



대향류 화염에서 FGR이 적용된 저공해 연소의 수치적 해석: Part II. NO_x 생성기구 분석

조서희·김경모·[†]이기만*

순천대학교 우주항공공학과 학사재학, *순천대학교 기계·우주항공공학부 교수
(2020년 6월 24일 접수, 2020년 8월 18일 수정, 2020년 8월 19일 채택)

Numerical Investigation of Low-pollution Combustion with applying Flue Gas Recirculation in Counterflow Flames: Part II. Analysis of NO_x formation mechanism

Seo-Hee Cho · Gyeong-Mo Kim · [†]Kee-Man Lee*

Department of Aerospace Engineering, Suncheon National University, Korea

*School of Mechanical and Aerospace Engineering, Suncheon National University, Korea

(Received June 24, 2020; Revised August 18, 2020; Accepted August 19, 2020)

요 약

배기가스 재순환(flue gas recirculation, 이하 FGR)은 질소산화물 저감에 효과적인 연소 기법으로 저공해 연소 분야에 다양하게 응용되고 있다. 이전 연구에 이어서 메탄/공기 대향류 예혼합화염에 FGR 기법 적용 시 나타나는 화염의 특성 변화 및 NO_x 생성기구를 파악하기 위한 수치해석이 진행되었다. 배출되는 질소산화물(NO_x)은 4가지 주요 반응경로(열적 NO, prompt NO, N₂H 및 N₂O)로 구분하여 배기가스 재순환율에 따른 각 NO 생성률을 상대적으로 나타내었다. 그 결과 열적 NO가 전체 NO 형성에 가장 크게 차지한 반면 N₂H의 영향은 미미하였다. 또한, 열적 NO의 기여를 검토하기 위하여 본 연구에 사용된 반응기구(UC San Diego mechanism)를 수정하여 재순환율 증가에 따른 NO 배출지수(EINO)를 비교하였다.

Abstract - Flue gas recirculation(FGR) is an effective combustion technique for reducing nitrogen oxides(NO_x) and is applied in various fields of low-pollution combustion. Continuing the previous study, a numerical analysis was conducted to identify changes of flame characteristics and NO_x formation mechanism with applying FGR technique in CH₄/air premixed counterflow flames. NO_x emitted was divided into four main reaction paths(thermal NO, prompt NO, N₂H and N₂O), showing relatively the production rate of NO with the recirculation ratio. As a result, thermal NO contributed greatly to the overall NO whereas the effect of N₂H was minimal. In addition, emission index of NO was compared as the recirculation ratio increased by modifying the UC San Diego mechanism to examine the contribution of thermal NO.

Key words : flue gas recirculation(FGR), NO_x mechanisms, kinetic analysis, thermal NO

I. 서 론

탄화수소 연료의 연소 과정에서 필연적으로 생

성되는 질소산화물(NO_x) 및 다양한 오염물질들의 배출 규제가 전 지구적인 환경문제로 인하여 점차 강화됨에 따라 NO_x 배출을 제어하는 것이 가스터빈 및 산업용 보일러의 핵심 기술 중 하나로 자리매김하였다[1]. 현 미국 가스터빈 시장에서는 기존의 연소기 성능보다 향상된 효율을 만족함과 동시

[†]Corresponding author: kmlee@scnu.ac.kr

Copyright © 2020 by The Korean Institute of Gas

에 NO_x 규제에 있어 10 ppm 아래인 한 자릿수 배출 수준을 요구하는 추세이다[2]. 이에 다양한 연소 분야에서 NO_x 배출 저감을 위한 연구들이 수행되었으며[3-5], 특히 화염의 온도를 낮춤으로써 열적 NO의 생성을 억제하는 방식인 배기가스(혹은 연도 가스) 재순환 기법(flue gas recirculation, 이하 FGR)은 NO_x 배출을 감소시키기 위하여 흔히 채택되는 방식이다[6-8]. 본 연구에서는 이전 연구(part. I)에 이어서[9], 배기가스를 공기 측에 도입하는 방식을 채택해 대향류 예혼합화염에 FGR 기법을 적용하여 계산하였다. Part. I에서는 FGR 유무에 따라 나타나는 화학적 효과에 주목하였다. 주요 결과로는 신장률 20 s⁻¹(전환점) 전후에서 재순환율에 따른 화염 온도 및 NO 배출 지수(EINO)의 상이한 거동이 확인되었다. 따라서 이를 열적 NO[10-11]와 Fenimore NO[12]의 지시자 반응으로 NO_x 거동을 해석하였다. 나아가 본 연구(part. II)에서는 메탄/공기 대향류 예혼합화염에 FGR 기법을 적용하고, 전환점 이후에서의 신장률 조건(30 s⁻¹)에서 정의된 재순환율에 따른 주요 NO_x 생성기구별 배출 기여도를 분석하기 위한 수치해석을 진행하였다.

NO_x 배출을 제어하기 위해서는 연소 과정에서 발생하는 화학반응과 상세 화학 반응기구에 관한 전반적인 이해가 필수적이다. 연료가 희박한 탄화수소 계열의 층류화염에서 배출되는 NO_x는 Zeldovich 메카니즘으로 알려진 열적 NO, prompt NO로 알려진 Fenimore NO 그리고 N₂O[13] 등 NO 반응경로들 사이의 복잡한 상호작용을 통하여 생성된다[11]. 스트레치를 받는 층류화염에서는 앞서 언급한 NO 반응경로들의 메카니즘을 이해하는 것이 실제적인 연소기의 NO_x 배출 예측에 상당한 영향을 미칠 수 있다[14]. 이와 관련된 이전 연구로, Pillier 등[15]은 메탄/공기 대향류 예혼합화염에서 NO_x 형성에 관하여 실험 및 수치해석을 진행하였다. 전체 NO를 네 가지 주요 반응경로(열적 NO, prompt NO, N₂H 그리고 N₂O)로 구분하여 각 NO 경로의 상대적 기여도를 나타내었다. 그 결과 사용된 상세 화학 반응기구(GRI 3.0, GDF[®]kin 3.0 등)에 따라 지배적인 NO 반응경로가 상이함을 보였다. 이는 prompt NO 반응경로에서 반응기구마다 다른 개시반응들을 포함하기 때문에 경로에 따른 NO 생성 기여도의 차이를 보인다고 보고하였다. Shi 등[16]은 메탄/공기 예혼합화염에서 NO_x 형성에 대한 내부 배기가스 재순환(internal FGR)의 영향을 조사하였다. IFGR으로 인하여 반응 구역 내 국부 산소 농도와 당량비가 감소하였으며 이는 화염 온도를 직접적으로 저하시켜 열적 NO의 형성이 현저하게 감소하였다

고 보고하였다. 또한, Shi는 주요 NO 반응경로의 생성 기여도를 계산하는 방법론으로 Hongsheng 등[17]이 제안한 소거법을 따랐는데, 상세 화학 반응기구(GRI 3.0)에서 반응경로를 3가지(열적 NO, N₂O 그리고 prompt NO)로 구분하고, IFGR 계산 수행 시 GRI 3.0의 하위 메카니즘을 소거하여 NO의 생성률을 비교하는 방식으로 선정된 반응경로 별 NO 기여도를 확인하였다.

이러한 배경하에 본 연구에서는 메탄/공기 대향류 예혼합화염에서 FGR 기법을 적용함에 따라 나타나는 화염의 특성 변화 및 NO_x 생성기구를 파악한 후 주요 NO 반응경로를 선정하여 각 경로 별로 전체 NO 생성에 대한 기여도를 평가하고자 한다. 나아가 계산에 사용된 상세 화학 반응기구를 수정하여 NO 생성 기여도에서 지배적인 NO 반응경로에 대해서도 상세히 규명하고자 한다.

II. 수치해석 방법

2.1. 계산 방법 및 재순환율

OPPDIF-code는 화염대를 1차원적으로 가정해 정상 상태의 축 대칭 대향류 유동장의 예측이 가능하다. 사용된 지배방정식은 연속, 운동량, 에너지, 화학종 보존 및 상태방정식이며 타 연구에 잘 기재되어 있다[18-19]. 본 연구에서는 OPPDIF-code를 사용하여 Fig. 1과 같이 FGR 기법을 적용한 메탄/공기 대향류 예혼합화염의 계산을 수행하였다. 그림에 도시된 L은 상부 및 하부 노즐 간의 거리(L)이며, 상부 노즐에서는 예혼합 혼합기가 (-x)방향으로, 하부 노즐에서는 공기가 (+x)방향으로 공급

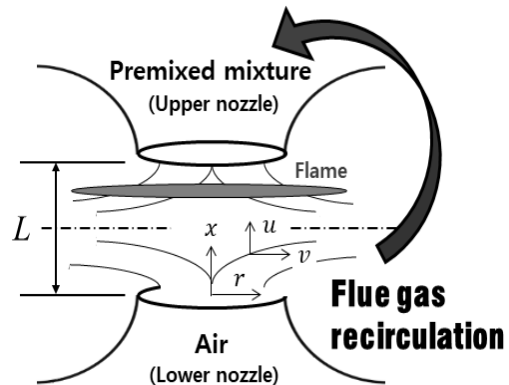


Fig. 1. Schematic diagram of counterflow premixed flame which is applied FGR combustion.

되었다. 전체 신장률(global strain rate, 이하 a_g)은 상부와 하부 노즐 출구로부터의 x 축 방향 속도와 두 노즐 사이의 거리 비를 의미하며, 이는 다음과 같이 나타낸다.

$$a_g = \frac{(U_L + U_U)}{2L} \quad (1)$$

여기서 U_U 와 U_L 은 상부와 하부 노즐의 출구 속도를 의미하고, L 은 모든 조건에서 15 mm로 고정하였다. 미연 가스의 분위기 조건은 0.1 MPa, 298 K이며, 격자점은 1200 ~ 1400 사이로 설정하였다. 계산 시 복사열 손실 효과를 반영하기 위해 광학적 박 모델을 적용하였다[20]. FGR 기법의 적용은 Part. I의 방식을 따르며[9], 이때 정의된 재순환율(recirculation ratio, 이하 RR)은 상부 노즐에서 공급되는 혼합기의 당량비가 0.9일 때의 예혼합화염을 대상으로 하였다. RR의 계산식으로는 다음과 같이 정의하였다.

$$RR(\%) = \frac{1 - (X_F + (X_O - X_D))}{X_D} \times 100 \quad (2)$$

여기서 X_i 는 화학종의 몰분율을 나타내며, F는 연료, O는 산화제를 의미한다. D는 희석제(diluent)로 메탄 연소의 주요 배기가스 성분인 화학종 CO₂, H₂O, O₂ 그리고 N₂를 포함한다. X_D 는 네 가지 화학종의 계산된 몰분율의 합이다. 본 논문에서는 전환점 이후의 안정된 신장률 $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$ 에서 RR = 0%의 X_D 를 계산한 후 이를 식(2)에 적용하여 FGR을 모사한 대항류화염의 연구가 수행하였다. 이는 $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$ 에서의 실제 배기가스 조성 변화를 계산하였기에 FGR의 화학적 효과를 반영한 결과라 할 수 있다.

2.2. 반응기구 및 NO_x 메카니즘

상세 화학 반응기구로는 UC San Diego 연구팀에서 제안한 San Diego(UCSD)를 사용하였으며 총 63개의 화학종과 300개의 반응식으로 이루어져 있다[21]. UCSD 내 포함된 NO_x 생성 경로 중 NO가 포함된 경로는 모두 21개이다. 그중에서 NO 반응 경로를 고려할 때 일반적으로 NO의 주요 생성 메카니즘은 아래와 같이 구분된다. 반응식 표기 시 괄호 안의 (-)는 N₂에서 NO까지의 생성 경로를 직관적으로 이해하기 위하여 반응식을 역순으로 기재한 것이며, 이러한 표기법은 [22]와 같다.

(1) 열적 NO는 extended Zeldovich로 알려져 있으며[10-11], 고온 연소에서 NO 형성에 가장 크게 기여한다. 열적 NO에 지배적인 반응경로는 다음과 같다.



(2) Prompt NO는 Fenimore에 의해 처음 제안되었다. 저온의 과농한 화염에서 우세한[14] Prompt NO는 CH 라디칼과 반응하는 HCN(spin forbidden) 생성 경로를 포함하며[12], 아래의 개시반응을 기점으로 여러 중간생성물과 결합하고 다양한 반응 경로와의 복잡한 상호작용을 포함한다.



(3) N₂H 메카니즘[23]은 N₂와 H 라디칼과의 결합으로 N₂H가 생성되는데, 여기서 주목할 점은 이후 N₂H로부터의 NO 생성 반응경로이다. 타 상세 화학 반응기구들인 GRI 2.11[24], GRI 3.0[25], ARAMCO 3.0[26] 그리고 GDF[®]kin 3.0[27]은 N₂H와 O 라디칼과의 결합으로 NO가 형성되는 반면 본 논문에 사용된 UCSD 반응기구에서는 N₂H와 OH 라디칼의 결합하여 NO가 생성된다. 이러한 차이는 현재까지도 nitrogen chemistry 상 N₂H의 반응경로가 확립되지 않았기 때문이며[28-29], 상세 화학 반응기구에 따른 NO 생성비교는 최근 연구를 참고할 수 있다[16].



(4) N₂O 메카니즘[13]은 O 라디칼과의 결합에서 가장 큰 생성물을 보이며 N₂O를 통한 NO 생성 경로는 다음과 같다.



(5) NO₂ 메카니즘[30-31]은 H와 O 라디칼과의 반응을 통해 NO를 생성하며 동시에 생성된 NO는 가역반응을 통해 NO₂를 재생성하게 된다. 이는 다음 3.2절에서 다시 언급될 예정이다.





위와 같이 NOx 배출에 주된 NO 생성 메커니즘을 분류함으로써 매탄/공기 대향류 예혼합화염에서 FGR 기법 도입에 따른 NO 배출 특성을 파악하는데 용이하였다. 특히 배출되는 NO에서 선정된 주요 NO 메커니즘의 생성 및 소모율을 통해 각 생성 메커니즘 별 기여도를 평가할 수 있었다.

III. 결과 및 논의

3.1. 재순환율(RR)에 따른 화염 구조

FGR 유무에 따라 배출되는 NOx 생성률 및 반응경로를 분석하기 이전에 $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$ 에서의 RR에 따른 화염 특성 변화를 비교하고자 한다. Fig. 2에서는 상부 노즐의 출구 면을 기준으로 RR = (a) 0 %와 (b) 30 % 일 때의 단열 화염 온도와 주요 생성물

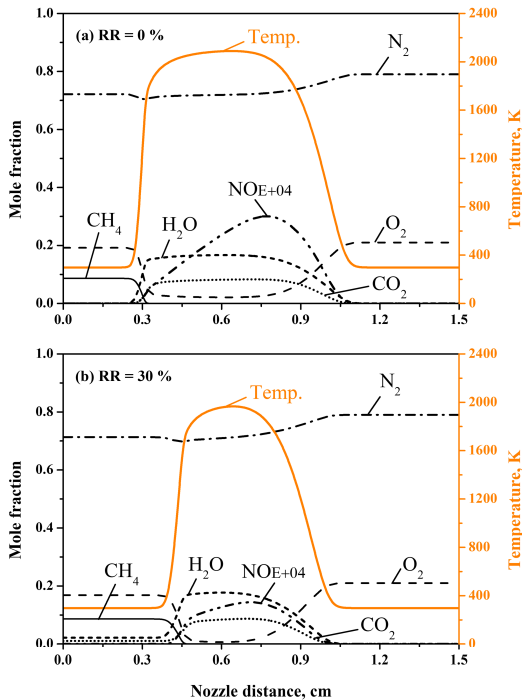


Fig. 2. Mole fraction of major species and temperature in (a) RR = 0% and (b) RR = 30% at $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$

의 물분율을 나타내었다. 온도 및 생성된 화학종들은 정성적으로 유사한 경향을 보이지만, FGR 유무에 따라 최대화염 온도는 (a) 2088 K에서 (b) 1966 K로 122 K 정도 감소되어 FGR의 효과를 확인할 수 있다.

또한, 연소 후 주요 생성물(CO_2 , H_2O , O_2 그리고 N_2)의 분포 정도를 비교하였을 때, (b)에서의 화염 반응대가 눈에 띄게 좁아진 것을 확인할 수 있다. 이는 희석제 내 열용량이 큰 CO_2 와 H_2O 가 반응장으로 도입됨에 따라 나타나는 물리적 효과로서 열용량을 유지하기 위해 CO_2 와 H_2O 는 화염 온도를 감소시켰고 결과적으로 연소반응이 저하되어 주요 생성물의 농도가 감소한 것으로 사료된다. NO의 최대 물분율은 (b)에서 약 50% 감소하였으며 저감된 온도로 인하여 열적 NO의 형성이 억제되었음을 예상할 수 있다.

3.2. NO 생성 및 메커니즘 별 기여도

앞선 화염 구조에서는 반응장 내 NO 생성이 억제되는 것을 확인하였으며 NO 생성에 있어 FGR 도입이 화학 반응경로에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보고자 한다. Fig. 3에서는 RR = 0 %와 30 %의 조건에서 반응경로의 NO 생성 및 소모율을 도시하였다. 수직축을 기준으로 우측 값은 NO의 생성률(+)을, 좌측 값은 NO의 소모율(-)을 의미한다. 이때, N_2H 메커니즘 (R278)을 제외한 전체 NO 형성에 있어 1% 이하의 반응경로는 배제하였다.

RR = 0 %의 경우 열적 NO (R248, R250)의 반응경로가 지배적이었으며, RR이 증가함에 따라 NO 생성이 크게 억제되었다. 반면 HNO가 관련된 반응경로 (R287-289)의 경우 RR = 30 %에서 NO 생성 및 소모율이 증가하였는데 이는 반응장 내 희석제가 도입됨에 따라 기존의 당량비 조건인 0.9보다 과농

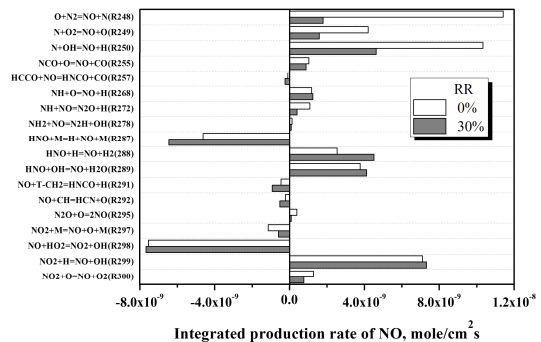


Fig. 3. Integrated production rate of NO involved directly in reaction paths with the recirculation ratio

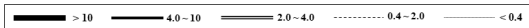
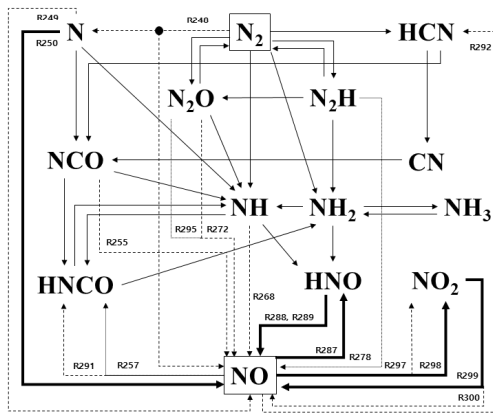
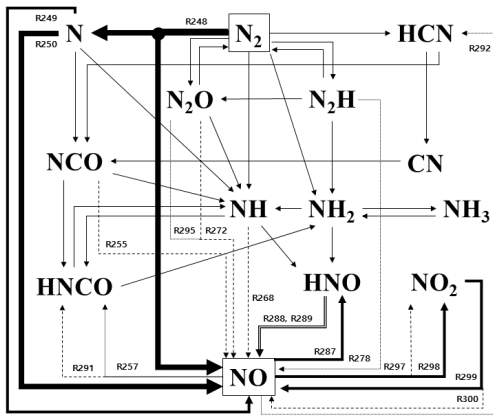


Fig. 4. Reaction paths diagram of NO for (a) RR = 0 % and (b) RR = 30 % at $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$. Units of integrated production rates are indicated by line thickness and type of arrow: $10.0 \times 10^{-9} \sim 0.4 \times 10^{-9} \text{ mole/cm}^2 \text{ s}$. For clarity reasons, contributions of NO production lower than 1 % are not represented.

해져 나타나는 현상으로 사료된다(이에 관하여 part. I에서는 $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$ 에서 RR에 따른 당량비의 증가 폭을 확인할 수 있다[9]). 메탄/공기 예혼합화염에서 당량비에 따른 NO 형성에 관한 이전 연구를 살펴보면, 과농한 당량비 조건에서 HNO가 포함된 반응경로의 NO 생성 및 소모율이 다른 반응경로들에 비교하여 압도적임을 확인할 수 있다[22]. 한편 열적 NO를 뒤이어 NO₂ 메카니즘 (R297-R300)에서도

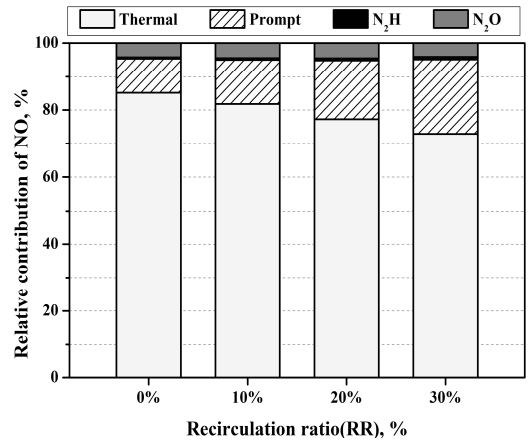


Fig. 5. Relative contribution of four NO formation mechanisms(thermal NO, prompt NO, N₂H and N₂O) obtained from production rates of NO

높은 NO 생성률을 보였다. 그러나 NO₂ 메카니즘에서는 생성되는 NO만큼 NO가 재소모되는데 이는 Fig. 4에서 다시 언급될 예정이다.

Fig. 4(a), (b)에서는 N₂에서부터 NO까지의 반응 경로를 가시화하였다. 반응경로의 생성물은 화살표의 두께와 선 종류로 구분하였으며, 도표 내 NO가 포함되지 않은 반응경로는 가장 얇은 실선으로 표기하였다. 앞선 2.2절에서는 주요 NO 생성 메카니즘을 다섯 가지로 구분하여 언급하였지만, 실제 경로는 Fig. 4와 같이 복잡한 일련의 반응들과 많은 중간 생성물들을 포함한다. NO가 직접적으로 포함된 경로는 화살표 옆 반응번호(R-)를 표기하였고, Fig. 3에서 어떠한 라디칼과의 결합하였는지 확인할 수 있다. Fig. 4 (a)에서 (b)로 RR이 증가함에 따라 열적 NO (R248-R250)에 의한 NO 생성률이 급격히 감소하며, (R292)에서는 CH 라디칼과의 결합이 다소 증가하였다.

NO₂는 다른 중간생성물 없이 오직 NO와 상호작용하는데, 여기서 주목해야 할 점은 NO₂로부터 생성된 NO는 이전 NO로부터 재생성되는 2차 생성물이라는 것이다. NO₂ 메카니즘 (R297-R300)을 보면, 100%의 NO₂가 NO로 되돌아가는 반응경로임을 확인할 수 있다[15]. 따라서 이후의 NO 생성에 따른 주요 NO 메카니즘을 평가함에 있어 NO₂ 메카니즘은 배제하고 진행하였다.

다음으로는 NO 생성 경로에 따라 구분된 메카니즘의 거동을 이해하기 위하여 전체 NO 생성의 상대적 기여도를 계산하였다. 계산 시 선정된 NO

생성 메카니즘은 네 가지로 열적 NO, prompt NO, N₂H 메카니즘 그리고 N₂O 메카니즘이다. 이때 prompt NO는 전체 NO에서 나머지 세 메카니즘의 합을 제외한 나머지 생성물로 고려되었다[15, 22]. prompt NO는 (R251) 이후 라디칼들과의 다양한 연쇄 과정을 따르며 화학반응이 복잡해지기 때문이다. 따라서 prompt NO 기여도를 직접적으로 산정하는 것은 불확실성이 크다. 나머지 메카니즘의 상대적 기여도를 계산할 때에는 오직 NO가 직접적으로 참여한 경로만을 포함하였다. 열적 NO에서는 전체 반응경로 (R248-R250)가 해당이 되었으며 N₂H 메카니즘은 (R278), N₂O는 (R272)와 (R295)로 고려되었다.

Fig. 5에서는 전체 NO 형성에서 선정된 주요 NO 메카니즘(열적 NO, prompt NO, N₂H 그리고 N₂O)의 상대적 기여도를 RR에 따라 도시하였다. 전체 기여도는 열적 NO > prompt NO > N₂O > N₂H 순으로, 모든 RR 조건에서 동일 순위를 차지하였다. RR이 증가함에 따라 열적 NO의 기여도는 RR = 0 %와 비교할 시 RR = 30 %에서 약 12 %의 감소폭을 보였지만, 도시된 모든 조건에서 열적 NO의 기여도는 절반 이상을 차지할 정도로 전체 NO 생성에 있어 우세하다. prompt NO는 RR이 증가함에 따라 NO 생성 기여도가 점차 증가하였다. 생성물이 가장 적은 N₂H 메카니즘은 NO 기여도가 1% 미만이며 위 결과는 이전 연구인 Pillier 등[15]의 NO 생성 기여도 분석에서 상세 화학 반응기구인 GDF[®]kin 3.0의 수치해석 결과와 유사하다.

한편 Prompt NO는 Zeldovich NO(열적 NO)의

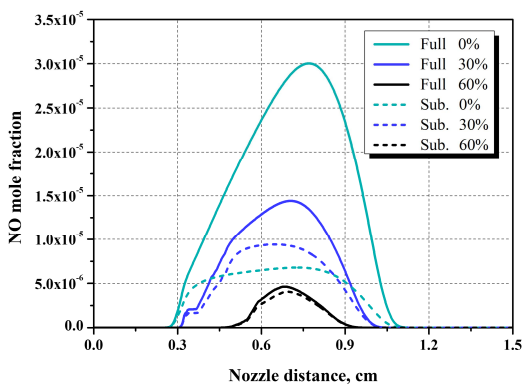


Fig. 6. Comparison between calculated NO mole fraction for the full mechanism and the subtracted model (excluded reaction paths of thermal NO)

생성이 억제되는 저온의 과농한 당량비 조건의 화염에서 지배적이라 알려져 있다[27, 30]. FGR 적용에 따라 화염온도가 감소되고 당량비가 증가하게 되는데 이로 인해 prompt NO의 생성률이 증가하여 기여도가 증가한 것으로 사료된다. 또한, Fig. 3에서 RR이 증가할수록 전체 NO의 생성이 줄어든 것을 확인할 수 있는데, 전체 NO 생성률이 감소함에 따라 증가되는 prompt NO의 기여도가 상대적으로 더 크게 도시된 것으로 판단된다.

3.3. 열적 NO 메카니즘의 상세 분석

FGR 도입 시 열적 NO의 영향이 가장 크게 차지함에 따라 상세 화학 반응기구인 UCSD에서 열적 NO 메카니즘의 개시반응인 (R249-R250)를 제거하여 계산을 수행하였다. 반응경로의 제거는 Thomsen에 의해 제안된 소거 및 가산법을 통해 수행되었다 [32]. 전자는 주어진 반응경로의 개시반응을 제거하는 것이고 후자는 주어진 경로의 관련 화학반응만을 추가하는 것이다. 이후 전체 반응기구와 계산 결과를 비교함으로써 하위 반응경로들의 영향을 추론할 수 있다. 그러나 위 기법은 다른 화학종들의 농도가 영향을 받지 않는다는 전제하에 수행되어야 한다. UCSD 반응기구 내 열적 NO는 어떠한 중간반응경로도 거치지 않고 N₂에서 NO로 바로 반응하기 때문에 (R248-R250)의 소거가 가능하였다.

Fig. 6에서는 UCSD 반응기구의 전체 메카니즘(full mechanism)과 열적 NO 메카니즘의 개시반응인 (R248-250)을 제거한 소거 모델(subtracted model)을 동일한 조건하에서 계산하였고, RR에 따른

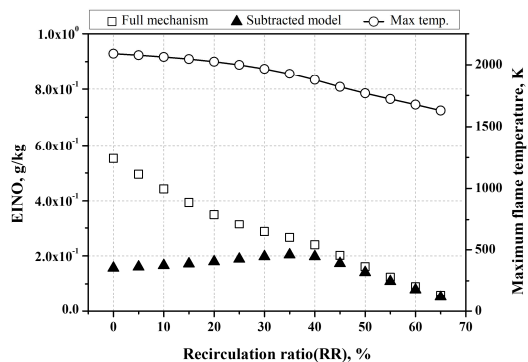


Fig. 7. Emission index of NO and maximum flame temperature with the recirculation ratio for the full mechanism and the subtracted model (excluded reaction paths of thermal NO)

NO 물분율 차이를 도시하였다. RR = 0 %의 경우 소거 모델 계산 시 NO의 농도가 가장 크게 감소하였으며 특히 고온 영역에서 전체 메카니즘과 상당한 차이를 보였다. 그러나 RR이 증가함에 따라 전체 메카니즘과 소거 모델의 격차가 점차 감소하였으며 RR = 60 %에서는 거의 비슷한 양상을 보였다. 이는 Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 RR이 증가함에 따라 prompt NO 내 중간생성물인 NH 및 HNO의 반응경로(R268, R288-289)의 생성물이 증가하였기 때문이다. RR = 60 %에서는 희석제 CO₂와 H₂O의 과농으로 인해 화염이 가연한계에 도달하여 반응장 및 NO 농도가 현저히 감소한 것으로 사료된다.

Fig. 7에서는 전체 메카니즘과 열적 NO 메카니즘의 소거 모델의 차이를 Takeno와 Nishioka에 의해 제안된 NO 배출지수(emission index of NO, 이하 EINO)를 통해 결과를 비교하였다. EINO의 정의는 다음과 같다[33].

$$EINO = \frac{\int_0^L W_{NO} \dot{w}_{NO} dx}{-\int_0^L W_F \dot{w}_F dx} \quad (3)$$

이때 W 는 분자량, \dot{w}_i 는 i -화학종의 생성률을 의미한다. 그래프 우측면은 최대화염 온도로 전체 메카니즘과 소거 모델 두 경우를 함께 도시하였다. 두 계산의 최대화염 온도 차는 모든 RR 조건에서 1 K 미만으로 두 계산이 같은 조건에서 수행되었음을 알 수 있다. 전체 메카니즘의 경우 열적 NO로 인하여 RR이 증가함에 따라 최대화염 온도와 EINO가 모두 감소하는 경향을 보이는 반면, 열적 NO가 제거된 소거 모델의 경우 EINO가 증가하다 RR = 35 %를 기점으로 감소하였다. RR이 낮은 구간에서는 감소된 화염 온도로 인하여 prompt NO인 (R251)의 반응률이 증가하였고[9] 이에 소거 모델 내 EINO가 상승하였다. 이후 높은 RR에서는 화염 온도의 영향보다 CO₂와 H₂O 농도의 영향이 더 크게 작용하여 EINO가 감소한 것으로 판단된다. 따라서 열적 NO가 지배적인 RR 구간은 0 %에서 30 %이며 이후 조건에서는 prompt NO가 주된 NO 생성을 차지하였다. 배기가스가 도입됨에 따라 전체 NO 배출량은 감소하지만, prompt NO의 영향이 증가하는 경향은 이전 문헌의 결과와 잘 부합한다 [16, 34].

IV. 결론

메탄/공기 대항류 예혼합화염에서 FGR 기법 적용 시 RR 변화에 따른 화염 특성 및 NO_x 생성 경로를 논하고, 정의된 NO 메카니즘에 따른 NO 기여도를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) $a_g = 30 \text{ s}^{-1}$ 에서 FGR 유무에 따른 주요 화학종 및 NO 물분율의 분포도를 비교하였다. 분포 경향은 정성적으로 일치하였으며, RR = 30 %의 경우 희석제의 도입으로 인하여 화염대가 좁아지며 화염 온도와 NO 농도 또한 감소하였다.

(2) UCSD 내 NO 반응경로들의 전체 생성률을 확인하였다. 그중 열적 NO의 생성이 지배적이었으며 FGR 기법 적용 시 NO 배출 억제에 효과적으로 작용하였다.

(3) NO 생성 메카니즘의 상대적 기여도를 도시하였으며 모든 조건에서 생성 기여도는 열적 NO > prompt NO > N₂O > N₂H 순으로 나타났다. RR이 증가함에 따라 열적 NO 기여도는 감소하는 동시에 prompt NO는 증가하였다.

(4) 열적 NO를 제외한 소거 모델과 전체 메카니즘의 계산 결과를 비교하였다. RR = 30 %를 기점으로 낮은 RR에서는 열적 NO가 지배적이고 이후 RR에서는 주로 prompt NO가 형성됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2020년 한국산업기술평가관리원 산업소재 핵심기술개발사업(20005788)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] M. Welch, B. M. Igoe, "Combustion, Fuels and Emissions for Industrial Gas Turbines", *Asia Turbomachinery & Pump Symposia*, 43rd turbomachinery & 30rd Pump Users Symposia, (2014)
- [2] M. Rickert, G. Bulat, "Addressing New Requests for Single-Digit NO_x", *Symposium of IAGT*, 17-IAGT-105, (2017)
- [3] W. Li, Z. Liu, Z. Wang, Y. Xu, J. Wang, "Experimental and theoretical analysis of effects of N₂, O₂ and Ar in excess air on combustion and NO_x emissions of a turbocharged NG engine", *Energy Conversion and Management*, 97, 253-264, (2015)

- [4] S. C. Li, F. A. Williams, "NO_x formation in Two-Stage Methane-Air Flames", *Combustion and flame*, 118, 399-414, (1999)
- [5] S. J. Zhu, Q. G. Lyu, J. G. Zhu, J. R. Li, "NO emissions under pulverized char MILD combustion in O₂/CO₂ preheated by a circulating fluidized bed: Effect of oxygen-staging gas distribution", *Fuel processing Technology*, 182, 104-112, (2018)
- [6] J. A. Wünnig, J. G. Wünnig, "Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO-formation", *Prog. Energy. Combust. Sci.*, 23, 81-94, (1997)
- [7] Y. Tua, A. Zhou, M. Xu, W. Yang, K. B. Siah, P. Subbaiah, "NO_x reduction in a 40 t/h biomass fired grate boiler using internal flue gas recirculation technology", *Applied Energy*, 20, 962-973, (2018)
- [8] H. K. Kim, Y. M. Kim, S. M. Lee, K. Y. Ahn, "NO reduction in 0.03-0.2 MW oxy-fuel combustor using flue gas recirculation technology", *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 3377-3384, (2007)
- [9] S. H. Cho, K. M. Lee, "Numerical Investigation of Low-pollution Combustion with applying Flue Gas Recirculation in Counterflow Flames: Part I. Combustion Characteristics of Low NO_x", *KIGAS*, 23(6), 8-14, (2019)
- [10] YB. Zeldovich, "The oxidation of nitrogen in combustion and explosions", *Acta Physicochimica*, 21, 577-628, (1946)
- [11] P. Glarborg, J. A. Miller, R. J. Kee, "Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-stirred Reactors", *Combustion and Flame*, 65, 177-202, (1986)
- [12] C. P. Fenimore, "Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames", *Symposium (International) on Combustion*, 13(1), 373-380, (1971)
- [13] P. C. Malte, D. T. Pratt, "The Role of Energy-Releasing Kinetics in NO_x Formation: Fuel-Lean, Jet-Stirred CO-Air Combustion", *Combustion Science and Technology*, 9, 221-231, (1974)
- [14] M. C. Drake, R. J. Blint, "Relative Importance of Nitric Oxide Formation Mechanisms in Laminar Opposed-flow Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, 83, 185-203, (1991)
- [15] L. Pillier, M. Idir, J. Molet, A. Matynia, S. de Persis, "Experimental study and modelling of NO_x formation in high pressure counter-flow premixed CH₄/air flames", *Fuel*, 150, 394-407, (2015)
- [16] B. Shi, J. Hu, H. Peng, S. Ishizuka, "Effects of internal flue gas recirculation rate on the NO_x emission in a methane/air premixed flame", *Combustion and Flame*, 188, 199-211, (2018)
- [17] H. Guo, F. Liu, G. J. Smallwood, "A numerical study on NO_x formation in laminar counterflow CH₄/air triple flames", *Combustion and Flame*, 143, 282-298, (2005)
- [18] R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans, "A Computational Model of The Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-Air Flames", *Proc. Combust. Inst.*, 22, 1479-1494, (1988)
- [19] A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, F. M. Rupley, "A Fortran program for computing opposed-flow diffusion flames", *Sandia National Laboratories Report*, SAND 96- 8243, (1997)
- [20] Y. Ju, H. Guo, K. Maruta, F. Liu, "On the extinction limit and flammability limit of non-adiabatic stretched methane-air premixed flames", *J. Fluid Mech.*, 342, 315-334, (1997)
- [21] "Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications", San Diego Mechanism web page, Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego (<http://combustion.ucsd.edu>).
- [22] E. S. Cho, S. H. Chung, "Numerical evaluation of NO_x mechanisms in methane-air counter-flow premixed flames", 23, 659-666, (2009)
- [23] J. W. Bozzelli, A. M. Dean, "O + NNH: a possible new route for NO_x formation in flames", *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 1097-109, (1995)
- [24] C.T. Bowman, et al., GRI_{mech} 2.11 Mechanism, 1995; (http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.)
- [25] G.P. Smith, et al., GRI_{mech} 3.0 Mechanism, 1999; (http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.)
- [26] C. W. Zhou, Y. Li, U. Burke, C. Banyon, K.P. Somers, S. Khan, J.W. Hargis, T. Sikes, E. L. Petersen, M. AlAbbad, A. Farooq, Y. Pan, Y. Zhang, Z. Huang, J. Lopez, Z. Loparo, S.S. Vasu, H.J. Curran, "An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene

- combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements” *Combustion and Flame*, 197, 423-438, (2018)
- [27] N. Lamoureux, H. E. Merhubi, L. Gasnot, C. Schoemaeker, P. Desgroux, “Measurements and modelling of HCN and CN species profiles in laminar CH₄/O₂/N₂ low pressure flames using LIF/CRDS techniques. *Proc. Combust. Inst.*, 35, 745-52, (2015)
- [28] S. J. Klippenstein, L. B. Harding, P. Glarborg, J. A. Miller, “The role of NNH in NO formation and control”, *Combustion Science and Technology*, 158, 774-789, (2011)
- [29] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, S. J. Klippenstein, “Modeling nitrogen chemistry in combustion”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 31-68, (2018)
- [30] T. Sano, “NO₂ Formation in Laminar Flames”, *Combustion Science and Technology*, 29, 261-275, (1982)
- [31] T. Sano, “NO₂ Formation in the Mixing Region of Hot Burned Gas with Cool Air”, *Combustion Science and Technology*, 38, 129-144, (1984)
- [32] D.D. Thomsen, N. M. Laurendeau, “Measurements and Modeling of Nitric Oxide Formation in Counterflow, Premixed CH₄/O₂/N₂ Flames”, *NASA/CR PhD thesis*, 2000-209804, (1999)
- [33] M. Nishioka, S. Nakagawa, T. Takeno, “NO emission characteristics of methane-air double flame”, *Combustion and Flame*, 98(1-2), 127-138, (1994)
- [34] A. C.A. Lipardi, P. Versailles, G. M.G. Watson, G. Bourque, “Experimental and numerical study on NO_x formation in CH₄-air mixtures diluted with exhaust gas components”, *Combustion and Flame*, 179, 325-337, (2017)