

## 배기가스가 혼합된 고온 공기류에서의 CO 소멸특성에 대한 수치해석 연구

박지웅\* · 오창보\*\*

\*부경대학교 안전공학과

## Numerical Study of CO Reduction Characteristics in High-temperature Air Stream Diluted with Exhaust Gas

Ji-Woong Park\* and Chang Bo Oh\*\*

\*Pukyong National University, Department of Safety Engineering

(Received 25 May 2015, Received in revised form 12 June 2015, Accepted 15 June 2015)

### ABSTRACT

The CO reduction characteristics of hot air stream diluted with exhaust gas in a perfectly stirred reactor (PSR) were investigated numerically. The dilution ratio ( $\Omega$ ), inlet temperature ( $T_{in}$ ), and residence time ( $\tau$ ) were considered as parameters to investigate the effects of those on the emission indices for CO and CO<sub>2</sub> (EICO and EICO<sub>2</sub>). The roles of dominant reactions and the production rates of major species were analyzed. It was found from the EICO trend that the supplied CO in the air stream was consumed. The EICO increased negatively with  $T_{in}$  at fixed  $\tau$  regardless of  $\Omega$ . However, the magnitude of EICO and minimum inlet temperature for CO reduction showed complicated trend according to the variation of  $\tau$ . It was identified that the OH radical, generated from the reactions,  $O_2 + H \leftrightarrow O + OH$  and  $2OH \leftrightarrow H + H_2O$ , affected the CO reduction by the reaction,  $CO + OH \leftrightarrow H + CO_2$ . However, the CO emission ratio increased at sufficiently high inlet temperature range due to the thermal dissociation of CO<sub>2</sub>.

**Key Words** : MILD combustion, Emission index, CO emission, PSR

### 1. 서론

산업체의 열설비는 대부분 화석연료의 연소과정을 통해 에너지를 얻는 구조로 되어 있으며, 화석연료는 연소 시 온실가스인 CO<sub>2</sub>와 대기 오염물질인 NO<sub>x</sub>와 매연(Soot) 등을 배출하게 된다. 최근 한정된 에너지 자원의 효율적 활용 측면과 대기환경의 중요성이 더욱 높아지면서 CO<sub>2</sub> 배출량 저감과 더불어 대기나 수질의 주요 오염원 중의 하나인 NO<sub>x</sub>, 매연 등의 저감을 위한 기술개발 및 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 관심을 모으고 있는 고온 저산소 공기분위기의

MILD(Moderate or Intense Low oxygen Dilution) 연소법은 고효율과 동시에 NO<sub>x</sub>와 같은 오염물질의 배출을 저감할 수 있다는 장점을 가지고 있는 연소기법이다[1]. 이러한 MILD 연소는 버려지는 배기가스를 공기류에 재순환하여 산소의 농도를 낮추고 공기류를 고온으로 공급함으로써 높은 열효율로 온실가스(CO<sub>2</sub>)를 저감시킬 수 있다. 또한, 연소생성물의 재순환으로 인한 희석 효과에 기인하여 연소실 내부의 온도는 높지 않고 균일하기 때문에 NO<sub>x</sub>의 배출을 감소시키며 안정된 연소가 가능하게 한다는 장점이 있다.

이러한 MILD 연소는 앞서 언급한 바와 같이 열효율 측면과 더불어 오염물질 배출특성에서의 장점 때문에 다양한 연료조건과 더불어 기하학적 형상을 대상으로 많은 연구가 활발히 진행되어 오고 있다[1-5]. MILD 연소기를 설계 및 제작하기 위해서는 기초 실험뿐만 아니라 전산해석을 통해 다양한 인자들의 영향을 독립적으로 검토할 필요성이 있다. 최근

† Corresponding Author, cboh@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.

본 연구팀에서는 기하학적으로 간단한 제트 연소장을 대상으로 전산해석 연구를 수행하여 MILD 연소에 있어서의 난류 및 연소모델[6-9]의 예측성능에 대한 검토와 함께 Lab-scale의 연소기를 대상으로 MILD 연소에 미치는 주요한 인자들의 영향[10]을 검토하였다. 또한, 난류 제트 연소장을 대상으로 메탄의 MILD 연소특성을 검토한 연구를 통해 공기와 같이 공급된 배기가스 중의 CO의 배출지수가 음의 값(Negative)을 가짐을 확인한 바 있다[8]. 여기서, 배출지수가 음의 값을 가진다는 것은 공기류에 희석되어 공급되는 CO마저도 MILD 연소 시에 소멸됨을 의미하는 것인데, 당시에는 이 CO의 소멸메커니즘을 명확하게 규명할 수 없었다.

이러한 배경 하에 본 연구에서는 앞서 선행연구를 통해 관찰된 배기가스가 혼합된 고온 공기류속의 CO 소멸 메커니즘을 좀 더 자세하게 검토하기 위해, 비교적 간단한 연소장치인 PSR[11]을 대상으로 상세화학반응기구를 고려한 수치해석 연구를 수행하고자 한다.

## 2. 수치계산 방법 및 조건

고온 저산소 분위기의 연소 유동장에서 CO 소멸 특성을 해석하기 위해서 Fig. 1과 같이 비교적 간단한 PSR 연소장을 대상으로 상세화학반응기구(Detailed chemistry)인 GRI-v3.0을 적용한 수치해석 연구를 수행하였다. 수치계산에는 CHEMKIN package[12] 및 TRANFIT package[13]와 연동되어 열역학적 물성치와 전달물성치를 계산하도록 구성되며, PSR을 비정상 해석이 가능하도록 수정한 Unsteady PSR(UPSR)[14]을 사용하였다. 계산에 사용된 지배방정식은 다음과 같이 화학종 방정식, 에너지방정식, 그리고 보조방정식인 이상기체 방정식으로 구성된다.

$$\frac{dY_k}{dt} = -\frac{1}{\tau}(Y_k - Y_k^*) + \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho} \quad (1)$$

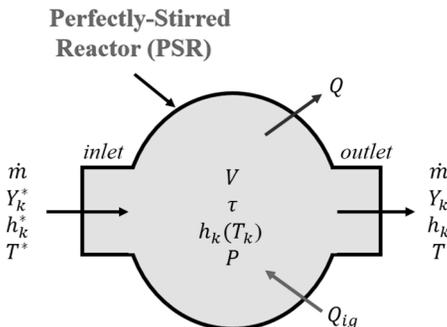


Fig. 1. Schematic diagram of the perfectly stirred reactor.

$$c_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^K Y_k^* (h_k^* - h_k) - \sum_{k=1}^K \frac{h_k \dot{\omega}_k W_k}{\rho} - \frac{Q}{\rho V} \quad (2)$$

$$p = \frac{\rho R_0 T}{\bar{W}} \quad (3)$$

이때,  $T$ 는 온도,  $Q$ 는 반응기로부터의 열손실,  $V$ 는 반응기의 체적,  $p$ 는 압력,  $\rho$ 는 혼합기의 밀도,  $R_0$ 는 일반 기체상수,  $c_p$ 는 평균 정압비열, 그리고  $\bar{W}$ 는 혼합기의 평균 분자량을 의미한다. 또한,  $Y_k$ ,  $h_k$ ,  $\dot{\omega}_k$ , 그리고  $W_k$ 는 각각  $k$ 번째 화학종의 질량분율, 단위질량당 엔탈피, 생성률, 그리고 분자량을 의미한다. 상첨자 \*는 입구의 초기조건을 의미하며,  $\tau$ 는 체류시간을 의미하며 다음과 같이 정의된다.

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad (4)$$

여기서  $\dot{m}$ 은 질량유량을 의미한다. 본 계산에서 사용된 체적의 크기는  $67.4 \text{ cm}^3$ 이며, 반응기에 공급되는 혼합물은 공기와 배기가스를 아래 식 (5)와 같은 혼합비( $\Omega$ )로 공급하였다. 참고로 이때 배기가스의 조성은 당량비 1.0인 메탄-공기 예혼합기가 연소된 후 발생하는 연소생성물인 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 그리고 N<sub>2</sub> 까지 고려되었으며 이때의 혼합비에 따른 혼합기 조성을 Table 1에 나타내었다.

$$\Omega = \frac{X_{Prod}}{X_{Prod} + X_{Air}} (\text{vol}\%) \quad (5)$$

CO와 CO<sub>2</sub>의 배출특성을 정량적으로 검토하기 위하여 연료성분의 단위 질량 대비 생성 혹은 소멸되는 화학종의 질량으로 정의되는 다음의 배출지수(Emission Index, EI)를 사용하였으며, 식 (6)과 같이 정의된다. 참고로 본 연구에서는 CO의 전체 질량 중 연료성분(C)의 질량만이 고려되었다.

$$EI_k = \frac{\dot{\omega}_k W_k V}{\dot{m} \left( \frac{m_C}{m_{CO}} Y_{CO} \right)_{inlet}} \quad (k = CO, CO_2) \quad (6)$$

Table 1. Mixture composition with  $\Omega_{vol}$

$\Omega_{vol}$	$X_{O_2}$	$X_{CO}$	$X_{CO_2}$	$X_{H_2O}$	$X_{N_2}$
1.0	0.000	0.010	0.090	0.190	0.710
0.7	0.063	0.007	0.063	0.133	0.734
0.5	0.105	0.005	0.045	0.095	0.750
0.3	0.147	0.003	0.027	0.057	0.766
0.0	0.210	0.000	0.000	0.000	0.790

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1. 공급온도( $T_{in}$ ) 및 혼합비( $\Omega$ ) 변화에 따른 CO 배출특성

Fig. 2는 MILD 연소장에서 CO의 소멸특성에 미치는 공급온도( $T_{in}$ ) 및 혼합비( $\Omega$ )의 영향을 도시한 것이다. 참고로, 여기서 배출지수는 연료량 대비 생성되는 화학종의 질량으로 정의되며, EICO가 음의 값을 가지는 것은 공기류와 혼합되어 공급된 CO가 반응을 통해 소멸됨을 의미한다. CO와 CO<sub>2</sub>의 배출지수 모두 공급온도가 1200 K 보다 낮을 경우 0에 가까운 값을 보이지만 공급온도가 1200 K 보다 높을 경우 EICO는 음의 값을 EICO<sub>2</sub>는 양의 값을 보임을 알 수 있다. 여기서, EICO와 EICO<sub>2</sub>가 반대 경향을 보이는 것은 CO가 CO<sub>2</sub>로 변환됨을 의미한다. 또한, 1500 K 이상의 공급온도가 높은 조건에서의 배출지수는 비슷한 수준을 유지하는 것을 알 수 있다. 또한, 동일한 공급온도 조건에서 혼합비에 상관없이 유사한 CO의 배출지수가 예측됨을 알 수 있다.

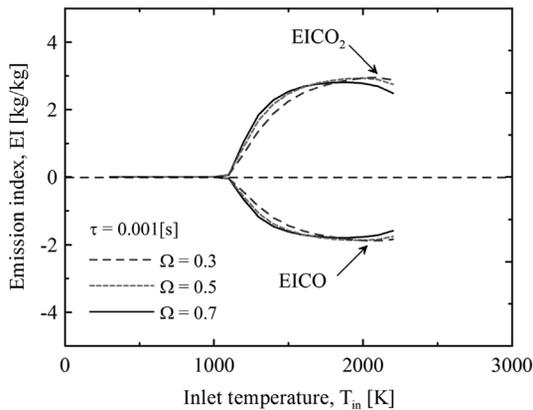


Fig. 2. Emission index of CO and CO<sub>2</sub> for residence time ( $\tau$ ) of 0.001 s and dilution ratio ( $\Omega$ ) of 0.3, 0.5, and 0.7 with increasing inlet temperature ( $T_{in}$ ).

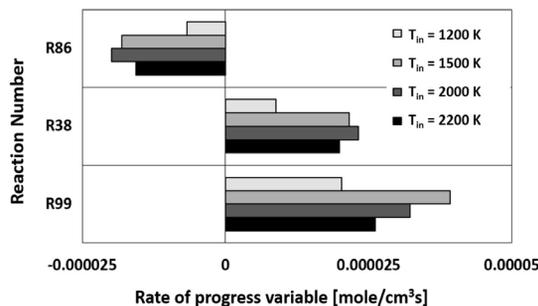


Fig. 3. Dominant elementary reactions for  $\tau = 0.001$  s and  $\Omega = 0.7$  at  $T_{in} = 1200$  K, 1500 K, 2000 K, and 2200 K.

앞서 Fig. 2에서 관찰된 경향을 좀 더 자세히 고찰하기 위해 Fig. 3에는 CO의 소멸에 기여하는 주요한 소반응들의 변화를 도시하였다. 본 연구에서 고려하는 GRI-v3.0의 경우 325개의 소반응이 있는데, 그 중 CO의 소멸에 기여하는 주요한 반응은 다음과 같이 분류될 수 있다. 참고로 이들 소반응들의 번호는 GRI-v3.0에 표기된 소반응 번호이다.

CO의 소멸에 직접 기여하는 소반응:

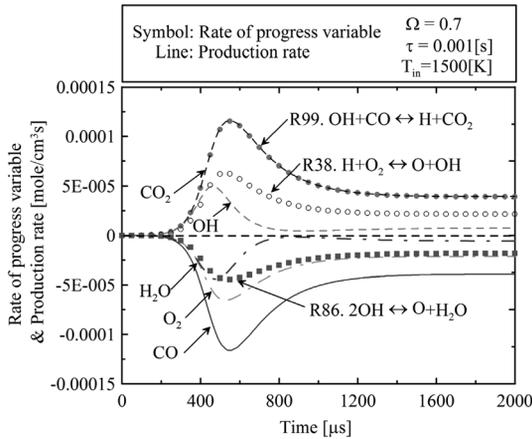


OH라디칼을 생성하는 소반응:



CO의 소멸에 가장 큰 영향을 미치게 되는 소반응은 (R99)으로서 공급되는 CO가 OH 라디칼과 반응하여 CO<sub>2</sub>로 산화되는 반응이다. 공급온도가 약 1200 K보다 높게 되면 공기류의 O<sub>2</sub>가 (R38)에 의해 O 라디칼과 OH 라디칼로 분해된다. 그리고 이때 생성된 O 라디칼은 (R86)의 역반응을 통해 공급되는 H<sub>2</sub>O와 반응하여 OH 라디칼을 생성하게 된다. 이러한 반응을 통해 생성된 OH 라디칼은 (R99)을 통해 공기류에 공급되는 CO를 CO<sub>2</sub>로 산화시킴으로서 결과적으로는 CO가 소멸되게 한다. 공급온도가 1500 K이 넘어가면 (R38) 및 (R86)으로 인해 많은 양의 OH 라디칼이 생성됨에도 불구하고 (R99)가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 별도의 그림으로 도시하지는 않았지만, 공급온도의 증가에 따른 (R99)의 정반응과 역반응의 반응속도를 검토한 결과,  $T_{in} = 1500$  K인 조건에서 생성된 CO<sub>2</sub>가 H 라디칼로 인해 CO로 분해되는 (R99) 역반응의 반응강도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 결과적으로, 앞서 언급한 CO의 소멸 메커니즘에 의해 CO가 소멸하지만, (R99)의 역반응의 증가로 인해 다소 감소하는 경향을 보이게 되는 것이다.

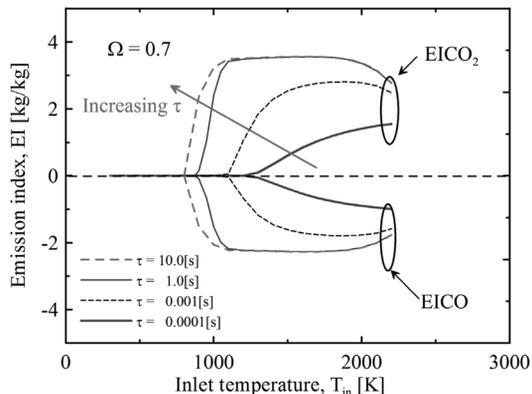
CO의 소멸 메커니즘을 좀 더 자세히 고찰하기 위해서  $\tau = 0.001$  s과  $T_{in} = 1500$  K에서의 시간변화에 따른 소반응의 반응진행속도(Rate of progress variable)와 생성물의 비정상 전개과정을 Fig. 4에 도시하였다. 전체적으로 (R99)와 CO 및 CO<sub>2</sub>의 생성물의 전개는 시간의 흐름에 따라 동일한 거동을 보임을 알 수 있다. 또한 (R38)과 (R86) 반응이 일어나는 시점에서 O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O가 소멸되며 OH가 생성되고 있음을 알 수 있다. 그리고 약 1200  $\mu$ s 이후, 정상상태에 도달한 이후의 결과를 살펴보면 (R99)을 통한 CO의 소멸속도가 CO의 생성속도와 상쇄되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 (R99)가 CO의 소멸에 주요한 반응임을 보여주는 결과이다.



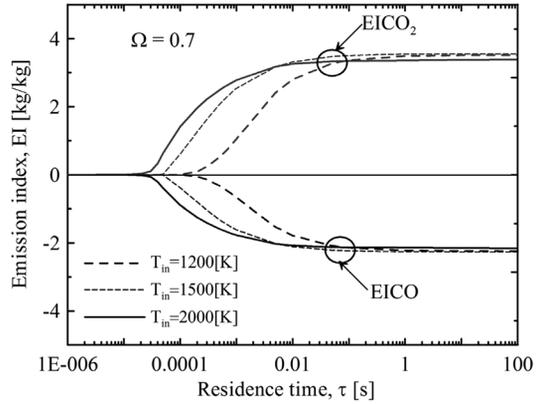
**Fig. 4.** Temporal evolution of rate of progress variable for dominant elementary reactions and production rate of major species at  $\tau = 0.001$  s,  $\Omega = 0.7$ , and  $T_{in} = 1,500$  K.

### 3.2. CO 배출특성에 미치는 체류시간( $\tau$ ) 영향

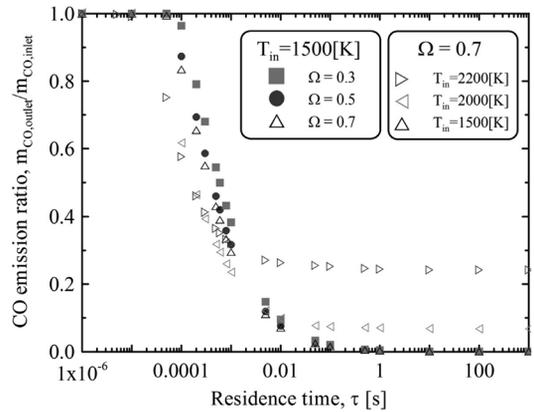
Fig. 5 및 6에는  $\Omega = 0.7$  조건에서 CO와 CO<sub>2</sub>의 배출지수에 미치는 공급온도 및 체류시간의 영향을 도시하였다. 먼저, Fig. 5에서 보는 바와 같이 공급온도가 증가하게 되면 CO의 소멸량이 점차 증가함을 알 수 있다. 체류시간이 상대적으로 큰 조건( $\tau = 10.0$  s)에서는 비교적 낮은 온도( $T_{in} > 800$  K)에서도 CO가 소멸함을 알 수 있으며, 체류시간이 작아질수록 CO가 소멸되는 공급온도는 점차 높아지고 있다. 또한 동일한 공급온도에서는 대체적으로 체류시간이 커질수록 더 많은 CO가 소멸됨을 알 수 있다. 각 체류시간 조건에서 공급온도가 일정 수준보다 커지게 되면 CO 배출지수는 일정한 수준을 유지하다가 공급온도가 너무 높아지게 되면 다시 줄어드는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 Fig. 6에서 좀 더 자세히



**Fig. 5.** Emission index of CO and CO<sub>2</sub> for  $\Omega = 0.7$  and  $\tau = 0.0001$  s, 0.001 s, 1.0 s, and 10.0 s with increasing  $T_{in}$ .



**Fig. 6.** Emission index of CO and CO<sub>2</sub> for  $\Omega = 0.7$  and  $T_{in} = 1200$  K, 1500 K, and 2000 K with increasing  $\tau$ .



**Fig. 7.** CO emission ratio  $\Omega$  ( $m_{CO,outlet}/m_{CO,inlet}$ ) for different dilution ratios = 0.3, 0.5, and 0.7, and inlet temperatures,  $T_{in} = 1500$  K, 2000 K, and 2200 K, with increasing  $\tau$ .

알 수 있는데, 전체적으로  $T_{in} = 1200$  K일 때 체류시간이 일정 수준( $\tau = 0.0001$  s) 이상인 조건에서 CO가 소멸되기 시작함을 알 수 있으며,  $T_{in}$ 이 높을 경우 ( $T_{in} = 2000$  K) 더 작은 체류시간( $\tau = 0.00001$  s)에서 CO가 소멸됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 고정된 공급온도( $T_{in} = 1500$  K)에서 세 혼합비 조건( $\Omega = 0.3, 0.5$ , 및  $0.7$ )과 혼합비는 고정시키고( $\Omega = 0.7$ ) 공급온도를 변화시킨 경우에 대해 CO 배출율(CO emission ratio)에 미치는 체류시간의 영향을 도시한 것이다. 여기서 CO 배출율은 공급하는 CO의 질량 대비 배출되는 CO의 질량의 비율로 정의되며, 1.0은 전혀 소멸되지 않았음을 의미하고 값이 작을수록 공급한 CO가 더 많이 소멸되었음을 의미한다. 전체적으로 공급온도 1500 K 조건에서는 혼합비에 상관없이  $\tau < 0.0001$  s에서는 공기류에 혼합되어 공급되는 CO가 전혀 소멸되지 않으며,  $\tau > 0.1$  s 조건에서 공급하는 CO가 모두 소멸됨을 알 수 있다.

그리고 고온의  $T_{in}$ 을 대상으로 검토했을 경우, 고정된 체류시간 조건에서는  $T_{in}$ 이 높을수록 CO 배출율이 많은 것을 알 수 있는데 이러한 경향은 앞서 Fig. 2에서 고찰한 바와 같이 공급온도가 증가되면 (R99)의 역반응이 증가하게 되어  $CO_2$ 가 고온 열해리에 의해 CO로 변환되기 때문이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 MILD 연소장과 유사한 배기가스가 혼합된 고온 공기류에서의 CO 소멸특성을 검토하기 위하여 PSR 연소장에서 상세화학반응기구를 적용한 수치계산 연구를 수행하였다. CO의 소멸특성에 미치는 공급온도( $T_{in}$ ), 체류시간( $\tau$ ) 그리고 공기와 배기가스의 혼합비( $\Omega$ )의 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

체류시간을 고정시켰을 경우, 공기류에 첨가된 CO는 혼합비에 상관없이 공급온도의 증가에 따라 더 많이 소멸되다가 일정한 값을 갖게 됨을 알았다. 그러나 공급온도가 너무 높아질 경우 고온 열해리에 의해  $CO_2$ 가 CO로 변환되어 CO의 소멸은 다시 줄어드는 것을 알 수 있었다.

CO의 소멸과 관련된 주요한 소반응은 (R38), (R86) 그리고 (R99)으로 확인 되었다. (R38) 및 (R86)의 소반응에서  $H_2O$ 와  $O_2$ 의 분해를 통해 생성시킨 OH 라디칼이 (R99)을 통해 CO과 반응하여  $CO_2$ 로 변환됨을 알았다. 또한, 공급온도가 높은 조건에서는 (R99)의 역반응을 통해  $CO_2$ 가 H 라디칼과 반응하여 다시 CO로 변환됨을 알았다.

혼합비와 공급온도를 고정시킨 조건에서 체류시간의 영향을 검토한 결과 체류시간이 클수록 더 많은 CO가 소멸되며, 0.01 s 이상의 조건에서는 일정한 수준을 유지함을 알았다. 또한, 체류시간이 1.0 s보다 클 경우에는 비교적 낮은 공급온도(1000 K 미만)에서도 CO가 소멸됨을 알았다. 반면에 충분히 큰 체류시간 조건에서도 공급온도가 너무 높을 경우 CO의 소멸률은 감소함을 알았다.

#### 후 기

이 논문은 2013학년도 부경대학교 연구년[II] 교수 지원사업에 의하여 연구되었음(C-D-2013-0911).

#### 참고문헌

[1] A. Cavaliere and M. Joannon, Mild Combustion, Prog. Energy Combust. Sci., 30(4) (2004) 329-366.  
 [2] J.A. Wünnig and J.G. Wünnig, Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO Formation, Prog.

Energy Combust. Sci., 23 (1997) 81-94.  
 [3] M. Katsuki, and T. Hasegawa, The Science and Technology of Combustion in Highly Preheated Air, Proc. Combust. Inst., 27 (1998) 3135-3146.  
 [4] S.H. Kim and K.Y. Huh, The use of the Conditional Moment Closure Model to Predict NO Formation in a Turbulent  $CH_4/H_2$  Flame over a Bluff-Body, Combust. Flame, 130 (2002) 94-111.  
 [5] J. Mi, F. Wang, P. Li, and B.B. Dally, Modified vitiation in a moderate or intense low-oxygen dilution (MILD) combustion furnace, Energy Fuels, 26 (2012) 265-277.  
 [6] Y.J. Kim and C.B. Oh, Numerical Investigation of the Prediction Performance of the Chemical Kinetics for the MILD Combustion, The 24th ICEDERS, 2013.  
 [7] Y.J. Kim and C.B. Oh, Investigation of the Prediction Performance of Turbulence and Combustion Models for the Turbulent Partially-premixed Jet Flame, J. Fire Sci. Eng., 28(4) (2014) 35-43.  
 [8] Y.J. Kim and C.B. Oh, Global Equivalence and Dilution Ratio Effects on the Flame Structure and Pollutants Emissions of Methane MILD Jet Combustion, 9th ASPACC, 2013.  
 [9] Y.J. Kim, C.B. Oh, and O. Fujita, Prediction Performance of Chemical Mechanisms for Numerical Simulation of Methane Jet MILD Combustion, Advances Mech. Eng., 2013 (2013).  
 [10] Y.J. Kim, H.H. Lee, and C.B. Oh, Investigation of Prediction Performance of Combustion Models for MILD Turbulent Flames, The 48th KOSCO Symposium, 2014, 281-285.  
 [11] P. Graborg, R.J. Kee, J.F. Grcar, and J. A. Miller, PSR: A Fortran Program for Modeling Well-stirred Reactors, Sandia Report SAND86-8209, 1986.  
 [12] R.J. Kee, F. M. Rupley, and J.A. Miller, CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical Kinetics, Sandia Report SAND89-8009B, 1989.  
 [13] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller and H.K. Moffat, A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties, Sandia Report SAND86-8246B, 1998.  
 [14] C.B. Oh, E.J. Lee, and G.J. Jung, Unsteady Auto-ignition of Hydrogen in a Perfectly Stirred Reactor with Oscillating Residence Times, Chemical Engineering Science, 66 (2001) 4605-4614.