CH_4-공기 분류 확산화염의 NOx 생성특성에 관한 수치해석

오 창 보* · 이 창 언**

(1997년 7월 31일 접수)

Numerical Analysis of NOx Formation Characteristics in CH_4-Air Jet Diffusion Flame

C. B. Oh and C. E. Lee

Key Words : CH_4(메탄), Jet Diffusion Flame(분류 확산화염), NOx(질소산화물), Detailed Reaction Mechanism(상세반응기구), Thermal NO Mechanism(서멀 NO 기구), Prompt NO Mechanism(프롬프트 NO 기구)

Abstract

Numerical analysis was performed with multicomponent transport properties and detailed reaction mechanisms for axisymmetric 2-D CH_4 jet diffusion flame. Calculations were carried out twice with the C_2-Thermal Mechanism including C_2 and thermal NO reactions and the C_2-Full Mechanism including prompt NO reactions in addition to the above C_2-Thermal NO mechanism. The results show that the flame structures such as flame temperature, major and minor species concentration are indifferent to respective mechanisms. The production path of Thermal NO is dominant comparing with that of Prompt NO in total NO production of pure CH_4 jet diffusion flame. This is because thermal NO mechanism mainly contributes to positive formation of NO in the whole flame region, but Prompt NO mechanism contributes to negative formation in the fuel rich region. In addition, O_2 penetration near the nozzle outlet affects the flame structures, especially NO_2 formation characteristics.

1. 서 론

연소시 발생하는 오염물질들 중에서 NOx(질소산화물)는 광화학 스모그를 일으키는 중요한 인자이며, 성층권의 오존파괴 등 심각한 대기오염의 원인이 되는 것으로 알려져 있어, 각종 연소기 및 엔진 등에서 발생하는 NOx의 저감법에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다. 특히 확산연소장에서의 NOx 생성은 유동, 전열, 혼합 등의 물리적 현상과 반응 등의 화학적 현상에 민감하게 영향을 받기 때문에 NOx의 저감을 위해서는 연소장 내부의 물리 및 화학적 현상에 대한 종합적인 정보가 요망된다. 이러한 정보를 실험적 방법에 의존하여 획득하는 데에는 시간적, 경제적으로 많은 어려움이 따르나, 최근에는 계산기의 성능 향상과 새로운 수치계산법의 발전에 힘입어 연소장의 종합적인 정보를 획득할 수 있는 수치계산적 연구가 활발하게 진행되고 있다. 아직 난류화염에 대한 계산은 계산기 성능, 모델링 및 정확도 측면에서 미흡한 점이 많지만, 층류화염에 대한 계산은 그동안 축적된 다성분전달물성치(Multicomponent Transport Property)와 상세반응기구(Detailed Reaction Mechanism)를 이용하므로써 실제 화염을 상당히 정확히

*회원, 인하대학교 대학원 기계공학과
**회원, 인하대학교 기계공학과

예측하는 단계에 이르고 있다.

층류화염의 반응기구에 관해서는 초기에는 반응기구가 비교적 간단한 H_2 화염에 대한 연구가 주류를 이루었으나, 근래에 C_2 반응과 여기에 NOx 반응을 첨가하여 CH_4 화염의 NOx 생성기구에 관한 구체적인 검토가 이루어지고 있다.[1, 2] C_3 반응 이상에 대한 검토도 일부 진행되고 있으나,[3, 4] 아직 반응기구의 불확실성 등으로 인해 많은 연구가 진행되고 있지는 못한 실정이다. 층류화염의 유동형태로는 초기에는 주로 1차원 화염이나 대향류화염에 대한 것이 많았으며,[5, 6] 최근에는 2차원 화염에 대한 연구도 보고되고 있다.[7, 8] 그러나 3차원 화염에 대한 계산은 계산기 성능 등의 문제로 아직까지는 힘든 것으로 알려져 있다. 종래의 연구들을 살펴보면, H_2 화염에 대한 계산은 주로 난류화염의 예측에 필요한 층류소화염(Laminar Flamelet)의 화염구조에 대한 정보를 획득하기 위해 대향류화염을 이용한 연구가 많이 진행되어 왔다.[9, 10] 이들 연구에서는 난류화염에서의 국부신장의 영향을 고려하기 위해 변형률(Strain Rate)의 변화에 따른 화염구조의 변화등에 대해 많은 연구가 이루어졌다.[11] 또한 CH_4 화염에 대한 연구도 H_2 화염과 비슷한 개념에서 출발하여 상세반응기구의 계산시 많은 시간이 소모되는 문제를 해결하기 위해 축소반응기구(Reduced Reaction Mechanism)에 대해 많은 검토가 있었고,[12] C_2 반응과 NOx 생성경로를 구체적으로 묘사하는 반응기구의 작성 및 평가도 이루어졌다.[1, 2, 13] 특히 이들 연구에서는 NO의 생성과정을 (1) Zeldovich 기구에 포함된 화학종의 비평형(Super-Equilibrium) 농도를 이용하여 계산한 Thermal NO, (2) N_2가 CH와 결합하여 HCN을 형성하고 최종적으로 NO를 생성시키는 Prompt NO, (3) N_2와 O가 결합하여 N_2O를 형성하고 이 N_2O를 경유하여 발생하는 N_2O 경유 NO의 3가지로 구별하여 NO의 생성경로를 고찰하였고, 이를 통해 NOx 생성에 미치는 각 기구의 역할을 분리하여 규명할 수 있는 방법을 제시한 연구[14, 15]도 있었다. 또한 NO_2 생성, 소멸과정 등에 대해서도 상세히 검토하여 현재 CH_4 화염의 NOx 계산시 많이 이용되고 있는 새로운 반응기구들이 제시되었다. 그리고 일부의 연구에서는 1차원 화염에 존재하지 않는 다차원 유동효과가 NOx 생성에 영향을 미침을 지적하면서 실용 연소장의 NOx 생성특성을 정확히 규명하기 위해서는 다차원 화염을 대상으로한 연구의 필요성을 지적하기도 하였다.[16]

분류화염에 대한 연구는 주로 이러한 필요성에 의해 시작되었으며 초기 연구에서는 계산시간이 비교적 짧은 H_2 화염에 대한 연구들이 주류를 이루었으나, 근래에는 CH_4 화염의 구조 및 NOx 생성특성에 관한 연구도 일부 진행되고 있다. 西岡[16]은 CH_4 분류화염의 NOx 생성특성에 관한 연구를 수행하고 있으나, 계산시간이 막대하게 소모되므로 아직 화염의 상류부분에 대한 분포경향 해석에 그치고 있다. 최근에 Smooke[17]는 CH_4 확산화염에 대해 NOx 반응까지 고려한 계산을 수행하여 확산화염에서는 Prompt NO 기구에 의한 NOx 발생이 지배적이라고 지적한 바 있다. 그러나 이 연구에서는 반복계산(Iteration)을 수행하는 타원형(Elliptic) 방정식을 이용하였고, NOx 반응까지 고려할 경우 막대한 계산시간이 필요하기 때문에 계산시간을 줄이기 위해 CH_4 연료에 질소를 희석시켜 화염크기를 작게 하였다. 이 경우 화염온도는 순수 CH_4 화염보다 낮게 되고 이로 인해 온도에 민감한 Thermal NO가 Prompt NO에 비해 미소한 것으로 판단된다. 따라서 위 결론은 확산화염의 일반적인 경향이라고 보기는 어렵다. 확산화염에서의 NOx의 생성특성은 연소조건에 따라 민감하게 영향을 받기 때문에 화염의 비정상적인 현상등을 표현하는데 제약이 있더라도 계산시간을 단축할 수 있는 계산법을 개발하여 여러 조건하에서의 NOx 생성특성을 규명해 보는 것도 매우 유익한 연구라 여겨진다.

본 연구에서는 위에서 언급한 배경하에 실용연소기의 화염형태와 유사하나, 경계층근사가 적용가능하여 수치계산이 용이한 순수 CH_4 분류 확산화염을 대상으로, 타원형 방정식과는 달리 반복계산은 하지않고 노즐 출구의 경계조건을 이용하여 전진계산을 수행하는 포물선형(Parabolic) 방정식을 이용하여 확산화염의 NOx 생성특성을 규명하였다. CH_4 연료의 산화반응과 NOx 반응은 Miller와 Bowman의 반응기구[1]를 이용하였으며, NOx의 생성을 분리 규명하기 위해 Nishioka가 제안한 방법[14]에 따라 NO를 Thermal NO와 발생량이 미소한 N_2O 경유 NO를 포함함 Prompt NO로 크게 구별하여, 순수 CH_4 확산화염의 NO 생성에 미치는 각각의 NO 생성기구의 역할을 검토하였다.

2. 지배방정식 및 계산방법

2.1 지배방정식

축대칭 분류화염은 경계층근사가 가능하여, 축방향 확산을 무시한 정상(Steady) 2차원 포물선형(Parabolic) 편미분방정식으로 근사화할 수 있다. 여기에 Von Mises의 좌표변환을 이용하여 x, r 좌표로 이루어진 원통좌표계를 x, φ좌표계로 변환하면 지배방정식은 식 (1)~(4)으로 나타내어진다.[18] 여기서 복사 열전달 및 Soret 효과는 무시하였다.

운동량보존식

$$\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(r^2\rho u\cdot\mu\frac{\partial u}{\partial \varphi}\right)+\frac{1}{\rho u}\left(-\rho g-\frac{dp}{dx}\right) \quad (1)$$

화학종보존식

$$\frac{\partial m_k}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(r^2\rho u\cdot D_k\rho\frac{\partial m_k}{\partial \varphi}\right)+\frac{R_k}{\rho u} \quad (2)$$

여기서 m_k는 화학종의 질량분율로서 고려한 화학종의 수는 Table 1과 같이 C_2-Full Mechanism인 경우 51종, C_2-Thermal Mechanism인 경우 36종이며, 이들 반응기구에 대해서는 2.2 계산방법에서 자세히 설명하겠다.

에너지보존식

$$\frac{\partial h}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(r^2\rho u\cdot\frac{\lambda}{C_p}\frac{\partial h}{\partial \varphi}\right)+\frac{\partial}{\partial \varphi}\left[r^2\rho u\left(\mu-\frac{\lambda}{C_p}\right)\frac{\partial(u^2/2)}{\partial \varphi}\right]+\frac{\partial}{\partial \varphi}\sum_k\left[r^2\rho u\left(D_k\rho-\frac{\lambda}{C_p}\right)h_k\frac{\partial m_k}{\partial \varphi}\right] \quad (3)$$

상태보존식

$$p=\frac{\rho RT}{\bar{W}} \quad (4)$$

여기서 x는 축방향좌표이고, φ는 유동함수(Stream Function)로서, 유선을 따라 일정하도록 다음과 같이 정의된다.

$$d\varphi=\rho urdy \quad (5)$$

또한 r은 반경방향 거리, u는 축방향 속도, h는 엔탈피, h_k는 화학종의 엔탈피, ρ 밀도, C_p는 비열, p는 압력, D_k는 화학종의 유효확산계수(Mixture-Averaged Diffusion Coefficient), μ는 혼합물의 점성계수, λ는 혼합물의 열전도도, $\bar{W}$는 평균분자량이며, 화학종의 유효확산계수 D_k는 식 (6)으로부터 계산된다.

$$D_k=\frac{1-Y_k}{\sum_{j\neq k}^{K}X_j/D_{jk}} \quad (6)$$

위 식의 D_{jk}는 화학종 j와 k 사이의 이종 확산계수(Binary Diffusion Coefficient)를 나타내며, 화학종의 생성율 R_k는 다음 식으로부터 계산된다.

$$R_k=\dot{C}_k-\dot{D}_k \quad (7)$$

Table 1 The Species considered in C_2-Full and C_2-Thermal Mechanism.

C_2-Full Mechanism : 51 Species							
C_4H_3	C_4H_2	C_3H_3	C_3H_2	C_2H_6	C_2H_5	C_2H_4	C_2H_3
C_2H_2	C_2H	CH_4	CH_3	CH_2	$CH_2(S)$	CH	C
CH_2CO	HCCOH	HCCO	CH_3O	CH_2OH	CH_2O	HCO	CO_2
CO	H_2O_2	H_2O	HO_2	OH	H_2	H	O_2
O	N_2	N	NO	C_2N_2	H_2CN	HCNO	HNCO
HOCN	HCN	NCO	CN	NNH	NH_3	NH_2	NH
HNO	NO_2	N_2O					
C_2-Thermal Mechanism : 36 Species							
C_4H_3	C_4H_2	C_3H_3	C_3H_2	C_2H_6	C_2H_5	C_2H_4	C_2H_3
C_2H_2	C_2H	CH_4	CH_3	CH_2	$CH_2(S)$	CH	C
CH_2CO	HCCOH	HCCO	CH_3O	CH_2OH	CH_2O	HCO	CO_2
CO	H_2O_2	H_2O	HO_2	OH	H_2	H	O_2
O	N_2	N	NO				

여기서, $\dot{C}_k$와 $\dot{D}_k$는 각각 화학종 k의 생성율과 소멸률을 나타내며, 식 (8), (9)로 정의된다.

$$\dot{C}_k=\sum_{i=1}^{I}\nu'_{ki}k_{ri}\prod_{j=1}^{K}[X_j]^{\nu_{ji}'}+\sum_{i=1}^{I}\nu''_{ki}k_{fi}\prod_{j=1}^{K}[X_j]^{\nu_{ji}'} \quad (8)$$

$$\dot{D}_k=\sum_{i=1}^{I}\nu'_{ki}k_{ri}\prod_{j=1}^{K}[X_j]^{\nu_{ji}'}+\sum_{i=1}^{I}\nu''_{ki}k_{ri}\prod_{j=1}^{K}[X_j]^{\nu_{ji}'} \quad (9)$$

위식에서 ν'_{ki}는 소반응 i에서 반응화학종 k의 양론계수, ν''_{ki}는 소반응 i에서 생성화학종 k의 양론계수, X_j는 화학종 j의 몰분율이고, k_{fi}와 k_{ri}는 각각 정반응 속도상수 및 역반응 속도상수이다. 이들 중 열역학적 물성치 및 화학종의 생성율은 CHEMKIN-II Package [19] 로, 전달물성치는 TRANFIT Package[20]를 이용하여 계산하였다.

2.2 계산방법

본 연구에서는 직경 6 mm인 연료 노즐과 그와 동축으로 설치된 직경 50 mm인 주위류 노즐로 구성된 연소기에서 형성되는 CH_4 층류 분류 확산화염을 계산대상으로 하였다. 계산에 이용된 방정식은 경계층근사를 적용한 포물선형이므로 화염후류의 경계조건은 필요하지 않으며, 노즐출구 단면에서의 초기조건, 중심축 및 분류 외측의 경계조건들이 필요하다. 분류의 중심축과 외측 경계조건은 대칭조건(Symmetry Condition)을 이용하였다. 노즐출구의 초기조건은 Table 2와 같고 각각의 노즐출구 단면에서의 유속분포는 균일하다고 하였다.

계산과정은 초기조건을 이용하여 전진법(Marching Method)에 의해 하류방향으로 순차적으로 수행하게 된다. 방정식의 차분에는 유한체적법이 이용되었고, 전진계산에는 전(前) 단면의 격자점 3개와 현재 단면의 격자점 3개를 이용하는 내재적 방법(Implicit Method)을 사용하였다. 계산에 필요한 반경방향 격자수는 부등간격으로 200개를 배열하였으며, 전진계산을 수행하기 위한 축방향 격자거리는 Δx=0.003mm로 일정하게 하였다. 화염이 형성되도록 하기 위해서는 노즐 출구 부근에서 착화를 시켜주어야 하는데, 그 착화점으로 연료 노즐림에서 주위류 방향으로 0.8 mm간의 격자점에 2100K의 착화온도를 주었다. Δx 및 착화온도의 결정은 계산영역내에 이들의 변화에 따른 영향이 최소가 되도록 시행착오를 거쳐 경험적으로 결정하였다.

본 계산에는 많은 수의 화학종을 고려해야 하므로 풀어야 할 방정식의 수가 많아지게 되어 막대한 계산시간을 필요로 한다. 본 계산에서는 초기조건으로부터 하류로 진행하면서 계산을 수행하는 포물선형 방정식의 특징을 이용하여 원하는 단면까지 계산을 수행한 후 데이터를 저장하고, 차후에 이 저장된 데이터를 초기조건으로 이용하여 하류방향으로 더 전진계산을 수행할 수 있도록 프로그램화하였다. 이와같은 포물선형 방정식의 프로그램은 반복계산을 수행해야 하는 타원형 방정식에 비해 계산시간을 단축시킬 수 있고, 중간 계산결과의 해석 및 임의 단면에서의 저장된 데이터를 초기조건으로 이용하여 더 하류까지 연속적으로 계산할 수 있는 장점을 가지고 있어 본 계산과 같이 많은 수의 화학종을 고려하는 경우에는 많은 이점을 제공하리라고 사료된다. 단 경계층근사를 적용한 포물선형 방정식은 축방향확산이 반경방향 확산에 비해 무시할 수 있는 경우에만 사용할 수 있는 것으로 극히 저속인 유동장에서는 계산결과에 오차를 수반할 가능성이 존재하나, 본 계산의 유속조건보다 10배 정도 작은 유동장의 실험 및 수치해석 결과를 이용하여 검토한 결과, 본 계산의 경우에는 별 문제가 없으리라 여겨진다.

반응의 계산을 위해서는 Miller와 Bowman의 반응기구[1]가 이용되었다. 이 반응기구는 CH_4의 산화반응을 C_2 반응까지 묘사하고 있는 것으로서, 51개의 화학종과 235개의 가역반응으로 구성되어 있으며, Thermal NO와 Prompt NO, N_2O 경유 NO 및 NO_2 반응을 포함하여 NOx 반응경로를 구체적으로 잘 묘사하고 있다. 반응기구에 대한 상세

Table 2 Boundary conditions at nozzle outlet.

	Gas Component (mass fraction)	Velocity (m/s)	Temperature (K)
Nozzle Fluid	Y_{CH_4}=1.0	0.5	300
Ambient Fluid	Y_{O_2}=0.232 Y_{N_2}=0.768	0.3	300

한 내용은 참고문헌(1)을 참조하기 바란다. 본 연구에서는 CH_4 확산화염의 NOx 생성에 미치는 Thermal NO 및 Prompt NO 기구의 역할을 분리하여 검토하기 위해 Nishioka가 제안한 반응기구 분리방법[14]을 이용하여 두 번 계산을 수행하였다. 분리방법으로, 우선 원래의 Miller Bowman의 반응기구(이하 C_2-Full Mechanism으로 칭함)로 계산한 NO를 Full NO로 정의하였으며, 다음으로 C_2 반응에 Thermal NO 반응만을 포함시킨 36개 화학종과 154개의 가역반응으로 이루어진 반응기구(이하 C_2-Thermal Mechanism으로 칭함)로 계산한 NO를 Thermal NO라 하였다. 그리고 이 Full NO에서 Thermal NO를 뺀 값을 Prompt NO로 정의하여 NO 생성에 미치는 Prompt NO 기구와 Thermal NO 기구의 역할을 검토하였다. 각 반응기구에 포함된 화학종은 Table 1과 같다.

3. 계산결과 및 검토

Fig. 1은 수치계산의 방법 및 결과의 타당성을 검토하기 위하여 Mitchell[21]의 실험을 대상으로 계산한 결과를 도시한 것이다. 실험은 연료 및 주위류 노즐 반경이 각각 6.35 mm, 25.4 mm인 동축분류화염을 대상으로 하고 있으며, CH_4 연료유속 및 주위류 공기유속은 각각 0.045 m/s, 0.0988 m/s인 경우로, 본 계산의 경우보다도 약 10배 정도 작다. 그림은 축방향 거리 12 mm 단면에서의 온도 및 주요 화학종의 농도분포에 대한 실험 및 계산결과를 도시한 것으로, 계산결과는 C_2-Thermal Mechanism을 이용하여 계산한 것이다. 먼저 화학종들에 대한 계산결과를 보면, 중심축 부근에서 약간의 차이가 보이나 실험결과를 잘 예측하고 있음을 보여주고 있다. 또 화염온도도 최고 온도 값 및 화염대 내측의 온도분포에서 다소 상이한 경향은 있으나, 전체적으로 실험치를 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. NOx에 대해서는 CH_4 층류 분류 확산화염에 대하여 NOx 농도까지 포함하여 계산결과의 검토에 적합한 실험결과를 구할 수 없어 직접

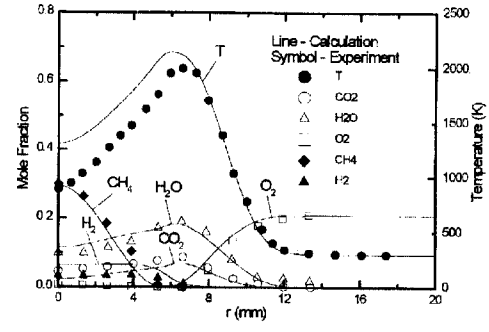
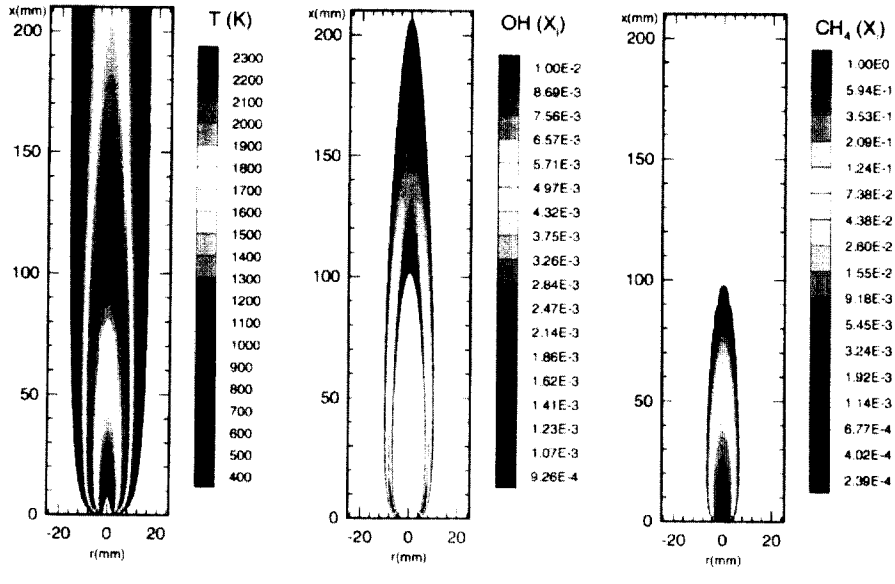


Fig. 1 Comparision of calculation results with experimental data of Mitchell et al.

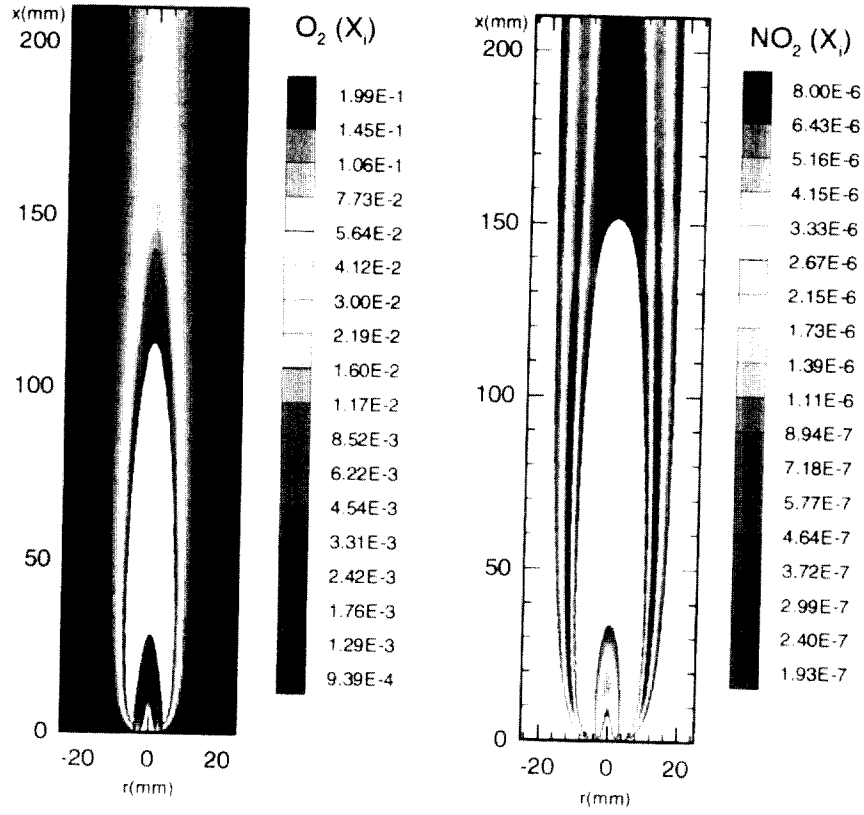


(a) Flame temperature (b) OH concentration (c) CH_4 concentration

Fig. 2 Contours of flame temperature, OH and CH_4 concentration.

비교할 수 없었으나, 계산에 이용한 NOx 반응기구는 이미 대향류 화염을 대상으로 검증된 것이다. 위 비교결과로 미루어 볼 때 본 수치계산법(Program)은 합리적으로 작성되어 있으며, 또 본 계산대상 화염보다 노즐 유속이 10배 정도 작은 경우에도 축방향 확산을 무시한 포물선형 방정식으로 합리적인 예측결과를 얻을 수 있어, 본 계산에서 얻어진 예측결과를 이용하여 CH_4 분류화염의 화염구조 및 NOx 생성특성을 논하는 데에도 별 문제점이 없으리라 사료된다.

Fig. 2에는 우선 전체적인 화염형상을 고찰하기 위하여 C_2-Full Mechanism을 이용하여 계산한 (a)화염온도, (b)OH 라디칼 및 (c)CH_4 농도의 등고선 분포를 도시하였다. Fig. 2(a)의 온도분포 형상은 화염의 전체적인 형상을 잘 보여주고 있다고 생각된다. 그림에서 온도의 최고점은 축방향거리 x=130mm 근처의 중심축상에 위치하고 있고, 그 값은 2240K 정도로서 이론공연비(Stoichiometric Air-Fuel Ratio)인 CH_4-공기 혼합기의 단열화학평형온도 2227K(CEC 화학평형 Code[22])보다 다소 높게 예측되고 있음을 알 수 있다. Fig. 2(b)의 OH 라디칼 분포를 보면 OH는 화염내부의 중심영역에는 거의 존재하지 않으며, 농도의 최고점은 화염대의 온도 최고점보다 약간 공기측으로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 이것은 OH의 생성에 중요한 (R1) 반응이 H가 O_2와 결합하여 OH를 형성하는 반응이므로 OH의 최고점은 약간 공기측으로 치우쳐 위치하게 된다. 그리고 OH 농도 최고치는 상류영역이 하류영역보다 높고, 상류에서는 화염대 근처의 좁은 영역에 환상형으로 분포하며, 하류영역에서는 중심축 영역에 넓고 길게 분포하고 있다. 그림에서 OH의 농도분포가 계산영역내에서 닫혀있어 본 계산범위가 전체적인 화염형상을 나타낼 수 있도록 충분히 후류영역까지 진행되었음을 보여주고 있다. Fig. 2(c)에서 연료인 CH_4 분포를 보면 연료성분은 반응대에서 산화되므로 화염대 외부의



(a) O_2 concentration (b) NO_2 concentration

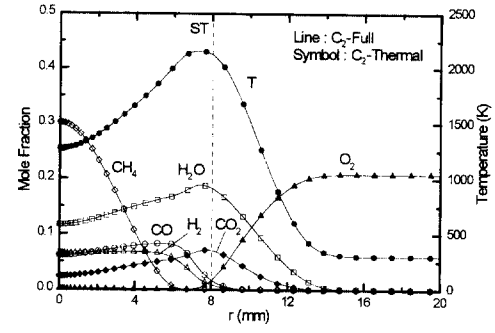
Fig. 3 Contours of O_2 and NO_2 concentration.

영역과 x=100 mm 이후의 하류 전(全) 영역에서는 연료성분이 거의 존재하지 않으며, 연료성분은 노즐 출구 근처의 중심축을 중심으로 분포하고 있다. 그리고 이 연료성분이 존재하는 영역은 Fig. 2(b)의 OH가 존재하지 않는 중심축 영역과 거의 일치함을 알 수 있다.

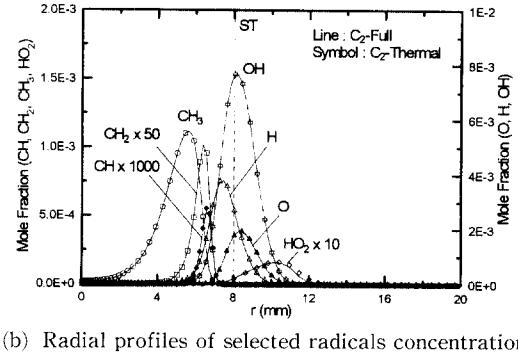
$$H+O_2=OH+O \qquad (R1)$$

Fig. 3(a)는 O_2 농도의 등고선 분포를 도시한 것이며, Fig. 3(b)의 NO_2 분포는 O_2 분포와 밀접한 관계가 있어 여기에 함께 도시하였으나 자세한 논의는 Fig. 8, 9과 함께 뒤에서 하겠다. Fig. 3(a)를 보면 O_2 분포는 노즐 출구 근처를 제외하면 화염대 내측에는 거의 존재하지 않으며, 본 계산의 경우 x=110 mm 이후의 화염대 하류에서는 연료성분이 거의 존재하지 않기 때문에 반응에 참여하지 않는 O_2가 중심축까지 확산되어 들어옴을 알 수 있다. 특이한 현상으로 노즐 출구 근처에서는 확산화염임에도 불구하고 O_2가 화염대 내측으로 침투하여, 이 근처에서는 O_2와 연료가 미리 혼합된 예혼합영역이 존재함을 보여주고 있다. 실제 분류화염에서도 이와 같은 영역이 존재한다는 것이 일부 연구자들에 의해 지적된 바 있으며,[21, 22] 대향류 화염에서도 스트레치가 큰 경우에는 위와 비슷하게 산화제측의 O_2가 연료측으로 침투하는 현상이 보고되어 있다.[11] 본 계산에서는 분류화염의 노즐 출구 부분에 강제로 착화를 시키고 있어 벽면 Quenching에 의한 소염지역은 없으나, 노즐 근처에서는 스트레치가 큰 영역이므로 이 반응대에서 충분히 반응하지 못한 미량의 O_2가 내측으로 침투했기 때문으로 사료된다. Fig. 3(b)의 NO_2 분포를 보면 노즐 출구 근처에서는 O_2와 마찬가지로 화염대 내측에도 NO_2가 존재하고 있음을 알 수 있고, 이 영역은 O_2 침투영역과 대략 일치하고 있어서 노즐 근처의 O_2 침투현상이 NO_2의 생성에 많은 영향을 주고 있음을 시사하고 있다. 그러나 본 계산 결과만으로는 O_2 침투현상에 대한 상세한 논의는 불가능하기 때문에 그 상세한 원인 및 이 현상이 분류 확산화염의 구조 및 NO_2 생성에 미치는 영향에 대해서는 추후 검토하고자 한다.

Fig. 4는 NOx 반응기구가 화염구조에 미치는 영향을 고찰하기 위해 C_2-Full 및 C_2-Thermal Mechanism으로 계산한 x=30mm 단면에서의 온도, 주요 화학종 농도분포를 나타낸 것으로, Fig. 4(a)에는 안정한 화학종, Fig. 4(b)에는 라디칼의 농도분포를 도시하였다. 두 그림에서 실선은 C_2-Full Mechanism, 심볼은 C_2-Thermal Mechanism으로 계산한 결과이며, 수직 점선은 이론공연비의 위치 즉, CH_4 연료의 이론혼합비인 혼합분율(Mixture Fraction) $Z_{st}=0.0552$가 되는 지점을 의미한다. 여기서 혼합분율은 Drake와 Blint의 정의[15]를 이용하였다. 우선 화염구조를 살펴보면, Fig. 4(a)에서 온도의 최고점은 이론공연비의 위치보다 다소 과농한 연료측에 위치하며, H_2O 및 CO_2의 최고점은 이론공연비 근처에 위치하고 있다. 그리고 CO와 H_2는 CH_4 연료의 산화과정에서 생성되는 화학종이므로 대부분 화염대 내측에 분포하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)에서 반응 활성화 라디칼(OH, O, H)들은 주로 이론공연비 근처에 위치하며, 연료의 열분해 과정에서 생성되는 CH계 라디칼들은 이론공연비보다 훨씬 안쪽인 연료측에 존재하고, HO_2는 O_2의 농도분포에 많은 영향을 받으므로 공기측에 주로 분포하고 있음을 알 수 있다. 활성화 라디칼중 OH와 O의 최고점은 이론공



(a) Radial pofiles of major species concentration



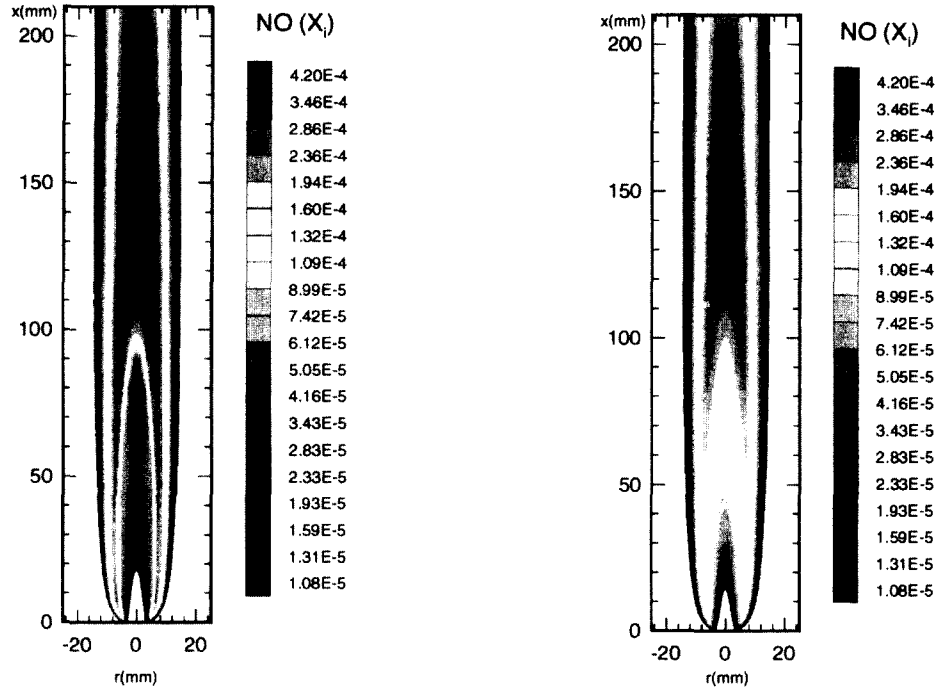
(b) Radial profiles of selected radicals concentration

Fig. 4 Radial profiles of major species and radicals at x=30 mm.

연비보다 공기측으로, H의 최고점은 약간 연료측으로 치우쳐 위치하며, CH계 라디칼은 중심축에서 외측으로 탈수소화되는 순서로 존재하고 있음을 알 수 있다. 다음에 반응기구에 따른 차이점을 비교해 보면, C_2-Full 및 C_2-Thermal Mechanism으로 계산한 온도, 주요 화학종 및 라디칼의 농도들이 서로 일치하고 있음을 알 수 있다. 이 그림은 x=30 mm 단면에 대한 것이나 다른 단면에서도 거의 동일한 수준으로 일치하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 C_2-Thermal Mechanism보다 C_2-Full Mechanism에서 자세히 묘사된 NOx 반응기구가 NOx 분포를 제외한 다른 화염구조에는 거의 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 그리고 앞에서 언급한 바와같이 각각 별도로 계산한 Full NO에서 Thermal NO를 뺀 값을 Prompt NO로 정의하기 위해서는 두 반응기구로 계산한 두 화염구조가 서로 동일해야 하는데, 위 계산결과는 위와 같이 Prompt NO를 계산하여도 무방하다는 것을 의미한다.

이하 Fig. 5~7에서는 C_2-Full 및 C_2-Thermal Reaction Mechanism을 이용한 계산결과로부터 NOx 생성특성에 대하여 논의하겠다. 이하에서 명칭은 Nishioka[14]가 제안한 NO 분리 규명법에 따라 C_2-Full Mechanism으로 계산한 NO를 Full NO, C_2-Thermal Mechanism으로 계산한 NO를 Thermal NO, Full NO에서 Thermal NO를 뺀 값을 Prompt NO로 부르겠다.

Fig. 5 (a), (b)에는 각각 C_2-Full과 C_2-Thermal Mechanism으로 계산한 NO의 등고선 분포를 도시하였고, Fig. 6에는 이 두 가지 NO 농도의 축방향 변화과정을 정량적으로 고찰하기 위해서 여러 단면에서의 NO 농도를 도시하였다. 우선 Full NO와 Thermal NO의 분포경향을 비교하여 보면, NO 농도의 최고점 위치는 두 경우 모두 축방향 거리 x=150mm 근처의 중심축상에서 형성되고 있으나, 고농도 영역은 Full NO가 Thermal NO보다 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이 영역에서의 NO 농도를 정량적으로 비교해 보면, 최고치는 Thermal NO가 약 400 ppm, Full NO가 420 ppm 정도이며, Full NO에서 Thermal NO를 뺀 값으로 정의되는 Prompt NO의 최고치는 약 20 ppm 정도로서, 순수 CH_4 분류 확산화염인 경우 Prompt 기



(a) Full NO concentration (b) Thermal NO concentraion

Fig. 5 Contours of Full and Thermal NO concentration.

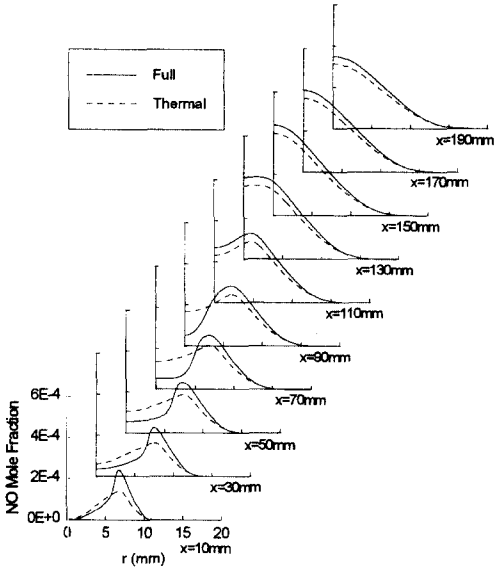


Fig. 6 Radial profiles of Full and Thermal NO concnetrations at selected axial location.

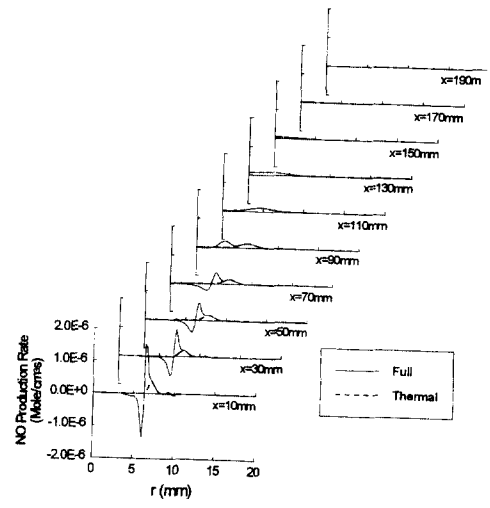


Fig. 7 Radial profiles of Full and Thermal NO production rates at selected axial location.

구에 의해 발생하는 NO는 Thermal NO에 비해 의외로 미소하며, 이 경향은 그 하류 단면에서도 동일하다. 이 결과는 서론부분에서 언급한 Smooke의 결과[17]와는 상반됨을 알 수 있다. 그 주된 원인으로는 본 계산의 경우는 순수 CH_4 연료를 사용한 경우이나 Smooke의 경우는 질소로 희석한 (35% by volume) CH_4 연료를 사용한데서 기인하는 것으로 사료된다. 또 한 가지 원인으로 본 계산의 경우 복사 열전달을 고려하지 않았기 때문에 Thermal NO 농도가 실제보다 다소 높게 예측되고 있으리라 여겨진다. 그러나 앞의 Smooke[17] 결과를 보면, 복사 열전달을 고려하지 안한 경우 고려한 경우에 비해 최고 화염온도는 1917K에서 2000 K로 약 80K 상승하며, 최고 NO농도는 67 ppm에서 수 ppm상승함을 지적하고 있다. 본 계산의 경우에도 복사 열전달을 고려한다면 화염온도가 낮아져 Thermal NO 농도가 위 예측결과보다 감소하며 그 감소량도 Smooke의 결과보다는 더 커지리라 예상은 되나 위에서 언급한 경향에는 별 차이점이 없으리라 여겨진다. 그리고 이 복사 열전달 효과에 대해서는 추후 연구를 수행하고자 한다.

그리고 Fig. 6에서 특이한 것으로 x=110 mm 이후의 단면에서는 Full NO가 Thermal NO보다 높게 예측되고 있으나, x=90 mm 이전 단면의 중심축 근처에서는 오히려 Full NO의 농도가 Thermal NO보다 낮게 예측되고 있음을 알 수 있다. 이 원인에 대한 상세한 논의는 Fig. 7에서 자세히 하겠다.

Fig. 7은 앞에서 지적한 Full 및 Thermal NO 분포경향의 차이점을 상세히 고찰하기 위해 Fig. 6과 동일한 단면에서의 NO 생성율을 도시한 것이다. 그림에서 실선은 Full NO의 생성율로서 이 반응기구에 포함된 NO 생성에 관여하는 29개 전 반응의 생성율을 합한 것이고, 점선은 Thermal NO의 생성율로서 3개의 Thermal NO 반응(Extented Zeldovich Mechanism)의 생성율을 합한 것이다. 그림에서 Thermal NO의 생성율은 화염의 전 영역에서 항상 양의 값만을 가짐을 알 수 있다. 그러나 Full NO의 생성율은 x=90 mm 이후의 화염대 후류에서는 Thermal NO와 마찬가지로 거의 양의 값만을 가지나, 그 상류에서는 이 생성율 분포가 화염대를 경계로 하여 급격히 변화한다. 즉, 화염대 외측에서는 양의 값을 가지나 그 내측에서는 음의 값을 가지며, 그 값도 상류에서는 매우 큼을 알 수 있다. 이 음의 생성율이 Full NO의 생성을 급격히 감소시켜 Fig. 6에서 지적한 상류단면 화염대 내측에서 Full NO를 Thermal NO보다 낮게 하는 원인이 되며, 화염하류에서 Full NO와 Thermal NO간의 차이를 미소하게 하는데도 기여하는 것으로 판단된다. 이와 같이 화염대 내측에서 Full NO

의 생성율이 음의 값을 갖게되는 원인은 NO 생성에 관여하는 각 반응의 생성율을 검토하여 본 결과, 그림으로는 나타내지 않았지만, 다음의 (R2)~(R5) 반응에 기인한 것임을 확인하였다.[24] (R2)~(R5) 반응에 포함된 CH_i(i=0~2) 및 HCCO는 CH_4 연료가 산화되는 과정에서 생성되는 화학종이므로, 위 반응들은 연료성분이 존재하는 비교적 고온 영역에서 NO의 저감에 많이 기여하게 된다. 그러나 화염대 외측 및 하류에는 연료성분이 거의 존재하지 않기 때문에 연료의 산화과정에서 생성되는 CH_i(i=0~2) 및 HCCO도 거의 없기 때문에 음의 NO 생성율은 나타나지 않는다. 그리고 이 반응들은 Prompt NO 기구에만 포함되어 있는 것이므로 Thermal NO의 생성율은 항상 양의 값만을 갖게된다. 이 결과로부터 Prompt NO 기구는 NO의 생성뿐만 아니라 CH_i(i=0~2) 및 HCCO가 존재하는 영역에서는 NO의 저감에도 크게 기여함을 알 수 있으며, 이와 같은 영역을 연소장에 인위적으로 만들어 준다면 NO 저감에 매우 효과적으로 작용할 것으로 판단된다.

$$C+NO=CN+O \quad (R2)$$
$$CH+NO=HCN+O \quad (R3)$$
$$CH_2(S)+NO=HCN+OH \quad (R4)$$
$$HCCO+NO=HCNO+CO \quad (R5)$$

이하의 논의는 NO_2 생성특성에 관한 것으로, NO_2는 반응기구상 C_2-Full Mechanism에서만 생성되므로 계산결과는 C_2-Full Mechanism으로 계산한 것이다. 앞에 제시한 Fig. 3(b)의 NO_2 분포경향을 보면, NO_2 농도 최고치는 8 ppm 정도로 NO 농도에 비해 매우 작다. 그리고 NO_2의 고농도 영역은 주로 화염대 외측의 다소 저온영역에 하류로 길게 분포하며, 노즐 출구 근처의 상류영역에서는 O_2와 마찬가지로 화염대 내측에서도 NO_2가 분포하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8에는 Fig. 3(b)의 NO_2 농도의 분포경향을 자세히 검토하기 위해 여러 단면에서의 NO_2 생성율을 도시하였다. NO_2 생성율을 보면 상류에서는 화염대 외측과 내측의 두 군데에서 생성 및 소멸의 분포형상을 가지나, x=30 mm 이후의 단면에서는 화염대 내측에 존재하던 생성 및 소멸의 형상은 없어진다. 또한 NO_2 생성율의 크기는 NO의 생성율과 마찬가지로 상류에서 높고 하류로 진행하면서 점차 작아지고 있으나, Fig. 3(b)와 비교해 보면 NO_2 생성율이 양의 값을 갖는 위치에서 NO_2 농도의 최고점이 형성되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9에는 x=10 mm 단면에서 NO_2 생성에 관여하는 5개의 각 반응에 의한 NO_2의 생성율을 도시하였으며, 이들 각 반응에 의한 생성율의 총합을 (○)로 표시하였다. 그림에서 NO_2의 생성에는 (R6) 반응이, 소멸에는 (R8) 반응이 크게 기여함을 알 수 있다. 이 반응들은 하류로 진행하면서 화염대 외측에서만 NO_2의 생성, 소멸에 기여하게 되나, 상류에서는 화염대 내측과 외측의 두 군데에서 NO_2 농도분포에 기여하고 있음을 확인하였다. 따라서 NO_2 생성은 (R6) 반응에 기인하는 것이며, 이 반응은 NO가 HO_2와 결합하여 NO_2로 변환되는 반응으로서, HO_2의 생성 위치와 밀접한 관계가 있다.[25, 26] 또한 HO_2의 생성은 반응기구상 O_2의 농

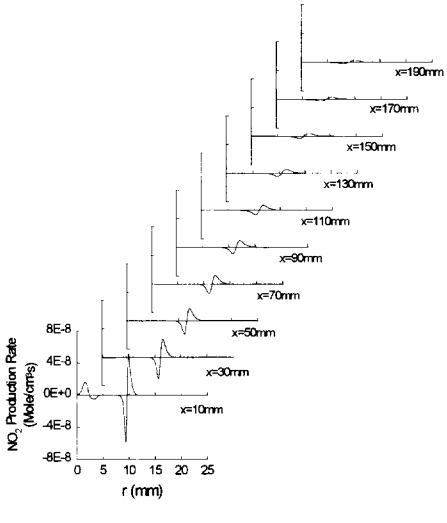


Fig. 8 Radial profiles of NO_2 production rates at selected axial location.

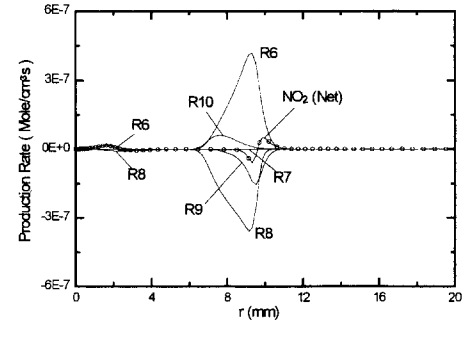


Fig. 9 Radial profiles of NO_2 production rates by each reation at x=10 mm.

도에 많은 영향을 받게되는데, 화염대 외측의 HO_2는 주위 공기중의 O_2에서 기인하며, 화염대 내측의 HO_2는 Fig. 3에서 설명한 노즐 근처에서 침투한 O_2에 기인한 것이다. 결과적으로 NO_2의 생성에는 O_2 농도분포가 중요한 인자이며, 노즐 출구 근처의 화염대 내측에서는 O_2 침투가 HO_2 농도분포에 영향을 주고 결국 NO_2의 생성에 영향을 주게 된다. 앞에서 설명한 Fig. 3의 노즐 근처 O_2 침투영역과 NO_2 분포영역이 거의 일치하는 것도 바로 이러한 이유 때문인 것으로 사료된다.

$$HO_2+NO=NO_2+OH \quad (R6)$$
$$NCO+NO=CN+NO_2 \quad (R7)$$
$$NO+OH=NO_2+H \quad (R8)$$
$$NO+O_2=NO_2+O \quad (R9)$$
$$NO+O+M=NO_2+M \quad (R10)$$

4. 결 론

본 연구에서는 축대칭 2차원 순수 CH_4 분류 확산화염을 대상으로 NOx 반응을 고려한 상세반응기구를 적용하여 NOx 생성특성을 규명하고, 이 NOx 생성에 미치는 Thermal NO 기구와 Prompt NO 기구의 역할을 비교 검토함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) C_2-Full 및 C_2-Thermal Mechanism으로 계산한 온도, 주요 화학종 및 라디칼의 농도분포들은 서로 거의 일치하였다. 이 결과는 보다 자세히 묘사된 NOx 반응기구가 NOx 분포를 제외한 다른 화염구조에는 거의 영향을 주지 않다는 것을 의미한다

(2) 순수 CH_4 연료 분류 확산화염에서 발생되는 NO는 대부분 Thermal NO이며 Prompt NO 기구에 의해 발생하는 NO의 양은 미소함을 확인하였다.

(3) Thermal NO 기구는 주로 NO의 생성에만 기여하지만 Prompt NO 기구는 NO의 생성뿐만 아니라 연료성분이 존재하는 비교적 고온영역에서는 NO의 소멸에도 크게 기여함을 알았다. 이와 같은 영역을 연소장에 인위적으로 조성한다면 NO 저감에 매우 유익할 것으로 사료된다.

(4) 분류 확산화염의 노즐 출구 근처에서는 화염대를 통과하여 O_2가 침투하며, 이와같이 침투한 O_2가 확산화염의 구조 및 NO_2의 생성에 많은 영향을 주고 있음을 알았다.

후 기

본 연구는 96년도 인하대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

(1) Miller, J. A. and Bowman, C. T., 1989, "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 15, pp. 287~338.

(2) Drake, Michael C. and Blint, Richard J., 1991, "Calculations of NOx Formation Pathways in Propagating Laminar, High Pressure Premixed CH_4/Air Flame," *Combust. Sci and Tech.*, Vol. 75, pp. 261~285.

(3) Leung, K. M. and Lindstedt, R. P., 1995, "Detailed Kinetic Modeling of C_1-C_3 Alkane Diffusion Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 102, pp. 129~160.

(4) Warnatz, Jurgen., 1983, "The Mechanism of High Temperture Combustion of Propane and Butane," *Combust. Sci and Tech.*, Vol. 34, pp. 177~200.

(5) In-Gweon Lim, 1992, "A Numerical Study of Combustion within a Porous Inert Medium Burner," *Doctoral Dissertation, The University of Texas at Austin.*

(6) Smooke, M. D., Puri, I. K. and Seshadri, K., 1986, "A Comparision between Numerical Calculations and Experimental Measurements of the Structure of a Counterflow Diffusion Flame Burning Diluted Methane in Diluted Air", *Twenty-First Symposium (Int.) on Combust./ The Combust. Inst.*, pp. 1783~1792.

(7) Katta, V. R., Goss, L. P. and Rooquemore, W. M., 1994, "Effect of Nonunity Lewis Number and Finite-Rate Chemistry on the Dynamics of a Hydrogen-Air Jet Diffusion Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 96, pp. 60~74.

(8) Smooke, M. D., Xu, Y., Zurn, R. M., Lin, P., Frank, J. H. and Long, M. B., 1992,

"Computational and Experimental Study of OH and CH Radicals in Axisymmetric Laminar Diffusion Flames," *Twenty-Fourth Symposium (Int.) on Combust. / The Combust. Inst.*, pp. 813~821.

(9) Peters, N., 1984, "Laminar Diffusion Flamelet Models in Non-Premixed Turbulent Combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 10, pp. 319~339.

(10) Su-Ryong Lee, Sim-Soo Park and Suk-Ho Chung, 1995, "Flame Structure and Thermal NOx Formation in Hydrogen Diffusion Flames with Reduced Kinetics Mechanisms," *KSME Journal*, Vol. 9, No. 3, pp. 377~384.

(11) Sung, C. J., Liu, J. B. and Law, C. K., 1995, "Structural Response of Counterflow Diffusion Flames to Strain Rate Variations," *Combustion and Flame*, Vol. 102, pp. 481~492.

(12) Peters, N. and Kee, R. J., 1987, "The Computation of Strectched Laminar Methane-Air Diffusion Flames Using a Reduced Four-Step Mechanism," *Combustion and Flame*, Vol. 68, pp. 17~29.

(13) Peter Glaborg, James A. Miller and Robert J. Kee, 1986, "Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors," *Combustion and Flame*, Vol. 65, pp. 177~202.

(14) Nishioka, M., Nakagawa, S., Ishikawa, Y. and Takeno, T., 1994, "NO Emission Characterisitcs of Methane-Air Double Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 127~138.

(15) Drake, Michael C., and Blint, Richard J., 1991, "Relative Importance of Nitric Oxide Formation Mechanisms in Laminar Opposed-flow Diffusion Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 83, pp. 185~203.

(16) 西岡牧人, 竹野忠夫, 1995, "層流擴散火炎中のNO生成", 第33回燃燒シンポジウム, Japan.

(17) Smooke, M. D., Ern, A., Tanoff, M. A., Valdati, B. A., Mohammed, R. K. and Marran, D. F., 1996, "Computational and Experimental Study of NO in an Axisymmetric Laminar Diffusion Flame," *Twenty-Sixth Symposium (Int.) on Combust. / The Combust. Inst.*, pp. 2161~2170.

(18) Spalding, D. Brian, 1977, *GENMIX : A General Computer Program for Two-dimensional Parabolic Phenomena.*

(19) Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., 1989, "Chemkin-Ⅱ : A Fortran Chemical Kinetics," *Sandia Report SAND89-8009B.*

(20) Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A., 1986, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties," *Sandia Report SAND86-8246.*

(21) Mitchell, R. E., 1980, "Experimental and Numerical Investigation of Confined Laminar Diffusion Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 37, pp. 227~244.

(22) Gordon and McBride, 1972, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations," *NASA SP-273.*

(23) Smooke, M. D., 1990, "Computational and Experimental Study of a Laminar Axisymmetric Methane-Air Diffusion Flame," *Twenty-Third Symposium (Int.) on Combust. / The Combust. Inst.*, pp. 575~582.

(24) 오창보, 이창언, 1997, "CH_4 연료의 중간 생성물이 확산화염의 NO 생성에 미치는 영향," 한국자동차공학회 1997년도 춘계학술대회논문집, Volume Ⅰ, pp. 662~668.

(25) Sano, Taeko, 1984, "NO_2 Formation in the Mixing Region of Hot Burned Gas with Cool Air," *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 38, pp. 129~144.

(26) Hori, Morio, 1986, "Experimental Study of Nitrogen Dioxide Formation in Combustion Systems," *Twenty-first Symposium (Int.) on Combust. / The Combustion Inst.*, pp. 1181~1188.