서는 동일 화염온도 조건의 경우에는 위 두 인자의 NO 저감 효과는 6:1의 비율로 작용함을 알았다.

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, "NOx 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 NOx 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] Hwang, C. H., Lee, C. E. and Kum, S. M., 2007, "NO_x Emission Characteristics of Dimethyl Ether/Air Nonpremixed Flames" Transactions of the KSME B, Vol. 31, No. 11, pp. 926-935.