

일반 공기 및 순산소 연소 조건에서 Fuel-NO_x 생성 특성의 비교

우민호* · 박권하** · 최병철***†

* (주)경원이앤씨, ** 한국해양대학교 기계에너지시스템공학부, *** (사)한국선급 환경플랜트팀

Comparison of Fuel-NO_x Formation Characteristics in Conventional Air and Oxyfuel Combustion Conditions

Mino Woo*, Kweon Ha Park**, and Byung Chul Choi***†

* Kyungwon Engineering and Communication,

** Division of Mechanical and Energy Systems Engineering, Korea Maritime Univ.,

*** Environment & Plant Team, Korean Register of Shipping

(Received October 17, 2012 ; Revised February 12, 2013 ; Accepted February 12, 2013)

Key Words: Oxyfuel Combustion(순산소 연소), NO_x(질소산화물), Fuel-NO_x(연료-질소산화물), Thermal NO_x(열적-질소산화물), Ammonia(암모니아)

초록: 10 %의 암모니아가 첨가된 메탄 연료의 비예혼합 확산화염에서, 산소/이산화탄소 및 산소/질소의 산화제 내에 산소 비율의 변화에 따른 질소산화물(NO_x)의 생성 특성을 실험 및 수치해석적으로 조사하였다. 동축류 제트 화염의 실험에서, 산소/이산화탄소의 산화제인 경우, 측정된 NO_x 은 산소 비율의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 반면에, 산소/질소의 산화제인 경우, NO_x 은 0.7의 산소 비율에서 최대로 측정되었으며, 산소 비율에 따라 비단조적인 경향을 보였다. 결과적으로, 암모니아가 첨가된 메탄 화염에서 배출되는 NO_x 는 일반 공기의 조건보다 순산소 연소 조건의 경우가 더 크게 측정되었다. 한편, 다양한 산화제의 조건에 대하여 NO_x 생성 특성을 분석하기 위해서, 동일한 화학반응 메커니즘을 적용하여 1 차원 및 2 차원의 수치해석을 수행하였다. 그 결과, 산소/질소의 산화제에서 2 차원의 수치해석 결과가 실험적으로 측정된 NO_x 의 배출 특성을 비교적 잘 예측하였다.

Abstract: Nitric oxide (NO_x) formation characteristics in non-premixed diffusion flames of methane fuels have been investigated experimentally and numerically by adding 10% ammonia to the fuel stream, according to the variation of the oxygen ratio in the oxidizer with oxygen/carbon dioxide and oxygen/nitrogen mixtures. In an experiment of coflow jet flames, in the case of an oxidizer with oxygen/carbon dioxide, the NO_x emission increased slightly as the oxygen ratio increased. On the other hand, in case of an oxygen/nitrogen oxidizer, the NO_x emission was the maximum at an oxygen ratio of 0.7, and it exhibited non-monotonic behavior according to the oxygen ratio. Consequently, the NO_x emission in the condition of oxyfuel combustion was overestimated as compared to that in the condition of conventional air combustion. To elucidate the characteristics of NO_x formation for various oxidizer compositions, 1D and 2D numerical simulations have been conducted by adopting one kinetic mechanism. The result of 2D simulation for an oxidizer with oxygen/nitrogen well predicted the trend of experimentally measured NO_x emissions.

1. 서론

최근 전세계적인 자원의 부족 및 고갈 문제로 인하여 지속적인 에너지 공급을 위한 저등급의 석탄 또는 석유의 활용이 중요한 연구 분야로 관심

을 받고 있다. 이러한 저급 연료의 활용에 있어서 연소 증대 및 공해 배출물 저감 등을 위하여 산화제로써 공기 대신에 순산소를 이용하는 연구도 이루어져 왔다. 이는 개념적으로 연소 후에 이산화탄소와 물만이 배출되기 때문에, 이산화탄소를 포집하는 회수 및 저장(CO₂ Capture & Storage) 기술 등을 적용하여 지구온난화 물질인 이산화탄소의 배출을 억제시킬 수 있는 대표적인 기술이다. 한편으로, 순산소 연소(Oxyfuel Combustion)에서는 산

† Corresponding Author, byungchul.choi@gmail.com
© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

화제 중에 질소 성분이 포함되어 있지 않으므로 이론적으로는 질소산화물(NO_x)의 배출되지 않지만, 저등급 연료의 연소 과정에서는 연료에 포함된 질소 성분에 의하여 다량의 NO_x 가 발생하는 것으로 알려져 있다.

연료 내에 포함된 질소 성분은 주로 피리딘(Pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)이나, 피롤(Pyrrole, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) 등 고리 형태로 존재한다.⁽¹⁾ 따라서 연료에 피리딘을 도핑하여 NO_x 의 생성을 관찰하는 실험적인 연구들이 이루어져 왔다.^(2,3) 또한 연료 내에 함유된 암모니아(Ammonia, NH_3)는 그 거동이 다른 형태의 질소 화합물의 연료와 유사하기 때문에, 이를 첨가제로써 이용한 연구도 이루어졌다.⁽⁴⁻⁶⁾

본 연구에서는 산소/이산화탄소(O_2/CO_2) 및 산소/질소(O_2/N_2)로 구성되는 다양한 산화제 조건에 대하여, 10%의 암모니아(NH_3)를 혼합한 메탄(CH_4) 연료의 비예혼합 층류 화염에서 배출되는 NO_x 특성을 실험적으로 조사하였다. 그리고, 다양한 산화제의 조건에 대하여 NO_x 생성 특성을 비교 분석하기 위해서, 동일한 화학반응 메커니즘을 적용하여 1차원 및 2차원의 수치해석을 수행하였다.

2. 실험방법 및 수치해석

실험장치는 동축류 버너, 연료와 산화제를 공급하기 위한 질량유량계, 그리고 배기가스 분석기(Testo 300M, O_2 측정범위 < 21 Vol.%)로 구성된다. 연료는 메탄(CH_4)에 암모니아(NH_3)를 첨가한 혼합 연료를 사용하였다. 여기서, 암모니아의 비율 R_{NH_3} 을 전체 연료 중에 암모니아의 몰분율로 정의하였다. 그리고 혼합된 연료는 내경이 0.425 cm 인 노즐을 통하여 400 cc/min의 일정한 유량으로 고정하였다.

산화제는 다양한 비율의 산소/이산화탄소 또는 산소/질소를 혼합하여 15,000 cc/min의 일정한 유량으로 내경 15.6 cm 인 동축류로 공급하였다. 그리고 산소/이산화탄소 또는 산소/질소의 산화제에 대하여 산소의 몰분율을 각각 R_{O_2} 와 $R_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 로 정의하였다.

한편, 유동장의 교란과 대기로부터 질소 유입을 차단하기 위하여 동축류 주변을 높이 60 cm의 파이프 튜브로 밀폐시켰다. 그 상단에는 배기가스를 모아주는 원뿔 모양의 금속 구조물을 설치하였고, 그 출구에 가스 측정용 프루브를 위치시켜서 연료노즐로부터 약 90 cm 떨어진 지점에서 NO_x 를 측정하였다. 이때 NO 와 NO_2 를 합산하여 NO_x 를

측정하였고, 정상 상태에서 최대 ± 2 ppm의 오차를 보였다.

비예혼합 제트화염에 대한 NO_x 의 생성 특성을 분석하기 위하여 상용 소프트웨어인 CFD-ACE+를 이용한 2차원 수치해석이 실험과 동일한 조건들에서 수행되었다.⁽⁷⁾ 여기서, 연속방정식, 모멘텀 방정식, 에너지 방정식 및 화학종 방정식을 계산하게 되며, 부력의 효과를 적용하여 화염을 해석하였다.⁽⁷⁾ 그리고 동축류 제트화염은 연료와 산화제 간의 확산에 의한 혼합이 연료 노즐의 출구 부분에서 주로 발생하기 때문에, 모든 화학종 간의 다성분 확산(Multi-Component Diffusion)을 고려하여 초기 화염의 구조를 보다 정밀하게 예측하였다.⁽⁸⁾

한편, 유동 구조의 차이에 따른 화염 내에서 NO_x 의 생성 과정을 비교해 보기 위해서, OPPDIF code를 이용하여 1차원 대향류 확산화염에 대한 NO_x 생성 특성을 분석하였다.⁽⁹⁾ 여기서, 연료와 산화제의 노즐사이의 거리는 1 cm 이고, 두 유속은 10 cm/s로 동일하게 적용하여 임의적으로 고정된 스트레인율에서 계산을 수행하였다. 그리고 화학반응 메커니즘은 53개의 화학종과 40개의 질소 관련 반응을 포함한 325개의 반응으로 이루어진 GRI-Mech 3.0을 1차원 및 2차원 수치해석에 동일하게 사용하였다.⁽¹⁰⁾

3. 결과 및 토의

3.1 산소/이산화탄소 산화제

$R_{\text{NH}_3} = 0.1$ 의 암모니아가 혼합된 메탄 화염에 대하여, 출구에서 배출되는 배기가스의 온도 T_{out} 과 질소산화물 $\text{NO}_{x,\text{out}}$ 에 대한 실험 및 수치해석의 결

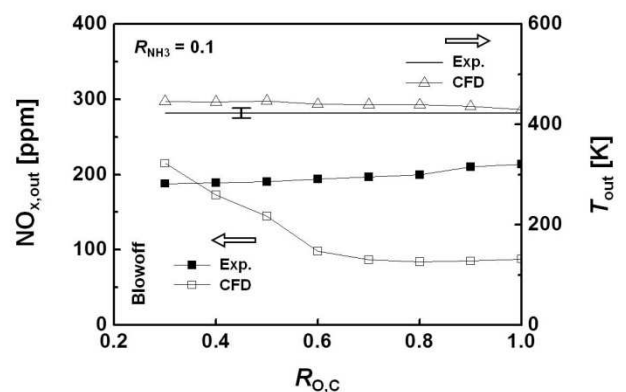


Fig. 1 Results of Experiment and 2-D CFD for T_{out} and $\text{NO}_{x,\text{out}}$ at $R_{\text{NH}_3} = 0.1$ in O_2/CO_2 oxidizer

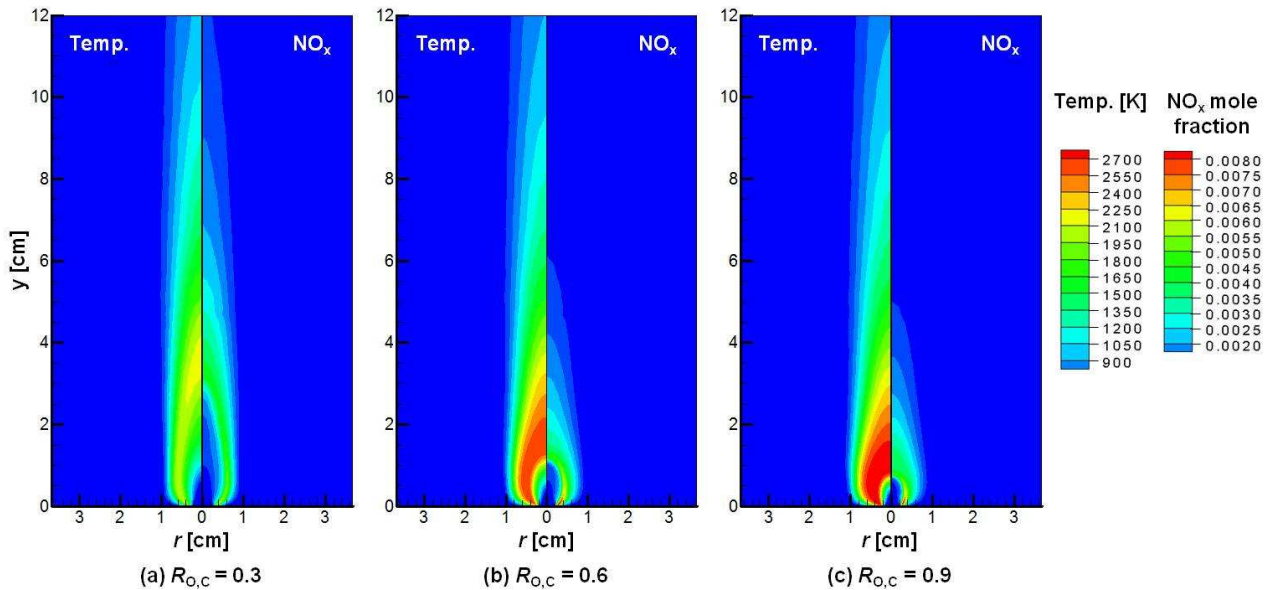


Fig. 2 Predicted contours of flame temperature and NO_x mole fraction for non-premixed diffusion flames of $R_{NH_3} = 0.1$ in O_2/CO_2 oxidizer for various oxygen compositions of $R_{O,C} = 0.3$ (a), 0.6 (b), and 0.9 (c)

과를 Fig. 1 에 나타내었다. 우선, O_2/CO_2 에 대한 산화제의 산소 비율 $R_{O,C}$ 가 0.2 에서 1.0 로 증가함에 따라 전반적인 화염의 길이는 약 12 에서 2 cm 로 감소하였다. 이에 따라 프루브에 의해서 실험적(Exp.)으로 측정된 배기가스의 온도 T_{out} 는 실선으로 표시한 것과 같이 423 ± 10 K 로 거의 일정하였다.

2 차원의 수치해석(CFD)으로 계산된 출구의 온도는 Fig. 1 에서 삼각형으로 표시하였고, 연료노즐의 중심에서 30 cm 가 떨어진 지점의 온도이다. 계산된 출구의 온도 T_{out} 도 역시 $R_{O,C}$ 의 변화에 따라 거의 일정한 값을 보였다. 한편, 실험값과 비교하여 다소 높게 출구 온도가 예측되었지만, 이는 실험으로 측정된 위치보다 계산된 지점이 화염에 더 가깝기 때문에 발생한 차이로 이해될 수 있다.

$NO_{x,out}$ 의 실험(Exp.) 결과를 살펴보면, $R_{O,C} = 1.0-0.3$ 의 조건으로 순산소의 산화제에서부터 이산화탄소의 비율을 증가시키기에 따라 $NO_{x,out}$ 의 발생량이 214 ppm 에서 188 ppm 으로 감소하는 특성을 보였다. $R_{O,C} < 0.3$ 로 계속해서 산화제 중에 이산화탄소의 비율을 증가시키면, 노즐에 부착된 화염에서 화염 날림(Blow-off) 현상이 발생하였다.

반면에, 2 차원 CFD 해석 결과에서는 $R_{O,C} = 1.0-0.3$ 으로 이산화탄소의 비율을 증가시키기에 따라 출구에서 계산된 $NO_{x,out}$ 발생량이 대략 88 ppm 에서 215 ppm 으로 증가하였다. 이러한 경향은 실험적으로 측정된 $NO_{x,out}$ 의 결과와 상반된 특성이 나타났으며, 특히, 산화제 중에 산소의 비율이 증가할

수록 그 차이가 더 크게 예측되었다. 이에 대한 원인을 분석하기 위해서 화염 내에 NO_x 생성 특성에 대하여 수치해석적으로 자세히 살펴보았다.

Fig. 2 은 $R_{NH_3} = 0.1$ 및 O_2/CO_2 의 산화제가 $R_{O,C} = 0.3$ (a), 0.6 (b), 및 0.9 (c)인 각각의 경우에 대하여, 2 차원 CFD 계산에 의해서 예측된 화염 온도 및 NO_x 몰분율의 윤곽선을 나타낸다. 우선, 화염 온도의 경우, 산화제 내의 산소비율이 증가함에 따라 최대의 화염 온도 T_{max} 가 대략 2,200 K 에서 2,700 K 이상으로 점점 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 그 최대 온도가 발생하는 영역이 화염의 상류로 연료 노즐에 가까워지는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 연료노즐 출구 부근의 연료와 산화제가 만나는 영역에서 NO_x 생성이 최대 발생하는 것으로 파악되었고, 산화제 내의 산소 비율의 증가에 따라 그 최대값이 증가하였다.

특히, 생성된 NO_x 중에 대부분을 차지하는 일산화질소(NO)는 화염의 후류 방향으로 갈수록 주로 아래의 R1-3 의 반응 경로를 통하여 질소(N_2)로 변형되었기 때문에, 생성된 NO 가 다시 소모되는 것으로 파악되었다.

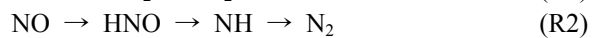


Fig. 2 에서 나타낸 O_2/CO_2 산화제에 대한 2 차원 CFD 수치해석 결과에 대하여, 해석 영역 내에서 최대의 화염 온도 T_{max} 와 생성된 NO 의 최대 몰분율 $X_{NO,max}$ 을 Fig. 3 에서 열린 기호들로 나타내었

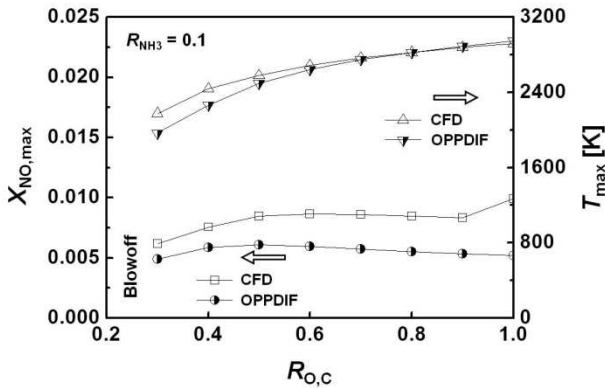


Fig. 3 Computational results of T_{max} and $X_{NO,max}$ for 2-D CFD and 1-D OPPDIF at $R_{NH_3} = 0.1$ in O_2/CO_2 oxidizer

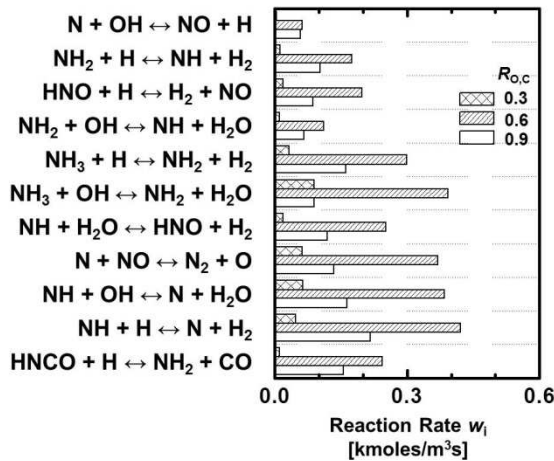


Fig. 4 Reaction rate analysis on the maximum point of NO formation for 2-D CFD in O_2/CO_2 oxidizer

다. 또한 1 차원 대향류 확산화염에 대한 OPPDIF 수치해석의 결과들을 Fig. 3 에서 반-단힌 기호들로 함께 표시하였다.

우선, $R_{O,C}$ 가 증가함에 따라 최대의 화염온도 T_{max} 는 CFD 와 OPPDIF 의 두 경우 모두 증가되는 경향을 보였다. 한편, $X_{NO,max}$ 의 경우에는 $R_{O,C}$ 가 증가함에 따라 전반적으로 증가하다가 다시 감소하는 정성적으로 유사한 경향이 두 경우 모두에 나타났다. 따라서, NO_x 가 생성되는 과정을 살펴보기 위하여, 대표적으로 2 차원 CFD 해석 결과에서 NO_x 가 최대 생성되는 지점에서 각 화학식의 반응률(Reaction Rate)을 분석하여 보았다.

Fig. 4 는 $R_{O,C} = 0.3, 0.6$, 및 0.9 조건의 CFD 해석 결과에서 NO 생성에 대한 주요 화학식들과 그 반응률을 나타낸다. 여기서, 주요 NO 생성 경로는 $R_{O,C}$ 의 변화에 무관하게, 연료에 포함된 암모니아는 기존 연구와 같이 아래의 R4, 5 반응 경로를 통하여 주로 연료-일산화질소(Fuel-NO)가 생성되

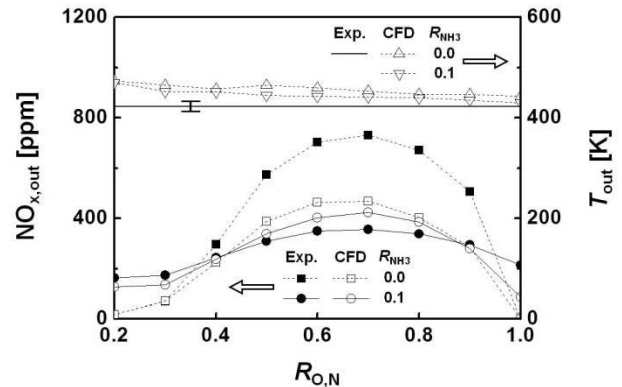
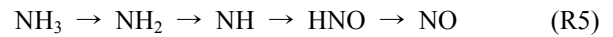
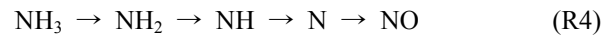


Fig. 5 Results of Experiment and 2-D CFD for T_{out} and $NO_{x,out}$ at $R_{NH_3} = 0.0$ and 0.1 in O_2/N_2 oxidizer

었다.^(11,12) 그리고 그 반응률의 크기는 $R_{O,C} = 0.6$ 에서 최대값을 보였다.



한편, O_2/CO_2 의 산화제에는 질소가 전혀 포함되어 있지 않으므로, 기존 연구와 같이 아래의 R6, 7 의 반응 경로를 통하여 산화제 내의 질소 성분으로부터 생성되는 열적 일산화질소(Thermal NO) 및 R8 의 반응 경로를 통하여 생성되는 임시 일산화질소(Prompt NO)는 거의 나타나지 않았다.^(11,12)



결과적으로, Fig. 3 의 1 차원 및 2 차원의 수치해석 결과에서 $R_{O,C}$ 에 따른 $X_{NO,max}$ 의 비단조적인 경향은, Fig. 1 의 실험 결과에서 $R_{O,C}$ 에 따른 $NO_{x,out}$ 의 단조적인 경향과 상반된 결과를 보였다. 이는 1 차원의 대향류 확산화염과 2 차원의 비예혼합 제트화염에 대한 NO_x 생성 특성은 정성적으로 유사한 결과를 보였기 때문에, 유동 구조의 차이에 대한 원인이라기 보다는 동일하게 사용된 상세 화학 반응 메커니즘이 O_2/CO_2 의 산화제에서 $R_{O,C} = 0.1$ 조건에서 Fuel-NO 의 생성을 잘 예측하지 못하는 것으로 판단된다. 즉, 산소 비율의 증가에 따라 최대의 화염 온도가 증가되기 때문에, 이에 대한 Fuel- NO_x 의 생성 경로 중에 각 화학식의 반응률이 적절하게 검증될 필요성이 있다고 사료된다.

3.2 산소/질소 산화제

O_2/N_2 의 산화제에서 $R_{NH_3} = 0.0$ 및 0.1 의 암모니아의 첨가 여부에 대한 메탄 제트화염에 대하여, 출구에서 배출되는 배기가스의 온도 T_{out} 과 질소 산화물 $NO_{x,out}$ 에 대한 실험 및 수치해석의 결과를

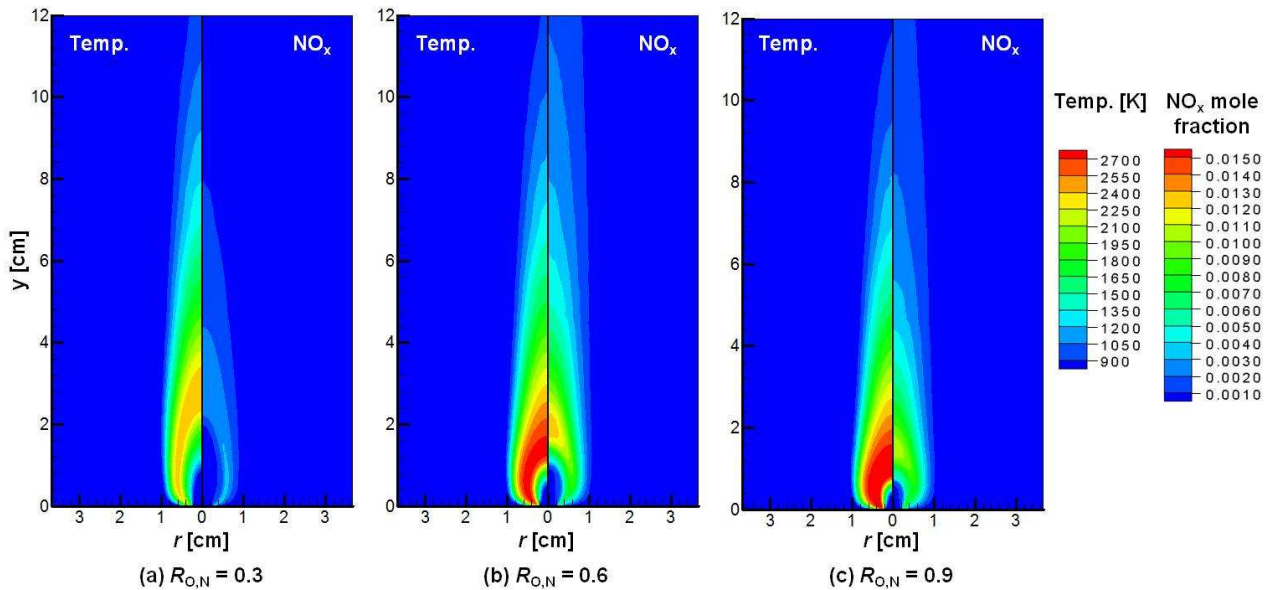


Fig. 6 Predicted contours of flame temperature and NO_x mole fraction for non-premixed diffusion flames of $R_{NH_3} = 0.1$ in O_2/N_2 oxidizer for various oxygen compositions of $R_{O,N} = 0.3$ (a), 0.6 (b), and 1.0 (c)

Fig. 5 에 나타내었다. 우선, T_{out} 의 경우, 실험 및 수치해석의 결과는 전반적으로 O_2/CO_2 의 산화제에 대한 Fig. 1 의 경우와 유사하게 나타났다. 그리고, CFD 해석에서 순수 메탄 화염의 경우가 T_{out} 이 다소 높게 나타났지만 차이는 미미하였다.

실험적으로 측정된 $NO_{x,out}$ 는 $R_{NH_3} = 0$ 에서 산화제 내의 질소 비율이 증가함에 따라, $R_{O,N} = 0.2-0.7$ 에서 16 ppm 에서 731 ppm 으로 증가되었다가 이후로 다시 감소하는 경향을 보였다. 그리고 $R_{O,N} = 1.0$ 에서는 $NO_{x,out} = 0$ 을 기록하였다.

한편, $R_{NH_3} = 0.1$ 인 경우에 배출되는 $NO_{x,out}$ 은 $R_{NH_3} = 0.2, 0.3$, 및 1.0 의 조건들에서 $R_{NH_3} = 0$ 인 경우보다 더 증가되었다. 반면에, $0.4 \leq R_{O,N} \leq 0.9$ 의 조건에서 측정된 $NO_{x,out}$ 은 순수 메탄 연료($R_{NH_3} = 0$)와 비교하여 오히려 감소되는 역전 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한, 메탄 연료 내에 암모니아의 첨가 여부에 대하여, O_2/N_2 산화제에서 산소 비율의 변화에 따른 $NO_{x,out}$ 배출 특성의 역전 현상은 2 차원 CFD 해석에 의해서도 정성적으로 잘 예측되었다.

Fig. 6 은 $R_{NH_3} = 0.1$ 및 O_2/N_2 의 산화제가 $R_{O,N} = 0.3$ (a), 0.6 (b), 및 0.9 (c)인 각각의 경우에 대하여, 2 차원 CFD 계산에 의해서 예측된 화염 온도 및 NO_x 몰분율의 윤곽선을 나타낸다. 우선, 화염의 온도 분포는 O_2/CO_2 의 산화제에 대한 경우와 비교하여 전체적으로 유사한 특성을 보였다. 특별히, $R_{O,N} = 0.3$ 에 대한 화염의 최대온도는 약 2,450 K

로 O_2/CO_2 의 산화제에 대한 $R_{O,C} = 0.3$ 에서 최대의 화염온도인 약 2,200 K 보다 더 높게 나타났다. 이는 30 %의 동일한 산소 비율에 대하여, CO_2 의 열용량이 N_2 보다 더 크기 때문에 화염에서 산화제로의 열전달이 증가한 결과로 이해할 수 있다.⁽¹³⁾

한편, Fig. 6(b)에서 ($R_{O,N}, R_{NH_3}$) = (0.6, 0.1) 조건의 경우에, 화염 내에서 생성되는 최대 NO_x 의 몰분율은 대략적으로 0.01 을 초과하였고, 최대 화염온도를 약간 벗어난 화염 후류의 중앙에서 주로 생성되었다. Fig. 2 에서 ($R_{O,C}, R_{NH_3}$) = (0.6, 0.1) 조건의 경우와 비교하면, 최대 NO_x 몰분율 상대적으로 높게 예측되었고, 주로 NO_x 가 생성되는 영역에도 차이가 있었다. 이는 연료 중에 포함된 질소(N) 성분에서 R4, 5 의 반응 경로를 통하여 생성되는 Fuel- NO_x 뿐만 아니라, O_2/N_2 의 산화제에 포함된 질소 성분으로 인하여 R6, 7 의 경로로 생성되는 Thermal NO_x 가 동시에 발생하였기 때문인 것으로 이해할 수 있다.⁽¹⁴⁾ 즉, Thermal NO_x 는 고온의 상태에서 체류 시간이 길수록 많이 생성되기 때문에, 산화제 중에 산소 비율이 증가되어 화염의 최대 온도가 상승한 Fig. 6(b)에서 최대의 NO_x 몰분율이 나타나는 지점은 Fig. 2(b)의 Fuel- NO_x 의 영역에 비하여 상대적으로 화염 후류에 위치하였다.^(11,12,15)

산소비율이 90 %로 더 증가된 Fig. 6(c)의 경우에 대하여, 최대의 화염온도 및 NO_x 몰분율이 나타나는 지점이 Fig. 6(b)의 경우에 대비하여 다소 화염

의 상류 지역에 위치하였고, 전체적으로 거의 유사한 특성을 보였다. 이에 대한 자세한 설명은 아래에서 계속하겠다.

Fig. 6 에서 O_2/N_2 산화제에 대한 2 차원 CFD 수치해석 결과에 대하여, $R_{NH_3} = 0.0$ 과 0.1 에 대해서

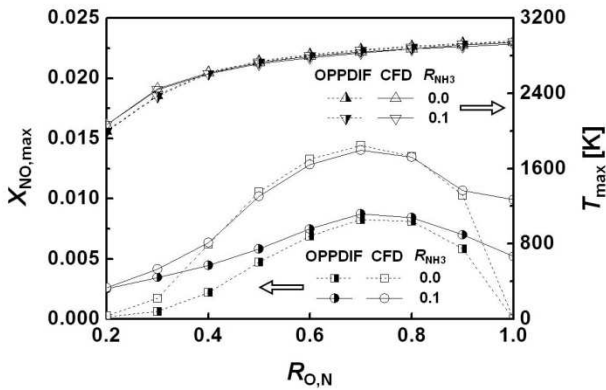


Fig. 7 Computational results of T_{max} and $X_{NO,max}$ for 2-D CFD and 1-D OPPDIF at $R_{NH_3} = 0.1$ in O_2/N_2 oxidizer

최대의 화염 온도 T_{max} 와 생성된 NO 의 최대 물분율 $X_{NO,max}$ 을 Fig. 7 에서 열린 기호들로 나타내었다. 또한 1 차원 대향류 확산화염에 대한 OPPDIF 수치해석의 결과들을 Fig. 7 에서 반-닫힌 기호들로 함께 표시하였다. 우선, 최대의 화염온도 T_{max} 는 $R_{NH_3} = 0.0$ 과 0.1 인 경우와 CFD 와 OPPDIF 의 경우에 대하여 모두 유사하게 예측되었다. 그리고 $R_{O,N}$ 이 증가함에 따라 T_{max} 가 증가되는 경향을 보였다. 한편, $R_{O,N}$ 가 증가함에 따라 점점 $X_{NO,max}$ 가 증가하다가 $R_{O,N} = 0.7$ 에서 최대값을 보이며, 이후에 다시 감소하는 비단조적인 경향이 CFD 및 OPPDIF 에 의해서 동일하게 확인되었다. 또한, $R_{O,N}$ 에 따라 화염 내에서 생성되는 $X_{NO,max}$ 에 대하여 연료 중 암모니아의 첨가 유무에 대한 역전 현상이 CFD 해석에 의해서 잘 예측되었다. 반면에, OPPDIF 해석의 경우에는 그 역전 현상이 나타나지 않았다. 이러한 역전 현상의 원인을 파악하기 위해서, $R_{NH_3} = 0.0$ 인 경우의 $R_{O,N} = 0.3$ (a), 0.6 (b), 0.9 (c)와 $R_{NH_3} = 0.1$ 인 경우의 $R_{O,N} = 0.3$ (d), 0.6 (e), 0.9 (f)에 대하여, 1 차원 OPPDIF 와 2 차원 CFD 해

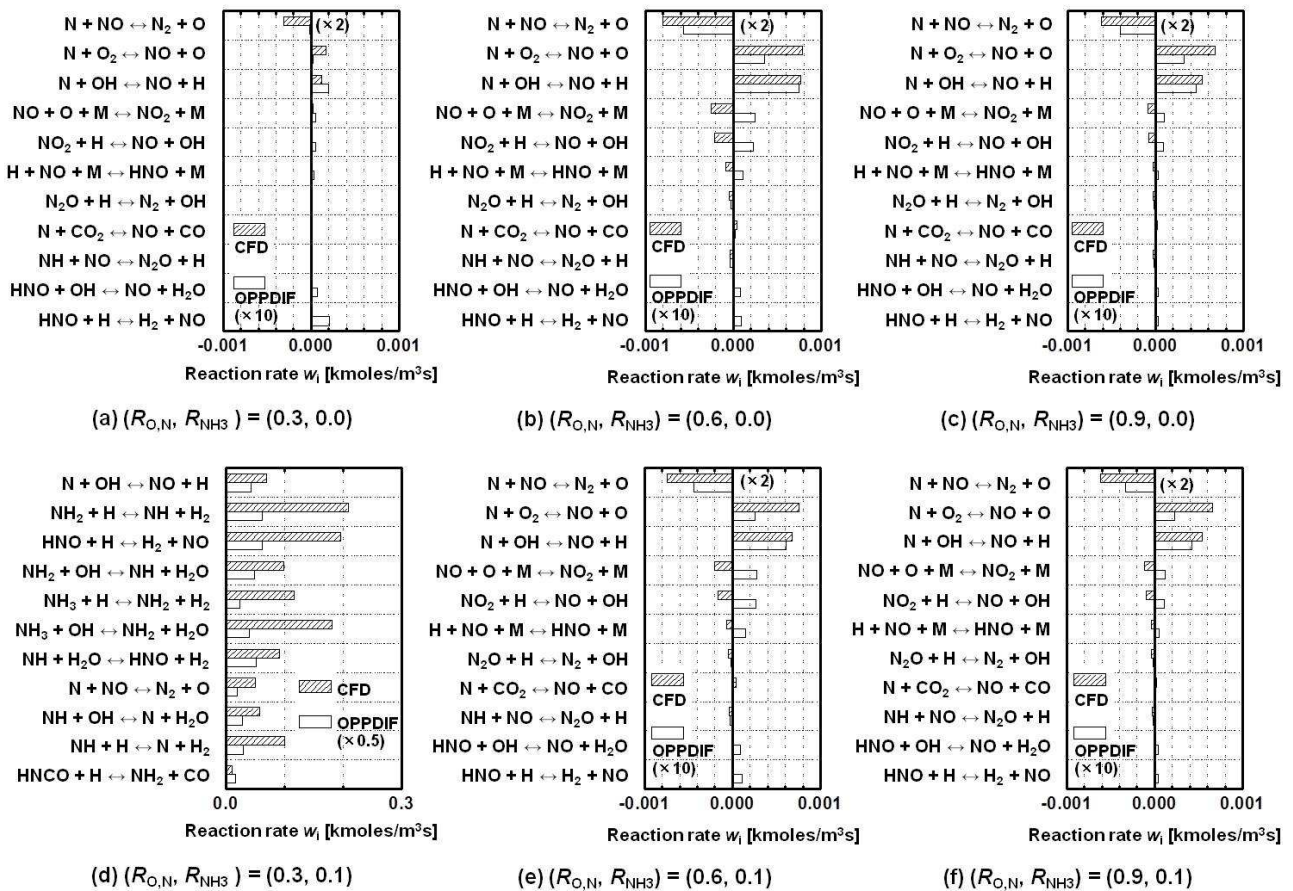


Fig. 8 Reaction rate analysis on the maximum point of NO formation for 2-D CFD and 1-D OPPDIF in O_2/N_2 oxidizer of $(R_{O,N}, R_{NH_3}) = (0.3, 0.0)$ (a), $(0.6, 0.0)$ (b), $(0.9, 0.0)$ (c), $(0.3, 0.1)$ (d), $(0.6, 0.1)$ (e), and $(0.9, 0.1)$ (f)

석에서 최대의 NO 생성이 발생하는 지점에 대한 주요 화학식의 반응률을 Fig. 8에 나타내었다.

$R_{O,N} = 0.3$ 에 대하여, $R_{NH_3} = 0$ 인 Fig. 8(a)의 경우에는 화학 반응식 R6, 7에 의해서 산화제의 질소 성분으로부터 Thermal NO가 주로 생성되는 것으로 나타났으나, $R_{NH_3} = 0.1$ 의 암모니아가 첨가된 경우에는 Fig. 8(d)와 같이 화학 반응식 R4, 5를 통하여 Fuel-NO가 주로 생성되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 2차원 CFD 및 1차원 OPPDIF 해석에서 정성적으로 동일하게 예측되었다.

$R_{O,N} = 0.6$ 및 0.9 에 대하여, CFD 및 OPPDIF 해석으로부터 Thermal NO에 의해서 NO가 주로 생성되는 것을 알 수 있었다. 그리고 그 Thermal NO 생성에 대한 확장 켈도비치(Extended Zeldovich) 메커니즘은 아래의 화학 반응식 R9-11와 같다.^(11,12)



CFD 및 OPPDIF의 해석 결과에서, 화학식 R9, 10에 대한 반응률은 $R_{O,N} = 0.6$ 및 0.9 의 두 조건에서 $R_{NH_3} = 0.0$ 인 경우가 더 크게 나타났다. 반면에, 화학식 R11의 반응률에 대하여, $R_{O,N} = 0.6$ 에서 $R_{NH_3} = 0.1$ 인 경우보다 $R_{NH_3} = 0.0$ 인 경우의 그 반응률이 더 크며, $R_{O,N} = 0.9$ 에서 $R_{NH_3} = 0.0$ 인 경우보다 $R_{NH_3} = 0.1$ 인 경우의 그 반응률이 더 큰 역전 현상이 CFD 결과에서만 예측되었다. 이에 대한 명확한 이해를 위해서, R11을 구성하는 화학종들의 몰분율을 그 비교 조건들에 대하여 Table 1에 표시하였다.

Table 1 Mole fractions of chemical species in reaction 11

CFD					
R_{NH_3}	$R_{O,N}$	N ($\times 10^{-7}$)	OH ($\times 10^{-2}$)	NO ($\times 10^{-2}$)	H ($\times 10^{-3}$)
0.0	0.6	5.61	3.26	1.33	4.14
0.1	0.6	4.49	3.11	1.28	3.53
0.0	0.9	5.82	5.52	1.03	7.01
0.1	0.9	5.92	5.47	1.07	6.93
OPPDIF					
R_{NH_3}	$R_{O,N}$	N ($\times 10^{-7}$)	OH ($\times 10^{-2}$)	NO ($\times 10^{-2}$)	H ($\times 10^{-3}$)
0.0	0.6	11.7	5.21	0.689	13.9
0.1	0.6	12.4	5.01	0.747	14.1
0.0	0.9	9.62	8.32	0.584	18.5
0.1	0.9	13.9	8.24	0.699	22.1

CFD의 경우, N의 몰분율이 $(R_{NH_3}, R_{O,N}) = (0.0, 0.6)$ 및 $(0.1, 0.9)$ 에서 각각 더 크게 나타났다. 반면에, OPPDIF의 경우에는 그러한 역전 현상이 나타나지 않았다. 이는 Fig. 5에서 실험적으로 측정된 NO_x 배출량의 암모니아 유무에 대한 역전 현상은 R11의 화학식에서 그 NO 생성 반응률 및 N의 몰분율이 영향을 미친 것으로 이해될 수 있다. 한편으로 2-D 비예혼합 제트화염에서 화염 후류에서 생성되는 Thermal NO와 노즐 출구에서 집중적으로 생성되는 Fuel-NO의 자세한 비교 분석이 향후 요구된다.

3.3 산화제 차이에 의한 NO_x 배출특성 비교

순산소, 산소/이산화탄소, 및 산소/질소로 이루어진 산화제에 대하여 연료 내에 질소 성분에 의한 NO_x 배출 특성을 비교해 보기 위하여, 대표적인 산소부화염에 대한 실험적으로 측정된 NO_x 배출량을 Table 2에 요약하였다.

우선, 암모니아가 첨가되지 않은 $R_{NH_3} = 0.0$ 의 경우와 O₂/CO₂의 산화제 조건에서는 질소 성분이 존재하지 않기 때문에 NO_x가 전혀 배출되지 않았다. 반면에 암모니아가 첨가된 $R_{NH_3} = 0.1$ 의 조건에서, $R_{O,C} = 0.3, 0.6, 1.0$ 으로 O₂/CO₂의 산화제 내에 산소 비율의 증가에 따라 NO_x의 배출량은 증가되었다. 여기서, 측정된 NO_x는 연료 내에 첨가된 질소 성분에 의해서 발생되었기 때문에 모두 Fuel-NO_x로 간주될 수 있다. 한편, 2-D CFD 해석 결과를 그림으로 나타내진 않았지만, 화염온도의 분포 및 최대의 NO_x 생성 지점이 모두 Fig. 2c의 경우와 유사하게 나타났다. 그리고 생성된 NO_x는 R4-5의 화학반응식에 의한 Fuel-NO로 확인되었다.

O₂/N₂의 산화제에서 $R_{O,N} = 0.2$ 의 전형적인 공기 조건에 대하여, $R_{NH_3} = 0.0$ 에서 배출되는 NO_x는 Thermal NO_x이며, $R_{NH_3} = 0.1$ 에서 배출되는 NO_x는 Thermal NO_x뿐만 아니라 Fuel-NO_x가 포함되어 있다고 볼 수 있다. 결과적으로, 일반 공기를 사용하는 연소 조건에서 배출되는 NO_x는 질소 성분이 포함된 연료가 O₂/CO₂ 산화제의 순산소 연소 조

Table 2 Experimental results of NO_{x,out} emission for conventional air and oxyfuel combustion conditions

R_{NH_3}	$R_{O,C}$ ($R_{O,N}$)	$R_{O,C}$	$R_{O,C}$	$R_{O,N}$
	1.0	0.6	0.3	0.2
0.0	0 ppm	0 ppm	0 ppm	16 ppm
0.1	214 ppm	194 ppm	188 ppm	163 ppm

건으로 산화되는 경우와 비교하여 더 낮게 나타나는 것으로 파악되었다. 이러한 NO_x 실험 데이터는 순산소 연소 기술을 적용함에 있어서 유용한 기초 자료가 될 수 있을 것이다.

4. 결 론

암모니아(NH_3)가 첨가된 메탄(CH_4) 연료의 비예 혼합 확산화염에서 O_2/CO_2 및 O_2/N_2 의 산화제 내에 산소 비율의 변화에 따른 NO_x 의 생성 특성을 조사하였다. $R_{\text{NH}_3} = 0.0$ 및 0.1 의 연료 조건을 갖는 동축류 제트 화염의 실험에서, O_2/CO_2 의 산화제인 경우, 측정된 NO_x 는 산소 비율의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 반면에, O_2/N_2 의 산화제인 경우, 측정된 NO_x 는 0.7 의 산소 비율에서 최대 배출량을 갖는 비선형적인 경향을 보였다. 결과적으로, $R_{\text{NH}_3} = 0.1$ 의 암모니아가 첨가된 메탄 화염에서 배출되는 NO_x 는 일반 공기의 조건보다 순산소 연소 조건의 경우가 더 크게 측정되었다.

한편, 다양한 산화제 조건에 대하여 NO_x 생성 특성을 분석하기 위해서, 동일한 화학반응 메커니즘을 적용하여 1-D 및 2-D의 수치해석을 수행하였다. $R_{\text{NH}_3} = 0.0$ 및 0.1 의 연료 조건에 대하여, O_2/N_2 의 산화제에서 2-D의 수치해석 결과가 실험적으로 측정된 NO_x 의 배출 특성을 비교적 잘 예측하였다. 반면에, O_2/CO_2 의 산화제인 경우에는 산소 비율의 변화에 따른 NO_x 의 배출 특성의 경향을 예측하지 못하였다. 이는 O_2/CO_2 의 산화제 조건에서 생성되는 Fuel- NO_x 에 대한 화학반응 메커니즘의 개선이 필요한 것으로 사료된다.

참고문헌

- (1) Mackie, J.C., Colket III, M.B. and Nelson, P.F., 1990, "Shock Tube Pyrolysis of Pyridine," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, No. 10, pp. 4099~4106.
- (2) Ahn, K.Y., Kim, H.S., Cho, E.S., Ahn, J.H. and Kim, Y.M., 1999, "An Experimental Study on Combustion Process and NO_x emission Characteristics of the Air-Staged Burner," *KSME International Journal*, Vol. 13, No. 6, pp. 477~486.
- (3) Puccio, M.A. and Miller, J.H., 2006, "The Chemical Structure of Pyridine-Doped Methane/Air, Non-Premixed Flames: Tracking the Fate of Fuel Nitrogen," *5th US Combustion Meeting*, The University of California at San Diego, 25-28 March.
- (4) Fenimore, C.P., 1972, "Formation of Nitric Oxide from Fuel Nitrogen in Ethylene Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 19, No. 2, pp. 289~296.
- (5) Takagi, T., Tatsumi, T. and Ogasawara, M., 1979, "Nitric Oxide Formation from Fuel Nitrogen in Staged Combustion: Roles of HCN and NH_i ," *Combustion and Flame*, Vol. 35, pp. 17~25.
- (6) Martins, C.A., Carvalho, Jr J.A., Veras, C.A.G., Ferreira, M.A. and Lacava, P.T., 2006, "Experimental Measurements of the NO_x and CO Concentrations Operating in Oscillatory and Non-Oscillatory Burning Conditions," *Fuel*, Vol. 85, No. 1, pp. 84~93.
- (7) ESI-CFD, 2012, "CFD-ACE+ V2011.0 User Manual," ESI-Group, www.esi-group.com
- (8) Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Lissianski, V.V. and Qin, Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- (9) Lutz, A.E., Kee, R.J., Grcar, J.F. and Rupley, F.M., 1997, "OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames," Report No. SAND 96-8243, Sandia National Laboratories.
- (10) Gardiner, W.C., Lissianski, V.V., Qin, Z., Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Moriarty, N.W., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Schmidt, C.C. and Serauskas, R.V., 1999, "The GRI-Mech™ Model for Natural Gas Combustion and NO Formation and Removal Chemistry," *5th Int. Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment*.
- (11) Turns, S.R., *An Introduction to Combustion: Concept and Applications, 2nd Ed.*, McGraw-Hill, 168~173.
- (12) Glassman, I. and Yetter, A.R., 2008, *Combustion, 4th Ed.*, Academic Press, pp. 417~441.
- (13) Wall, T., Liu, Y., Spero, C., Elliott, L., Khare, S., Rathnam, R., Zeenathal, F., Moghtaderi, B., Buhre, B., Sheng, C., Gupta, R., Yamada, T., Makino, K. and Yu, J., 2009, "An Overview on Oxyfuel Coal Combustion-State of the Art Research and Technology Development," *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 87, pp. 1003~1016.
- (14) Baukal, C.E. Jr., 1998, *Oxygen-Enhanced Combustion*, CRC Press LLC, Chapter 2.
- (15) Driscoll, J.F., Chen, R.H. and Yoon, Y.B., 1992, "Nitric Oxide Levels of Jet Diffusion Flames: Effects of Residence Time and Damkoler Number," *Combustion and Flame*, Vol. 88, pp. 37~49.