

대향류 확산 화염 모델에서의 압력 및 산소분율에 따른 연소 특성 변화에 관한 수치해석 연구

박진제, 이영재*

한국생산기술연구원

31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(2021년 2월 10일 접수; 2021년 2월 24일 수정본 접수; 2021년 2월 25일 채택)

Numerical Study of Combustion Characteristics by Pressure and Oxygen Concentration in Counter-Flow Diffusion Flame Model

Jinje Park, and Youngjae Lee*

Korea Institute of Industrial Technology

89 Yangdaegiro-gil, Ipijang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan 31056, Korea

(Received for review February 10, 2021; Revision received February 24, 2021; Accepted February 25, 2021)

요 약

기후변화 대응과 탄소배출 저감에 대한 심각성 및 필요성이 중요시 되면서 세계 각국은 온실가스를 감축하고자 하는 노력을 지속하고 있다. 다양한 노력들 중 탄소기반 연료 사용 시 발생하는 이산화탄소를 포집하여 활용하는 CCUS에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 관점에서 CCUS와 함께 활용될 수 있는 가압 순산소 연소에 대한 연구도 여러 연구자들에 의해 진행되고 있다. 본 연구는 가압 순산소 연소의 화염 구조와 오염물질 배출과 관련된 기초적인 정보를 분석하는데 목적이 있다. 이를 위해 대향류 확산 화염 모델을 이용하여 압력 및 산소분율에 따른 연소의 특성을 분석한 결과, 압력이 높을수록 화학 반응의 활성화로 인한 반응율의 증가로 연소 온도가 증가하고 화염두께는 감소한 반면, 산소분율이 높을수록 반응율 증가 및 산화제 운동량 변화에 따른 확산의 영향으로 연소 온도 및 화염두께 모두 증가하였다. 이와 관련된 열방출 반응을 3가지 구간으로 구분하여 분석한 결과, 특히 산소분율이 증가할수록 산화제 측면에서 나타나는 화학 반응이 혼합분율에 따라 크게 두 개의 영역으로 세분화되는 특성이 나타났다. 또한, NO의 생성 메커니즘에 따라 구분된 배출지수(EINO)를 분석하였고, 각 해석 조건에 따른 NO의 생성 경향을 제시하였다.

주제어 : 대향류 확산 화염, 메탄, 가압 순산소 연소, 반응속도론, NO 배출지수

Abstract : As the seriousness and necessity of responding to climate change and reducing carbon emissions increases, countries around the world are continuing their efforts to reduce greenhouse gases. Among various efforts, research on CCUS, capturing and utilizing carbon dioxide generated when using carbon-based fuels, is actively being conducted. Studies on pressurized oxy-fuel combustion (POFC) that can be used with CCUS are also being conducted by many researchers. The purpose of this study is to analyze basic information related to the flame structure and pollutant emissions of pressurized oxy-fuel combustion. For this, a counter-flow diffusion flame model was used to analyze the combustion characteristics according to pressure and oxygen concentration. As the pressure increased, the flame temperature increased and the flame thickness decreased due to a reaction rate improvement caused by the activation of the chemical reaction. As oxygen concentration increased, both the flame temperature and the flame thickness increased due to an improvement to the reaction rate and diffusion because of a change in oxidizer momentum. Analyzing the related heat release reaction by dividing it into three sections as the oxygen concentration increased showed that the chemical reaction from the oxidizer side was subdivided into two regions according to the mixture fraction. In addition, the emission index of NO classified according to the NO formation mechanism was analyzed. The formation trend of NO according to each analysis condition was presented.

Keywords : Counter-flow diffusion flame, Methane, POFC, Chemical kinetics, NO emission index

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leeyj@kitech.re.kr; Tel: +82-41-589-8464; Fax: +82-41-589-8323

doi: 10.7464/ksct.2021.27.1.93 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

국제적으로 기후변화 문제의 심각성이 대두되면서 교토의정서를 비롯해 파리협정 등을 통해 온실가스를 감축하고자 하는 노력이 지속되고 있다. 온실가스 배출을 최대한 줄이되 배출되는 온실가스를 흡수 또는 제거하여 탄소의 순 배출량이 0이 되는 탄소중립 사회로의 전환이 가속화 되고 있으며, 유럽, 중국, 일본 등 주요국에 이어 우리나라도 ‘2050 탄소중립 추진전략’ 등을 통해 산업과 에너지 구조를 바꿀 계획이다[1-2].

탄소 기반 연료의 연소를 통해 발생되는 이산화탄소가 온실가스의 주요 원인이며, 이를 포집, 저장 및 활용하는 기술(carbon capture, utilization and storage, CCUS)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5]. 다만, 효과적인 포집을 위해서는 연소 과정에서 생성되는 이산화탄소의 농도를 증가시켜야 하며, 여러 기술 중 순산소 연소 기술이 대규모 발전시스템에서의 효율적인 온실가스 배출 저감을 목표로 연구되었다. 순산소 연소 기술은 산화제로 공기가 아닌 고순도의 산소를 사용하는 기술로서, 이론적으로 이산화탄소와 물만 생성되기 때문에 높은 순도의 이산화탄소를 물의 응축만으로 쉽게 포집할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이다. 더불어 산화제에 질소가 포함되지 않기 때문에 NO_x와 같은 오염물질의 생성이 원천 차단된다는 장점을 가지고 있다.

반면, 순산소 연소 기술은 특히 경제성 측면을 비롯해 극복해야 할 몇 가지 단점이 존재하는데, 순도가 높은 산소 생산을 위한 ASU (air separation unit)의 막대한 에너지 소비, 배가스의 이산화탄소 포집을 위한 압축일 손실, 순산소 연소에 의한 고온 연소 분위기 제어가 그것이다. 따라서, 이러한 단점을 극복하기 위한 대안으로 시스템 압력을 높인 가압상태에서 연소하는 가압 순산소 연소 기술이 주목 받고 있다. 가압 순산소 연소를 통해 잠열 회수량 증가, 열전달 증가, 시스템 소형화, CCUS에 의한 압축일 손실 감소 등을 기대할 수 있어 다양한 연구가 진행되고 있다[6-8]. 다만, 많은 연구가 CCUS 또는 가압 순산소 연소 기술의 활용 측면 위주로 수행되고 있으며, 실제 화염 구조나 오염물질 배출과 관련한 기초적인 정보가 부족하다고 판단된다.

본 연구에서는 메탄을 기준으로 가압 순산소 연소 시 산소분율 및 압력에 따른 연소 특성과 오염물질 배출 특성 등을 파악하고자 하였다. 수치해석을 통해 해석 조건에 따른 화염 구조와 열방출에 관여하는 주요 화학 반응을 상세히 분석하였으며, NO 생성 메커니즘에 따른 거동을 자세히 분석하였다.

2. 수치해석 방법 및 조건

2.1. 수치해석 방법

Figure 1은 대향류 확산 화염의 화염 구조를 개략도로 나타낸 것이다. 서로 마주보는 두 노즐(연료/산화제)에서 연료와 산화제가 각각 분출되어 정체면(stagnation plane)이 형성되며, 연료가 산화제 노즐 쪽으로 확산 되면서 반응하기 때문에 산화제 노즐에 가까운 면에 화염이 생성된다. 확산 화염은 화학반응에

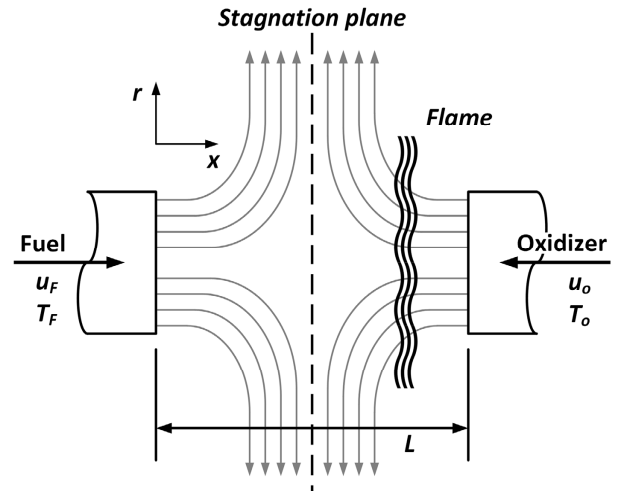


Figure 1. Schematic of a counter-flow diffusion flame.

의해 형성되며, 화염은 연료와 산화제의 흐름에 의해 정체면(stagnation plane)을 따라 늘어난다.

화염의 물리적 현상을 수치해석적으로 접근하기 위해 Kee et al. [9]에 의해 개발된 CHEMKIN OPPDIF code (CHEMKIN, Pennsylvania, United State)를 사용하였으며, 연료와 산화제 사이의 간격은 2 cm로 가정하여 적용하였다. 다양한 조건에서 메탄 연소 모델링을 위해 상세 화학 반응 메커니즘으로 GRI 3.0 반응 기구를 적용하였다[10]. GRI 3.0은 53개의 화학종과 이를 이용한 325개의 화학 반응으로 구성되어 있으며, 다양한 분야에서 메탄 연소 및 N 화학종의 화학적 모델링에 대해 여러 연구자에 의해 널리 활용되어 검증되었다[11-15].

2.2. 수치해석 조건

본 연구의 목적은 메탄연료를 기반으로 압력 및 산소부하에 따른 비에혼합 연소 시 화염 구조, 열 방출 및 NO의 배출 특성을 분석하는데 있다. 자세한 수치해석 조건은 Table 1에 나타냈으며, 이를 위해 산화제는 공기부터 순산소조건까지 산소분율을 세분화(산소분율 21 (air), 35, 50, 75, 100%)했으며, 압력

Table 1. Calculated conditions

Case	Fuel (%)	Oxidant (vol.%)		Pressure (atm)	Stoichiometric mixture fraction (Z_{st})
	CH ₄	O ₂	N ₂		
Air-1 atm	100	21	79	1	0.055
Air-3 atm		21	79	3	0.055
Air-10 atm		21	79	10	0.055
Oxy 35-1 atm		35	65	1	0.087
Oxy 50-1 atm		50	50	1	0.118
Oxy 75-1 atm		75	25	1	0.162
Oxy 100-1 atm		100	0	1	0.200
Oxy 100-3 atm		100	0	3	0.200
Oxy 100-10 atm		100	0	10	0.200

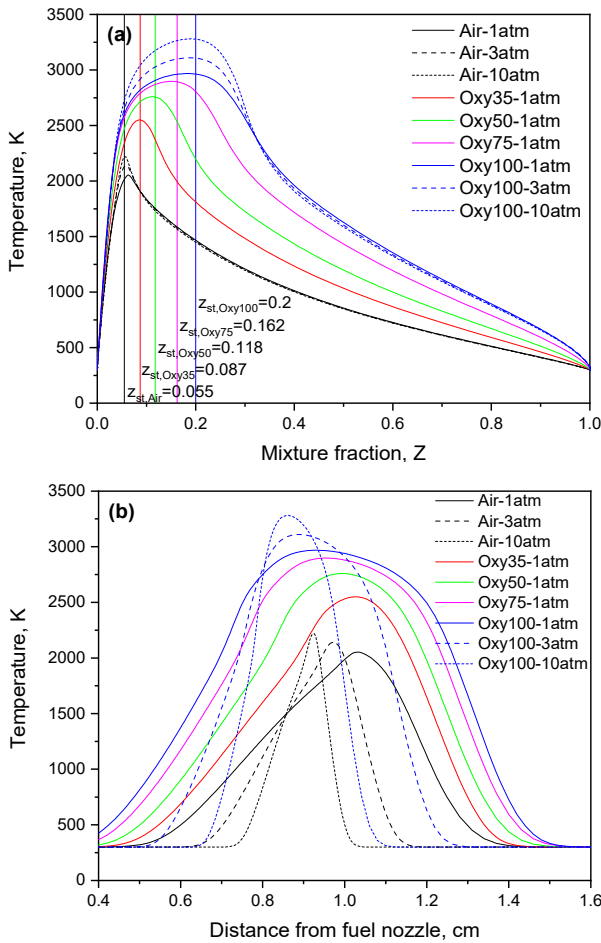


Figure 2. Comparison of flame structure vs. mixture fraction (a) and distance from fuel nozzle (b).

은 대기압부터 10 atm까지 1, 3, 10 atm 조건에 대해 분석하였다. 각 실험조건 이름에서 대쉬(-) 앞은 산화제 조건을 뜻하며 뒤는 압력 조건을 의미한다. 모든 해석 조건에서 연료는 순수 메탄을 사용했으며 연료와 산화제 모두 초기 투입 온도를 300 K로 설정하였다. 전체 화염 신장율(global strain rate)은 Chelliah et al. [16]에 의해 제안된 Equation (1)을 이용하여 모든 조건에서 35 s⁻¹로 설정하였고 이를 위해 산화제의 초기 유속을 20 cm s⁻¹로 적용하여 해석하였다.

$$\kappa = \frac{2(-U_o)}{L} \left[1 + \frac{u_f}{-u_o} \right] \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_o}} \quad (1)$$

전체 화염 신장율(κ)을 계산하는 식에서 Figure 1과 같이 아래첨자 f 와 o 는 각각 연료 및 산화제를 뜻하며, u 는 유속, ρ 는 유체의 밀도, L 은 연료와 산화제 노즐 사이의 간격을 뜻한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화염 구조 및 주요 화학종 비교

가압 메탄-공기 연소 및 메탄-순산소 연소의 근본적인 이해를 돕기 위해 산화제 및 압력 변화에 따른 대향류 확산 화염

특성을 분석하였다. Figure 2는 모든 해석 조건에서 산화제 및 압력 변화에 따른 온도 분포를 혼합분율(0-D)과 연료 노즐로부터의 거리(1-D)에 따라 나타낸 것이다.

먼저, Figure 2(a)에서처럼 혼합분율에 따라 살펴보면, 메탄-공기 연소 조건에서 이상 혼합분율(stoichiometric mixture fraction)은 0.055이며, 혼합분율의 관점에서 연소 온도는 $Z_{st,Air}$ 대비 다소 농후한 영역($Z=0.063$)에서 최대값을 가진다. 반면, 같은 산화제 조건에서 압력이 상승함에 따라 최대 연소 온도는 이상 혼합분율($Z_{st,Air}=0.055$)에 거의 근접한 영역에서 형성된다. 기준 조건(air-1atm)에서 이상 혼합분율 대비 농후한 영역에서 열방출에 관여하는 반응의 영향이 상대적으로 크기 때문이며, 압력이 증가할수록 최대 연소 온도가 이상 혼합분율에 거의 근접해서 형성되는 것은 상대적으로 희박한 영역에서 열방출에 관여하는 반응의 영향이 증가하기 때문이다. 이와 관련한 자세한 내용은 뒤에서 다시 언급하도록 하겠다. 또한, 압력이 증가할수록 최대 연소 온도가 증가하고 Figure 2(b)에서 확인 가능하듯 화염 두께(연료 및 산화제 노즐에서 투입 대비 온도가 50 K 상승한 지점 사이의 거리)가 감소하였으며, 최대 연소 온도가 형성되는 물리적인 위치가 연료 노즐에 가까운 쪽으로 이동하였다. 이는 모두 압력 증가에 따라 연소 과정 중 화학 반응이 활성화 되어 반응률이 증가하였기 때문이다.

산화제 내 산소분율이 증가할 경우 이상 혼합분율은 메탄-순산소 연소 조건에서 $Z_{st,Oxy100}=0.2$ 까지 증가하며, 최대 연소 온도는 메탄-공기 연소와는 반대로 다소 희박한 영역에서 형성되었다. 이는 산화제 내 N₂ 분율 감소 및 O, H, OH 라디칼 등이 포함된 희박 영역에서의 발열 반응이 상대적으로 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한, 산화제 내 산소분율이 증가할수록 최대 연소 온도가 증가하는 경향을 나타냈으며, 메탄-공기 연소 대비 고온의 화염이 넓은 범위의 혼합분율에 분포한다. 압력이 증가할 때와는 반대로 산소분율이 증가할수록 물리적인 화염의 두께가 증가하였으며 최대 연소 온도가 형성되는 물리적인 위치가 연료 노즐에 가까운 쪽으로 이동하였는데, 산화제의 확산이 활발해져 화학적 반응이 상대적으로 넓은 영역에서 활성화되었기 때문이다. 이는 산화제의 산소분율이 높을수록 화염의 안정성이 높다는 것을 의미하며, 공기 연소와 비교해 연료 희박 영역의 범위는 넓어지고 농후 영역의 범위는 좁은 것으로 나타났다. 메탄-순산소 연소 조건에서 압력에 따른 영향은 메탄-공기 연소의 경향과 동일하게 압력이 증가할수록 화염 두께가 감소하고 최대 연소 온도의 위치가 연료 노즐에 가까워졌다. 이는 가압 조건에서 반응물의 상대적인 확산이 감소하고 화학 반응의 반응률이 증가하였기 때문으로 판단된다.

Figure 3는 대향류 확산 화염의 정체면 위치(L_s), 최고 화염 온도 위치(L_p), 화염 두께 및 L_p-L_s를 각 해석 조건에 대해 그래프로 나타낸 것이다. 먼저 대향류 확산 화염의 정체면(stagnation plane)은 압력이 증가함에 따라 산화제 쪽으로 이동하게 된다. 화염 정체면은 연료와 산화제의 운동량이 균형을

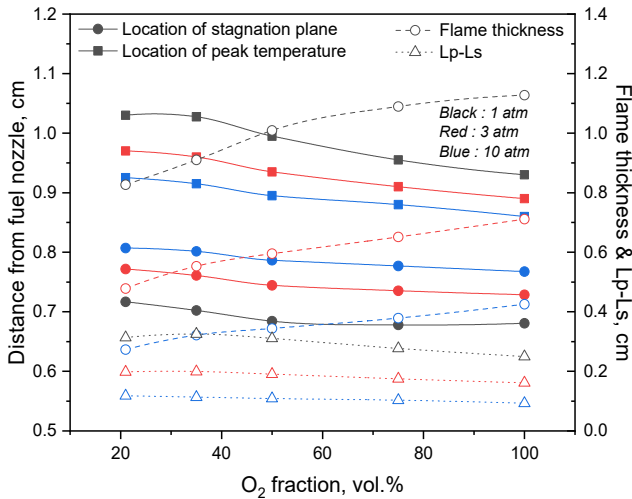


Figure 3. Physical properties of diffusion flame.

이루는 위치(axial velocity 가 0 m s⁻¹인 지점)에 형성되며, 결과적으로 압력이 증가함에 따라 산화제에 비해 연료의 운동량이 상대적으로 높아지기 때문이다. 반면, 산화제의 산소분율이 증가함에 따라 화염의 정체면은 연료 노즐 쪽으로 이동하게 되는데, 마찬가지로 산화제의 운동량이 증가하기 때문으로 보인다.

Figure 1의 schematic diagram에서 도시한 바와 같이 확산 화염이 형성되기 위해서는 연료가 산화제 쪽으로 확산되어야 하며, 따라서 화염의 최대 온도 영역은 모든 조건에서 정체면을 기준으로 산화제 쪽에 가깝게 위치한다. 압력이 증가함에 따라 화염의 최대 온도를 나타내는 위치가 정체면에 가깝게 이동하는 결과를 보였으며, 이는 압력의 증가로 인해 반응물의 확산이 억제되는 반면 반응성은 증가했기 때문으로 판단된다. 또한, 산화제의 산소분율이 증가함에 따라 화염의 최대 온도를 나타내는 위치도 정체면에 가깝게(연료 노즐 쪽으로) 이동하는데, 이는 정체면의 이동 및 산화제의 확산이 증가했기 때문이다. 결론적으로 압력 및 산화제의 산소분율이 높을수록 대항류 확산화염의 최대 온도 위치와 정체면 사이의 거리가 가까워지는 것으로 나타났다.

앞서 언급하였듯 화염의 두께는 압력이 높을수록, 산화제의 산소 분율이 낮을수록 얇아지는 것을 확인할 수 있으며, 이때 산화제의 조성 보다 압력 변화에 더 민감하게 변화하였다. 산화제의 확산 정도나 반응성이 산화제 조성에 따른 운동량이나 단열화염온도 등의 변화보다 압력에 더 큰 영향을 받기 때문으로 보인다.

Figure 4는 압력 및 산화제의 산소분율 변화에 따른 주요 반응물 및 생성물을 위치에 따라 비교한 결과이다. Figure 4(a) 및 Figure 4(c)에서 확인할 수 있듯 압력이 증가함에 따라 연료(CH₄) 및 산화제(O₂, N₂), 즉 반응물의 확산이 억제되어 물리적으로 더 짧은 거리 내에서 소모되는 것으로 나타났다. 다만, 메탄-공기 연소(Figure 4(a))의 경우 주요 반응물(CH₄, O₂)의 몰분율이 0이 되는 지점(반응물이 모두 소모되어 존재하지 않음)이 압력이 증가함에 따라 연료 노즐 쪽으로 이동했는데, 이는 산화제에 포함되어 대부분의 반응에 참여하지 않는 N₂의 영향으

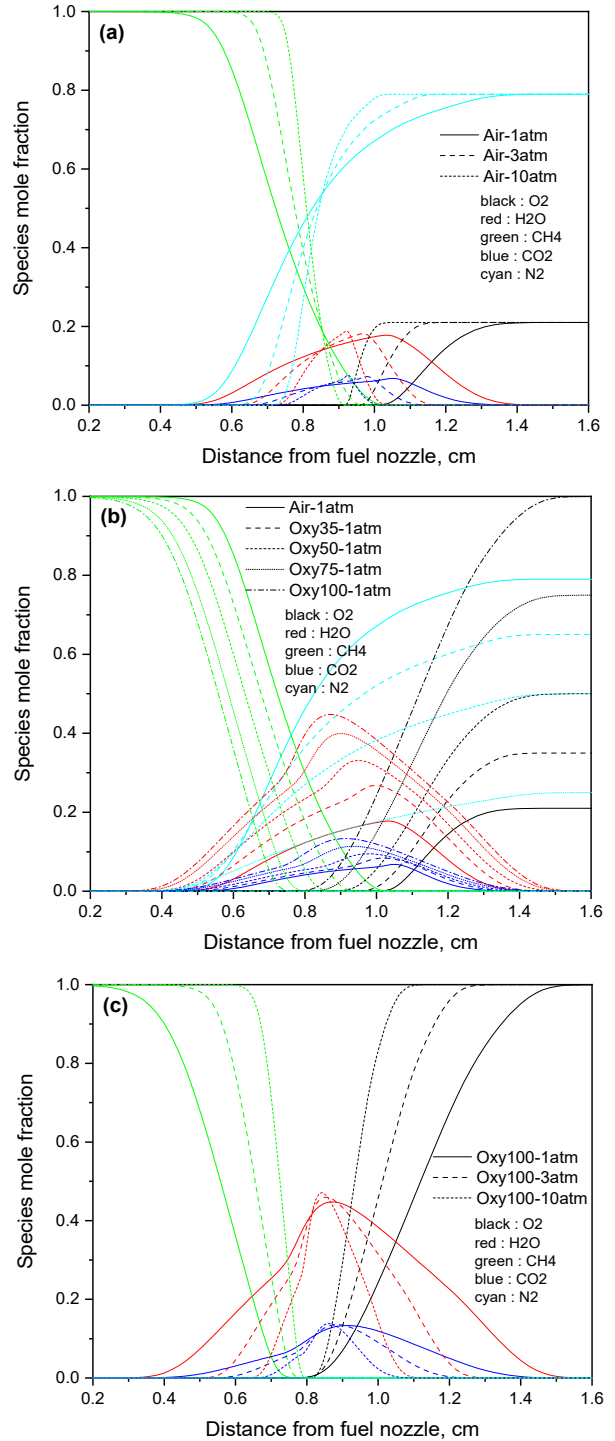


Figure 4. Comparison of major species vs. distance from fuel nozzle.

로 보인다. 따라서, 산화제에 N₂가 포함되지 않는 메탄-순산소 연소(Figure 4(c))의 경우 압력 변화에 따라 주요 반응물의 몰분율이 0이 되는 위치에 큰 차이가 없다. 연소의 최종 생성물인 물(H₂O)과 이산화탄소(CO₂)의 몰분율은 압력이 증가함에 따라 더 좁은 범위에서 생성되며, 최대 몰분율이 나타나는 위치는 Figure 2 및 Figure 3에서 나타낸 최대 화염 온도의 위치와 거의 동일하다. 이를 통해 메탄 연소의 최종 생성물로서 물과 이

산화탄소가 생성되는 반응이 주요 열방출을 동반하는 것으로 유추해볼 수 있으며, 이때 화염은 최고 온도를 나타낸다. 메탄-공기 연소(Figure 4(a))와 마찬가지로 메탄-순산소 연소(Figure 4(c)) 조건에서도 압력이 높을수록 연소 생성물(H₂O, CO₂)의 최대 몰분율이 높은 것으로 분석되었으며, 산화제의 산소 분율이 증가할수록 마찬가지로 연소 생성물의 최대 몰분율이 상승하는 것으로 나타났다.

3.2. 연소 특성 및 열방출 비교

연소 과정의 열방출에 대해 구체적으로 분석하기 위해 Figure 5(a)에 도시된 바와 같이 주요 열방출 구간을 A-zone(발열반응, 희박영역), B-zone(발열반응, 농후영역), C-zone(흡열반응, 농후영역)으로 나누어 분석하였다. 완벽히 정량화하기는 어려우나 B-zone으로 정의한 영역에서 가장 큰 열방출을 나타내는 peak를 기준으로 산화제 쪽 발열 구간(A-zone)과 연료 쪽 흡열 구간(C-zone)으로 구분하였다. Figure 5는 모든 해석 조건에 대해 각 해석 조건의 B-zone에 해당하는 peak를 최대값으로 표준화한 열방출율을 혼합분율 및 연료 노즐로부터의 거리에 대한 그래프로 나타낸 것이다.

먼저 압력이 증가함에 따라 발열 반응과 흡열 반응 모두 활성화되는 것을 알 수 있다. 메탄-공기 연소와 메탄-순산소 연소 조건에서 모두 동일하게 확인할 수 있다. 메탄-공기 연소에서는 압력이 증가할수록 A-zone과 B-zone의 peak가 서로 $Z_{st,Air}$ 로 가까워지며, A-zone의 발열 반응이 B-zone의 발열반응 보다 활성화 되는 것으로 나타났다. 메탄-순산소 연소의 경우 압력이 증가할수록 C-zone의 흡열 반응이 활성화 되는 경향이 뚜렷하며, A-zone에 포함되는 열방출 peak가 메탄-공기 연소에서 하나인 것과 달리 넓은 혼합분율 및 물리적 거리에 걸쳐 두개로 나타났다. 산화제의 산소분율이 공기를 기준으로 순산소까지 증가할수록 B, C-zone에 비해 A-zone의 열방출 경향에 눈에 띄는 변화가 관찰되었다. 메탄-공기 연소 조건의 A-zone에서 하나였던 peak가 산소분율이 증가하면서 발열이 활성화되고 점차 두개의 peak로 분화되는 것처럼 나타났다. 혼합분율을 기준으로 산화제 측면에 가까운 peak는 혼합분율 0.067 이하의 영역에서 존재하는 반면, B-zone에 가까운 peak는 산소분율이 증가할수록 연료 쪽으로 이동하였다. 이를 통해 A-zone에서 주요 열방출에 기여하는 화학반응이 크게 두 가지로 구분되며, 산화제의 산소분율이나 산화제의 확산에 따라 구분되는 것으로 보인다. 이는 A-zone의 열 방출에 관여하는 화학 반응이 압력에 더 큰 영향을 받기 때문으로 보이며, 뒤에서 자세히 설명하도록 하겠다.

이밖에 B-zone의 열방출에 대해서는 압력에 따라 메탄-공기 연소 및 메탄-순산소 연소에서 모두 눈에 띄는 차이를 나타내지 않았으며, 혼합분율 기준으로 거의 동일한 위치에서 열방출이 관찰되었다. 물리적 거리의 관점에서 열방출 peak의 위치가 이동하는 것은 압력에 따른 확산의 차이에 기인한 것으로 분석된다. 산소분율이 증가할수록 B-zone의 열방출 peak는 연료 쪽으로 이동하며, 항상 이상 혼합분율보다 농후한 영역에서 형성된다. 이를 통해 B-zone의 열방출에 관여하는 반응은 메탄 또

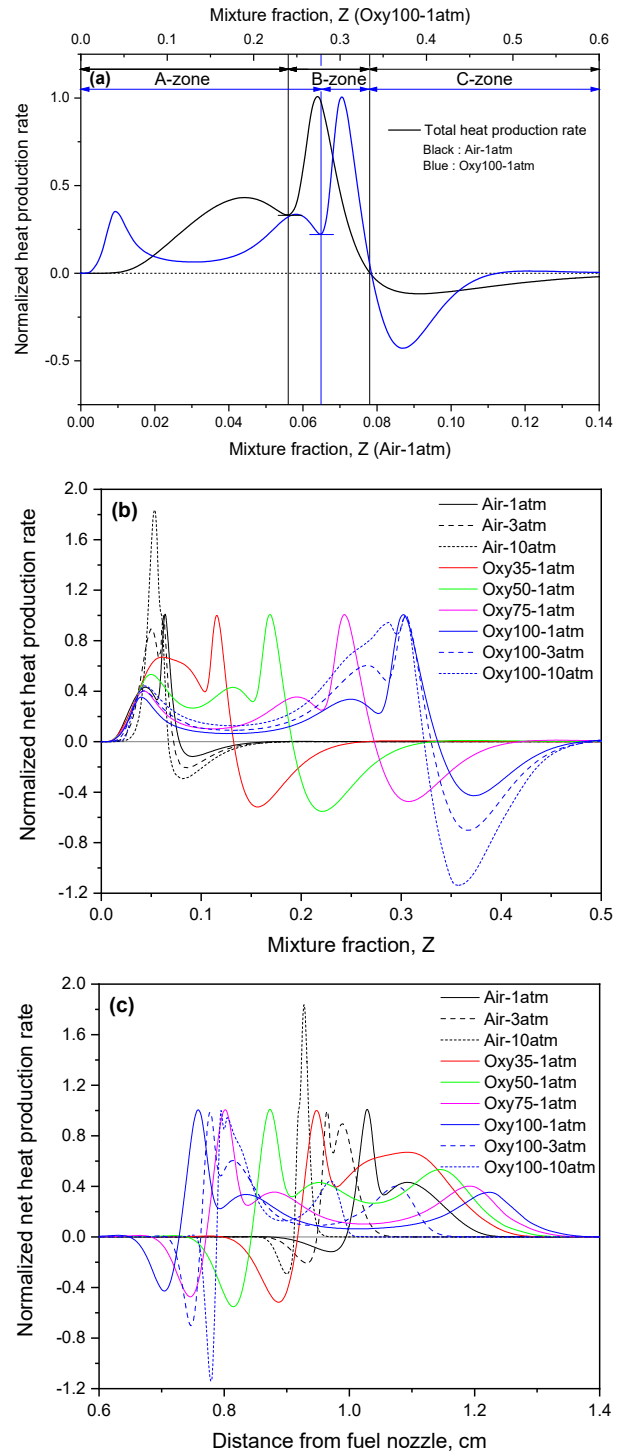


Figure 5. Normalized heat-release rate vs. mixture fraction (a, b) and distance from fuel nozzle (c).

는 메탄의 열분해 이후 생성된 중간생성물과 관련된 화학 반응을 유추할 수 있다. 반면, 흡열 반응이 지배적인 C-zone은 가장 연료쪽에 가까운 영역에서 형성되는데, 이는 메탄이 일차적으로 분해되는 열분해(탈수소) 반응에 의한 것으로 판단된다.

Figure 6은 메탄-공기 연소에서 압력에 따른 표준화된 열방출율을 비교하여 나타낸 것이다. 압력이 증가함에 따라 발열 반응과 흡열 반응 모두 활성화 되는 것을 알 수 있으며, 특히

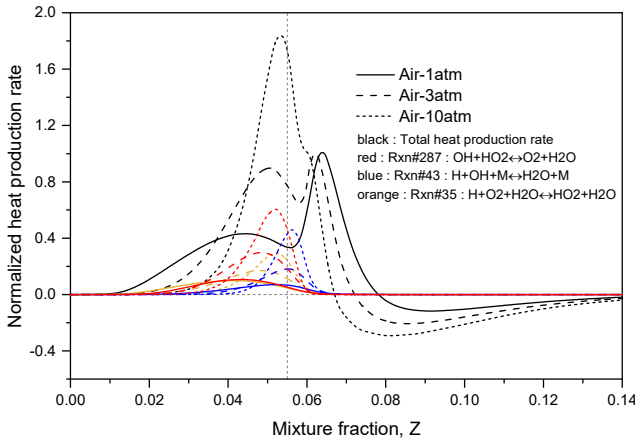


Figure 6. Normalized heat-release rate according to pressure for air-fuel combustion.

연료 희박 영역에서의 발열반응이 상대적으로 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 앞서 Figure 5(a)에서 구분했던 A-zone에 해당하는 화학 반응이 특히 활성화 되며, 이때 열방출에 관여하는 반응은 주로 O_2 , OH , HO_2 와 같은 화학종이 관여하는 반응이다. 연료 희박 영역에서 산소 분자가 충분할 경우 연료의 탈수소 반응에 의해 분해된 H와 화염면에서 생성되는 OH 라디칼이 희박 영역으로 확산되어 R35, R43, R287과 같은 화학 반응에 의해 HO_2 의 생성과 소모의 연쇄 반응을 일으키며 H_2O 를 생성하는 과정에서 주로 열을 방출한다. 이와 관련된 화학 반응은 연료 희박 또는 이상 혼합분율 영역에서 주로 일어나며, 압력이 증가함에 따라 활성화되어 상대적인 열방출량이 크게 증가 하는 것으로 나타났다.

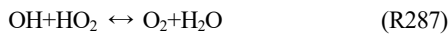
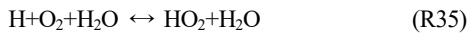


Figure 7은 A-zone에 대하여 산화제 내 산소분율에 따른 순 열방출율 및 주요 화학 반응의 열방출율을 표준화해 그래프로 나타낸 것이다. A-zone에서 주로 열방출에 관여하는 화학 반응은 앞서 언급하였듯 H, H_2 , OH, O_2 , HO_2 등과 같은 화학종이 관여하는 반응으로 R84, R85, R99 반응 등이 발열 반응에 지배적이다. Figure 5에서 확인한 바와 같이 산소분율이 증가하면서 A-zone의 peak가 두개로 분화되는 것으로 나타났는데, 산화제 측면($Z < 0.067$) peak는 주로 R35, R85, R287이 주요 화학 반응이다. 해당 반응들은 압력이나 산화제 조성에 관계없이 거의 동일한 혼합분율의 영역에서 발열 반응에 지배적인 영향을 미친다. 반면, B-zone에 가깝게 형성되는 peak는 R43, R84, R99 반응 등에 의해 형성되며, 특히 R84 반응을 통해 OH, H_2 라디칼이 소모되며 H와 H_2O 를 생성하는 발열 반응이 지배적이다. 반면, R84 반응은 조금 더 농후한 영역(B-zone)에서는 흡열 반응으로 전환되는 특징이 있으며, 이는 연료 측면에서 R52 (메탄의 탈수소 반응), R166 반응에 의해 생성된 H 라디칼이

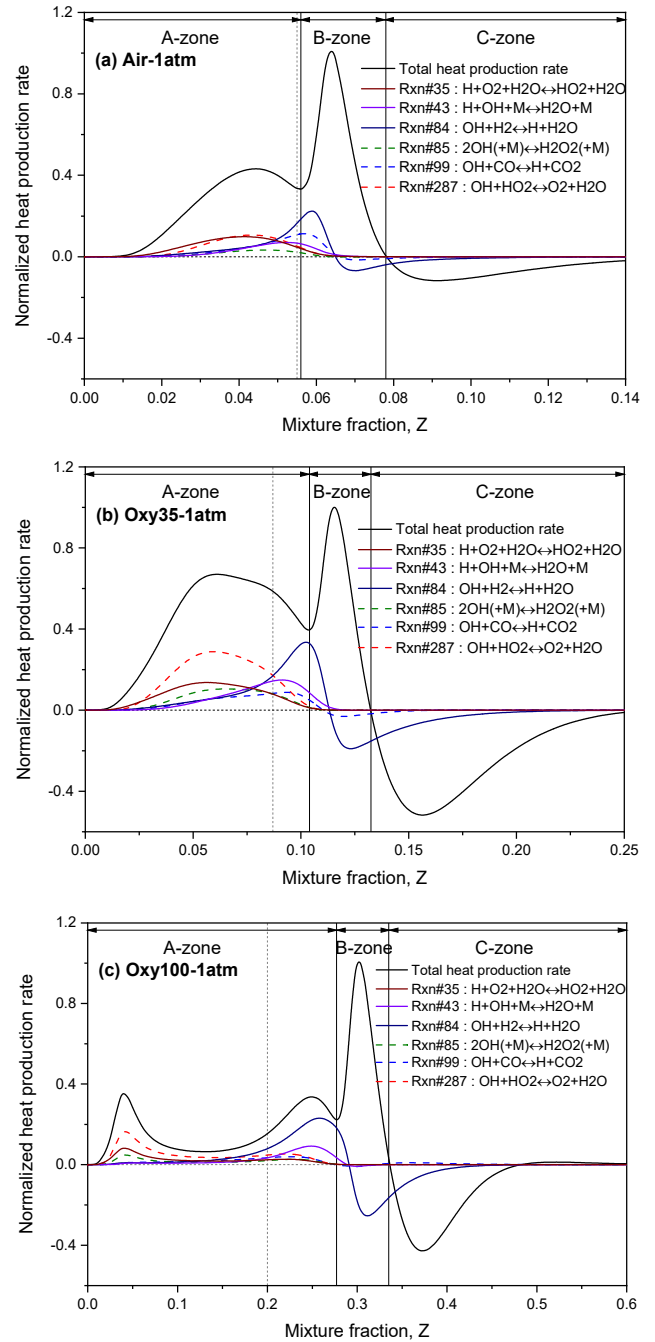
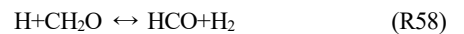
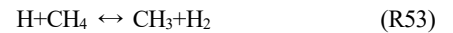


Figure 7. Normalized heat-release rate according to oxygen concentration in oxidant (A-zone).

확산을 통해 산화제 측면에서 생성된 H_2O 와 반응하기 때문이다. R99 반응은 CO 라디칼이 참여하는 반응이기 때문에 C가 포함된 연료 측면에서 형성되며, 산소분율이 높을수록 상대적으로 열방출에 기여하는 정도가 낮아진다.



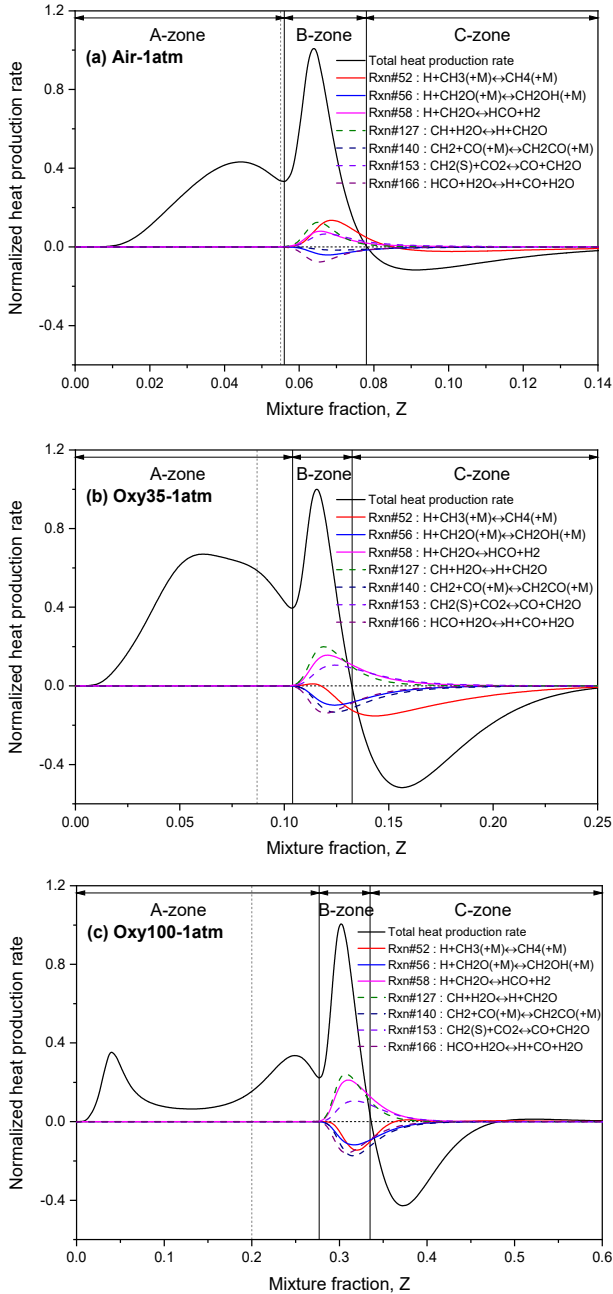
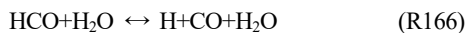
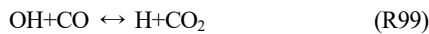
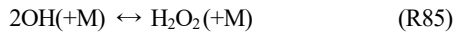


Figure 8. Normalized heat-release rate according to oxygen concentration in oxidant (B-zone).



반면, B-zone에서는 Figure 8에 나타난 바와 같이 다양한 화학 반응에 의해 연소 반응이 복합적으로 형성되는 영역이다. 발열 반응과 흡열 반응이 복합적으로 일어나지만 순 열방출량은 발열 반응이 지배적이며, 메탄-공기 연소 조건을 기준으로 발열 반응은 R23, R52, R58, R127, R153이고 흡열 반응은 R56, R140, R166이 지배적이다. 해당 반응들은 메탄의 연소과

정에서 생성되는 중간생성물의 소모와 생성에 관여된 반응으로서 메탄 연소의 전형적인 특성에 의한 것이다. 특히, R52의 경우 Third body reaction으로 메탄-공기 연소 조건에서는 발열 반응으로 기여도가 높지만, 산화제 내 산소분율이 증가하면서 흡열 반응으로 전환되는 것이 특징적이다. 이때, 정반응의 reaction rate는 산소분율에 따라 큰 차이가 없으나 역반응의 reaction rate가 현저히 증가하기 때문이며, 전환되는 과정에서 C-zone의 흡열에 기여하는 정도가 커졌다가 순산소 조건에 다가갈수록 반응 영역이 제한되는 양상을 나타냈다. 이는 Figure 5(b)에서도 확인할 수 있듯 공기에서 순산소 조건으로 가는 중간과정에서 흡열 반응에 의한 영향이 다소 증가하다가 감소하는 경향의 원인으로 파악된다. R140 반응의 경우 공기 조건에서는 영향이 낮으나 순산소 조건에 가까울수록 상대적으로 영향이 증가하는 것으로 나타났으며, R58 반응에 의해 생성된 HCO 라디칼의 대부분은 R166를 통한 흡열 반응에 의해 소모된다. 대부분의 해석 조건에서 가장 큰 기여도를 나타내는 반응은 R127이며, 나머지 반응의 경우 산소분율에 따라서 큰 차이를 나타내지 않았다.

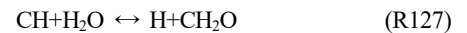
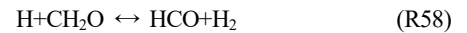
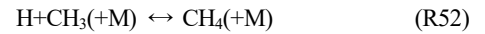
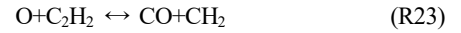


Figure 9는 조건별 메탄 연소에 대한 주요 화학종 분포를 나타낸 것이다. 연소의 최종 생성물인 H₂O를 포함해 중간생성물인 H₂, H, O, OH 라디칼의 분포를 해석 조건에 따라 물분율로 나타냈다. Figure 9(a)는 메탄-공기 연소 조건에서 압력에 따른 변화를 나타낸 것이며, 주 생성물인 H₂O는 압력이 증가함에 따라 주 반응물의 반응성 증가로 인해 최대 물분율이 증가하는 결과로 나타났다. H₂의 경우 혼합분율이 1인 지점부터 이상 혼합분율(Z_{st,Air}=0.055)까지 넓게 분포하였는데 이는 R53 및 R84와 같이 메탄과 수분의 수소 결합으로 인해 주로 생성되기 때문이며, 연료 희박영역에서 존재하지 않는 것은 낮은 혼합분율 영역에서 R84 반응이 H₂를 지배적으로 소모하는 반응으로 전환되기 때문이다. H, O, OH 라디칼의 경우 이상 혼합분율 근처에서 최대 물분율을 나타냈으며, 압력이 증가할수록 최대 물분율은 현저히 감소하고 최대 물분율이 이상 혼합분율에 가까워 형성되는 것으로 나타났다. 반면, 산화제 내 산소분율이 증가할수록 전반적으로 모든 생성물의 전체적인 물분율과 최대 물분율이 증가하였으며, 특히 H₂는 최대물분율이 형성되는 혼합분율이 연료 측면으로 크게 이동하는데 이는 R53 반응이 산

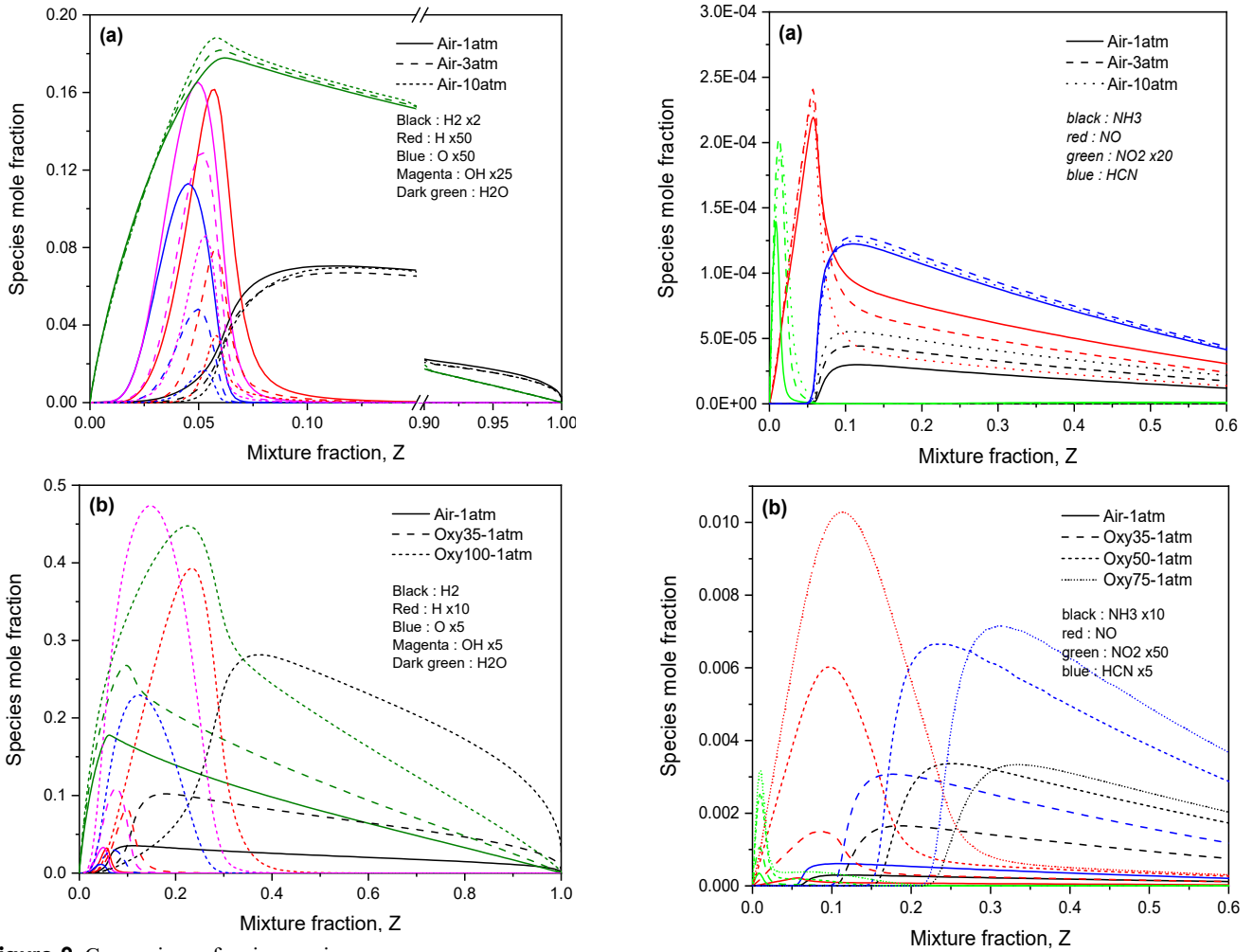


Figure 9. Comparison of major species.

소분율이 높을수록 연료 농후 영역에서 활성화 되기 때문에 판단된다.

3.3. 해석 조건별 NO 거동 분석

메탄을 활용한 연소시스템에서 산소분율을 높이거나 순산소 연소를 목표로 함에 있어 질소산화물에 대한 영향은 반드시 사전에 평가되어야 한다. 일반 공기 연소에 비해 산소분율이 커질 경우 Figure 2를 통해 언급했듯 연소온도의 증가 및 화염 두께 증가로 인해 thermal NO가 증가할 것이라 쉽게 예상 가능하다. Figure 10은 각 해석 조건별 N 화학종의 분포를 그래프로 나타낸 것이다. 먼저 Figure 10(a)를 통해 메탄-공기 연소 조건에서 압력에 따른 N 화학종의 분포를 살펴보면, NO₂는 연료 희박 영역에서, NH₃와 HCN은 연료 농후 영역에서 생성되며 이상 혼합비율($Z_{st,Air} = 0.055$) 부근에서 NO의 몰분율이 최대가 되는 것으로 나타났다. HCN은 압력이 증가함에 따라 생성율이 증가하다가 다시 감소하여 10 atm에서는 오히려 3 atm보다 낮은 생성율을 나타냈는데, 이는 HCN의 경우 R240 반응을 통해 지배적으로 생성되지만, 압력이 높을 경우(10 atm) R178 (thermal NO) 및 R185 반응이 활성화되어 N₂가 NO 및 N₂O로 산화되는 영향이 커지기 때문이다. NH₃는 압력이 높을

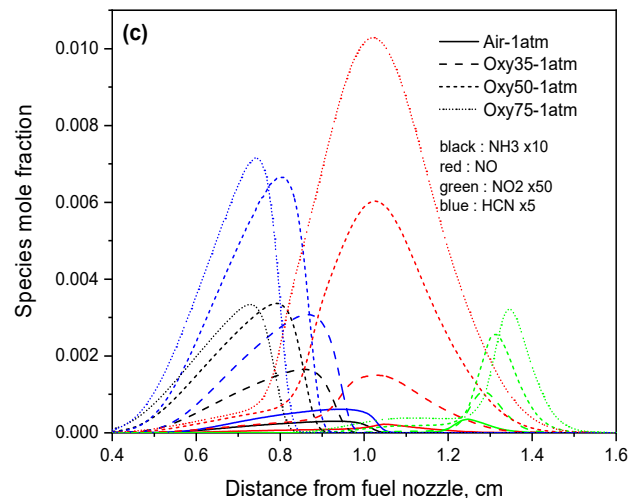
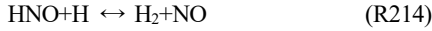
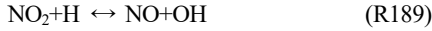


Figure 10. Comparison of N-species.

수록 생성율이 더 높은 것으로 나타났으며, 반면 NO의 경우 압력이 증가함에 따라 최대 몰분율은 증가하였으나 연료 농후 영역에서의 몰분율은 낮게 형성되었다. 메탄-공기 연소 조건에서 NO는 R180, R189, R214 반응에 의해 지배적으로 생성되며, 높은 압력에서는 R180의 기여도가 감소하는 반면 R189 및 R214 반응이 크게 활성화 되는 것으로 분석되었다.



또한, 각 해석 조건에서의 NO 생성량을 비교하기 위한 방법으로 Takeno et al. [18]이 제안한 NO 배출지수(EINO; Emission Index of NO)를 도입하였다. 이때, 는 해당 화학종의 분자량을 의미하며, 는 해당 화학종의 몰 생산율을 의미한다.

$$EI_{NO} = \frac{\int_0^L W_{NO} w_{NO} dx}{-\int_0^L W_{CH_4} w_{CH_4} dx} \quad (2)$$

산소분율에 따른 N 화학종 분포를 Figure 10(b)와 Figure 10(c)를 통해 각각 혼합분율과 연료노즐로부터의 거리에 대해 나타냈다. 다만, 메탄-순산소 연소 조건의 경우 CHEMKIN을 통한 모델링에 있어 N₂가 입력 조건에서 제외되기 때문에 이를 제외하고 산소분율 75%까지 해석하였다. 산소분율이 높아질수록 그래프에 나타낸 모든 N 화학종의 몰분율이 크게 증가하는 결과가 도출되었다. 또한, 산소분율이 높아질수록 NH₃ 및 HCN이 생성되는 혼합분율이 연료 쪽으로 이동하였는데, 이는 N₂의 확산 차이 및 N₂가 분해된 후 산화되기 위해 요구되는 고온 영역이 Figure 2에서 확인한 것과 마찬가지로 연료 쪽으로 넓게 형성되기 때문이다. 다만, NH₃의 최대 몰분율은 산소분율의 높아질수록 증가하다가 75%의 산소분율 이상에서는 감소하는 경향을 나타냈다. NO는 R178, R179, R180, R214 반응에 의해 지배적으로 생성되는 것으로 나타났으며, R178 및 R179 반응은 연료 희박 영역, R214 반응은 연료 농후 영역, R180은 두 영역에서 모두 지배적으로 NO의 생성에 관여하였다. 특히 R178 반응은 메탄-공기 연소 조건에서는 오히려 NO를 환원시켜 N₂로 전환하는데 반해 산소분율이 높을수록 연료 희박 영역에서 NO를 생성하는데 기여하였다.

NO에 대한 반응기구도 마찬가지로 GRI 3.0를 이용하였으며, NO 생성에 영향을 미치는 4가지 메커니즘(thermal NO; Zeldovich mechanism, prompt NO; Fenimore mechanism, N₂O mechanism, NO₂ mechanism)를 구분하여 분석하고 thermal NO 및 prompt NO의 영향을 해석 조건별로 비교하였다. Zeldovich 메커니즘에 의한 thermal NO 생성 반응은 R178, R179, R180이며, N₂O 메커니즘은 R182, R199, R228, NO₂ 메커니즘은 R186, R187, R188, R199 반응이다. Prompt NO 는 전체 NO에서 나머지를 제외한 반응으로 설정하였다[17].

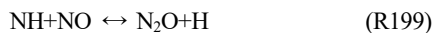


Figure 11는 NO 배출지수 및 화염 최고온도를 모든 해석 조건에 대해 그래프로 나타낸 것이다. 앞서 제시한 NO 배출지수는 NO 생성기구 분리법에 따라 Total EINO, Thermal EINO 및 Prompt EINO로 구분하였다. 그래프에서 확인할 수 있듯 압력이 높을수록, 산화제 내 산소분율이 높을수록 화염 최고온도가 높은 것을 확인할 수 있으며, 산소분율이 35% 이상에서는 화염 최고온도의 상승정도가 완만해짐을 볼 수 있다. 먼저 대기압 상태에서 산소분율에 따른 각 NO 배출지수 경향을 살펴보면, prompt EINO 전반적으로 NO의 소멸에 기여하는 것으로 분석되었다. 특히 산소분율이 약 60% 내외로 증가할수록 NO의 소멸에 기여하는 바가 커지다가 산소부하율이 더 증가할 경우 소멸의 기여도가 감소한다. 반면, 같은 조건에서 thermal EINO는 반대의 경향을 나타내며 NO 생성의 주요 원인으로 작용하고 있다. Total EINO는 thermal EINO와 유사한 경향을 나타내며, prompt EINO의 영향으로 모든 산소분율 조건에서 thermal EINO보다 낮은 결과를 보여주고 있다.

Thermal EINO는 압력 증가에 따라 NO의 생성에 기여하는 바가 증가하였으며, prompt EINO는 압력 증가에 따라 NO의 소멸에 기여하는 바가 증가하였는데 산소분율이 60% 이상일 경우 prompt EINO는 압력에 따른 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서, total EINO는 대기압 조건과는 달리 압력이 높은 경우 일정 산소분율 이상에서 thermal EINO보다 높은 결과를 나타냈다. 이는 전반적으로 화염 최고온도의 상승 및 화염

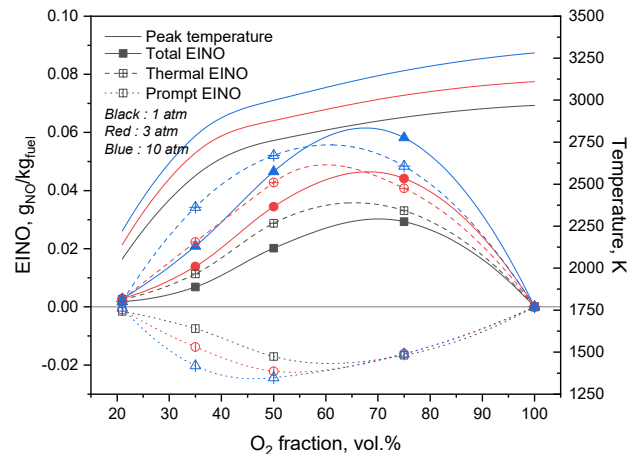


Figure 11. NO emission index according to calculated conditions.

두께가 두꺼워지며 NO가 다량 생성될 수 있는 조건이 형성되기 때문에 볼 수 있다. Hwang et al. [19]에 따르면 산화제 내 N₂의 소모율은 산소분율이 증가할수록 서서히 증가하다가 산소분율 40%에서부터 급격히 증가하고, 산소분율 75%가 될 때 최대점을 달성한 뒤 100%까지 급격히 감소한다는 결과를 제시하였다. 이는 Figure 11에 도시된 바와 같은 경향으로 여겨지며, 산소분율 75%까지 N₂의 소모율 증가는 NO의 생성에 기여하는 반응이 활성화 되기 때문이다. 이후 N₂ 소모율의 감소는 산화제 내 N₂ 분율의 급격한 감소와 더불어 NO의 생성에 기여하는 개시반응(initiation reaction)의 감소 및 N 라디칼의 감소가 원인으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 대항류 확산 화염 모델을 이용하여 산소분율 및 압력에 따른 메탄의 연소 특성을 규명하고자 하였다. 여러 선행연구들에서 산소분율 또는 압력을 각각 변수로 메탄의 연소 특성을 분석하였으나, 가압 순산소 연소를 상정한 자세한 연구는 수행되지 않았다. 본 연구에서는 대항류 확산 화염 모델을 이용하여 다양한 연소 조건에서 온도, 화학종, 열방출, 화학 반응 및 오염물질(NO)에 대한 구체적인 분석을 수행하였으며, 결론은 다음과 같다.

상압의 메탄-공기 연소 조건을 기준으로 최대 연소 온도는 이상 혼합분율(Z_{st}) 대비 다소 농후한 영역에서 형성되나 압력이 상승함에 따라 이상 혼합분율에 근접한 영역에서 형성되며, 최대 화염 온도가 증가하고 화염 두께가 감소하였다. 또한, 최대 연소 온도가 형성되는 물리적인 위치는 연료 노즐에 가깝게 이동하였으며, 이는 연소 과정 중 화학 반응이 활성화 되어 반응율이 증가하였기 때문으로 해석된다. 반면, 산소분율이 증가할수록 최대 연소 온도 및 화염 두께가 증가하였는데, 이는 산화제의 운동량 변화에 따른 확산의 영향으로 해석된다. 이때, 연소 최종 생성물(CO₂, H₂O)의 최대 몰분율은 최대 연소 온도와 유사한 영역에서 형성되며, 이는 주요 열방출을 동반하는 화학 반응에 의한 것으로 판단할 수 있다.

연소 과정의 열방출 구간을 3가지 구간으로 나누어 각 구간의 주요 열방출에 기여하는 화학 반응을 해석 조건에 따라 자세히 분석하였다. A-zone에서는 산화제 측면에서 확산된 O 관련 라디칼과 연료 측면에서 분해되어 확산된 H 관련 라디칼이 관여하는 화학 반응이 열방출에 지배적이며, 산소분율이 증가함에 따라 산화제 측면의 반응과 연료 측면의 주요 반응이 분리되었다. B-zone의 경우 산소분율이 증가하면서 특히 R52 반응이 발열반응에서 흡열 반응으로 전환되는 것이 특징적으로 나타났다. 반면, 이밖에 화학 반응들은 압력 또는 연소 온도 상승에 따라 반응율이 증가하는 경향을 나타냈다.

연소 중 발생하는 질소산화물에 대한 영향을 자세히 분석하였으며, 이를 N 화학종 및 NO 배출지수(EINO)를 통해 나타냈다. 모든 해석조건에서 NO의 생성은 주로 Zeldovich 메커니즘에 의한 thermal NO의 영향으로 분석되었으며, 반면 prompt NO 메커니즘은 NO의 소멸에 기여하는 것으로 나타났다. 두

가지 반응 메커니즘은 서로 반대의 경향을 나타냈으며, 압력이 높을수록 NO의 총 배출지수가 증가하였다. 반면, NO의 총 배출지수는 산소분율 약 75%에서 최고점을 기록한 뒤 감소하는 경향을 나타냈다.

감사

이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국 에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20202020900 060, 미세먼저 저감형 굴뚝 폐열 활용 스마트팜 연계 운영 기술 개발 및 실증).

References

1. Ministry of Culture, Sports and Tourism, "2050 Carbon Neutral," <https://www.korea.kr/special/policyCurationView.do?newsId=148881562> (accessed Feb. 2021).
2. Ministry of Economy and Finance, "2050 Carbon Neutral Strategy," <https://www.korea.kr/archive/expDocView.do?docId=39241> (accessed Feb. 2021).
3. Gibbins, J., and Chalmers, H., "Carbon Capture and Storage," *Energy. Policy.*, **36**(12), 4317-4322 (2008).
4. Anderson, S., and Newell, R., "Prospects for Carbon Capture and Storage technologies," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **29**, 109-142 (2004).
5. Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., Puxty, G., Reimer, J., Reiner, D. M., Rubin, E. S., Scott, S. A., Shah, N., Smit, B., Trusler, J. P. M., Webley, P., Wilcox, J., and Dowell, N. N., "Carbon Capture and Storage (CCS): The Way Forward," *Energy. Environ. Sci.*, **11**(5), 1062-1176 (2018).
6. Hong, J. S., Ghaudhry, G., Brisson, J. G., Field, R., Gazzino, M., and Ghoniem, A. F., "Analysis of Oxy-fuel Combustion Power Cycle Utilizing a Pressurized Coal Combustion," *Energy.*, **34**(9), 1332-1340 (2009).
7. Soundararajan, R., and Gundersen, T., "Coal based Power Plants Using Oxy-combustion for CO₂ Capture: Pressurized Coal Combustion to Reduce Capture Penalty," *Appl. Therm. Eng.*, **61**(1), 115-122 (2013).
8. Zebian, H., Gazzino, M., and Mitsos, A., "Multi-variable Optimization of Pressurized Oxy-coal Combustion," *Energy.*, **38**(1), 37-57 (2012).
9. Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H., and Dixon-Lewis, G., "A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-air Flames," *Proc. Combust. Inst.*, **22**(1), 1479-1494 (1989).
10. Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R. K.,

- Song, S., Gardiner, W. C., Lissianski, V. V., and Qin, Z., "The GRI-mechtm Model for Natural Gas Combustion and NO Formation and Removal Chemistry," In Proceedings of the 5th International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech (1999).
11. Hu, F., Li, P., Guo, J., Wang, K., Liu, Z., and Zheng, C., "Evaluation, Development, and Validation of a New Reduced Mechanism for Methane Oxy-Fuel Combustion," *Int. J. Greenh. Gas. Con.*, **78**, 327-340 (2018).
 12. Fisher, M., and Jiang, X., "A Chemical Kinetic Modelling Study of the Combustion of CH₄-CO-H₂-CO₂ Fuel Mixtures," *Combust., Flame.*, **167**, 274-293 (2016).
 13. Ahmed S. F., Santner, J., Dryer, F. L., Padak, B., and Farouk, T. I., "Computational Study of NO_x Formation at Conditions Relevant to Gas Turbine Operation, Part 2: NO_x in High Hydrogen Content Fuel Combustion at Elevated Pressure," *Energy. Fuels.*, **30**(9), 7691-7703 (2016).
 14. Li, H., Li, G., Sun, Z., Li, Y., and Yuan, Y., "Investigation on Dilution Effect on Laminar Burning Velocity of Syngas Premixed Flames," *Energy.*, **112**, 146-152 (2016).
 15. Ren, Y., Qin, W., Egolfopoulos, F. N., and Tsotsis, T. T., "Strain-rate Effects on Hydrogen-enhanced Lean Premixed Combustion," *Combust. Flame.*, **124**(4), 717-720 (2001).
 16. Chelliah, H. K., Law, C. K., Ueda, T., Smooke, M. D., and Williams, F. A., "An Experimental and Theoretical Investigation of the Dilution, Pressure and Flow-field Effects on the Extinction Condition of Methan-air-nitrogen Diffusion Flames," *Proc. Combust. Inst.*, **23**(1), 503-511 (1991).
 17. Park, J., Park, J. S., Kim, H. P., Kim, J. S., Kim, S. C., Choi, J. G., Cho, H. C., Cho, K. W., and Park, H. S., "NO Emission Behavior in Oxy-fuel Combustion Recirculated with Carbon Dioxide," *Energy. Fuels.*, **21**(1), 121-129 (2007).
 18. Takeno, T., and Nishioka, M., "Species Conservation and Emission Indices for Flames Described by Similarity Solutions," *Combust. Flame.*, **92**(4), 465-468 (1993).
 19. Hwang, C. H., Yoo, B. H., Lee, C. E., and Han, J. W., "NO_x Formation Characteristics with Oxygen Enrichment in Nonpremixed Counterflow Flames," *J. Kor. Inst. Gas.*, **11**(4), 17-22 (2007).