

Chemkin 기반의 1차원 대향류 확산 화염 모델을 활용한 재순환율 및 수소 함량에 따른 메탄-수소 무화염 연소 특성 해석 연구

유지호^{1,2}, 박진제², 이용운², 홍종섭¹, 이영재^{2,*}

¹연세대학교

서울특별시 서대문구 연세로 50

²한국생산기술연구원

충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(2022년 5월 31일 접수; 2022년 6월 30일 수정본 접수; 2022년 7월 8일 채택)

Numerical Study of Methane-hydrogen Flameless Combustion with Variation of Recirculation Rate and Hydrogen Content using 1D Opposed-flow Diffusion Flame Model of Chemkin

Jiho Yu^{1,2}, Jinje Park², Jongsup Hong¹, Yongwoon Lee², Youngjae Lee^{2,*}

¹Yonsei University

50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul

²Korea Institute of Industrial Technology

89, Yangdaegiro-gil, Ipiang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do

(Received for review May 31, 2022; Revision received June 30, 2022; Accepted July 8, 2022)

요 약

세계는 탄소 중립 사회로의 전환을 추진하고 있으며, 탄화수소계 연료를 수소로 대체함으로써 탄소 중립에 대한 기여를 기대할 수 있다. 하지만 수소 연소에 따른 질소산화물을 제어하기 위한 기술이 필요하며, 무화염 연소 기술이 하나의 대안이 될 수 있다. 본 연구는 수소 함량 및 배가스 재순환율에 따른 메탄-수소 연료의 연소 및 반응 특성을 분석하기 위해 Chemkin 기반의 1차원 대향류 확산화염 모델을 이용하여 해석을 수행하였다. 메탄 연소시 재순환율이 2에서 3으로 증가할 때 열방출의 홀열 구간이 없고 최대 열방출률 영역이 하나로 병합되는 무화염 연소가 달성되었다. 재순환율 3의 수소 전소 시 열방출 측면에서 무화염 연소가 달성되었으나, 화염 구조의 측면에서는 무화염 연소 달성 여부의 판단이 어렵다. 하지만 NO 생성량은 메탄 무화염 연소와 비교하여 유사한 수준으로 예측되었기에 수소 무화염 연소를 규정하기 위해서는 화염 구조, 열방출, NOx 생성에 대한 복합적인 고려가 필요하다.

주제어 : 메탄-수소 무화염 연소, 대향류, 재순환율, 수소 함량, 질소산화물

Abstract : The world is striving to transition to a carbon-neutral society. It is expected that using hydrogen instead of hydrocarbon fuel will contribute to this carbon neutrality. However, there is a need for combustion technology that controls the increased NOx emissions caused by hydrogen co-firing. Flameless combustion is one of the alternative technologies that resolves this problem. In this study, a numerical analysis was performed using the 1D opposed-flow diffusion flame model of Chemkin to analyze the characteristics of flameless combustion and the chemical reaction of methane-hydrogen fuel according to its hydrogen content and flue gas recirculation rate. In methane combustion, as the recirculation rate (K_v) increased, the temperature and heat release rate decreased due to an increase in inert gases. Also, increasing K_v from 2 to 3 achieved flameless combustion in which there was no endothermic region of heat release and the region of maximum heat release rate merged into one. In H_2 100% at K_v 3, flameless combustion was achieved in terms of heat release, but it was difficult to determine whether flameless combustion was achieved in terms of flame structure. However, since the NOx formation of hydrogen flameless combustion was

* 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.2022.28.3.238 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.

predicted to be similar to that of methane flameless combustion, complex considerations of flame structure, heat release, and NO_x formation are needed to define hydrogen flameless combustion.

Keywords : Methane-hydrogen flameless combustion, Opposed-flow, Recirculation rate, Hydrogen content, NO_x

1. 서론

지구 온난화로 인한 대규모 이상 기후 현상이 대두되면서 국제 사회는 온실가스 배출량을 줄이기 위해 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)에서 2050년 탄소 중립 사회로의 전환을 제시하였고, 이에 따라 한국도 지속 가능하고 탄소 중립적인 사회 기반을 구축하고자 노력 중이다[1].

온실가스의 주요 원인인 이산화탄소는 탄화수소계 연료의 연소 생성물이기 때문에 탄화수소계 연료를 수소로 전환함으로써 온실가스의 저감을 기대할 수 있다[2]. 하지만 수소 연료로의 전환 과정에서 발생할 수 있는 대기환경 오염물질에 대한 고려가 필요하다. 수소는 무탄소계 연료로 이산화탄소를 배출하지 않지만, 탄화수소계 연료에 비해 발열량과 단위화염온도가 높아 추가적인 질소산화물 배출 가능성이 높다[3]. 무화염 연소 혹은 MILD (Moderate or Intense Low oxygen Dilution) 연소는 질소산화물 문제를 완화할 방법 중 하나의 대안이 될 수 있다.

일반적인 연소와 달리 무화염 연소는 가시적인 불꽃이 발생하지 않아서 비교적 균일한 온도 분포를 갖고, 최고 화염 온도가 낮다. 이에 따라 질소산화물을 생성하는 가장 큰 요인인 열적 질소산화물(Thermal NO_x)의 배출이 감소한다[4-5]. 선행 연구에서는 메탄 또는 천연가스와 수소 혼합 연료의 무화염 연소를 통해 수소 혼합물에 따른 질소산화물에 대한 연구를 수행하였으며, 수소 혼합률과 관계없이 매우 낮은 질소산화물이 배출된다는 결과를 도출하였다[6-7]. 무화염 연소는 연료 및 산화제를 배가스 재순환을 통해 희석하여 달성할 수 있으므로[8], 본 논문에서는 배가스 재순환을 통해 무화염 연소를 달성하고자 했다.

선행 연구와 같이 수소 연료 기반의 일반 연소 혹은 무화염 연소의 특성을 분석하기 위한 다양한 연구가 수행되고 있다. 다만, 많은 연구가 실험적 접근을 통해 수행되거나[8-9] 수치해석적 연구의 경우 낮은 수소 혼합률에 대하여 수행되고 있다[10-13]. 또한 수소 연료 기반의 무화염 연소 시의 오염 물질 배출 특성, 화염 온도 및 형상 등에 관한 연구 위주로 수행되고 있으며[14-15], 수소 혼합 연료의 무화염 연소임을 판단하는 기준이 명확하지 않아, 수소 연료에 대한 무화염 연소의 수치해석적 연구가 필요하다고 판단된다. 본 연구는 메탄-수소 혼합 연료의 무화염 연소 및 화학적 반응 특성을 분석하기 위해 1차원 비예혼합 연소 모델을 활용하여 수치해석을 수행하였다.

2. 수치해석 방법

2.1. 수치해석 방법

본 연구에서 적용된 대상 연소 모델은 Figure 1과 같은 구조를 가지는 대향류 확산 화염 모델이 사용되었다. 서로 마주 보

는 두 노즐에서는 각각 연료와 산화제가 분사된다. 본 연구에서는 선행적으로 수행된 무화염 연소 시스템의 버너 형상[16]을 기준으로 반응물의 경계 조건을 단순화하기 위해 배가스 재순환 고려 시 연료에 대한 재순환가스의 영향을 무시하고 산화제와의 혼합만을 가정하였다.

이와 같은 비예혼합 화염의 수치해석적 접근을 위해 CHEMKIN OPPDIF[17]를 사용하였으며, 메탄-수소 혼합 연료의 모사를 위한 상세 화학 반응 메커니즘으로는 화염 연소 및 무화염 연소 특성을 모사하기 위해 선행 연구를 통해서 검증[6, 18-20]된 GRI-Mech 2.11[21]을 적용하였으며, 이 메커니즘은 49개의 화학 종과 277개의 화학반응으로 구성되어 있다.

2.2. 수치해석 조건

본 연구의 목적은 수소 혼합률 및 배가스 재순환율에 따른 무화염 연소에서의 화염 구조, 열방출, 그리고 질소산화물 배출 특성을 분석하는 데 있다. 이를 위해 Table 1과 같이 해석 조건을 선정하였다.

Table 1의 모든 조건에서 연료 유속(v_f)은 25 cm s^{-1} 로 고정하였으며, 산화제 유속(v_o)은 식 (1)에 따라 화염 신장률(Strain rate, a)이 100 s^{-1} 을 만족하도록 조건별로 변경되었다.

$$a = \frac{2(-v_o)}{L} \left[1 + \frac{v_f}{v_o} \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_o}} \right] \quad (1)$$

위 식에서 아래첨자 f 와 o 는 각각 연료와 산화제를 의미하며, v 는 노즐 입구에서의 유속, ρ 는 가스 밀도, L 은 두 노즐 사이의 간격을 뜻한다. 두 노즐 사이의 간격은 모든 조건에서 2 cm 로 고정하였다. 메탄-수소 혼합에 따른 연소 특성 분석을 위해 연료 내 수소 혼합률은 부피를 기준으로 $0 \sim 100\%$ 로 선정하였고, 배가스 재순환율(K_v)[22]은 식 (2)와 같이 정의되었다.

$$K_v = \frac{\dot{m}_r}{\dot{m}_f + \dot{m}_o} \quad (2)$$

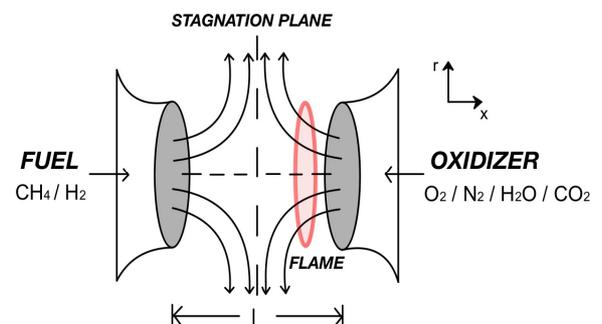
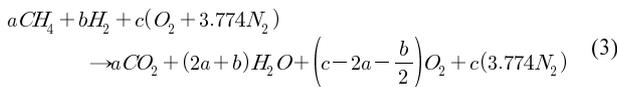


Figure 1. Schematic of the opposed flow flame.

Table 1. Simulated conditions for 1D opposed-flow diffusion flame model.

Case	Fuel (Vol.%)		K _v	Stoichiometric mixture fraction	Inlet temperature (K)	
	CH ₄	H ₂			Fuel	Oxidant
C1(Ref)	100	0	0	0.055	300	1250
C2	80	20	0	0.053		
C3	60	40	0	0.051		
C4	40	60	0	0.048		
C5	20	80	0	0.042		
C6	0	100	0	0.028		
C7	100	0	1	0.027		
C8	100	0	2	0.018		
C9	100	0	3	0.014		
C10	100	0	4	0.011		
C11	80	20	3	0.013		
C12	60	40	3	0.013		
C13	40	60	3	0.012		
C14	20	80	3	0.010		
C15	0	100	3	0.007		
C16	80	20	5	0.009		
C17	80	20	6	0.008		
C18	60	40	10	0.005		
C19	60	40	20	0.002		
C20	60	40	30	0.002		

위 식에서 \dot{m}_r , \dot{m}_f , 그리고 \dot{m}_o 는 각각 재순환가스, 초기 연료, 초기 산화제의 질량 유량이다. 재순환가스의 조성은 당량비와 식 (3)의 화학적 평형에 의해 도출된 몰수를 바탕으로 식 3-2를 통해 도출된 연소 후 생성물인 N₂, O₂, H₂O, 그리고 CO₂를 고려하였다. 본 연구에서 당량비(Φ)는 모두 0.9로 고정하였다.



$$Reactant (R) : aCH_4 + bH_2 + c(O_2 + 3.774N_2) \quad (3-1)$$

$$Product (P) : \alpha CO_2 + (2a + b)H_2O + \left(c - 2a - \frac{b}{2}\right)O_2 + c(3.774N_2) \quad (3-2)$$

$$R + K_v P \rightarrow (1 + K_v) P \quad (3-3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 일반 연소 조건에서의 화염 구조 및 열방출 특성

메탄 연료를 기준으로 일반 연소 조건에서의 비예혼 화염 특성 분석 연구는 실험적, 수치해석적 방법을 통해 다양한 조건에서 선행적으로 수행되었다[23-28]. 본 연구에서도 수소 혼합 및

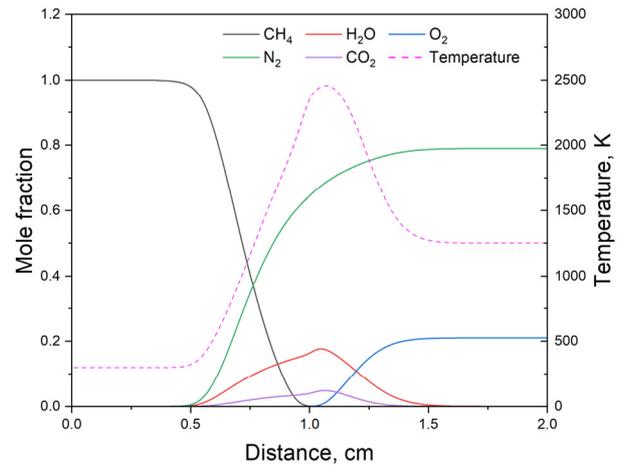


Figure 2. Mole fraction of major species and temperature for C1.

배가스 재순환에 따른 무화염 연소 특성을 분석하고 비교하기 위해 Table 1에서 제시한 바와 같이 선행 연구에 의해서 검증 및 비교된 일반 연소 조건에서의 메탄 전소를 기준 조건으로 선정하였으며, 공간에서의 온도 및 주요 화학종의 몰분율 분포에 대한 해석 결과와 혼합분율에 대한 온도 및 열방출률을 Figure 2와 3에 각각 나타내었다.

대향류 모델의 왼쪽 노즐에서는 연료가, 오른쪽 노즐에서는 산화제가 투입되기 때문에 Figure 2의 0 cm는 연료 측, 2 cm는 산화제 측을 뜻한다. 일반 연소 조건인 C1에서 산화제는 배가스

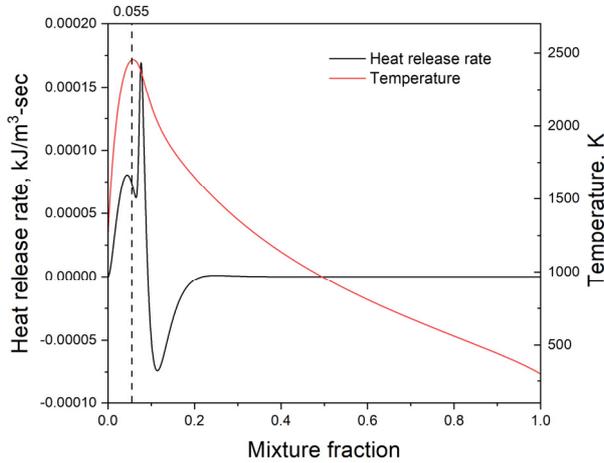


Figure 3. Heat release rate and temperature for C1.

재순환이 배제된 상태에서 공기 예열을 고려해 1250 K으로 설정하였으며 연료는 상온인 300 K으로 설정하였다. 상온, 상압 조건에서의 메탄의 단일화염온도는 약 2240 K이지만 공기 예열에 의한 현열 증가로 일반 조건에 비해 단일화염온도는 약 210 K가량 높게 나타났다. 따라서 Figure 3에 나타나 있듯이 혼합 분율이 0일 때 산화제 투입 온도인 1250 K에서 메탄의 이상 혼합분율인 0.055 부근까지 약 2450 K로 급격하게 증가하였다.

Figure 4는 일반 연소 조건에서 수소 혼합률에 따른 온도와 열방출률을 나타낸 결과이다. 상압 및 상온(1 atm, 300 K) 조건에서 산화제가 공기일 때 수소는 메탄보다 단일화염온도가 약 290 K 높기 때문에 수소 혼합률이 증가함에 따라 최고 화염 온도는 높아졌고, 수소가 첨가될수록 Table 1에 제시된 바와 같이 이상 혼합 분율(Stoichiometric mixture fraction)이 작아지므로 최고 화염 온도의 혼합분율이 왼쪽으로 이동하였다.

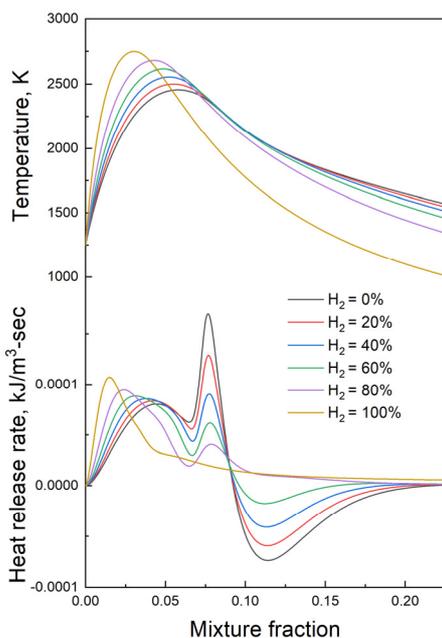


Figure 4. Temperature and heat release rate for H₂ fraction at K_v = 0.

Table 2. Major chemical reactions for methane-hydrogen flameless combustion.

No.	Reaction
R10	$O+CH_3 \rightleftharpoons H+CH_2O$
R35	$H+O_2+H_2O \rightleftharpoons HO_2+H_2O$
R38	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$
R43	$H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$
R52	$H+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$
R71	$H+C_2H_2(+M) \rightleftharpoons C_2H_3(+M)$
R74	$H+C_2H_4(+M) \rightleftharpoons C_2H_5(+M)$
R84	$OH+H_2 \rightleftharpoons H+H_2O$
R101	$OH+CH_2O \rightleftharpoons HCO+H_2O$
R127	$CH+H_2O \rightleftharpoons H+CH_2O$
R166	$HCO+H_2O \rightleftharpoons H+CO+H_2O$

열방출률 그래프에서는 이상 혼합분율 전후로 두 영역에 대한 최대 열방출률을 보였다. 수소 혼합률이 높아질수록 Table 1과 같이 이상 혼합분율이 감소하면서 연료 희박 영역(Fuel lean) 측의 최대 열방출률은 왼쪽으로 이동함과 동시에 증가했지만, 연료 농후 영역(Fuel rich) 측의 최대 열방출률은 위치의 변화는 거의 없이 감소하다가 수소 혼합률이 100%일 때 상쇄되었다. 연료 농후 영역 측에서의 최소 열방출률의 절댓값도 수소 혼합률이 높아질수록 감소하다가 수소 혼합률이 80% 이상의 조건에서는 흡열 영역이 나타나지 않았다. 참고로 본 연구에서 수행된 수소 혼합률 및 재순환율에 따른 무화염 연소 특성 분석에 대한 주요 화학 반응을 Table 2에 제시하였다.

Figure 5는 수소 혼합률이 0%, 60%, 80%, 그리고 100% 조건에서의 열방출률 및 열방출에 관여하는 주요 화학 반응을 분석한 결과이다. 수소 혼합률이 80%일 때 열방출률 그래프에서 흡열 구간이 상쇄되었는데, 이는 수소 혼합률이 0~60%일 때 흡열 구간의 주요 반응이었던 R71과 R74가 점차 감소하였고, R52가 흡열 반응에서 발열 반응으로 전환되었기 때문이다. R71과 R74는 탄소가 포함되어있는 반응으로, 연료 내 메탄 분율이 감소하면서 탄소가 줄어 반응성이 약화되거나 완전히 상쇄되었다. 그리고 R52가 흡열 반응에서 발열 반응으로 전환되는 것은 수소의 함량이 높아져 연료 농후 영역에서 H와 CH₃가 재결합하는 반응이 촉진되기 때문으로 판단된다. 재결합된 CH₄는 주 연소 반응이 형성되는 이상 혼합분율 근처에서 H₂O와 CO₂로 산화되었다. 혼합분율 0.075~0.1 사이에 존재하는 최대 열방출 영역의 주 화학 반응인 R127의 경우 R71과 R74와 마찬가지로 반응 내 탄소 성분을 포함하고 있어 수소 혼합률 100% 조건에서 R127에 의한 영향성이 무시되었기 때문에 최대 열방출률 구간은 하나의 영역으로 감소하였다.

3.2. 무화염 연소 조건에서의 메탄 화염 구조 및 열방출 특성

지금까지 일반 연소 조건에서 메탄을 기준으로 수소 혼합률 변화에 따른 온도 및 열방출 특성에 대해 분석하였다. 본 연구의 주목적은 수소 혼합률 변화에 따른 무화염 연소 특성을 파악

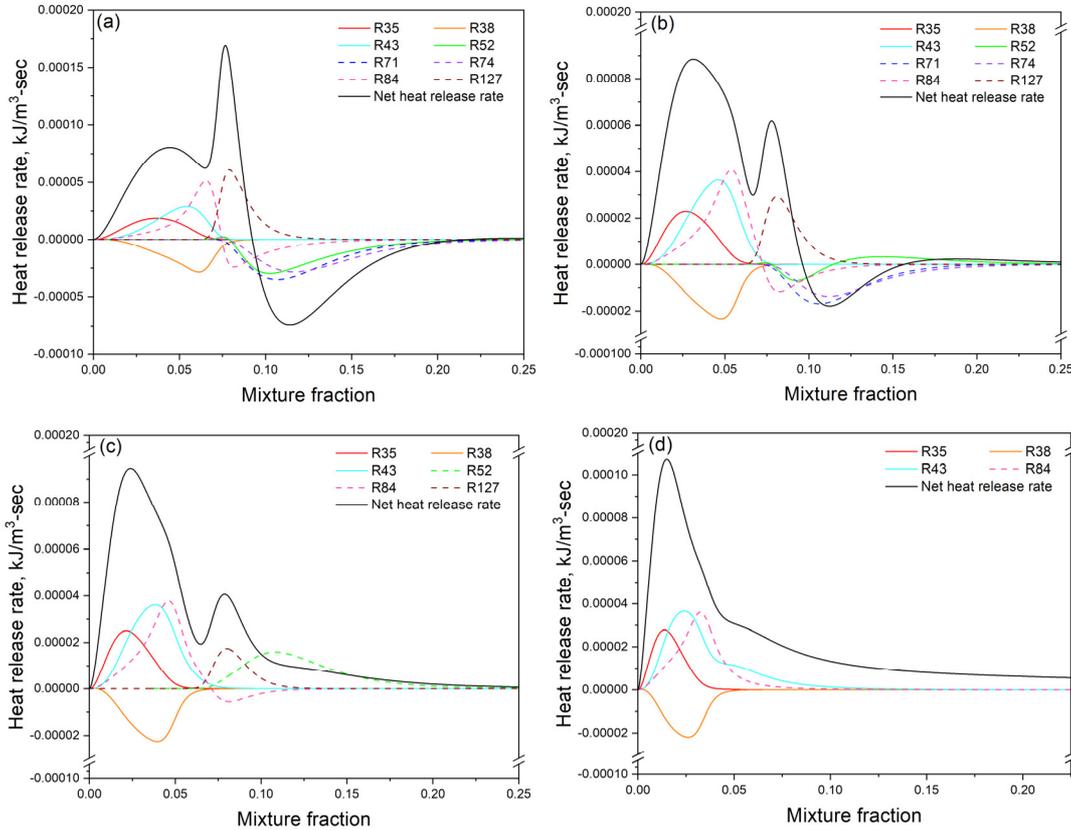


Figure 5. Heat release rate of major reactions for (a) C1, (b) C4, (c) C5 and (d) C6.

하는 것에 있으므로 이를 구현하기 위해 배가스 재순환율(K_v)을 고려한 연소 특성을 분석하였다. Figure 6는 CH_4 100% 조건에서의 K_v 변화에 따른 온도와 열방출률을 나타낸 결과이다. K_v 값이 증가할수록 식 (3-3)의 정의에 따라 반응물 내 배가스 비율이 높아져 이상 혼합분율이 Table 1과 같이 감소한다. 이에 따라 온도 및 열방출률의 최댓값을 갖는 혼합분율은 낮아졌다. 그뿐만 아니라 배가스 비율 증가에 따른 inert gas의 증가로 인해 온도 및 열방출률의 절대적인 최댓값도 낮아졌다. 이와 같은 결과를 통해 K_v 의 증가는 혼합 공간에서의 온도 및 열방출률의 편차를 감소시키는 효과가 있다는 것을 확인할 수 있다.

선행 연구[29]의 보고에 따르면 MILD 혹은 무화염 연소는 열방출률 중 열분해 영역인 흡열 구간이 상쇄되고, 최대 열방출률 영역이 하나의 구간으로 병합되는 두 가지 특징을 만족해야 한다. Figure 6에서 연료가 메탄일 때 K_v 값이 2에서 3으로 증가하는 경우, 앞서 언급된 무화염 연소 특징을 모두 만족하므로 이를 근거로 해당 조건의 경우 무화염 연소가 형성되었다고 본 연구에서는 판단하였다.

Figure 7은 메탄 100% 조건에서 K_v 가 각각 1과 3일 때의 주요 화학종에 대한 열방출률을 분석한 결과이다. K_v 에 따라 열방출에 관여하는 화학 반응의 특성이 차이는 있으나, K_v 와 관계없이 공통으로 메탄 100% 조건에서 R35, R38, R52, 그리고 R84가 열방출률에 주로 관여하였다. Figure 5(a)와 Figure 7을 비교하였을 때, 이 중 R52 반응은 K_v 가 2 이상일 때부터 완전한 발열 반응으로 전환되었다. R84는 흡열 반응을 동반하지만 발열 구

간으로 이동하여 흡열 반응의 영향력이 감소하였으며, 이상 혼합분율 근처에서는 발열 구간에도 일부 관여하였다.

앞서 분석된 바와 같이 재순환율이 2에서 3으로 증가하면서 흡열 구간이 상쇄되었던 주요 원인은 흡열 구간의 주요 반응 중 하나인 R52, R71, 그리고 R74에 의한 것이다. R71은 재순환율이 증가함에 따라 발열 구간으로 이동하여 흡열에 의한 영향력이 상쇄되었으며, MILD 연소 조건에서는 열방출에 대한 기여도 자체가 낮아졌다. 또한, 일반 연소 조건에서 흡열 구간의 주요 반응 중 하나인 R74 역시 R71과 유사한 거동을 보였으며, 재순환율이 증가함에 따라 기여도가 감소하였다. 일반 연소 조건에서 주된 흡열 반응을 동반한 R52는 $K_v = 2$ 이상에서 완전한 발열 반응으로 전환되었다. 이와 같은 특성은 R52, R71, 그리고 R74 모두 third body reaction으로 재순환율이 높아짐에 따라 산화제 내 H_2O 및 CO_2 분율이 증가하여 화학 반응률에 영향을 미친 것으로 판단된다. 이외에도 R38과 R84가 흡열 반응임에도 불구하고, 발열 구간에서 속해 있어 영향력이 크지 못했다.

또한, 무화염 혹은 MILD 연소를 규정하는 또 다른 특징 중 하나인 단일 최대 열방출률의 경우, R35, R38, R52, R84 등 다양한 반응에 의해 복합적인 작용과 기여를 통해 나타났다. 참고로 R10과 R127은 연료 농후 영역에서 최대 열방출률에 기여하였다. Figure 5(a)에서 연료 농후 영역에서의 열방출 최댓값 혼합분율은 0.045와 0.075이며, 이상 혼합분율은 Table 1과 같이 0.055이다. 하지만 Figure 7(a)에서는 각각 0.023, 0.037과 0.027, 그리고 Figure 7(b)에서는 각각 0.019와

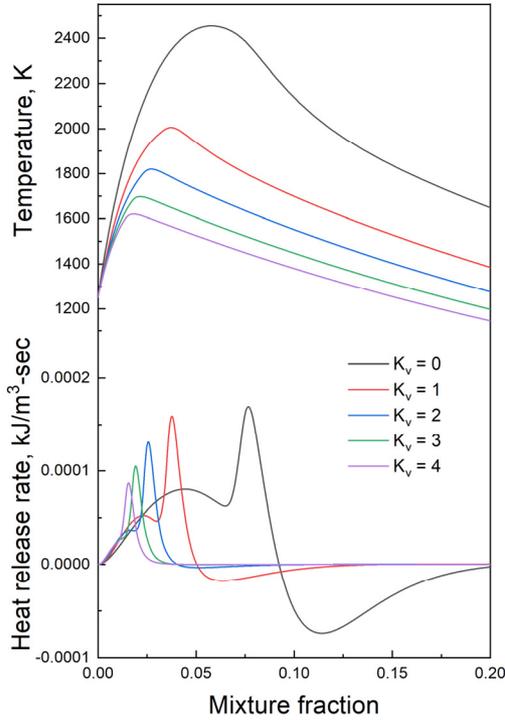


Figure 6. Temperature and heat release rate for K_v at CH_4 100%.

0.014로 재순환율이 증가함에 따라 두 혼합분율의 간격이 감소했다. 이를 근거로 재순환율이 증가함에 따라 연료 희박 영역에서의 열방출률 최댓값이 상쇄된 것이 아니라, 연료 농후 영역의 열방출률 최댓값을 가지는 혼합분율이 이상 혼합분율에 가까워지면서 최대 열방출률 영역이 하나의 구간으로 병합된 것으로 판단된다.

본 연구에서 특징적인 부분은 앞서 언급한 일반 연소 조건에서의 수소 혼합률 증가에 따른 열방출 특성 변화와 재순환율 (K_v) 변화에 따른 메탄 무화염 연소의 열방출 특성 변화가 유사한 경향을 보였다는 것이다. 수소 혼합률 및 재순환율 증가에 따른 흡열 구간의 상쇄 및 단일 최대 열방출률이 이에 해당하며, 이에 관여하는 화학 반응 역시 공통성을 가졌다. 하지만 수

소 혼합률 및 재순환율 증가 시 Figure 4와 Figure 6에서 화염 구조의 측면에서는 상호 상반된 경향을 보였다. 이를 통해 무화염 혹은 MILD 연소를 정의하는 데 화염 구조와 열방출률을 복합적으로 고려할 필요가 있음을 확인하였다.

3. 무화염 연소 조건에서의 수소 혼합률에 따른 화염 구조 및 열방출 특성

앞서 분석된 바와 같이 수소 혼합률 증가에 따른 열방출 특성은 무화염 구조를 설명하는 데 있어 화염 구조와 열방출에 대한 복합적인 고려가 필요하다. Figure 8은 수소 혼합률의 변화에 따른 무화염 연소 특성을 분석하기 위해 Figure 6에서 메탄의 무화염 연소 조건을 충족하는 $K_v = 3$ 을 기준으로 수소 혼합률 변화에 따른 온도와 열방출률의 예측 결과를 나타낸 것이다.

재순환을 고려한 경우에 수소 혼합률이 증가하면 단일화염온도가 높아지므로 최고 화염 온도가 180 K가량 상승하였으나, Figure 4에서의 최고 화염 온도 상승 폭인 295 K에 비해 낮았다. 화염 구조 형태는 수소 혼합률이 증가하면서 최고 화염 온도가 상승했고 주 반응 영역이 감소하였다. 이는 Figure 4와 같이 배가스 재순환율을 고려하지 않은 경우와 유사한 경향을 보였으나, 재순환된 배가스는 연소에 의해 방출되는 에너지를 흡수하여 화염 온도를 낮추므로 전체적인 온도는 감소하였다.

연료 희박 영역 쪽의 최댓값은 수소 혼합률이 높아질수록 증가하였다. 이와 대조적으로, 연료 농후 영역 쪽에는 수소 혼합률이 증가함에 따라 열방출률 최댓값이 감소하였으며, 수소 100% 조건에서 상쇄되었다. 이러한 경향은 Figure 4에서 K_v 를 고려하지 않은 조건에서의 열방출률과 유사했다. 하지만 K_v 가 3일 때는 Figure 4와 차별적으로 모든 수소 혼합률에 대해 연료 농후 영역에서의 흡열 구간이 없었으며 수소 100% 및 메탄 100% 조건에서는 단일 최대 열방출률만 존재하였다. Figure 6에서 제시된 바와 같이, 메탄 100% 연소 시에는 K_v 가 2와 3 사이에서 무화염 연소 조건을 충족하였기에 단일 최대 열방출률을 보였으나, 수소 100% 조건에서는 연료 농후 영역에서의 최

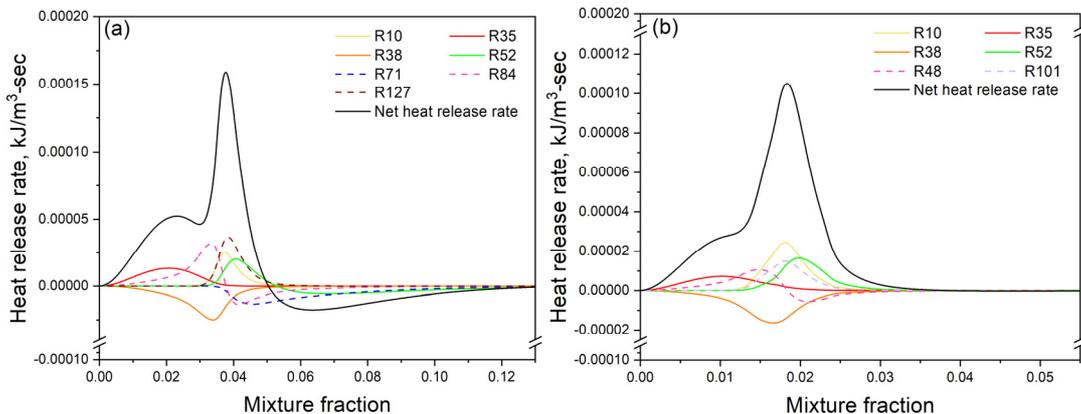


Figure 7. Heat release rate of major reactions for (a) C7 and (b) C9.

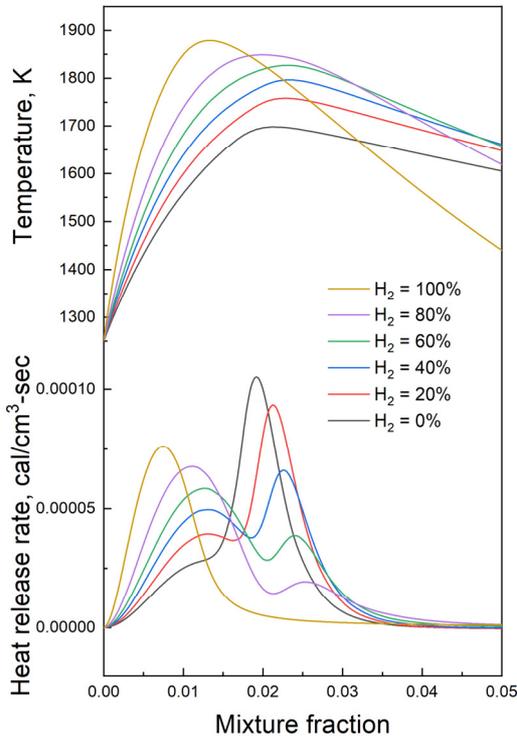


Figure 8. Temperature and heat release rate according to H₂ fraction at K_v = 3.

대 열방출률에 주로 영향을 미치는 탄소 연관 화학 반응의 기여도가 상쇄되어 단일 최대 열방출률이 나타났다.

앞서 제시한 무화염 연소 판단 기준의 두 가지 특성은 수소 100% 조건에서 모두 충족하였으며, Figure 4와 비교하여 화염 구조는 혼합분율 전 영역에서 낮게 예측되었다. 하지만 Figure 8에서 수소 혼합률이 증가함에 따라 단일 최대 열방출률이 이중 최대 열방출률로 바뀌는 특성을 보였다. 이러한 결과를 종합적으로 판단하였을 때, 수소 100%, K_v = 3인 조건에서 무화염 연소를 달성했음을 판단하기에는 무리가 있다.

Figure 9은 K_v가 3일 때 수소 혼합율이 각각 20%와 100%인 조건에서의 주요 화학 반응에 대한 열방출률을 나타낸 그래프

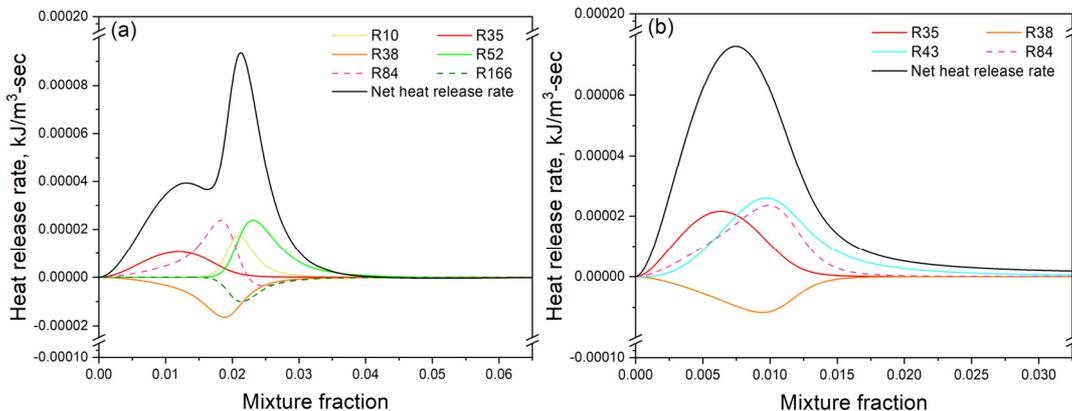


Figure 9. Heat release rate of major reactions for (a) C11 and (b) C15.

이다. K_v = 3, 수소 20% 혼합 시 메탄 100% 조건과 비교하여 R166 반응이 흡열 반응에 관여하였다. 앞서 분석된 Figure 7에서는 R166의 기여도가 높지 않았으나, 수소 혼합에 따른 반응 후 수분함량 증가로 인해 메탄 100% 조건에 비해 수분에 의한 HCO 분해 반응이 촉진된 것으로 판단되었다.

메탄 100%일 때 단일 최대 열방출률에서 수소 혼합률이 높아 질수록 이중 최대 열방출률, 그리고 수소 100%일 때 다시 단일 최대 열방출률 곡선으로 변경되었다. 이는 Figure 7과 같이 두 개의 최대 열방출률이 이상 혼합분율로 가까워져서 생긴 결과가 아닌, Figure 5와 같이 탄소가 포함되어있는 발열 반응이 약화되어 연료 농후 영역 측의 최댓값이 감소함과 동시에 이상 혼합분율 근방에서의 발열 반응 강화에 따라 연료 희박 영역 측의 열방출률 최댓값이 증가하였기 때문이다. 이는 K_v = 3, 메탄 100% 조건 대비하여 수소 혼합에 따라 R35와 R84의 열방출률이 증가하여 나타난 결과이다.

앞서 Figure 5과 7에서 분석된 바와 같이 메탄-수소의 혼합 및 배가스 재순환 조건에서 흡열 영역에서의 핵심 반응은 R71과 R74였다. 하지만 Figure 9에서는 수소 혼합률이 증가하면서 반응물 내 탄소 함량 및 배가스 재순환에 의한 흡열 반응 기여도 감소로 인해 R71과 R74 모두 주 열방출률에 대한 핵심 반응에 포함되지 않았다. 이는 재순환에 의한 수분 함량 증가 및 수소 혼합률이 복합적으로 작용하여 최종적으로 도출된 예측 결과이므로 수소 혼합률 및 재순환율에 대한 반응 기여도를 판단하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

수소 100% 조건에서는 Figure 5(d)와 비교하여 K_v에 의해 이상 혼합분율의 차이 및 정량적인 열방출률에서는 차이가 있었으나, 주요 반응 및 전체 열방출률의 경향에서는 큰 차이가 없었다. 이는 탄소가 포함되어있는 연료 조건에서 K_v가 화학 반응에 영향을 미쳤던 결과와 대조적이다. 이와 같은 결과는 수소 100% 조건에서 배가스 재순환은 화염 구조 및 열방출률에는 영향을 미칠 수 있으나 주요 화학 반응의 경향에 영향을 미치지 어렵거나 높은 재순환율을 요구한다는 것을 의미한다.

수소 혼합 시 앞서 제시된 두 가지 무화염 연소 특성을 만족할 수 있는 재순환율을 도출하고자 수소 혼합률 20%와 40%를

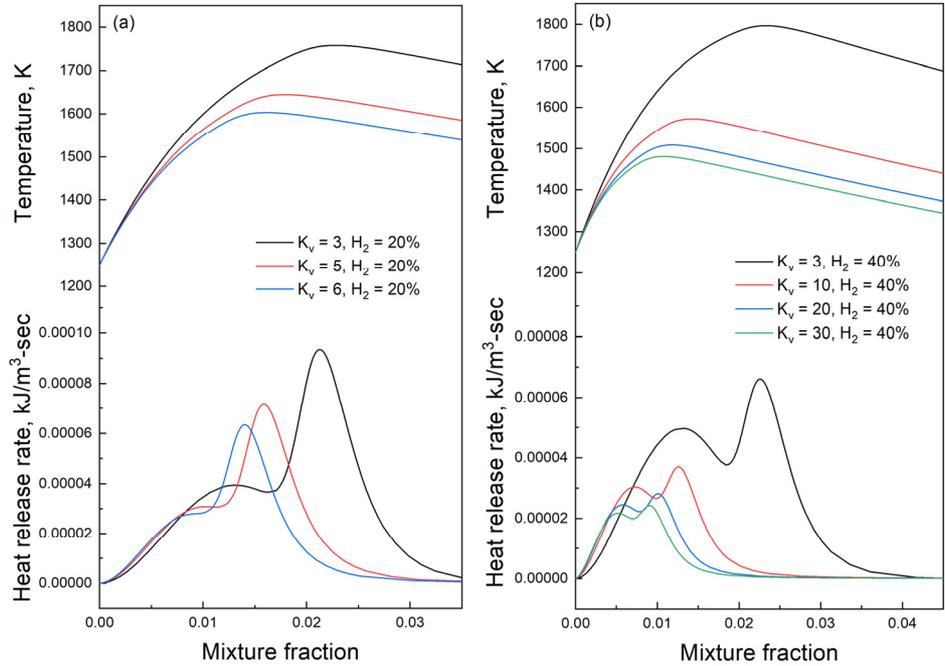


Figure 10. Heat release rate according to K_v for (a) C11, C16, C17 and (b) C12, C18, C19, C20.

기준으로 K_v 증가에 따른 열방출률을 Figure 10에 나타내었다. 이론적으로, 수소 혼합률이 20% 조건에서는 K_v 가 높아질수록 연료 희박 영역의 열방출률 최댓값이 점차 완만해졌고 두 최댓값 사이의 간격이 감소하였다. 그리고 K_v 가 6 이상 증가하면서 무화염 연소 특성을 만족하였다. 또한, $K_v = 5, 6$ 에서 메탄 100% 연소 시 무화염 연소가 발생했던 $K_v = 3$ 조건에서의 최고 화염 온도인 약 1700 K보다 낮은 최고 화염 온도가 나타난 것으로 보아, 온도 측면에서도 무화염 연소의 조건을 만족하였다. 반면, 수소가 40%인 조건에서는 K_v 를 증가시킬수록 연료 희박 영역의 열방출률 최댓값은 완만해지고 두 최댓값 사이의 간격이 감소하였지만 하나의 단일 최대 열방출률로 합쳐지지 않았기 때문에 K_v 를 30까지 증가시켰음에도 불구하고 이론적인 무화염 연소 특성을 만족하지 못하였다. 하지만, 수소 20%의 경우와 마찬가지로 K_v 가 높아지면서 최고 화염 온도가 1700 K 이하로 나타나 온도 측면에서는 무화염 연소 조건을 달성하였다. 이를 통해 수소 혼합 연료의 무화염 연소 판단 기준에 대한 연구가 필요함을 확인하였다.

4. 해석 조건에 따른 질소산화물 생성 특성

무화염 연소에서의 특징 중 하나는 최고 화염 온도 감소 및 온도 균일화에 따른 국부적인 고온 영역의 감소에 의한 열적 질소산화물 생성 억제이다. Figure 11은 배가스 재순환을 무시한 조건에서 수소 혼합률에 따른 질소산화물 배출량을 나타낸 결과이다. 기체 연소를 통해 발생하는 질소산화물 중 가장 큰 비중을 차지하는 열적 질소산화물은 공기 내 포함된 질소가 고온의 연소 환경에서 산화됨에 따라 형성된다. 따라서 열적 질소산화물의 생성과 화염 온도는 선형적인 관계를 보인다[3]. 수소

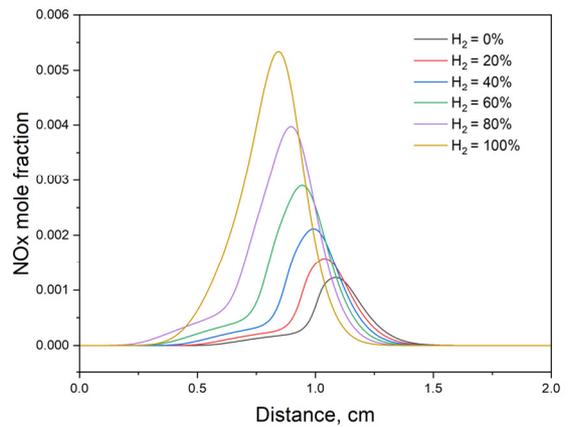


Figure 11. NOx mole fraction for H₂ fraction at $K_v = 0$.

가 메탄보다 단일화염온도가 높기 때문에 연료 내 수소 혼합률이 높아질수록 화염 온도가 상승하여 질소산화물 배출량이 증가하는 추세를 보였다. 이외에도 수소 혼합률이 증가하면 Zeldovich 반응에 의한 열적 질소산화물 이외에도 반응물 내 수소계 라디칼의 증가로 인해 수소 라디칼이 포함되어있는 화학 반응물이 높아지기 때문에 추가적인 질소산화물 생성에 기여할 수 있다[31]. Figure 11에서 수소가 메탄보다 반응성이 강하기 때문에[32-33] 수소 연소 시 공간상에서 화염이 상대적으로 연료 쪽에 형성이 되면서 화염 주위의 온도가 높아지므로, 수소 혼합률이 높아질수록 질소산화물이 공간상에서 연료가 분사되는 좌측에 형성되었다.

Figure 12는 메탄 100% 조건에서의 K_v 에 따른 질소산화물 배출량의 물분율을 나타낸 그래프이다. $K_v = 0$ 인 조건과 비교하여 K_v 가 증가함에 따라 공간에서의 질소산화물 생성량이 많이 감소

하였다. 특히 K_v 가 2 이상인 경우 질소산화물 생성량은 K_v 가 0인 경우와 비교하여 99% 이상의 감소율을 보였다. 이는 재순환된 배가스로 인한 화염 온도 감소에 의한 결과로, 화염 온도가 일정 수준 이하인 경우 배가스 재순환율과 관계없이 질소산화물 배출량이 매우 낮은 수준을 보인다는 보고가 있다[30]. 또한, 앞서 Figure 6에서 화염 구조와 열방출률을 통해 앞서 분석된 바와 같이 메탄 100%일 때 K_v 가 2 ~ 3인 경우 무화염 연소 조건을 만족하였으며, 질소산화물 배출량 역시 매우 낮은 수준으로 나왔기 때문에 이러한 판단은 합리적이었음을 도출할 수 있다.

Figure 13은 K_v 를 3으로 유지하였을 때, 수소 혼합률에 따른 질소산화물 배출량을 나타낸 결과이다. Figure 8에서 수소 100%를 기준으로 K_v 가 3일 때의 최고 화염 온도는 약 1880 K이며, K_v 가 0일 때와 비교하여 최고 화염 온도는 약 900 K 감소하였다. 앞서 Figure 12에서 분석된 바와 같이 낮은 화염 온도에 의해 질소산화물 생성량이 감소하였으며, Figure 11과 비교하여 K_v 가 3인 조건에서의 수소 혼합률에 따른 질소산화물 생성량은 매우 낮은 수준으로 나타났으며, 그 수준은 10 ppm 이하이다.

Figure 13에서 수소 혼합률에 따른 질소산화물 생성량을 기준으로 판단하였을 때, 모든 수소 혼합률에서 Figure 11 대비 현저히 낮은 질소산화물 생성량이 도출되었기에 K_v 가 3인 경우 모든 수소 혼합률에서 무화염 연소 특성을 잘 모사하고 있음을

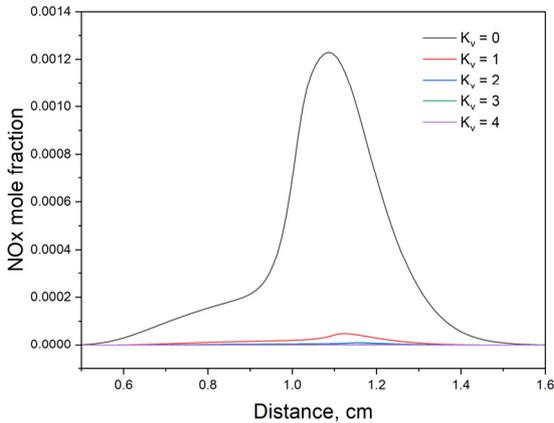


Figure 12. NOx mole fraction for K_v at CH₄ 100%.

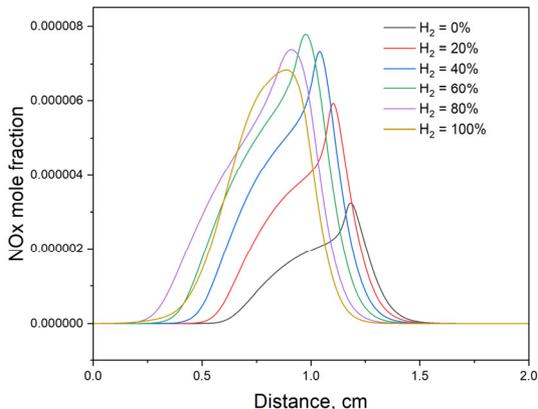


Figure 13. NOx mole fraction for H₂ fraction at $K_v = 3$.

알 수 있다. 하지만 Figure 8에서 분석된 바와 같이 화염 구조의 측면에서는 메탄 무화염 연소와 다른 경향을 보였고, 열방출률의 측면에서는 흡열 구간이 존재하지 않고 단일 최대 열방출이 나타나는 이유가 메탄 무화염 연소의 경우와 상이하므로 해당 연구 결과만을 가지고 수소 혼합률에 따른 무화염 연소 모사 여부를 판단하는 데는 어려움이 있다. 향후 수소 혼합률에 따른 무화염 연소 특성을 규정하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 1차원 비예혼합 대항류 확산 화염 모델을 이용하여 메탄-수소 연료의 무화염 연소 및 화학적 반응 특성을 해석하였다. 배가스 재순환율(K_v) 1 ~ 4, 수소 혼합률 0 ~ 100%를 고려하여 온도, 열방출, 그리고 질소산화물 배출에 관한 해석을 실시하였으며, 이에 대한 결론은 다음과 같다.

배가스 재순환을 고려하지 않은 일반적인 연소에서 수소 혼합률이 증가함에 따라 탄소 성분을 포함하지 않는 반응들이 주를 이루는 연료 희박 영역의 열방출률 최댓값은 증가하였다. 탄소 성분을 포함하는 반응들이 지배적인 연료 농후 영역의 열방출률 최댓값은 점차 감소하여 수소 100%일 때 단일 최대 열방출률이 나타났다. 또한, 수소 함량이 높아짐에 따라 R71과 R74 반응의 흡열이 감소하고 R52 반응은 발열 반응으로 전환되면서 수소 80%일 때 흡열 구간이 상쇄되었다.

메탄 100% 조건에서 K_v 가 증가할수록 inert gas의 증가로 인해 온도 및 열방출률이 감소하여 편차가 감소하였고, K_v 가 2에서 3으로 증가할 때 무화염 연소 조건을 달성하였다. CO₂, H₂O의 증가에 따른 Third body reaction에 의해 R52, 71, 74 반응의 흡열 구간이 소멸하여 단일 최대 열방출률이 나타났다. 반면, 수소 100%일 때 일반적인 연소의 흡열 영역이 없고 단일 열방출률이 나타나는 열방출 특성은 메탄 무화염 연소의 열방출 특성과 비슷하지만, 화염 구조 측면에서는 다른 경향을 보였다.

메탄의 무화염 연소 조건을 충족하는 $K_v = 3$ 에서는 수소 혼합률과 관계없이 흡열 구간이 존재하지 않았으나, 수소 100% 조건을 제외한 메탄-수소 혼합 조건에서 이중 최대 열방출률의 특성을 보이므로 무화염 연소 특성을 충족하지 못했다. 수소 100%에서 단일 최대 열방출률을 보였음에도 불구하고, $K_v = 0$ 인 조건과 정량적인 열방출률에 대해서는 차이가 있으나, 동일한 반응 과정에 의해 단일 최대 열방출률을 보였다고 분석된다.

NO는 메탄 100% 조건에서 $K_v = 2$ 이상의 경우, $K_v = 0$ 과 비교하여 99% 이상의 감소율을 보였으며, 이는 무화염 연소에 의한 결과로 볼 수 있다. $K_v = 0$ 일 때 수소 혼합률이 증가할수록 온도와 수소 라디칼의 증가로 인해 질소산화물 배출이 증가하였지만, $K_v = 3$ 일 때는 수소 혼합률과 관계없이 10 ppm 이하로 예측되어 무화염 연소 특성이 나타났다. 하지만 열방출 및 화염 구조의 특성에서는 무화염 연소의 특성을 모사하지 못했기 때문에 NO 배출 특성만으로 무화염 연소 여부를 판단하는 것은 무리가 있다.

감사

본 연구는 2022년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 2022202090003A).

References

1. <https://unfccc.int/documents/267683> (accessed Apr. 2022).
2. <https://cms.law/en/deu/insight/hydrogen/hydrogen-in-the-energy-market> (accessed Apr. 2022).
3. Joo, S., Yoon, J., Kim, J., Lee, M., and Yoon, Y., "NO_x emissions characteristics of the partially premixed combustion of H₂/CO/CH₄ syngas using artificial neural networks," *Appl. Therm. Eng.*, **80**, 436-444 (2015).
4. Huang, X., Tummers, M. J., and Roekaerts, D. J. E. M., "Experimental and numerical study of MILD combustion in a lab-scale furnace," *Energy Procedia*, **120**, 395-402 (2017).
5. Abuelnuor, A. A. A., Wahid, M. A., Mohammed, H. A., and Saat, A., "Flameless combustion role in the mitigation of NO_x emission: a review," *Int. J. Energy Res.*, **38**(7), 827-846 (2014).
6. Li, P., Wang, F., Mi, J., Dally, B. B., Mei, Z., Zhang, J., and Parente, A., "Mechanisms of NO formation in MILD combustion of CH₄/H₂ fuel blends," *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**(33), 19187-19203 (2014).
7. Ayoub, M., Rottier, C., Carpentier, S., Villermaux, C., Boukhalfa, A. M., and Honoré, D., "An experimental study of mild flameless combustion of methane/hydrogen mixtures," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**(8), 6912-6921 (2012).
8. Li, P., Mi, J., Dally, B. B., Wang, F., Wang, L., Liu, Z., Chen, S., and Zheng, C., "Progress and recent trend in MILD combustion," *Sci. China Technol. Sci.*, **54**, 255-269 (2011).
9. Tu, Y., Liu, H., and Yang, W., "Flame characteristics of CH₄/H₂ on a jet-in-hot-coflow burner diluted by N₂, CO₂, and H₂O," *Energy Fuels*, **31**(3) 3270-3280 (2017).
10. Ziani, L., Chaker, A., Chetehouna, K., Malek, A., and Mahmah, B., "Numerical simulations of non-premixed turbulent combustion of CH₄-H₂ mixtures using the PDF approach," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**(20), 8597-8603 (2013).
11. Mardani, A., and Fazlollahi Ghomshi, A., "Numerical study of oxy-fuel MILD (moderate or intense low-oxygen dilution combustion) combustion for CH₄-H₂ fuel," *Energy*, **99**, 136-151 (2016).
12. Mardani, A., Tabejamaat, S., and Hassanpour, S., "Numerical study of CO and CO₂ formation in CH₄/H₂ blended flame under MILD condition," *Combust. Flame*, **160**(9), 1636-1649 (2013).
13. Afarin, Y., and Tabejamaat, S., "Effect of hydrogen on H₂/CH₄ flame structure of mild combustion using the LES method," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**(8), 3447-3458 (2013).
14. Cellek, M. S., "Flameless combustion investigation of CH₄/H₂ in the laboratory-scaled furnace," *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**(60), 35208-35222 (2020).
15. Mardani, A., and Mahalegi, H. K. M., "Hydrogen enrichment of methane and syngas for MILD combustion," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(18), 9423-9437 (2019).
16. Park, J., Kim, D. and Lee, Y., "Experimental study on flameless combustion and NO emission with hydrogen-containing fuels," *Int. J. Energy Res.*, **46**(3), 2512-2528 (2022).
17. 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," *Symp. (Int.) on Combust.*, **22**(1), 1479-1494 (1989).
18. Mardani, A., and Tabejamaat, S., "Effect of hydrogen on hydrogen-methane turbulent non-premixed flame under MILD condition," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(20), 11324-11331 (2010).
19. Boussetla, S., Mameri, A., and Hadeif, A., "NO emission from non-premixed MILD combustion of biogas-syngas mixtures in opposed jet configuration," *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**(75), 37641-37655 (2021).
20. Naha, S., and Aggarwal, S. K., "Fuel effects on NO_x emissions in partially premixed flames," *Combust. Flame*, **139**(1-2), 90-105 (2004).
21. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/new21/version21/text21.html> (accessed Apr. 2022)
22. Wünnig, J. A., and Wünnig, J. G., "Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **23**(1), 81-94 (1997).
23. Vlachos, D. G., Schmidt, L. D., and Aris, R., "Ignition and extinction of flames near surfaces: Combustion of CH₄ in air," *AIChE Journal*, **40**(6) 1005-1017 (1994).
24. Wang, S., Yuan, Z., and Fan, A., "Experimental investigation on non-premixed CH₄/air combustion in a novel miniature Swiss-roll combustor," *Chem. Eng. Process.*, **139**, 44-50 (2019).
25. Yu, B., Lee, S., and Lee, C., "Study of NO_x emission characteristics in CH₄/air non-premixed flames with exhaust gas recirculation," *Energy*, **91**, 119-127 (2015).
26. Ning, D., Liu, Y., Xiang, Y., and Fan, A., "Experimental investigation on non-premixed methane/air combustion in Y-shaped meso-scale combustors with/without fibrous porous media," *Energy Conv. Manag.*, **138**, 22-29 (2017).
27. Triantafyllidis, A., Mastorakos, E., and Eggels, R. L. G. M., "Large eddy simulations of forced ignition of a non-premixed bluff-body methane flame with conditional moment closure," *Combust. Flame*, **156**(12), 2328-2345 (2009).
28. Müller, H., Ferraro, F., and Pfitzner, M., "Implementation of a Steady Laminar Flamelet Model for non-premixed combustion in LES and RANS simulations," 8th International OpenFOAM Workshop, Jeju, Korea (2013).
29. De Joannon, M., Sabia, P., Cozzolino, G., Sorrentino, G., and Cavaliere, A., "Pyrolytic and oxidative structures in hot oxidant

- diluted oxidant (HODO) MILD combustion,” *Combust. Sci. Technol.*, **184**(7-8), 1207-1218 (2012).
30. Szegő, G. G., Dally, B. B., and Nathan, G. J., “Scaling of NOx emissions from a laboratory-scale mild combustion furnace,” *Combust. Flame*, **154**(1-2), 281-295 (2008).
31. Kim, D., Ahn, H., Yang, W., Huh, K. Y., and Lee, Y., “Experimental analysis of CO/H₂ syngas with NOx and SOx reactions in pressurized oxy-fuel combustion,” *Energy*, **219** (2021).
32. Ilbas, M., Crayford, A. P., Yilmaz, İ., Bowen, P. J., and Syred, N., “Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: an experimental study,” *Int. J. Hydrog. Energy*, **31**(12), 1768-1779 (2006).
33. Huang, Z., Zhang, Y., Zeng, K., Liu, B., Wang, Q., and Jiang, D., “Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures,” *Combust. Flame*, **146**(1-2), 302-311 (2006).