

비에혼합 대향류 및 동축 제트화염에서 산소부화에 따른 NOx 생성특성

유병훈* · 황철홍* · 한지웅** · 이창언***†

NOx Formation Characteristics with Oxygen Enrichment in Nonpremixed Counterflow and Coflow Jet Flames

Byung-Hun Yoo, Chul-Hong Hwang, Ji-Woong Han and Chang-Eon Lee

ABSTRACT

The NOx emission characteristics with oxygen enrichment in nonpremixed counterflow and coflow jet flame of CH₄ fuel have been investigated numerically. A small amount of nitrogen is included in oxygen-enriched combustion, in order to consider the inevitable N₂ contamination by air infiltration. The results show that the initial increase of NO with increasing oxygen enrichment is due to increasing temperature and residence time, while its subsequent decrease above 75% oxygen is due to decreasing the consumption rate of nitrogen. When oxygen addition exceeds 30%, Thermal NO gradually becomes the dominant production pathway and Prompt NO becomes negative pathway for net NO production rate. It is also seen that Thermal NO plays an important role in NO reduction when strain rate increase in oxygen-enriched combustion. Finally, the results of EINOx with oxygen enrichment in coflow jet flame show the similar profile with those of counterflow flame. It is confirmed that, with leakage of 1% nitrogen in the oxidizer stream, the corresponding EINOx is eight times of that emitted from regular CH₄/Air flame.

Key Words : NOx(질소산화물), Emission Index(배출지수), Oxygen-Enriched Combustion(산소부화 연소), Counterflow Flame(대향류 화염), Coflow Jet Flame(동축 제트화염)

1. 서론

고효율 연소기술 중 고부화 연소는 공기의 일부 혹은 전체를 산소로 대체하여 연소시키는 것으로, 폐가스량의 감소, 연소온도 상승, 전열효율 증대, 연소특성 개선 등을 통하여 시스템 및 공정 효율을 향상시키는 기술이다. 현재 이러한 고효율 연소법은 고온로 등의 극히 한정된 분야에만 적용되고 있으며, 보다 넓은 범위의 적용을 위해서는 고온 화염에 의한 내화제 손상, Soot

발생 등의 해결책이 마련되어야 한다. 그리고 연소기 설비문제에 의한 공기의 N₂ 유입은 통상 공기를 이용한 연소보다 매우 많은 양의 NOx를 발생시키며, 산소부화 연소법 적용의 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다.⁽¹⁾

산소 고부화연소 시 NOx 발생에 관한 기존의 실험적 연구를 살펴보면, Kuligowski 등⁽²⁾은 동축 제트 화염에서 산화제의 O₂ 및 N₂량 변화에 따른 EINOx를 측정하였다. 그 결과 산화제 중 O₂가 60% 근처에서 EINOx가 최고값을 나타내고, 5% 이하의 미량 N₂가 유입 되었을 때 통상 CH₄-Air 연소의 경우 보다 NOx 발생량이 많음을 확인하였다. 그러나 N₂ 유입에 따른 주위류 유속변화로 연료와 주위류의 운동량비가 크게 변경되어서, N₂ 유입에 의한 열 및 화학적 효과가

* 인하대학교 기계공학과 대학원

** 한국원자력연구소

*** 인하대학교 기계공학과

† 연락처, chelee@inha.ac.kr

NOx에 미치는 영향을 도출하는데 다소 어려움이 있었다. 이외의 대부분의 연구들은 고온으로 인한 측정기법의 한계로 인하여 주로 화염의 길이 및 발광과 같은 가시적인 변화를 검토하였다. 따라서 NOx 발생원인에 관한 보다 상세한 해석을 위해서는 수치해석을 통한 연구가 필수적이라 할 수 있다.

대표적인 수치적 연구로서 Sung 등⁽³⁾은 CH₄ 대향류 비예혼합 화염을 대상으로 O₂ 증가에 따른 NOx 생성을 해석하였다. 이로부터 산화제 내의 O₂가 75% 정도 일 때 최고의 EINOx 값을 보였으며, O₂가 29%를 초과할 경우 Prompt NO 반응들이 NO의 소멸에 기여한다고 보고하였다. 또한 Beltame 등⁽⁴⁾과 Du 등⁽⁵⁾ 역시 대향류 화염을 대상으로 많은 연구를 진행하였으며, 60~75%의 O₂ 범위에서 NOx의 최고값이 발생하는 원인 및 2차원 이상의 다차원 연소장에서 NOx 발생 검토에 관한 연구는 거의 이루어지지 않은 실정이다.

이러한 배경 하에 본 연구에서는 CH₄ 비예혼합 화염을 대상으로 1차원 대향류 화염의 산소 부화율에 따른 보다 구체적인 NOx 발생 원인을 검토하고자 한다. 동시에 2차원 동축 제트화염에 대한 해석을 통해 고부화 연소에서 NOx 발생에 관한 보다 실용적인 결과를 도출하고자 한다.

2. 수치해석 방법

2.1 대향류 화염에 대한 수치방법

층류 화염면에서 산소 부화율에 따른 NOx 생성특성을 검토하기 위하여 노즐간의 거리가 2 cm인 대향류 확산화염을 대상으로 하였으며, 연료 및 산화제의 유속을 동일하게 하였다. 계산된 지배방정식은 원통좌표계의 상미분 방정식 형태로 표현되며, 이에 대한 상세한 내용은 참고문헌(6)을 참조하기 바란다.

계산은 OPPDIF Code⁽⁶⁾를 수정하여 수행되었으며, 열역학적 및 전달 물성치는 Chemkin-II와 Transport Package를 사용하였다. 임의 스트레인율에 해당되는 노즐의 초기유속은 Williams에 의해 유도된 식⁽⁷⁾을 이용하였다. 복사 열손실은 Optically thin model을 이용하여 계산하였으며, 열손실에 주로 기여하는 것으로 알려진 CO₂, H₂O, CO, CH₄의 4가지 화학종을 고려하였다.⁽⁸⁾

연료 및 NOx에 대한 상세 반응기구는 GRI 2.11을 이용하였으며, NO 생성을 규명하기 위하여 Thermal NO 및 Prompt NO 기구의 역할을 분리 검토하였다. 각 화염에서 NO 생성량을 정량적으로 비교하기 위하여, Takeno 등이 제안한 NO 배출지수(NO Emission Index)를 이용하였다.⁽⁹⁾

2.2 동축 제트화염

동축 제트화염은 경계층 근사가 가능하여, Von Mises의 좌표변환을 적용하여, 축방향 확산을 무시한 2차원 포물선형(Parabolic Type) 편미분 방정식으로 근사화 될 수 있다. 계산은 CRESLAF Code를 수정하여 수행하였으며, 연료 노즐 직경은 8 mm, 주위류 노즐 직경은 50 mm이며, 연료 유량은 0.43 l/min, 주위류 유량은 46 l/min으로 고정하였다. 경계조건 및 계산방법에 관한 내용은 참고문헌(10)을 참조하기 바란다.

포물선형 방정식을 이용한 계산방법의 특성상 노즐립 직후, 즉 계산 초기단면에 화염을 형성하기 위하여 고온의 착화에너지 주어야 한다. 이 착화에너지로서 혼합기 노즐 바로 외측을 기준으로 폭 1 mm 구간에 2100 K의 최고 온도를 갖는 가우스 형태의 온도분포를 주었다. 착화온도의 결정은 부과한 착화온도가 계산결과에 미치는 영향이 최소가 되도록 시행착오를 거쳐 경험적으로 결정하였다.

EINO 및 EINO₂는 식(1)로 계산하였으며, 화염에서 생성된 NO는 화염 하류 및 대기 중에서 대부분 NO₂로 변화되기 때문에 NO₂를 기준으로 식(2)와 같이 NOx 배출지수를 나타내었다.

$$EI_{NO,NO_2} = \frac{2\pi \int Y_{\rho} \rho u r dr \times 1000}{\dot{m}_F} \quad (g/kg) \quad (1)$$

$$EI_{NO} = EINO \frac{W_{NO_2}}{W_{NO}} + EINO_2 \quad (g/kg) \quad (2)$$

여기서 \dot{m}_F 는 연료의 질량유량을 나타낸다. 이와 같이 계산된 NOx 배출지수는 축방향 거리에 따라 증가하다가 일정한 값에 도달하는데, 이때의 값을 각 화염에서 NOx 배출지수로 사용하였다.

복사모델, 반응기구 및 NOx 분리방법 등은 대향류 화염에서의 경우와 동일하게 하였다. 본 계산에 적용된 Code 및 계산 방법들에 대한 검증은 본 연구실의 선행된 CH₄-Air 화염에서 당량비, 유량 및 노즐직경의 변화에 대한 예측 연구를 통하여 수행되었다. 그 결과 정량적으로 실험치과 다소 오차를 보이고 있으나, 당량비 및 유량 변화에 따른 NOx 발생경향을 정성적으로 매우 타당하게 예측함을 확인하였다.⁽¹¹⁾

3. 결과 및 검토

3.1 대향류 화염에서의 NOx 생성특성

Fig. 1은 통상화염에 해당되는 CH₄/Air 조건과 고부화 연소조건 중 산화제에 N₂가 10% 존재한다는 가정 하에 CH₄/O₂-10%N₂ 조건에 대한 화

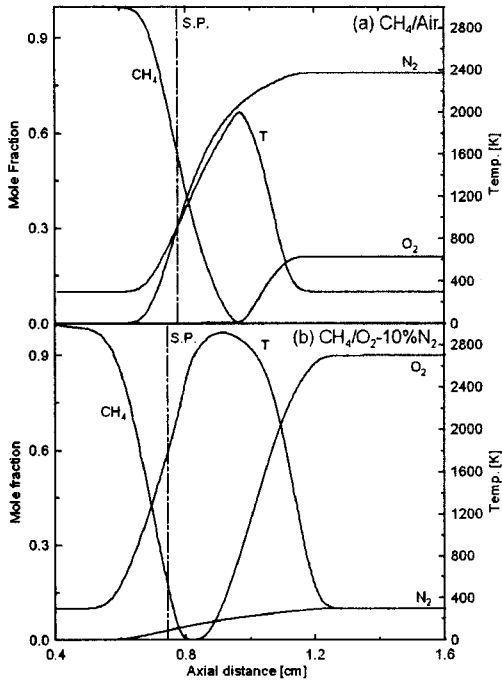


Fig. 1 Comparison of flame structure in CH_4/Air and $CH_4/O_2-10\%N_2$ at $SR=100s^{-1}$

염구조를 나타낸 것이다. 스트레인율(Strain rate; SR)은 모든 연소조건에서 안정한 $100 s^{-1}$ 을 기준으로 하였다. 우선 대향류 화염에서의 정체면(Stagnation plane; S.P.)을 살펴보면, 고부화 조건으로 갈수록 산화제에 O_2 성분 증가에 따른 운동량 증가로 인하여 정체면이 연료노즐 측으로 이동됨을 알 수 있다. 또한 $CH_4/O_2-10\%N_2$ 조건의 경우 화염의 최고 온도가 통상 화염에 비해 약 900K 이상 높으며, 화염두께가 증가되었음을 알 수 있다. 화염최고 온도 점을 살펴보면, 고부화 조건이 상대적으로 정체면에 보다 가까워져 고온 영역에서의 NO 생성에 관여하는 체류시간(Residence time)이 보다 증가됨을 짐작할 수 있다.

Fig. 2는 산소부화율에 따른 CH_4/O_2-N_2 화염의 최고온도 및 NO 생성기구에 따른 EINO를 도시한 것이다. 실선은 Total NO(F.M.), 점선은 Thermal NO(T.M.), 그리고 일점쇄선은 이들의 차에 해당하는 Prompt NO(P.M.)의 배출지수를 나타내며, 산소부화율이 35% 이하인 경우에는 EINO를 10배하여 도시하였다. 그림에서 산소부화율이 증가함에 따라 화염 최고온도는 급격히 상승하나, 부화율이 높을수록 그 상승정도는 완만해진다. Total EINO(F.M.)는 부화율 증가에 따라 초반에는 상승하나, 부화율이 약 75% 이상에서는 온도 증가에도 불구하고 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상의 원인은 뒤에서 언급

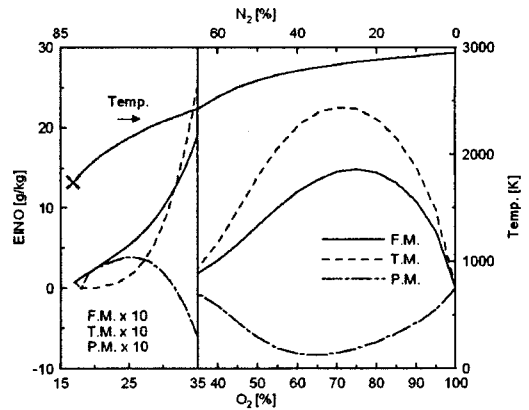


Fig. 2 EINO through NO mechanisms and Temperature with O_2 enrichment in CH_4/O_2-N_2 flame at $SR=100s^{-1}$

하였다. EINO를 생성기구별로 보면 P.M.은 산소부화율 약 30%이상에서부터 NO 발생을 억제하는데 기여하고 있으며, 이는 Sung의 결과와 일치함을 알 수 있다. 일반 통상화염의 경우에 화염면에서 NO의 발생은 주로 P.M.이 T.M.과 대등하거나 오히려 지배적인 반면에, 산소부화 조건의 경우 NO의 발생은 주로 T.M.에 의해 발생됨을 알 수 있다. 또한 Total EINO는 N_2 가 1%만 포함되더라도 2g/kg이 되어, CH_4/Air (EINO=0.3 g/kg) 화염보다 약 7배 정도 많이 발생함을 알 수 있다.

산소부화율이 약 75% 이상에서 EINO가 급격히 감소하는 이유에 대한 기존의 연구들은 대부분 NO생성을 위한 N_2 양의 부족으로 결론짓고 있다.^(2, 3) 그러나 Fig. 1 (b)에서와 같이 N_2 가 미량인 고부화 연소조건에서도 반응대에 N_2 는 상당부분 존재한다. 즉 최대 NO_x 발생 지점에서 N_2 는 초기 공급량의 50%이상 남아있음을 확인할 수 있다. Fig. 1과 2에서 설명하였듯이 산소부화율이 높을수록 화염온도 및 두께는 증가되며, 고온영역에서 NO 생성을 위한 체류시간 역시 증가하게 된다. 그러므로 75% 이상에서 EINO의 감소원인은 NO 생성을 위한 N_2 의 소모율(Consumption rate) 저하에서 그 원인을 찾을 수 있다.

Fig. 3은 산소부화율에 따른 N_2 의 소모율을 도시한 것이다. 산소부화율이 21%에서 75%까지 증가할 때 N_2 의 소모율이 증가되어, NO의 생성과 관련된 반응이 활성화되고 있음을 짐작할 수 있다. 또한 75% 이상에서는 N_2 의 소모율이 급격히 감소되어, 실제 N_2 양은 충분할지라도 NO 생성을 위한 개시반응이 전체적으로 저하되었음을 짐작할 수 있다. 산소 부화율에 따른 N_2 소모반응들에 대한 보다 구체적인 정보는 세부 반응경

로 및 민감도 해석(Sensitivity analysis)을 통해 확인 될 수 있으며, 이들에 대한 계산은 현재 진행 중에 있다.

Fig. 4는 SR 따른 EINO 생성특성을 NO 생성 기구 별로 도시한 것으로, 각 화염의 산화제 조성 및 그림 중의 표기는 Fig. 2와 동일하며, CH₄/O₂-10%N₂ 화염의 경우 EINO를 0.02배하여 도시하였다. CH₄/Air 화염의 경우 T.M.과 P.M.은 모두 NO의 생성에 기여하며, 저 SR에서는 T.M.에 의한 생성이 P.M.과 거의 대등한 수준으로 작용하지만, SR의 증가에 따라 그 기여도는 감소됨을 알 수 있다. CH₄/O₂-10%N₂ 화염에서는 본 계산 범위 내(a=10-200)에서 P.M.은 주로 NO의 소멸에 기여하며, SR이 증가함에 따라 기여도가 점차 감소함을 알 수 있다. 그러나 T.M.은 NO의 생성에 기여하며, SR의 증가에 따라 기여도가 감소하게 된다. 이는 산소부화 연소에서 국부적인 화염신장을 통한 EINO 저감은 상대적으로 Thermal NO에 의한 것임을 잘 보여주는 결과이다.

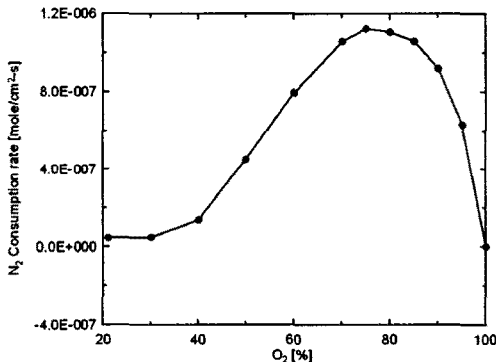


Fig. 3 N₂ consumption rate with O₂ enrichment at SR=100s⁻¹

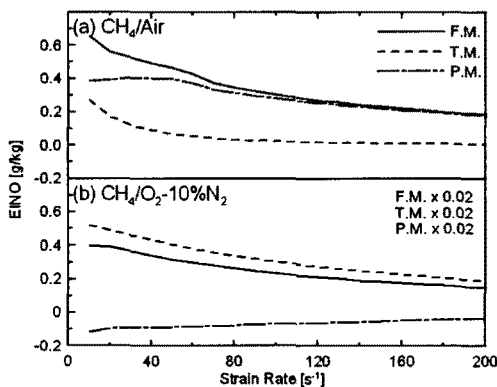


Fig. 4 EINO with strain rate in CH₄/Air and CH₄/O₂-10%N₂

3.2 동축 제트 화염에서의 NOx 생성특성

1차원 대향류 화염은 특정 SR과 순수 연료 및 산화제에 의해 생성된 화염면에 대한 정보를 제공하고 있다. 그러나 실제 화염은 하류로 전개되면서 다양한 SR을 갖으며, 화염면 근처의 연료 및 산화제의 성분이 변하게 된다. 또한 실제 연소 시 NO_x는 하류로 전개되면서 생성, 소멸 및 변환과정을 거치기 때문에 동축 제트화염에서의 NO_x에 대한 국부 및 출구에서의 검토는 실용적인 측면에서 매우 중요하다.

Fig. 5는 동축 제트화염에서 산소부화율에 따른 EINO_x를 도시한 것이다. 산소부화율이 증가할수록 EINO_x는 증가하며, 약 70%이상에서는 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 Fig. 2의 대향류화염에서와 거의 동일한 경향을 보인다. 물론 최대 EINO_x가 발생되는 부화율은 기존의 실험 및 대향류와 약간의 차이를 보이게 되나, 이는 유동조건, 유량 및 SR 등에 의해 영향을 받기 때문일 것으로 사료된다. 순산소 연소에서 N₂가 1%만 침투되었다는 가정 하에 EINO_x를 통상 공기연소와 비교해보면, 약 8배 정도 많이 발생됨을 알 수 있다. 이는 대향류 화염에서와 값(7배)과 유사한 결과로서, 실제 고부화 연소에서 미량의 N₂ 침투에 의한 NO_x 발생에 관한 문제점을 보여주고 있다.

Fig. 6은 통상 화염과 산소부화율인 각각 70%, 90%인 화염의 경우, 온도와 NO의 등치선을 각각 좌측과 우측에 도시한 그림이다. 그림에서 x 축은 노즐 반경방향의 거리를 나타내고, y 축은 축방향의 거리를 나타낸다. 각 조건에 따른 화염의 온도를 비교하여 보았을 때, 전체적인 화염의 형상은 비슷한 것을 볼 수 있다. 하지만, 산소부화 화염의 경우가 통상 화염의 경우에 비해 높은 등급의 온도를 갖으며, 그 분포면적 또한 더 넓

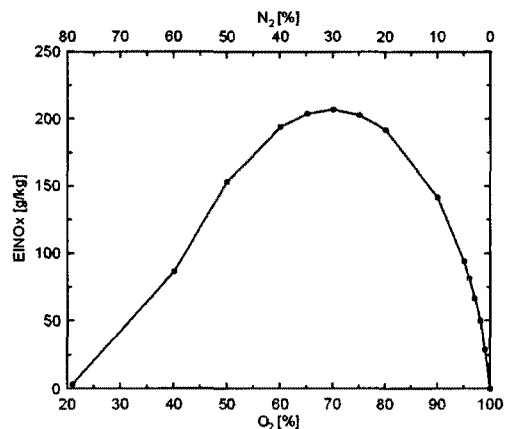
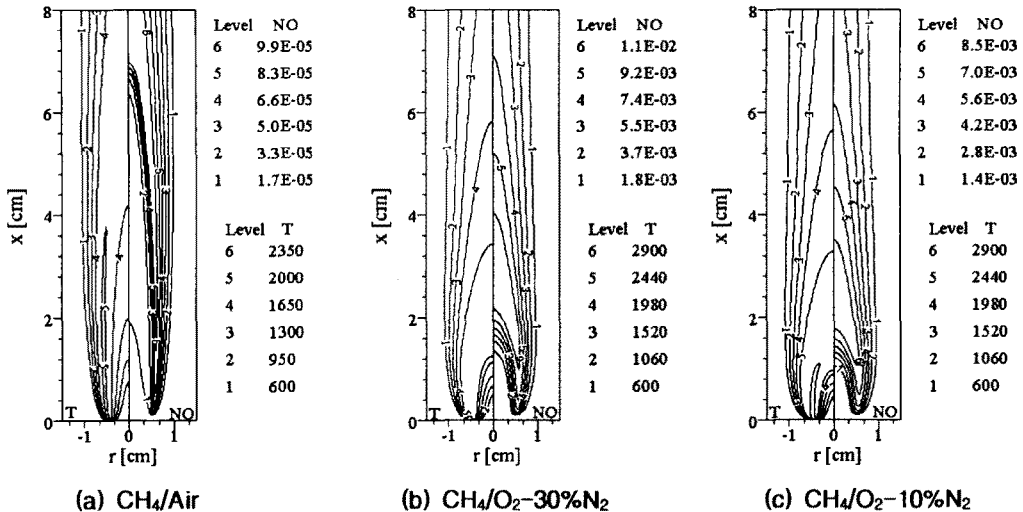


Fig. 5 EINO_x with O₂ enrichment

Fig. 6 Temperature and NO isopleths with O₂ enrichment

은 것을 볼 수 있다. 산소부화 70%와 90%에서 화염의 최고 온도는 약 90 K 정도의 차이를 보이지만, 유사한 온도분포를 나타낸다. 그림에서 NO의 발생 분포는 통상 화염과 고부화 조건에서의 NO값이 매우 큰 차이를 보이므로 상대적인 레벨을 도시하였다. CH₄/Air의 경우, 비교적 고농도 영역은 온도분포와 유사하게 반응대 주변 및 화염하류에 위치한다. 본 논문에는 각 단면에 대한 결과를 도시하지는 않았지만, 통상 화염과는 다르게 상류의 중심 근처에서 높은 온도와 OH 농도로 인하여 많은 양의 NO가 발생됨을 알 수 있다.

4. 결론

비에혼합 대향류 및 동축 제트화염에서 산소부화에 따른 NO_x 발생에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 대향류 화염에서 산소부화율이 증가함에 따라 화염온도, 두께, 체류시간 등은 점점 증가하여 EINO는 증가하지만, 부화율 75%부터 EINO는 급격히 감소하게 된다. 이는 고부화 조건에서 N₂ 소모율의 감소로 인하여 발생됨을 확인하였다.
- (2) 부화율이 약 30% 이상에서 Thermal NO는 주로 NO 생성에 기여하나, Prompt NO는 오히려 소멸에 기여함을 확인하였다.
- (3) 산소부화 연소에서 EINO 저감은 주로 국부적 화염신장에 의한 Thermal NO 저감임을 확인하였으며, 이는 고부화 연소의 NO_x 저감을 위한 유력한 방법임을 알 수 있었다.
- (4) 동축 제트화염에서 EINO_x를 검토한 결과, 대향류화염과 유사하게 산소부화율 70%를 기준으로 증가 및 감소경향을 보이고 있다. 또한 N₂

가 1%만 침투하여도 통상화염에 비해 약 8배 정도의 높은 EINO_x가 발생함을 확인하였다.

후 기

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

참고문헌

- [1] Charles E. Baukal, Jr., 1998, Oxygen-Enhanced Combustion, CRC.
- [2] Kuligowski, F. Frank and Laurendeau, N. M., 1997, "Effect of Oxygen Content on NO_x Emission Index for Nonpremixed CH₄-O₂/N₂ Flames," *Combustion Science and Technology*, Vol. 130, pp. 423-430.
- [3] Sung, C. J. and Law, C. K., 1998, "Dominant Chemistry and Physical Factors Affecting NO Formation and Control in Oxy-Fuel Burning," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 27, pp. 1411-1418.
- [4] Beltrame, A., Porshnev, P., Merchan, M. W., Saveliev, A., Fridman, A., Kennedy, L. A., Petrova, O., Zhdanok, S., Amouri, F. and Charon, O., 2001, "Soot and NO Formation in Methane-Oxygen Enriched Diffusion Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 24, pp. 295-310.
- [5] Du, J. and Axelbaum, R. L., 1996, "The Effect of Flame Structure on Extinction of CH₄-O₂-N₂ Diffusion Flames," *Proceedings of*

- the Combustion Institute*, Vol. 26, pp. 1137-1142.
- [6] Lutz, A. E., Kee, R. J., Grcar, J. F. and Rupley, F. M., 1997, "OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames," *SAND96-8243*.
- [7] Chellian, H. K., Law, C. K., Ueda, T., Smooke, M. D. and Williams, F. A., 1990, "An Experimental and Theoretical Investigation of the Dilution, Pressure and Flow-Field Effects on the Extinction Condition of Methane-Air-Nitrogen Diffusion Flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 23, pp. 503-511.
- [8] Ju, Y., Guo, H., Maruta, K. and Liu, F., 1997, "On the Extinction Limit and Flammability Limit of Non-adiabatic Stretched Methane-Air Premixed Flames," *J. Fluid Mech*, Vol. 32, pp. 315-334.
- [9] 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.
- [10] Coltrin, M. E., Moffat, H. K., Kee, R. J. and Rupley, F. M., 1993, "CRESLAF (Version 4.0) : A Fortran Program for Modeling Laminar, Chemically Reacting, Boundary-Layer Flow in Cylindrical or Planar Channels," *SAND93-0478*.
- [11] Lee, C. E., Oh, C. B. and Kim, J. H., 2004, "Numerical and experimental investigations of the NO_x emission characteristics of CH₄-air coflow jet flames," *Fuel*, Vol. 83, pp. 2323-2334.