

PSR 모델을 이용한 메탄-공기 희박 예혼합 연소의 NO_x 생성 경로 연구

이 보 람¹⁾ · 김 현¹⁾ · 박 정 규²⁾ · 이 민 철³⁾ · 박 원 식³⁾

건국대학교 대학원¹⁾ · 건국대학교 기계공학과²⁾ · 한전 전력연구원³⁾

A Study on NO_x Formation Pathway of Methane-Air Lean Premixed Combustion by using PSR Model

Borahm Lee¹⁾ · Hyun Kim¹⁾ · Jungkyu Park^{*2)} · Minchul Lee³⁾ · Wonshik Park³⁾

¹⁾Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

²⁾Department of Mechanical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

³⁾Power Generation Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, Korea Electric Power Corporation, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received 23 January 2009 / Accepted 8 May 2009)

Abstract : In this study the predictions of NO_x in methane-air lean premixed combustion in PSR were carried out with GRI 3.0 methane-air combustion mechanism and Zeldovich, nitrous oxide, prompt, and NNH NO formation mechanism by using CHEMKIN code. The results are compared to the JSR experimental data of Rutar for the validation of the model. This study concerns about the importance of the chemical pathways. The chemical pathway most likely to form the NO in methane-air lean-premixed combustion was investigated. The results obtained with the 4 different NO mechanisms for residence time(0.5-1.6ms) and pressure(3, 4.7, 6.5 atm) are compared and discussed.

Key words : Lean premixed combustion(희박 예혼합 연소), Methane-air combustion(메탄-공기 연소), PSR(Perfectly Stirred Reactor, 완전혼합반응기), JSR(Jet Stirred Reactor, 제트혼합반응기), NO formation pathway(NO 생성 경로)

Nomenclature

C_p : mass-weighted mean specific heat, J/kg · K
 h : specific enthalpy, J/kg
 \dot{m} : mass flow rate, kg/s
 MW : molecular weight, g/mol
 P : pressure, Pa
 Q : reactor heat loss, cal/s
 R : universal gas constant, J/kmol · K
 T : temperature, K
 V : reactor volume, cm³
 Y : mass fraction

Subscripts

i : inlet condition
 k : the kth species
 o : outlet condition

1. 서론

최근 사회 전반적으로 녹색 성장과 지속 가능한 발전에 대한 관심이 증가하며, 내연기관에서 배출되는 환경오염물질을 줄이는 기술의 필요성이 대두되고 있으며, 궁극적으로 제로 오염물질 배출(zero emission)에 목표를 두고 있다. 내연기관의 연소기술에서 가장 큰 관심사인 초저 NO_x화를 이루기 위해서는 화염내의 복잡한 NO_x 생성과정의 이해가

*Corresponding author, E-mail: jungkyup@konkuk.ac.kr

필요하다.

메탄 또는 천연가스를 연소시키는 희박 예혼합 연소실에서 NOx 생성은 Zeldovich 와 prompt 메커니즘이 지배적인 확산화염의 상황과 매우 다르다. 이 때문에 더 농후하고, 확산화염에 적합한 NOx 예측 모델^{1,2)}을 희박 예혼합 화염에 적용했을 경우 완전히 받아들일 수 없는 결과를 준다. 많은 연구들이 PSR(Perfectly Stirred Reactor) 또는 PSR-PFR 등의 단순화학 반응기 모델을 이용해서 메탄 산화 메커니즘과 nitrous oxide, Zeldovich, prompt, NNH 메커니즘 등의 NOx 메커니즘을 결합하여 NOx 생성에 관한 연구를 실시한 바 있다.^{2,6)} 이들 연구들은 nitrous oxide 메커니즘이 전통적으로 중요한 Zeldovich 메커니즘에 비교해서 상대적으로 중요한 역할을 하는 것을 보여준다. 또한 최근에는 NNH 메커니즘도 소개된 바 있다.

본 연구에서는 희박 예혼합 연소조건에서의 NOx 예측 모델의 타당성을 검토하기 위해서 PSR 모델을 이용해서, 메탄-공기 연소의 화학 운동론과 Zeldovich, Prompt, N₂O 중간생성물, NNH 등의 메커니즘을 바탕으로 NOx 생성을 이론적으로 예측하고, 문헌에서 발표된 제트 혼합 반응기(JSR, Jet stirred reactor)의 실험데이터들과 예측한 결과를 비교 분석하여 NOx 생성 메커니즘을 검증한다.

본 연구의 가장 큰 관심은 네 가지 NOx 생성 경로의 기여도를 분석하는 것이다. 체류시간과 압력과 같은 중요 파라미터가 이들의 경로에 어떻게 영향을 끼치는지도 파악한다.

2. 희박 예혼합 연소의 NOx 생성메커니즘

2.1 Zeldovich (or Thermal) 메커니즘

Zeldovich 메커니즘은 다음 반응식(Zeldovich chain mechanism)에 의하여 설명될 수 있다.⁷⁾



고온에서 O₂가 산소원자(O)로 분리되어, 이 산소 원자가 공기 중의 질소분자와 반응하여 NO를 생성

하고 동시에 질소 원자를 생성하며, 이것이 다시 고온중의 산소와 반응하여 NO를 생성한다. 식 (3) 반응식의 경우는 연료과잉 상태에서 매우 중요하다.

2.2 N₂O(nitrous oxide) 중간생성물 메커니즘

공기비와 압력이 증가하고 입구공기온도가 감소함에 따라 Zeldovich 메커니즘에 의한 예측치에 대한 N₂O 중간생성물 메커니즘에 의한 예측치의 비가 증가한다. 사실, 매우 희박하고 고온인 조건에서 N₂O 중간생성물 메커니즘이 지배적이다.⁸⁾ N₂O는 다음 반응을 통해 생성된다.



고압 연소에 대해서 N₂O는 역반응에 의해서 파괴된다. 자유 라디칼 공격에 의한 N₂O의 파괴는 2차적인 역할을 한다. 이것은 H-원자에 의한 공격에 의한 파괴가 중요한 경우(N₂O + H → N₂ + OH)인 대기압 상태와 다르다.

질소 산화물은 N₂O와 O 또는 H로부터 생성된다.



고압 희박 예혼합 연소에 대해서 반응(5)이 지배적이고, 반면에 대기압 연소에서는 반응(6)이 또한 중요하다. 이 반응 메커니즘은 가스터빈 연소 기술로 연구되고 있는, 희박 예혼합 연소에서의 NO 생성에서 중요하게 고려되고 있다.

2.3 급속(prompt) 또는 Fenimore 메커니즘

Fenimore 메커니즘은 탄화수소 연료의 연소화학과 밀접하게 연결되어 있다. 급속 NO의 일반적인 Fenimore 메커니즘의 구성은 탄화수소 활성기가 분자 상태의 질소와 반응하여 아민이나 시안화수소를 생성시키고, 아민이나 시안화수소는 NO를 생성시키는 중간 복합물로 변한다. Fenimore 메커니즘을 시작하는 CH 활성기가 생성되는 과정을 무시한다면 Fenimore 메커니즘은 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁹⁾



반응식 (7)은 이 메커니즘의 주요한 경로이며, 이 반응에 의해 다음 단계의 반응속도는 제한된다. 당량비가 약 1.2보다 작을 때, NO로 생성되는 시안화수소(HCN)의 변환은 다음의 연쇄 과정을 따른다.



당량비가 1.2보다 클 경우 다른 반응이 생기고 화학반응은 더욱 복잡하게 된다.⁴⁾

이 메커니즘은 알려진 데이터에 의하면 고압, 희박 예혼합 연소에서는 무시할 만큼 약한 영향을 끼친다. 그러나 대기압, 희박 예혼합 연소기의 화염 영역에 대해서는 중요하게 고려되어야 한다.

2.4 NNH 메커니즘

NNH 메커니즘은 다음 반응을 따른다.³⁾



NNH는 짧은 시간동안 반응에 기여하고 사라지는 활성기이다. 이것은 (13)식과 (14)식을 통해 NO를 생성한다. 반응식 (14)을 통해 형성된 NH는 NO로 산화하고, 전체 NO에 추가된다. Bozzelli¹⁰⁾에 의해 처음 소개된 이 반응은 연소온도에서 중요한 역할을 한다.

2.5. NO₂ 생성

위 NO 생성 메커니즘들에서 생성된 NO는 낮은 온도에서 반응식(15)의 과정과 같이 NO₂로 산화될 수 있다.⁹⁾



3. PSR 모델링 및 실험데이터와의 비교

PSR을 이용하여 메탄-공기 연소의 NO_x 생성을 예측하기 위해서 GRI-Mech 3.0의 메탄연소 메커니즘과 Zeldovich, nitrous oxide, prompt, NNH의 4가지

NO_x 메커니즘이 조합된 반응메커니즘을 사용하고, 화학반응 예측 상용 프로그램인 CHEMKIN CODE를 통하여 해석한다. CHEMKIN CODE내 응용 프로그램으로 PSR모형을 선택하여 연소 모형을 해석한다. PSR에서의 혼합은 격렬하게 일어나므로 반응기 내 온도와 조성비는 반응기내에서 균일하며, 반응기 출구로 나가는 연소 생성물의 온도 및 조성비와 동일하다고 가정한다.¹¹⁾ 각 화학종의 질량 보존방정식과 에너지보존방정식을 이용하여 PSR내 반응에 관한 이론을 유도한다. 화학종 보존 방정식은 다음과 같다.

$$\dot{m}(Y_{k,o} - Y_{k,i}) + \dot{\omega}_k MW_k V = 0 \quad \text{for } k=1,2,\dots,N \quad (16)$$

PSR에 적용되는 정상 상태, 정상 유동 에너지 보존 방정식은 아래 식과 같다.

$$\dot{m} \left(\sum_{k=1}^N Y_{k,o} h_k - \sum_{k=1}^N Y_{k,i} h_k \right) = \dot{Q} \quad (17)$$

체류시간은 반응기 체적과 질량유량에 관계되어 있다.

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad (18)$$

여기서 혼합기의 밀도는 이상기체 방정식을 이용하여 구한다.

$$\rho = \frac{PMW_{mix}}{RT} \quad (19)$$

PSR내 체류 시간을 알고 있을 때, 질량유량은 식 (18)로부터 구해진다.

본 연구에서 실행된 단일 PSR을 이용한 NO_x 예측의 타당성 검토를 위해 Rutar의 JSR 실험치³⁾와 비교해 본다. 낮은 Damkholer 수에서 높은 혼합 강도를 가지는 화염 영역은 PSR 모델로 잘 나타낼 수 있다.³⁾ 이와 같은 결과로부터 짧은 체류시간(1.5ms 이하)에서는 JSR을 단일 PSR로 모델링할 수 있다.

Rutar의 실험은 반응기내 연소 온도를 일정하게 (약 1800K)하기 위해, 비예열의 경우 당량비 0.7, 예열은 당량비 0.6으로 실험조건을 달리하였다. Fig. 1은 PSR 모델을 이용하여 당량비에 따른 연소 온도를 계산한 결과이며, 이 그래프에서 동일한 연소 온도를 얻기 위해서는 예열한 상태의 당량비가 더 작

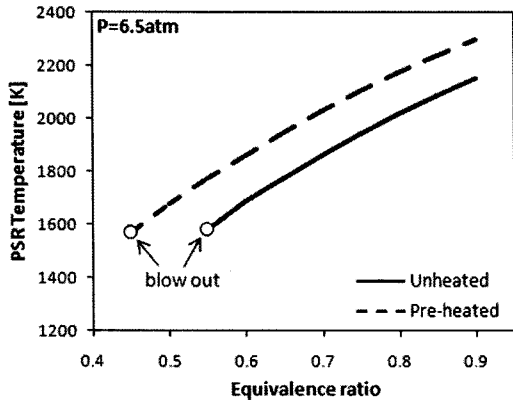


Fig. 1 비예열(353K), 예열(573K) 조건에서 당량비에 따른 PSR 모델의 연소 온도

아야 함을 알 수 있다. 혼합기를 예열하면 더 낮은 당량비에서 점화가 가능하여 연료 효율을 증대시킬 수 있으며, 낮은 당량비는 NO_x 발생을 줄이는 효과를 기대할 수 있다.

비예열(353K), 당량비 0.7인 혼합기 조건에서 Rutar의 NO_x 측정치와 모델 계산치를 비교한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 그래프에서 실선은 PSR 모델을 이용해 예측한 값을 보여주며 실험치는 점으로 표시하였다. 예측 결과를 보면, 반응기 체류시간이 증가함에 따라 NO_x가 완만히 증가하며, 압력이 큰 경우 NO_x가 감소하는 것을 볼 수 있다. Rutar의 실험치는 압력의 증가에 따른 NO_x 감소 경향은 보이나 체류시간에 대한 경향은 뚜렷이 보이지 않는데, 이것은 비예열 입구온도가 349~371K의 범위로 일정하지 않으며 계산에서 사용한 353K와 오차가 크기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 예열(573K), 당량비 0.6인 혼합기의 경우를 보여준다. NO_x의 증가 경향은 전반적으로 비예열 조건과 일치한다. 체류시간이 증가함에 따라, 혼합기 압력이 감소함에 따라 NO_x가 증가한다. 낮은 당량비 때문에 혼합기를 예열하지 않은 경우보다 혼합기를 예열하였을 때 발생하는 NO_x의 양이 줄어들었다. Rutar의 실험치를 보면, 압력의 감소 경향은 뚜렷이 나타나고 체류시간에 대한 증가 경향성도 비예열의 경우보다 잘 나타난다. 이는 예열의 경우 실험에서도 입구 온도가 573K로 일정하게 유지되었기 때문으로 볼 수 있다.

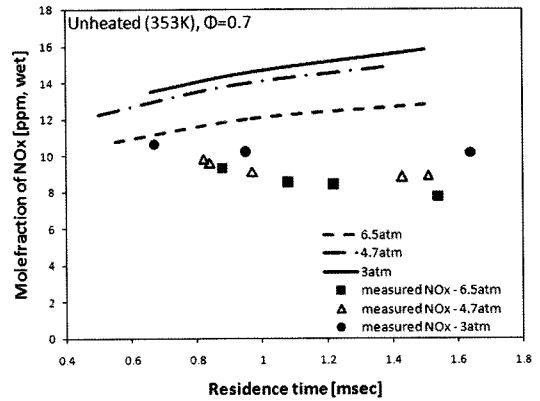


Fig. 2 입구 비예열(353K) 조건에서 PSR 모델 결과와 Rutar의 NO_x 측정결과와의 비교

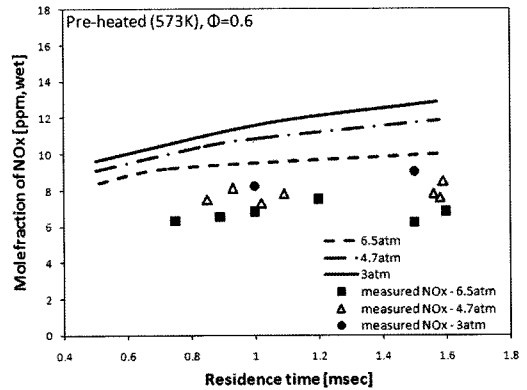


Fig. 3 예열(573K) 상태에서 PSR 모델 결과와 Rutar의 NO_x 측정결과와의 비교

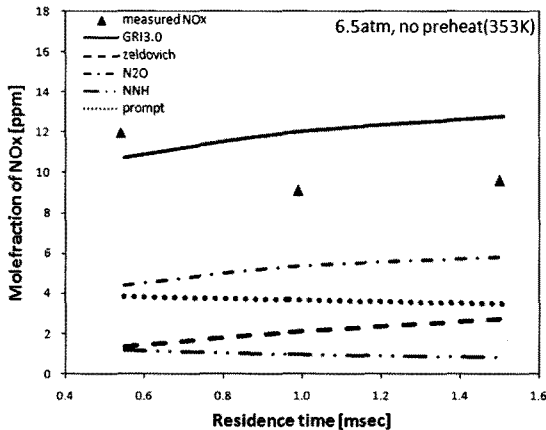
또한 PSR 모델은 열손실은 무시한 단일 조건으로 해석이 수행되어 Rutar의 JSR 실험치보다 높은 연소 온도로 계산하므로 PSR 모델에 의한 NO_x 예측치가 실험치에 비해 높게 나타나고 있다.

4. NO_x 생성 경로에 대한 토론

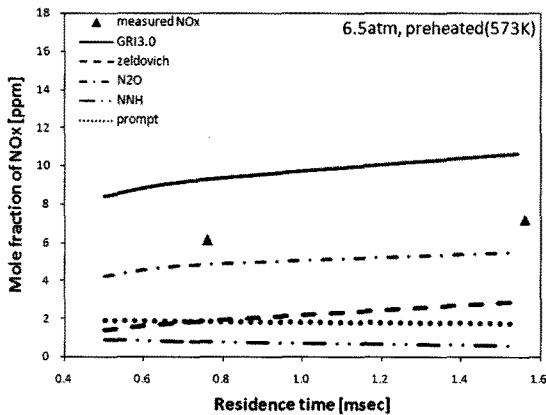
메탄-공기 희박 예혼합 연소 하에서의 네 가지 NO_x 생성 경로는 Zeldovich, N₂O 중간 생성물, Fenimore prompt, NNH 메커니즘이다.¹²⁾ Full GRI 3.0 메커니즘은 네 가지 NO 생성 메커니즘이 모두 포함된 메탄-공기 연소 메커니즘이다. 각 메커니즘의 기여도를 분석하기 위해서 네 메커니즘을 분리해서 메탄 연소 메커니즘에 결합시켜 계산하였다.

Fig. 4(a)는 짧은 체류시간에 대해서 비예열 입구

(353K), 압력 6.5 atm, 당량비 0.7에 대해서 PSR 모델의 계산 결과와 Rutar의 JSR 실험결과와 비교하고, 각 메커니즘의 기여를 비교했다. 혼합기가 예열되지 않은 경우, N₂O와 prompt 메커니즘이 NOx 생성의 주요한 메커니즘으로 작용한다. 고려된 체류시간 구간에 걸쳐 N₂O와 prompt 메커니즘은 NOx 생성에 70% 이상의 기여를 나타낸다. 특히 N₂O 메커니즘의 기여도가 가장 크고(40~45%), 상대적으로 낮은 온도 때문에 Zeldovich 메커니즘의 영향은 2차적이다. 체류시간이 증가함에 따라 prompt 메커니즘의 기여는 감소하는데, 이것은 체류시간에 따른 CH-라디칼 농도의 감소로 설명될 수 있다.



(a) No preheat



(b) Preheated inlet

Fig. 4 6.5atm 비예열(a) & 예열(b) PSR에서의 네 가지 메커니즘에 의해 생성되는 NO와 측정된 NOx(Rutar, 2000)데이터 비교

Fig. 5는 PSR 모델에 대해서 체류시간에 대한 CH-라디칼 농도의 의존성을 보여준다. 이것은 CH-라디칼이 비예열 조건에서 0.5에서 1.5 ms에 걸쳐서 오더가 다르게 급격히 감소한다는 것을 보여준다. NNH 메커니즘도 체류시간이 증가함에 따라 NOx 생성에 대한 기여가 감소한다. 이는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타난 것과 같이 체류시간에 따라 O-원자와 NNH-라디칼이 감소하기 때문이다. O-원자는 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있으나, 입구온도에는 큰 영향을 받지 않는다. N₂O와 Zeldovich 메커니즘에 의해서 생성된 NOx는 체류시간과 함께 증가한다. 이는 N₂O와 Zeldovich 메커니즘이 NO를 생성할 시간이 증가하면서 O-원자와 H-원자의 감소를 극복하기 때문이다. 체류시간이 증가함에 따라 전체적인 NOx 생성량은 약간 증가하는데 이것은 NNH와 prompt 메커니즘에 의한 NOx 생성의 감소보다 Zeldovich와 N₂O 메커니즘으로 생성된 NOx의 증가가 더 우세하기 때문이다.

Fig. 4(b)는 예열된 입구(573K), 6.5 atm, 당량비 0.6의 경우에 대해서 PSR 모델의 계산 결과와 Rutar의 JSR 실험결과와 비교하고, 각 메커니즘의 기여도를 보여준다. 그래프에서 볼 수 있듯이 혼합기가 예열된 경우에는 N₂O 메커니즘이 전체 NOx의 50-52%를 차지하는 지배적인 NOx 생성 메커니즘이다. N₂O와 Zeldovich 메커니즘에 의해서 생성된 NOx는 비예열 경우와 같이 체류시간과 함께 증가한다. prompt 메커니즘의 기여 정도는 Zeldovich 메커니즘의 기여와 비슷하다. 가열한 경우에 NOx가 감소한 것은, 비예열보다 더 낮은 당량비 조건으로 모델링

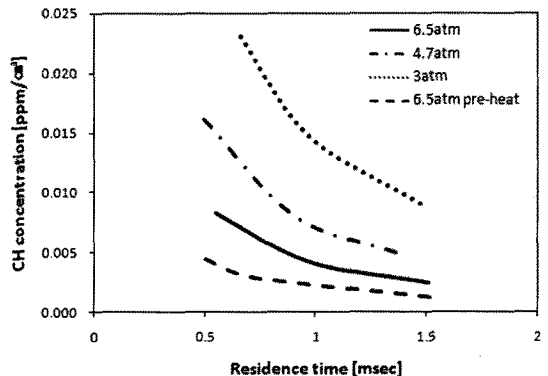


Fig. 5 CH 활성기 농도 vs. 반응기 체류시간

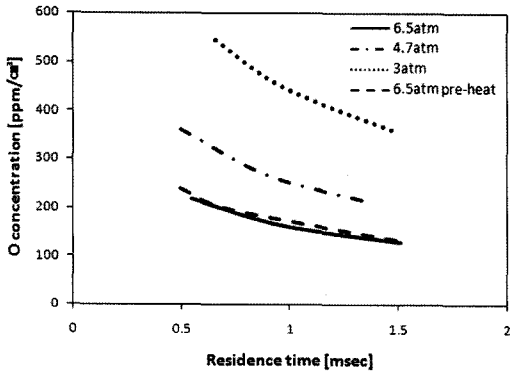


Fig. 6 O 활성기 농도 vs. 반응기 체류시간

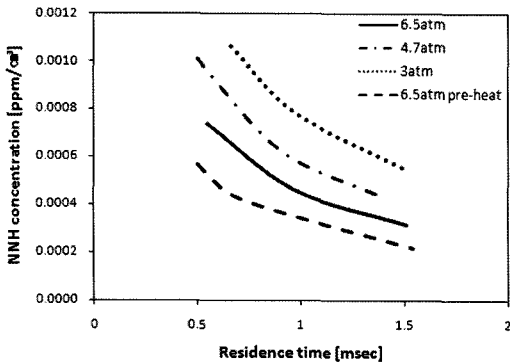


Fig. 7 NNH 활성기 농도 vs. 반응기 체류시간

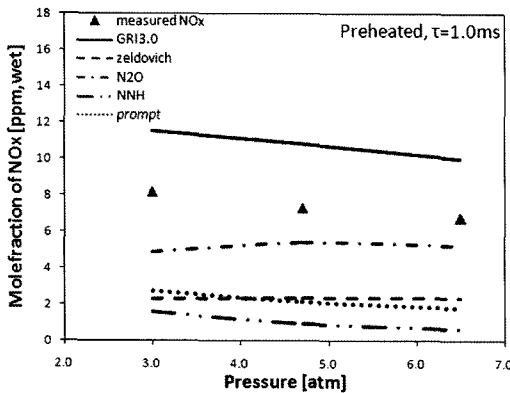


Fig. 8 예열(573K) PSR에서의 압력변화에 따른 네 가지 NO 생성 메커니즘

하여 CH-라디칼의 농도가 훨씬 더 낮아지면서 전체 NOx 생성에 prompt 메커니즘이 기여하는 정도가 감소했기 때문이다. 다른 세 메커니즘은 비예열의 경우와 비교해 생성된 NOx 양의 절대치가 거의 변화하지 않았다.

압력변화에 따른 각 메커니즘의 NOx 생성 기여 정도는 Fig. 8에 나타나있다. 혼합기 압력이 3.0atm에서 6.5atm까지 변화할 때, 비예열, 체류시간 약 1ms의 조건에서의 각 메커니즘의 NOx 생성 기여 정도를 살펴보고, PSR 모델의 계산결과와 Rutar의 JSR 실험결과를 비교하였다. PSR 모델의 계산 결과, 압력의 증가에 따라 NOx 생성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 압력증가에 따라 prompt와 NNH 메커니즘의 기여는 감소하는데, 이는 PSR의 압력이 커짐에 따라 CH-라디칼과 O-원자, NNH-라디칼의 농도가 감소하기 때문이다. 반면, Zeldovich와 N₂O 메커니즘의 기여도는 압력의 변화에도 그 절대치가 거의 일정하다. 이는 압력이 증가함에 따라 전체 NOx 생성량이 줄어드는 현상을 설명해준다.

5. 결론

완전혼합 반응기를 이용하여 메탄-공기의 희박 예혼합 연소에 대해, 혼합기 비예열(353K)과 예열(573K)된 혼합기로 나누어 0.5 ms에서 1.6ms 범위의 체류 시간, 3atm에서 6.5atm의 압력에 따른 NOx 생성을 예측하였다. 또한 주요 NO 생성 메커니즘을 이용하여 NOx 생성 과정에 대한 각 메커니즘의 역할을 분석하였다.

- 1) PSR 모델로 예측한 NOx 생성 경향은 HP-JSR의 실험 데이터와 잘 일치한다.
- 2) 체류시간이 증가함에 따라 NOx 생성량이 약간 증가하는데 이는 N₂O와 Zeldovich 메커니즘에 의한 NOx 생성 시간이 증가하며 O-원자와 H-원자의 감소에 따른 효과를 상쇄하여 위 두 메커니즘에 의한 NOx 증가가 NNH와 prompt 메커니즘에 의한 감소보다 우세하기 때문이다.
- 3) 압력 증가에 따른 NOx의 감소는 연소 영역에서의 자유 활성기 CH-라디칼, O-원자 및 NNH-라디칼의 감소와 관련이 있다. 자유 활성기들이 감소하면서 prompt와 NNH 메커니즘이 NOx 생성에 기여하는 정도가 감소하기 때문이다.

후 기

본 연구는 전력산업 연구개발사업의 연구비 지원으로 이루어진 것으로, 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) V. DuPont, M. Pourkashanian and A. Williams, "Modelling Process Heaters Fired by Natural Gas," *Journal of the Institute of Energy*, Vol.66, No.466, pp.20-28, 1993.
- 2) M. G. Michaud, P. R. Westmoreland and A. S. Feitelberg, "Chemical Mechanism of NOx Formation for Gas Turbine Condition," *Proceedings of the 24th Symposium(International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.879-887, 1992.
- 3) T. S. Rutar, "NOx and CO Formation for Lean-Premixed Methane-Air Combustion in a Jet-Stirred Reactors Operated at Elevated Pressure," Ph. D. Dissertation, University of Washington, 2000.
- 4) J. A. Miller and C. T. Bowman, "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.15, No.4, pp.287-338, 1989.
- 5) J. E. Harrington, G. P. Smith, P. A. Berg, J. B. Jeffries and D. R. Crosley, "Evidence for a New NO Production Mechanism in Flames," *26th Symposium(International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.2133-2138, 1996.
- 6) R. C. Steele, J. H. Tonouchi, D. G. Nicol, P. C. Malte and D. T. Pratt, "Characterization of NOx, N₂O, and CO for Lean-Premixed Combustion in a High-Pressure Jet-Stirred Reactor," *ASME J. Eng. Gas Turbine Power*, Vol.120, pp.303-310, 1998.
- 7) D. G. Nicol, R. C. Steele, N. M. Marinov and P. C. Malte, "The Importance of the Nitrous Oxide Pathway to NOx in Lean-Premixed Combustion," *J. Eng. Gas Turbines and Power*, Vol.117, No.1, pp.100-111, 1995.
- 8) D. G. Nicol, P. C. Malte and R. C. Steele, "Simplified Models for NOx Production Rates in Lean-Premixed Combustion," *ASME 94-GT-432*, ASME, 1994.
- 9) S. R. Turns, *An Introduction to Combustion*, McGraw-Hill, 2000.
- 10) J. W. Bozzelli, A. Y. Chang and A. M. Dean, "Analysis of the Reactions H+N₂O and NH+NO: Pathway and Rate Constants Over a Wide Range of Temperature and Pressure," *25th Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, pp.965-974, 1994.
- 11) H. Mohamed, H. B. Ticha and S. Mohamed, "Simulation of Pollutant Emissions from a Gas-Turbine Combustor," *Combustion Science and Technology*, Vol.176, No.5, pp.819-834, 2004.
- 12) J. K. Park and H. Kim, "A Modelling Study on NOx Formation of Methane-Air Lean Premixed Combustion in High-Pressure Perfectly-Stirred Reactor," *Fall Conference Proceedings, KSAE*, pp.404-411, 2006.