

예혼합 및 대향류확산 화염에서 NO의 생성에 미치는 소반응의 역할

최 낙 정* · 윤 석 범* · 山下博史**

Roles of Key Elementary Reaction for NO Formation in Premixed Flame and Counterflow Diffusion Flame

N.J.Choi · S.B.Youn · H.S.Yamashita

Key words : premixed flame(예혼합화염), counterflow diffusion flame(대향류확산화염), key elementary reaction(소반응), NO formation(NO의 생성), dominant reaction pathways(반응경로도)

Abstract

In this paper it is investigated the roles of key elementary reactions for NO formation in methane-air one-dimensional premixed flame and counterflow diffusion flame, which were studied numerically by using NO kinetics and C₂ - chemistry complied by Miller and Bowman.

The spatial distributions of the reaction rates of 9 main elementary reactions directly related to NO formation and destruction were calculated.

Integration of the rates of all reactions in the NO formation across the flame yields the quantitative reaction path diagram, which shows clearly relative importance of each reaction path in NO formation and how it changes with the type and parameters of the flame.

The results show that the thermal and Fenimore mechanisms are dominant respectively for lean and rich premixed flames, and the latter is dominant for diffusion flames.

In addition, it was found that the HCN recycle route is important for diffusion flame, and that the routes of mutual transformation between NO and NO₂, and between NO and HNO do not contribute to the net NO formation.

* 이리농공전문대학 자동차과 (원고접수일 : 97년 11월)

** 일본 나고야대학 기계정보시스템공학과

1. 서 론

질소산화물(NOx)은 주로 자동차, 연소기 등에 사용되고 있는 화석연료(化石燃料)의 연소시에 배출되는 대기오염물질로서 지구환경오염문제의 심각성과 더불어 그 배출량의 규제가 점점 강화되고 있는 추세이다. 따라서, NOx를 저감시킬 수 있는 새로운 연소기술의 개발이 긴급한 과제로 되고 있으며^{1) 2)}, 이를 위해서는 연소실 내에서 형성되는 각 화염에 대한 NOx의 생성기구를 정확히 파악할 필요가 있다.

이와 같은 NOx의 생성기구에 관하여 현재까지 보고된 연구를 살펴보면 탄화수소계연료와 공기가 연소하여 NOx가 생성되기 까지의 반응경로를 구성하는 소반응이나 그 반응속도정수에 관하여는 비교적 상세하게 해명되어 있다^{3) 4)}.

그러나, 실제화염에 있어서는 화학반응과 대류 및 수송현상과의 사이에 상호 밀접한 작용에 의하여 복잡한 현상으로 나타나게 되고, 화염의 형태나 파라메타가 간접적으로 NOx의 생성에 크게 영향을 미치기 때문에 이것들의 영향을 포함하여 종합적으로 생성기구를 조사할 필요가 있다.

이와 관련된 연구로서 竹野忠部^{5) 6) 7)} 등은 1차원 예혼합화염, 대향류확산화염, 대향류2중화염에 관하여 상세한 화학반응기구와 정확한 수송계수에 기초한 수치계산을 행하고, 당량비와 속도구배 등의 파라메타를 변화시킨 경우에 대한 NO의 배출특성을 Emission Index(EI)를 도입하여 조사하였다. 그러나, 상세하게 생성기구를 조사하기 위해서는 NO의 생성이나 소비에 관여하는 각 소반응의 화염중에 있어서 거동에 주목할 필요가 있으며, 이때 NO를 직접 생성 또는 소비하는 반응만이 아니라 N₂로부터 NO로 되는 반응경로 전체를 조사하여야 한다.

따라서, 본 연구에서는 메탄-공기 1차원 예혼합화염과 대향류확산화염에 있어서 NO의 생성에 미치는 각 소반응의 역할을 조사하기 위하여 다음과 같은 반응경로도들을 도입하였다.

즉, 먼저 NO의 생성과 소멸에 직접적으로 관여하고 있는 소반응만으로 한정하여 화염중의 반응속도분포를 조사하고, 계속해서 반응경로 전체에

대하여 반응속도의 공간적 적분치에 기초한 정량적 반응경로도들을 작성함으로써, 화염중의 NO생성에 미치는 각 소반응의 역할이나 각 반응경로의 상대적 중요성을 검토하였다.

2. 이론모델

그림 1(a), (b)는 1차원 예혼합 및 대향류 확산화염의 이론모델을 나타낸다.

그림 1(a)의 1차원 예혼합화염에 있어서 화염에 고정된 좌표계 x축의 중심에서 상류측의 충분히 먼거리 $x=x_0$ 로부터 온도 T_0 , 조성 $Y_{k,0}$ (k성분의 질량분율)의 예혼합기가 화염을 향하여 들어오고, 기연소가스는 하류측의 충분히 먼거리 $x=x_1$ 을 향

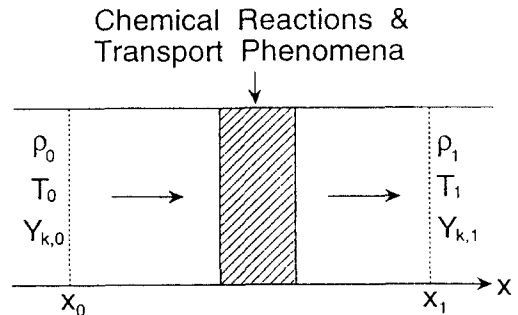


Fig.1(a) Theoretical model of one - dimensional premixed flame

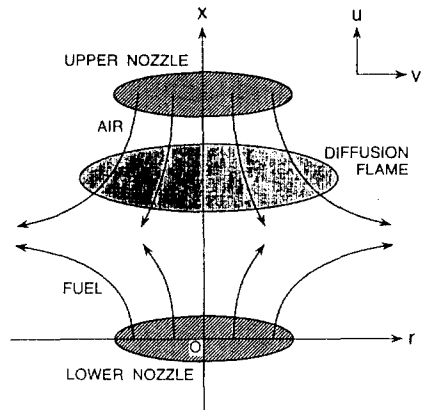


Fig.1(b) Theoretical model of counterflow diffusion flame

하여 흘러가는 것으로 한다.

한편 그림 1(b)의 대향류확산화염에서는 평행한 상하 대칭의 무한히 넓은 다공질 원형노즐로부터 공기와 연료를 대향하여 분사하고 노즐면에 평행한 평면상의 확산화염이 형성되는 것으로 한다.

여기서, 노즐면 중심을 원통좌표의 원점으로 취하고, x, r 및 α 는 축방향거리, 반경방향거리 및 회전각도를, u, v 및 w 는 이에 대응하는 속도를 나타낸다.

연료는 하부노즐로부터 온도 T_F , 조성 $Y_{k,F}$, 속도($u_F, 0, 0$)로서 공기는 상부노즐로부터 온도 T_0 , 조성 $Y_{k,0}$, 속도($-u_0, 0, 0$)로서 분사되는 것으로 한다.

그리고 이상의 화염과 흐름에 대하여 다음과 같은 가정을 이용하여 해석한다.

- 흐름 및 화염은 정상이다.
- 대향류확산화염에 있어서 흐름은 축대칭이고 회전방향속도 w 는 존재하지 않는다.
- 외력은 존재하지 않는다.
- 혼합기는 이상기체이다.
- 압력확산은 무시한다.
- 열확산은 H 및 H_2 분자에 대하여만 고려한다.
- 유동장에서의 열역학적 압력은 일정하다.
- 에너지식에서 압력일, 점성계수, 복사, 도플러 효과는 무시한다.

3. 지배방정식과 경계조건

예혼합 및 대향류확산화염에 대한 이론모델의 해석을 위하여 적용된 지배방정식과 경계조건은 다음과 같다^{(8), (9)}.

3.1 1차원 예혼합화염

- 성분보존방정식 :

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - W_k \dot{\omega}_k = 0 \quad (1)$$

- 에너지보존방정식 :

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} (\lambda \frac{dT}{dx}) + \frac{\rho}{c_p} \sum_{k=1}^K Y_k c_{p,k} V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k = 0 \quad (2)$$

$$\text{• 기체상태방정식 : } \rho = \frac{pW}{R^0 T} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{• 경계조건 : } x = x_0 : T = T_0, Y_k = Y_{k,0} \quad (k=1, \dots, K) \\ x = x_1 : \frac{dT}{dx} = 0, \frac{dY_k}{dx} = 0 \quad (k=1, \dots, K) \end{aligned} \quad (4)$$

3.2 대향류확산화염

- 운동량방정식 :

$$\frac{d}{dx} \left\{ \mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{du}{dx} \right) \right\} - 2 \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) + \frac{3}{\rho} \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 + H \quad (5)$$

- 성분보존방정식 :

$$2U \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - W_k \dot{\omega}_k = 0 \quad (k=1, \dots, K) \quad (6)$$

- 에너지보존방정식 :

$$\begin{aligned} 2U \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} (\lambda \frac{dT}{dx}) + \frac{\rho}{c_p} \sum_{k=1}^K Y_k c_{p,k} V_k \\ \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k = 0 \quad (k=1, \dots, K) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{• 기체상태방정식 : } \rho = \frac{p\bar{W}}{R^0 T} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{• 경계조건 : } x = 0 : U = \frac{\rho_F u_F}{2}, \frac{dU}{dx} = 0, T = T_F, \\ Y_k \left(1 + \frac{V_k}{u_F} \right) = Y_{k,F} \quad (k=1, \dots, K) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x = L : U = \frac{\rho_0 u_0}{2}, \frac{dU}{dx} = 0, T = T_0, \\ Y_k \left(1 + \frac{V_k}{u_0} \right) = Y_{k,0} \quad (k=1, \dots, K) \end{aligned} \quad (9)$$

여기서, U 는 속도, H 는 정수, T 는 온도, p 는 압력, ρ 는 밀도, R^0 은 기체상수, $Y_k, X_k, W_k, c_p, k, h_k, \dot{\omega}_k, D_{km}$ 는 각각 k 성분의 질량분율, 몰분율, 분자량, 정압비열, 비엔탈피, 몰생성속도, 혼합기의 평균확산계수이고 $\bar{W}, c_p, \lambda, \mu$ 는 혼합기의 평균분자량, 정압비열, 열전도율, 점성계수이다.

\dot{M} 은 질량유량, V_k 는 확산속도로서 다음식으로 표시된다.

$$\dot{M} = \rho u \quad (10)$$

$$V_k = \frac{1}{X_k} D_{km} \frac{dX_k}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (11)$$

또, U 는 흐름속도로써 x 만의 함수이고 속도 u , v 는 다음과 같다.

$$u = \frac{2U}{\rho}, \quad v = -\frac{r}{\rho} \frac{dU}{dx} \quad (12)$$

이상의 (1)~(4)식 및 (5)~(9)식은 어느것이나 2점경계치 문제로 되고 M 및 H 는 고유치로서 구하여진다.

4. 물성치와 반응기구

계산에 필요한 열역학적 파라메타와 수송계수는 CHEMKIN^{(10),(11)}의 수송계수 계산코드를 이용하여 구하였으며 매탄과 산소의 연소반응은 Miller와 Bowman⁽³⁾의 C_2 -chemistry를 이용하였다. NOx의 생성반응역시 이들이 제안한 방법을 이용하였다.

고려한 성분은 52종이며 소반응수는 정·역반응 235조이다.

5. 계산방법 및 계산조건

5.1 계산방법

1차원 예혼합화염에 관하여는 Kee 등이 개발한 수치계산 프로그램⁽⁸⁾을 이용하고 또 대항류 확산 화염에 관하여는 이것을 부분적으로 개조한 것을 이용하여 계산하였다.

계산격자는 부등간격으로 온도와 각성분의 구배나 곡률이 큰 값을 취하는 영역에서는 미세한 격자점을 설정하였다.

격자점의 총수는 120 - 140정도이고, 각 보존방정식의 대류항의 이산화는 정도가 좋은 중심차분법을 이용하였다.

5.2 계산조건

1차원 예혼합화염의 계산영역은 화염중의 온도 $T=400K$ 인점을 $X=0.05cm$ 로한 좌표계에 있어서 $-2cm \leq x \leq 10cm$ 로 하고, 대항류확산화염의 노즐 간 거리 $L=1.5cm$ 로 하였다.

1차원 예혼합화염에서 혼합기의 당량비는 $0.7 \leq$

$\phi \leq 1.3$ 로 변화시켰으며, 대항류확산화염은 노즐로부터 분출되는 연료 및 공기의 속도 u_F 와 u_0 를 $5 cm/s \leq u_F, u_0 \leq 180cm/s$ 의 범위에서 변화시켰다.

6. 계산결과 및 고찰

6.1 NO의 생성반응과 소멸반응의 분포

화염류의 NO생성에 대한 소반응의 역할을 조사하기 위하여 먼저 생성과 소멸에 직접관여하고 있는 소반응을 조사하였다. 표1은 NO를 직접생성 및 소비하는 전부의 소반응을 나타낸다.

Table 1. Elementary reactions directly related to formation and destruction of NO

$C + NO \rightleftharpoons CN + O$	(156)
$CH + NO \rightleftharpoons HCN + O$	(157)
$CH_2 + NO \rightleftharpoons HCNO + H$	(158)
$CH_2 + NO \rightleftharpoons HCN + H_2O$	(159)
$CH_2 + NO \rightleftharpoons H_2CN + OH$	(160)
$HCCO + NO \rightleftharpoons HCNO + CO$	(161)
$CH_2(S) + NO \rightleftharpoons HCN + OH$	(162)
$CO_2 + N \rightleftharpoons NO + CO$	(166)
$CN + NO_2 \rightleftharpoons NCO + NO$	(184)
$HO_2 + NO \rightleftharpoons NO_2 + OH$	(188)
$NO_2 + H \rightleftharpoons NO + OH$	(189)
$NO_2 + O \rightleftharpoons NO + O_2$	(190)
$NO_2 + M \rightleftharpoons NO + O + M$	(191)
$NCO + O \rightleftharpoons NO + CO$	(193)
$NCO + OH \rightleftharpoons NO + CO + H$	(195)
$NCO + NO \rightleftharpoons N_2O + CO$	(197)
$NH + O_2 \rightleftharpoons NO + OH$	(201)
$NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$	(202)
$N_2O + O \rightleftharpoons 2NO$	(207)
$NH_2 + NO \rightleftharpoons NNH + OH$	(216)
$NH_2 + NO \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	(217)
$NNH + NO \rightleftharpoons N_2 + HNO$	(222)
$HNO + M \rightleftharpoons H + NO + M$	(228)
$HNO + OH \rightleftharpoons NO + H_2O$	(229)
$HNO + H \rightleftharpoons H_2 + NO$	(230)
$HNO + NH_2 \rightleftharpoons NH_3 + NO$	(231)
$N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$	(232)
$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	(233)
$N + OH \rightleftharpoons NO + H$	(234)

또, 표 1의 29조 소반응의 반응속도를 조사하여 그 중 값이 큰 9개를 선택 하였으며 표 2에 나타내었다. 여기서 괄호안의 번호는 참고문헌(5) 소반응 표의 번호를 나타내고 마이너스(-)부호는 역반응

Table 2. 9 main elementary reactions directly related to formation and destruction of NO

Formation	
$N+OH \rightarrow NO+H$	(234)
$N+O_2 \rightarrow NO+O$	(233)
$N_2+O \rightarrow N+NO$	(232)
$HNO+OH \rightarrow NO+H_2O$	(229)
$NO_2+H \rightarrow NO+OH$	(189)
Destruction	
$H+NO+M \rightarrow HNO+M$	(-228)
$CH+NO \rightarrow HCN+O$	(157)
$HCCO+NO+M \rightarrow HCNO+CO$	(161)
$HO_2+NO \rightarrow NO_2+OH$	(188)

을 표시한다. 본연구에서 대상으로한 화염의 NO 생성과 소멸이 대부분 위 9개의 소반응에 의해서 지배되고 있으므로 여기서는 이 소반응에 대해서만 기술한다.

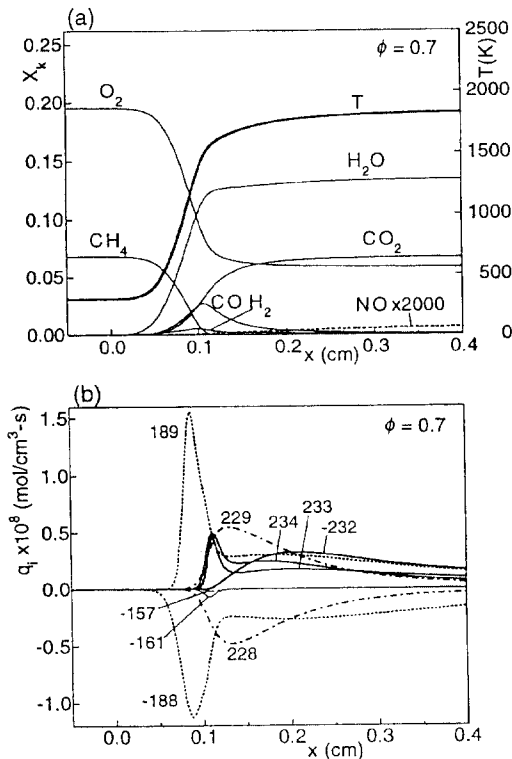


Fig.2 (a) Flame structure (b) reaction rate distribution at $\phi=0.7$ in premixed flame

6.1.1 1차원 예혼합화염

그림 2, 3, 4의 상단은 당량비 $\phi=0.7, 1.0, 1.3$ 일 경우 화염중의 온도, 주요성분 및 NO의 농도를, 하단은 상기 9개 소반응의 반응속도 q_i 의 분포를 나타내며, q_i 의 플러스(+) 값은 NO의 생성반응, 마이너스(-) 값은 소비반응을 의미한다.

$v'_{k,i}, v''_{k,i}$ 는 각각 i번째 소반응에서 k성분의 반응 및 생성물의 양론계수를 나타내며, 화학종 총수를 I라고하면 k성분의 몰생성속도 $\dot{\omega}_k$ 는 다음 식과 같이된다.

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I (v''_{k,i} - v'_{k,i})q_i \quad (13)$$

$\phi=0.7$ 의 경우, $NO_2+H \rightarrow NO+OH$ (189)와 $HO_2+NO \rightarrow NO_2+OH$ (188)의 반응속도가 다른 반응대보다 비교적 낮은 온도영역에서 최대치를 나타내고 있으며, 하류의 고온 반응대 부근에서 $H+NO+M \rightarrow HNO+M$ (-228)와 $HNO+OH \rightarrow$

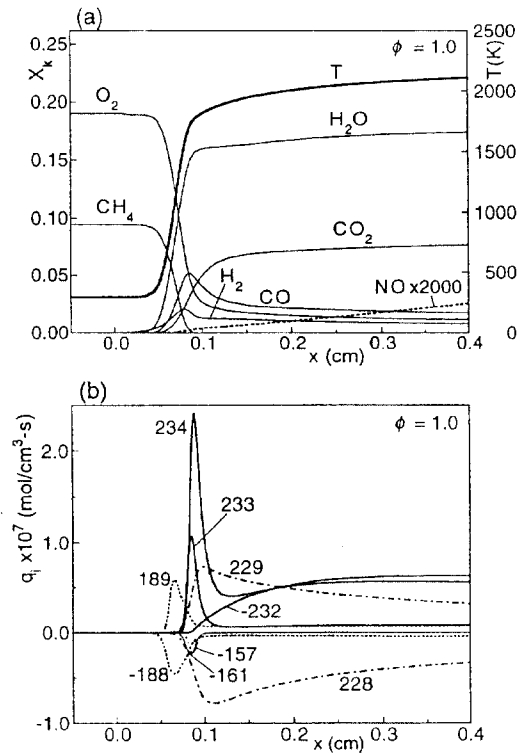


Fig.3 (a) Flame structure (b) reaction rate distribution at $\phi=1.0$ in premixed flame

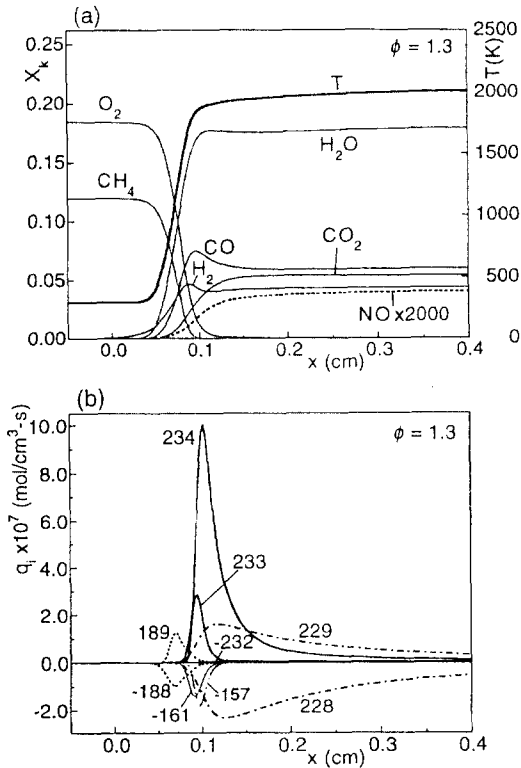


Fig.4 (a) Flame structure (b) reaction rate distribution at $\phi=1.3$ in premixed flame

$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (229)의 반응속도가 완만한 Pick를 보이고 있다.

한편, 확대 Zeldovich기구인 3개반응 $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ (-232), $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ (233), $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$ (234)는 전부 NO를 생성하는 방향으로 진행하고 있지만 반응속도는 (-188)과 (189)에 비하여 작게된다.

$\phi=1.0$ 의 경우 각 반응속도의 절대치는 $\phi=0.7$ 의 경우에 비하여 조금 크게되고, NO의 생성과 소비가 활발히 행하여지고 있지만 최대치의 상대적 위치는 변화가 없다. 그러나 각 반응속도치는 NO와 NO_2 가 서로 변화면서 (189)과 (188)이 상대적으로 적게되는 반면에 (-232), (233), (234) 및 NO와 HNO를 상호교환하여 (-228)과 (229)의 반응속도가 크게 된다.

특히 반응대 부근에서 (234)의 최대치가 현저히 증대하며, 화염대 후류부 고온영역에서 (-228),

(229), (-232), (234)가 상당히 증대함과 동시에 길게 반응이 지속되고있다.

Zeldovich 기구의 반응속도 증대는 화염온도가 $\phi=0.7$ 의 경우에 비하여 500K정도 상승에 기인한 것으로 보인다. $\phi=1.3$ 의 경우 각 반응속도의 최대 절대치는 $\phi=1.0$ 의 경우에 비하여 대략 수배정도 크게 되지만 이 경우도 각 최대치의 상대적인 위치관계는 거의 변화가 없다.

이중에서 Zeldovich기구는 반응대 부근에서 (234)의 최대치가 상대적으로 크게됨과 동시에 그 폭이 현저하게 넓지만 화염대 후류에 있어서는 화염온도가 $\phi=1.0$ 의 경우에 비하여 약 150K정도 감소하고, 3개반응 모두 작게된다.

Fenimore기구는 $\text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{NO}$ 의 경로가 중심이지만 이중에서 N으로부터 NO가 생성되는 반응은 Zeldovich기구와 공통이다. 따라서, 양기구의 차가 순수 Fenimore기구에 의해 NO를 직접생성하는 반응이 된다.

6.1.2 대향류확산화염

그림 5와 6은 분출속도 $u_F = u_0 = 5\text{cm/s}$, $u_F = u_0 = 180\text{cm/s}$ 인 경우에 대한 대향류확산화염의 계산결과로서 상단의 그래프는 온도 및 주요성분과 NO의 농도를, 하단의 그래프는 NO의 생성 및 소비반응의 반응속도를 나타낸다. 여기서, 화살표로 표시한 X_{CH} 와 X_{OH} 는 CH 및 OH의 농도가 최대가 되는 지점으로 화염면의 위치를 표시한다. $u_F = u_0 = 5\text{cm/s}$ 의 경우, X_{OH} 부근의 고온영역에서 연료측으로부터 공기측을 향하여 (161)과 (157)의 2개 NO소비반응, Zeldovich기구인 (234)의 생성반응이 큰 값을 나타내고 있다. 또, 공기측에서 NO와 HNO반응인 (229)와 (-228)이 정·부방향에서 최대치로 되고, 조금떨어진 공기측의 비교적 저온영역에서 NO와 NO_2 의 반응인 (189)와 (188)이 정·부의 최대치를 보여주고있다. 이들 2조의 소반응은 1차원 예혼합화염의 경우와 마찬가지로 상하 대칭형으로 되고, NO와 NO_2 및 NO와 HNO 사이에 상호변환이 어느 쪽이나 거의 동시에 동등한 속도로 진행된다.

$u_F = u_0 = 180\text{cm/s}$ 의 경우에는, 5cm/s 의 경우와 비교할때 화염대의 폭이 현저히 감소하고 있지만

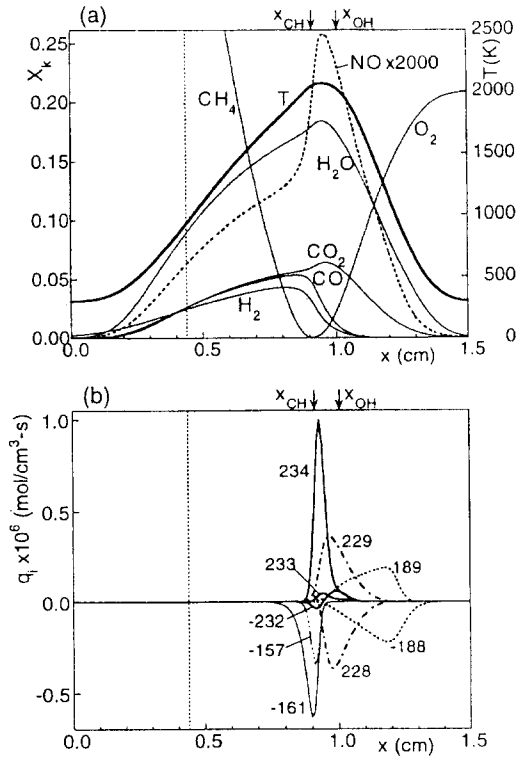


Fig.5 (a) Flame structure (b) reaction rate distribution at $u_F = u_0 = 5 \text{ cm/s}$ in counterflow diffusion flame

온도나 주요성분의 분포는 X방향에 단순히 압축한 형으로 되고 있고, 이것들의 상호위치관계는 거의 변화하지 않고 있다. 또, NO의 생성·소비속도 분포도 확대 Zeldovich기구인 (233)이 상당히 증가하고 있는 점을 제외하면 5cm/s의 경우에 비하여 큰 변화는 없다.

1차원 예혼합화염과 비교하면 어느쪽 분출속도의 경우도, 생성에 관하여(234)이 지배적인 것은 $\phi = 1.0, 1.3$ 의 경우와 똑같다. 한편, 소비에 관하여는 (161)의 기여가 1차원 예혼합화염에 비하여 상당히 크게되는 것이 특징적이다.

6.2 반응경로도

6.2.1 1차원 예혼합화염

그림 7, 8, 9는 당량비 $\phi = 0.7, 1.0, 1.3$ 에서 1차원 예혼합화염의 반응경로도를 나타낸다.

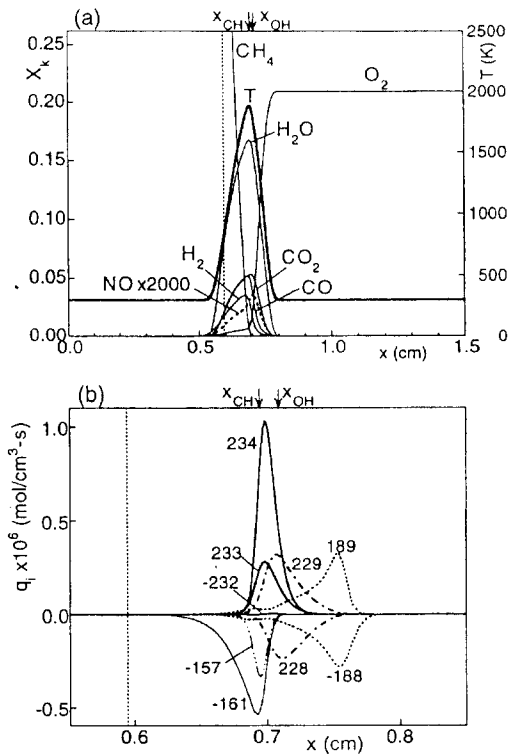


Fig.6 (a) Flame structure (b) reaction rate distribution at $u_F = u_0 = 180 \text{ cm/s}$ in counterflow diffusion flame

여기서, 반응경로도는 전체 반응경로중에서 몰 생성속도가 가장큰 소반응의 값을 기준으로 선택하고 이값에 대한 비율로서 5단계로 분류한 실선과 1종류의 가는점선 즉, 총 6종류의 화살표로서 표시하고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 $\phi = 0.7$ 의 경우 Thermal기구의 기여가 Fenimore기구에 비하여 상당히 크게 되고 있는 것을 알 수 있다.

또, $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ (189)와 $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ (188)는 그림 중에서 가장 두꺼운 경로를 나타내고 있지만, 상호 거의 같은 속도로 반응이 진행하기 때문에 정미 NO생성에는 거의 기여하지 못하고 있다. $\phi = 1.0$ 의 경우 $\phi = 0.7$ 과 비교하면 (-232)와 (234)를 경유하는 Thermal 기구의 기여가 대단히 크다. 이것은 그림 3(b)에 나타난 바와 같이 화염대 후류 고온영역에서 온도가 상승하여(-232)와 (234)의 반응이 증가하고 있기때문

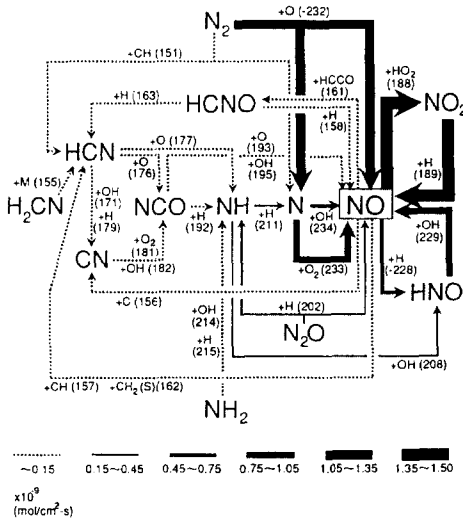


Fig 7 Reaction Path diagram at $\phi = 0.7$ in premixed flame

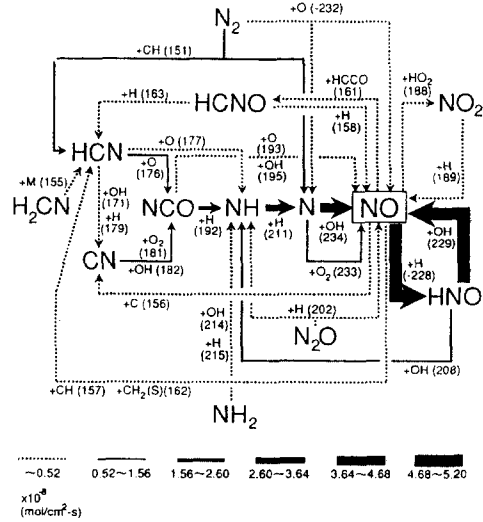


Fig 9 Reaction Path diagram at $\phi = 1.3$ in premixed flame

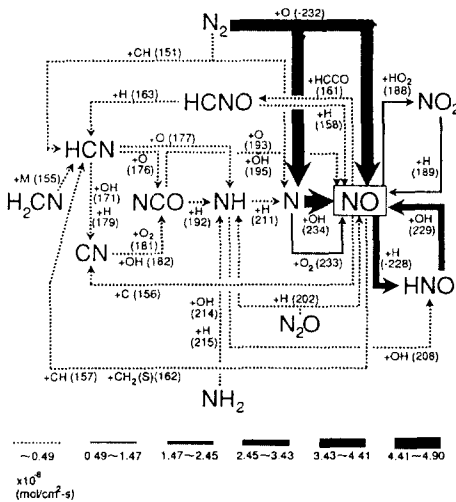


Fig 8 Reaction Path diagram at $\phi = 1.0$ in premixed flame

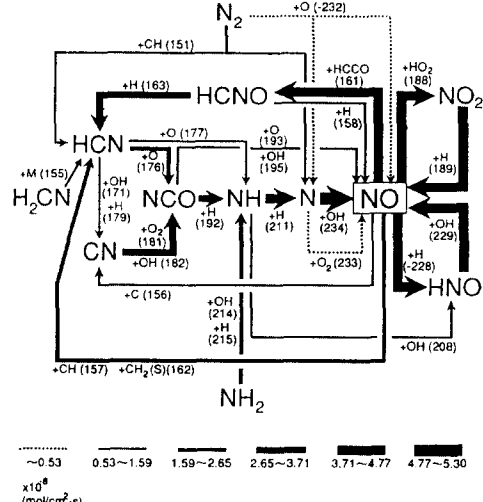


Fig 10 Reaction path diagram at $u_F = u_0 = 5 \text{ cm/s}$ in counterflow diffusion flame

인 것으로 보인다. 한편 $\phi=1.3$ 의 경우, Thermal 기구보다도 $N_2 \rightarrow HCN \rightarrow NCO \rightarrow NH \rightarrow N \rightarrow NO$ 의 Fenimore기구의 기여가 상대적으로 크게 된다.

6.2.2 대향류확산화염

그림 10, 11은 분출속도 $u_F = u_0 = 5 \text{ cm/s}$ 와 $u_F = u_0 = 180 \text{ cm/s}$ 일 경우에 대한 대향류확산화염의 반응경로도를 표시한다.

그림 10, 5cm/s의 경우 (-232)에서 개시되는 Thermal기구 기여가 작고 NO의 생성을 지배하고 있는 것은 HCN경유의 Fenimore기구이다. 이것은 1차원 예혼합화염 $\phi=1.3$ 의 경우와 같은 현상이지만 확산화염의 경우 생성된 NO가 (161)이나 (163)을 경유하며 다시 HCN에 되돌아오는 큰 순환 경로가 존재하는 특징을 가지고 있다.

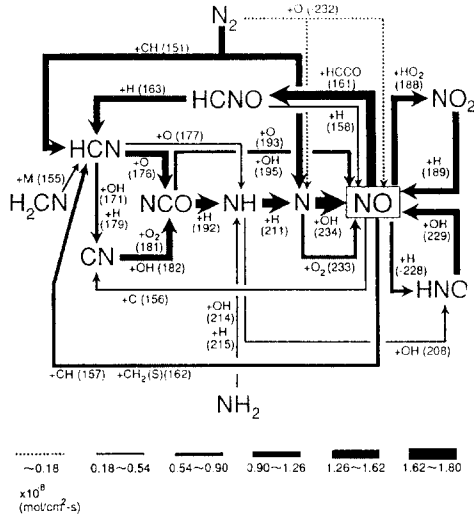


Fig 11 Reaction path diagram at $u_F = u_0 = 180 \text{ cm/s}$ in counterflow diffusion flame

그림 11의 속도구배가 큰 180 cm/s 의 경우도 Fenimore기구의 개시반응 (151)이 크게되는 점을 제외하면, 기본적으로는 5 cm/s 의 경우와 같은 경향을 나타낸다.

그러나, 다른 $u_F (=u_0)$ 의 값에 대하여는 전부 상기 2개에 대한 결과의 중간에서, u_F 에 대하여 거의 연속적으로 변화하는 결과를 얻었다.

7. 결 론

본 연구는 탄화수소계 연료인 메탄의 연소시 배출되는 질소산화물의 생성에 미치는 소반응의 역할을 조사하기 위하여 상세한 화학반응을 고려한 수치계산을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) NO의 생성 및 소멸을 직접 지배하고 있는 소반응은 생성 5개, 소멸 4개의 반응으로 압축될 수 있다

(2) NO의 생성에 관여하는 각 성분의 생성과 소멸과정에 대한 각 소반응의 기여를 반응속도 공간 적분에 의해서 평가하고, 정량적인 반응경로도를 작성할 수 있었다.

(3) 희박에혼합화염에서는 Thermal기구, 과농에혼합화염에서는 Fenimore기구가 중요하고, 대

향류확산화염에서는 Fenimore기구가 크게 영향을 미친다.

(4) 대향류확산화염의 경우 HCN리사이클 경로가 중요하며, 어떤화염도 $\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ 및 $\text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO}$ 의 변환경로는 NO의 생성과 소멸이 같은 정도의 크기이기 때문에 정미 NO생성량에는 거의 변화가 없다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 해외 Post doc.연수 지원에 의하여 수행된 연구결과로서 관계자 여러분께 심심한 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) 竹野忠部, 1989, "燃燒學の新しい研究手法の動向," 日本宇宙學會誌, 第37卷, 第421號, pp.91~98.
- (2) 竹野忠部, 1993, "地球環境汚染問題と燃燒研究," 流體熱工學研究, 第28卷, 第2號, pp.5~13.
- (3) Miller, J.A. and Bowman, C.T., 1989, "Progress in Energy and Combustion Science," Vol.15, pp. 287~338.
- (4) Baulch et al., 1994, "Combustion and Flame," Vol.98, pp. 59~79.
- (5) Nishioka, M., Takeno, T., Nakagawa, S. and Ishigawa, Y., 1993, "Dynamics of Gaseous Combustion," Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol.151, AIAA, pp.141~162.
- (6) Takeno, T., and Nishioka, M., 1993, "Combustion and Flame," Vol.92, pp.465~468.
- (7) Nishioka, M., Ishigawa, Y., Nakagawa, S. and Takeno, T., 1994, "Combustion and Flame," Vol.98, pp.127~138.
- (8) Kee, R.J., Grcar, J. F., Smooke, M. D. and Miller, J. A., 1985, "Sandia Report" SAND 85 - 8240.
- (9) Kee, R.J., Miller, J. A., Evans, G. H. and Dixon, L. G., 1988, "Twenty - Second Symposium(International) on Combustion" pp.1479~1494.
- (10) Kee, R.J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., 1989, "Sandia Report" SAND 89 - 8009.
- (11) Kee, R.J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., 1987, "Sandia Report" SAND 87 8215B.