

< 논문 >

메탄-공기 예혼합 화염에서 염화수소의 역할

신성수* · 이기용†

(2005년 1월 21일 접수, 2005년 7월 26일 심사완료)

The Function of Hydrogen Chloride on Methane-Air Premixed Flame

Sung Su Shin and Ki Yong Lee

Key Words: Additive(첨가제), Chemical Effect(화학적 효과), EI_{NO} (NO 배출지수), Flame Speed(화염속도), Heat Release Rate(열 방출률), Hydrogen Chloride(염화수소), Physical Effect(물리적 효과), Radical(활성기)

Abstract

Numerical simulations were performed at atmospheric pressure in order to understand the effect of additives on flame speed, flame temperature, radical concentrations, NO_x formation, and heat flux in freely propagating CH_4 -Air flames. The additives were both carbon dioxide and hydrogen chloride which had a combination of physical and chemical behavior on hydrocarbon flame. In the flame established with the same mole of methane and additive, hydrogen chloride significantly contributed toward the reduction of flame speed, flame temperature, NO_x formation and heat flux by the chemical effect, whereas carbon dioxide mainly did so by the physical effect. The impact of hydrogen chloride on the decrease of the radical concentration was about 1.4~3.0 times as large as that of carbon dioxide. Hydrogen chloride had higher effect on the reduction of EI_{NO} than carbon dioxide because of the chemical effect of hydrogen chloride. The reaction, $OH+HCl \rightarrow Cl+H_2O$, played an important role in the heat flux from flames added by hydrogen chloride instead of the reaction, $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$ which was an important reaction in hydrocarbon flames.

기호설명

- E_c : 첨가제의 화학적 영향
 E_p : 첨가제의 물리적 영향
 m_i : 화학종 i의 질량[g]
 R : 첨가제와 메탄의 몰 비
 W_i : 화학종 i의 분자량[g/mole]
 $\dot{\omega}_i$: 화학종 i의 순생성률[mole/cm³sec]

1. 서론

최근 UN기후변화협약(UNFCCC, 1992)은 연소기에서 화석연료의 연소과정으로부터 생성되는 환경오염 물질을 줄이고 연소기 효율을 증가시킬 것을 요구하고 있다. 연소 시스템의 설계에서 중요한 요소는 연소 효율뿐만 아니라 오염물질 배출의 제어도 중요시되고 있다.

연소과정에서 문제되는 오염물질은 그을음(soot), SO_2 와 SO_3 같은 황산화물(SO_x), 알데히드 같은 미연 또는 부분 연소된 탄화수소, NO, NO_2 및 N_2O 등으로 구성되어 있는 질소산화물(NO_x), CO_2 와 같은 온실가스 등이 있다. 특히 1950년대 광화학 스모그, 산성비, 오존층 파괴의 주된 원인이 질소산화물로 밝혀짐에 따라 그 후 그것의 생성을 규명하고자 하는 연구들이 진행되어왔다. 현재까지 일산화질소(NO)의 생성은 Thermal(or

† 책임저자, 회원, 안동대학교 기계공학부
 E-mail : kylee@andong.ac.kr
 TEL : (054)820-5899 FAX : (054)820-6127

* 회원, 안동대학교 대학원 기계공학과

Zeldovich) NO, Prompt(or Fenimore) NO, N₂O Mechanism, Fuel NO, NNH Mechanism 등 5가지 경로반응이 통해 생성된다.⁽¹⁾

질소산화물의 생성 메카니즘에 근거하여 질소산화물을 저감하는 기술은 끊임없이 개발되고 있고 일부는 실용화되고 있다. 특히 연소가스 재순환 방법은 화염 내에 배기가스를 공급함으로써 질소산화물 생성과 밀접한 관계가 있는 화염온도를 낮추어 질소산화물의 생성을 저감시킨다. 산업용 보일러에 이러한 방법을 적용할 경우 약 50-80%의 질소산화물 저감이 가능하다고 보고되었다.⁽²⁾

질소산화물 중 일산화질소(NO)는 화염 내에서 질소산화물의 대부분을 차지하고 있고, 이것의 생성률은 온도 및 활성기(radical) 농도에 굉장히 민감하다. 따라서 화염 내에서 일산화질소의 생성과 깊은 연관이 있는 활성기의 생성을 억제하고 그들의 농도를 저감시킬 수 있다면 일산화질소 생성을 억제시킬 수 있다. 이와 같은 과정은 화염에서 화학적 변화를 가져올 수 있는 첨가제를 첨가함으로써 가능하다. 즉 화염 내에서 물리적 및 화학적 역할을 할 수 있는 첨가제를 통해 일산화질소 생성을 저감시킬 수 있다. 물리적 역할은 첨가제가 희석제와 같은 역할을 함으로써 화염온도를 감소시키고, 화학적 역할은 질소산화물 생성에 기여하는 활성기 농도에 관여한다.

탄화수소 화염에서 주요한 생성물인 이산화탄소를 화염에 첨가할 경우 이산화탄소는 화염 내에서 물리적/화학적 효과를 통해 질소산화물 또는 그을음(soot) 생성에 영향을 미치고 이에 대한 연구가 메탄-공기 예혼합 화염⁽³⁾과 메탄-공기 대향류 비예혼합 화염^(4,5)을 통해 조사되었다. 흡열 반응인 CO₂+H→CO+OH이 주로 이산화탄소의 화학적 작용에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이 반응은 탄화수소 화염에서 중요한 연쇄 분기 반응인 H+O₂→O+OH와 수소원자 소비에서 경쟁적인 관계를 갖기 때문에 메탄-공기 화염의 전체 반응률을 감소시키는 억제 기능을 갖는다.⁽³⁾

활성기 농도를 저감시킬 수 있는 첨가제로는 화염에서 억제제(inhibitor) 역할^(6,7)을 하는 것으로 알려진 할로젠족 화합물 또는 금속을 포함한 화합물이 가능하고, 이들이 탄화수소 화염에서 질소산화물 생성에 미치는 역할을 조사할 필요가 있다.

할로젠족 화합물 중 염소화 탄화수소(chlorinated hydrocarbons)는 염소원자를 포함하고 있고, 염소원자는 다른 할로젠 원자(Br, I 등)보다 약한 억제제 기능을 갖고 있어 비교적 쉽게 제거가 가능하다. 염소화 탄화수소의 연소과정에서 대부분의 염소원자는 수소원자와 결합하여 염화수소를 생성하기 때문에 염화수소는 염소화 탄화수소 연소에서 발생하는 중요한 생성물이다. 염소화 탄화수소와 탄화수소 연소에서 각각 중요한 생성물인 염화수소(HCl)와 이산화탄소(CO₂)를 첨가제로 선택하여 메탄-공기 화염에서 이들의 역할을 비교 분석하고자 하였다.

본 연구에서는 자유롭게 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염에 첨가제를 첨가한 화염들에 대하여 수치해석을 수행하였다. 염화수소와 이산화탄소를 첨가제로 사용하여 이러한 첨가제가 첨가된 화염과 순수 메탄-공기 화염에서 화염속도, 화염온도, 활성기 농도, 질소산화물 배출지수, 열 플럭스 등을 서로 비교함으로써 첨가제가 메탄-공기 화염에 미치는 물리적 또는 화학적 영향을 조사하였다.

2. 수치해법

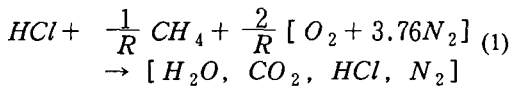
앞서 개발된 수치해석 코드인 RUN-1DL^(8,9)을 사용하여 염화수소 또는 이산화탄소를 첨가제로 첨가한 자유롭게 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 사용한 상세한 화학반응 메카니즘은 주로 메탄 화염의 GRI-3.0⁽¹⁰⁾과 할로젠 화염의 Miller 메카니즘⁽¹¹⁾으로 구성되어 있다. 추가로 NO_x/할로젠 화합물의 반응식,^(12,13) H₂-O₂ 반응식⁽¹³⁾ 등을 첨가하였다. 이 메카니즘은 불활성 기체로서 Ar을 포함한 89개의 화학종과 1017개의 정반응 기초반응식을 포함하고 있다. 수치해석 코드에서 입력 데이터인 열역학 및 전달 물성치는 참고문헌 (10)과 (11)에 있는 자료를 이용하였다. 이 반응 메카니즘 및 물성치에 대한 상세한 정보는 참고문헌 (14) 또는 <http://mech.andong.ac.kr/~combustion/research-mech.htm>에서 찾을 수 있다.

첨가제의 물리적 효과를 계산할 때 염화수소와 이산화탄소를 가상의 화학종으로 간주하였고, 이들의 열역학 및 전달 물성치는 실제 염화수소와 이산화탄소의 것을 사용하였다.

본 연구에서는 주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종의 농도 분포가 급격히 변하므로 이들의 정확한 계산을 위해 격자 수를 180~240개 정도 사용하여 결과를 얻었다. 초기조건으로 메카니즘에 포함된 화학종 중 Ar 농도를 0으로 하고, 혼합기 온도는 300K, 압력은 1기압 조건을 갖는 자유롭게 전파하는 예혼합 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다.

3. 결과 및 논의

염화수소와 이산화탄소는 첨가제인 동시에 각각 염소화 탄화수소(chlorinated hydro-carbons) 또는 탄화수소 연소의 주요 생성물이다. 메탄 화염에 염화수소를 첨가할 경우 반응물에서 Cl/H 비가 1보다 작아 생성물로서 Cl₂를 고려하지 않아도 된다.⁽¹⁵⁾ 따라서 언급한 첨가제를 사용한 경우 당량비 1인 메탄-공기 예혼합 화염에 대한 총괄 반응식은 다음과 같다.



여기서 R은 첨가제와 메탄의 몰 비이다. R값이 0인 경우는 순수 메탄 화염이고, R값이 무한대인 경우는 연료로서 첨가제인 염화수소(또는 이산화탄소)만 존재하고, R값이 0과 무한대 사이에 있는 경우는 연료로서 메탄과 첨가제로서 염화수소(또는 이산화탄소)를 혼합한 화염이다. 본 논문에서는 R 값이 0에서 1까지 범위를 갖는 화염에 대하여 수행한 수치해석 결과를 논의할 것이다.

첨가제의 물리적 및 화학적 효과 모두를 조사하기 위해 연료인 메탄과 첨가제의 몰비가 1(R = 1) 이내의 조건을 갖는 예혼합 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다. 또한 첨가제의 물리적 효과만을 찾기 위해 언급한 첨가제를 가상의 불활성 화학종으로 고려하여 수치해석을 수행하였다. 즉 가상의 첨가제는 화학반응을 수행하는 첨가제와 같은 열역학 및 전달 물성치를 갖고 있지만 화학 반응에는 참여하지 않는다. 염화수소와 이산화탄소에 대한 이러한 가상 첨가제로 각각 PHCl과 PCO₂를 도입하여 계산하였다. 언급한 화염에 대한 계산 결과는 첨가제가 없는 메탄-공기 화염 결과로 정규화(normalization) 하였고, 이를 통해

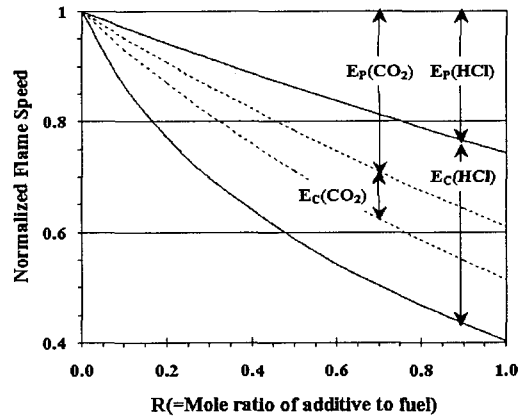


Fig. 1 The physical and chemical components of additive influence on flame speed

화염에서 첨가제인 염화수소 또는 이산화탄소의 물리적/화학적 효과를 비교 분석하였다.

3.1 화염속도 결과

당량비 1인 자유롭게 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염에 대하여 첨가제와 메탄의 몰비를 변화시키면서 4종류 화염에서 첨가제가 화염속도에 미치는 물리적 및 화학적 영향에 대한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 당량비 1인 화염의 경우 계산한 화염속도는 40.5cm/sec이고, 이 값을 근거로서 다른 첨가량을 갖는 화염의 화염속도를 정규화하였다. 이 후 논의되는 화염속도, 화염온도 등과 같은 인자들에 첨가제가 미치는 영향을 정량적으로 나타내기 위해 첨가제의 물리적 영향(E_p)과 화학적 영향(E_c)을 다음과 같이 각각 정의하였다.

$$E_p = \frac{E_0 - E'}{E_0} \quad (2)$$

$$E_c = \frac{E' - E_u}{E_0} \quad (3)$$

여기서 E는 화염속도, 화염온도 등과 같은 인자, E에 아래첨자 0은 첨가제가 없는 메탄-공기 화염의 경우, 아래첨자 u는 첨가제가 화염에서 물리적 및 화학적 역할을 한 경우, 위 첨자 '은 첨가제가 화염에서 불활성 화학종(물리적 역할)으로 간주된 경우를 나타낸다.

첨가제의 첨가는 화염 내에서 희석화(반응물 농도의 감소), 열적 효과(온도 변화) 및 화학적

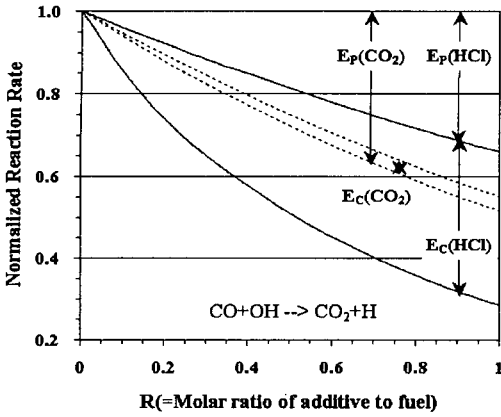


Fig. 2 The physical and chemical components of additive influence on $CO+OH \rightarrow CO_2+H$

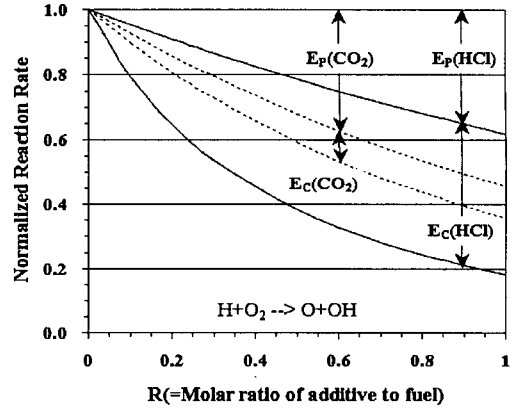


Fig. 4 The physical and chemical components of additive influence on $H+O_2 \rightarrow O+OH$

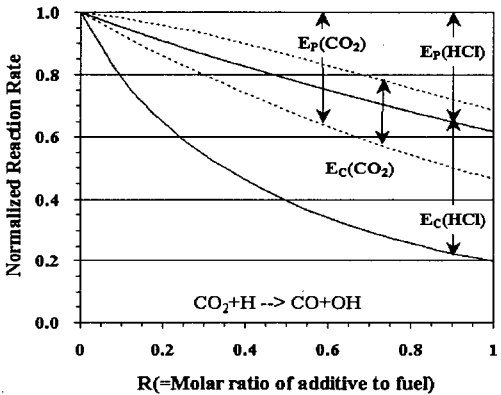


Fig. 3 The physical and chemical components of additive influence on $CO_2+H \rightarrow CO+OH$

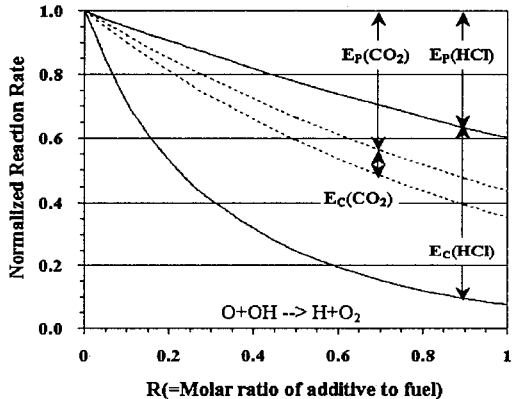


Fig. 5 The physical and chemical components of additive influence on $O+OH \rightarrow H+O_2$

효과(화학 반응에 참가) 등⁽³⁾에 의해 화염속도의 감소를 가져온다. 가상 첨가제인 PHCl과 PCO₂의 첨가는 첨가제의 물리적 성질에 의한 온도 감소를 가져오고, 이것은 화염의 전체 반응열을 저감시켜 화염속도를 낮춘다. 물리적 성질 중 비열이 큰 PCO₂의 첨가가 같은 양의 PHCl 첨가보다 더 큰 화염속도 감소를 가져오고, 이들의 첨가량이 증가할수록 화염속도는 선형적으로 감소한다.

염화수소와 이산화탄소의 첨가는 화학반응에 의한 화학적 효과에 의하여 가상 첨가제 경우보다 더 많은 화염속도 저감을 가져오고, 비선형적으로 감소한다. 특히 염화수소인 경우 적은 R값에서 화염속도는 급격하게 감소하며 그 값이 증가할수록 화염속도 감소는 완만해진다. 화염속도

에 대한 이러한 경향은 할로젠 화합물이 탄화수소 화염에 첨가할 경우 나타나는 특징⁽⁶⁾으로 적은 양의 할로젠 화합물 첨가는 중요한 활성기의 농도를 급격히 감소시키기 때문이다.

R=1(메탄과 첨가제의 몰 수가 같은 조건)인 경우 화염속도 감소에 있어서 이산화탄소는 물리적 효과(물리적 효과 : 화학적 효과=80 : 20)가 커다란 영향을 미치는데 반해 염화수소는 화학적 효과(물리적 효과 : 화학적 효과=43 : 57)가 물리적 효과보다 약 1.3배까지 크게 작용한다.

민감도 분석 결과 탄화수소 화염에서 화염속도와 화염온도에 큰 영향을 미치는 기초 반응식은 $CO+OH=CO_2+H$ 와 $H+O_2=O+OH$ 로 알려져 있고, 첨가제가 이 반응식에 미치는 물리적 및 화학적

영향을 Figs. 2~5에 나타냈다. 언급한 기초 반응식의 정반응과 역반응에 대한 최대 반응률을 계산하였고, 첨가제가 없는 메탄 화염에서 계산한 값으로 이들을 나눈 값을 그림에 나타냈다. 언급한 반응식의 반응률을 살펴보면 염화수소 첨가가 이산화탄소 첨가보다 이러한 반응률을 더 크게 감소시킨다.

메탄-공기 화염(R=0)에 대하여 반응식 $CO+OH=CO_2+H$ 의 최대 역반응($CO_2+H \rightarrow CO+OH$) 반응률($\dot{\omega}_b=2.68 \times 10^{-3}$ mole/cm³sec)과 최대 정반응($CO+OH \rightarrow CO_2+H$) 반응률($\dot{\omega}_f=4.88 \times 10^{-3}$ mole/cm³sec) 비는 0.55이고, R=1인 조건에서 가상 첨가제 PHCl과 PCO₂가 첨가된 경우 이 값은 각각 0.52와 0.49로 감소한다. Figs. 2와 3에서 가상 첨가제의 물리적 영향을 살펴보면 정반응 보다 역반응에서 그 영향이 더 크며, 그것은 화염온도 감소로 인해 이산화탄소의 해리 반응이 억제되기 때문이다. 그러나 이산화탄소 첨가로 인한 화학적 영향을 살펴보면 이산화탄소 농도 증가로 인해 정반응에서 보다 역반응에서 화학적 효과는 더 크게 증가하지만 그것은 역반응을 덜 억제시키는데 기여한다. 이산화탄소의 해리 반응은 이산화탄소의 화학적 효과에 크게 기여⁽³⁾함으로서 H 소비와 OH 생성을 통해 H와 OH 농도에 영향을 미친다. 반면 염화수소의 물리적 및 화학적 영향은 모두 반응식 $CO+OH=CO_2+H$ 의 반응률을 감소시키는데 기여한다. 특히 화학적 효과에서 염화수소는 이산화탄소 보다 $CO+OH=CO_2+H$ 에 더 큰 영향을 미친다. 수소원자 농도 감소로 인해 정반응 보다 역반응은 크게 억제되어, 역반응을 통한 열 흡수, H 소비 등에 별 영향을 미치지 못한다.

반응식 $H+O_2=O+OH$ 의 최대 역반응($O+OH \rightarrow H+O_2$) 반응률($\dot{\omega}_b=1.08 \times 10^{-2}$ mole/cm³sec)과 최대 정반응($H+O_2 \rightarrow O+OH$) 반응률($\dot{\omega}_f=1.38 \times 10^{-2}$ mole/cm³sec) 비는 메탄-공기 화염(R=0)에서 0.78이고, R=1인 조건에서 가상 첨가제 PHCl과 PCO₂가 첨가된 경우 이 값은 각각 0.76와 0.75로 매우 적게 감소한다. Figs. 4와 5에서 보는 것처럼 이산화탄소 첨가는 반응식 $H+O_2=O+OH$ 의 정반응과 역반응 최대 반응률을 거의 동등하게 감소시키는 반면 염화수소 첨가는 정반응 반응률 보다 역반응 반응률의 감소에 더 영향을 미친다. 이것은 염화수소의 화학적 효과로 인해 활성기 O와 OH 농도

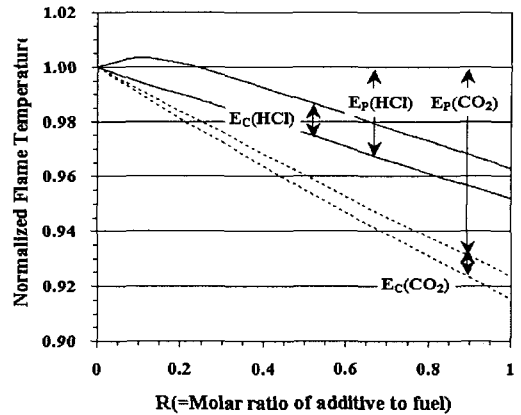


Fig. 6 The physical and chemical components of additive influence on flame temperature

감소에 기인한다.

탄화수소 연소에서 활성기 생성에 중요한 반응식인 $H+O_2=O+OH$ 의 반응률은 염화수소의 화학적 효과로 인해 이산화탄소 첨가보다 더 많이 감소된다. 따라서 염화수소의 첨가는 탄화수소 연소에서 중요한 활성기인 O, H 및 OH 농도를 크게 감소시킨다(Figs. 7, 8 및 9 참조).

3.2 화염온도 결과

당량비 1인 자유롭게 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염에 대하여 첨가제와 메탄의 물비를 변화시키면서 수치해석을 수행하였고, 4종류 화염에서 첨가제가 최대 화염온도에 미치는 물리적 및 화학적 영향에 대한 결과를 각각 Fig. 6에 나타냈다. 메탄 화염의 경우 계산한 최대 화염온도는 2200K이고, 이 값을 근거로 서로 다른 첨가량을 갖는 화염의 화염온도를 정규화 하였다. 또한 화염온도에 첨가제가 미치는 영향을 정량적으로 나타내기 위해 첨가제의 물리적 영향(Ep)과 화학적 영향(Ec)을 화염속도에서 정의한 것과 같이 식 (2)와 식 (3)을 사용하여 계산하였다.

첨가제의 첨가는 열 생성률을 감소시키므로 첨가량 증가에 따라 화염온도는 거의 선형적으로 감소하고, 염화수소 첨가가 이산화탄소 첨가 보다 화염온도 감소에 미치는 영향은 더 작다. 염화수소가 화학반응을 하는 화염의 경우 염화수소의 소량 첨가는 열 생성률을 약간 감소시키지만 이 감소량보다 염화수소의 화학반응으로 인해 생성된 생성물의 혼합 비열이 낮아져서 E_w/E_o 는 1

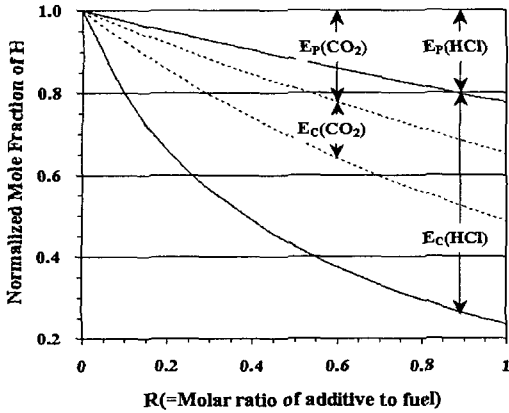


Fig. 7 The physical and chemical components of additive influence on radical H

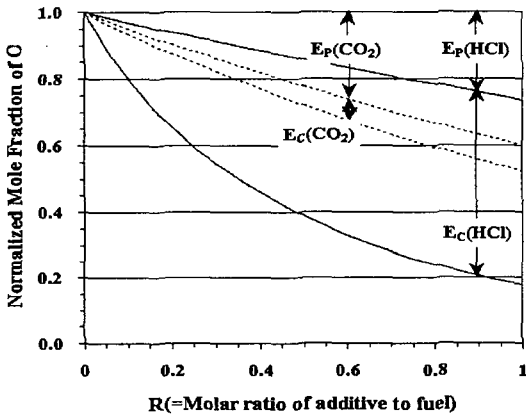


Fig. 8 The physical and chemical components of additive influence on radical O

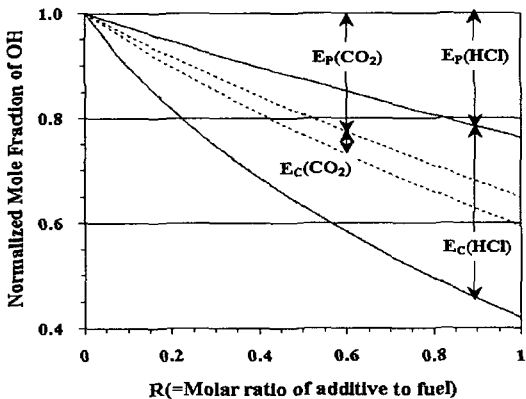


Fig. 9 The physical and chemical components of additive influence on radical OH

Table 1 The physical and chemical effect of additives

species	CO ₂ (%)		HCl (%)	
	physical	chemical	physical	chemical
H	68	32	29	71
O	84	16	32	68
OH	86	14	41	59

보다 약간 큰 값을 갖는다. 그러나 염화수소 첨가량이 증가할수록 열 생성물은 감소하게 되어 E_w/E_o 는 1보다 점점 낮은 값을 갖는다.

이산화탄소 첨가로 인한 최대 화염온도 감소는 대부분 물리적 효과에 기인하며, $R=1$ 인 화염의 경우 91% 화학적 효과와 9% 물리적 효과가 화염온도 감소에 영향을 미친다. 반면 염화수소 첨가는 물리적 효과를 고려한 경우보다 화학 반응에 따른 화염온도 증가를 가져온다. 따라서 $R=1$ 인 경우 최대 화염온도 감소는 약 4%로 이산화탄소 첨가에 따른 약 8.3% 감소보다 훨씬 적은 화염온도 감소를 갖는다.

3.3 활성기 농도 결과

당량비 1인 자유롭게 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염에 대하여 첨가제가 최대 활성기 농도에 미치는 물리적 및 화학적 영향에 대한 결과를 Figs. 7~9에 나타냈다. 메탄 화염의 경우 계산한 H, O 및 OH의 최대 농도(몰분율)는 각각 5.54×10^{-3} , 2.80×10^{-3} 및 7.31×10^{-3} 이다. 이 값을 근거로서 다른 첨가량을 갖는 화염의 H, O 및 OH의 최대 농도를 정규화하였고, 첨가제의 물리적 영향(E_p)과 화학적 영향(E_c)을 그림에 나타냈다.

물리적 효과를 고려한 경우 첨가제가 3종류의 활성기 농도에 영향을 주는 크기는 $PCO_2 > PHCl$ 인 반면 화학적 효과를 고려한 경우 그 크기는 $HCl > CO_2$ 이다. $R=1$ 인 화염의 경우 염화수소가 이산화탄소에 비하여 활성기 농도를 약 1.4~3.0배까지 저감시킬 수 있다.

$R=1$ 인 화염에서 3종류의 활성기 농도에 근거하여 첨가제의 물리적 및 화학적 영향을 Table 1에 나타냈다. 이산화탄소는 물리적 효과, 염화수소는 화학적 효과에 의해 주로 활성기 농도는 감소한다. 이산화탄소 첨가에서 H 농도 감소의 화학적 효과는 O와 OH 농도감소보다 2배 정도 크며 이는 $CO_2+H \rightarrow CO+OH$ 반응에 기인한 것으로

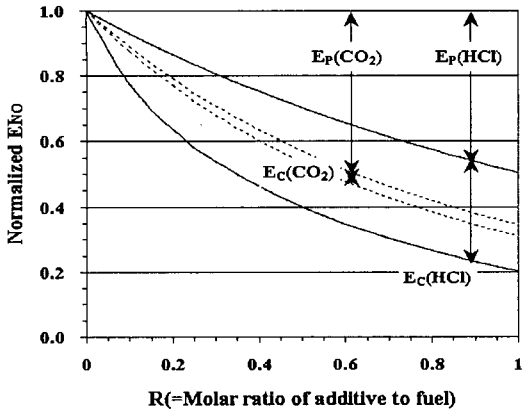


Fig. 10 The physical and chemical components of additive influence on EI_{NO}

사료된다(Fig. 3 참조). 반면 염화수소 첨가의 화학적 효과는 H와 O 농도 감소에 영향을 미치며, 이는 수소원자가 반응식 $H+O_2=O+OH$ 와 반응하기 보다는 낮은 활성화 에너지를 갖는 반응식 $H+HC=H_2+Cl$ 과 $H+Cl+M=HCl+M$ 와 반응하기 때문이다.⁽¹⁶⁾

3.4 질소산화물 배출지수

화학종 i의 배출지수(Emission Index, EI_i)는 연소과정에 의해 소비된 연료 질량에 대한 화학종 i의 질량의 비로 정의하였고, 다음과 같은 식으로 나타냈다.

$$EI_i = \frac{m_i}{m_F} = \frac{W_i \int_0^L \dot{\omega}_i dx}{-W_F \int_0^L \dot{\omega}_F dx} \quad (4)$$

여기서 m은 질량, W_i는 화학종 i의 분자량, $\dot{\omega}_i$ 는 화학종 i의 순생성률, L은 계산 구간이다. 분모에 (-)가 있는 것은 연료의 순생성률을 적분하면 음의 값을 갖기 때문이다.

당량비 1인 메탄-공기 예혼합 화염에서 첨가제가 EI_{NO}에 미치는 물리적 및 화학적 영향에 대한 결과를 Fig. 10에 나타냈다.

질소산화물 생성은 화염온도, 활성기 농도 등과 깊은 연관을 갖고 있어 첨가제 첨가에 따른 화염온도 및 활성기 농도의 저감은 EI_{NO}의 감소를 가져온다. R=1인 경우 이산화탄소 첨가는 95% 물리적 효과와 5% 화학적 효과를 통해 EI_{NO}를 감소시킨다. 즉 이산화탄소의 물리적 영향이

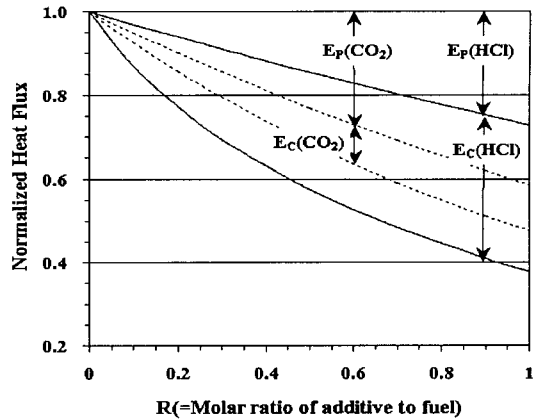


Fig. 11 The physical and chemical components of additive influence on the heat flux

대부분의 EI_{NO} 감소에 기여한다. 반면 염화수소 첨가는 62% 물리적 효과와 38% 화학적 효과를 통해 EI_{NO}를 감소시키고 있어 이산화탄소 첨가보다 EI_{NO} 감소에 매우 높은 화학적 영향을 갖는다. 비록 염화수소 첨가는 이산화탄소 첨가보다 물리적 효과를 통한 EI_{NO} 저감은 낮지만 활성기 농도 저감을 통해 이산화탄소 첨가보다 EI_{NO} 감소에 더 크게 효과를 갖는다.

3.5 열 플럭스

당량비 1인 메탄-공기 예혼합 화염에서 염화수소와 이산화탄소가 열 플럭스(heat flux)에 미치는 물리적 및 화학적 영향에 대한 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 여기서 열 플럭스는 계산 구간(0-L)에 대하여 열 방출률을 적분한 것을 의미한다.

R=1인 경우 이산화탄소 첨가는 79% 물리적 효과와 21% 화학적 효과를 통해 열 방출률을 감소시키는 반면 염화수소 첨가는 44% 물리적 효과와 56% 화학적 효과를 통해 열 방출률을 감소시킨다. 이산화탄소 첨가는 메탄-공기 화염의 열 방출률에서 중요한 반응식 $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$ 로부터 열 방출을 크게 감소시킨다. 반면 메탄-공기 화염에 염화수소 첨가량을 증가시킬수록 열 방출률에서 반응식 $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$ 의 비중은 점점 감소하고 반응식 $OH+HCl \rightarrow Cl+H_2O$ 의 역할이 증대한다. 질소산화물과 마찬가지로 염화수소는 이산화탄소보다 물리적 효과를 통한 열 방출률 저감은 낮지만 활성기 농도 저감을 통해 이산화탄소보다 열 방출률 감소에 더 크게 작용한다.

4. 결론

자유롭게 전파하는 메탄-공기 예혼합 화염에 첨가제를 첨가한 화염들에 대한 수치해석을 수행하였다. 사용한 첨가제는 염화수소와 이산화탄소이고, 이들이 순수 메탄-공기 화염에서 화염속도, 화염온도, 활성기 농도, 질소산화물 생성, 열 플럭스 등에 미치는 물리적 및 화학적 영향을 조사하였다.

(1) 메탄과 첨가제의 몰 수가 같은 조건을 갖는 화염($R=1$)에서 화염속도를 감소시키는 첨가제의 영향력을 살펴보면, 이산화탄소 첨가는 대부분 물리적 효과가 기여하는 반면 염화수소는 화학적 효과가 물리적 효과보다 약 1.3배 크게 작용한다. 화염온도에 대하여서도 비슷한 경향이 나타나지만 염화수소가 화학반응에 참여한 경우 PHCl 첨가보다 높은 화염온도를 갖는다.

(2) 활성기 농도(H, O 및 OH) 변화를 살펴보면 최대 활성기 농도에서 염화수소 첨가가 이산화탄소 첨가에 비하여 약 1.4~3.0배까지 활성기 농도를 저감시킬 수 있다. 이는 화염 내에서 주로 염화수소의 화학적 영향에 기인한다.

(3) $R=1$ 인 조건인 경우 이산화탄소 첨가는 EI_{NO} 를 감소시키며 총 감소량의 95%는 이산화탄소의 물리적 효과에 기인한다. 반면 염화수소 첨가는 EI_{NO} 감소에 화학적 효과(38%)가 작용하여 이산화탄소 첨가보다 더 높은 EI_{NO} 감소를 가져온다. 첨가제의 첨가는 열 플럭스 저감에도 같은 경향을 나타내며, 이산화탄소 첨가는 $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$ 의 열 방출에 영향을 미치고, 염화수소 첨가량의 증가는 $OH+HCl \rightarrow Cl+H_2O$ 의 역할을 증대시킨다.

후 기

이 논문은 2003년도 안동대학교 학술연구지원 사업에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) Gardiner, Jr. W. C.(Ed.), 1999, Gas-Phase Combustion Chemistry, Springer.
- (2) Bluestein, J., 1992, "NO_x Controls for Gas-Fired Industrial Boilers and Combustion Equipment: A Survey of Current Practices," GRI-92/0374, GRI Report.
- (3) Liu, F., Guo, H. and Smallwood, G. J., 2003, "The Chemical Effect of CO₂ Replacement of N₂ in Air on the Burning Velocity of CH₄ and H₂ Premixed Flames," *Combust. Flame*, Vol. 133, pp. 495~497.
- (4) Li, S. C. and Williams, F. A., 1999, "NO_x Formation in Two-Stage Methane-Air Flames," *Combust. Flame*, Vol. 118, pp. 399~414.
- (5) Liu, F., Guo, H., Smallwood, G. J. and Gulder, O., 2001, "The Chemical Effects of Carbon Dioxide as an Additive in an Ethylene Diffusion Flame: Implications for Soot and NO_x Formation," *Combust. Flame*, Vol. 125, pp. 778~787.
- (6) Karra, S. B., Gutman, D. and Senkan, S. M., 1988, "Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar Flames," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 60, pp. 45~62.
- (7) Westbrook, C. K., 1982, "Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonation by Halogenated Compounds," *19th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 127~141.
- (8) Rogg, B., 1993, RUN-1DL : The Cambridge Universal Laminar Flamelet Computer Code, in: Reduced Kinetic Mechanism for Applications in Combustion Systems, Appendix C, N. Peters and B. Rogg(Eds.), Springer-Verlag.
- (9) Rogg, B., 1994, RUN-1DL: The Universal Laminar Flame and Flamelet Computer Code, User Manual.
- (10) GRI-Mech Version 3.0 7/30/99, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- (11) Miller, G. P., 1995, "The Structure of a Stoichiometric CCl₄-CH₄-Air Flame," *Combust. Flame*, Vol. 101, pp. 101~112.
- (12) Linstrom, P. J., CKMech program, Oso Technologies Inc.
- (13) Glassman, I., 1996, Combustion, 3rd., Academic Press.
- (14) Sung Su Shin, 2005, The Influence of CH₃Cl on CH₄/CH₃Cl/O₂/N₂ Premixed Flames Under the O₂ Enrichment, MS Thesis. Andong National

- (1) Gardiner, Jr. W. C.(Ed.), 1999, Gas-Phase Combustion Chemistry, Springer.
- (2) Bluestein, J., 1992, "NO_x Controls for Gas-Fired Industrial Boilers and Combustion Equipment: A

- University.
- (15) Valeiras, H., Gupta, A. K. and Senkan, S. M., 1987, "Laminar Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Flames," *Combust. Sci. Tech.*, Vol. 36, pp. 123~133.
- (16) Chelliah, H. K., Yu, G., Hahn, T. O. and Law, C. K., 1992, "An Experimental and Numerical Study on the Global and Detailed Kinetics of Premixed and Nonpremixed Flames of Chloromethane, Methane, Oxygen and Nitrogen," *24th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1083~1090.