

가압순산소 연소 조건에서 균일 CO/H₂/NO의 화학적 특성에 관한 해석 연구

김동희^{1,2} · 안형준³ · 허강열² · 이영재^{1,†}

¹한국생산기술연구원, ²포항공과대학교 기계공학과, ³포항산업과학연구원 에너지환경연구소

Numerical Analysis of Chemical Characteristics of Homogeneous CO/H₂/NO in Pressurized Oxy-Fuel Combustion

DONGHEE KIM^{1,2}, HYUNJUN AHN³, KANG Y. HUH², YOUNGJAE LEE^{1,†}

¹Korea Institute of Industrial Technology, 89 Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan 31056, Korea

²Pohang University of Science and Technology, 77 Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang 37673, Korea

³Research Institute of Industrial Science & Technology, 67 Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang 37673, Korea

†Corresponding author :
leeyj@kitech.re.kr

Received 30 July, 2019
Revised 25 August, 2019
Accepted 31 August, 2019

Abstract >> This study was performed by the numerical approach to investigate chemical behaviors of homogeneous syngas (CO/H₂) with nitric monoxide (NO) in pressurized oxy-fuel conditions. Hydrogen had a dominant effect to the ignition delay time of syngas due to the fast chemistry of its oxidation. Combustion was promoted by NO at the low temperature region. It was by the additional heat release through NO oxidation and production and consumption of major radicals related to the ignition. Two stage ignition behavior was shown in the pressurized condition by the accumulation of H₂O₂ produced from HO₂ radical. Additional NO oxidation was induced by the pressurized oxy-fuel condition to produce NO₂.

Key words : Syngas(합성가스), NOx(질소산화물), Pressurized oxy-fuel combustion (가압순산소 연소), Chemical kinetics(화학 반응), Ignition delay(착화 지연)

1. 서 론

탄소의 연소에 의해 발생하는 이산화탄소가 온실가스 원인으로 주목받으면서 이산화탄소에 대한 회수 및 저장(carbon capture and storage, CCS), 혹은 활용(utilization)에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 효과적인 CCS를 위해 연소 과정에서 발생하는 이산화탄소 농도를 증가시켜 포집할 수 있는 기술

개발이 진행되고 있다. 그중 순산소 연소는 대규모 발전시스템에서의 효과적인 온실가스 배출 저감 기술로 기대를 받았다. 그러나 상압 순산소 연소 발전 시스템에서는 CCS를 위한 산소 생성 장치(air separation unit, ASU) 및 이산화탄소 포집 장치(CO₂ compression and purification unit, CPU) 등으로 인한 시스템 효율 감소가 불가피하였으며, 순산소 연소에 따른 발전시스템 효율 감소를 최대 8%, 국내 노후 화

력 발전시스템에 대한 고려를 포함해 최대 6%의 효율 감소가 예상된 바 있다¹⁻⁶⁾.

이러한 효율 감소에 대한 대응을 위한 대안으로 가압순산소 연소기술이 미국과 한국을 중심으로 주목받고 있다. 가압순산소 연소기술은 기존의 순산소 연소기술 대비 후처리 장치를 포함하여 연소시스템 전체의 가압 운전을 통해 잠열 회수를 통한 효율 증가, 열전달 증가, 시스템 규모의 축소, 그리고 CCS에 의한 압축 동력 손실 최소화 등의 장점을 가지고 있으나 순산소 연소에 따른 화염 온도 증가, 가압에 따른 연소 및 배가스 특성 변화 등으로 현재 연구가 진행되고 있다⁷⁻⁹⁾.

본 연구는 가압순산소 연소시 CO/H₂ 합성가스의 연소 특성 및 NO에 의한 NO_x 거동에 대한 실험적 분석을 위해 선행적으로 수행된 연구로, 수치해석을 통해 합성가스를 구성하고 있는 CO/H₂ 연료에 대한 성분별 착화 지연 및 NO 첨가에 따른 화학 반응 특성을 분석하기 위해 수행되었다.

2. 해석 조건

본 연구의 핵심은 CO/H₂/NO 조성에서 순산소 연소시 주요 화학종들의 반응 거동을 파악하고, 가압에 따른 특성 변화를 분석하는 것이다. 본 연구에서는 CO/H₂ 합성가스에 대한 화학적 반응 특성 분석을 위해 대표적으로 사용되는 GRI3.0 반응 기구¹⁰⁾를 적용하였으며, 착화 지연 예측을 위해 CHEMKIN의 영차원 예혼합 모델(homogeneous 0-D reactor model)을 사용하였으며, 단열 조건을 가정하였다. 해석의 초기 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Initial conditions for homogeneous 0-D reactor model

Parameter	Unit	Value
Fuel	-	CO, H ₂ , NO, Ar
Oxidant	-	O ₂
ER	-	0.9
Temperature	K	800-1,500
Pressure	atm	1-30

착화 지연 계산에서는 CO/H₂ 합성가스의 순산소 연소 조건에서의 저온 영역과 고온 영역을 포괄할 수 있도록 초기 온도 조건을 800-1,500 K로 적용하였으며, 가압 연소 특성 파악을 위해서 압력 범위는 1-30 atm으로 적용되었다.

본 연구에서 목표로 하는 합성가스 연료의 조성은 CO 69.7%, H₂ 29.8%, NO 0.5%에 해당한다. 순산소 연소시 산화제 내 질소 성분이 배제되어 있으므로 통상적인 가스연료의 순산소 연소 과정에서는 질소 산화물이 생성되지 않는다. 하지만 비전통 가스연료 혹은 비정제 합성가스의 경우 연료 내 질소 성분이 일부 포함되어 있으므로 순산소 연소시 질소산화물이 생성될 수 있으며, 이를 모사하기 위해 연료 내에 소량의 NO를 포함시켰다. 합성가스를 구성하고 있는 화학종들 간의 영향성 평가를 위해서 단일 연료에서부터 합성가스까지 다양한 연료 조성에 대해 해석 연구가 수행되었으며, 그에 대한 조성은 Table 2와 같다. 참고로 NO의 분율을 대변하기 위해 Ar을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 착화 지연(Ignition delay time)

Fig. 1은 단열, 정압 조건에서 압력 및 온도 변화에 따른 착화 지연을 예측한 결과이며, 연료는 Table 2의 F1과 F2를 적용하였다. 착화 지연의 기준은 초기 온도에서 400 K 증가 시점을 기준으로 설정하였다.

Fig. 1에서 초기 온도가 1,200 K 이상의 고온 영역

Table 2. Fuel composition

Fuel name	Vol.%			
	CO	H ₂	Ar	NO
F1	69.7	29.8	0.5	-
F2	69.7	29.8	-	0.5
F3	99.5	-	0.5	-
F4	99.5	-	-	0.5
F5	-	99.5	0.5	-
F6	-	99.5	-	0.5

에서는 F1과 F2의 착화 지연 결과에 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 고온 영역에서 연소에 의한 화학 반응은 빠른 속도로 평형에 이르게 된다. 이로 인해 연소 반응은 빠른 화학 반응(fast chemistry)이 지배적이게 되며, 상대적으로 느린 화학 반응(slow chemistry)의 영향은 미미해지게 된다.

반면, 초기 온도 1,200 K 이하의 저온 영역에서는 F1과 F2의 착화 지연 결과에서 차이를 보이며, F2의 착화 지연이 F1에 비해 빠르게 예측되고 있다. 착화 지연이 빠르다는 것은 초기 온도에서 400 K 승온 시점이 짧다는 것을 의미하며, 이는 곧 연료의 연소 속도가 F1에 비해 F2가 빠르다는 것을 의미한다.

Table 1에서 F1과 F2의 주 연료의 조성은 차이가 없으며 차이는 NO 함량에 있다. 연소 과정에서 주된 발열 반응에 관여하는 것은 CO와 H₂이며, 저온 영역에서 NO가 CO와 H₂의 연소 과정에서 발생하는 주요 라디칼(Radical) 생성 및 반응에 관여된 것으로 판단할 수 있다. 합성가스를 구성하고 있는 CO와 H₂의 화학 반응 과정에서 NO에 의한 영향성을 정확하게 판단하기 위해 동일한 초기 조건에서 Table 2의 F3-F6에 대한 착화 지연 계산을 수행하였으며, 그에 대한 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에서의 착화 지연은 고압 및 저온 영역에서 F4의 착화 지연이 F3에 비해 다소 늦은 착화 지연을 보이고 있으나, 전체적으로 착화 지연의 차이가 크지 않아 초기 온도와 압력 변화에 따른 NO의 영향성은 미미한 것으로 판단된다. 하지만

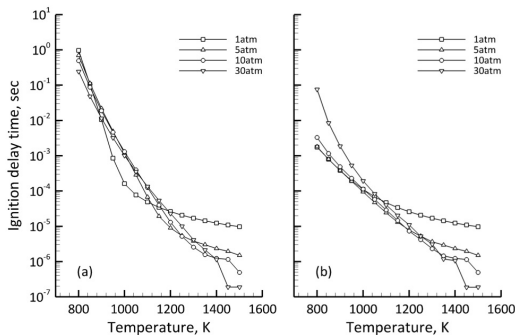


Fig. 1. Ignition delay time with respect to initial temperature and pressure; (a) F1 and (b) F2

Fig. 2(c)와 Fig. 2(d)에서는 저온 영역에서의 NO에 의한 착화 지연 민감도가 높은 것으로 예측되었다. 이러한 Fig. 2(c)와 Fig. 2(d)의 착화 지연 결과는 Fig. 1의 결과와 유사성을 보이며, 이를 통해 CO/H₂ 합성가스 연료의 착화 지연 특성은 H₂에 지배적임을 알 수 있다.

H₂와 CO의 연소성을 비교해보면, H₂는 빠른 화학 반응에 속하며, CO는 느린 화학 반응에 속한다. 착화 지연은 연료의 초기 반응성에 의해 결정될 수 있으며, 합성가스의 초기 산화 반응이 H₂의 산화 반응에 의해 지배를 받게 되어 결과적으로는 합성가스와 H₂의 착화 지연 경향이 유사하게 예측된 것으로 판단된다.

3.2 NO에 의한 연소 영향성 분석

3.2.1 상압 조건에서의 주요 화학종의 거동 및 열방출 특성

앞서 언급된 바와 같이 F2의 착화 지연은 F6와 유

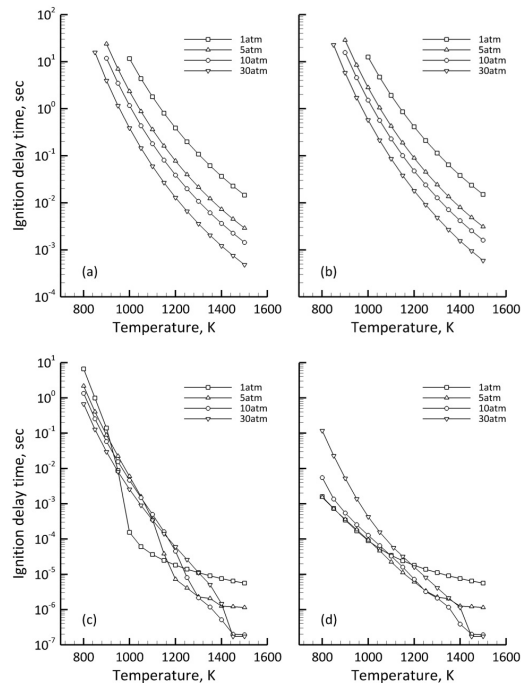


Fig. 2. Ignition delay time with respect to initial temperature and pressure; (a) F3, (b) F4, (c) F5, and (d) F6

사한 경향을 보이기 때문에 NO에 의한 연소 영향성 분석을 위해 F6의 연소에 관련된 화학종 및 화학 반응을 중심으로 분석을 진행하였다. 가연성 화학종의 착화 지연은 주로 OH 라디칼의 생성과 큰 연관성을 가진다. OH 라디칼이 탄소계 연료에서는 CO와의 반응을 통해 CO₂ 생성을 동반한 주된 열방출을 보이게 되며, 수소 연료에서는 H₂와의 반응을 통해 H₂O 생성을 동반한 주된 열방출을 보이게 된다. 이로 인해 가연성 화학종의 연소 과정에서 OH 생성 속도 및 생성량이 착화 지연에 직접적인 영향을 미친다고 볼 수 있다. 이와 같은 연소 과정에서의 화학적 반응을 기반으로 Fig. 2(c)와 Fig. 2(d)에서의 착화 지연의 차이는 NO가 OH 라디칼 생성에 영향을 미친 것으로 판단할 수 있으며, 이에 대한 구체적인 분석을 위해 1 atm, 900 K 조건에서의 OH 라디칼 생성과 관련된 주요 반응 과정별 OH 라디칼 생성량을 Fig. 3에 나타내었다. 참고로 Fig. 3에서 왼쪽 영역은 F6에 대한 반응별 OH 라디칼 생성량을 나타낸 것이며, 오른쪽 영역은 F5에 대한 반응별 OH 라디칼 생성량을 나타낸 것이며, OH 라디칼 생성과 연관된 주요 화학 반응은 다음과 같다.

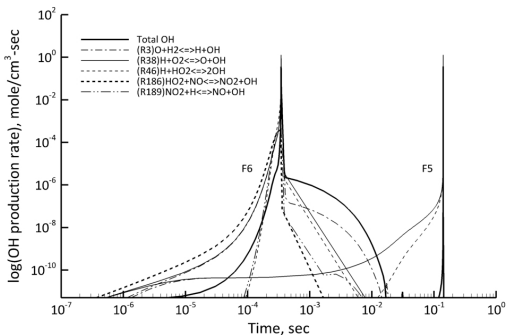
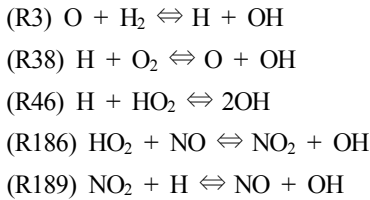


Fig. 3. OH production rate of F5 and F6 at 1 atm and 900 K

전체적인 화학 반응 과정 중에서 OH 라디칼 생성량을 결정하는 주요 반응은 F5와 F6 모두 공통적으로 R3과 R38이다. 하지만 Fig. 3에서 초기 화학 반응 과정에서 F6의 경우 F5와 대조적으로 R186에 의한 OH 생성 비중이 높음을 알 수 있다. 이는 초기 반응 과정에서 NO에 의해 OH 라디칼 생성이 가속화되었으며, 이로 인해 R3과 R38에 의한 OH 라디칼 생성에 추가적인 영향력을 미친 것으로 판단할 수 있다. 하지만 연소 반응에 관련된 주요 라디칼이 생성되기 위해서는 화학 반응을 일으킬 수 있는 발열 반응, 즉 열방출이 동반되어야 한다. 연소 초기의 주요 화학 반응별 열방출률에 대한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 초기 화학 반응에서 주요 열방출은 R33, R34, R84, 그리고 R186에 의해 발생된다. R186은 OH 라디칼 생성 가속화에 영향을 미침과 동시에 초기 화학 반응 과정에서 주요 열방출을 동반하여 H₂의 산화 과정에서 필요한 라디칼과 열방출 모두에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 분석된다.

Fig. 4에서 주요 열방출을 동반하는 R33, R34, 그리고 R84의 핵심 라디칼은 HO₂와 OH이다. R33과 R34는 HO₂ 생성과 R84는 OH 소모 과정에서 주요 열방출이 형성되는 것으로 판단되며, Fig. 3과 Fig. 4의 결과로부터 F6의 빠른 반응성은 H, HO₂, 그리고 OH 라디칼의 생성 및 소모에 지배되는 것으로 볼 수 있다. 이에 대한 정확한 판단을 위해 1 atm, 900 K 조건에서 F5와 F6에 대해 온도 변화 및 H, O, H₂O, HO₂, 그리고 OH 라디칼의 생성 및 소모 시점을 확

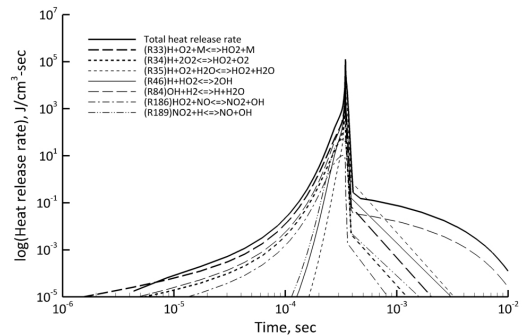


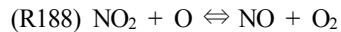
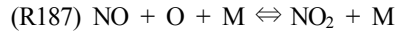
Fig. 4. Heat release rate of main reactions of F6 at 1 atm and 900 K

인하기 위해 Fig. 5와 같이 나타내었다.

Fig. 5에서 시간에 따른 화학종들의 변화를 보면, F5와 F6에서 가장 먼저 차이를 보이는 것은 H 라디칼이다. 주로 R3 반응을 통해서 H 라디칼은 H₂의 산화에 의해 형성된다. R3는 흡열 반응 과정으로 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 F6의 초기 반응 과정에서 발생된 열방출에 의해 H₂의 산화를 촉진하게 되며, 이로 인해 F5에 비해 F6에서의 H 라디칼 생성량이 초기 반응에서 급증하게 된다. 이후 HO₂ 라디칼의 생성량에서 차이를 보이게 된다. HO₂ 라디칼의 생성은 Fig. 4에 나타나 있는 바와 같이 주요 발열 반응에 해당하며, R46에서 수소와의 결합을 통해 OH를 생성한다. 결론적으로, F5와 F6의 착화 지연 차이는 초기 반응에서의 NO 산화에 의한 초기 열방출과 OH 라디칼 생성 차이에 의한 것으로 볼 수 있다. 본 연구에서 도출된 착화 지연에 대한 NO의 영향성과 유사한 결과로, 디젤의 대표적인 대변 연료인 n-heptane과 n-dodecane에 대해 NO 첨가시 압축에 의한 착화 지

연 시간을 단축할 수 있다는 선행 결과^{11,12)}가 보고된 바 있다.

F4에서는 수소 원자가 배제되어 있기 때문에 OH 라디칼에 대한 영향성을 판단하는 것이 불가능하다. 이에 Fig. 6과 같이 F4에서 NO에 따른 주요 화학반별 열방출을 도시하였다. 수소 연소 과정에서 주요 열방출을 동반한 R33, R34, 그리고 R84이다. 이들 화학 반응은 수소 원자가 모두 관여된 화학 반응이기에 F4에서의 열방출에 관여하지 않는다. 대신 R31, R187, 그리고 R188 반응이 F4의 주요 열방출에 관여하게 된다.



F4와 F6의 큰 차이는 주요 연소 반응에 관여하는 HO₂ 혹은 OH의 생성 및 소모 과정이 F4에서는 부재된 관계로 열방출이 단순하며, 연소 과정에서 NO에 의한 열방출 기여도가 F6에 비해 미미하다는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 F3와 F4의 착화 지연의 의미 있는 변화가 없음을 확인할 수 있다.

지금까지 F3-F6 연료에 대한 착화 지연 차이를 분석/확인하였으며, 본 연구에서 목적으로 하는 합성가스에서의 경향성 확인을 위해 F1과 F2의 온도 변화 및 H, O, H₂O₂, HO₂, 그리고 OH 라디칼의 생성 및 소모를 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 5와 Fig. 7을 비교

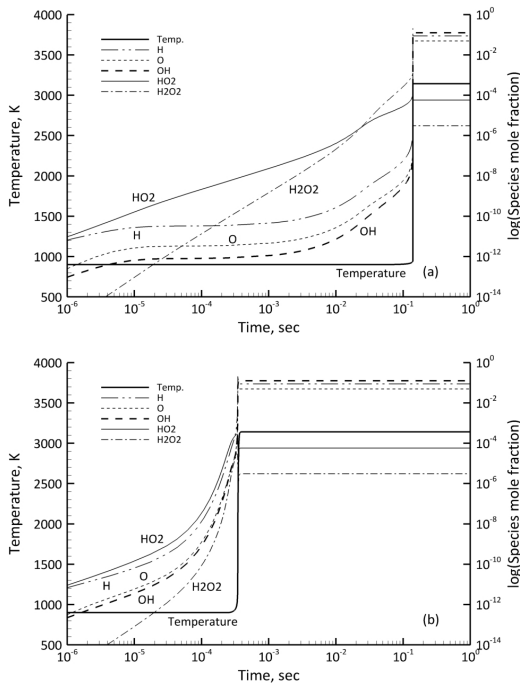


Fig. 5. Temperature and species mole fraction profiles at 1 atm and 900 K; (a) F5 and (b) F6

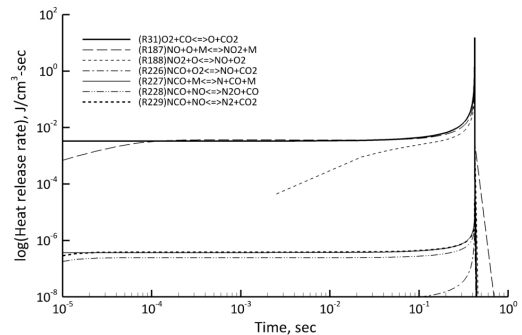


Fig. 6. Heat release rate of main reactions of F4 at 1 atm and 1,200 K

해보면, 착화 지연의 측면에서는 연료 조성이 다르기 때문에 차이를 보이게 된다. 하지만 H, O, H₂O₂, HO₂, 그리고 OH 라디칼의 생성 및 소모 과정에 대한 경향성 및 NO 첨가에 따른 조기 착화는 Fig. 5와 유사하다는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 상압 조건에서의 합성가스에 대한 NO의 영향성을 종합적으로 분석하면, NO 산화에 따른 주요 열방출 관여, 수소 원자에 의한 주요 라디칼 생성의 가속화, 그리고 이로 인한 조기 착화로 분석될 수 있다.

3.2.2 가압 조건에서의 주요 화학종의 거동 및 열방출 특성

지금까지 상압 조건에서의 연료 조성에 따른 CO/H₂/NO에 대한 착화 지연 및 그에 따른 영향 특성 분석을 진행하였으며, F5와 F6에 대한 주요 화학종의 거동 특성을 위주로 분석하였다. 가압 조건에서의 착화 지연 및 화학적 특성 분석을 위해 Fig. 8과 같이 30 atm 조건에서의 F5과 F6의 온도 변화 및 H,

O, H₂O₂, HO₂, 그리고 OH 라디칼의 생성 및 소모를 도시하였다. 초기 반응 과정 중에 생성되는 대부분의 라디칼의 경향성은 Fig. 5와 Fig. 8에서 대체적으로 유사한 결과를 보인다. 하지만 Fig. 8에서 F6은 초기 반응 중 H와 O 라디칼 생성이 F5에 비해 상대적으로 높으며, 이로 인해 HO₂와 OH 라디칼의 생성량에서 차이가 있다. 또한 Fig. 5과 Fig. 8을 통해 초기 반응에 따른 주요 라디칼의 생성 추이는 압력 변화에 따른 민감도가 크지 않음을 확인할 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 8에서 상압 대비 가압 조건에서 착화 지연이 다소 느려지는 결과를 보인다. 일반적으로 압력이 증가하게 되면 화학 반응 속도가 증가하기 때문에 전체적인 연소 반응률도 함께 증가하게 되어 빠른 착화 지연을 보이게 되며, 이는 Fig. 2의 F3와 F4 착화 지연 결과에서 확인이 가능하다. 단, 착화 지연은 온도에 지배적이며, 압력은 온도에 비해 그 영향성이 크지 않다. 뿐만 아니라 Fig. 8에서 가압 조건에서도 F6는 F5에 비해 NO 산화에 의한 빠른 착

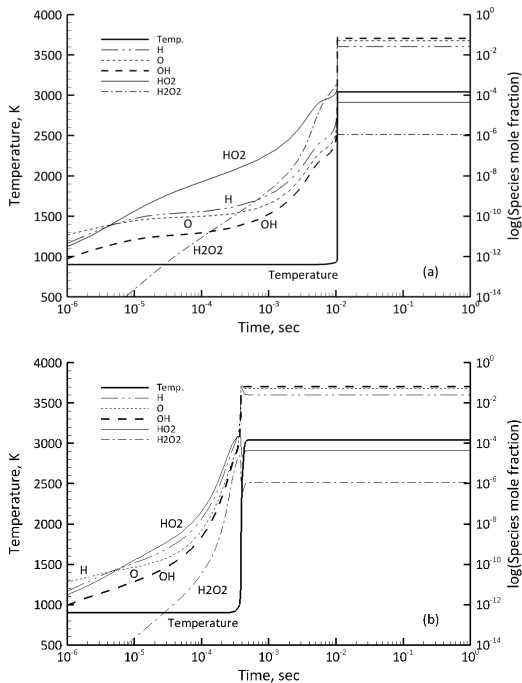


Fig. 7. Temperature and species mole fraction profiles at 1 atm and 900 K; (a) F1 and (b) F2

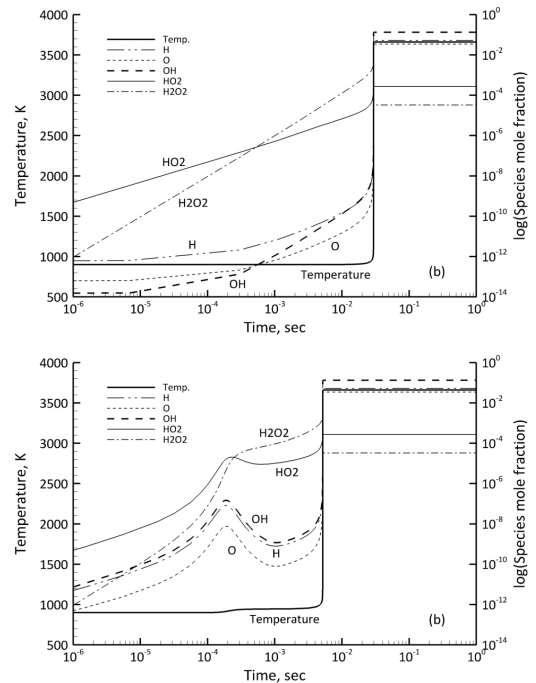
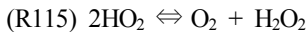
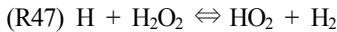


Fig. 8. Temperature and species mole fraction profiles at 30 atm and 900 K; (a) F5 and (b) F6

화 지연 예측 결과를 보이고 있으며, 이는 상압과 가압에서 모두 동일한 반응 과정을 통해서 NO 산화에 의한 화학적 반응이 촉진된 것으로 판단된다.

상압 대비 가압 조건에서의 착화 지연의 차이는 가압 조건에서 H₂O₂의 생성과 이로 유발되는 2단 착화(two stage ignition) 현상에 의한 것으로 볼 수 있다.

먼저, 가압 조건에서 H₂O₂의 생성은 상압에 비해 반응 초기 과정에서부터 높게 예측되었다. Fig. 5의 상압 조건에서는 HO₂와 OH 생성이 반응 초기에 우선시되며, 반응이 진행되는 과정에서 H₂O₂의 생성이 이루어지게 된다. 하지만 Fig. 8의 가압 조건에서는 H₂O₂ 생성이 반응 초기에서부터 활성화되며, F6의 경우 NO에 의한 OH 생성 과정이 포함되어 있음에도 불구하고 초기 반응에서 H₂O₂ 생성이 활발함을 확인할 수 있다. 가압 조건에서 H₂O₂의 생성에 관여된 주 화학 반응은 아래와 같다.



위의 두 반응 모두 HO₂ 라디칼의 소모에 의해 H₂O₂가 생성되는 과정이다. 앞서 상압 조건에서 HO₂의 생성 과정은 연소 반응 과정에서 주요 열방출에 해당하며, 수소 결합을 통해 OH을 생성하게 된다. 하지만 가압 조건에서 H₂O₂의 생성 과정에서 HO₂의 소모가 높아짐에 따라 주요 열방출로의 연쇄 반응의 감소로 인해 가압 조건에서의 착화 지연이 상압 대비 느려지는 결과를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 8(b)의 온도 결과에서 Fig. 8(a)와 차별적으로 2단 착화 현상을 확인할 수 있다. 일반적으로 2단 착화 현상은 C3 이상의 탄소 고리로 구성된 탄화수소계 연료에서 확인이 가능하다. 2단 착화 현상은 cool flame 영역에서 negative temperature coefficient의 영향에 의해 발생되며, 압력과 온도가 증가함에도 불구하고 화학 반응물의 감소로 인해 발생하는 연소 현상 중 하나로 주로 CH₂O, HO₂, 그리고 H₂O₂ 라디칼이 관여하게 된다^{13,14}. Fig. 8(b)에서 확인된 2단 착화의 주요 원인은 NO 산화에 따른 초기 열방출 관여,

수소 원자에 의한 주요 라디칼 생성의 가속화, 그리고 이로 인한 1단 착화로 해석될 수 있다. 하지만 1단 착화 이후 주 연소로 이어지지 못한 이유는 R47에서 HO₂와 H₂의 소모에 의한 H₂O₂ 생성 및 1단 착화에 의한 OH 소모가 원인이라고 볼 수 있다.

Fig. 9에서 화학 반응별 주요 열방출 결과에서도 1단 착화 이후 열방출률이 감소하는 결과를 보이고 있다. 이는 Fig. 4와 대조적인 결과로 1단 착화 이후 주요 열방출 감소로 인해 주 착화로의 연쇄 반응을 감소로 인해 전체적인 라디칼 생성률 감소가 가압 조건에서의 F6 연료의 착화 지연을 느리게 하는 원인이 된 것으로 볼 수 있다. 뿐만 아니라 추가적으로 NO의 산화 반응인 R186에서도 HO₂ 소모가 발생하게 된다.

이를 통해 가압 조건에서 NO 산화에 의해 초기 열방출 및 주요 라디칼 생성 가속화의 특징은 상압과 동일하게 작용하였으나, 이로 인해 H₂O₂ 생성 역시 가속화되어 2단 착화 현상이 발생하였으며, 이로 인해 상압 대비 가압 조건에서의 F6 연료의 착화 지연이 느려지는 결과로 이어진 것을 확인할 수 있다.

하지만 Fig. 8(b)에서 확인된 2단 착화 현상만으로 F6 연료에서 cool flame 영역이 형성되었음을 판단하기는 어려우나 cool flame이 형성되는 과정에서 관여되는 H₂O₂ 그리고 HO₂ 라디칼의 생성 및 소모가 2단 착화 현상에 영향을 주었음을 확인할 수 있다.

Fig. 8에서는 F5와 F6의 가압 조건에서의 온도 및 주요 화학종 분석을 통한 착화 지연 현상, 그리고

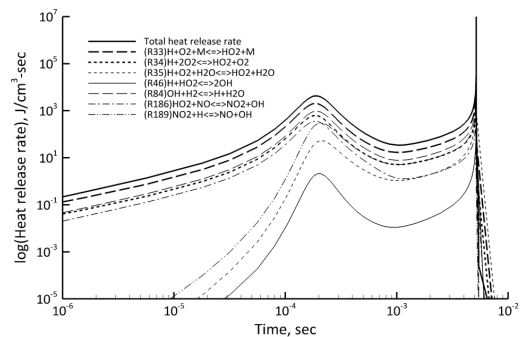


Fig. 9. Heat release rate of main reactions of F6 at 30 atm and 900 K

NO의 영향성을 분석하였다. 가압 조건에서 합성가스인 F1과 F2의 온도 변화 및 H, O, H₂O₂, HO₂, 그리고 OH 라디칼의 생성 및 소모를 F5, F6와 비교하기 위해 Fig. 10에 도시하였다. Fig. 10에서의 전체적인 예측 결과 경향은 Fig. 8과 유사하다. 하지만 F1과 F2 연료를 구성하고 있는 수소 분율이 F5와 F6에 비해 낮기 때문에 수소 원자에 의한 주요 라디칼 생성에서 차이를 보이게 된다. 특히, 앞서 언급된 가압 조건에서의 H₂O₂ 생성에 의한 HO₂의 소모 모두 수소 원자가 관여되어 있어 OH 생성 속도에도 영향을 미친다. 이로 인해 F2의 2단 착화 후 주 착화 사이의 지연 시간이 F6에 비해 짧아지게 된다. 또한 동일한 연료 조성인 Fig. 7과 대비해 착화 지연의 차이는 크지 않다.

3.3 가압순산소 연소시 NOx 거동 특성

본 연구에서 합성가스의 가압순산소 연소 특성 분

석 이외에 추가적인 핵심 목적은 가압순산소 조건에서의 합성가스 연소시 NOx 거동 특성을 분석하는 것에 있다. 이를 위해 상압 및 가압 조건에서 F1과 F2 연료에 대해 질소 원소를 포함하고 있는 주요 화학종을 Fig. 11에 도시하였다. Fig. 11에서 상압과 가압 조건에서 큰 차이를 보이는 화학종은 NO₂와 N₂O의 초기 생성물이다. NO₂는 합성가스 연소시 R186과 R187에 의해서 주로 생성되며, R189에 의해 소모되는 연쇄 반응에 의해 생성물이 결정된다. 특히, NO₂는 주로 R186에 의해 생성되며 앞서 설명한 바와 같이 가압 조건에서의 R186의 반응률이 상압 대비 활성화되는 결과를 Fig. 4와 9에서의 열방출을 통해 확인이 가능하다. 이로 인해 상압 대비 가압 조건에서의 NO₂ 생성률이 증가하게 되고, NO의 소모율도 함께 증가하게 되는 결과를 보이게 되며, 이 같은 결과는 선행 문헌에서도 확인이 가능하다^{15,16}.

N₂O는 R199의 반응에 의해 가압 과정에서 생성되게 된다. 해당 반응에서 주요 라디칼은 NH이다. NH

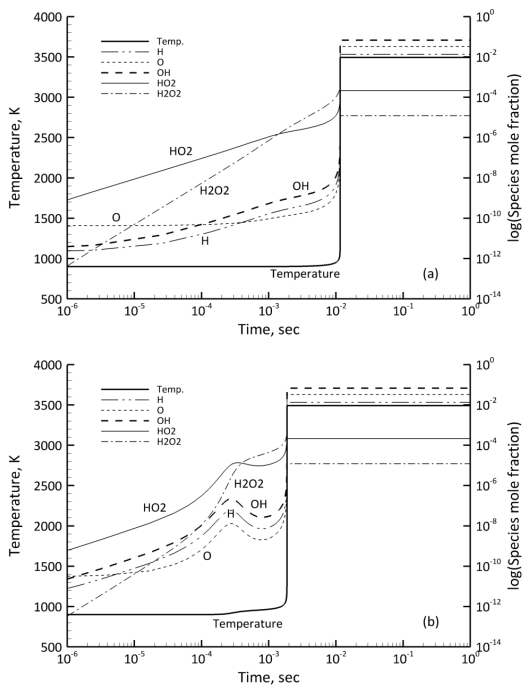


Fig. 10. Temperature and species mole fraction profiles at 30 atm and 900 K; (a) F1 and (b) F2

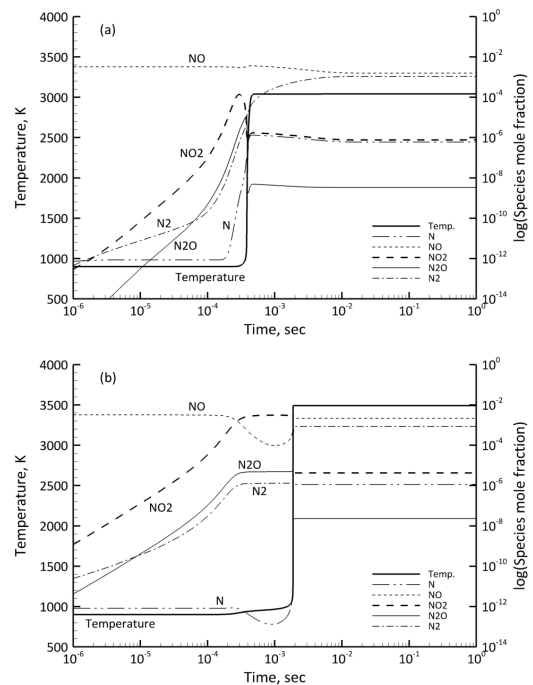
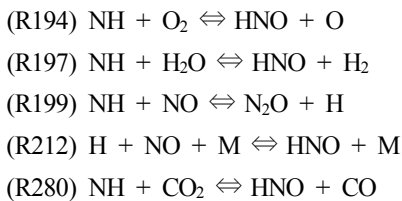
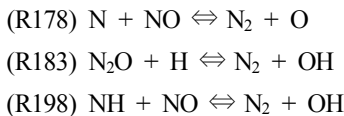


Fig. 11. Major N-species mole fraction profiles of F2 at 900 K; (a) 1 atm and (b) 30 atm

의 경우 상압 과정에서 잘 생성되지 않은 라디칼이며, 가압 과정에서 주 착화 이전에 N₂O의 생성 과정에 주로 관여되며, 일부 R194의 반응에 관여하여 HNO를 생성한다. 가압 조건에서 N₂O를 생성하는데 있어 중요한 역할을 하는 중간 라디칼인 NH의 생성은 주로 HNO 라디칼과 연료 반응에 의해 생성되며 주요 반응인 R197과 R280에 의해 지배를 받게 된다. HNO 생성은 NO와 H의 결합 반응인 R212에 의해 주로 관여되며, R194도 일부 기여를 하게 된다.



1단 착화 이후 주 착화 전 과정에서 질소 원소를 포함하는 주요 생성물 및 라디칼들의 거동은 NO의 산화에 의한 NO₂ 생성, 그리고 NO와 H 라디칼 반응으로부터 시작된 HNO 생성 및 연쇄 반응에 의한 N₂O 생성으로 설명될 수 있다.



주 착화 이후 급격한 열방출로 인해 연소 온도가 급격히 상승하게 되고, 이전에 생성된 NO₂와 N₂O는 R183과 R189에 의한 환원 반응에 의해 다시 분해되어 NO와 N₂로 전환되게 된다. 또한 N₂ 생성도 가속화되는데 주로 R178과 R198 반응에 의해 고온에서의 NO 분해에 의해 대부분의 N₂가 생성되게 된다.

상압 대비 가압 조건에서 이와 같은 라디칼 생성 및 소모 과정이 활발히 이루어지는 것은 압력 증가에 따른 화학 반응물 증가와 이에 따른 열방출물 증가가 주된 원인으로 해석된다. 본 연구를 통해 주요 질소 원자를 포함하는 화학종들을 검토한 결과, 실험을 통한 가압순산소 연소 특성 분석시 상압 대비

NO₂와 N₂O의 생성에 대해 고찰이 추가적으로 검토될 필요성이 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구는 가압순산소 연소시 CO/H₂/NO의 균일 혼합 연료에 대한 예혼합 착화 지연 현상에 대해 예측하고, 착화 지연 특성과 관련된 주요 라디칼의 거동에 대해 수치해석을 통해 비교, 분석하는 것에 의의가 있다. 수치해석을 위해 GRI3.0 화학 반응 기구를 적용하여 CHEMKIN의 무차원 예혼합 모델(homogeneous 0-D reactor model)을 적용하였다.

합성가스의 착화 지연 예측 결과를 바탕으로 연료 내 NO를 포함하는 경우 저온 영역(초기 온도 1,200 K 이하)에서 착화 지연을 보였다. 반면 고온 영역(초기 온도 1,200 K 이상)에서는 두 연료의 착화 지연 차이가 크지 않았다. 합성가스 연료의 착화 지연에 미치는 영향성을 판단하기 위해 합성가스를 구성하고 있는 H₂와 CO 단일 연료에 대한 착화 지연 해석을 수행하였으며, 이를 토대로 합성가스의 착화 지연은 H₂의 영향이 지배적인 것으로 확인되었다.

연료 내 NO의 영향성 분석을 위해 H₂ 연료를 기준으로 상압과 가압 조건에서의 NO 유무에 따른 온도, 열방출률, 그리고 주요 라디칼의 시간에 따른 변화를 비교, 분석하였다. 이를 통해 상압 조건에서 연료 내 NO를 포함하는 경우 NO의 산화에 의한 초기 열방출로 인해 전체적인 초기 화학 반응의 가속화, 주요 라디칼 생성의 촉진으로 인해 H, O, HO₂, 그리고 OH의 생성 및 소모에 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단된다. 가압 조건에서 H₂O₂의 생성 과정에서 HO₂의 소모가 높아짐에 따라 주요 열방출로의 연쇄 반응의 감소로 인해 가압 조건에서의 착화 지연이 상압 대비 느려지는 결과를 보였다. 또한 이는 2단 착화 현상의 주요 원인으로 분석되었다.

가압 조건에서는 NO의 추가 산화에 의한 NO₂ 생성이 활성화되었으며, NO 분해에 의한 HNO, NH, 그리고 N₂O로 이어지는 연쇄 반응이 상압 대비 증가하는 결과를 보였다. 또한 착화 이후 급격한 온도 증

가로 인해 반응 과정에서 생성된 NO₂와 N₂O의 환원 반응이 활성화되어 NO와 N₂로 환원되는 결과를 보였다. 이는 가압 조건에서의 화학 반응을 증가와 이에 따른 열방출률 증가가 주된 원인으로 해석된다.

후 기

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “수요기반 열에너지 설비 설계 기술 개발(KITECH JA-19-0011)”의 지원으로 수행되었다.

References

1. M. Okawa, N. Kimura, T. Kiga, S. Takano, K. Arai, and M. Kato, “Trial Design for a CO₂ Recovery Power Plant by Burning Pulverized Coal in O₂/CO₂”, *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 38, 1997, pp. 123-127, doi: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(96\)00257-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00257-9).
2. K. Anderson and F. Johnson, “Process Evaluation of an 865 MW_e Lignite Fired O₂/CO₂ Power Plant”, *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 47, No. 18-19, 2006, pp. 3487-3498, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.10.017>.
3. E. Kakaras, A. Koumanakos, A. Doukelis, D. Giannakopoulos, and L. Vorrias, “Simulation of a Greenfield Oxyfuel Lignite-fired Power Plant”, *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 48, No. 11, 2007, pp. 2879-2887, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.07.017>.
4. S. Rezvani, Y. Huang, D. McIlveen-Wright, N. Hewitt, and Y. Wang, “Comparative Assessment of Sub-critical versus Advanced Super-critical Oxyfuel Fired PF Boilers with CO₂ Sequestration Facilities”, *Fuel*, Vol. 86, No. 14, 2007, pp. 2134-2143, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.01.027>.
5. P. A. Bouillon, S. Hennes, and C. Mahieux, “ECO2: Post-combustion or Oxyfuel-A Comparison Between Coal Power Plants with Integrated CO₂ Capture”, *Energy Procedia*, Vol. 1, No. 1, 2009, pp. 4015-4022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.207>.
6. K. Lee, S. Kim, S. Choi, and T. Kim, “Performance Evaluation of an Oxy-coal-fired Power Plant”, *J. Therm. Sci. Tech.*, Vol. 4, No. 3, 2009, pp. 400-407, doi: <https://doi.org/10.1299/jtst.4.400>.
7. J. Hong, G. Chaudhry, J. G. Brisson, R. Field, M. Gazzino, and A. F. Ghoniem, “Analysis of Oxy-fuel Combustion Power Cycle Utilizing a Pressurized Coal Combustor”, *Energy*, Vol. 34, No. 9, 2009, pp. 1332-1340, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.05.015>.
8. R. Soundararajan and T. Gundersen, “Coal based Power Plants Using Oxy-combustion for CO₂ Capture: Pressurized Coal Combustion to Reduce Capture Penalty”, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 61, No. 1, 2013, pp. 115-122, doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.04.010>.
9. H. Zebian, M. Gazzino, and A. Mitos, “Multi-Variable Optimization of Pressurized Oxy-coal Combustion”, *Energy*, Vol. 38, No. 1, 2012, pp. 37-57, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.12.043>.
10. G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr, V. V. Lissianski, and Z. Qin, “WHAT’S NEW IN GRI-Mech 3.0”. Retrieved from <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html#whatisnew>.
11. Z. Chen, P. Zhang, Y. Yang, M. J. Brear, X. He, and Z. Wang, “Impact of Nitric Oxide (NO) on n-heptane Autoignition in a Rapid Compression Machine”, *Combust. Flame*, Vol. 186, 2017, pp. 94-104, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.036>.
12. H. Ajrouche, O. Nilaphai, C. Hespel, and F. Foucher, “Impact of Nitric Oxide on n-heptane and n-dodecane Autoignition in a New High-pressure and High-temperature Chamber”, *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 37, No. 3, 2019, pp. 3319-3326, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.102>.
13. Z. Serinyel, L. Le Moynes, and P. Guibert, “Homogeneous Charge Compression Ignition as an Alternative Combustion Mode for the Future of Internal Combustion Engines”, *Int. J. Vehicle Design*, Vol. 44, No. 1-2, 2007, pp. 22-40, doi: <https://doi.org/10.1504/IJVD.2007.013217>.
14. X. Fu and S. K. Aggarwal, “Two-stage ignition and NTC phenomenon in diesel engines”, *Fuel*, Vol. 144, 2015, pp. 188-196, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.059>.
15. S. Ajari, F. Normann, K. Andersson, and F. Johnsson, “Reduced Mechanism for Nitrogen and Sulfur Chemistry in Pressurized Flue Gas Systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 55, No. 19, 2016, pp. 5514-5525, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04670>.
16. S. Ajari, F. Normann, and K. Andersson, “Evaluation of Operating and Design Parameters of Pressurized Flue Gas Systems with Integrated Removal of NO_x and SO_x”, *Energy Fuels*, Vol. 33, No. 4, 2019, pp. 3339-3348, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03973>.