

완전혼합 반응기에서 CH₄/Air 예혼합화염의 열손실율에 따른 NO_x 생성특성

황철홍¹, 이기만², 금성민^{3*}

¹미국립표준기술연구소 건물화재실험실

²순천대학교 항공우주공학과

³한라대학교 기계자동차공학부

NO_x Formation Characteristics on Heat Loss Rate for CH₄/Air Premixed Flames in a Perfectly Stirred Reactor

Cheol-Hong Hwang¹, Kee-Man Lee² and Sung-Min Kum^{3*}

¹Building and Fire Research Laboratory, NIST, USA

²School of Aerospace Engineering, Suncheon National University

³School of Mechanical & Automotive Engineering, Halla University

요약 완전혼합 반응기에서 외부로의 열손실이 CH₄/air 예혼합화염의 NO_x 생성특성에 미치는 영향을 수치해석으로 검토하였다. 주요 결과로서, 단열조건에서 NO_x는 체류시간에 따라 급격히 증가하는 반면에, 열손실이 고려될 때 열전달 상수와 체류시간의 증가에 따라 NO_x 저감현상이 뚜렷하게 발생하였다. 민감도 해석을 통해 열손실율이 증가함에 따라 Thermal NO 기구와 Re-burning NO 기구는 NO_x 저감에 크게 기여하는 반면, Prompt NO 기구와 N₂O-경유 NO 기구는 오히려 NO_x 증가에 기여함을 확인하였다. NO_x 생성기구는 열전달 상수 및 체류시간의 변화에 따라 매우 복잡한 특성을 갖지만, NO_x 농도는 독립된 Thermal NO 기구에 의해 표현될 수 있었다. 이를 통해 실용 CH₄/air 예혼합 연소기에서 NO_x 농도를 예측할 수 있는 열손실율과 체류시간을 조합한 새로운 NO_x 상관식이 도출되었다.

Abstract The effect of heat loss rate on NO_x formation of CH₄/air premixed flame were examined numerically in a perfectly stirred reactor. The following conclusions were drawn. Under the adiabatic wall condition, an increase in the residence time causes a remarkable increases in NO_x emission. Under the heat loss conditions, however, NO_x decreases significantly as the heat transfer coefficient and residence time increase. As the heat loss rate increases, Thermal NO mechanism and Re-burning NO mechanism play an important role in the NO_x reduction, but Prompt NO mechanism and N₂O-intermediate NO mechanism lead to the increase in NO_x production. Although the NO_x formation is actually related to complex NO_x mechanism with the changes in the heat transfer coefficient and residence time, it was found that NO_x concentration can be represented by independent Thermal NO mechanism. From these results, new NO_x correlation combined with the heat loss rate and residence time was suggested for predicting the NO_x concentration in a practical CH₄/air premixed combustor.

Key Words : NO_x(Nitrogen oxides), Premixed flame, Heat loss rate

1. 서론

예혼합화염은 화염길이가 짧고, 당량비의 조절을 통해 오염물질의 배출을 제어할 수 있기 때문에 산업용 연소

기기를 포함한 많은 시스템에 예혼합화염의 적용이 크게 확대되고 있다[1]. 대부분 연소시스템의 효율과 오염물질 배출특성은 연소기와 열교환기의 설계 및 운전조건과 밀접하게 관련된다. 특히 연소기와 열교환기의 형상 및 공

*교신저자 : 금성민(smkm@halla.ac.kr)

접수일 09년 04월 29일

수정일 09년 06월 26일

게재확정일 09년 07월 22일

간배치는 열전달 효율에 직접적인 영향을 미친다. 동시에 화염면의 온도뿐만 아니라 고온 생성물의 온도를 변화시켜, 추가적인 NOx, CO 및 soot의 생성에 큰 영향을 줄 수 있다[2]. 그러나 예혼합화염에서 오염물질 배출특성에 관한 대부분의 연구들은 화염면 근처의 한정된 범위에서 주로 수행되고 있으며[3,4], 연소가스의 배출과정에서 오염물질의 생성 및 소멸과정에 초점을 맞춘 연구는 많지 않다. 실제로 NOx, CO 및 soot의 생성은 온도변화에 매우 민감하며, 연료의 산화반응들에 비해 비교적 느린 반응속도를 갖는다. 따라서 화염면 이후의 긴 체류시간이 발생하는 영역에서 오염물질의 배출특성 변화는 매우 클 것으로 기대된다. 또한 실용적 측면에서 오염물질의 배출 규제는 연소시스템 출구에서의 값을 기준으로 시행되고 있음을 고려할 때, 화염면 이후의 열전달이 고려된 오염물질 배출특성의 규명은 저공해 연소시스템의 설계 및 운전에 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

예혼합화염에서 열손실에 따른 NOx 생성특성에 관한 선행연구로서, Zabarnick 등[5]은 완전혼합 반응기에서 실험 및 수치계산의 비교를 통해 NOx 농도의 정확한 예측을 위해서는 적절한 열손실의 고려가 매우 중요함을 확인하였다. 또한 Konnov 등[6]은 다공 평면버너를 이용하여 개방된 CH4/air 예혼합화염에서 특정 하류단면의 축방향 및 반경방향 NO를 측정하였으며, 1차원 수치해석을 이용하여 하류방향의 NO 농도를 당량비에 따라 비교·검토하였다. 이때 하류 단면의 온도는 직접 측정되지 않았지만, 화염면 이후에서 1 cm 당 100 K의 온도감소가 발생된다는 Maaren 등[7]의 실험결과를 이용하여 하류의 온도분포를 계산에 적용하였다. 비록 수치해석 결과가 화염면 하류에서의 NO 농도를 정성적으로 잘 예측하였으나, 이들의 논문에도 언급되었듯이 100 K/cm의 열손실 가정은 매우 한정된 조건에서 확인된 결과이며, 당량비와 혼합기의 유량에 따라 열손실은 크게 변화될 수 있다. 특히 화염온도의 절대값, 혼합기의 연료 및 생성물의 성분이 다른 경우에 열전달특성이 변경되어, 결과적으로 화염면 하류에서 열손실에 따른 온도 및 NOx 생성특성 변화는 매우 클 것으로 예상된다.

열손실의 변화에 따른 NOx 생성특성을 검토하기 위하여 Hwang 등[8]은 1차원 예혼합화염을 대상으로 화염면 하류의 열손실을 복사 열손실과 전도-대류 열손실 모드로 구분하였다. 이는 혼합기의 온도 및 조성에 따른 복사 열손실을 적절히 고려할 수 있으며, 온도 구배에 의한 전도-대류 열손실을 동시에 모사할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그 결과 당량비 변화에 따른 단열 및 열손실이 고려된 조건에서 NOx 생성특성의 명확한 차이를 확인할

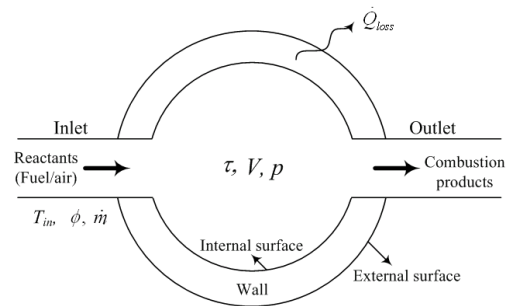
수 있었다. 그러나 열손실을 변화에 따른 NOx 생성특성에 대한 보다 상세한 해석이 요구되며, 실용적 측면에서 위 결과를 활용하기 위하여 열손실율의 변화에 따른 NOx 농도의 예측에 관한 추가적인 연구가 요구된다.

이러한 배경 하에 본 연구에서는 CH4/air 예혼합화염에서 열손실에 따른 보다 상세한 NOx 생성특성을 검토하기 위하여, 완전혼합 반응기(Perfectly stirred reactor, PSR)에서의 수치해석을 수행하였다. 열손실율의 변화에 따른 NOx의 상세반응들을 검토하기 위하여 민감도 해석(Sensitivity analysis)을 수행하였으며, 이를 통해 실용적 측면에서 열교환기의 성능과 체류시간에 따른 NOx의 배출량을 예측할 수 있도록 열손실율에 따른 NOx의 상관식을 도출하였다.

2. 수치해석 방법

2.1 지배방정식

CH4/air 예혼합화염에서 외부로의 열손실율이 NOx의 생성 및 소멸 반응특성들에 미치는 영향을 규명하기 위하여 PSR 모델이 적용되었다. 그림 1에서 제시된 바와 같이 반응기 내부의 특성은 체류시간(τ), 체적(V), 압력, 혼합기 유입온도 및 당량비, 질량 유량(\dot{m}) 및 외부로의 열손실(\dot{Q}_{loss})로 결정된다. PSR에서 발생하는 화학반응의 과정은 반응기 내의 질량 및 에너지 보존식의 관계를 통해 다음과 같이 표현될 수 있다.



[그림 1] 완전혼합 반응기(PSR)의 개략도

$$\dot{m}(Y_k - Y_k^*) - \dot{\omega}_k W_k V = 0, \quad k = 1, \dots, K \quad (1)$$

$$\dot{m} \sum_{k=1}^K (Y_k h_k - Y_k^* h_k^*) + \dot{Q}_{loss} = 0 \quad (2)$$

여기서 Y_k , W_k , h_k , $\dot{\omega}_k$ 는 k 번째 화학종의 질량분율,

분자량, 비엔탈피, 단위 체적당 몰 생성율을 의미한다. 또한 \dot{Q}_{loss} 는 단위 시간당 반응기 외부로의 열손실율을 의미하며, 상첨자 *는 반응기 입구에서의 값을 나타낸다. 위 $K+1$ 개의 비선형 대수 방정식으로부터 정상상태의 온도 및 질량분율의 해가 얻어질 수 있다. 그러나 반응기 내의 체류시간에 따른 현상을 모사하기 위해서는 비정상상태의 방정식이 요구되며, 각 화학종의 질량 및 에너지 보존에 대한 비정상 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{-(Y_k - Y_k^*)}{\tau} + \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho}, \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (3)$$

$$c_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^K Y_k^* (h_k^* - h_k) - \sum_{k=1}^K \left(\frac{h_k \dot{\omega}_k W_k}{\rho} \right) - \frac{\dot{Q}_{loss}}{\rho V} \quad (4)$$

위 식에서 체류시간은 식 (5)에 의해 반응기 체적, 밀도 및 혼합기의 질량유량과 관련된다.

$$\tau = \rho V / \dot{m} \quad (5)$$

여기서 밀도(ρ)는 식 (6)의 이상기체 상태방정식으로부터 계산되며, 이때 \bar{W} 와 R 은 혼합물의 평균 분자량과 가스 상수를 의미한다.

$$\rho = p \bar{W} / RT \quad (6)$$

본 연구에서는 질량유량이 아닌 체류시간이 주요 변수로 사용되었으며, 이때 질량유량은 식 (5)로부터 계산될 수 있다. 이들 수치기법에 대한 상세한 내용은 참고문헌 [9]에서 확인될 수 있다.

2.2 계산방법 및 조건

본 연구에서는 수정된 PSR code [9]를 이용하였으며, 열역학 물성치를 고려하기 위하여 Chemkin-II[10]가 사용되었다. 대부분의 예혼합 연소시스템은 과잉 공기비 (Excessive air ratio) 4%의 조건(당량비 ≈ 0.8)에서 운전되고 있으며, 최근에는 과잉 공기의 감소를 통한 열효율 증진을 위해 당량비 0.9를 목표로 많은 연소시스템의 개발이 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 당량비 0.9의 CH₄/air 예혼합화염을 연구대상으로 선정하였다. 혼합기의 유입 온도와 반응기의 압력은 각각 300 K과 1 atm으로 하였다. 반응기 내의 체류시간에 따른 NO_x 생성특성 변화를 검토하기 위하여 체류시간은 1.0 ms에서 0.10 s까지 변화되었다.

CH₄/air 예혼합화염에서 NO_x 생성의 정확한 예측을 위하여 4개의 상세 반응기구인 Miller-Bowman(MB) [11], GRI-2.11 [12], GRI-3.0 [13], Leeds 반응기구 [14]에 대한 비교-검토가 선행되었다. 기존 실험결과와의 비교를 통해 본 연구에서는 MB 반응기구가 사용되었으며, 반응기구의 선정에 관한 보다 자세한 내용은 계산결과에서 언급하고자 한다.

에너지 방정식에 포함된 반응기 외부로의 열손실을 고려하기 위하여 식 (7)과 같은 열전달 방정식을 적용하였다. 이때 h_t 는 열전달 상수이며 0.0~2.5 W/m²K의 범위에서 0.25 W/m²K 간격으로 변화되었다. 이때 $h_t = 0.0$ W/m²K는 단열조건을 의미한다. T 와 T_∞ 는 각각 반응기의 온도 및 주위의 온도(300 K)를 나타낸다. 반응기의 총 열손실량을 예측하기 위해 요구되는 반응기의 체적 및 표면적은 Bartok 등[15]에 의해 수행된 실험조건과 동일하게 하였으며, 이때 반응기의 체적은 14.48 cm³이며, 반응기의 내부(A_{in}) 및 외부(A_{out})의 표면적은 각각 34.20 cm²와 729.66 cm²로 설정하였다.

$$\dot{Q}_{loss} = A_{out} h_t (T - T_\infty) \quad (7)$$

반응기의 열손실량은 체류시간과 열전달 상수에 의해 변화되기 때문에 보다 일반적인 변수를 도출하기 위하여 본 연구에서는 열손실율의 개념을 도입하였다. 열손실율 (Heat loss rate, HLR)은 단위 시간당 반응기 내로 유입되는 연료의 이론 발열량과 외부로의 열손실량의 비로 표현되며, 식 (8)과 같다. 이 식에서 \dot{m}_f 는 혼합기에 포함된 단위 시간당 연료의 몰수를 의미하며, LHV 는 CH₄의 저위발열량(Lower heating value, 796,590 J/mole)을 나타낸다.

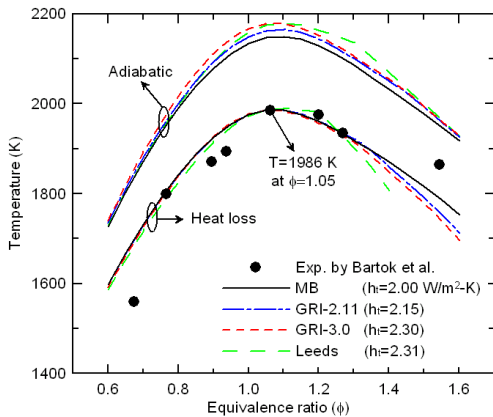
$$HLR = \left(\dot{Q}_{loss} / \dot{m}_f LHV \right) \times 100 \quad (8)$$

NO_x의 주요 성분으로는 NO 뿐만 아니라, N₂O 및 NO₂도 중요시 되는 오염물질이다. 그러나 희박한 영역을 제외한 대부분의 당량비에서 N₂O 및 NO₂ 발생량은 전체 NO_x 농도에 비해 매우 작다. 특히 본 계산조건에 해당되는 당량비 0.9의 조건에서 이들의 농도는 NO량에 비해 1% 미만으로 매우 작음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 NO_x 배출특성에 대해 주로 NO의 생성 및 소멸에 초점을 두고 검토하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 반응기구 검토

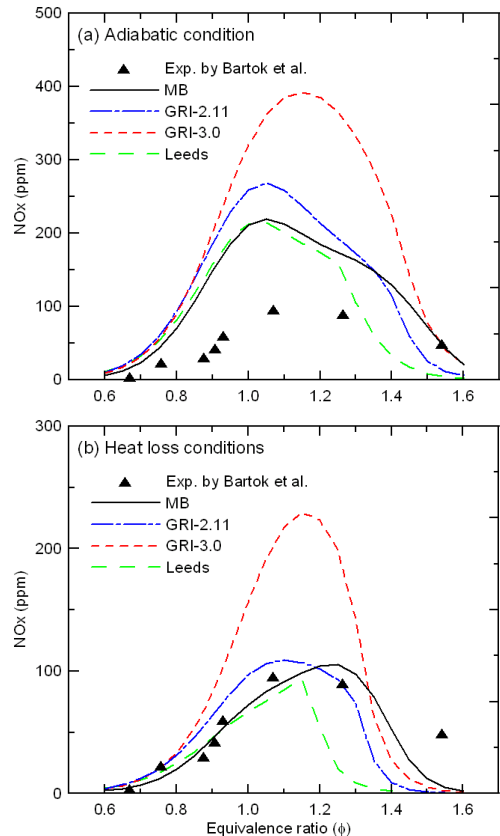
CH₄/air 예혼합화염에서 NO_x 생성의 예측을 위하여 4가지의 반응기구들에 대한 검토가 수행되었으며, 계산결과를 Bartok 등[15]에 의해 수행된 PSR에서의 실험결과와 비교·검토 하였다. 그림 2는 당량비에 따른 반응기의 온도를 나타낸 것이다. 이때 혼합기의 유입온도 및 반응기의 압력은 각각 463.7 K과 1 atm이며, 체류시간은 3.0 ms로 일정하게 제어되었다. $h_t=0.0 \text{ W/m}^2\text{K}$ 에 해당되는 단열조건에서는 모든 반응기구들의 온도 값이 실험값보다 100~200 K 정도 높게 예측하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Zabarnick 등[5]에 의해 확인된 바와 같이 반응기 외부로의 열손실이 존재함을 의미하며, 이로 인한 온도변화는 결과적으로 NO_x 생성에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 실험에서와 유사한 열적 환경에서 NO_x의 생성을 예측하기 위하여, h_t 값의 점차적인 증가를 통해 MB 반응기구의 경우에 h_t 가 2.0 W/m²K일 때 당량비에 따른 온도변화를 적절히 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. 또한 고려된 4개의 반응기구들은 단열조건에 이룬 당량비 근처에서 가장 큰 차이를 보이기 때문에, 당량비 1.05를 기준으로 반응기의 온도가 실험값과 동일한 1986 K을 갖도록 h_t 값을 미세하게 변화시켰다. 그 결과 Leeds 반응기구를 제외하고 MB, GRI-2.11과 GRI-3.0은 모든 당량비에 대해 유사한 온도분포를 보여준다.



[그림 2] 열손실 고려 유무에 따른 온도 비교

그림 3은 단열 및 열손실이 고려된 조건에서 4개의 반응기구에 의한 NO_x 생성량을 당량비에 따라 비교한 결과이다. 이때 열손실이 고려된 조건은 실험과 유사한 열적환경을 갖기 위해 그림 2에 제시된 바와 같이 각 반응기구들에 대해 다른 h_t 값이 적용되었다. 먼저 단열조건 ($h_t=0.0 \text{ W/m}^2\text{K}$)에서, GRI-3.0은 전 당량비 구간(0.6~1.6)에서 실험값에 비해 약 3배 정도의 높은 NO_x 예측값

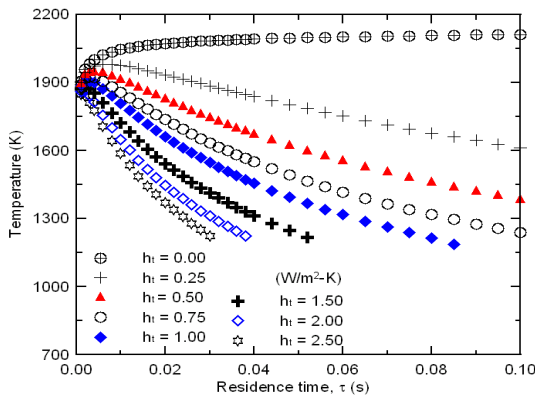
을 보여준다. 반면에 MB, GRI-2.11 및 Leeds 반응기구들은 전체 당량비의 범위에서 유사한 NO_x 발생량을 보여주고 있으나, 실험값에 비해 약 2배 정도의 과다예측 결과를 나타내고 있다. 이러한 현상은 그림 2에서 확인되었듯이 단열조건 설정으로 실험에서의 온도보다 높은 예측온도가 고려되었기 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 그림 3(b)는 실험결과와 유사한 온도값을 갖도록 열손실량이 적절히 조절된 조건에서의 NO_x 예측결과이다. 먼저 MB 반응기구는 매우 과농한 영역을 제외한 대부분의 당량비 조건에서 실험결과를 매우 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. GRI-2.11의 경우도 비교적 타당한 예측결과를 보이고 있으나, MB 반응기구에 비해 연료가 희박한 영역에서는 다소 높은 NO_x을 보이고 과농한 영역에서는 상당히 낮은 값을 나타내고 있다. 반면에 GRI-3.0은 실험값에 비해 약 2배 이상의 과다 예측결과를 보이며, Leeds 반응기구는 당량비 1.1 이상의 조건에서 실험값과 매우 큰 오차를 나타낸다. 위 결과로부터, 본 연구에서는 열손실에 따른 NO_x 예측의 정확도를 높이기 위하여 MB 반응기구를 사용하였다.



[그림 3] 열손실 고려 유무에 따른 NO_x 비교

3.2 열손실율에 따른 NO_x 생성특성

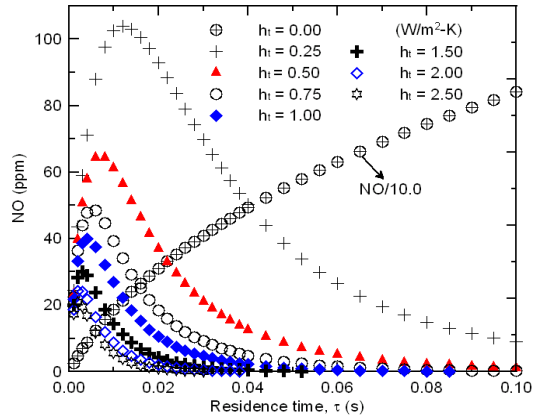
그림 4는 열전달 상수, h_t 가 변화될 때 체류시간에 따른 반응기의 온도를 도시한 것이다. 1300 K 이하의 온도 범위에서는 대부분의 반응이 동결되기 때문에 본 연구에서는 고려되지 않았다. 단열조건($h_t = 0.0 \text{ W/m}^2 \text{ K}$)에서는 0.01 s까지 체류시간이 증가함에 따라 온도가 급격히 증가하며, 0.01 s 이후에는 증가폭이 점차 감소됨을 볼 수 있다. 반면에 열손실이 고려되었을 때는 단열조건에 비해 매우 다른 온도경향을 보여주고 있다. h_t 가 0.25 $\text{W/m}^2\text{K}$ 일 때, 체류시간이 증가함에 따라 온도가 급격히 감소됨을 알 수 있다. 열전달 상수의 증가는 체류시간의 증가에 따른 온도 감소폭을 증가시키며, 동일 열전달 상수의 조건에서 온도 감소율은 체류시간에 따라 점차적으로 감소되고 있음을 볼 수 있다. 이는 식 (7)에서 제시되었듯이 반응기의 온도 감소는 결과적으로 외부로의 열손실량을 감소시키기 때문이다. 마지막으로 열전달 상수의 변화는 체류시간에 따른 반응기의 최고 온도에도 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 온도변화에 매우 민감한 NO_x의 생성특성에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다.



[그림 4] 열전달 상수 변화에 의한 체류시간에 따른 온도 비교

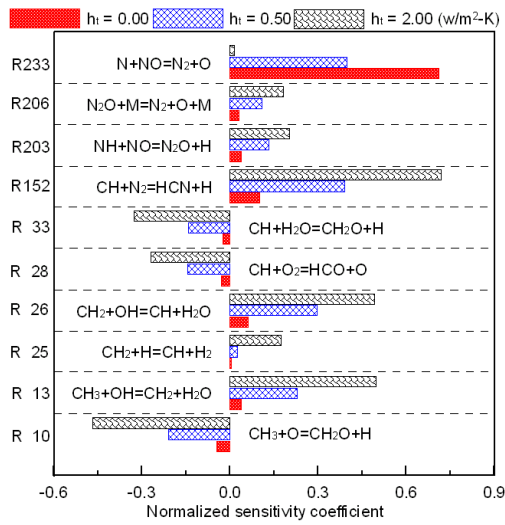
그림 5는 열전달 상수가 변화될 때 체류시간에 따른 NO_x 값을 보여준다. 열손실이 고려된 조건들에 비해 1/10배의 크기로 표기된 단열조건에서는 체류시간이 증가함에 따라 NO_x의 생성량이 점차적으로 증가되고 있음을 볼 수 있다. 체류시간이 0.10 s일 때 약 800 ppm의 NO_x가 발생된다. 반면에 $h_t = 0.25 \text{ W/m}^2\text{K}$ 의 조건에서는 약 0.01 s에서 약 105 ppm의 최대값을 보이며, 체류시간이 증가함에 따라 NO_x는 크게 감소되어, 0.10 s에서는 약 10 ppm의 NO_x가 배출된다. 열전달 상수의 증가는

NO_x의 감소를 더욱 촉진시키며, 최대값이 발생하는 체류시간은 점차 감소하게 된다. 이 결과는 그림 4의 온도 변화와 매우 밀접한 관계를 갖고 있음을 쉽게 확인할 수 있으며, 체류시간에 따른 열손실율의 제어는 실용 연소시스템 내부의 NO_x 분포에 크게 영향을 줄 수 있음을 의미한다.



[그림 5] 열전달 상수 변화에 의한 체류시간에 따른 NO_x 농도 비교

열전달 상수가 변화될 때 NO_x 생성에 미치는 주요 반응을 검토하기 위하여, 그림 6은 최대 NO_x 생성 이후에 열손실에 의해 NO_x가 저장되는 체류시간 0.02 s의 조건에서 NO_x 생성에 크게 영향을 주는 주요 반응들의 민감도 해석결과를 도시한 것이다. 각 조건에서 무차원된 민감도 계수가 양의 값일 때는 해당 반응식의 순방향 속도의 증가가 NO_x 농도의 증가에 기여하며, 반대로 음의 값은 순방향 속도의 증가가 NO_x 농도의 감소에 기여함을 의미한다. 동일한 체류시간에서 열전달 상수의 증가는 열손실율의 증가를 의미한다. 그림에서 NO_x 생성에 가장 큰 영향을 미치는 반응들은 크게 Thermal NO 관련 반응(R233), Prompt NO 관련 반응(R13, R25, R26, R152), N₂O-경유 NO 관련 반응(R203, R206) 그리고 Re-burning NO 관련 반응(R10, R28, R33)으로 구분될 수 있다. 열손실율이 증가함에 따라 반응 R233의 민감도 계수가 크게 감소되며, 이는 결과적으로 Thermal NO 기구에 의한 NO_x 생성이 상대적으로 크게 감소되었음을 의미한다. 반면에 Prompt NO 반응기구와 관련하여 CH 라디칼의 생성에 영향을 주는 R13, R25, R26과 HCN 생성과 관련된 R152는 열손실율이 증가함에 따라 민감도 계수가 크게 증가됨을 볼 수 있다. 위 결과는 열손실율의 증가가 Prompt NO 기구에 의한 NO_x 생성을 상대적으로 증가시킬 수 있음을 의미한다.

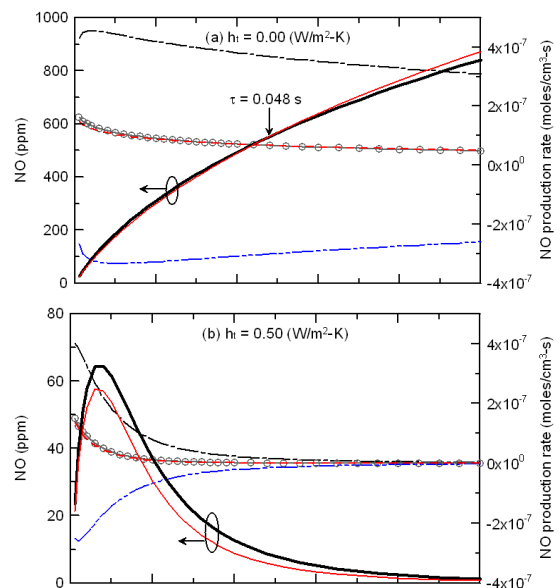


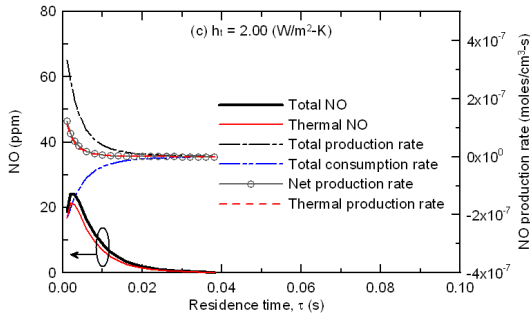
[그림 6] $\tau = 0.02\text{ s}$ 에서 열전달 상수 변화에 의한 NOx 관련 주요 반응들의 민감도 해석결과 비교

N_2O -경유 NO 기구와 관련된 R203과 R206 반응들은 열손실율이 증가함에 따라 민감도 계수가 증가하여 열손실율에 따라 NOx의 증가에 기여하지만, 상대적인 차이는 다른 NOx 생성기구들에 비해 크지 않다. 또한 NOx 저감에 기여하는 Re-burning NO 기구는 열손실율이 증가함에 따라 기여도가 증가하여, NOx 저감에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 결론적으로 열손실율에 따라 NOx의 생성특성은 매우 열손실, 반응기온도 및 체류시간의 매우 복잡한 상호작용에 의해 발생되며, 열손실율 증가에 따라 Prompt NO와 N_2O -경유 NO 기구는 NOx 생성에 기여하지만, Thermal NO 기구와 Re-burning NO 기구는 오히려 NOx 저감에 매우 큰 역할을 하고 있음을 확인할 수 있다.

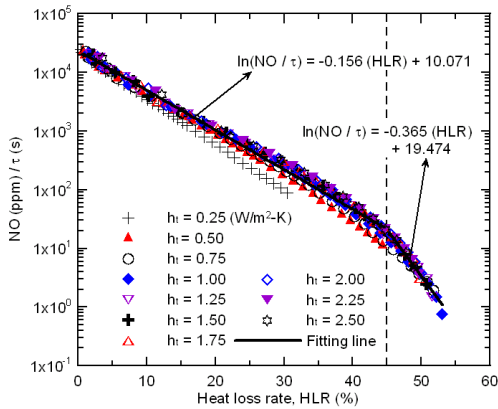
그림 7은 열전달 상수의 변화에 따른 NOx 생성 및 소멸특성을 검토하기 위하여 체류시간에 따른 NO 농도와 몰 생성율을 도시한 것이다. NO 몰생성율은 크게 Total 생성율, Total 소모율, 그리고 이들의 합에 해당되는 Net 생성율로 구분되었다. 추가로 모든 NOx 생성관련 반응 중에 단지 Thermal NO 기구와 관련된 반응 ($\text{N}+\text{NO}=\text{N}_2+\text{O}$, $\text{N}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{O}$, $\text{N}+\text{OH}$, $\text{NO}+\text{H}$)만을 고려한 Thermal NO 농도와 Thermal NO 생성율을 추가로 표기되었다. 이 방법은 Nishioka 등[16]에 의해 제안된 NOx 생성기구 분리법으로서, Hwang 등[17]에 의해 언급된 바와 같이 실제로 Thermal NO 기구와 관련된 주요 라디칼 (OH, O, N)들은 Prompt NO 기구의 반응들과 매우 밀접하게 관련되지만, 독립적인 Thermal NO의 기여도를 확

인하는 매우 유용한 방법이다. 그림에서 단열조건에 해당되는 $h_t = 0.0\text{ W/m}^2\text{K}$ 의 조건에서 Total NO 농도는 Thermal NO 농도와 매우 유사하게 체류시간에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 대부분의 NO가 Thermal NO 기구에 의해 생성된다는 오해를 일으킬 수 있다. 그러나 NO 생성율을 살펴보면, 실제로 Net 생성율은 Thermal, Prompt 및 N_2O -경유 NO 기구들에 의해 발생되는 Total 생성율과 주로 Re-burning NO 기구에 의한 Total 소모율의 조합에 의해 발생되어진다. 단지 Thermal NO 반응들만을 고려했을 때 전체 NO 관련 반응을 고려한 Total NO 생성량과 매우 유사한 결과를 나타내는 것이다. 이러한 결과는 Total 생성율과 Thermal 생성율의 비교를 통해서도 재확인될 수 있다. 열전달 상수가 증가된 $h_t = 0.05$ 와 $2.0\text{ W/m}^2\text{K}$ 의 조건에서도 Total NO와 Thermal NO 농도는 체류시간의 변화에 따라 매우 유사한 경향을 보여주고 있으며, Total 생성율과 Thermal 생성율은 거의 같은 값을 보여주고 있다. 이러한 결과는 실용적 측면에서 매우 유용한 발견이라고 할 수 있다. 즉 본 연구에서 고려한 당량비 0.9의 조건에서 NO의 생성은 실제로 매우 복잡한 반응들에 의해 생성되지만, Thermal NO 기구와 관련된 단지 3개의 반응만으로 실제 NO 발생량을 예측할 수 있다는 것을 의미한다. 또한 Thermal NO 기구는 열손실율과 체류시간에 의해 결정되어지는 반응기의 온도와 밀접하게 관련되어지기 때문에 다양한 열손실과 체류시간의 조건에서 최종 NO 발생량을 예측할 수 있는 NO 상관식 도출의 가능성을 제시해준다.





[그림 7] 열전달 상수 변화에 의한 NO_x 물분율 및 몰 생성을 비교



[그림 8] 열손실율과 NO_x/τ의 상관관계

그림 8은 열손실이 고려된 모든 열전달 상수의 조건들에 대해 열손실율의 증가에 따른 NO/τ의 값을 도시한 것으로, y 축은 로그 스케일로 표현되었다. 모든 결과들이 열손실율 45%를 기준으로 두 개의 함수에 의해 표현됨을 확인할 수 있다. 이때 열손실율 45% 이상의 조건은 NO 발생량이 대부분 1 ppm 이하인 조건임을 고려할 때, NO 발생이 중요시되는 모든 조건에서 NO 농도는 식 (9)와 같은 지수함수로 표현될 수 있다.

$$NO(ppm) = \tau e^{(-0.156(HLR) + 10.071)} \quad (9)$$

실용적 관점에서 위 상관식을 통해 연소로 근처에 설치된 열교환기의 성능(유효 열전달 상수)과 연소 생성물의 체류시간을 이용하여 실제 발생하는 NO의 근사값을 예측할 수 있을 것으로 기대된다. 물론 낮은 열전달 상수의 조건($h_t = 0.25 \text{ W/m}^2\text{K}$)에서는 위 상관식에 의한 오차가 비교적 증가하지만, 그림 2에서 확인할 수 있듯이 일반적인 연소시스템의 열전달 상수는 이 값보다 클 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서 제안된 NO 상관식은

열손실이 고려되는 연소시스템에서 NO_x 농도 예측을 위해 매우 유용할 것으로 기대된다. 보다 넓은 범위의 당량비에 대한 상관관계의 검토 및 상관식의 도출은 추가 연구를 통해 진행될 예정이다.

4. 결론

완전혼합 반응기에서 외부로의 열손실이 CH₄/air 예혼합화염의 NO_x 생성특성에 미치는 영향을 검토하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 기존 실험결과와의 비교를 통해 Miller-Bowman NO_x 반응기구가 매우 높은 예측 정확도를 보여주었으며, 연소시스템에서 정확한 NO_x 예측을 위해서는 적절한 열손실이 고려되어야 함을 확인하였다.
- (2) 단열조건에서 NO는 체류시간에 따라 급격히 증가하는 반면에, 열손실이 고려될 때 열전달 상수와 체류시간의 증가에 따라 NO 저감현상이 뚜렷하게 발생하였다.
- (3) 열손실율이 증가함에 따라 NO 생성에 대한 Prompt NO 기구와 N₂O-경유 NO 기구의 기여도는 증가하지만, Thermal NO 기구와 Re-burning NO 기구는 NO_x 저감에 크게 기여함을 민감도 해석을 통해 확인하였다.
- (4) 실용 CH₄/air 예혼합 연소시스템에서 NO 농도를 예측할 수 있는 열손실율과 체류시간을 조합한 새로운 NO 상관식을 도출하였다.

참고문헌

- [1] 김종현, 이현용, 황철홍, 이창언, "싸이클론 유동을 이용한 예혼합 다단 연소기의 NO_x 및 CO 배출특성," 한국연소학회지, 제13권, 제1호, pp. 7-14, 2008.
- [2] Strenger, M. R. and Churchill, S. W., "Formation of NO_x and burnoff of CO during thermal quenching of the products from combustion in a thermally stabilized burner", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 22, pp. 1183-1191, 1988.
- [3] Correa, S. M. and Smooke, M. D., "NO_x in a parametrically varied methane flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 23, pp. 238-295, 1990.
- [4] Drake, M. C., Ratcliffe, J. W., Blint, R. J., Carter, C. D. and Laurendeau, N. M., "Measurements and modeling of flamefront NO formation and

super-equilibrium radical concentrations in laminar high-pressure premixed flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 23, pp. 387-395, 1990.

[5] Zabarnick, S. and Zelina, J., "Chemical kinetics of NOx production in a well stirred reactor," AIAA 94-38828, 1994.

[6] Konnov, A. A., Dyakov, I. V. and Ruyck, J. De, "Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in methane-air flames," *Combustion Science and Technology*, Vol. 169, pp. 127-153, 2001.

[7] Marren, A. Van and de Goey, L. P. H., "Laser doppler thermometry in flat flames," *Combustion Science and Technology*, Vol. 99, pp. 105-118, 1994.

[8] Hwang, C. H., Hyun, S. H. and Lee, C. E., "Effects of heat loss on NOx emission in the postflame region of premixed CH₄-air combustion," *Energy and Fuels*, Vol. 22, pp. 996-1003, 2008.

[9] Glarborg, P., Kee, R. J., Grcar, J. F., Miller, J. A., "PSR: A fortran program for modeling well-stirred reactors", Sandia National Laboratories, SAND86-8209, 1988.

[10] Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., "Chemkin-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics," SAND 89-8009B, 1989.

[11] Miller, J. A. and Bowman, C. T., "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, No. 4, pp. 287-338, 1989.

[12] GRI-Mech 2.11, web address: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

[13] GRI-Mech 3.0, web address: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

[14] Leeds NOx mechanism, web address: <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/nox.htm>

[15] Bartok, W., Engleman, V. S., Goldstein, R. and del Valle, E. G., "Basic kinetic studies and modeling of nitrogen oxide formation in combustion processes," *AIChE Symposium Series*, Vol. 68, No. 126, pp. 30- 38, 1972.

[16] Nishioka, M., Nakagawa, S., Ishikawa, Y. and Takeno, T., "NO emission characteristics of methane- air double flame," *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 127-138, 1994.

[17] Hwang, C. H., Lee, C. E. and Lee, K. M., "A fundamental study on NOx emission characteristics in dimethyl ether(DME)/air nonpremixed flames," *Energy and Fuels*, Vol. 23, No. 2, pp. 754-761, 2009.

황 철 홍(Cheol-Hong Hwang)

[정회원]



- 2006년 8월 : 인하대학교 기계공학과 (공학박사)
- 2006년 9월 ~ 2007년 11월 : 인하대학교 기계공학과 박사후 연구원
- 2007년 12월 ~ 현재 : 미국립표준기술연구소 박사후 연구원

<관심분야>
연소공학

이 기 만(Kee-Man Lee)

[정회원]



- 1998년 2월 : 한국과학기술원 기계공학과 (공학박사)
- 1998년 2월 ~ 2007년 3월 : 전남도립 남도대학 기계자동차공학과 부교수
- 2007년 3월 ~ 현재 : 전남 순천대학교 기계우주항공공학부 부교수

<관심분야>
연소공학, 열전달

금 성 민(Sung-Min Kum)

[정회원]



- 1994년 8월 : 인하대학교 기계공학과 (공학박사)
- 1996년 3월 ~ 현재 : 한라대학교 기계자동차공학부 부교수

<관심분야>
열전달, 공조냉동, 신재생에너지