

산소부화된 메탄 예혼합 화염에서 CF₄ 분해에 대한 연구

이기용**

국립안동대학교 기계공학과

The Investigation of CF₄ Decomposition in Methane Premixed Flames on Oxygen Enrichment

Ki Yong Lee**

Department of Mechanical Engineering, Andong National University

(Received 10 October 2017, Received in revised form 7 November 2017, Accepted 6 December 2017)

ABSTRACT

The decomposition of tetrafluoromethane has been investigated with the reaction mechanism proposed for freely propagating CH₄/CF₄/O₂/N₂ premixed flames on the oxygen enrichment. The factors affecting on the removal efficiency of tetrafluoromethane were analyzed. The increase in flame temperature due to oxygen enrichment has a great influence on the removal efficiency of tetrafluoromethane. At the same oxygen enrichment condition, the removal efficiency in the rich flame is higher than one in the lean flame. The increase of the F/H ratio leads to decrease the flame temperature and the removal efficiency of tetrafluoromethane is decreased at the flame temperature of 2600 K or lower. The elementary reactions that dominate the consumption of tetrafluoromethane are (R1) CF₄ + M = CF₃ + F + M and (R2) CF₄ + H = CF₃ + HF. (R1) has the greatest effect on the consumption of tetrafluoromethane under the oxygen enhanced flames.

Key Words : Perfluorocarbons, Tetrafluoromethane, F/H ratio, Oxygen enhanced combustion, Removal efficiency, Premixed flame

기 호 설 명

ϕ	: equivalence ratio	X_i	: mole fraction at initial point
Ω	: oxygen enrichment ratio	X_o	: mole fraction at final point
S_o	: flame speed of CH ₄ /air flame	F/H	: ratio fluorine of hydrogen mole
S_u	: flame speed of CH ₄ /CF ₄ /air flame		

1. 서론

PFCs(Perfluorocarbons, 과불화화합물) 및 CFCs(Chlorofluorocarbons, 염화불화탄소)는 산업체에서 많이 사용되는 물질로서 현대생활을 영위하는데 있어 필수적이다. 그러나 이러한 물질이 대기 중으로 방출되면 지구의 오존층을 파괴하기 때문에 배출 규제가

가 더욱 강화되고 있다.

PFCs는 방화제, 반도체 세척용제, 계면활성제, 살충제, 윤활제, 부식억제제 등의 용도로 많이 사용되고 있다[1]. 특히 PFCs는 매우 안정적이어서 분해하기 어려운 물질이다. PFCs 중 CF₄(tetrafluoromethane, 사불화탄소)는 가장 단순한 탄화불소이지만 매우 높은 결합력을 갖고 있어 분해하기 어려운 특징을 갖고 있다. 즉 유기화학에서 가장 강력한 결합력을 갖는 C-F를 갖고 있기 때문이다. CF₄는 강력한 온실가스에 속하며, 대기 수명이 50,000년이고, CO₂와 비교하여 6,500의 온난화 지수를 갖는다[2].

난분해성인 CF₄를 분해하기 위해 연소[3-5], 촉매 연소[4-5], 플라즈마[6] 등의 방법이 알려져 있다. 연

† Corresponding Author, kylee@anu.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.

소에 의한 분해 방법이 단순하면서 제거 효율이 좋지만 산화제로 공기를 사용할 경우 CF_4 의 제거효율은 매우 크게 떨어진다. 이는 CF_4 의 분해가 온도와 매우 밀접한 관계를 갖고 있기 때문이다.

산소부화연소는 공기에 포함된 산소의 비율을 21% 이상 또는 100% 유지하면서 연료를 연소시키는 방식이다. 산소부화연소 기술은 더 높은 화염온도, 이용할 수 있는 에너지의 증대, 낮은 점화 온도 및 에너지 요구, 감소된 배출가스의 양, 연소효율의 증대, 화염의 안정성 강화 등의 장점을 갖고 있다[7]. 이러한 장점은 오염된 배기가스, 배기가스의 배출량 제한 등과 같은 공정에 적용함으로 더 큰 이점이 있다[7,8].

Jia와 Ma[3]는 세라믹 재생기를 사용한 HTAC(High Temperature Air Combustion) 로에서 CF_4 분해 실험을 수행하였다. 낮은 초기 CF_4 농도, 로 내의 온도 증가 및 수증기 농도 증가가 CF_4 제거효율을 증가시키는 결과를 얻었다. Kawaguchi 등[4] 및 Qin 등[5]은 연료로 LNG 및 LPG를 사용하여 CF_4 초기농도, 촉매 및 산소농도가 CF_4 분해에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 CF_4 초기농도가 낮아수록 제거효율은 높아지고, 촉매는 CF_4 분해를 촉진시키며, CF_4 제거효율은 예혼합 화염에서 산소농도에 비례함을 제시하였다.

본 연구에서는 산소부화된 메탄 예혼합화염에서 CF_4 의 분해를 예측하기 위해 반응 메카니즘을 제안하였고, 이를 통해 산소부화율, 당량비, F/H 비 등이 CF_4 의 제거효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 CF_4 의 소비에 영향을 미치는 기초반응식 및 민감도를 조사했다.

2. 수치해석 방법

자유롭게 전파하는 $CH_4/CF_4/O_2/N_2$ 예혼합화염의 수치해석 수행을 위해 화염구조 해석 프로그램인 Chemkin-Pro[9]에 있는 Premixed code를 사용하였다. 층류 예혼합 화염구조를 해석하기 위해 입력 데이터로 반응 메카니즘, 화학종들의 열역학 및 전달 물성치가 요구된다. 이러한 데이터는 Burgess 등[10]의 자료를 활용하였다.

수치해석에 사용한 조건을 Table 1에 제시하였다. 화염 내에서 온도 및 화학종 농도 분포가 급격하게

Table 1. Flame conditions used for calculations

Pressure	1 atm
Initial temperature	300 K
equivalence ratio	0.7 ~ 1.4
Oxygen enhancement	0.21 ~ 0.4
F/H ratio	0 ~ 0.05

변함으로 이들의 정확한 결과를 얻기 위해 200~250개의 격자수를 사용하였다.

2.1. 사용한 CH_4/CF_4 반응 메카니즘

수치해석을 수행하기 위해 메탄 예혼합 화염에서 CF_4 분해 반응에 대한 메카니즘이 요구된다. 사용한 반응 메카니즘은 메탄 반응 및 사불화탄소 반응으로 구성되어 있다. 메탄 반응 메카니즘은 GRI 3.0[11](C_1 및 C_2 반응 메카니즘)을 사용하였다. GRI 3.0[11]은 메탄 화염에 대하여 입증된 메카니즘이고 또한 산소부화율이 0.4 이하의 조건에서 메탄 화염의 화염속도를 잘 예측하고 있다[12].

Burgess[10] 반응 메카니즘은 메탄 반응 메카니즘과 불소(F) 및 브롬(Br)을 포함한 반응 메카니즘으로 구성되어 있다. 본 연구에 필요한 CF_4 반응 메카니즘을 위해 SEM-CM[13]을 사용하였고, 이를 통해 Burgess[10] 반응 메카니즘으로부터 CF_4 반응에 중요한 화학종 및 기초반응식을 획득하였다. 따라서 CF_4 반응 메카니즘은 Burgess[10] 반응 메카니즘의 부분 집합에 속한다.

사용한 CH_4/CF_4 반응 메카니즘은 GRI3.0[11](C_1 및 C_2 반응 메카니즘)과 CF_4 반응 메카니즘이 결합된 것으로 불활성 기체(Ar , N_2)를 포함하여 55개 화학종과 429개 기초반응식으로 구성되어 있다.

2.2. 반응 메카니즘 결과 비교

사용한 반응 메카니즘과 Burgess 등[10]의 반응 메카니즘을 사용하여 자유롭게 전파하는 $CH_4/CF_4/Air$ 예혼합화염에 대한 수치해석을 수행하였고, 그 결과를 Figs. 1~2에 나타냈다. 화염조건은 초기온도 300 K, 초기 압력 1 atm, 당량비 1 및 F/H 비가 0.01이다. 실선은 사용한 반응 메카니즘, 점선은 Burgess 등[10]의 반응 메카니즘으로부터 얻어진 수치해석 결과이다. Fig. 1에서 CF_4 및 불소(F)의 실제 농도는 그림에서 표시한 값으로 나눈 값이다.

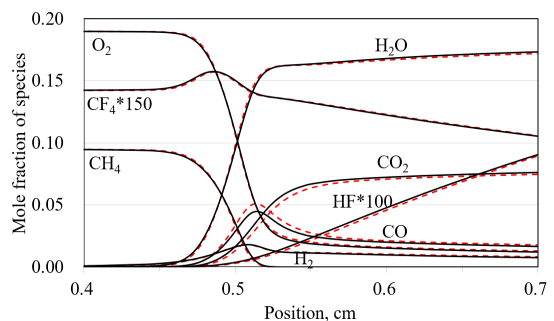


Fig. 1. The profiles of major species for $CH_4/CF_4/Air$ flame at $\phi=1$ and $F/H=0.01$.

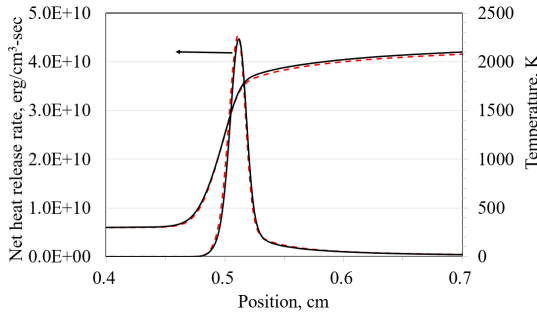


Fig. 2. The profiles of temperature and heat release rate for CH₄/CF₄/Air flame at $\phi=1$ and F/H=0.01.

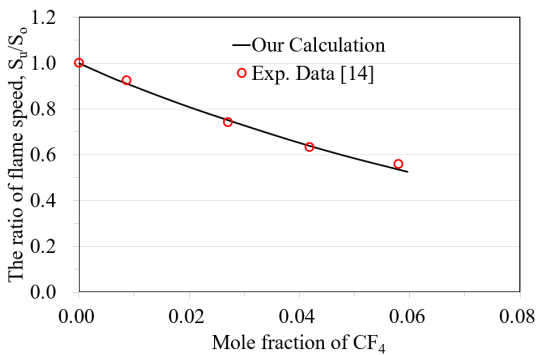


Fig. 3. The relative flame speed as a function of CF₄ concentration for stoichiometric CH₄-air flame.

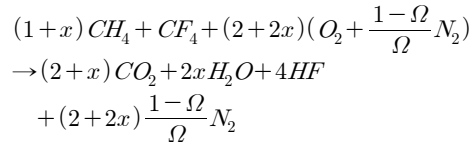
Fig. 1은 화염 내에서 주요한 활성기들의 농도 분포를 보여준다. 메탄화염에 소량의 CF₄가 첨가되었기에 화염구조는 일반적인 메탄화염 구조를 따르고 있다. F/H가 낮기 때문에 CF₄에서 분해된 불소는 생성물로서 대부분 HF 형태로 나타난다. Fig. 2는 화염온도 및 열방출율 분포를 보여준다. 최대 열방출율 지점에서부터 사불화탄소의 분해가 시작됨을 알 수 있다.

사용한 반응 메카니즘을 갖고 CF₄ 첨가에 따른 화염속도를 계산하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. S₀는 메탄/공기 화염의 화염속도이고, S_u는 메탄/공기화염에 CF₄가 첨가된 화염의 화염속도이다. CF₄의 첨가량이 증가할수록 화염속도는 감소하고, 수치해석 결과는 실험결과[14]와 비교적 잘 일치한다.

3. 결과 및 논의

탄화수소를 주 연료로 사용하고 과불화화합물을 첨가한 경우 반응에 대한 총괄 반응식은 반응물의 F/H비에 의존한다. 즉 F/H비가 낮은 경우 고려해야 할 생성물은 HF, F/H비가 높은 경우 고려해야 할 생성물은 CF₂O이다[15]. 본 연구에서는 주 연료로 CH₄ 및 첨가제로 CF₄를 사용하기 때문에 F/H비가 낮다. 따라서 생성물로 HF를 고려하였고, 산소부화율을 적

용한 총괄 반응식($\phi=1$)은 다음과 같다.



여기서 Ω [=산소 몰수/(산소 몰수 + 질소 몰수)]는 산소부화율이다. x값에 따라 F/H비[=1/(1+x)]는 변하고 x=0~0.05 범위에서 수치해석을 수행하였다.

3.1. 산소부화율의 영향

CF₄는 높은 결합력을 갖고 있어 탄화수소/공기 연소에서 분해되기 어려운 물질이지만 고온 화염에서 분해가 가능하다. 화염에서 고온을 얻기 위한 방법은 여러 가지가 있지만 그 중에서도 산화제의 산소 농도를 높이는 것이 비교적 손쉬운 방법이다. 산소부화율을 21~40%까지 변화시키면서 F/H비가 0.01인 화염에 대하여 CF₄의 제거 효율을 계산하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

CF₄에 대한 제거효율은 다음의 식을 적용하여 계산하였다.

$$Removal\ efficiency = \left(\frac{X_i - X_o}{X_i} \right) \times 100 \text{ [%]}$$

여기서 X_i 및 X_o는 각각 사불화탄소의 초기 및 최종 몰분율이다.

산소부화율의 증가는 희박 및 과농 조건에서 화염 온도를 높이기 때문에 CF₄의 제거효율을 증가시킨다. 같은 산소부화율에서는 희박 조건의 화염보다 과농 조건의 화염에서 CF₄의 제거효율이 더 높다. 그러나 산소부화율이 증가할수록 희박화염과 과농화염에서 CF₄의 제거효율의 차이는 감소한다.

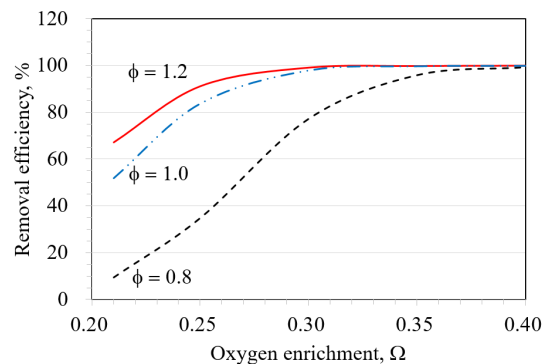


Fig. 4. The removal efficiency of tetrafluoromethane with respect to the oxygen enrichment for CH₄/CF₄/O₂/N₂ flame at F/H=0.01.

3.2. 당량비의 영향

산소부화율 0.3 및 0.4에서 당량비 변화에 따른 CF_4 의 제거효율을 계산하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 산소부화율 0.3 및 0.4인 화염에서는 당량비 1 이상인 과농조건에서 CF_4 의 제거효율이 거의 100%에 도달하였다. 특히 산소부화율 0.4인 화염에서는 당량비 0.8부터 CF_4 가 거의 제거됨을 알 수 있다. 그러나 산소부화율 0.3, 당량비 1.4인 화염에서 CF_4 의 제거효율이 감소하는데 이는 화염온도가 낮아지기 때문이다. 따라서 과농화염에서 화염온도는 CF_4 의 제거효율에 중요한 영향을 미친다.

당량비 0.7 및 1.4에서 산소부화율 0.3 및 0.4 화염의 화염온도 차이는 각각 $276^\circ C$ 및 $265^\circ C$ 이다. 두 온도 차이는 크지 않지만 CF_4 제거효율의 차이는 매우 크게 나타난다. CF_4 의 분해에 영향을 미치는 인자로 화염온도가 있지만 또한 다른 인자도 있는 것으로 사료되고 이에 대한 설명은 3.4 반응 메카니즘의 분석에서 할 것이다.

3.3. F/H비의 영향

당량비 0.8에서 F/H 비의 변화에 따른 CF_4 의 제거

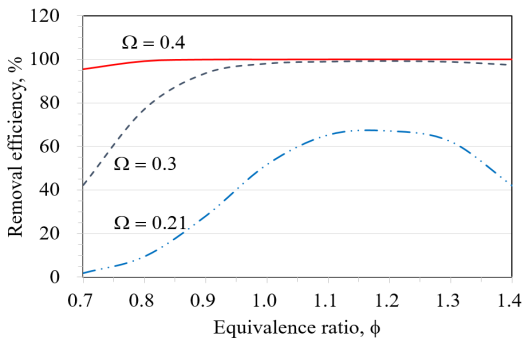


Fig. 5. The removal efficiency of tetrafluoromethane with respect to equivalence ratio for $CH_4/CF_4/O_2/N_2$ flame at $F/H=0.01$.

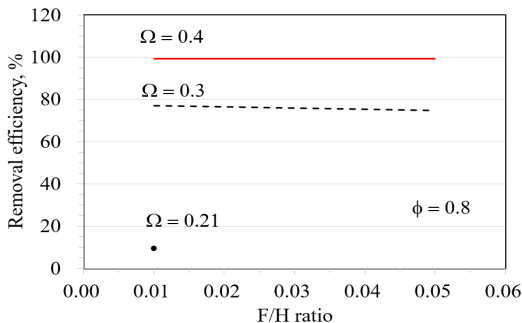


Fig. 6. The removal efficiency of tetrafluoromethane with respect to F/H ratio for $CH_4/CF_4/O_2/N_2$ flame at $\phi=0.8$.

효율을 계산하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. F/H 비 0.01~0.05 범위에서 CF_4 제거효율을 살펴보면, 산소부화율 0.3에서는 74~75%, 산소부화율 0.4에서는 99% 이상을 보여준다. 산소부화율 0.21 및 F/H 비 0.01에서 CF_4 제거효율은 9.5%로 매우 낮고, F/H 비 0.02 이상에서는 결과를 얻을 수 없다. 즉 CF_4 농도가 774 ppm ($F/H=0.01$)에서 1547 ppm ($F/H=0.02$)로 증가하면서 높은 CF_4 농도로 인해 화염이 형성되지 않기 때문이다.

F/H 비의 증가는 혼합기 내의 CF_4 농도 증가를 의미하며, 화염 내에서 CF_4 가 억제제 역할을 함으로 최대 화염온도의 감소를 가져온다. 산소부화율 0.3인 조건에서 F/H 비 0.01인 화염의 최대 화염온도는 2381 K, F/H 비 0.05인 화염의 최대 화염온도는 2370 K이다. 최대 화염온도가 $11^\circ C$ 낮아질 때 CF_4 제거효율은 2%까지 감소한다. 그러나 산소부화율 0.4인 조건에서는 최대 화염온도가 2612 K에서 2603 K로 $9^\circ C$ 까지 낮아지지만 CF_4 제거효율은 거의 같다. 따라서 최대 화염온도를 2600 K 이상 유지한다면 F/H 비가 0.05로 증가하여도 CF_4 는 거의 완전히 분해됨을 알 수 있다.

3.4. 반응 메카니즘의 분석

산소부화율 0.3 및 F/H 비 0.01인 조건에서 CF_4 의 순소비율(음수를 가짐)을 계산하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타냈다. CF_4 의 순소비율 분포는 크게 2개 영역으로 구분된다. 먼저 반응 영역에서 당량비 0.8 및 1.2를 결과를 비교해 보면, CF_4 농도는 50% 증가하지만 최대 순소비율 값은 5.6배까지 증가한다. 즉 희박조건 보다 과농조건에서 CF_4 의 반응이 더 활발해지면서 CF_4 의 분해가 커진다. 기연영역에서는 당량비 0.8에서의 CF_4 의 순소비율이 당량비 1.2보다 크다. 이는 그 영역에서 분해되지 않은 CF_4 의 농도가 높기 때문이다.

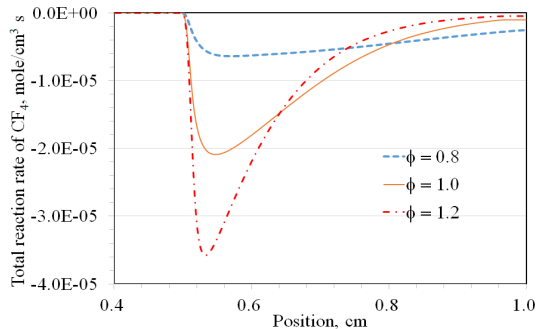


Fig. 7. The profiles of the consumption rate of tetrafluoromethane for $CH_4/CF_4/O_2/N_2$ flame at $\Omega=0.3$ and $F/H=0.01$.

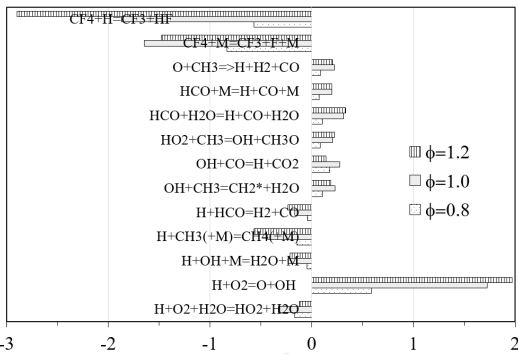


Fig. 8. The sensitivity analysis of tetrafluoromethane for CH₄/CF₄/O₂/N₂ flame at Ω=0.3 and F/H=0.01.

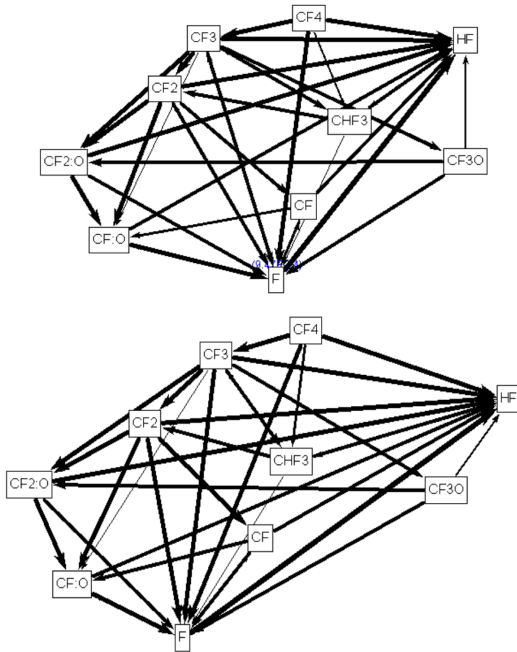
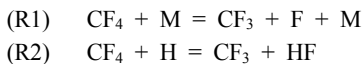


Fig. 9. The consumption path of tetrafluoromethane for CH₄/CF₄/O₂/N₂ flame at φ=1 and F/H=0.01, (a) Ω=0.21 and (b) Ω=0.3.

CF₄의 소비를 지배하는 CF₄의 기초반응식은 다음 2개의 반응식이다.



반응영역에서 CF₄의 소비는 (R1) 보다 (R2)에 의해 이루어진다. 이는 반응영역에서 생성된 수소원자(H) 농도에 기인한다. 반면 기연영역을 살펴보면, 당량비 0.8에서는 (R2) 보다 (R1)이 지배적이지만 당량비가 증가할수록 CF₄ 농도의 감소로 인해 (R1)의 영향력은 감소한다.

Fig. 8은 산소부화율 0.3인 예혼합 화염에서 CF₄에 대한 민감도 분석 결과이다. CF₄의 농도에 크게 영향을 미치는 기초반응식은 (R1), (R2) 및 H+O₂=O+OH이다. H+O₂=O+OH은 연쇄분기반응으로 메탄화염에서 중요한 기초반응식이다. (R1)은 이론반응, (R2)는 과농화염에서 CF₄에 가장 큰 영향을 미친다. CF₄의 민감도에 CH₃를 포함한 기초반응식들이 많이 존재함으로 중간생성물인 CH₃이 CF₄의 농도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

산소부화율 0.21 및 0.3인 화염에서 CF₄의 반응 경로를 Fig. 9에 나타냈다. 불소(F)를 포함한 화학종 중 중요한 10개 화학종에 대하여 표시했다. F/H비가 0.01인 조건에서 산소부화율이 변하여도 CF₄의 반응 경로는 거의 비슷함을 알 수 있다.

CF₄는 CF₃로 분해되고 CF₂O를 거쳐 최종 생성물인 HF에 이르게 된다. F/H 비가 낮기 때문에 HF가 최종 생성물로 존재하지만 F/H 비가 1보다 높아지면 최종 생성물로서 CF₂O를 포함시켜야 한다[15].

4. 결론

산소부화된 메탄 예혼합화염에서 난분해성을 갖는 CF₄의 분해를 예측하기 위해 반응 메커니즘을 제안하였고, 이를 통해 CF₄ 제거효율에 영향을 미치는 인자들에 대하여 조사했다. 또한 CF₄의 소비에 영향을 미치는 반응식의 영향 및 민감도 분석을 수행하였다.

산소부화에 따른 화염온도의 증가는 CF₄의 제거 효율에 매우 큰 영향을 미친다. 같은 산소부화율 조건에서 과농화염이 희박화염보다 제거효율이 더 높다. 이는 화염온도 외에도 과농조건에서 존재하는 수소원자, CH₃ 등이 CF₄의 제거효율에 영향을 미치는 것으로 판단된다. F/H 비의 증가는 화염온도의 감소를 가져오고, 화염온도 2600 K 이하에서는 CF₄ 제거 효율을 감소시킨다.

CF₄+M=CF₃+F+M 및 CF₄+H=CF₃+HF는 CF₄의 소비를 지배하는 CF₄의 기초반응식이다. 산소부화 조건에서 반응식 CF₄+H=CF₃+HF가 CF₄의 소비에 가장 큰 영향을 미친다.

후기

이 논문은 2015학년도 안동대학교 연구비에 의하여 연구되었음

References

[1] K. Prevedouros, I.I. Cousins, R.C. Buck, and S. H. Korzeniewski, Source, fate and transport of perfluorocarboxylates, Environ. Sci. Technol., 40

- (2006) 32-44.
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Tetrafluoro-methane>.
- [3] L. Jia and S. Ma, "The experimental study on high temperature air combustion and CF_4 decomposition," Proceedings of HT2005, 2005 ASME Summer Heat Transfer Conference, July 17-22, 2005, San Francisco, CA, USA, 705-708.
- [4] I. Kawaguchi, W. Minami and H. Kim, "High efficiency PFCs gases decomposition by combustion method with assistance of catalyst and non-equilibrium plasma," Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers congress program and abstracts, 2004, Session ID: 1P-06-004, <http://doi.org/10.11491/apcche.2004.0.595.0>.
- [5] L. Qin, J. Han, G. Wang, H. Kim, and I. Kawaguchi, "Highly efficient decomposition of CF_4 gases by combustion," Scientific Research, Conference on environmental Pollution and Public Health 978-1-935-068-16-7, 2010.
- [6] S. Choi, D. Park, and T. Watanabe1, "Thermal plasma decomposition of fluorinated greenhouse gases," Nuclear Engineering and Technology, 44 (2012) 21-32.
- [7] C.E. Baukal, Oxygen-enhanced combustion, CRC Press, 1998.
- [8] D. Kim, Y. Lee. and W. Yang, Investigation on combustion characteristics of pressurized Oxy-fuel combustion system using low calorific value syngas, J. Korean Soc. Combust., 21(4) (2016) 39-47.
- [9] CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA <http://www.reactiondesign.com>.
- [10] D. R. Burgess, V. I. Babushok, G. T. Linteris and J. A. Manion, A Chemical Kinetic Mechanism for 2-Bromo-3,3,3-trifluoropropene (2-BTP) Flame Inhibition, Int. J. Chem. Kinet., 47 (2015) 533-563.
- [11] GRI-Mech Version 3.0 7/30/99, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [12] K.Y. Lee, T.H. Nam, H.S. You, and D.S. Choi, The Flame Structure of Freely Propagating $CH_4/O_2/N_2$ Premixed Flames on the O_2 Enrichment, Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B, 26 (2002) 555-560.
- [13] T. Nagy and T. Yuranyi, Reduction of Very Large Reaction Mechanisms Using Methods Based on Simulation Error Minimization, Combust. Flame., 156 (2009) 417-428.
- [14] T. Noto, V. Babushok, A. Hamins and W. Tsang, Inhibition effectiveness of halogenated compounds, Combust. Flame., 112 (1998) 147-160.
- [15] W. Grosshandler, M. Donnelly, and C. Womeldorf, Lean flammability as a fundamental refrigerant property, NISTIR 6229, 1998.