

메탄 산소 연소에 있어서 화염 소화에 대한 연구

김태형* · 권오봉** · 박 정*** · 길상인*** · 윤진한*** · 박종호****

*한전전력연구원 발전연구소 · **부경대학교 기계공학과
한국기계연구원 환경에너지시스템연구부 · *충남대학교 기계공학과

A Study on Flame Extinction in Oxymethane Combustion

Tae Hyung Kim*, Oh Boong Kwon**, Jeong Park***, Sang-In Keel***, Jin-Han Yun*** and Jong Ho Park****

*Power Generation Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute

**Dept. of Mechanical Engineering, Pukyong National University

***Environment & Energy Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials

****Dept. of Mechanical Engineering, Chungnam National University

(Received 11 September 2015, Received in revised form 1 October 2015, Accepted 5 December 2015)

ABSTRACT

Oxy-methane nonpremixed flames diluted with CO₂ were investigated to clarify impact of radiation heat loss and chemical effects of additional CO₂ to oxidizer stream on flame extinction. Flame stability maps were presented with functional dependencies of critical diluents mole fraction upon global strain rate at several oxidizer stream temperatures in CH₄-O₂/N₂, CH₄-O₂/CO₂, and CH₄-O₂/CO₂/N₂ counterflow flames. The effects of radiation heat loss on the critical diluent mole fractions for flame extinction are not significant even at low strain rate in nonpremixed CH₄-O₂/N₂ diffusion flame, whereas those are significant at low strain rate and are negligible at high strain rate (> 200 s⁻¹) in CH₄-O₂/CO₂ and CH₄-O₂/CO₂/N₂ counterflow flames. Chemical effects of additional CO₂ to oxidizer stream on the flame extinction curves were appreciable in both CH₄-O₂/CO₂ and CH₄-O₂/CO₂/N₂ flames. A scaling analysis based on asymptotic solution of stretched flame extinction was applied. A specific radical index, which could reflect the OH population in main reaction zone via controlling the mixture composition in the oxidizer stream, was identified to quantify the chemical kinetic contribution to flame extinction. A good correlation of predicted extinction limits to those calculated numerically were obtained via the ratio between radical indices and oxidizer Lewis numbers for the target and baseline flames. This offered an effective approach to estimate extinction strain rate of non-premixed oxy-methane flames permitting air infiltration when the baseline flame was taken to nonpremixed CH₄-O₂/N₂ flame.

Key Words : Chemical effects, Radiation heat loss, Flame extinction, Radical index

1. 서론

순산소 연소는 석탄 화력 발전을 위한 탄소 채취 기술로 유력하게 채택된 이래로 많은 관심을 모아 왔다[1-4]. 순산소 연소에서는 CO₂가 과농한 분위기라는 점에서 공기 연소와는 상이하다. 이러한 연소

분위기에서는 다른 N₂와 CO₂의 물리적·화학적 성질로 화염 특성이 상이하게 나타날 것이라는 관점에서 열 및 물질 전달과 화학반응 기구 등에 관한 많은 연구들이 있었다. 미분탄 관련해서는 기초 이론, 안정화 및 CFD 모델링과 같은 미분탄의 순산소 연소의 특성에 대해 종합적인 논문이 있었다[5].

쉐일 가스는 전세계 에너지 패러다임을 바꿀 잠재력을 갖고 있고 실제로 에너지 정책과 전세계 에너지 시장에 영향을 주고 있다. 이러한 상황에서 순산소 천연가스 터빈연소기의 개발과 CO₂ 획득[6]은 유망한 기술이며 시급하기 조차하다. 그러나 이 분야에 대해서는 여전히 데이터의 부족으로 기초 연

† Corresponding Author, jeongpark@pknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

구가 필요한 상황이다. 이러한 점들을 고려하여 순산소 메탄 연소에 대한 기초 연구들이 화염 특성을 이해하기 위해 수행되었는데, 층류 화염 전파속도 [7,8], CO₂로 희석된 화염에 대한 복사 흡수의 효과가 화염 속도에 미치는 효과[9], CH₄/CO₂-O₂/CO₂ 대향류 화염에서 화염 소화[10], 그리고 화염 특성에 있어서 CO₂의 화학적 효과[11] 등이 연구되었다. 실제로 CO₂로 희석된 비예혼합 그리고 예혼합 화염들에 있어서 화염 소화와 가연한계에 대한 CO₂ 첨가의 효과가 주로 열손실에 의한 저신장울 화염 소화를 이해하기 위해 연구들[10,12-17]이 수행되어 왔다. 그러나 산업용 순산소 연소 버너들은 일반적으로 산화제측에 CO₂로 상당히 희석된 상태에서 고속의 연료 분사 속도(대향류에서는 고신장울 화염에 해당)로 운전된다. 따라서 고신장울 화염소화에 대한 정량화는 화학반응시간에 대한 척도로서 뿐만 아니라 화염 안정성에 대한 기준을 세운다는 측면에서도 중요하다. 한편, 고분자 연료들의 화학 반응 기구 개발을 위해 라디칼 지수[18]를 정의하였고 이것은 고분자 연료의 화염소화를 예측하는데 좋은 상관관계를 나타내었다.

현재의 연구에서는 비예혼합 CH₄-O₂/N₂, CH₄-O₂/CO₂, 그리고 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 대향류 화염에 대해서 기초 화염 특성을 이해하기 위한 연구를 수행한다. CH₄-O₂/N₂, CH₄-O₂/CO₂, 그리고 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 대향류 화염에 대해 전체화염신장울에 따른 화염 소화의 임계 희석제 몰분율로부터 화염 안정화 선도가 주어진다. 또한 화염 소화 한계에 대한 CO₂ 첨가의 화학적 효과와 복사열손실 효과가 평가된다. 스트레치를 받는 순산소 메탄화염에 대한 화염의 소화한계가 크기 해석(scaling analysis)을 이용하여 예측할 수 있는 식이 제안된다.

2. 수치해석 방법

CH₄-O₂/N₂, CH₄-O₂/CO₂, 그리고 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 대향류 화염에 대한 수치해석은 Oppdif 코드를 사용하여 수행되었다. 수치해석을 위한 해법과 지배 방정식은 타 연구[19,20]에 잘 나와 있으므로 여기서는 생략하기로 한다. 전체신장울은 다음과 같이 정의된다.

$$a_y = \frac{2(-u_O)}{L} \left[1 + \frac{u_F}{-u_O} \sqrt{\frac{\rho_F}{\rho_O}} \right] \quad (1)$$

여기서 u 와 L 은 노즐 출구 속도와 노즐간의 거리를 나타내고, 하첨자 F 와 O 는 연료측 및 산화제측을

의미한다. 여기서 버너간 거리는 20 mm로 고정하였다. 상부와 하부 노즐 출구 속도는 고신장울에서는 같게 두었고, 저신장울에서는 모멘텀이 균형을 이루도록 하였다. 따라서 경계조건은 모든 화염 조건에서 반응대에 의해 영향을 받지 않도록 하였다. 복사열손실은 광학 박 모델[21]을 사용하여 나타내었다. 지배 방정식은 Chemkin 코드[22]와 Trafik 코드[23]를 사용하여 풀었다. 주위 압력은 1기압이고, 연료측 온도는 298 K, 산화제측 온도는 298, 348, 500 K에 대해 각각 수치해석을 하였다. 플러그 유동 경계 조건을 사용하였고, 적응 격자가 채택되어 격자점은 300-500 사이였다. CH₄/CO₂-O₂/CO₂ 대향류 화염[24]에서 이미 검증이 되었기 때문에 상세 화학반응 기구는 GRI v-3.0을 사용하였다.

첨가되는 CO₂의 화학적 효과와 복사열손실의 화염 특성에 대한 효과의 명확성을 위해 계산은 몇 번 수행되었다. 즉, 가상의 화학종 X 는 CO₂와 같은 효율을 갖는 삼체(thirdbody)로만 화학반응에 기여를 하고 다른 화학반응에는 참여하는 않으며, 열역학적 성질과 전달 물성치는 CO₂와 동일하다고 가정하였다. 따라서, 첨가된 CO₂(복사 열손실을 고려한 경우, 이후로는 RF)와 X (복사 열손실을 고려한 경우 이후로는 AF)와의 차이는 첨가된 CO₂의 화학적 효과로 나타나며 이것은 CO₂ + H → CO + OH에 의해 시발된다[6,25]. 또한, 단일 조건에서 실제 CO₂로 계산된 경우를 ADRF, X 로 계산된 경우를 ADAF로 부르기로 한다. 따라서, ADAF와 AF 그리고 ADRF와 RF 사이의 차이는 복사 열손실 효과로 나타나게 된다.

3. 결과 및 논의

3.1. CH₄-O₂/N₂와 CH₄-O₂/CO₂ 비예혼합화염에 있어서 화염 안정화선도 및 전체적 특징

CH₄-O₂/N₂, CH₄-O₂/CO₂, 그리고 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 대향류 화염에서 산화제측 온도가 298, 348, 그리고 500 K인 경우에 전체 신장울에 따른 화염소화의 임계 희석제 몰분율을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 연료측 경계 온도는 298 K로 고정하였다. 임계 희석제 몰분율은 화염이 소화될 때 산화제측 희석제의 몰분율 $\Omega_{D,cri}$ 로 정의하였다. 따라서 질소(혹은 CO₂)가 산화제 측에 첨가되는 경우는 각각 $\Omega_{N_2,cri}$ (혹은 $\Omega_{CO_2,cri}$)이며 질소와 CO₂가 함께 첨가되는 경우 $\Omega_{CO_2,cri} + \Omega_{N_2}$ 가 된다. Fig. 1에서 속이 빈 그리고 속이 반만 찬 심볼들은 각각 RF 와 AF를 나타내고 곡선은 ADRF를 나타낸다. Fig. 1(c)에서 계산은 산화제 측 N₂의 몰분율을 $\Omega_{N_2} = 15\%$ 로 고정하여 CO₂ 몰분율을 변화시키면서 계산하였다.

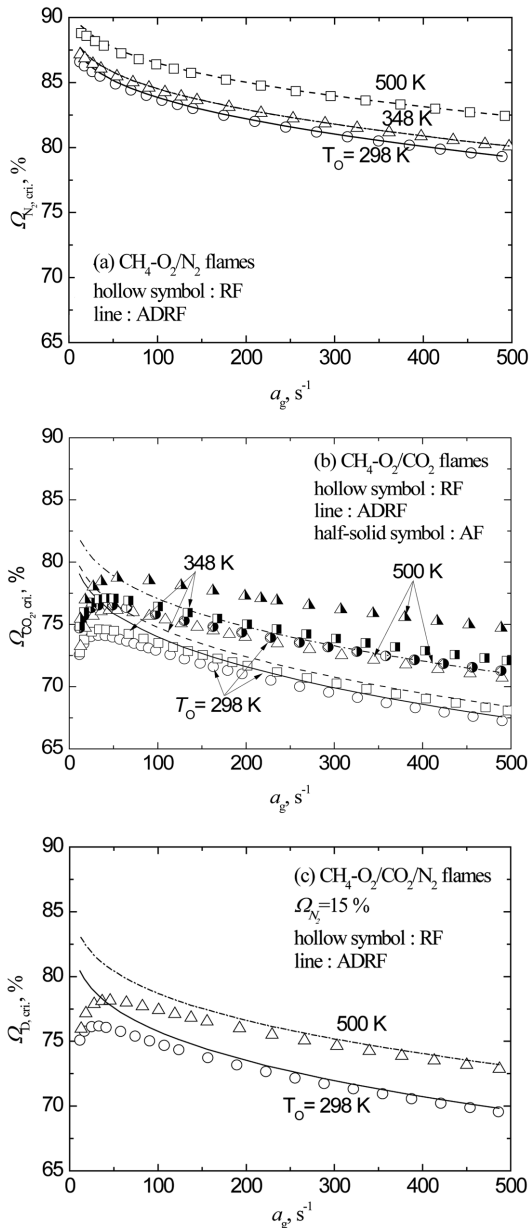


Fig. 1. Critical diluents mole fraction for flame extinction versus global strain rate at $T_0 = 298$, 348 and 500 K; (a) CH_4-O_2/N_2 flame, (b) CH_4-O_2/CO_2 flame, and (c) $CH_4-O_2/CO_2/N_2$ flame.

Fig. 1(a)의 CH_4-O_2/N_2 화염에서 $\Omega_{N_2, cri}$ 은 전 체신장율 a_g 의 증가에 따라 모든 산화제측 온도에 따라 단순 감소한다. 산화제측 온도가 증가했을 때 화염 소화 한계는 확장된다. 또한 $\Omega_{N_2, cri}$ 에 대한 복사열손실 효과는 저신장율 화염에서 조차 미미했다. 예를 들어 $a_g = 12.25 s^{-1}$ 에서 AF와 ADRF 사이의 $\Omega_{N_2, cri}$ 의 차이는 0.6% 정도였다.

Fig. 1(b)의 CH_4-O_2/CO_2 화염에서는 화염소화 한계 선도는 전형적인 C-곡선을 나타낸다. 이때 C-곡선을 따라서 전환점 이전의 저신장율 화염소화는 복사열손실에 기인하고 고신장율 화염소화는 화염 스트레치에 기인한다[13]. 결과적으로 CO_2 의 강한 복사효과와 저신장율에서 화염 두께의 증가로 $\Omega_{CO_2, cri}$ 에 대한 복사 열손실 효과는 저신장율 화염에서 크다. 전환점을 넘어 신장율에 증가하면 $\Omega_{CO_2, cri}$ 에 대한 ADRF와 RF 사이의 차이는 감소하게 된다. 예를 들어 그 차이가 T_0 가 298 K인 경우 $a_g = 11.39 s^{-1}$ 에서 8.20%, 348 K인 경우 $a_g = 11.75 s^{-1}$ 에서 8.70%, 그리고 500 K인 경우 $a_g = 12.69 s^{-1}$ 에서 10.36%가 된다. 고신장율에 대해 298 K, $a_g = 195.51 s^{-1}$ 에서 0.92%, 348 K, $a_g = 201.51 s^{-1}$ 에서 0.95%, 500 K, $a_g = 199.26 s^{-1}$ 에서 1.16%이다. 실제로 가스 복사 흡수를 묘사할 수 있는 협대역(narrow band)모델의 경우 그 차이는 더 줄어들 것이라는 점에서 $\Omega_{CO_2, cri}$ 에 대한 복사열손실 효과는 고신장율 화염에서는 없다고 봐도 좋다.

한편, Fig. 1(b)에서 첨가되는 CO_2 의 화학적 효과는 전체신장율의 전 범위에서 매우 크다는 것을 알 수 있다. $T_0 = 298$ K에서 $\Omega_{XCO_2, cri}$ 와 $\Omega_{CO_2, cri}$ 사이의 차이는 a_g 가 11.39, 130.25, 293.51, 그리고 489.81 s^{-1} 에 대해 2.86, 4.09, 4.95, 그리고 5.63%이다. 그리고 $T_0 = 500$ K에서 a_g 가 12.69, 126.71, 308.23, 그리고 490.15 s^{-1} 에 대해 2.89, 3.90, 4.82, 5.35%라는 것을 알 수 있다. 즉, 산화제측 온도 변화에 따른 화학적 효과가 상대적으로 작으나 스트레인율의 증가에 따라 증가한다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 저신장율에서는 화염 소화한계는 복사열손실과 첨가되는 CO_2 의 화학적 효과에 의해 상당히 영향을 받지만, 고신장율에서는 복사열손실에 의한 영향의 무시되고 화학적 효과가 우세하게 작용한다는 것을 알 수 있다.

실제로 공기가 순산소 연소기로 유입되는 경우에 대해 평가하기 위해 Fig. 1(c)에 $\Omega_{N_2} = 15\%$ 로 고정된 경우에 대해 $CH_4-O_2/CO_2/N_2$ 대항류 화염의 화염 소화 한계를 평가하였다. $\Omega_{D, cri}$ 는 CH_4-O_2/N_2 화염과 CH_4-O_2/CO_2 화염의 중간 정도를 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한 복사 열손실에 의한 효과도 CH_4-O_2/CO_2 화염보다는 작다는 것을 알 수 있다. 한편 Fig. 1(c)를 살펴보면 $a_g > 200 s^{-1}$ 인 모든 경우에 대해 전체 신장율에 대한 $\Omega_{D, cri}$ 의 곡선이 거의 선형적으로 변한다는 것을 알 수 있고, RF와 ADRF 사이의 차이의 차이가 매우 작다는 것을 알 수 있다. 실제로 산업용 순산소 연소기의 경우 고속 분사는 점을 감안하면 열적·물리적 변수와 화학 반응 항(chemical kinetic terms)들로부터 고신장율 화염 소화한계를 예측할 수 있다면 매우 의미있을 것으로 본다. 이에 대해서는 3.3절에서 더 논의하기로 한다.

3.2. 첨가되는 CO₂의 화학적 효과

메탄화염에서 전체 반응율을 대표하는 주요 체인 분기 반응 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 는 H 원자에 대해 연료 측에서 $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$, 그리고 산화제 측에서 주요 재결합 반응인 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ 과 경쟁하게 된다[26]. 따라서 RF와 AF에 대한 전체 신장율에 따른 위의 반응율들은 Fig. 2에 보여진 바와 같이

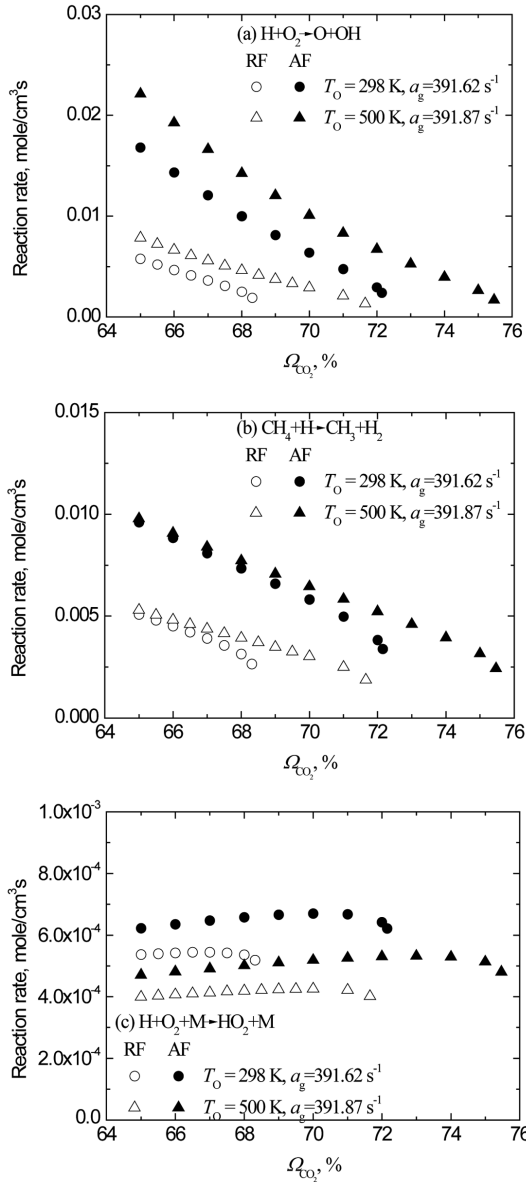


Fig. 2. Chemical effects of additional CO₂ in important H-consuming reaction rates for $T_0 = 298$ and 500 K at about $a_g = 392.0$ s⁻¹; (a) $H + O_2 \rightarrow O + OH$, (b) $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$, and (c) $H + O_2 + M \rightarrow O + OH + M$.

$T_0 = 298$ 와 500 K에 대해 약 $a_g = 391$ s⁻¹에서 비교하였다. 여기서 Fig. 1에서 보여진 바와 같이 $a_g > 200$ s⁻¹에 대해 복사 열손실의 효과는 무시할 수 있기 때문에 고신장율의 경우들이 선택되었다. 따라서 AF와 RF 사이의 결과들의 차이는 첨가되는 CO₂의 화학적 효과에 기인하게 된다. 빈 그리고 채워진 심볼들은 RF와 AF를 각각 나타낸다. 가장 우측의 심볼들은 화염 소화 조건들을 나타낸다. $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 와 $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ 의 반응율은 Ω_{CO_2} 에 따라 단조 감소하고 반면에 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ 의 반응율은 약간 증가하다가 소화 한계 근처에서 감소한다. T_0 의 증가에 따라 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 의 반응율은 $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ 의 반응율에 비해 훨씬 크고, 반면에 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ 의 반응율은 오히려 줄어든다. 이것이 Fig. 1에 보여진 바와 같이 화염 소화 한계의 확장에 이르게 한다.

한편 RF와 AF에 대해 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 의 반응율들 사이의 차이는 두드러진다. 그러한 차이들은 500 K으로 증가함에 따라 더욱 커진다. 반면에 $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ 와 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ 에 대해 그러한 차이들은 별로 변화가 없다. 그러한 CO₂ 첨가의 화학적 효과는 $T_0 = 298$ 와 500 K에 대해 Fig. 3에 비교하였다. Figs. 2와 3에서 $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$ 의 반응율은 T_0 가 증가함에 따라 두드러지고 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 의 반응율을 압도한다. 이것은 CH_4 -O₂/CO₂ 화염에서 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 이 $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$ 와 H-원자에 대해 서로 경쟁하기 때문에 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 를 통한 전체 반응율이 CO₂ 첨가의 화학적 효과에 의해 주로 억제된다는 것을 의미한다. 따라서 이것이 AF와 RF에 대해 $\Omega_{CO_2, cri}$ 이 두드러지게 차이가 나는 이유이다.

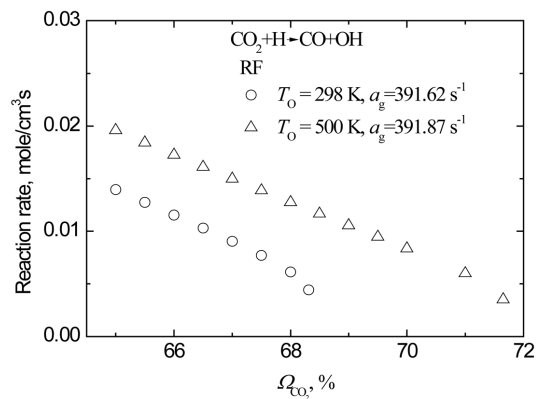


Fig. 3. Variation of the reaction rate of $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$ with additional CO₂. The reaction is an initiation reaction for chemical effects of additional CO₂.

3.3. 고신장을 화염 소화

산업용 순산소 연소기들은 CO₂로 희석된 산화제 분위기에서 주로 고속의 연료 분사를 하여 운전된다. 따라서 CH₄-O₂/CO₂, CH₄-O₂/CO₂/N₂ 대향류 화염에서 갖가지 산화제측 조성들에서 스트레치를 받는 화염 소화를 예측하는 것은 매우 의미있다. 스트레치를 받는 화염의 화염소화는 큰 활성화 에너지 접근해석에 의해 이론적으로 해석되었다[27]. 복사 열손실을 고려한 경우에 대해서는 Liu 등[28]에 의해 또한 개발되었다. 이전 연구[18]에서 연료의 분자 구조에 대한 화염 소화의 상관식을 고려하여 확산 화염 소화에 대한 화학 반응항 들로부터 질량 및 열 확산의 효과를 분리하였다. 크기 분석(scaling analysis)을 통해 서로 다른 분자 구조를 갖는 n-alkane, alkyl benzene, iso-octane과 같은 연료들에 대해 관찰된 화염 소화 한계들은 라디칼 인덱스와 전달물성치가 중합된 엔탈피를 결합하여 얻어졌다. 이러한 방법론은 모사 연료(surrogate fuel)에 대한 화학 반응 기구를 개발하는데 있어서 매우 중요하다.

크기 분석을 위한 무차원 상세한 지배방정식들은 타 연구에 잘 나타나 있다[18,28]. 또한 Fig. 1에 보여진 바와 같이 고신장에서 복사 열손실은 무시할 수 있었다. 따라서 복사열손실을 배제하고 몇가지 가정을 도입하여, 화염소화 스트레인을 a_E 는 다음과

같이 표현될 수 있다.

$$a_E \propto \frac{\pi}{8} \frac{1}{Le_F} Y_{F,-\infty} Y_{O,+\infty} \Delta h_c \frac{pB}{k c_p R O} \left(\frac{Le_O}{Le_F} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{T_f^2}{T_a^2} \exp\left(-\frac{T_a}{T_f}\right) \quad (2)$$

그러나, 열 및 질량 확산율이 현재의 산화제측이 희석된 경우에 있어서 주요한 변수라는 점과 연료는 메탄으로 고정되어 있다는 점을 고려하여, 위의 식은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$a_E \propto [Le_O^{1/2}][kinetic term]. \quad (3)$$

여기서 두 번째 항은 연료와 산화제에 대해 한정된 화학반응 속도에 의해 결정되는 화학반응 항이다. 또한 $Y_{O,+\infty} \Delta h_c$ 의 화염 소화에 대한 기여는 산화제 측 조상과 온도 변화에 민감하지 않다. 또한 복사열손실의 효과는 고신장에서 거의 기여가 없기 때문에 위의 식은 고신장을 화염 소화를 예측하는 식으로 합리적이다. 그러나 첨가되는 CO₂의 화학적 효과는 무시하기 때문에 위의 식에서 CO₂의 화학적 효과를 흡수할 수 있을지에 대해서는 평가가 여전히 필요하다.

Fig. 4는 CH₄-O₂/N₂, CH₄-O₂/CO₂ 화염에서대해 고신장에서 H 소모와 OH 생성 경로에 관한 화학적

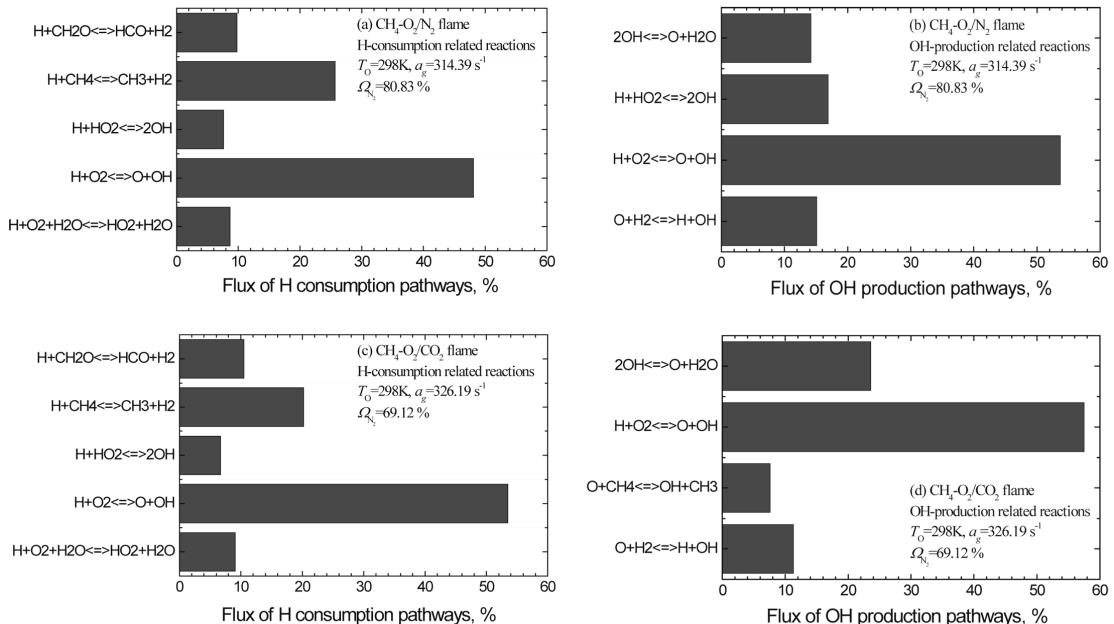


Fig. 4. Chemical flux analysis for H consumption and OH production pathways at high strain extinction limit in CH₄-O₂/N₂ and CH₄-O₂/CO₂ flames; (a) H-consumption related reactions and (b) OH-production related reactions at $T_0 = 298$ K, $a_g = 314.39$ s⁻¹, and $\Omega_{N_2} = 0.8083$ in CH₄-O₂/N₂ flame, and (c) H-consumption related reactions and (d) OH-production related reactions at $T_0 = 298$ K, $a_g = 326.19$ s⁻¹, and $\Omega_{N_2} = 0.6912$ in CH₄-O₂/CO₂ flame.

흐름 분석을 나타낸다. OH 생성의 약 70%는 라디칼 체인 분기 반응들을 통해 발생함을 알 수 있다. 이들 가운데 OH 라디칼은 주로 $H + O_2 = OH + O$ 와 $HO_2 + H = OH + OH$ 에 의해 생성된다. 여기서 상세히 제시하지는 않지만 HO_2 를 통해 OH 생성 흐름소화한계에서 스트레인을 증가시키기에 따라 더 커지고, OH 소모는 주로 $CO + OH = CO_2 + H$ 와 $H_2 + OH = H_2O + H$ 를 통해 이루어진다. OH 생성과 소모율은 매우 빨라 화염대 안에서 유동 체제 시간보다 일반적으로 훨씬 빠르다. 따라서 OH 농도는 거의 준 정상상태에 해당한다. 그러나 H와 OH는 화염소화 한계 근처에서는 비선형적 거동을 나타낸다. 또한 H의 확산율은 매우 빠르기 때문에 H의 소모 경로는 OH에 비해 훨씬 더 다양하다. H는 주로 $CO + OH = CO_2 + H$ 와 $H_2 + OH = H_2O + H$ 를 통해 화염대에서 주로 왕성하게 생성되지만, 화염 소화에서 속도 구배는 훨씬 더 급격한 것에 비하면 H는 화염대 근처에서 주로 공간적으로 한정된다. 결과적으로 Fig. 4에 보여진 바와 같이 $H + O_2 = OH + O$ 를 통한 화학 반응 경로들을 증진시키게 된다.

OH의 준정상 상태 가정은 $H + O_2 = OH + O$ 를 통한 생성과 $CO + OH = CO_2 + H$ 와 $H_2 + OH = H_2O + H$ 를 통한 소모에 대해 유효하다. 결과적으로 OH 생성율은 H 농도에 비례한다고 가정할 수 있다. 또한, OH의 준정상상태에 따라 OH 소모율이 생성율과 같다고 가정하는 것도 합리적이다. 결국 두가지 OH 소모 채널은 H 생성 뿐 만이 아니라 주 반응대에서 열 방출율에 중대한 역할을 하게 된다. 따라서 주반응대에서 열방출율은 OH 소모 반응을 통해 H 농도에 비례하게 된다고 가정할 수 있다. 결론적으로 OH 생성은 확산 화염 소화에 화학적 기여를 한다고 생각할 수 있다[18].

이러한 사실에 근거하여 OH 전체 생성을 ζ_{OH} 은 피크 OH 농도 $[OH]_{max}$, 버너간 거리 L 로 무차원된 반응대 두께 δ_{OH} 그리고 전체화염 신장율로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\zeta_{OH} = [OH]_{max} \times \frac{\delta_{OH}}{L} \times a_y \quad (4)$$

Fig. 5는 CH_4-O_2/CO_2 와 $CH_4-O_2/CO_2/N_2$ 대향류 화염에 대해 $T_0 = 298, 348, 500$ K에서 전체신장율에 따른 ζ_{OH} 의 변화를 나타낸다. Fig. 5에 보여진 바와 같이 ζ_{OH} 의 전체신장율에 대한 상호 관계는 산화제 측 온도에 민감하지 않다. 이것은 CH_4-O_2/N_2 화염을 기준 화염으로 CH_4-O_2/CO_2 와 $CH_4-O_2/CO_2/N_2$ 화염에 대한 산화제 측 온도의 상호 관계를 잘 표현할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 사실에 근거하여 라디칼

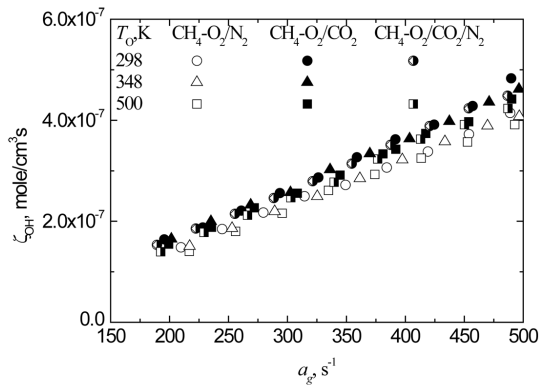


Fig. 5. Variation of ζ_{OH} with global strain rate at various TO in nonpremixed CH_4-O_2/N_2 , CH_4-O_2/CO_2 , and $CH_4-O_2/CO_2/N_2$ flames.

지수 Ri 는 기준 화염에 대한 대상화염의 OH 전체 생성율을 비교함으로써 다음과 결정될 수 있다.

$$Ri = [\text{대상 화염에서 } \zeta_{OH}] / [\text{기준화염에서 } \zeta_{OH}] \quad (5)$$

여기서 기준 화염을 CH_4-O_2/N_2 화염로 선택한 경우 대상 화염은 CH_4-O_2/CO_2 와 $CH_4-O_2/CO_2/N_2$ 화염이 되어 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{a_{E,oxy}}{a_{E,O_2/N_2}} = Ri \frac{L_{O,OX}^{1/2}}{L_{O,O_2/N_2}^{1/2}} \quad (6)$$

여기서 산화제 측 루이스수는 산소에 대한 산화제 측 평균 혼합기의 확산율에 근거하여 인터넷 기반 코드 [29]를 사용하여 계산하였다. 이러한 식을 사용하여 화염 소화를 예측하는 능력을 조사하였고 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 선들은 위의 식으로부터 예

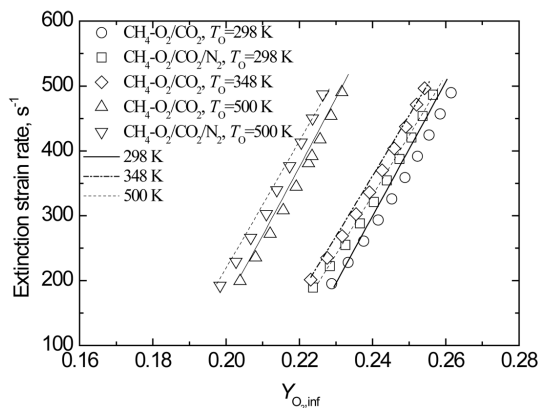


Fig. 6. Comparison of predicted extinction strain rates with calculated ones in terms of O_2 mass fraction in the oxidizer side at various flame conditions.

측된 결과이고 심볼들은 Oppdif 코드를 사용하여 계산된 결과이다. Fig. 6에 보여진 바와 같이 예측된 결과는 수치해석 결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 흥미롭게도 첨가되는 CO₂의 화학적 효과는 화염 소화 한계를 예측하는데 잘 흡수되어 있는 것을 알 수 있다. 결론적으로 위에서 제안된 식들은 CH₄-O₂/N₂ 화염을 기준 화염으로 CH₄-O₂/CO₂와 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 화염의 고신장을 화염소화를 예측하는데 사용될 수 있다.

4. 결론

순산소 메탄 대항류 화염에 대해 첨가되는 CO₂의 화학적 효과, 복사열손실 그리고 화염 소화를 연구하였고 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) CH₄-O₂/N₂ 화염에서는 화염 소화를 위한 산화제측 임계 희석제 물분율에 대한 복사 열손실 효과는 전체 신장율에 대해서 무시할 수 있었다. CH₄-O₂/CO₂와 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 화염에서는 복사열손실 효과가 저신장율에서 두드러졌다. 그러나 $a_g > 200 \text{ s}^{-1}$ 인 모든 경우 복사 열손실 효과는 다시 무시할 수 있었다. CH₄-O₂/CO₂와 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 화염에서는 CO₂ + H → CO + OH의 반응율은 산화제측 온도를 증가시키면 크게 증가하고 H + O₂ → OH + O의 반응율을 압도하게 된다. 이러한 첨가된 CO₂의 화학적 효과가 화염 소화를 위한 임계 희석제 물분율을 감소시키게 된다.

2) 화염 소화에 대한 적절한 크기 분석으로부터 산화제 측 혼합기를 제어하는 경우에 화염 소화 스트레인은 산화제측 루이스수의 제공근과 규정된 화학반응론 항에 의해 결정될 수 있었다. 이러한 화학반응항의 기여를 정량화하기 위해 라디칼 지수를 OH 라디칼의 전체 생성율로 관련지을 수 있음을 보였다. CH₄-O₂/N₂ 화염을 기준 화염으로 대상 화염인 CH₄-O₂/CO₂와 CH₄-O₂/CO₂/N₂ 화염에 대해 화염 소화 스트레인을 예측한 결과 수치해석 결과와 매우 잘 일치했다.

후 기

본 연구는 2015년 부경대학교 자율창의과제에 의해 지원을 받았고 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] A. Molina, C. R. Shaddix. Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion.

- Proc Combust Inst, 31 (2007), pp. 1905-1912.
- [2] C. R. Shaddix, A. Molina. Particle imaging of ignition and devolatilization of pulverized coal during oxy-fuel combustion. Proc Combust Inst, 32 (2009), pp. 2091-2098.
- [3] J. Zhang, Takamasa, S. Ito, D. Riechelmann, T. Fujimori. Numerical investigation of oxy-coal combustion in a large-scale furnace: non-gray effect of gas and role of particle radiation. Fuel, 139 (2015) 87-93.
- [4] J. Rizza, R. Kharami, Y. A. Levendis, Alvarez, M. V. Gil, C. Pevida, F. Rubiera, J. J. Pis. Single particle ignition and combustion of anthracite, semi-anthracite and bituminous coals in air and simulated oxy-fuel conditions. Combust Flame, 161 (2014), pp. 1096-1108.
- [5] Y. Tan, M.A. Douglas, E. Croiset, E. Thambimuthu. CO₂ capture using oxygen enhanced combustion strategies for natural gas power plants. Fuel, 81 (2002), pp. 1007-1016.
- [6] J. Park, J.S. Park, H.P Kim, J.S. Kim, S.C. Kim, J.G. Choi, H.C. Cho, K.W. Cho, H.S. Park. NO emission behavior in oxy-fuel combustion recirculated with carbon dioxide. Energy & Fuels, 21 (2007), pp. 121-129.
- [7] F. Liu, H. Guo, G.J. Smallwood. The chemical effect of CO₂ replacement of N₂ in air on the burning velocity of CH₄ and H₂ premixed flames. Combust. Flame, 133 (2003), pp.495-497.
- [8] Z. Chen, X. Qin, B. Xu, Y. Ju, F. Liu. Studies of radiation absorption on flame speed and flammability limit of CO₂ diluted methane flames at elevated pressures. Proc. Combust. Inst., 31 (2007), pp. 2693-2700.
- [9] K. Maruta, K. Abe, S. Hasegawa, S. Maruyama, J. Sato. Extinction characteristics of CH₄/CO₂ versus O₂/CO₂ counterflow non-premixed flames at elevated pressures up to 0.7 MPa. Proc. Combust. Inst., 31 (2007), pp. 1223-1230.
- [10] P. Glaeborg, L.B. Bentze. Chemical Effects of a High CO₂ Concentration in Oxy-Fuel Combustion of Methane. Energy & Fuels, 22 (2008), pp. 291-296.
- [11] M. Nishioka, C.K. Law, T. Takeno. A Flame-controlling continuation method for generating S-curve responses with detailed chemistry. Combust. Flame, 104 (1996), pp. 328-342.
- [12] R.J. Kee, A. Miller, G.H. Evans, G. Dixon_lewis.

- A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames. *Prod. Combust. Inst.*, 22 (1988). Pp. 1479-1494.
- [13] K. Maruta, M. Yoshida, H. Guo, Y. Ju, T. Niioka. Extinction of low-stretched diffusion flame in microgravity. *Combust. Flame*, 112 (1998), pp. 181-187.
- [14] J.S. Park, D. J. Hwang, J. Park, J.S. Kim, S.C. Kim, S.I. Keel, K.T. Kim, and D.S. Noh. Edge flame instability in low strain rate counterflow diffusion flame. *Combust. Flame*, 146 (2006), pp. 612-619.
- [15] C. B. Oh, A. Hamins, M. Bundy, J. Park. The Two-dimensional structure of low strain rate counterflow non-premixed methane flames in normal and microgravity. *Combust. Flame Modelling*, 12 (2008), pp. 283-302.
- [16] D.G. Park, J.H. Yun, J. Park, and S.I. Keel. A study on flame extinction characteristics along a C-curve. *Energy & Fuels*, 23 (2009), pp. 4236-4244.
- [17] Y.H. Chung, D.G. Park, J.H. Yun, J. Park, O.B. Kwon, S.I. Keel. Role of outer edge flame on flame extinction in nitrogen-diluted nonpremixed counterflow flames with finite burner diameters. *Fuel*, 205 (2013), pp.540-550.
- [18] S.H. Won, S. Dooley, F.L. Dryer, Y. Ju. A radical index for the determination of the chemical kinetic contribution to diffusion flame extinction of large hydrocarbon fuels. *Combust. Flame*, 159 (2012), pp. 541-551.
- [19] R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans, G. Dixon-Lewis. A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flame, *Proc Combust Inst*, 22 (1988), pp.1479-1494.
- [20] A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, F. M. Rupley. A fortran program for computing opposed-flow diffusion flames, Sandia National Laboratories Report. SAND 96-8243 (1997).
- [21] Y. Ju, H. Guo, K. Maruta, F. Liu. On the extinction limit and flammability limit of non-adiabatic stretched methane-air premixed flames, *J Fluid Mech*, 342 (1997), p.315.
- [22] R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, Chemkin II: a fortran chemical kinetics package for analysis of gas phase chemical kinetics, Sandia National Laboratories Report. SAND 89-8009B (1989).
- [23] 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. Sandia National Laboratories Report. SAND86-8246 (1994).
- [24] X. Li, L. Jia, T. Onishi, P. Graetzki, H. Nakamura, T. Tezuka, S. Hasegawa, K. Maruta. Study on stretch extinction limits of CH₄/O₂ versus high temperature O₂/CO₂ counterflow non-premixed flames. *Combust. Flame*, 161 (2014), pp. 1526-1536.
- [25] S.W. Jung, J. Park, O.B. Kwon, Y.J. Kim, S.I. Keel, J.H. Yun, I.G. Lim. Effects of CO₂ addition on flame extinction in interacting H₂-air and CO-air premixed flames. *Fuel*, 136 (2014), pp. 69-78.
- [26] Z. Chen, X. Qin, Y. Ju, F. Liu. Studies of radiation absorption on flame spread and flammability of CO₂ diluted methane flames at elevated pressures. *Proc. Combust. Inst.*, 31 (2007), pp. 2693-700.
- [27] A. Liñán. The asymptotic structure of counterflow diffusion flames for large activation energies. *Acta Astronaut*, 1 (1974), pp.1007-1039.
- [28] F. Liu, G.J. Samllwood, Ö.L. Gülder, Y. Ju. Asymptotic analysis of radiative extinction in counterflow diffusion flames of nonunity Lewis numbers. *Combust. Flame*, 121 (2000), pp.275-287.
- [29] [http://navier.engr.colostate.edu/~dandy/co de/](http://navier.engr.colostate.edu/~dandy/co_de/)