

산화제 제어 화염의 구조 및 NO 생성 특성

한지웅* · 이창언**

Structure and NO formation characteristics
of oxidizer-controlled diffusion flames

Ji-Woong, Han, Chang-Eon, Lee

Key Words : CH₄/O₂-CO₂ Flame(산소부화재순환화염), CH₄/O₂-N₂ Flame(산소부화화염), Radiation Effect(복사효과), Oxidizer-Controlled Flame(산화제 제어 화염), EINO(NO 배출지수), Quantitative Reaction Path Diagram(반응경로도)

Abstract

Numerical Study with detailed chemistry has been conducted to investigate the flame structure and NOx formation characteristics in oxygen-enhanced(CH₄/O₂-N₂) and oxygen-enhanced-EGR(CH₄/O₂-CO₂) counter diffusion flame with various strain rates. A small amount of N₂ is included in oxygen-enhanced-EGR combustion, in order to consider the inevitable N₂ contamination by O₂ production process or air infiltration. The results are as follows : In CH₄/O₂-CO₂ flame it is very important to adopt a radiation effect precisely because the effect of radiation changes flame structure significantly. In CH₄/O₂-N₂ flame special strategy to minimize NO emission is needed because it is very sensitive to a small amount of N₂. Special attention is needed on CO emission by flame quenching, because of increased CO concentration. Spatial NO production rate of oxygen-enhanced combustion is different from that of air and oxygen-enhanced-EGR combustion in that thermal mechanism plays a role of destruction as well as production. In case CH₄/O₂-CO₂ flame contains more than 40% CO₂ it is possible to maintain the same EINO as that of CH₄/Air flame with accomplishing higher temperature than that of CH₄/Air flame. EINO decreases with increasing strain rate, and those effects are augmented in CH₄/O₂ flame. Complementary study is needed with extending the range of strain rate variation.

1. 서론

최근 선진국들은 기후변화협약의의를 통해 지표면의 온도를 상승시키는 CO₂를 비롯한 온실가스에 대한 규제를 점차 강화해 나가고 있다. 국내적으로도 온실가스 중 86%가 CO₂인 점과 CO₂ 배출 증가율이 세계 1 위인 점을 감안할 때 화석연료의 연소시 필연적으로 발생되는 CO₂를 저감하기 위한

고효율 연소기술의 개발이 필수적이라 할 수 있다.

이러한 고효율 연소기술의 하나인 산소부화(Fuel/O₂-N₂) 연소는 공기의 일부 혹은 전체를 산소로 대체하여 연소시키는 것으로, 폐가스량 감소, 연소온도 상승, 전열효율 증대, 연소특성 개선 등을 통하여 시스템 및 공정 효율을 향상시키는 연소기술이다. 현재, 이러한 산소부화 연소법은 고온도 등의 극히 한정된 산업분야에서만 이용되고 있는 실정이며, 이를 더욱 보편화하기 위해서는 고온 화염에 의한 내화재 손상 및 미량의 N₂ 침투에 의한 NOx 과다 생성, 그리고 안정성 등에 대한 해결책이 마련되어야 한다⁽¹⁾. 이중 고온 화염에 의한 문제점들은 배기가스를 재순환하여 이용하는 산소부화 재순환(Fuel/O₂-CO₂) 연소법으로 화염은

* 회원, 인하대학교 대학원 기계공학과

** 책임저자, 회원, 인하대학교 기계공학과

E-mail : chelee@inha.ac.kr

TEL : (032)860-7323, FAX:(032)868-1716

도를 적절히 제어함으로써 가능할 것으로 예상되지만, 이들 산화제 제어 화염의 제반 연소특성에 대한 체계적인 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 메탄(CH₄) 연료를 대상으로 산소부화(CH₄/O₂)⁽²⁾ 및 산소부화재순환(CH₄/O₂-CO₂) 연소의 화염구조 및 NO 발생특성을 고찰하기 위하여, 대향류 확산화염의 수치해석을 수행하였다. 본 연구에서는 우선, 수치계산시 CO₂ 첨가에 의한 복사 효과의 중요성을 검토하였으며, CH₄/O₂ 화염 및 CH₄/O₂-CO₂ 화염에서 산화제 조성변화 및 스트레인율에 따른 화염구조, NO 배출 지수(EINO) 및 생성특성을 검토하였다. 단, CH₄/O₂-CO₂ 화염에는 O₂ 생산공정, 공기 침입 등에 의하여 불가피하게 N₂ 성분이 미량 존재하기 때문에 이를 고려하기 위하여 산화제에 미량의 N₂가 존재한다고 가정하여 연구를 수행하였다.

2. 지배방정식 및 계산방법

2.1 지배방정식

본 연구에서는 노즐간의 거리가 2cm 대향류 확산 화염을 계산 대상으로 하였으며, 연료 및 산화제의 유속은 동일하게 하였다.

계산에 사용된 지배방정식은 원통좌표계의 상미분 방정식 형태로 표현되며, 그에 대한 상세는 참고문헌⁽³⁾을 참조하기 바란다.

복사열손실에 대한 계산은 열손실에 주로 기여를 하는 것으로 알려진 CO₂, H₂O, CO, CH₄의 4가지 화학종에 대해 계산하였다. 단위 체적당 복사열손실은 다음 식에 의해 계산하였다⁽⁴⁾.

$$\dot{q}_r = -4\sigma K_p (T^4 - T_\infty^4) \quad (1)$$

$$K_p = P_{CO_2} K_{CO_2} + P_{H_2O} K_{H_2O} + P_{CO} K_{CO} + P_{CH_4} K_{CH_4} \quad (2)$$

여기서 σ 는 스테판-볼츠만 (Stefan-Boltzmann) 상수를, T 와 T_∞ 는 각각 국부 온도와 주위 온도를 나타내며, K_p 는 혼합가스의 플랑크 평균 흡수계수(이하 흡수계수)를 나타낸다. 또한 P_k 와 K_k 는 화학종 k 의 분압과 각 가스의 흡수계수를 나타내며, 흡수계수는 다음의 근사식으로 계산하였다.

$$K_k = \sum_{j=0}^5 A_{kj} T^j \quad (3)$$

$$k = CO_2, CO, H_2O, CH_4$$

여기서 A_{kj} 는 온도에 따른 각 화학종의 다항식 계수로써 Ju⁽⁴⁾에 의해 사용된 값을 이용하였다.

2.2 계산 방법

본 연구에서는 OPPDIF Code 를 수정하여 계산을 수행하였으며, 열역학 및 전달 물성치는 각각 Chemkin-II 와 Transport Package 를 사용하였다. 저자들이 사용한 OPPDIF Code 에서는 임의 스트레인율에 대한 화염구조를 계산하기 위해 그에 해당하는 노즐 유속을 초기조건으로 입력해야 하는데, 이 유속을 계산하기 위하여 대향류 확산화염을 대상으로 F. A. Williams 가 유도한 다음 식⁽⁵⁾을 이용하였다.

$$a = \frac{2(-u_o)}{L} \left[1 + \frac{u_F}{(-u_o)} \sqrt{\frac{\rho_F}{\rho_o}} \right] \quad (4)$$

여기서, 첨자 F 는 연료노즐, O 는 산화제 노즐을 나타낸다. 이와 같은 대향류 화염에서 스트레인율은 화염구조 및 NO 생성 특성 등에 중요한 인자이며, 본 연구에서는 스트레인율이 10~200 인 화염에 한정하여 연구를 수행하였다.

연료 및 NOx 에 대한 상세 반응 기구로는 GRI 2.11 를 이용하였다. 이 반응기구는 49 개의 화학종과 279 개의 가역반응으로 구성되어 있다. CH₄ 의 산화반응은 C2 반응까지 고려하며, Thermal NO 와 Prompt NO, N₂O 경유 NO 및 NO₂ 반응 등 NOx 의 전 반응경로를 상세하게 묘사하고 있다. 특히, 본 연구에서는 NO 생성에 미치는 Thermal NO 및 Prompt NO 기구의 역할을 분리 검토하기 위해 Nishioka 가 제안한 방법에 의해 동일 화염을 두 번 계산하였다. 즉, 앞에 언급한 GRI 반응기구를 이용하여 NO 의 총생성량(이하, Full NO)를 구하고, 다음에 C2 반응에 Thermal NO 반응만을 포함한 34 개의 화학종과 180 개의 가역반응으로 이루어진 반응기구를 이용하여 Thermal NO 를 구하였다. 그리고 이 Full NO 에서 Thermal NO 를 뺀 값을 Prompt NO 로 정의하여, NO 생성에 미치는 각 기구의 역할을 검토하였다.

또한 각 화염에서의 NO 생량을 정량적으로 비

교하기 위해, Takeno⁽⁶⁾ 등이 제안한 NO 배출지수 (NO Emission Index)를 이용하였으며 그 식은 다음과 같다.

$$EI_{NO} = \frac{\int W_{NO} \dot{\omega}_{NO} dx}{-\int W_{CH_4} \dot{\omega}_{CH_4} dx} \quad (5)$$

3. 계산결과 및 검토

Fig. 1 은 복사효과를 비교, 검토하기 위하여 (a)CH₄/Air 화염, (b)CH₄/O₂ 화염 및 (c)CH₄/O₂-CO₂ 화염의 스트레이인율(a=10~200)에 따른 화염 최고 온도를 비교, 도시한 것으로, 그림 중 실선은 복사효과를 고려한 경우, 점선은 고려하지 않은 경우의 계산 결과이다. 복사효과와 유부에 따른 화염온도의 차이는 저스트레이인율 영역에서 크며, 특히 CO₂가 첨가된 화염의 경우 복사 열손실의 증가로 인하여 다른 화염에 비해 더 증가한다. 따라서 CO₂와 같이 복사 흡수계수가 큰 기체를 포함한 화염의 경우 복사 효과를 정밀하게 고려해야 하며, 이후에 제시한 모든 결과는 모두 복사효과를 고려한 것이며, 스트레이인율은 100 인 경우이다.

Fig. 2 는 CH₄/Air 화염, CH₄/O₂ 화염 및 (c)CH₄/O₂-CO₂ 화염의 구조를 도시한 것이다. O₂ 생산과정이나 공기 침입 등에 의하여 산화제에 N₂ 성분이 존재할 수 있기 때문에, 산화제중 10%의 N₂가 존재한다고 가정하여 계산하였다. 우선

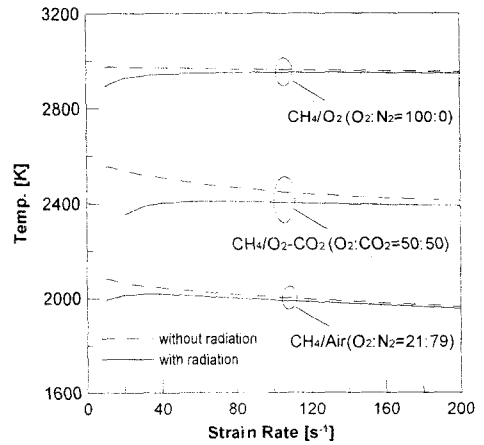


Fig. 1 Maximum flame temperature variation with and without radiation

CH₄/Air 화염과 CH₄/O₂-10%N₂ 화염을 비교하면, 반응대라 할 수 있는 고온 영역의 두께 및 반응대 내에서의 연료의 산화과정에 많은 차이가 있어, CH₄/Air 화염대에서 최대 CO 농도는 5% 정도로 최대 CO₂ 농도의 약 2/3 정도이며 NO 농도는 최대 60ppm 정도이다. 그러나, CH₄/O₂-10%N₂ 화염대의 경우에는 최대 CO 농도가 30% 정도로 최대 CO₂ 농도보다도 2 배 정도 많이 존재하며, NO 농도 역시 통상화염에 비해 80 배 정도 많이 존재한다. 다음으로 CH₄/O₂-CO₂-10%N₂ 화염을 살펴보면, 화염구조는 CH₄/Air 와 거의 유사하나, 화염대의 두께 및 온도분포에 차이가 있으며, 이로 인해 화염 안정성에도 얼마간의 차이가 있으리라 예상된다.

Fig. 3 은 산소부화율에 따른 CH₄/O₂-N₂ 화염의 최고온도 및 NO 생성기구에 따른 EINO 를 도시한

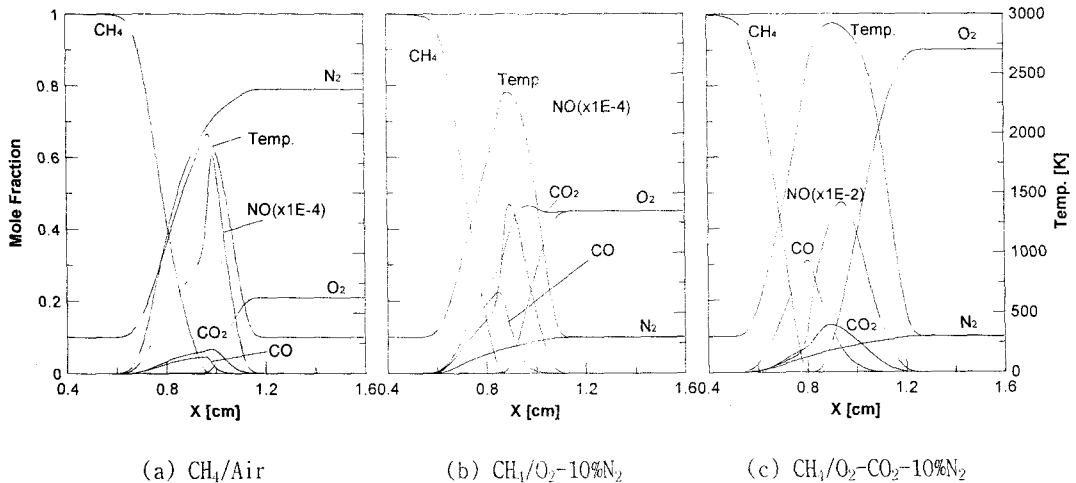


Fig. 2 Comparison of flame structures

것으로, 실선은 Total NO(F.M.), 점선은 Thermal NO(T.M.), 그리고 일점쇄선은 이들의 차에 해당하는 Prompt NO(P.M.)의 배출지수(EINO)를 나타내며, 산소부화율이 35% 이하인 경우에는 EINO 를 10 배하여 도시하였다. 그림에서 산소부화율이 증가함에 따라 화염 최대 온도는 급격히 상승하나, 부화율이 높을수록 그 상승정도는 완만해진다. Total EINO(F.M.)는 부화율 증가에 따라 초반에는 상승하나, 부화율이 약 70% 이상에서는 온도증가에도 불구하고 질소 농도의 감소로 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 EINO 를 생성기구별로 보면 P.M.은 대부분의 산소부화 조건에서 NO 발생을 억제하는 경향이 있으며, 이는 P.M.이 T.M.과 대등하거나 오히려 지배적인 CH₄/Air 연소에서의 경향과는 반대이다. 이 결과로부터, 산소부화 연소시 발생하는 NO 는 대부분 Thermal NO 라 할 수 있다. 또한 Total EINO 는 N₂ 가 1%만 포함되더라도 2 g/kg 이 되어, CH₄/Air(EINO=0.3 g/kg) 화염보다 7 배 정도 많이 발생함을 알 수 있다. 따라서 산소부화 연소의 경우 미량의 N₂에 대해서도 각별한 주의가 요구되며, N₂ 혼입을 방지할 수 없는 경우에는 NO 배출량을 저감시키기 위한 특별한 대책이 요구됨을 알 수 있다.

Fig. 4 는 CH₄/O₂-CO₂ 연소에서 산화제 중에 N₂ 가 10%가 존재한다는 가정하에 산화제중의 CO₂ 함유량 변화에 따른 최고온도 및 EINO 들을 도시한 것으로 CO₂ 함유율이 40% 이상인 영역(50 배 확대하여 도시하였음)은 EINO 가 CH₄/Air 화염보다 적

게 발생하는 영역을 나타낸다. 그리고 이 영역에서의 화염 최고온도는 CH₄/Air 화염에 비해 최대 450K 정도 높다. 이 결과로부터, O₂-CO₂ 를 산화제로 이용할 경우, 통상화염과 동일 수준의 EINO 에서도 고온 연소가 가능함을 알 수 있다. NO 생성 특성을 살펴보면, CO₂ 농도가 55% 이상인 지역에서의 NO 생성은 CH₄/Air 와 유사하다고 할 수 있으나, 45% 보다 작아지면, T.M.에 의한 생성율이 지배적이며 P.M.에 의해서는 오히려 NO 가 소멸하는 CH₄/O₂ 화염의 NO 생성특성과 유사함을 알 수 있다.

Fig.5 는 NO 생성 특성을 비교, 검토하기 위하여 CH₄/Air 화염과 CH₄/O₂ 화염 및 CH₄/O₂-CO₂ 화염에서 각 NO 생성기구에 의한 몰생성율(Molar Production Rate)을 도시한 것이며, 그림의 하단에 표시된 수치는 각 화염에서의 EINO 이다. 우선 P.M. 생성율은 CH₄/Air 화염과 CH₄/O₂-CO₂ 화염의 경우 온도 최고점 부근의 좁은 영역에서 음(-)과 양(+)의 극대점을 갖으며, CH₄/O₂ 화염에서는 그 위치가 연료측으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 그러나 T.M. 생성율은 CH₄/Air 화염의 경우 반응대 전 영역에서 미소한 양(+)의 값을 가지나, CH₄/O₂-CO₂ 화염에서는 온도최고점을 중심으로 산화제 측의 T.M. 생성율이 양의 극대점을 형성하는 것을 알 수 있다. 또한 CH₄/O₂ 화염에서는 넓은 영역에 걸쳐 양의 극대점 뿐만 아니라 음의 극대점도 갖는 분포를 하고 있으며, 이와 같은 차이로 F.M. NO 생성률도 매우 다른 분포로 나타난다. 특

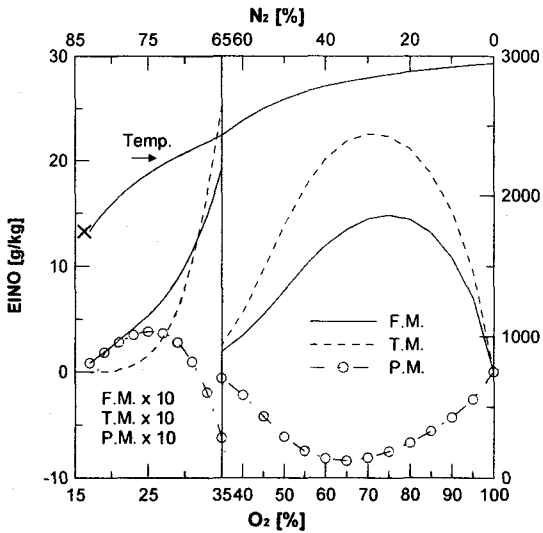


Fig. 3 Effect of O₂ enrichment in CH₄/O₂-N₂

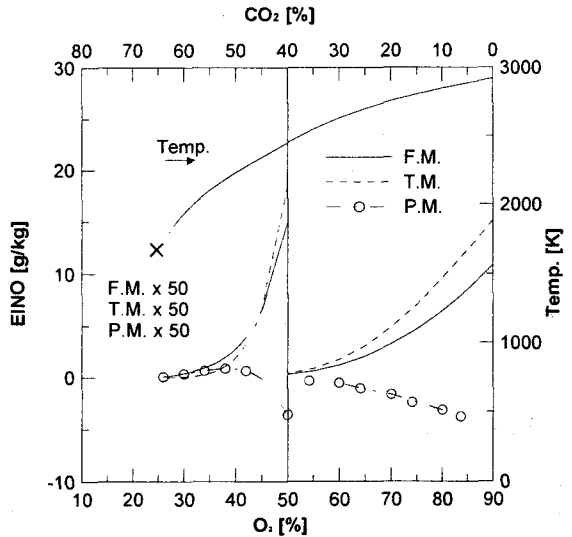


Fig. 4 Effect of O₂ enrichment in CH₄/O₂-CO₂-10%N₂

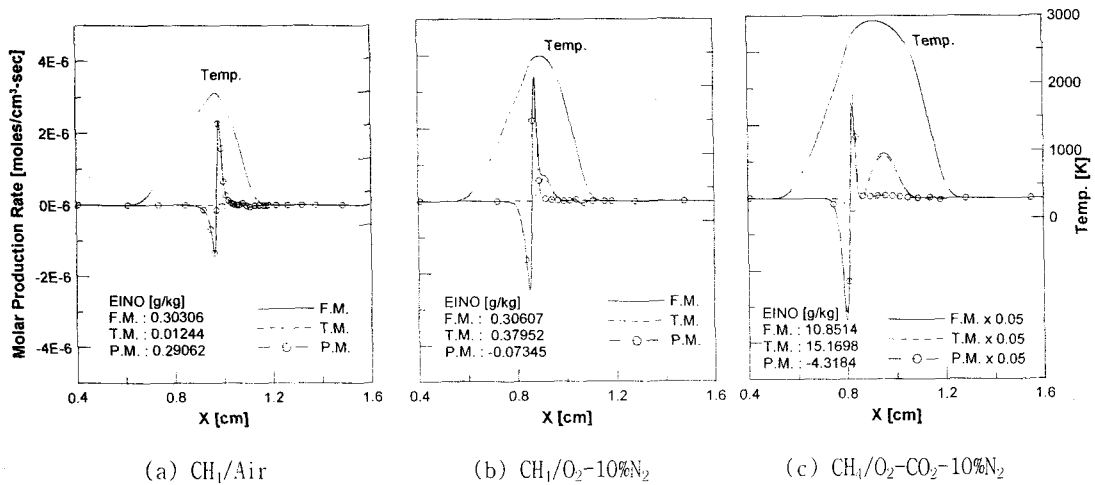


Fig. 5 NO production rate via different NO formation mechanisms

히 T.M. 생성율이 음의 극대점을 갖는 부분은 $N_2+O \rightleftharpoons N+NO$ 의 반응에 기인하는 것으로 사료되며, 이에 대해서는 다음의 국부반응경로도에서 상세하고자 한다.

Fig. 6 은 CH₄/O₂-10%N₂ 화염에서 F.M.에 의한 NO 생성률이 양의 극대점을 나타내는 부근 (x=0.824cm)에서의 NO 생성 및 소멸 경로를 관찰하기 위하여, 국부 NO 반응경로도를 도시한 것이

다. 여기서, 화살표의 굵기는 NO 생성률에 비례하며, 열은 문자는 음의 생성률을, 짙은 문자는 양의 생성률을 나타낸다. 우선 T.M.의 개시반응 ($N_2+O \rightleftharpoons N+NO$)이 역방향으로 진행되는 것으로부터 국부적으로는 T.M.이 NO의 소멸에 기여하며, 대부분의 NO가 HCN을 거쳐서 생성되는 것으로부터 P.M.은 NO의 생성에 지배적으로 기여하고 있음을 알 수 있다. 이것으로부터 T.M.에 의한 NO

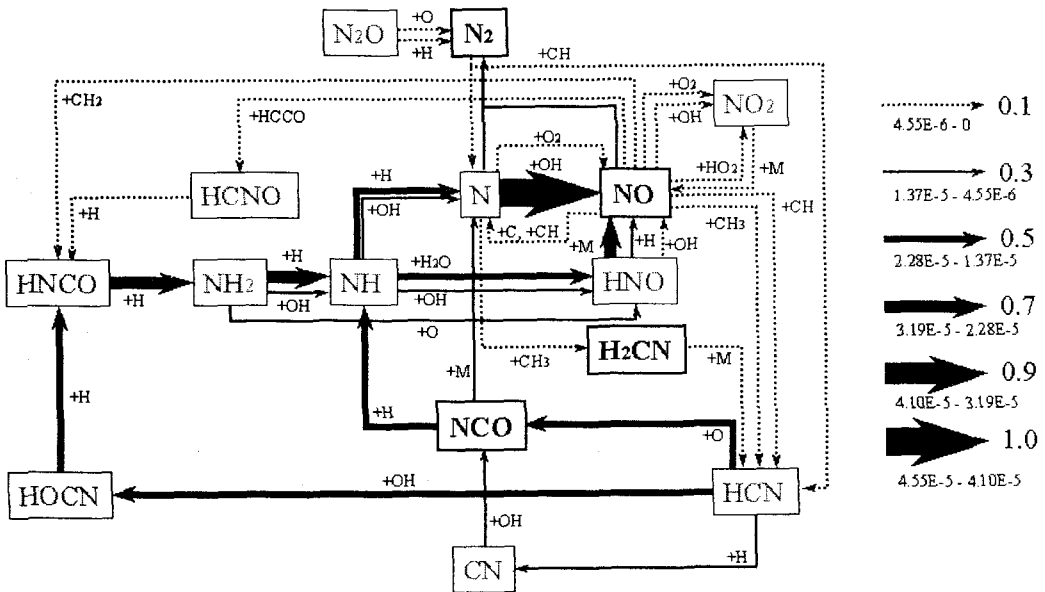


Fig. 6 Local quantitative reaction paths diagrams at the first positive NO peak in CH₄/O₂-10%N₂ flame

생성이 지배적인 $\text{CH}_4/\text{O}_2-10\%\text{N}_2$ 화염에서도 국부적으로는 T.M.에 의한 NO 소멸도 존재한다는 것을

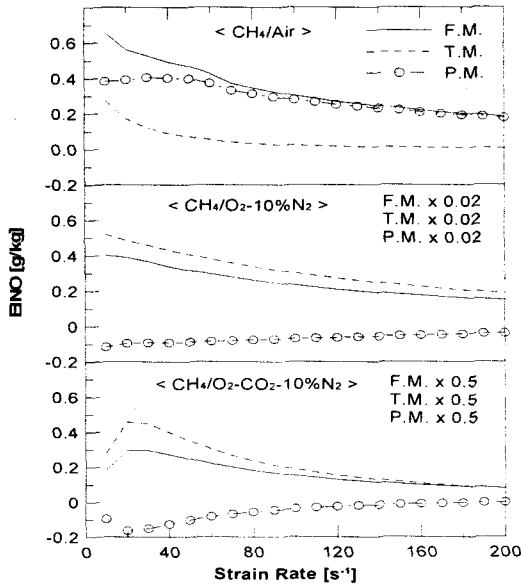


Fig. 7 Change of EINO with strain rate variation

알 수 있다.

Fig. 7 는 스트레인율에 따른 EINO 생성 특징을 NO 생성기구 별로 도시한 것으로 각 화염의 산화제 조성 및 그림 중의 표기는 Fig. 3 과 동일하며, $\text{CH}_4/\text{O}_2-10\%\text{N}_2$ 화염의 경우 EINO 를 0.02 배, $\text{CH}_4/\text{O}_2-\text{CO}_2-10\%\text{N}_2$ 화염의 경우 0.5 배하여 각각 도시하였다. CH_4/Air 화염의 경우 T.M.과 P.M.은 모두 NO 의 생성에 기여하며, 저스트레인율에서는 T.M.에 의한 생성이 P.M.과 거의 대등한 수준으로 작용하지만, 스트레인율의 증가에 따라 그 기여도는 감소됨을 알 수 있다. $\text{CH}_4/\text{O}_2-10\%\text{N}_2$ 화염 및 $\text{CH}_4/\text{O}_2-\text{CO}_2-10\%\text{N}_2$ 화염에서는 본 계산 범위내 ($a=10-200$)에서 P.M.은 주로 NO 의 소멸에 기여하며, 스트레인율이 증가함에 따라 T.M.에 의한 NO 생성이 급격히 감소된다. 특히 $\text{CH}_4/\text{O}_2-10\%\text{N}_2$ 화염에서는 스트레인율에 따른 T.M. 저감비율이 매우 큰 것을 알 수 있으며, 이로부터 NO 생성특성이 스트레인율 변화에 매우 민감하게 변화함을 알 수 있다. 이는 산소부화 연소에서 화염신장이 EINO 저감 대책의 유효한 방법으로 이용될 수 있다는 것을 잘 보여주는 결과이다.

4. 결론

산화제 제어화염의 구조 및 NO 생성 특성에 대한

수치계산을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) $\text{CH}_4/\text{O}_2-\text{CO}_2-\text{N}_2$ 화염에서는 복사효과를 정밀하게 고려해야 한다.

(2) $\text{CH}_4/\text{O}_2-\text{N}_2$ 화염의 EINO 는 통상화염에 비해 N_2 가 1%만 존재해도 약 7 배가 되며, N_2 의 존재량에 따라 최대 50 배까지 증가한다. 이러한 산소부화 연소에서 화염신장은 EINO 저감 대책으로 유효한 방법으로 예상된다.

(3) $\text{CH}_4/\text{O}_2-\text{CO}_2-10\%\text{N}_2$ 화염에서 CO_2 농도가 40% 이상에서는 EINO 는 통상화염보다 낮으며, 통상화염과 동일 수준의 EINO 에서도 고온연소가 가능하다.

(4) 산화제 제어 고온 화염에서의 NO 생성기구는 통상화염과 상이하다. 특히 Prompt NO 기구는 NO 소멸에 많이 기여하며, Thermal 기구도 위치에 따라서는 소멸에 기여하기도 한다.

후기

본 연구는 연소기술연구센터(Combustion Engineering Research Center)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Baukal, C. E. Jr., 1998, *Oxygen-Enhanced Combustion*, CRC.
- (2) Sung, C. J. and Law, C. K., 1998, "Dominant Chemistry and Physical Factors Affecting NO Formation and Control in Oxy-Fuel Burning," *Proceedings of Combustion Institute*, Vol.27, pp. 1411-1418.
- (3) Lutz, A. E., Kee, R. J., Grcar, J. F., and Rupley, F. M., 1997, "OPPDF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames," Sandia Report, SAND96-8243.
- (4) Ju, Y., Guo, H., Maruta K., Liu F., 1997, "On the Extinction Limit and Flammability Limit of Non-adiabatic Stretched Methane-Air Premixed Flames," *J. Fluid Mech.*, Vol. 342, pp. 315~334.
- (5) Seshadri, K., Williams, F. A., 1978, "Laminar Flow Between Parallel Plates with Injection of a Reactant at High Reynolds Number," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 21, pp. 251~253.
- (6) Takeno, T., and Nishioka, M., 1993, "Species Conservation and Emission Indices for Flames Described by Similarity Solutions," *Combustion and Flame*, Vol. 92, pp. 465~448.