H_2/HCl/Air 예혼합 화염에서 NOx 저감을 위한 HCl 의 효과

이 기 용*·권 영 석† ·신 성 수†

The Effect of HCl on the NOx Reduction in H_2/HCl/Air Premixed Flame

Ki Yong Lee, Young Suk Kwon and Sung Su Sin

Key Words : **flame speed** (화염속도), **EINO** (NO 배출지수), **chemical effect** (화학적 효과)

Abstract

Numerical simulations of freely propagating flames burning H_2/HCl/Air mixtures are performed at atmospheric pressure in order to understand the effect of HCl on the NOx reduction. A chemical kinetic mechanism is developed, which involves 26 gas-phase species and 99 reactions. Under several equivalence ratios the flame speeds are calculated and compared with those obtained from the experiments, the results of which is in good agreement. As HCl is added into H_2/Air flame as additive, its chemical effect causes the reduction of radicals (H, OH, and O), and then the decrease of the net rate of NO production. It is found that the chemical effect of additive has much more influence on the reduction of EINO than its physical effect.

1. 서 론

최근 연소 장치의 설계에서 중요한 요소 중 하나는 공해물질 배출의 제어이고, 생성되는 공해물질은 미연 탄화수소, 질소산화물, 일산화탄소, 황산화물, 매연 등이 있다[1]. 이 중에서 질소산화물(NOx)은 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 및 N_2O 를 포함하고 있고, 산성비, 스모그, 오존층 파괴의 원인이 된다[1].

지난 60 여년 동안 연소로부터 질소산화물 형성 과정을 규명하고자 하는 연구들이 진행되어 왔고, 현재 질소산화물 중 중요한 화학종인 NO 의 생성에 대하여 5 가지 경로반응이 알려져 있다[2, 3]. 이러한 생성 원인에 근거하여 연소 장치로부터 질소산화물 생성을 제거하기 위한 기술들이 이러한 생성 원인에 근거하여 연소 장치로부터 질소산화물 생성을 제어하기 위한 기술들이 발전하여 왔다. 질소산화물을 저감하는 기술체계로서는 화염 내에서 질소산화물을 저감시키려는 전처리 제어 기술과 일단 발생된 질소산화물을 각종 물리적 및 화학적 방법에 의해 제거하려는 후처리 제어 기술로 나누어진다. 전처리 제어 기술로는 저과잉 공기, 다단 연소, 재연소(reburning), 배기 가스 재순환, 물 분사, 산화제의 고속분사 등의 방법이 있다[1, 4]. 이러한 방법들은 주로 물리적 변화(희석제를 이용하여 화염온도의 저감, 산소 농도의 저하, 혼합가스 농도의 변화, 유동장 변화 등)를 통해 NOx 를 저감시킨다. 그러나 많은 양의 NOx 를 저감시키는데 있어서 어느 정도 한계를 갖고 있다. 후처리 제어 기술로는 SNCR(selective non-catalytic reduction), SCR (selective catalytic reduction) 등이 실용화되어 NOx 저감에 기여하고 있다[5].

고온을 수반하는 연소 과정에서 질소산화물은 주로 열적 NO 반응 메카니즘을 통해 생성된다[6]. 이 메카니즘은 확장 Zeldovich 메카니즘(extended Zeldovich mechanism)으로 설명이 가능하고, NO 생성률은 온도와 활성기(radical) 농도에 굉장히 민감

† 안동대학교 대학원 기계공학과
E-mail : yskwon@anu.ac.kr
TEL : (054)820-5769 FAX : (054)823-5495
* 안동대 기계공학부

하다. 활성기(O, H 및 OH)들은 H_2-O_2 반응 과정을 통해 생성되며, 이 활성기들의 생성에 가장 중요한 반응식은 $H + O_2 = OH + O$ 로 알려져 있다[7].

첨가제를 사용하여 화염 내에서 활성기들의 생성을 억제하여, 그들의 농도를 저감시켜 질소산화물의 생성을 억제시킬 수 있다. 즉 첨가제를 화염에 첨가할 경우 화염 내에서 첨가제의 물리적 및 화학적 효과를 통해 열적 NO 생성을 저감시킬 수 있다. 물리적 역할은 첨가제가 희석제와 같은 역할을 함으로서 화염온도를 감소시키고, 화학적 역할은 열적 NO 생성에 기여하는 활성기 농도를 저감시키는 것이다. 위와 같은 역할을 할 수 있는 첨가제로는 화염에서 억제제(inhabitor) 역할을 하는 할로겐족 화합물 또는 금속을 포함한 화합물이 적합하다. 예로서 할로겐족 원소는 반응 영역에서 수소원자(H)를 제거함으로서 활성기 생성에 중요한 연쇄분기반응(chain branching reaction)인 $H + O_2 = OH + O$ 의 반응률을 감소시킨다[8, 9]. 특히 낮은 온도에서 수소원자는 산소(O_2)와 반응하기 보다 할로겐족 원소를 포함한 화학종(HX 또는 X_2, X는 할로겐 원소)과 반응하며, 그것은 낮은 활성화 에너지(activation energy) 에 기인한다.

본 연구에서는 첨가제를 첨가한 자유롭게 전파하는 H_2/Air 예혼합 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다. H_2/Air 화염은 탄화수소 화염보다 비교적 화학 반응 메카니즘이 간단하여 반응 메카니즘을 해석하기가 용이하다. 첨가제로서는 화염 내에서 물리적 및 화학적 역할을 할 수 있는 HCl 과 물리적 역할만을 할 수 있는 CO_2 를 선택하였다. 이러한 첨가제가 첨가된 화염과 순수 H_2/Air 화염의 화염 구조 및 질소산화물 생성 결과를 비교함으로서 첨가제가 그들에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 수치해법

앞서 개발된 수치해석 코드인 RUN-1DL[10, 11]을 사용하여 자유롭게 전파하는 H_2/HCl/Air 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였다. 사용한 상세한 화학반응 메카니즘은 기존에 개발된 H_2/Air 화염 반응 메카니즘[12]과 NOx/HCl 반응식[13-15]으로 구성되어 있다. 이 메카니즘은 불활성 기체로서 Ar 을 포함한 26 개의 화학종과 99 개의 기초반응식(정방향과 역방향 반응식 포함)을 포함하고 있다. 수치해석 코드에서 입력 데이터인 열역학적 및 전달 물성치는 Ref. 13 과 Ref. 15 에 있는 자료를 사용하였다.

주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종 농도 분포가 급격히 변하므로 이들의 정확한 분포를 얻기 위해 약 100 - 150 정도의 격자 수를 갖고 결과를 얻었다. 초기조건으로 Ar 농도를 0 으로 하고, 혼합기 온도는 300K, 압력은 1 기압 조건을 갖는 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다.

3. 결과 및 논의

H_2/HCl/Air 예혼합 화염에서 Cl/H 비가 1 보다 작은 경우에는 생성물로서 Cl_2 를 고려하지 않아도 되기 때문[16]에 당량비 1 인 H_2/HCl/Air 의 총괄 반응식(global reaction)은 다음과 같다.

$$\boldsymbol{HCl + \frac{1}{R}H_2 + \frac{1}{2R}[O_2 + 3.76N_2] \circledR \frac{1}{R}H_2O + HCl + \frac{3.76}{2R}N_2}$$

여기서 R 은 HCl/H_2 의 몰 비이다. R 값이 0 인 경우는 H_2/Air 화염이고, R 값이 0 과 어떤 실수 사이에 있는 경우는 연료로서 수소와 첨가제로서 HCl 을 혼합한 화염이다.

첨가제는 화염 내에 소량 첨가되어도 주로 화학적 반응에 의해 활성기 농도를 낮출 수 있다. 따라서 초기에 첨가제인 HCl 농도와 연료인 수소 농도의 비가 10% (R = 0.1)이내의 조건을 갖는 3가지 화염(R = 0.01, 0.05, 및 0.1)에 대하여 결과를 얻었다. 또한 물리적 역할만을 고려한 첨가제로서 HCl(불활성 화학종으로 간주)과 CO_2 를 H_2/Air 화염에 첨가한 화염에 대하여 수치해석을 수행하였고, 그 결과들을 H_2/Air 화염의 결과들과 비교하였다.

3.1 화염 속도

자유롭게 전파하는 H_2/HCl/Air 예혼합 화염에 대하여 언급한 화학반응 메카니즘을 통해 당량비 변화에 따른 6 가지 종류의 화염들에 대한 화염

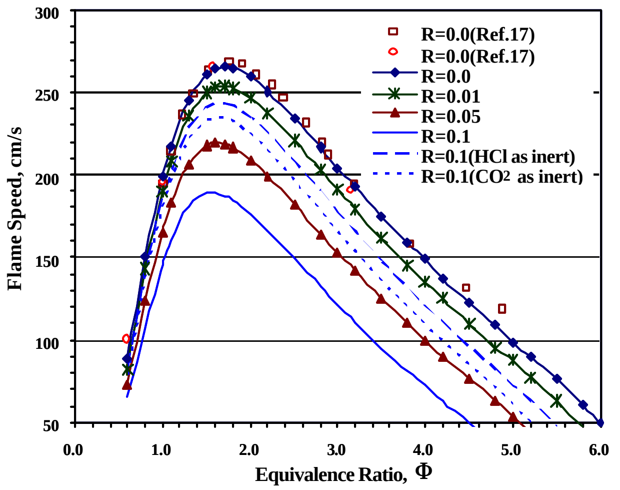

Fig. 1 A comparison of flame speeds for the different flames with respects to equivalence ratio.

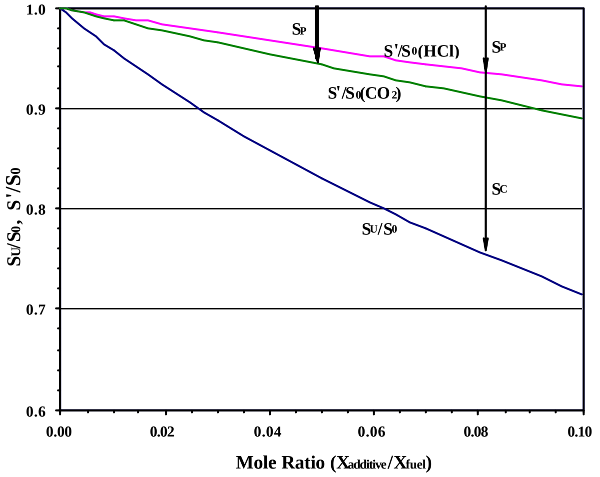

Fig. 2 The physical and chemical components of additive influence on flame speed.

속도를 계산하였고, 그 결과를 Fig. 1 에 나타냈다. 또한 H_2/Air 화염에 대하여 실험에서 얻어진 화염속도[17]도 그림에 기호로 표시했다. H_2/Air 화염에 대하여 계산한 화염속도는 실험 결과와 잘 일치한다. 예상했던 것처럼 H_2/Air 화염 에 HCl 의 첨가(물리적 및 화학적 역할 포함) 는 희박 및 과농 영역에서 화염속도의 감소를 가져 오고, 그 영향은 과농 영역에서 크게 나타난다. 당량비가 약 1.6 근처에서 최대 화염속도를 갖고, 그 값은 264 cm/s 이다. R 값이 0.01, 0.05, 및 0.1 로 증가함에 따라 화염속도는 각각 253 cm/s, 219 cm/s, 및 189 cm/s 로 감소하고, 이것은 첨가량(또는 R 값)에 따라 화염속도가 선형적으로 감소하지 않음을 보여준다. 즉 소량의 첨가물이 첨가될 때 화염속도는 크게 감소하지만, 계속해서 그 양을 증가시키더라도 화염속도는 완만하게 감소한다. 이것이 할로겐 화합물이 수소 또는 탄화수소 화염에 첨가되었을 때 나타나는 특징 중 하나이다.

화염 내에서 첨가제의 물리적 역할을 조사하기 위해 첨가제로 HCl(화학 반응 제외)과 CO_2 를 고려했다. 이를 위해 HCl 과 CO_2는화학 반응 메카니즘에서 불활성(inert) 화학종으로 간주하고 수치해석을 수행하였다. 같은 양(R=0.1)의 CO_2 와 HCl 을 화염에 첨가된 경우 화염속도에서 CO_2 첨가가 HCl 첨가보다 더 큰 감소를 가져온다. 이것이 CO_2 의 정압비열이 HCl 의 정압비열 보다 크기 때문이다. 같은 양(R=0.1)의 HCl 이 첨가된 경우 첨가제의 화학적 작용이 물리적 작용 보다 화염속도 감소에 더 큰 영향을 미친다.

당량비가 1.6 인 H_2/Air 화염의 화염속도에서 첨가제의 물리적 및 화학적 영향을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 2 에 나타냈다. 물리적 영향(Sp)과 화학적 영향(Sc)은 각각 다음과 같이 정의 하였다.

$$S_P = 1 - \frac{S'}{S_0}, \qquad S_C = 1 - \frac{(S' - S_U)}{S_0}$$

여기서 S 에 있는 아래첨자 0 는 첨가제가 없는 H_2/Air 화염의 경우, 위첨자 ' 은 첨가제가 화염에서 불활성 가스(물리적 역할)로 간주된 경우, 아래첨자 u 는 첨가제가 화염에서 물리적 및 화학적 역할을 한 경우의 화염속도이다. 물리적 역할을 하는 첨가제 HCl 과 CO_2 가 첨가됨에 따라 화염속도에서 물리적 영향은 첨가량에 선형적으로 비례하여 감소하는 반면 화학적 영향은 선형적으로 비례하여 증가하지 않는다. 앞서 언급했지만 CO_2 첨가가 HCl 첨가보다 화염속도에 물리적 영향이 더 크다. HCl 을 첨가한 경우 물리적 및 화학적 효과를 비교하면, HCl 의 화학적 효과가 화염속도에 더 큰 효과를 준다. 화염속도의 감소에 있어서 R=0.01 인 경우 화학적 영향이 물리적 영향보다 약 4 배 이상, R=0.1 인 경우 약 2.5 배의 영향을 준다. 따라서 소량의 첨가제가 화염에 첨가되는 것이 화염속도에 더 큰 영향을 미친다.

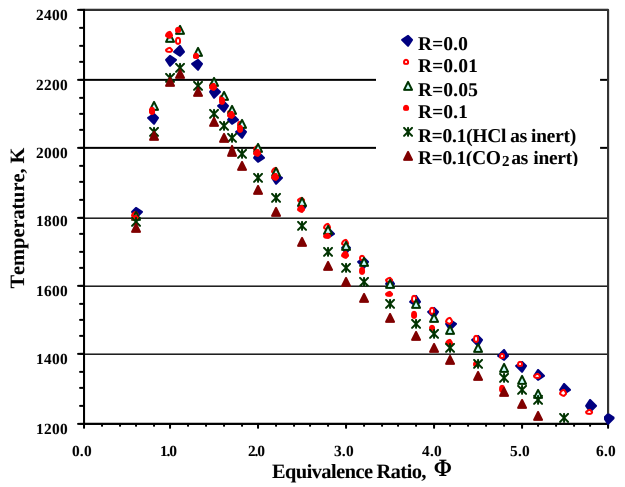

Fig. 3 Temperature for the different flames at the post combustion with respect to equivalence ratio.

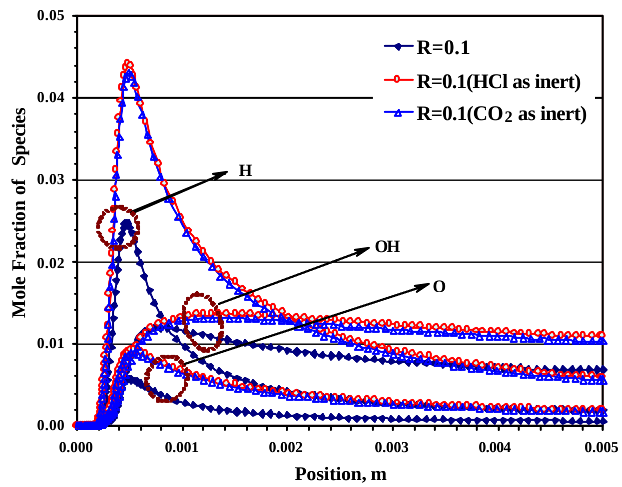

Fig. 4 The concentration profile of radicals for the Φ =1.0 flame adding HCl and CO_2 as additive.

3.2 화염 속도

당량비 변화에 따라 6 가지 종류의 화염의 화염 후류에서 계산된 화염온도를 Fig. 3 에 나타냈다. 최대 화염온도는 당량비가 1.1 부근에서 발생하고, 양쪽 방향으로 감소한다. 희박 및 과농 조건에서 H2/Air 화염과 첨가제 HCl 이 첨가된 화염(3 가지 종류)에서 계산된 화염온도를 비교하면 그 차이는 약 38K 이내이고, 당량비 1.1 근처에서 화염온도 차이는 약 70K 이하이다. 즉 H_2/Air 화염에 HCl 의 첨가는 약간의 화염온도 상승을 가져오지만 그 차이는 크지 않다.

예상한 것처럼 화염온도에서 HCl 과 CO_2 의 물리적 효과는 화염온도의 감소를 가져오고, 그림에 나타난 당량비 내에서 H_2/Air 화염온도와 비교하면 그 차이는 약 70K 이하이다. 화염속도에서와 마찬가지로 물리적 효과를 비교하면 CO_2 첨가가 HCl 첨가보다 더 큰 화염온도 감소를 가져온다.

3.3 활성기 농도분포 및 NO 생성률

NOx 반응 메카니즘에서 NO 생성률에 기여하는 중요한 인자 중 하나는 활성기 농도이다. 첨가제 가 이러한 활성기 농도에 미치는 영향을 조사하기 위해 당량비 1 이고 R=0.1 인 3 가지 경우의 화염 에 대하여 계산한 결과를 Fig.4에 나타냈다. 희석제 로서의 역할을 고려한 HCl (불활성으로 간주) 과 CO_2 가 화염에 첨가된 경우, 활성기(H, OH, 및 O) 농도 분포는 H_2/Air 화염의 결과와 닮은 경향 을 보여주며, 단지 약 간의 활성기 농도 감소를 가져온다.

그러나 첨가제로서 HC1 이 사용된 경우화화염 내에서 화학 반응이 존재함으로 활성기 농도는 매우 크게 감소한다. 특히 최대값에서 수소 원자와 산소원자 농도는 모두 약 1.7 배까지 감소한다. 언급한 것처럼 할로겐 원소인 Cl 은 수소원자를 제거함으로서 활성기 생성에 중요한 연쇄분기반응 (chain branching reaction) 인 H+O_2=OH+O 의 반응률을 감소시킨다[8,9]. 따라서 활성기 O 와 OH 의 농도는 감소한다. 수소와 첨가제 HCl 의 결합에너지(각각 104.18 과 103.1 kcal/mole [18])는 매우 작은 차이를 갖고 있고, 이것이 활성기의 최대 농도 위치를 약간 화염상류로 이동시킨다.

Fig. 5 는 당량비 1, R = 0.1 인 6 가지 경우의 화염에서 계산한 NO 순생성률(net rate) 결과를 보여준다. 첨가제가 활성기 농도에 영향을 미치는 것과 같은 경향이 NO 순생성률에도 나타난다. 즉 첨가제의 물리적 또는 화학적 역할이 NO 순생성률의 감소를 가져오고, 화학적 역할이 물리적 역할보다 NO 순생성률 감소에 더 큰 영향을 미친다. HCl 의 첨가량이 증가할수록 NO 순생성률의 폭은 좁아지고, 10% HCl 첨가시 최대 NO 순생성률에서 약 3.3 배까지 감소한다. 1% HCl 을 첨가한 화염으로부터 계산한 NO 순생성률 분포는 10% CO_2 또는 10% HCl(물리적 역할)을 첨가한 화염으로부터 계산한 결과와 닮은 결과를 보여준다. 이를 통해 소량의 HCl 을 사용할 경우 HCl 의 NO 순생성률에 대한 영향은 같은 양의 희석제보다 약 10 배의 효과가 있음을 알 수 있다.

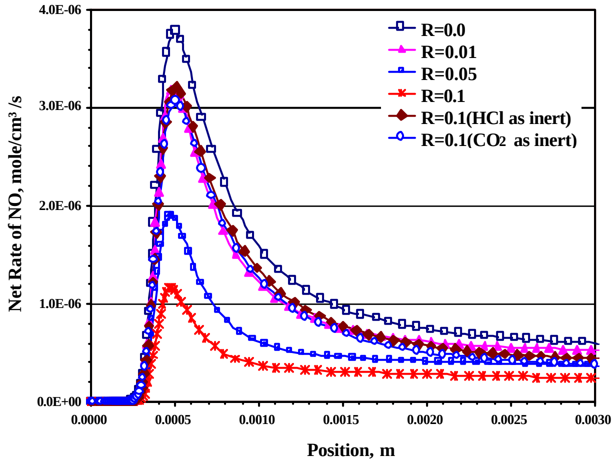

Fig. 5 The net of NO production for the Φ =1.0 flame adding HCl and CO_2 as additives.

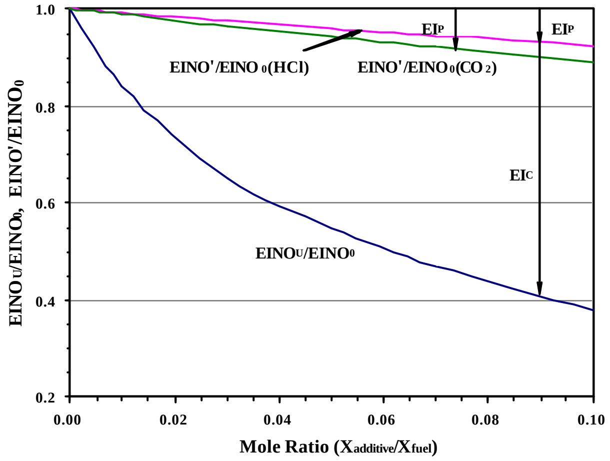

Fig. 6 The physical and chemical components of addivive influence on EINO.

3.4 NO 배출 지수

화학종 i의 배출지수(Emission Index, EIi)는 연소 과정에 의해 소비된 연료 질량에 대한 화학종 i 의 질량의 비로 정의하였고, 다음과 같은 식으로 나타냈다.

$$EI_i = \frac{m_i}{m_F} = \frac{W_i \int_0^L \dot{w}\, dx}{-W_{H_2} \int_0^L \dot{w}_{H_2}\, dx}$$

여기서 m 은 질량, Wi 는 화학종 i 의 분자량, 는 화학종 i 의 순생성률, L(= 0.002 m)은 계산 구간이다. 분모에 (-)가 있는 것은 연료의 순생성률을 적분하면 음의 값을 갖기 때문이다.

당량비가 1 인 H_2/Air 화염의 EINO 에서 첨가제의 물리적 및 화학적 영향을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 6 에 나타냈다. 물리적 영향(EIp)과 화학적 영향(EIc)은 각각 다음과 같이 정의 하였다.

$$EI_P = 1 - \frac{EINO'}{EINO_0}, \quad EI_C = \frac{(EINO' - EINO_U)}{EINO_0}$$

여기서 첨자들은 화염속도에서 사용한 첨자와 같은 의미를 갖는다. 첨가제가 H_2/Air 화염에 첨가된 경우 첨가제가 화염에서 EINO 에 미치는 물리적 및 화학적 영향은 화염속도에 미치는 영향의 경향과 비슷하다. 물리적 역할을 하는 첨가제 HCl 과 CO_2 가 첨가됨에 따라 EINO 에서 물리적 영향은 첨가량에 선형적으로 비례하여 감소하는 반면 화학적 영향은 선형적으로 비례하여 감소하지 않는다. 화염속도에서의 경향과 달리 첨가제의 화학적 영향에 따른 EINO 감소는 물리적 영향에 따른 EINO 감소보다 매우 크다. 이것은 첨가제의 물리적 효과가 첨가제의 비열과 희석 효과에 의해 발생하는 반면 첨가제의 화학적 효과는 중요한 활성기 농도의 감소를 통해 발생되기 때문이다. EINO 의 감소에 있어서 R=0.01 인 경우 화학적 영향이 물리적 영향보다 약 19 배 이상, R=0.1 인 경우 약 7 배의 영향을 준다.

따라서 소량의 첨가제를 화염에 첨가되는 것이 EINO 감소에 더 큰 영향을 미치고, 이는 소량의 첨가제가 화염 내에서 화학적 효과를 더 크게 작용시키기 때문이다.

4. 결 론

자유롭게 전파하는 H_2/Air 예혼합 화염에 첨가제를 첨가한 화염들에 대하여 수치해석을 수행하였다. 화염 내에서 물리적 및 화학적 역할을 갖는 HCl 과 물리적 역할만을 갖는 CO_2가 첨가제로 선택되었고, 이러한 첨가제가 H_2/Air 화염 구조 및 질소산화물 생성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. H_2/Air 화염의 화염속도에 첨가제 HCl 의 화학적 영향이 물리적 영향 보다 매우 크고, 소량이 첨가되었을 때 화염속도 감소에 큰 영향을 미친다.

2. 화염 내에서 활성기 농도는 HCl 의 첨가량에 따라 감소하며, 순수 H_2/Air 화염의 결과와 비교하

면 특히 수소원자와 산소원자 농도의 감소율이 크다. 이러한 것은 NO 순생성률의 감소에 기여한다.
3. 첨가제 HCl 의 사용은 화염 후류에서 약간의 온도 상승을 가져오지만, 화학 반응에 의한 활성기 농도의 감소로 인해 EINO 는 매우 크게 감소한다. 당량비 1 인 화염에서 첨가제의 물리적 효과도 EINO 감소에 어느 정도 영향을 주지만, R=0.01 인 경우 화학적 효과는 물리적 효과 보다 약 19 배 이상의 EINO 저감 효과가 있다.

후 기

본 논문은 2002 년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었음.

참고문헌

(1) Turns, S.R., 1996, An Introduction to Combustion, McGraw-Hill.
(2) Miller, J.A. and Bowman, C.T., 1989, Prog. Energy Combust. Sci., 15, p. 287.
(3) Gardiner, W.C. (Ed.), 2000, Gas-Phase Combustion Chemistry, Springer-Verlag.
(4) 주원길, 한건우, 및 이용국, 2001, "산소부화용 고속분사식 저 NOx 버너 개발," 제 3 회 온실가스저감기술개발 종합심포지움, 2001 년 5 월 25 일, 한국에너지기술연구원, 온실가스저감기술사업단.
(5) 한국화학공학회, 1996, 에너지 공학, 교보문고.
(6) Sung, C.J. and Law, C.K., 1998, 27th symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1411.
(7) Warnatz, J., 1984, "Critical survey of elementary reaction rate coefficients in the C/H/O system," In: Gardiner, W.C. (Ed.), Combustion Chemistry, Springer-Verlag.
(8) Karra, S.B., Gutman, D., and Senkan, S.M., 1998, Combustion Sci. Technol., 60, p.45.
(9) Westbrook C.K., 1983, Combust. Sci. Technol., 34, p. 201.
(10) Rogg, B., 1993, "RUN-1DL : The Cambridge Universal Laminar Flamelet Cpmputer Code," in: Reduced Kinetic Mechanism for Applications in Combustion Systems, Appendix C, N. Peters and B. Rogg (Eds.), Springer-Verlag.
(11) Rogg, B., 1994, "RUN-1DL: The Universal Laminar Flame and Flamelet Cpmputer Code," User Manual.
(12) Marinov, N, Westbrook, C.K., and Pitz, W.J., 1996, "Detailed and global chemical kinetics model for hydrogen," In Transport Phernomena in Combustion, Vol. 1, Taylor and Francis.
(13) GRI-Mech Version 3.0 7/30/99, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
(14) Miller, G.P., 1995, Combust. Flame, 101, p. 101.
(15) Linstrom, P.J., CKMech program, Oso Technologies Inc.
(16) Valeiras, H., Gupta, A.K., and Senkan, S.M., 1987, Combust. Sci. technol., 36, p. 123.
(17) Lewis, B and Elbe, G., 1987, Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic.
(18) Kuo, K.K., 1986, Principles of Combustion, John Wiley & Sons.