

분젠 예혼합 화염을 활용한 아산화질소 처리기술에 관한 연구

진시영* · 서재근** · 김희재** · 신승환** · 남동현** · 김성민** · 김대해*** · 윤성환****†

*, ** 한국해양대학교 기관시스템공학부 학부과정, *** 한국생산기술연구원 청정에너지시스템연구부 연구원,
**** 한국해양대학교 기관시스템공학부 교수

Treatment Technology of N₂O by using Bunsen Premixed Flame

Si Young Jin* · Jaegun Seo** · Heejae Kim** · Seung Hwan Shin** · Dong Hyun Nam** ·

Sung Min Kim** · Daehae Kim*** · Sung Hwan Yoon****†

*, ** Undergraduate, Division of Marine System Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan, 49112, Korea

*** Researcher, Clean Energy System R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Cheonan, 31056, Korea

**** Professor, Division of Marine System Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan, 49112, Korea

요약 : 아산화질소(Nitrous oxide, N₂O)는 지구온난화 물질의 하나로 이산화탄소에 비해 지구온난화효과가 310배 강하고 분해하는데 120년이 소요되기 때문에 오존층 파괴에 주범으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 N₂O를 저감하기 위해 고온 열분해 기술을 적용하여 N₂O 저감 공정에서 발생하는 NO_x 배출 특성에 대해 조사하였다. 고온 유동장을 형성하기 위해 동축 분젠 예혼합 화염을 열원으로 채택하였으며 실험 변수로는 노즐출구속도, 동축류 속도 및 N₂O 희석률로 설정하였다. 실험 결과, NO 생성률은 노즐출구속도 및 동축류 유량에 관계없이 N₂O 희석률이 증가함에 따라 증가하였다. NO₂의 경우에는 연소 불안정성(Kelvin Helmholtz 불안정)이 억제된 안정된 예혼합 화염에서 다량으로 배출되었는데, 이는 화염 면 부근에서 감소된 N₂O의 체류시간으로 인해 열분해 시간이 충분하지 않기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 N₂O의 저감 효율을 증진시키기 위해서는 K-H 불안정성이 발생하는 노즐출구속도를 선정하여 화염 면 부근에서 발생하는 와류(toroidal vortex) 형태의 유동 구조를 형성하는 것이 N₂O의 체류시간을 증가시키는데 효과적인 것으로 판단된다.

핵심용어 : 분젠화염, 아산화질소, 예혼합 화염, 온실가스, 질소산화물

Abstract : Nitrous oxide is a global warming substance and is known as the main cause of the destruction of the ozone layer because its global warming effect is 310 times stronger than carbon dioxide, and it takes 120 years to decompose. Therefore, in this study, we investigated the characteristics of NO_x emission from N₂O reduction by thermal decomposition of N₂O. Bunsen premixed flames were adopted as a heat source to form a high-temperature flow field, and the experimental variables were nozzle exit velocity, co-axial velocity, and N₂O dilution rate. NO production rates increased with increasing N₂O dilution rates, regardless of nozzle exit velocities and co-axial flow rates. For NO₂, large quantities were emitted from a stable premixed flame with suppressed combustion instability (Kelvin Helmholtz instability) because the thermal decomposition time is not sufficient with the relatively short residence time of N₂O near the flame surface. Thus, to improve the reduction efficiency of N₂O, it is considered effective to increase the residence time of N₂O by selecting the nozzle exit velocities, where K-H instability is generated and formed a flow structure of toroidal vortex near the flame surface.

Key Words : Bunsen flame, N₂O, Premixed flame, Greenhouse gas, NO_x

1. 서론

1.1 연구배경

최근 지구 온난화에 대한 전 지구적인 공동 대응 노력의

가시화가 됨에 따라 OECD 국가로서 의무적인 동참 및 분담이 필요한 실정이다. 향후 2021년 이후에는 국내 온실가스 감축목표제 및 배출권 거래제에 대비한 기술 개발이 절실하며 정부와 기업의 선제적 대응이 필요한 시점에 이르렀다. 제 21차 유엔기후변화협약 당사국총회(2015 UNFCCC : United Nations Framework Convention on Climate Change, COP21)에서 195개 당사국이 스스로 온실가스 감축목표를 제시하였고,

* First Author : jinjjarojsy@naver.com, 051-410-4261

† Corresponding Author : shy@kmou.ac.kr, 051-410-4261

Table 1. Comparison of characteristics of the treatment techniques of nitrous oxide (N₂O)

ITEMS	Detailed technique	Technical content	Aim	Characteristic				
				Processing efficiency	Demand Power	Operability	maintenance cost	NOx emission
Concentrated recovery	Concentrate of treatment gas	PSA	Concentrate of low concentration (50% ↓)	Good	Good	Bad	Bad	Non
		Membrane	Concentrate of high concentration	Good	Good	Bad	Poor	Non
Thermal decomposition treatment	Decomposition by combustion	Oxy-combustion	Difficult-degradable gas treatment	Good	Good	Good	Bad	Poor
		Air-combustion	Low NOx emission	Good	Good	Good	Good	Bad
	Decomposition by plasma	Thermal plasma	Scrubber	Good	Poor	Good	Bad	Poor
Catalyst decomposition	Non-selective	Reductant	Difficult-degradable gas treatment	Good	Bad	Bad	Bad	Good
	Selective			Good	Bad	Bad	Poor	Good
	Direct	Catalyst	Concentrate of low concentration	Non	Good	Good	Good	Non

국내의 경우 온실가스 감축목표를 2030년 BAU 대비 37%를 제시함에 따라 배출권 거래제 및 목표관리제 등의 제도를 전격적으로 시행중에 있다.

교토의정서에서 규정한 6대 온실가스는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFC), 과불화탄소(PFC), 육불화황(SF₆)이며 가스종에 따라 지구온난화지수(GWP: Global Warming Potential)가 상이하다(Dickinson and Cicerone, 1986). N₂O의 경우 온실가스 중에서 이산화탄소와 메탄 다음으로 많이 배출되는 가스종으로 지구온난화지수가 이산화탄소의 310배(Fenhann, 2000; Scott et al., 2002; Trogler, 1999)에 해당하기 때문에 지구 온난화의 주요한 원인으로 알려져 있다. 특히 다른 온실가스들보다 안정된 분자로, 대기 중에서 약 150년 정도의 수명을 가지기 때문에 자외선에 의한 자연적 소멸은 사실상 불가능하다고 볼 수 있다.

N₂O의 고정 배출원으로는 각종 연소시설과 열기관으로부터 화석연료 사용으로 인한 열화학적 요인, 하수 슬러지 및 폐플라스틱 폐기물 처리로 인한 자원재활용적 요인, 그리고 많은 양을 집중적으로 발생시키는 아디프산, 카프로락탐 및 질산 생산시설로 인한 공업적 요인이 있다. 이중 연료 연소 분야의 배출량은 약 1백만톤CO₂eq로 전체 N₂O 배출량에 비해 비교적 높은 배출량을 나타내기 때문에 이에 대한 저감기술이 매우 절실한 상황이다(Yoo et al., 2019). 특히 육상 디젤엔진의 경우 N₂O 배출량이 극히 소량이기 때문에, NOx 저감을 목적으로 연구 개발되고 있다. 반면, 저급연료를 채택하는 선박용 디젤엔진의 경우, 연소 시 발생하는 N₂O 배출량을 무시할 수 없으며 배출량 저감을 위한 연구가 매우 활발하게 수행되고 있다(Yoo, 2014). 또한 IMO에 의해 질소화합물(NOx) 배출 규제가 2015년 5월 정식 발효됨에 따

라 현재 Tier III 기준으로 기존 대비 80% 수준의 NOx 배출 감축량을 요구되고 있다(Kim and Yoon, 2020).

따라서 본 연구에서는 고온 열분해를 통해 발생하는 NOx와 N₂O 배출량의 상관관계를 조사하기 위하여 상용 연소기인 분젠버너를 활용하여 실험연구를 진행하였으며, 연소실내의 화염 동적 거동이 N₂O 저감률에 미치는 영향에 대해 평가하였다.

1.2 아산화질소(N₂O) 저감 기술

N₂O 처리기술은 Table 1에 도시하였듯이, 처리되는 물리적 방식에 따라 농축회수, 열분해처리, 그리고 촉매분해로 구분할 수 있다(Chang, 2008).

농축회수의 경우, PSA(Pressure Swing Adsorption) 방식과 막(membrane) 접촉을 이용한 방식으로 나뉘는데, 두 방식 모두 처리효율 측면에서는 매우 우수하나 유지비용이 높은 단점이 있다.

촉매분해의 경우 비선택적 촉매환원(NSCR: Non-selective catalytic reduction), 선택적 촉매환원(SCR: Selective catalytic reduction), 그리고 직접 촉매분해(Direct catalytic decomposition)으로 구분할 수 있다(Nam and Hong, 2018). 비선택적 촉매환원의 경우, 처리효율 측면에서는 우수하나 장치 구동을 위한 연료 소모량이 크고 CO와 같은 이차 생성물의 발생으로 인해 운영적 측면에서 높은 기술력이 요구된다. 선택적 촉매환원의 경우, 처리효율이 우수하고 CO 생성이 적은 장점을 가지고 있으나, N₂O 처리에 필요한 단위 질량 당 환원제의 소모량이 비선택적 촉매환원보다 높아 유지비용이 비싼 단점이 있다(Lee et al., 2015). 촉매분해 방식 중 환원제가 필요 없는 직접 촉매분해의 경우, 고가의 환원제를 사용하

지 않기 때문에 유지비용이 크지 않고 운전의 기술적 난이도가 높지 않기 때문에 운영적 측면에서 매우 큰 장점을 가지고 있다. 하지만 현재까지 상용공정에서 실증된 바가 없으므로 저감 효율 측면에서 불확실성이 매우 크다.

열분해처리 방식은 기본적으로 N_2O 가 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에 노출될 경우 N_2 와 O_2 로 분해되는 아래의 반응식을 거치게 된다.



공정 측면에서 촉매라는 매개체 없이 고온의 유동매체만 요구되기 때문에 비교적 기술적 난이도가 낮아 운영적 측면에서 큰 장점이 있다. 특히 순산소 연소를 활용한 처리방식은 유동장이 거의 $3000\text{ }^\circ\text{C}$ 에 육박하기 때문에 N_2O 처리기술 중 가장 높은 처리효율을 보이고 있다. 이러한 많은 기술적 장점에도 불구하고 순산소 연소의 경우 산화제가 다량 존재하여 아래의 반응식과 같이 NO와 같은 이차 규제가스가 다량 발생하는 기술적 단점을 지니고 있다.



플라즈마 처리 방식의 경우에는 순산소 연소와 같이 유동매체의 전반적인 온도는 높지 않으나 국부반응온도(local reaction temperature)는 오히려 순산소 연소보다 높은 $10000\text{ }^\circ\text{C}$ 정도로 형성되기 때문에 Zel'dovich 이론에 의한 아래의 반응식과 같이 thermal NOx가 대량 발생하게 된다(Zel'dovich, 1946). 일반적으로 thermal NOx는 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 생성되기 시작하여 온도가 증가할수록 급격하게 생성량이 증가하는 것으로 알려져 있다.



마지막으로 본 연구에서 채택된 공기 연소의 경우 NOx 배출분야를 제외한 처리효율, 요구동력, 운영성 및 유지비용 측면을 모두 고려하였을 때, N_2O 저감 기술로서의 실효성이 가장 탁월하다고 평가된다(Korea Institute of Energy Research, 2018). 최근 연구(Ling et al., 2014; Lee et al., 2020)에 따르면 혼합기의 체류시간이 N_2O 및 NOx의 배출 특성에 영향을 미친다는 연구결과가 발표됨에 따라 실제 고온 열분해 기술적 용에 있어서 질소산화물 반응 과정에 관한 분석 자료가 필수적으로 요구되고 있다.

따라서 본 연구는 고온 열분해 저감 공정에 있어서 화염동적거동에 따른 N_2O 및 NOx의 배출 특성에 주목하고자 한다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 실험에 사용한 동축류 버너와 실험장비에 대한 개략도이다. 동축류 버너의 내부직경과 외부직경은 각각 10, 30 mm이며, 내부노즐의 경우 완전 발달된 유동을 위해 노즐길이 710 mm로 제작하였다. 내부노즐의 재질은 스테인리스(strainless)이고 동축관의 재질은 관 내부가 관찰될 수 있도록 아크릴 재질로 선택하였다. 동축관은 중앙에 위치한 내부노즐에 N_2O 저감을 위한 예혼합 가스를 분사하여 노즐 부착 화염을 형성하였고, 가스 조성은 Table 1에 표기(Kee, 1989)하였듯이 메탄 10%, 산소 19%, 그리고 희석제로 이산화탄소 71%의 단일 조성으로 채택하였다. 화염 크기에 따른 N_2O 저감 효과를 살펴보기 위하여 노즐출구속도를 각각 50, 55, 60 cm/s으로 변화를 주어 실험을 수행하였다. 동축류는 이산화탄소를 분위기 가스로 선택하여 N_2O 를 각각 0, 20, 25, 30%를 희석하여 사용하였다. 열분해 처리 효율을 고찰하기 위하여 동축류 유량을 각각 0.84, 0.88, 0.92 L/min으로 다양한 조건에서 평가하였다. 동축관과 내부노즐 사이에 세라믹 비드를 설치하여 동축류 가스 유동을 균일한 흐름(uniform flow)으로 보장하였다. 예혼합 화염의 경우, 당량비(ϕ)를 1로 선택하여 미연소된 산소의 발생을 억제하여, 화염 후류에서 발생할 수 있는 미연소된 산소와 N_2O 의 추가 반응으로 인한 NOx의 생성을 사전에 차단하였다. 또한 반응기 내 공급되는 모든 가스에 질소를 배제하여 후류에서 발생하는 NOx 발생에 대한 기여도는 오직 투입된 N_2O 에 의한 영향으로 간주할 수 있다.

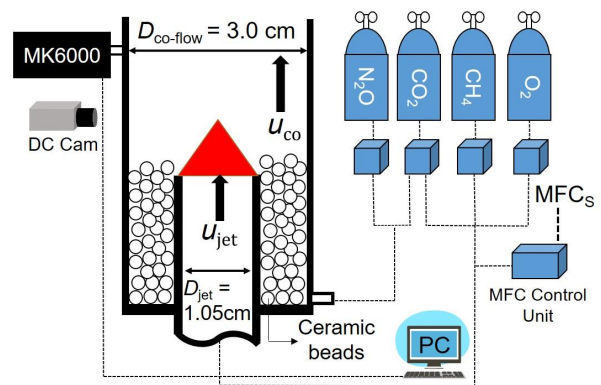


Fig. 1. Schematic diagram of co-flow Bunsen burner.

Table 1. Tested gas composition.

CH ₄ [%]	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	ϕ	S_L [cm/s]	T_b [K]
10	19	71	1	40	2242

S_L : Laminar burning velocity, T_b : Adiabatic flame temperature

공급되는 가스의 유량제어는 gas calibrator(MesaLabs, Defender 530+ H)로 보정된 질량 유량계(Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였다. 화염 후류에서 배출되는 연소가스를 분석하기 위하여 가스분석기(MK 6000)를 내부노즐 상단으로부터 상부쪽으로 30 cm 떨어진 곳에 설치하여 NO, NO₂, O₂, CO₂의 농도를 분석하였다. 화염 이미지는 디지털 캠코더로 촬영하여 60 fps 분해능으로 취득하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 노즐출구속도에 따른 NO_x 배출특성

Fig. 2(a)는 노즐출구속도에 따른 화염이미지를 N₂O 회석률에 따라 도시하였다. 여기서 동축류 유량, Q_{co},은 0.88 L/min으로 고정하였다. 그림에서 보듯, N₂O 회석률에 관계없이 노즐출구속도가 증가함에 따라 화염길이 신장하는 것이 관측된다.

일반적으로 분젠 예혼합 화염은 층류화염전파속도와 노즐출구속도가 일치하는 지점에서 화염이 위치하게 된다(Ju and Yoon, 2020). 본 실험에서 사용된 메탄 예혼합 가스의 경우 단일 조성으로 층류화염전파속도가 40 cm/s에 해당하기 때문에 부착화염이 형성되는 노즐출구속도는 그 이상의 값을 유지하게 된다. 즉, 예혼합 가스가 질량 유량계로 설정된 노즐출구속도로 노즐 외부에 분사됨에 따라 운동량 손실로 인해 예혼합 가스의 속도는 노즐 출구에서 멀어질수록 감소하게 된다. 이후 층류화염전파속도와 유동속도가 일치하는 지점에서 연소 반응존이 Fig. 2(a)와 같이 삼각형 모양으로 형성하게 된다. 만약 노즐출구속도가 층류화염전파속도보다 낮은 40 cm/s 이하가 되면 화염은 예혼합 화염의 특성인 전파(propagation) 거동으로 인해 역화(flash back)가 발생하게 된다.

보다 상세한 이해를 위해 Fig. 2(b)에 노즐출구속도에 따라 측정된 화염높이를 나타내었다. Fig. 2(a)와 같이 노즐출구속도가 증가함에 따라 측정된 화염길이 증가하는 것을 알 수 있다. 주목할 점은 동일한 노즐출구속도에서 N₂O 회석률이 증가함에 따라 화염길이 신장되는데, 이는 N₂O 저감 효과에 따른 산소 원자의 추가 생성에 따른 영향으로 판단된다.

일반적으로 확산 화염은 과농 예혼합 가지(rich premixed branch), 희박 예혼합 가지(lean premixed branch), 그리고 확산 가지(diffusion branch)로 구성되는 삼지화염(triple flame) 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 반면 예혼합 화염은 확산 화염과 달리 예혼합 가지(pre-mixed branch)만 형성되는 것이 일반적이나, 만약 외부 환경이 산화제로 구성된다면 연소 반응존 근처에서 확산에 의한 물질 전달 과정으로 인해 확산 화염의 꼬리부분(diffusion trailing flame)이 예혼합 가지 후류

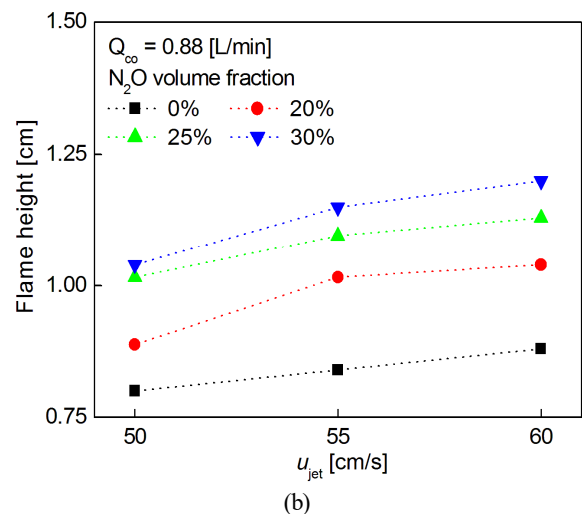
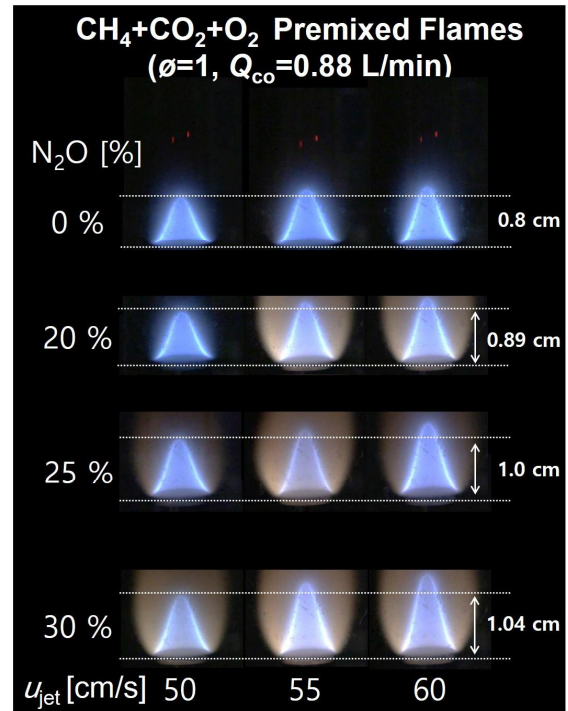


Fig. 2. (a) Still images and (b) flame height of Bunsen premixed flames with various jet velocities, u_{jet} , under a constant value of $Q_{CO} = 0.88$ L/min.

에서 발생하게 된다(Yoon et al., 2011; Yoon et al., 2012). 따라서 동축류에 N₂O가 투입됨에 따라 반응식 (1)에 의해 산소원자가 추가적으로 발생하게 되고, 화염이 형성되는 상류부터 선호확산효과(preferential diffusion effect)에 의해 연료에 해당하는 화학종부터 소비하게 된다. 그러므로 화염 팁(flame tip) 부근에서는 국부 당량비(local equivalence ratio)가 1보다 감소하게 되어 층류화염전파속도가 떨어지게 되고 화염길이 신

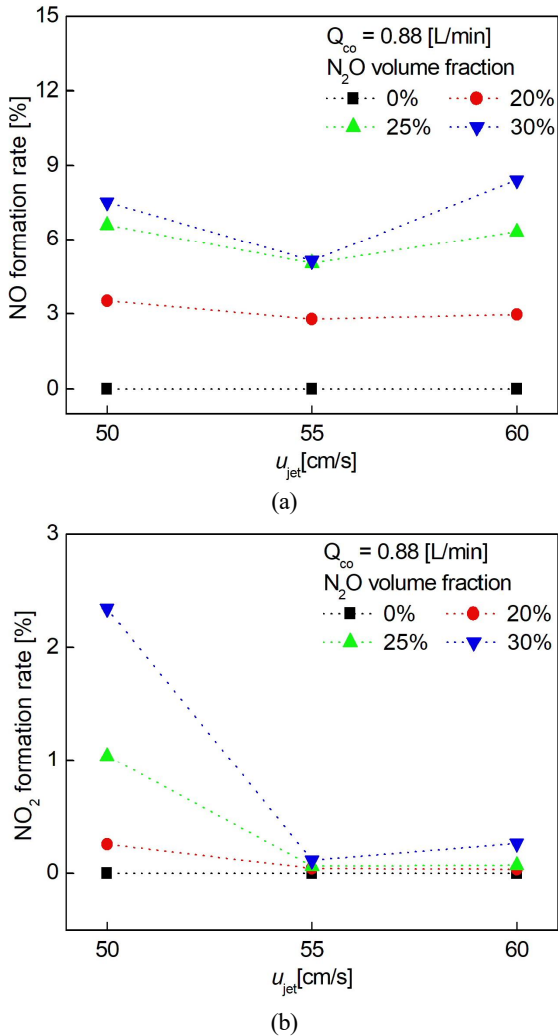


Fig. 3. Influence of nozzle jet velocity on (a) NO and (b) NO₂ formation rate

장되는 것으로 판단된다(Yoon et al., 2011; Yoon et al., 2012). 이러한 점은 Fig. 2(a)에서 N₂O가 투입됨에 따라 확산화염의 꼬리영역이 관측되는 점을 고려한다면 보다 명확하게 이해할 수 있다.

Fig. 3은 N₂O 저장 공정에 있어서 노즐출구속도에 따른 NO와 NO₂ 생성률 변화를 나타내었다. 현재 도출된 NO와 NO₂ 형성률은 아래의 관계식을 이용하여 획득하였다(Hu et al., 2011).

$$\eta_{NO} = \frac{NO_{out}}{2N_2O_{in}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\eta_{NO_2} = \frac{NO_{2,out}}{2N_2O_{in}} \times 100\% \quad (6)$$

여기서 η_{NO} 와 η_{NO_2} 는 NO와 NO₂ 형성률을 의미하며, 아래첨자 in과 out은 연소기 입구와 출구를 각각 나타낸다. 따라서 식(5)와 (6)은 N₂O 투입량에 따른 NO와 NO₂ 전환비율을 나타낸다. 본 그림에서는 동축류 유량, Q_{co} ,은 0.88 L/min인 경우의 데이터만 표기하였다.

NO 생성률의 경우, 노즐출구속도에 관계없이 N₂O 회석률에 따라 일정한 값을 가지는 것을 알 수 있다. 특히 N₂O 회석률이 25%와 30%의 경우에는 값의 차이가 크게 나타나지 않았다. NO₂ 생성률의 경우, 노즐출구속도 50 cm/s를 제외한 나머지 속도에서는 NO₂ 생성률이 거의 무시할 정도로 작게 도출되었고, $u_{jet} = 50$ cm/s인 경우에는 N₂O 회석률에 따라 NO₂ 생성률이 증가하였으나 해당 값이 NO 생성률에 비해 상대적으로 작게 도출되었다.

일반적으로 고온 유동매체로 인한 thermal NOx의 발생은 약 1300°C 이상에서 급격히 생성되는 것으로 알려져 있다(Zel'dovich, 1946). 발생된 NOx는 NO와 NO₂로 분류되지만, NO₂의 경우에는 650°C 이상에서 아래 식과 같이 NO와 O₂로 해리되기 때문에 대부분의 thermal NOx는 NO로 배출된다.



따라서 동축류에 투입된 N₂O가 고온의 화염 면과 접촉하게 되면 반응식 (1)에 의해 질소분자와 산소원자로 분해되는데, 분해된 질소분자와 산소원자가 고온 매체에 장시간 노출되게 되면 반응식 (3)과 같이 NO를 생성하게 된다. 그러므로 Fig. 3에 도시한 바와 같이 N₂O 투입량이 증가함에 따라 고온의 화염 면에 접촉되는 N₂O의 수밀도가 증가하기 때문에 NO 생성률이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 N₂O 회석률이 20%와 30%의 경우에 NO 생성률의 큰 차이를 보이지 않는 것은 주어진 예혼합 화염의 열발생률에 의한 N₂O 저감이 포화(saturation)된 것으로 판단된다.

NO₂ 생성률의 경우, 앞서 언급한 바와 같이 650°C 이하의 상대적으로 저온에서 발생하는 것으로 이해되며 N₂O 저장 공정에서 발생하는 NO와 O₂의 산화과정(반응식 (7)의 역과정)에서 생성되는 것으로 판단된다. 보다 자세한 NO₂ 생성 메커니즘은 3.3절에서 재논의하기로 한다.

3.2 동축류 유량에 따른 NOx 배출특성

Fig. 4는 N₂O 저장 공정에 있어서 동축류 유량에 따른 NO와 N₂O 생성률 변화를 $u_{jet} = 55$ cm/s인 경우에 대해 각각 Fig. 4a와 b에 도시하였다.

NO 생성률의 경우, 동축류 유량에 관계없이 N₂O 회석률이 증가함에 따라 NO 생성률이 일정하게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 3.1절의 결과와 동일하게 N₂O 회석률이 25%

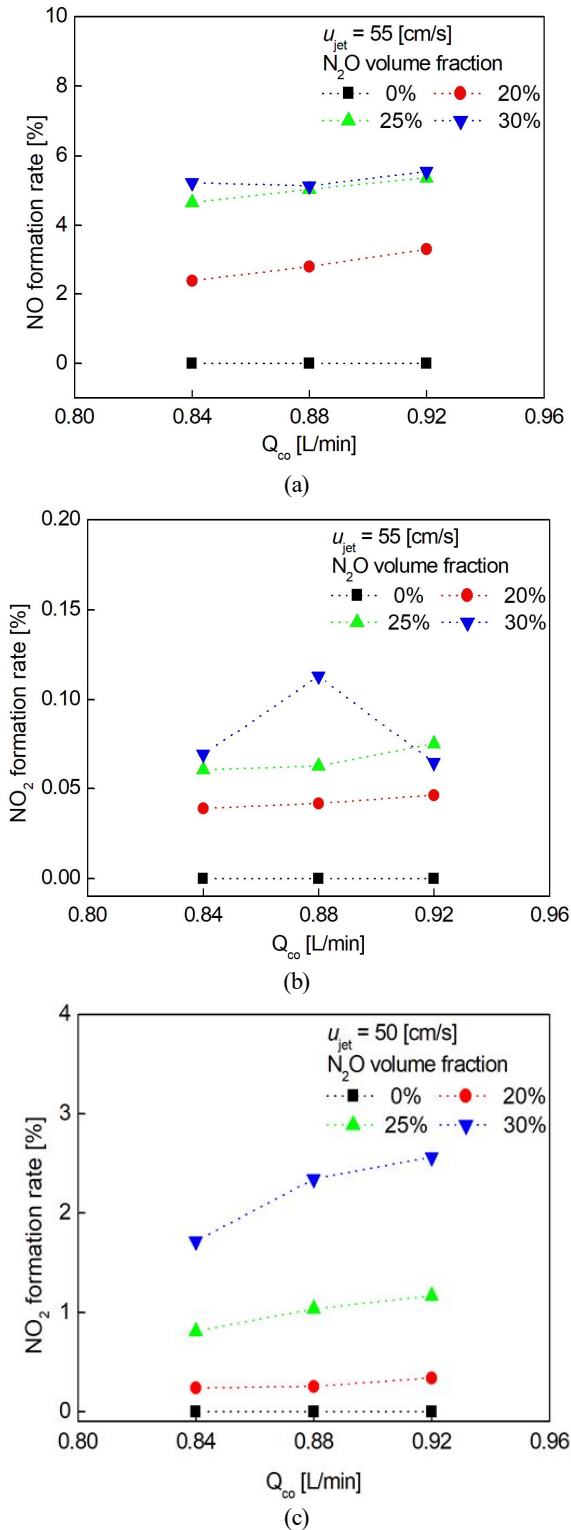


Fig. 4. Influence of Q_{CO} on (a) NO and (b) NO_2 formation rate for $u_{jet} = 55$ cm/s, and (c) NO_2 formation rate for $u_{jet} = 50$ cm/s.

이상에서는 NO 생성률이 포화된 것으로 판단된다.

NO_2 생성률의 경우도 마찬가지로 동축류 유량에 관계없이 N_2O 희석률이 증가함에 따라 NO_2 생성률이 증가하는 경향을 보이나, N_2O 희석률이 30%인 경우에는 $Q_{CO} = 0.88$ L/min에서 가장 높은 생성률이 도출되었다. 이러한 결과는 앞서 설명한 전체적인 경향과 상이한 것으로 보이나, NO_2 생성률이 최대 0.15% 미만인 점을 상기하면 수치적으로 의미있는 결과라고 볼 수 없다. 따라서 NO_2 생성률이 가장 높았던 $u_{jet} = 50$ cm/s인 경우에 대해 Fig. 4c에 도시하였다. 그림에서 보듯 NO_2 생성률이 N_2O 희석률 30%를 제외한 나머지는 1% 미만으로 측정되었고, N_2O 희석률 30%인 경우에는 동축류 유량이 증가함에 따라 NO_2 생성률이 증가하는 경향이 도출되었다.

3.1과 3.2절의 실험결과를 요약하면 NO 생성률은 노즐출구속도나 동축류 유량에 관계없이 N_2O 희석률이 증가함에 따라 NO 생성률이 증가하는 일정한 경향을 보였다. 하지만 NO_2 생성률의 경우에는 노즐출구속도 50 cm/s를 제외한 나머지의 경우, NO_2 생성이 매우 미미한 것으로 확인되었다. 노즐출구속도 50 cm/s에 대한 NO_2 생성률에 대한 평가는 다음절에서 논의하기로 한다.

3.3 NO_x 전환율과 K-H 불안정성의 상관관계

Fig. 5에 N_2O 저감 공정에 있어서 NO_2 와 NO 배출량에 대한 상대적인 비교를 위해, 본 연구에서 수행된 모든 실험 케이스에 대한 NO_2 와 NO 배출량을 ppm 단위로 변환하여 나타내었다. 그림에서 보듯, $u_{jet} = 55$ 와 60 cm/s에서는 NO 배출량에 관계없이 NO_2 배출량이 매우 미미하나, $u_{jet} = 50$ cm/s에서는 NO 배출량이 증가함에 따라 NO_2 배출량이 제곱근 함수 형태로 비례하는 것을 확인할 수 있다.

노즐출구속도 50 cm/s에서 NO_2 생성 메커니즘에 대한 보다 자세한 이해를 위해 디지털 캠코더로 촬영된 화염동적변화를 관찰하였다. 관찰한 결과, $u_{jet} = 55$ 와 60 cm/s에서는 50 cm/s와 달리 화염 팁(flame tip) 부근에서 일정하게 진동하는 것을 확인하였다. Fig. 6에 $u_{jet} = 55$ cm/s에서 화염 떨림에 대한 FFT(Fast Fourier Transform) 분석 결과를 도시하였다. 해당 진동은 진동 주파수가 10~15 Hz로 도출된 점을 미루어 보아 화염 섭동(flame flicker)에 의한 K-H 불안정성(Kelvin Helmholtz instability)으로 판단된다(Yoon et al., 2010a; Yoon et al., 2010b).

K-H 불안정성은 기연가스와 외부와의 밀도 차에 의한 유동 섭동으로 알려져 있으며, 밀도 구배가 있는 비반응 제트 유동에서도 관측된다. 일반적으로 연소장은 화염의 기연가스(burned gas)의 밀도가 미연가스(unburned gas)의 밀도보다 약 1/6정도 작기 때문에 K-H 불안정성에 매우 민감한 유동장에 해당하고, 이전 연구결과(Yoon et al., 2010a; Yoon et al.,

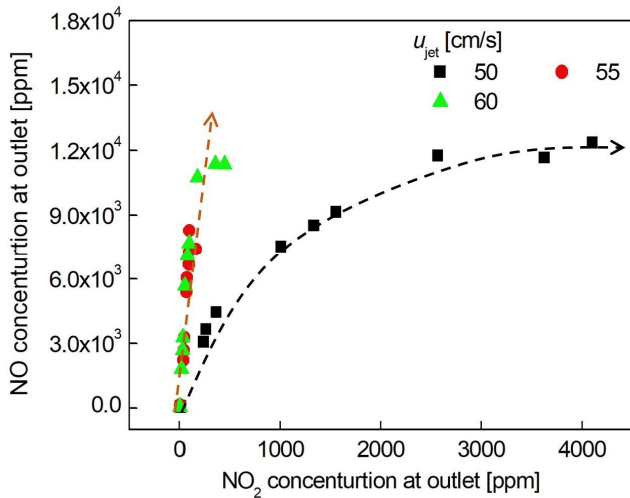


Fig. 5. Relative comparison of NO₂ and NO emissions in N₂O reduction process.

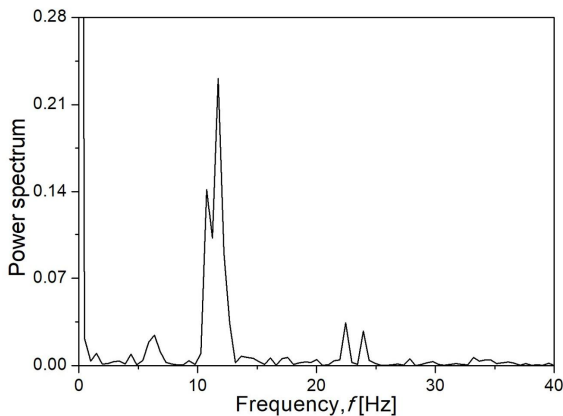


Fig. 6. FFT result of flame flickering at $u_{jet} = 55$ cm/s.

2010b)에 따르면 진동 주파수가 10~15 Hz로 특성화되는 것으로 알려져 있다. 이러한 K-H 불안정성은 실생활에서 자주 접하는 촛불화염의 미세한 떨림 현상을 생각한다면 독자들이 보다 쉽게 이해할 수 있을 것으로 판단된다.

N₂O 저감 공정에서 화염에 K-H 불안정성이 발생하게 되면 화염 면 부근의 N₂O가 공급되는 유동장의 섭동이 발생하는 것은 매우 자명하다. 또한 화염 부근에서 발생하는 고온의 열이 재순환 영역(recirculation region)으로 인해 노즐 근처에서 축적되는 결과를 야기하여 상대적으로 저온 반응에 해당하는 NO₂ 생성물을 억제하는 것으로 판단된다. 따라서 NO₂ 생성물이 억제됨과 동시에 N₂O 저감율이 증진할 것으로 판단된다.

한편, 선행 연구(Ling et al., 2014; Lee et al., 2020) 결과에 따르면, 고온 유동장에서 혼합기의 체류시간 증가는 N₂O 저감을 위한 최적온도를 감소시킨다고 보고한 바 있다. 이와

동일한 맥락으로, 본 연구에서 열원 매체로 선택된 화염에 K-H 불안정성이 발생하게 되면 화염 면 부근에서 와류(toroidal vortex) 형태의 유동 구조가 형성(Yoon et al., 2010a; Yoon et al., 2010b)되기 때문에 주위류에 해당하는 N₂O의 체류시간은 증가할 수밖에 없다. 또한 와류 형태의 유동장을 인해 화염에서 주위류쪽에서의 대류 열전달이 향상되기 때문에 상대적으로 저온 반응에 해당하는 NO₂ 생성도 감소하게 된다. 따라서 N₂O의 저감효율을 증진시키기 위해서는 K-H 불안정성이 발생하는 노즐출구속도를 선정하여 주위류의 재순환 구조를 형성하는 것이 N₂O 저감 뿐만 아니라 N₂O 저감공정에서 필연적으로 발생하는 NO₂ 저감에도 효과적인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 N₂O 저감하기 위한 방안으로 고온 열분해 기술의 단점으로 손꼽히는 NO_x 배출에 대한 발생 메커니즘을 규명하기 위해 동축으로 구성된 분젠화염에서 노즐출구속도 및 동축류 유량에 대한 상관관계를 실험적으로 조사하였다.

(1) 동축류에 N₂O 투입량이 증가함에 따라 추가적으로 발생하는 산소원자에 의해 예혼합 가스의 후류 방향으로 확산 화염 가스가 추가적으로 발생하였다.

(2) NO 생성물의 경우, 노즐출구속도 및 동축류 유량에 관계없이 N₂O 희석률에 따라 일정한 값이 도출되었고, N₂O 희석률이 25% 이상에서는 NO 생성물이 포화되는 것으로 확인되었다.

(3) NO₂ 생성물의 경우, 노즐출구속도 50 cm/s에서만 소량 생성되었는데, 이는 노즐출구속도 55와 60 cm/s와 달리 K-H 불안정성이 발생되지 않아 화염 면 부근에서의 N₂O의 체류시간이 감소하기 때문에 상대적으로 저온 반응에 해당하는 NO₂가 발생하는 것으로 판단된다.

따라서 고온 열분해 기술을 채택한 N₂O 저감 공정에서는 연소불안정성을 촉진하여 NO₂ 배출 억제 및 N₂O 저감 효율을 증진시킬 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가기관 리원(KIET) 연구비 지원에 의한 연구임(No. 20005750).

References

[1] Chang, K. S.(2008), Status and Trends of Emission Reduction Technologies and CDM Projects of Greenhouse Gas Nitrous

- Oxide, Journal of the Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 19, pp. 17-26.
- [2] Dickinson, R. E. and R. J. Cicerone(1986), Future Global Warming from Atmospheric Trace Gases, Nature, Vol. 319, pp. 109-115.
- [3] Fenhann, J.(2000), Industrial Non-Energy, Non-CO₂ Greenhouse Gas Emissions, Technological Forecasting and Social Change, Vol. 63, pp. 313-334.
- [4] Hu, X. Y., C. Q. Dong, Y. P. Yang, and J. J. Zhang(2011), The Effect of Biomass Pyrolysis Gas Reburning on N₂O Emission in a Coal-fired Fluidized Bed Boiler, Chinese Science Bulletin, Vol. 56, pp. 1429-1433.
- [5] Ju, Y. W. and S. H. Yoon(2020), Experimental Study of Tip-opening Phenomenon in Premixed Bunsen Flame, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 44, No. 1, pp. 21-26.
- [6] Kee, R. J.(1989), CHEMKIN-II : A Fortran chemical kinetics package for analysis of gas phase chemical kinetics, Sandia National Laboratories : Albuquerque, NM, SAND 89-8009B.
- [7] Kim, Y. M. and S. H. Yoon(2020), Effects of DC Electric Fields Applied to Radial Direction in Co-flow Bunsen Flame, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 44, No. 1, pp. 15-20.
- [8] Korea Institute of Energy Research(2018), Development of Catalyst and Combined Treatment Process for Reduction of High/Low N₂O Concentration, Ministry of Environment, 2018 (in Korean).
- [9] Lee, H. M., J. G. Yun, and J. G. Hong(2020), A Study of Nitrous Oxide Thermal Decomposition and Reaction Rate in High Temperature Inert Gas, Journal of Ilass-Korea, Vol. 25, No. 3, pp. 132-138.
- [10] Lee, S. G., H. J. Lee, I. Song, S. Youn, D. H. Kim, and S. J. Cho(2015), Suppressed N₂O Formation during NH₃ Selective Catalytic Reduction using Vanadium on Zeolitic Microporous TiO₂, Applied Chemistry for Engineering, Vol. 29, No. 5, pp. 541-548.
- [11] Liang, L., S. Hui, S. Pan, T. Shang, C. Liu, and D. Wang(2014), Influence of Mixing, Oxygen and Residence Time on the SNCR Process, Fuel, Vol. 120, pp. 38-45.
- [12] Nam, K. B. and S. C. Hong(2018), N₂O Decomposition Characteristics and Efficiency Enhancement of Rh/CeO₂ Catalyst, Applied Chemistry for Engineering, Vol. 29, No. 5, pp. 541-548.
- [13] Scott, M. J., R. D. Sands, N. J. Rosenberg, and R. C. Izaurralde(2002), Future N₂O from US Agriculture: Projecting Effects of Changing Land Use, Agricultural Technology, and Climate on N₂O Emissions, Global Environmental Change, Vol. 12, pp. 105-115.
- [14] Troglor, W. C.(1999), Physical Properties and Mechanisms of Formation of Nitrous Oxide, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 187, pp. 303-327.
- [15] Yoo, D. H.(2014), Investigation on Emission Characteristics of Nitrous Oxide from Marine Diesel Engine, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 38, No. 9, pp. 1051-1056.
- [16] Yoo, J. I., S. K. Park, and J. W. Lee(2019), Current Status of Facility-Specific Data Use in National Inventory Report for Annex I States, Journal of Climate Change Research, Vol. 10, No. 4, pp. 371-380.
- [17] Yoon, S. H., J. K. Han, J. Park, J. H. Yun, and S. I. Keel (2011), Self-excitation in Laminar Lifted Free-jet Propane Flames Diluted with Nitrogen, Combustion and Flame, Vol. 158, pp. 1960-1969.
- [18] Yoon, S. H., J. Park, O. B. Kwon, and D. S. Bae(2010a), Study of Characteristics of Self-Excitation in Lifted Laminar Free-Jet Propane Flames Diluted with Nitrogen, Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B, Vol. 34, pp. 399-408.
- [19] Yoon, S. H., J. Park, O. B. Kwon, J. H. Yun, S. I. Keel, J. S. Kim, and D. S. Bae(2012), Experimental Study on Self-excitations in Nitrogen-diluted Laminar Lifted Butane Flames, Fuel, Vol. 91, pp. 51-60.
- [20] Yoon, S. H., J. Park, O. B. Kwon, and J. S. Kim(2010b), Study on Flame Oscillations in Laminar Lift-off Butane Flames Diluted with Nitrogen, Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B, Vol. 34, pp. 729-738.
- [21] Zel'dovich, Y. B.(1946), The Oxidation of Nitrogen in Combustion Explosions, Acta Physicochimica U.S.S.R. 21, pp. 577-628.

Received : 2020. 12. 01.

Revised : 2021. 01. 07. (1st)

: 2021. 01. 15. (2nd)

Accepted : 2021. 02. 25.