

## 메탄/공기 예혼합화염에서의 수소첨가에 의한 소염 및 NO<sub>x</sub> 발생특성에 관한 수치해석

조은성\*, 정석호\*\*, 안국영\*\*\*<sup>†</sup>

\*경동보일러 에너지기술연구소 연구팀,

\*\*서울대학교 기계항공공학부,

\*\*\*한국기계연구원 청정환경기계연구센터

## Numerical Analysis of the Extinction and NO<sub>x</sub> Emission in Methane/Air Premixed Flame by Hydrogen Addition

Eun-Seong Cho\*, Suk-Ho Chung\*\*, Kook-Young Ahn\*\*\*<sup>†</sup>

\* Research Team, Institute of Energy Technology, KyungDong Boiler 437-1, Mogok-Dong, Pyeongtaeg-Si, Kyunggi-Do, 459-040, Korea

\*\* School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National Univ. San 56-1, Sillim 9-Dong, Gwanak-Gu, Seoul, 151-744, Korea

\*\*\* Environmental System Center, Korea Institute of Machinery and Materials 171 Jang-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-343, Korea

### ABSTRACT

Lean premixed combustion is a well known method for low NO<sub>x</sub> gas turbine combustor. But lean combustion is usually accompanied by flame instability. To overcome this problem, the hydrogen (H<sub>2</sub>) was added to main fuel methane to increase flammable limit. In this paper, the effects of hydrogen addition on lean premixed combustion of methane (CH<sub>4</sub>) were investigated numerically. Results showed that the extinction stretch rate increases and the extinction temperature constant with relatively small amount of H<sub>2</sub> addition. The flame temperature and NO emission increase with H<sub>2</sub> addition at the same stretch rate and equivalence ratio but it could increase the range of lean extinction and extinction equivalence ratio limit. Eventually, the H<sub>2</sub> addition case showed almost same or lower NO emission than no additive CH<sub>4</sub> case in the extinction condition.

**주요기술용어** : Lean Premixed Combustion(희박예혼합), Hydrogen Addition(수소첨가), NO<sub>x</sub>(질소산화물), Counterflow(대향류), Extinction(소염)

### 1. 서 론

산업발전에 따라 에너지 소비가 증대되고 공해

물질 배출이 증가하고 있다. 따라서, 연소효율 향상과 저공해 연소의 실현을 위한 연소기술 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, 가스터빈 연소기는 압축기로부터 공급되는 고압의 공기와 연료를 반응시켜 얻은 고온의 연소가스를 이용하여 터빈을 구동하는 가스터빈 시스템의 핵심부분으

<sup>†</sup>Corresponding author : kyahn@kimm.re.kr

로 연구개발이 필요한 상태이다.

탄화수소 (hydrocarbon) 연료로 운전되는 연소 기기의 배기가스는 일반적으로 질소 (N<sub>2</sub>), 산소 (O<sub>2</sub>), 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>), 수증기 (H<sub>2</sub>O), 질소산화물 (NO<sub>x</sub>), 일산화탄소 (CO), 미연탄화수소 (UHC), 황산화물 (SO<sub>x</sub>) 등으로 구성되어 있다. NO<sub>x</sub>, CO, UHC, SO<sub>x</sub>는 현재 대기오염 규제를 받고 있으며 CO<sub>2</sub>는 온실효과 (greenhouse effect)를 발생시켜 교토협약 이후 규제대상이 되었다. 이러한 오염물질 중 특히 문제가 되는 것은 질소산화물로서 새로운 기술의 저 NO<sub>x</sub> 연소방식을 도입하지 않고서는 엄격해지는 규제에 대응하기 어려우므로 가스터빈 연소기기 설계에 있어서 공해물질 저감이 최우선과제로 부각되고 있다.

저 NO<sub>x</sub> 연소기술에 대해서는 과농-희박 연소 시스템 (rich-lean combustion system), 촉매 연소시스템 (catalytic combustion system)등 다양한 저감기술이 알려져 있으나 희박 예혼합 연소시스템 (lean premix combustion system)이 잘 사용되는 방법중의 하나이다<sup>1-3)</sup>.

희박 예혼합 연소시스템에서 NO<sub>x</sub> 발생을 최대한 억제하기 위해서는 소염한계 가까이 당량비를 낮춰야 되는데 이러한 희박 예혼합 연소에서 문제되는 것이 화염 불안정성이다. 일부 연구에서 화염안정성을 높이기 위하여 수소 (hydrogen, H<sub>2</sub>)를 연료에 소량 첨가하여 연소안정성을 높이는 연구가 발표되고 있는데 수소의 경우 가연범위 (flammable limits)가 매우 넓기 때문에 희박한 조건에서도 화염안정화를 높일 수 있기 때문이다<sup>4,5)</sup>. 그러나, 수소첨가에 의한 화염온도가 높아지므로 화염안정성을 향상시킬 수는 있으나 높은 NO<sub>x</sub> 발생량이 문제가 될 수 있다.

본 연구에서는 희박예혼합조건에서 수소 첨가에 의한 연소개선 및 NO<sub>x</sub> 발생 특성을 수치해석적으로 연구하였다.

## 2. 지배방정식 및 수치해석

대항류 화염은 준 일차원의 화염으로 생각되어, 일차원화염모델을 구축해 해석이나 수치계산에

의한 예측과 비교가 용이하여 실험과 수치계산의 양쪽측면으로부터 현상을 해석하는 것이 가능하다. 또한, 화염신장의 영향을 조사하는 것이 가능하여 난류화염의 구조해명의 기초 데이터를 얻는 것이 기대되어진다. 난류화염은 매우 복잡한 유동장을 형성하나, 화염 일부를 국소적으로 보면 스트레치를 받는 층류화염으로 생각할 수 있다. 이런 조건이 모여진 것이 난류화염이라고 한다면 다양한 오더의 스트레치를 받는 층류화염을 상세히 조사하는 것에 의해 난류화염의 구조해명에 적용 가능하다.

본 연구에서는 대항류 해석프로그램인 OPPDIF<sup>6)</sup> 코드를 사용하였으며, 질량, 운동량, 에너지, 화학종 방정식 및 상태 방정식과 경계 조건은 다음과 같다.

정상상태에서 원통좌표계를 이용한 연속방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho v r) = 0 \quad (1)$$

여기서  $u$  및  $v$ 는 축방향 및 반경방향의 속도이며,  $\rho$ 는 혼합기체의 밀도이다. 축방향 속도를 비롯한 온도 및 모든 물리량이  $x$ 만의 함수라는 가정에 따라 연속방정식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$G(x) = -\frac{dF(x)}{dx} \quad (2)$$

여기서  $F(x) = \rho u/2$ 는 축방향 질량유속 성분을 나타내고  $G(x) = -\rho v/r$ 는 반경방향 질량유속 성분을 나타낸다.

반경방향의 운동량 방정식은 다음과 같다.

$$H - 2 \frac{d}{dx} \left( \frac{FG}{\rho} \right) + \frac{3G^2}{\rho} + \frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{G}{\rho} \right) \right] = 0 \quad (3)$$

여기서  $\mu$ 는 점성계수이며,  $H = (1/\rho)(\partial p/\partial r)$ 는 반경방향 압력구배의 고유치이다.

에너지 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

메탄/공기 예혼합화염에서의 수소첨가에 의한 소염 및 NOx 발생특성에 관한 수치해석

$$\rho u \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dy} \right) \quad (4)$$

$$+ \frac{\rho}{c} \sum_k c_{pk} Y_k V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_k h \bar{\omega}_k = 0$$

여기서  $T, c_p, \lambda$ 는 온도, 혼합기체의 정압비열 및 열전도계수이다.  $c_{pk}, Y_k, h_k, \bar{\omega}_k$ 는  $k$ 번째 종의 정압비열, 질량분율, 생성엔탈피 화학종 생성율을 각각 나타낸다.

화학종의 보존방정식은 다음과 같다.

$$\rho u \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - \bar{\omega}_k W_k = 0, \quad (5)$$

$$k=1, K$$

여기서  $W_k$ 는  $k$ 번째 종의 분자량이며,  $V_k$ 는 화학종  $k$ 의 확산속도로서 다음과 같다.

$$V_k = \frac{1}{X_k \bar{W}} \sum_{i=1}^K W_i D_{ki} \frac{dX_i}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (6)$$

여기서  $D_{ki}$  및  $D_k^T$ 는 다성분 확산계수 및 열 확산계수이며,  $X_k$ 는 화학종  $k$ 의 몰분율,  $K$ 는 혼합기체에 존재하는 가스종의 수이다.  $\bar{W}$ 는 혼합기체의 평균분자량을 나타낸다.

상태방정식은 다음과 같다.

$$p = \frac{\rho RT}{W} \quad (7)$$

여기서  $R$ 은 가스상수이다.

각각의 지배방정식에 대한 경계조건을 노즐의 연료 (F)와 산화제 (O)에서 보면 다음과 같다.

$$x=0 : F = \frac{\rho F u_F}{2}, G=0, T=T_F, \quad (8)$$

$$\rho u Y_k + \rho Y_k V_k = (\rho u Y_k)_F$$

$$x=L : F = \frac{\rho O u_O}{2}, G=0, T=T_O, \quad (9)$$

$$\rho u Y_k + \rho Y_k V_k = (\rho u Y_k)_O$$

화학 반응항과 열역학적 물성치의 계산에는 CHEMKIN-III<sup>7)</sup>를, 전달 물성치는 Transport

Package<sup>8)</sup>를 이용하여 계산하였다. 본 연구에서 사용한 화학 반응은 NO 반응을 포함한 53개의 화학종과 325개의 반응단계로 이루어진 GRI 3.0 메커니즘<sup>9)</sup>을 이용하였다. 복사 (radiation) 및 열확산 (thermal diffusion) 영향은 고려하지 않았다.

### 3. 계산결과 및 검토

계산 도메인은 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 대향류 형태로서 중심축의 1차원 연소계산을 수행하였다. 계산 조건은 당량비 0.6의 메탄/공기 회박예혼합 화염에서 수소첨가에 의한 영향을 소염특성 및 NOx 발생특성을 중심으로 연구하였다.

#### 3.1 소염특성

Fig. 2는 당량비 0.6의 메탄/공기 예혼합화염에서 수소첨가량에 따른 화염의 소염에 관한 upper와 middle branch의 특성 S-곡선을 나타낸 것으로, 계산은 상온·상압에서 수행하였다.

스트레치율이 증가함에 따라 화염의 최고 온도는 감소하며 특정 소염 스트레치율에 도달하면 화염온도가 떨어지며 소염이 된다. 정확한 소염 스트레치율을 구하기 위하여 역수치해법<sup>10)</sup>을 이용하여 turning point를 구하였다. 이 변곡점이 소염스트레치율을 나타낸다.

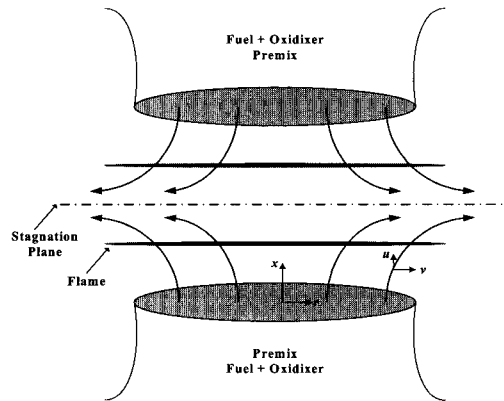


Fig. 1 Counterflow premixed flames

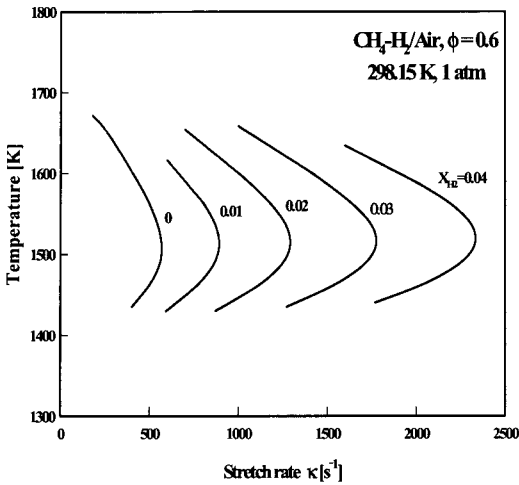


Fig. 2 Extinction S-curves for methane/air premixed flames with hydrogen addition

수소첨가에 의한 각 조건에서의 스트레치율과 소염온도를 단일화염온도와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다.

수소첨가량이 증가함에 따라 소염 스트레치율은 크게 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 강한 난류조건에서도 화염이 쉽게 소염되지 않는다는 것을 말한다.

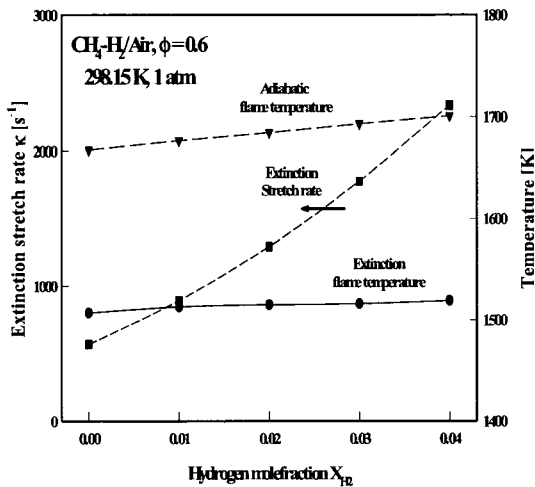


Fig. 3 Extinction stretch rate and adiabatic and extinction flame temperature with hydrogen addition

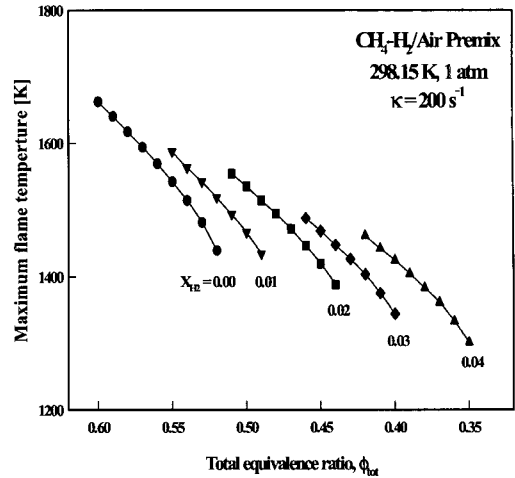


Fig. 4 Maximum flame temperature with total equivalence ratio for hydrogen addition

소염 스트레치율의 향상은 수소첨가에 따른 화염전파속도의 증가에 의한 영향으로도 볼 수 있는데, 순수메탄의 경우 11.42 cm/s인데 4% 수소첨가의 경우 19.63 cm/s로 증가한다 ( $\phi = 0.6, T = 298.15 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$ ).

단일화염온도는 수소첨가에 따라 증가(30 K)하는 경향을 보이고 있는데 이는 수소의 단일화염온도가 높기 때문으로 사료된다. 그러나, 소염시의 온도는 거의 변화가 없고 단일화염온도에 비하여 150 K 정도 낮은 1500 K 부근을 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이는 동일 스트레치율에서는 수소첨가량이 많은 경우 온도가 높지만, 높은 수소첨가율의 경우 소염스트레치율이 크기 때문에 최종적으로 보여지는 소염온도는 비슷한 값을 갖는 것으로 사료된다.

또한, 소염지역까지 스트레인을 증가시킬 경우 (난류강도를 크게 하는 경우) 온도가 높지 않아 NO 발생에 크게 영향을 미치지 않는다고 생각할 수 있다.

Fig. 4는 동일 스트레치율 ( $\kappa = 200 \text{ s}^{-1}$ )에서 각각의 수소첨가 조건에서 당량비 변화에 따른 화염온도 특성을 소염시까지 나타낸 것이며, 이때의 소염 당량비의 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 이

메탄/공기 예혼합화염에서의 수소첨가에 의한 소염 및 NOx 발생특성에 관한 수치해석

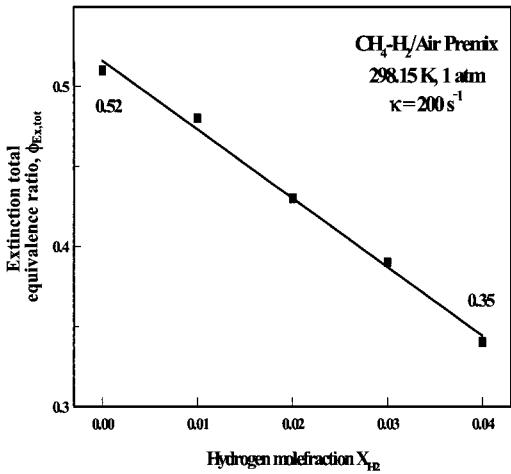


Fig. 5 Extinction total equivalence ratio with hydrogen addition

때 총 당량비는 메탄과 수소의 합을 고려한 연료에 대한 공기의 당량비를 나타낸다.

당량비가 감소함에 따라 화염온도가 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 최종 소염온도는 수소첨가에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한, 수소 첨가량의 증가에 따라 메탄연료의 가연 범위가 확장되어 최종 소염되는 당량비는 매우 낮아지는 (0.52 → 0.35) 초 희박연소가 가능하며, 소염 당량비가 작아짐에 따라 매우 낮은 온도까지 화

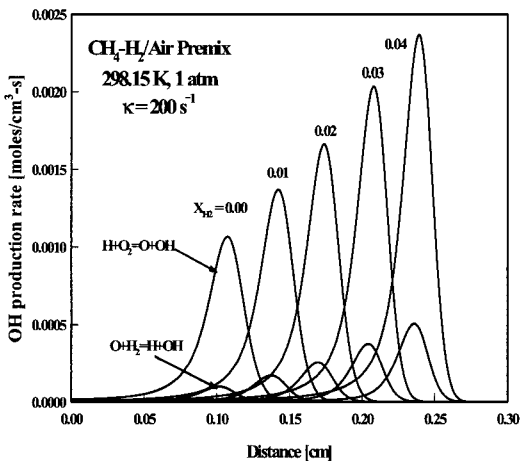


Fig. 6 OH radical production rate with hydrogen addition

염이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 수소첨가에 따라 보다 낮은 온도에서도 안정된 화염이 존재할 수 있다는 것을 알 수 있다.

수소첨가에 따른 화학반응 라디칼들의 특성을 살펴보았으며, 그중 연소중의 주요 발생라디칼인 OH를 살펴보면, Fig. 6과 같이 수소첨가에 따라 발생량이 커지는 것을 알 수 있다.

OH 라디칼의 주요 생성반응식은 식 (10), (11)과 같다.



수소첨가에 따라 OH 발생량이 증가함에 따라 화학반응이 활발하여 화염안정성이 향상되는 것으로 사료된다.

### 3.2 NO 발생특성

연소중에 발생하는 질소산화물을 실험적으로는 각각의 메커니즘별 영향을 구분하기는 어려우나 수치해석적으로는 각각의 발생특성을 구할 수 있으며 이것은 수치해석의 장점이라고 할 수 있다.

Nishioka<sup>11)</sup>등의 분류방법을 이용하여 각각의 메커니즘별 발생특성을 확인하기 위하여 후처리

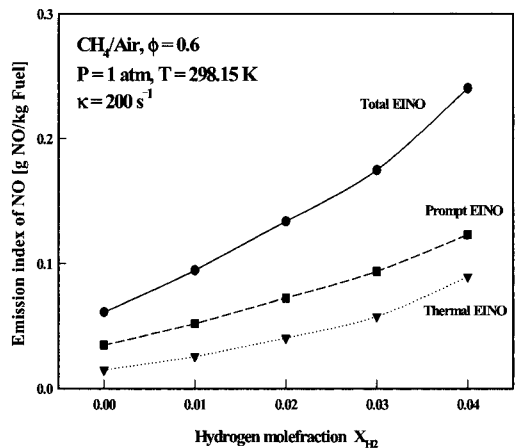


Fig. 7 Thermal and prompt EINO with hydrogen addition

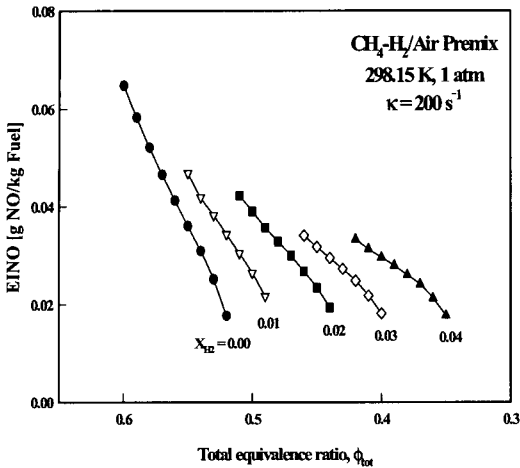


Fig. 8 EINO with total equivalence ratio for hydrogen addition

프로그램을 사용하여 Thermal NO와 Prompt NO 각각의 메커니즘별 발생량을 계산하였다.

수소첨가에 의한 NO 발생특성을 살펴보면 Fig. 7과 같다. 배기배출물의 값을 구하기 위하여 식 (12)와 같은 배출지수 (emission index)를 도입하였다<sup>12)</sup>. 이 식은 사용연료의 적분량에 대한 NO 발생 적분량의 비로서 일정 기준에 대한 NO 배출 지수를 구할 수 있다.

$$EINO = \frac{\int_0^L W_{NO} \dot{\omega}_{NO} dx}{-\int_0^L W_{CH_4} \dot{\omega}_{CH_4} dx} \quad (12)$$

동일 스트레치율 ( $\kappa = 200s^{-1}$ )에서 전체 EINO는 수소첨가량에 따라 증가하는 것을 알 수 있으며, thermal NO 및 prompt NO 모두 증가경향을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 수소첨가에 따라 화염온도 상승 영향으로 thermal NO 발생이 증가하는 것으로 생각되며, OH 및 H 라디칼 등의 발생이 증가함에 따라 prompt NO 발생도 커지는 것으로 사료된다.

그러나, 수소첨가에 따라 소염 스트레치가 커지므로 소염 조건에서의 EINO 발생은 수소첨가량에 관계없이 비슷한 값을 가진다.

Fig. 8은 각각의 수소첨가 조건에서 당량비 변화에 따른 EINO 발생특성을 나타내고 있다. 당량비가 감소함에 따라 화염온도는 저하되고 이에 따라 EINO 발생은 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한, 동일 당량비에서 비교하면 수소첨가에 의한 EINO 발생은 증가하나, 수소첨가에 의해 소염당량비가 낮아짐으로 소염영역에서의 EINO 발생량은 수소첨가에 관계없이 비슷한 값을 나타낼 수 있다.

즉, 수소첨가에 따라 동일 스트레치율 및 당량비 조건에서는 온도상승에 따라 EINO 발생이 증가함을 알 수 있으나, 수소첨가에 따라 소염 스트레치율이 증가하고 소염 당량비가 작아짐에 따라 소염영역에서의 EINO 발생은 수소첨가에 관계없이 일정한 값을 가짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

희박 예혼합 메탄연소에서 수소첨가에 의한 영향을 수치해석적 방법을 이용하여 기초연구를 수행하였다

- 1) 메탄/공기 혼합기내의 수소 함유량이 커질수록 화염의 소염 스트레치율은 증가하며, 단열화염온도 및 소염시 최고온도는 다소 증가하나 온도가 낮아 NO<sub>x</sub> 발생에 크게 영향을 미치지 않는다.
- 2) 수소첨가에 따라 소염 당량비는 감소하여 초희박 연소가 가능하며, 매우 낮은 온도까지 화염이 존재하는 것을 알 수 있다.
- 3) 수소첨가에 따라 OH 등 라디칼의 발생량이 증가함에 따라 화학반응이 활발하여 화염안정성이 향상되는 것으로 사료된다.
- 4) 수소첨가에 따라 화염온도가 상승하여 동일 스트레치율에서는 EI배출지수 발생이 증가하는 것을 볼 수 있으나, 소염 스트레치율의 증가로 소염영역에서는 수소첨가에 관계없이 일정한 EI배출지수 값을 얻을 수 있다.
- 5) 수소첨가에 따라 동일 당량비 조건에서 화염온도의 상승으로 EI배출지수 발생이 증가하는

메탄/공기 예혼합화염에서의 수소첨가에 의한 소염 및  
NOx 발생특성에 관한 수치해석

것을 볼 수 있으나, 소염 당량비의 증가로 더  
희박한 연소가 가능하여 소염 영역에서는 수  
소첨가에 관계없이 일정한 EI배출지수 값을  
얻을 수 있다.

### 참 고 문 헌

- 1) A. H. Lefebvre, "Gas Turbine Combustion", Taylor & Francis, 1983.
- 2) G. A. Richards, M. M., McMillian, R. S. Gemmen, W. A. Rogers, and S. R., Cully, "Issues for Low-emission, Fuel-flexible Power Systems," Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 27, 2001, pp. 141-169.
- 3) M. Moliere, "Stationary Gas Turbines and Primary Energies: A Review of Fuel Influence on Energy and Combustion Performances," Int. J. Therm. Sci., Vol. 39, 2000, pp. 141-172.
- 4) G. S. Jackson, R. Sai, J. M. Plaia, C. M. Boggs, and K. T. Kiger, "Influence of H<sub>2</sub> on the Response of Lean Premixed CH<sub>4</sub> Flames to High Strained Flows," Combust. Flame, Vol. 132, 2003, pp. 503-511.
- 5) Y. Sakai and M. Kurimoto, "A Improvement of Lean Combustion Characteristics with Hydrogen Addition in a Flat Stretched Flame," Transactions of JSME (B), Vol. 67, No. 654, 2001, pp. 529-535.
- 6) A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, F. M. Rupley, "OPPDIF : A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames," SAND96-8243, 1997.
- 7) R. J. Kee, F. M. Rupley, and E. Meeks, "CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical and Plasma Kinetics," SAND96-8216, 1996.
- 8) R. J. Kee, J. Warnatz, and J. A. Miller, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients," SAND83-8209, 1983.
- 9) G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr., V. V. Lissianski, and Z. Qin, GRI Mech. Ver. 3.0, [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/), 2000.
- 10) C. H. Sohn, S. H. Chung, S. R. Lee, and J. S. Lee, "Structure and Acoustic-Pressure Response of Hydrogen-Oxygen Diffusion Flames at High Pressure," Combust. Flame, Vol. 115, 1998, pp. 299-312.
- 11) M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa, and T. Takeno, "NO Emission Characteristics of Methane-Air double Flame," Combust. Flame, Vol. 98, 1994, pp. 127-138.
- 12) T. Takeno and M. Nishioka, "Species Conservation and Emission Indices for Flame Described by Similarity Solutions," Combust. Flame, Vol. 92, 1993, pp. 465-448.