

암모니아/공기가 대향으로 분사되는 (메탄+암모니아)/공기 대향류 예혼합 화염에서 후류 상호 작용하의 화염 특성과 NO 배출 거동

이희도* · 유춘상* · 박정**†

*울산과학기술원, **국립부경대학교

Flame Characteristics and NO Emission Behaviors in (CH₄+NH₃)/air Counterflow Premixed Flames Having Downstream Interaction with Opposed NH₃/air Premixed Flames

Huido Lee*, Chun Sang Yoo* and Jeong Park**†

*Ulsan National University of Science and Technology,

**Pukyong National University

(Received 23 January 2024, Received in revised form 11 March 2024, Accepted 13 March 2024)

ABSTRACT

Flame characteristics and NO emission behaviors are studied for (80% CH₄+20% NH₃)/air premixed counterflow flames having downstream interactions with NH₃/air premixed flames, by varying strain rate and equivalence ratio. Extinction strain rates against equivalence ratio (ϕ_{sec}) in the secondary zone are numerically presented for the equivalence ratios (ϕ_{pri}) in the primary combustion zone $\phi_{\text{pri}} = 0.8$ and 1.2 as representative cases. The flame structures are analyzed, and the concept of local equilibrium temperature and loss ratio are introduced to clarify the mechanisms of flame extinction. NO emission indices are presented for a specified $\phi_{\text{pri}} = 1.2$ (a favorable mixture condition in ammonia-blended fuel) by varying ϕ_{sec} . NO related reaction paths are examined to explain the important paths in NO reduction. The results show that NO reduction is obtained via enhancing the paths of $\text{NH} \rightarrow \text{NNH}$ and $\text{NH} \rightarrow \text{N}_2$, though it should be confirmed by further future works because these cover only such case studies. The present study can mimic a two-stage swirl combustion with having a small separation distance between the primary and secondary combustion zones. Therefore, the present results can be utilized in a two-stage swirl combustion with having a small separation, where the primary and secondary premixed flames experience strong interactions.

Key Words : Downstream interaction, NO emission, Local equilibrium temperature, Loss ratio

1. 서 론

전 세계는 수소 경제화 사회로 전환을 서두르고 있으나, 수소 공급, 수송, 저장의 고비용과 가스 공급망에 실제 수소 투입 여부는 2050년까지 계획에도 불구하고 실제로는 쉽지 않은 선택이라는 점은 모두가 인식하는 바이다. 단기적으로 대부분의 국가들이 탄소세 부과 등을 고려하여 2030년까지 이산화탄소 감축을 20% 선으로 목표를 두고

연구 개발을 진행 중인 상황이다. 결국 탄소세 부과와 연료 공급, 수송, 저장 등을 고려할 때 저비용으로 목적을 이룰 수 있는 암모니아를 직접 연료로 사용하는 방법은 일본을 중심으로 기술 개발에 막대한 연구 개발을 비용을 투입하고 있고, GE 등은 순수 암모니아를 연료로 하는 가스터빈 연소기의 실용화 연구를 수행하고 있다[1, 2].

암모니아의 끓는점과 응축 압력은 거의 프로판과 유사하기 때문에 프로판 수송선을 사용할 수 있고, 암모니아 저장을 위해서는 프로판 저장관련 기존 설비를 사용할 수 있다는 측면에서 상당한 장점을 갖는다[3]. 연료로써 암모니아의 사용은 상당한 단점을 가지는데 층류화염전파속도가 메탄에 비해 1/5 수준이고, 높은 점화온도, 좁은 가연

†Corresponding Author, jeongpark@pknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한계, 그리고 화염으로부터 낮은 복사열전달율로 인해 보일러에 적용하기에는 문제가 있다.

최근 일본 토호쿠 대학을 중심으로 해서 전세계적으로 암모니아, 암모니아 혼소 연료, 암모니아 크래킹(cracking) 연료의 기초 연소 특성에 대한 방대한 양의 논문들이 쏟아지는 상황이다. 한편, 암모니아 혼소 연료와 암모니아 크래킹 연료에 대한 많은 기초 연구들이 수행되어 왔지만, 가장 큰 관심은 수천 ppm에 해당하는 질소 산화물 배출을 어떻게 100 ppm 이하 혹은 궁극적으로는 10 ppm 이하로 낮출 것인지 하는 것이 가장 큰 관심사일 것이다.

암모니아 메탄 혹은 수소가 첨가하는 경우 O/H 라디칼 증가로 인해 오히려 NO 배출은 급격히 증가할 수 있는데, 예를 들어 암모니아에 메탄을 2.5에서 5%로 첨가하는 경우 희박 조건에서는 55%(946에서 1471 ppm)의 NO 배출이 증가할 수 있음을 보여준 바도 있다[4]. 메탄/암모니아 가스터빈 연소기에서 반응대 안에는 암모니아 과농과 희박 혼합기가 동시에 존재할 수 있음을 보였고, 이것은 과농 영역에서 투과된 암모니아는 희박영역에서 NO를 배출함을 의미한다. 이를 토대로 이차공기를 분사하는 2단 연소 방식이 제안되었고, 미연 암모니아가 선택적 비촉매 저감(selective non-catalytic reduction, SNCR)을 통해 NO와 반응하도록 하려는 의도였다[5]. 이러한 연구에서 주연소 영역과 2차 연소 영역의 높이는 100 mm로 고정하여 연구를 수행하였으나, 주연소 영역과 2차연소 영역의 거리 또한 중요한 변수가 된다는 것을 간과하였다. 주연소 영역과 2차연소 영역과의 분리 거리의 효과에 대해서는 2차 공기 분사를 갖는 암모니아/메탄 선회 연소기에서 보고된 바 있다[6]. 분리 거리가 작은 경우는 대향류 화염에서 나타날 수 있는 화염 간의 상호 작용에 큰 경우에 해당하며, 분리 거리가 큰 경우는 두 화염이 서로 독립적으로 화염 및 NO 배출 특성을 나타낸다는 것을 보였다. 한편, 2차 연소 영역에 2차 공기를 투입하는 경우 이외에도 다양한 연료의 조합이 가능한데, 이러한 연소 특성과 NO 배출 특성에 대해서는 주연소 영역과 2차 연소 영역의 화염 간의 상호

작용이 큰 경우에 해당하는 대향류 화염에서 조차도 보고가 체계적으로 이루어진 바 없다.

본 연구에서는 2단 연소를 갖는 가스터빈 연소기의 상호 작용이 강한 경우에 해당하는(80% 메탄+20% 암모니아)/공기 예혼합 화염과 암모니아/공기 예혼합 화염의 강한 상호 작용하에서 화염 특성과 NO 및 N_2O 배출 거동에 대한 보고를 대향류 구조에서 보고하고자 한다. 기존 실험 데이터를 근거로 Okafor mechanism[7]이 선택되었다. 화염 안정화 선도가 제공되고, 후류 상호 작용하의 화염 특성을 분석하였고, 국소평형온도(Local equilibrium temperature)와 손실비 개념을 도입하여 화염 소화 메커니즘을 분석하였다. 화염 상호작용에 따른 NO 배출 특성을 분석하였다.

2. 화학반응 기구 및 수치 해석

수치해석은 주연소 영역에(80% CH_4 +20% NH_3)/공기 혼합기를 분사하고 반대방향에서 암모니아/공기 혼합기를 분사하는 대향류 예혼합 화염을 대상으로 하며 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 여기서 LPF, RPF, DF와 SP는 희박예혼합화염(lean premixed flame), 과농예혼합화염(rich premixed flame), 확산화염(diffusion flame), 그리고 정체면(stagnation plane)을 의미한다. Fig. 1(a)와 1(b)에서 양측에서 희박(과농) 혼합기가 대향으로 분사되면 두 개의 희박(과농) 예혼합화염이 두 개가 나타나게 된다. Fig. 1(c)와 같이 한측에 과농 예혼합기 반대 방향에서 희박 예혼합기가 대향으로 분사되면 RPF로 투과된 연료와 LPF로부터 투과된 산소가 만나 DF가 생성되면서 삼중 화염(triple flame)에 생성된다.

이러한 화염들에 대한 수치 해석은 OPPDIF 코드[8]를 사용하였고 지배 방정식에 상세한 것은 참고문헌[8]에 상세히 나와 있으므로 여기서는 생략한다. 이러한 지배 방정식은 CHEMKIN[9]과 TRANSPORT[10] 소프트웨어 라이브러리들을 사용하여 해를 구하게 된다.

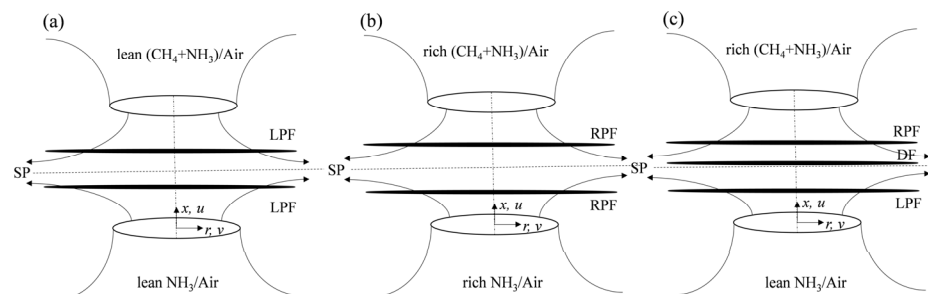


Fig. 1. Schematic of counterflow premixed flame.

상부 및 하부 노즐의 출구 속도는 같게 하였고, 노즐 간의 거리는 20 mm로 고정하였다. 분위기 압력과 온도는 0.1 MPa과 298 K으로 하였다. 노즐 출구에서는 플러그 유동 경계 조건을 사용하였다. 온도와 화학종들에 대해서는 Dirichlet 경계조건을 사용하였다. 격자 수는 적응 격자 기법(adaptive mesh technique)을 사용하여 400-700의 범위에서 변화시켰다. 전체 화염 신장율(global strain rate)은 $a_g = (V_U + V_L)/2L$ 로 정의하였다. 여기서 V 는 노즐 출구 속도이고 하첨자 U 와 L 은 상부와 하부 노즐을 나타낸다.

최근 암모니아와 암모니아/메탄에 적용하기 위한 화학 반응기구를 최적화하려는 연구[11-17]들이 있었다. 화염 전파속도, 점화지연, NO 배출 특성에 있어서 Okafor 반응 기구[16]가 가장 잘 맞는 것으로 알려져 있다. 또한 최근 본 연구 그룹에서(80% CH₄+20% NH₃)/공기 예혼합기에 대해 대향으로 N₂ 혹은 공기를 분사한 실험과 수치해석의 비교[7]로부터 Okafor의 결과가 화염 소화스트레인을 가장 잘 예측한다는 Okafor 화학 반응 기구를 채택하였다.

상부 및 하부 노즐의 출구 속도는 같게 하였고, 노즐 간의 거리(L)는 20 mm로 고정하였다. 분위기 압력과 온도는 0.1 MPa과 298 K으로 하였다. 노즐 출구에서는 플러그 유동 경계 조건을 사용하였다. 온도와 화학종들에 대해서는 Dirichlet 경계조건을 사용하였다. 그리드 수는 적응 메쉬 기법(adaptive mesh technique)을 사용하여 400-700의 범위에서 변화시켰다. 전체 화염 신장율(global strain rate)은 $a_g = (V_U + V_L)/L$ 로 정의하였다. 여기서 V 는 노즐 출구 속도이고 하첨자 U 와 L 은 상부와 하부 노즐을 나타낸다.

3. 결과 및 논의

3.1 화염 안정화 선도

Fig. 2는 NH₃/공기 예혼합기가 대향으로 분사되는(80% CH₄+20% NH₃)/공기 예혼합 대향류 화염의 화염 안정화 선도를 나타낸다. NH₃/공기 예혼합 화염들의 층류화염속도(laminar burning velocity)가 80% CH₄+20% NH₃/공기 예혼합 화염에 비해 훨씬 작기 때문에 편의를 위해 후자를 주연소영역, 전자를 2차연소영역이라 정의한다. 따라서 주연소 영역의 당량비를 ϕ_{pri} 로 2차 연소영역의 당량비를 ϕ_{sec} 로 정의하였다. Fig. 2는 $\phi_{pri} = 0.8$ 과 1.2인 경우 ϕ_{sec} 를 변화시키면서 얻어졌다. Fig. 3은 $\phi_{pri} = 0.8$ 과 1.2인 경우에 ϕ_{sec} 를 변화시키며 나타난 온도 분포를 나타낸다. Fig. 3(a) 보인 바와 같이 $\phi_{pri} = 0.8$ 인 경우 $\phi_{sec} < 1$ 에 대해서는 두 개의 희박 예혼합 화염이 생성되고, $\phi_{sec} \geq 1.2$ 에서는 (80% CH₄+20% NH₃)/공기 희박 예혼합, 확산 화염, 그리

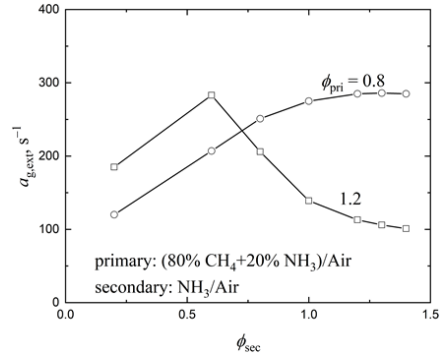


Fig. 2. Flame stability maps with a functional form of $a_{g,ext}$ and ϕ_{sec} for $\phi_{pri} = 0.8$ and 1.2 in (80% CH₄+20% NH₃)/air counterflow flames with secondary premixtures of NH₃/air.

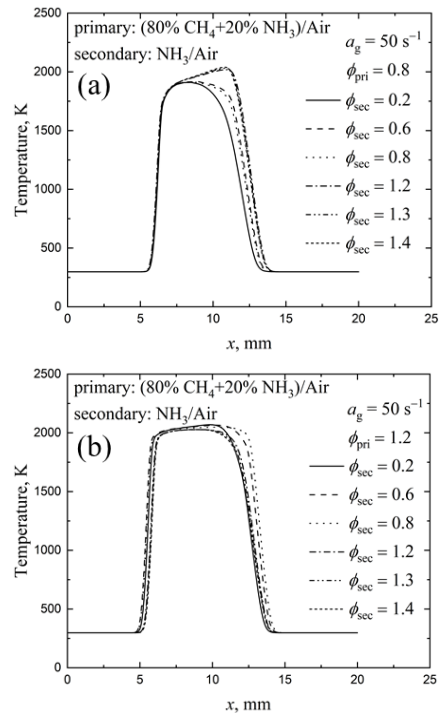


Fig. 3. Spatial distributions of temperature for $\phi_{pri} = 0.8$ and 1.2 in terms of several ϕ_{sec} .

고 NH₃/공기 과농예혼합 화염의 삼중 화염이 생성되는 구조를 갖는다. 그러나 Fig. 3(a)에 보인 바와 같이 확산 화염과 NH₃/공기 과농 예혼합 화염이 합체(merging)되어 마치 주연소 영역에서 과농 예혼합 화염과 합체된 화염인 부분 예혼합 화염(PPDF)과 상호 작용하는 구조를 갖게 된다. ϕ_{sec} 가 증가함에 따라 화염 소화스트레인율($a_{g,ext}$)은 증가하여 당량비 $\phi_{sec} \geq 1.2$ 에서는 거의 변하지 않는다. 즉, ϕ_{sec}

≥ 1.2 에서는 $\text{NH}_3/\text{공기}$ 예혼합 화염이 화염 안정화에 크게 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 또한 PPDF의 최대 화염 온도가 더 큰 것은 확산 화염이 당량 혼합비를 갖기 때문이다. 결과적으로 $\phi_{\text{pri}} = 0.8$ 인 경우 ϕ_{sec} 를 증가시키면 $\phi_{\text{pri}} \leq 0.6$ 까지는 소화스트레일율이 증가하나 이후로는 감소하게 된다.

Fig. 3(b)에 보인 바와 같이 $\phi_{\text{pri}} = 1.2$ 인 경우 $\phi_{\text{sec}} < 1$ 에 대해서는 $(80\% \text{CH}_4 + 20\% \text{NH}_3)/\text{공기}$ 과농 예혼합 화염, 확산 화염, $\text{NH}_3/\text{공기}$ 희박 예혼합 화염의 삼중 화염이 생성된다. 그러나 마찬가지로 확산 화염과 $\text{NH}_3/\text{공기}$ 희박 예혼합 화염이 합체(merging)되어 마치 주연소 영역에서 희박 예혼합 화염과 합체된 화염인 부분 예혼합 화염(PPDF)과 상호 작용하는 구조를 갖게 된다. 이러한 경우 마찬가지로 2차 연소 영역에 나타나는 PPDF의 온도가 약간 더 크다는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 DF가 당량 혼합비를 갖고 있기 때문이다. $\phi_{\text{sec}} \geq 1.2$ 에서는 두 개의 과농 예혼합 화염이 생성되고 주연소 영역에서 화염 온도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 상황에서 ϕ_{sec} 가 증가함에 따라 $a_{\text{g,ext}}$ 가 증가하고 나서 $\phi_{\text{sec}} \geq 0.6$ 에서 급격히 감소한다. $\phi_{\text{pri}} = 1.2$ 인 경우 $\phi_{\text{sec}} \leq 0.6$ 를 통해 구조적으로 주연소 영역으로부터 투과된 연료와 2차 연소 영역에서 투과된 산소에 의해 형성된 확산 화염이 화염 안정성에 상당한 기여를 한다는 것을 의미한다. 그러나 $0.6 < \phi_{\text{sec}} < 1$ 에서 ϕ_{sec} 가 증가하면서 확산 화염이 역할을 제대로 하기 힘든 상황이 되어 화염 소화 스트레

일율이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. $\phi_{\text{sec}} > 1$ 보다 커지면 주연소 영역과 2차 연소 영역 모두에서 과농 화염이 생성되므로 화염 강도가 매우 약한 $\text{NH}_3/\text{공기}$ 과농 예혼합 화염은 $(80\% \text{CH}_4 + 20\% \text{NH}_3)/\text{공기}$ 과농 예혼합에 기생하려는 특성을 갖게 되며 $\text{NH}_3/\text{공기}$ 과농 예혼합 화염의 ϕ_{sec} 가 증가할수록 이러한 현상은 두드러져 주연소 영역의 $a_{\text{g,ext}}$ 를 감소시키게 된다. 이러한 화염 소화에 대한 상세한 메카니즘은 뒤에 상세히 설명할 것이다.

3.2 화염 구조

Fig. 4는 $\phi_{\text{pri}} = 1.2$ and $\phi_{\text{sec}} = 0.2$ 인 경우 $a_{\text{g}} = 50 \text{ s}^{-1}$ (a)와 $a_{\text{g,ext}}$ (b) 그리고 $\phi_{\text{pri}} = 1.2$ and $\phi_{\text{sec}} = 1.2$ 인 경우 $a_{\text{g}} = 50 \text{ s}^{-1}$ (c)와 $a_{\text{g,ext}}$ (d)에서 화염 구조를 나타낸다. RPF, LPF, DF, PPDF, SP는 과농예혼합화염, 희박예혼합화염, 확산화염, DF와 RPF 혹은 DF와 LPF가 합체된 부분예혼합 확산 화염(partially premixed diffusion flame), 그리고 정체면을 의미한다. LET는 국소평형온도(local equilibrium temperature)를 나타내고 상세한 것은 뒤에서 논의하기로 한다.

$\phi_{\text{pri}} = 1.2$, $\phi_{\text{sec}} = 0.2$, $a_{\text{g}} = 50 \text{ s}^{-1}$ 인 경우 (a) RPF, DF, LPF의 삼중 화염이 나타나며, 암모니아/공기의 당량비가 0.2로 매우 낮아 스스로는 생존하기 힘들어 DF에 근접해서 기생하는 것을 볼 수 있다. RPF는 메탄과 암모니아를 소모하여 생성되면서 근처에 H_2 와 CO 가 생성되어 확산 화염을 향해 투과되어 DF에서 급격히 소모된다. 이때 DF는 당량 혼합비에서 생성되므로 화염 온도가 RPF보다 높은 것

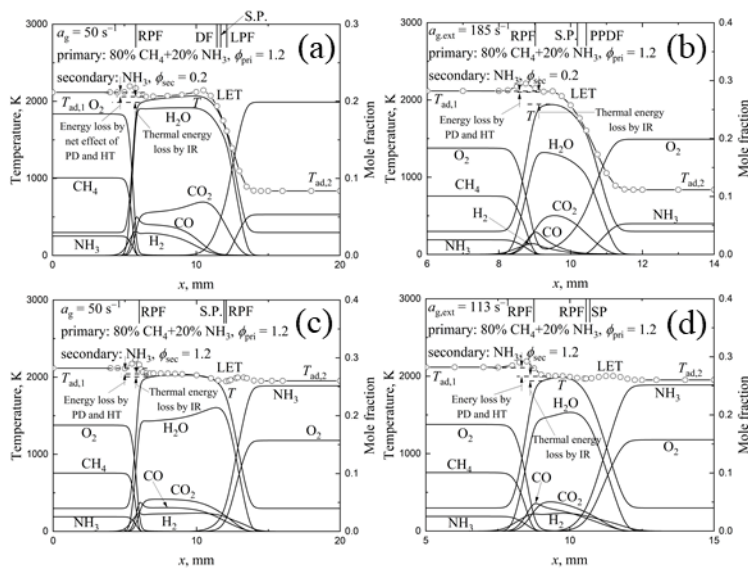


Fig. 4. Flame structures for (a) $a_{\text{g}} = 50 \text{ s}^{-1}$ and (b) $a_{\text{g,ext}}$ at $\phi_{\text{pri}} = 1.2$ and $\phi_{\text{sec}} = 0.2$ and (c) $a_{\text{g}} = 50 \text{ s}^{-1}$ and (d) $a_{\text{g,ext}}$ at $\phi_{\text{pri}} = 1.2$ and $\phi_{\text{sec}} = 1.2$.

을 볼 수 있다. H₂O 물분율은 2차연소영역에서 암모니아 반응으로부터 생성되는 것을 감안하더라도 RPF 근처에서 정점이 나타난다. CO₂는 주연소영역에서 더 크게 나타날 것으로 것이나 DF에서 당량 혼합비로 연소하므로 DF 측에서 더 크게 나타난다. a_g 를 $a_{g,ext}$ 까지 증가하면 DF와 LPF가 합체되어 PPDF가 된다. H₂O 물분율의 정점은 여전히 RPF 근처에서 나타나지만 CO₂는 RPF와 PPDF 사이에 나타나게 된다. 이것은 스트레인을 증가에 의한 반응대 길이의 감소에 따른 두 화염 간의 후류 상호 작용과 상류에서 생성된 CO₂의 대류에 의한 축적 효과에 기인한다[7].

$\phi_{pri} = 1.2$, $\phi_{sec} = 1.2$, $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ 인 경우 NH₃/공기 화염의 강도가 훨씬 작기 때문에 구조적으로 주연소영역의 화염은 2차연소영역의 화염으로 열을 빼앗기는 구조를 갖게 된다. H₂O 물분율의 정점은 2차연소영역에서 암모니아/공기 연소로 H₂O가 생성되는 것에 추가적으로 주연소영역에서 생성된 H₂O가 대류에 의해 후류에서 축적되는 효과로 호히려 2차연소영역에서 나타난다. CO₂ 물분율은 RPF 근처에서 정점을 나타내고 후류로 대류하면서 서서히 CO 반응을 통해 나타나므로 두 개의 RPF 사이에 넓게 분포하게 된다. 스트레인을 $a_{g,ext}$ 로 증가시키면 반응대의 두께가 감소하는 것을 제외하고는 비슷한 화염 구조를 갖는다. 그러나, 흥미롭게도 온도 분포를 보면 $a_{g,ext}$ 로 증가시킨 오히려 화염 강도가 더 약해야 하는 2차 연소 영역에서 화염 온도가 더 큰 것을 알 수 있다. 이것은 스트레인을 증가에 따른 대류 효과로 가연 중간 생성물이 2차 연소 영역에 다량으로 유입되어 암모니아/공기 혼합물과 다시 혼합되어 나타난 현상으로 이해되고, 결과적으로 화염 간의 후류 상호 작용과 더불어 혼합기들의 대류에 의한 축적 효과 등으로 복잡한 구조를 갖게 되며 화염들 사이에서 가연 상태의 중간 생성물들의 국소 혼합 정보가 매우 중요해짐을 알 수 있다.

3.3 국소 평형 온도 및 화염 소화 기구

전절에서 화염 구조는 화염 간의 후류 상호 작용과 대류 효과로 가연 중간 생성물이 축적되는 효과에 의해 상당한 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 온도 분포가 왜 Fig. 4와 같이 나타나는 것을 이해하기 위해서는 국소 당량비 혹은 국소 평형 온도의 개념을 도입하여 가연 상태의 화학종이 갖는 화학적 및 현열(sensible) 엔탈피를 통해 정량화할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 국소 당량비 개념의 경우 단순히 각 원자들로 표시하는 방법과 유용한 산소 원자의 수를 고려하는 방식으로는 현재와 같이 후류 상호 작용을 하는 경우 적절히 묘사되지 않음을 보인 바 있다 [7]. 따라서 국소 평형 온도(local equilibrium temperature,

LET, T_l) 개념[7, 18]을 도입하여 화염 상태를 묘사하고자 한다.

화염들 간에 상호 작용을 하는 화염에 대해 현재의 경우 2차 연소 영역 측에 NH₃/공기 측 화염의 강도가 상대적으로 매우 적기 때문에 산중 화염의 경우 주연소영역의 화염과 DF 사이의 국소열평형온도만을 고려해도 무리는 없다. 따라서 주연소영역의 화염 측에 검사 체적을 두고 2차 연소 영역 측 화염 혹은 DF를 단지 heat source 혹은 sink로 단순화하여 적분 해석을 수행할 수 있다. 이때 화염들의 면적은 같다고 가정하고, 화염 사이의 온도 분포는 선형적으로 변한다고 단순화하면 다음과 같이 가연 가스 온도를 나타낼 수 있다[7, 18]:

$$\begin{aligned} (T_{b1} - T_{\infty}) / (T_{ad1} - T_{\infty}) &\approx 1 + (1/L_D - 1)Ka \\ -\alpha(T_{b1} - T_{b2}) / (T_{ad1} - T_{\infty})(lS_L) \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 T_{b1} , T_{∞} 는 단열화염온도와 주위 분위기 온도, L_D , Ka 는 루이스수(α/D)와 칼로비치수($\chi\alpha/S_L^2$)이고, χ , S_L 는 화염스트레치와 층류연소속도를 나타낸다. 식 (1)에서 두 번째항은 선호확산 효과(preferential diffusion)를 나타낸다. 참고를 위해(80% CH₄+20% NH₃)/공기의 루이스수는 희박 조건에서 $0.987 \leq L_D \leq 0.998$ 그리고 과농조건에서는 $1.106 \leq L_D \leq 1.108$ 이다. 따라서 희박 조건에서 선호확산효과는 상대적으로 무시할 수 있으나 과농조건에서는 어느 정도 효과를 가질 것으로 판단된다. 식 (1)에서 세 번째항은 주연소영역의 화염에 대한 열손실 혹은 열이득을 나타낸다. 한편 현재 사용한 적분 해석법은 화학반응시간이 0에 해당한다는 것을 주목해야 한다. 따라서 스트레인이 증가하여 화염대에서 화학반응이 완성되지 않는(incomplete reaction, IR) 효과는 LET에 반영되지 않는다. 따라서 그러한 효과는 LET와 실제 화염 온도 사이의 차이로 나타나게 된다.

이러한 개념을 기반으로 다시 Fig. 4(a), (b)를 방문하도록 하자. 여기서 PD, IR, HT는 선호확산(preferential diffusion) 효과, 비완성 반응(incomplete reaction) 효과, 2차 연소 영역으로 열이득 혹은 열손실을 나타낸다. Fig. 4(a)에서 RPF 근처에서 LET 감소는 선화확산과 2차 연소 영역으로부터 열전달에 의한 순효과(net effect)에 기인한다. 한편, 현재의 경우는 RPF로부터 2차 연소 영역까지 온도가 변하고 있기 때문에 IR 효과를 정량화하기 위해서는 화염 온도가 최대가 되는 기준 위치를 잡아야 하는데 과농 화염 근처에서 H₂O가 peak인 경우 혹은 그 미분값이 최소인 경우를 최대 화염 온도의 위치라고 가정하였다. 따라서 그

위치에서 LET와 화염 온도 사이의 차이는 IR 효과에 기인한다. 스트레인율이 작은 Fig. 4(a)의 경우에는 유동 체제 시간이 크기 때문에 그 차이가 작은 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)에서는 RPF 근처에서 PD와 HT에 의한 효과에 의해 나타나는 LET가 단열화염온도와 비교해서 크지 않은 것을 볼 수 있고, 반면에 Fig. 4(b)에서는 스트레인율 증가에 의해 IR 효과가 매우 큰 것을 볼 수 있다.

이러한 에너지 이득과 손실을 정량화하기 위해 손실비(loss ratio, LR)[7, 18]를 다음과 같이 정의할 수 있다:

$$LR = \frac{T_{ad1} - T_l(x = x_{Tmax})}{T_{ad1} - T_{\infty}} + \frac{T_l(x = x_{Tmax}) - T(x = x_{Tmax})}{T_{ad1} - T_{\infty}} \quad (2)$$

첫번째 항은 선평확산 효과와 열손실 혹은 이득에 의해 얻어지는 에너지 이득 혹은 손실을 나타내고, 두 번째항은 스트레인율 증가에 따른 화학반응이 완성되지 않는 효과로 나타나는 열에너지 손실을 나타낸다. 한편 현재의 연구는 NO 배출 저감을 또 하나의 목적으로 하고 있다. 따라서 주연소 영역의 당량비가 과농인 경우가 NO 배출에 유리하므로 현재의 연구에서는 $\phi_{pri} = 1.2$ 인 경우에 초점을 맞추고자 한다.

Fig. 5는 대표적인 경우로 $\phi_{pri} = 1.2$ 인 경우에 몇가지 ϕ_{sec} = 0.2와 1.2인 경우에 대해 스트레인율에 따른 손실율을 나타냈다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 $\phi_{sec} = 0.2$ 인 경우는 스트레인율 증가에 의해 손실율은 증가한다. 이때 선평확산 효과와 확산화염으로부터 과농 화염으로 열전달의 순효과는 스트레인율의 증가에 의해 단조 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 삼중화염에서 화염 소화는 주로 스트레인율 증가에 따른 비완성 반응 효과, IR,에 의해 화염 소화가 나타

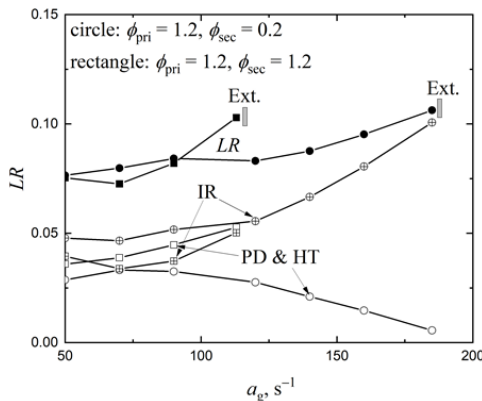


Fig. 5. Loss ratio against strain rate.

나는 것을 알 수 있다. $\phi_{sec} = 1.2$ 인 경우는 주연소영역에서 (80% CH_4 +20% NH_3)/공기 과농 화염과 2차 연소영역의 NH_3 /공기 과농 화염 간의 화염 상호하는 경우에 해당한다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 2차 연소 영역에서 화염 온도가 주연소영역에 비해 화염온도가 높은 것을 볼 수 있는데, 이것은 주연소영역에서 미연 연료와 2차 연소영역에서 암모니아/공기 혼합물이 혼합하여 국소 당량비가 오히려 1 근처로 접근하면서 나타나는 현상에 기인한다. 따라서 주연소 영역에서 과농으로 인해 식 (1)에 나타난 바와 같이 선평확산에 의해 온도 감소와 2차 연소 영역으로부터 주연소 영역으로 열전달에 의한 순효과는 스트레인율 증가에 따라 선평확산 효과가 훨씬 우세하게 작용하여 PD와 HT에 의한 손실율이 증가하는 것을 의미한다. 또한 IR은 스트레인율이 증가하면서 증가하게 된다. 한편, IR의 효과보다는 PD와 HT에 의한 손실율이 더 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 결과적으로 스트레인율 증가에 의한 PD 효과가 우세하게 작용하고 더불어 IR 효과 또한 증가하여 화염이 소화한다는 것을 알 수 있다.

3.4 NO 배출 특성

Fig. 6은 $\phi_{pri} = 1.2$ 에서 몇가지 ϕ_{sec} 에 대해 스트레인율에 따른 NO 배출 지수를 나타낸다. 여기서 배출지수는 다음과 같이 정의된다[19]:

$$EI_{NO} = \frac{\int_0^L \omega_{NO} W_{NO} dx}{\left(\int_0^L \omega_{CHA} W_{CHA} dx + \int_0^L \omega_{NH3} W_{NH3} dx \right)} \quad (3)$$

여기서 ω_i 와 W_i 는 화학종 i 의 반응율과 분자량을 나타낸다.

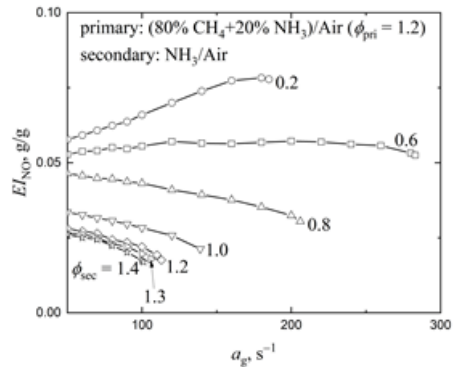


Fig. 6. NO emission index against strain rate for a specified $\phi_{pri} = 1.2$ at various ϕ_{sec} .

어떤 특정 스트레인을에 대해서 ϕ_{sec} 가 증가함에 따라 EI_{NO} 는 감소한다. $\phi_{sec} = 0.2$ 인 경우는 스트레인을 증가에 따라 EI_{NO} 는 증가하다가 소화 근처에서 약간 감소 하다가 화염소화된다. $\phi_{sec} = 0.6$ 인 경우는 스트레인을 증가에 따라 EI_{NO} 는 거의 일정한 값을 유지하다가 화염 소화 근처에서 감소한다. $\phi_{sec} \geq 0.8$ 인 경우 스트레인을 증가에 따라 EI_{NO} 는 단조 감소하다가 화염 소화가 발생한다. 특히 $\phi_{sec} \geq 1.2$ 인 경우 화염 안정성에는 문제가 있을 수 있기는 하지만 EI_{NO} 는 상당히 낮은 수준을 유지하는 것을 알 수 있다. 결과적으로 $\phi_{sec} = 0.2$ 와 1.2인 경우를 대표적인 경우로 선택하여 NO 반응 경로를 살펴볼 필요가 있다.

Fig. 7은 $\phi_{pri} = 1.2$ 과 $\phi_{sec} = 0.2$ 에서 (a) $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ and (b) $a_{g,ext} = 185 \text{ s}^{-1}$ 인 경우에 NO 관련반응 경로를 나타낸다. 화살표 두께는 각 반응의 반응율을 나타낸다. 여기서는 따로 표현하지 않았지만(메탄+암모니아) 혼소 연료에서는 $N+O_2=NO+O$ 와 $N+OH=NO+H$ 에 의해 생성된 열적 NO는 $N+NO=N_2+O$ 에 의한 재연소에 의해서 서로 상쇄되어 무시할 정도로 작다[7]. 따라서 생성되는 NO는 연료 자체로부터 생성되게 된다. Fig. 7(a)에 보여진 바와 같이 연료 NO는 NH_2 (or NH) \rightarrow $HNO \rightarrow$ NO and $NH \rightarrow$ NO 에 의해 주로 생성되고, NH_2 와 NH 는 또한 $NH_2 \rightarrow N_2$, $NH_2 \rightarrow NNH \rightarrow N_2$, $NH \rightarrow N_2$, $NH \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$, and $NH \rightarrow NNH \rightarrow N_2$ 경로를 통해 N_2 로 환원된다. a_g 를 $a_{g,ext} = 185 \text{ s}^{-1}$ 로 증가시키면 $NH_2 \rightarrow HNO \rightarrow NO$ 가 강화되고 $NH_2 \rightarrow NH$ 는

약화되지만 NH 관련 반응들에는 큰 변화는 없다. 결국 $NH_2 \rightarrow HNO \rightarrow NO$ 강화되면서 Fig. 6에 나타난 바와 같이 $\phi_{pri} = 1.2$ and $\phi_{sec} = 0.2$ 에서는 스트레인을을 증가하면 NO가 증가한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 $\phi_{pri} = 1.2$ and $\phi_{sec} = 1.2$ 에서 (a) $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ 그리고 (b) $a_{g,ext} = 113 \text{ s}^{-1}$ 인 경우에 NO 관련 반응 경로를 나타낸다. 먼저 Fig. 7(a)와 Fig. 8(a)에서 나타내듯이 $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ 인 경우 $\phi_{sec} = 0.2$ 에서 1.2로 증가시키면 $HNO \rightarrow NO$ 경로와 $NH \rightarrow NNH$, $NH \rightarrow N_2$ 가 강화되지만 순효과는 NH를 통하여 N_2 로 환원되는 효과에 의해 NO가 감소하게 된다. $\phi_{pri} = 1.2$ 과 $\phi_{sec} = 0.2$ 에서 $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ 그리고 (b) $a_{g,ext} = 113 \text{ s}^{-1}$ 로 스트레인을을 증가시키면 $NH_2 \rightarrow HNO \rightarrow NO$ 경로는 약화되고, $NH_2 \rightarrow NH$ 가 강화되면서 $NH \rightarrow NNH$, $NH \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ 경로가 강화되면서 NO가 감소하게 됨을 알 수 있다.

한편 본 연구는 실제 2단 연소의 스웰 연소기에서 주연소 영역과 2차 연소 영역 간의 거리가 가까워서 상호 작용이 큰 경우에 대한 화염 특성과 유사하게 나타나게 되므로 [6, 7], 현재의 연구 결과는 주연소 영역과 2차 연소 영역 간의 거리가 가까운 경우에 대한 유용한 정보를 제공할 수 있다. 연소 영역과 2차 연소 영역 간의 거리가 비교적 거리가 커서 화염 간의 상호 작용이 작은 경우에 대해서는 2 혹은 3차원 수치 해석이 요구되며 향후 연구가 수행되어야 한다.

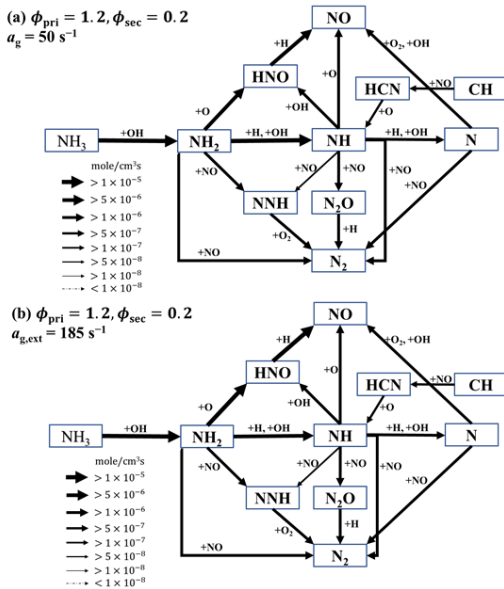


Fig. 7. NO-related reaction pathways for (a) $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ and (b) $a_{g,ext} = 185 \text{ s}^{-1}$ at $\phi_{pri} = 1.2$ and $\phi_{sec} = 0.2$.

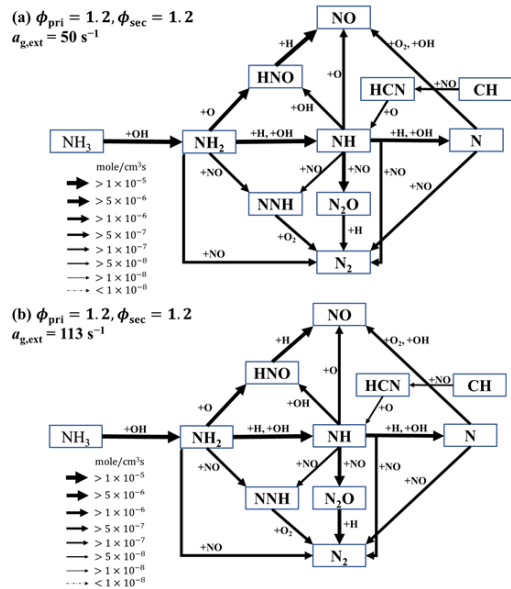


Fig. 8. NO-related reaction pathways for (a) $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ and (b) $a_{g,ext} = 113 \text{ s}^{-1}$ at $\phi_{pri} = 1.2$ and $\phi_{sec} = 1.2$.

4. 결론

주연소 영역인(80% CH₄+20% NH₃)/공기 예혼합 화염과 2차 연소 영역인 NH₃/공기 예혼합 화염의 사이의 후류 상호 작용하는 대향류 화염에서 당량비와 스트레인을을 변화시키면서 화염 특성과 NO 배출 거동에 관한 연구를 수행하였고, 다음과 같은 결론이 얻어진다.

- 1) 주 연소 영역 당량비가 0.8인 경우 2차 연소 영역 당량비를 증가시키면 화염 소화 스트레인은을 증가하다가 거의 일정해진다. 주 연소 영역 당량비가 1.2인 경우 2차 연소 영역 당량비를 증가시키면 화염 소화 스트레인은을 증가하다가 2차 연소 영역 당량비가 0.6에서 최대를 보인 후 다시 감소한다. 일반적으로 암모니아 혼소 연소에서는 주연소 영역은 과농 혼합기를 사용하므로 주연소 영역 당량비를 1.2인 경우에 대해 국소 평형 온도와 손실율의 개념을 도입하여 화염소화 기구를 분석하였다. 2차 연소 영역이 희박한 경우(예를 들어 0.2) 스트레인을을 증가시키면 유동 체제 시간의 감소에 따른 화학 반응이 제대로 이루어지지 않는 비완성 반응 효과에 의해 화염소화가 나타난다. 2차 연소 영역이 과농인 경우(예를 들어 1.2) 스트레인을을 증가시키면 선호 확산 효과에 의한 손실율과 비완성 반응 효과에 손실율이 대등한 크기를 가지고 증가하여 결국 화염소화에 이르게 됨을 알 수 있다.
- 2) 주연소 영역 당량비를 1.2로 고정하고, 2차 연소 영역 당량비 변화시키면, 당량비 0.2인 경우 스트레인을 증가에 따라 NO 배출 지수는 증가하고, 당량비 0.6인 경우는 NO 배출 지수는 경미하게 증가하다가 거의 일정한 후 화염 소화 근처에서 약간 감소한다. 당량비가 0.8 이상에서는 스트레인을 증가에 따라 단조 감소한다.
- 3) 주연소 영역 당량비를 1.2로 고정하고 2차 연소 영역의 당량비가 0.2인 경우 스트레인을을 증가시키면 NH₂ → HNO → NO 경로가 강화되면서 NO 배출 지수는 증가하게 된다. 주연소 영역 당량비를 1.2 그리고 스트레인을을 $a_g = 50 \text{ s}^{-1}$ 로 고정하고 2차연소영역 당량비를 희박 조건에서 과농 조건으로 증가시키면(예를들어 0.2에서 1.2) NH → NNH와 NH → N₂ 경로가 강화되면서 NO 배출 지수를 감소시킨다. 주연소 영역 당량비를 1.2로 고정하고 스트레인을을 증가시키면 NH₂ → HNO → NO 경로는 약화되고 NH → NNH, NH → N₂O → N₂ 경로가 강화되면서 NO 배출 지수가 감소하게 된다.

후 기

본 연구는 부경대학교 자율창의학술연구비(2022-2024)로 지원을 받아 수행되었고 이에 감사드립니다.

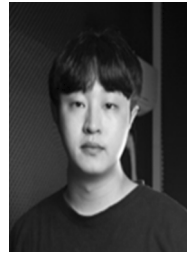
References

- [1] H.K. Lee, Y.M. Woo, M.J. Lee, The Needs for R&D of Ammonia Combustion Technology for Carbon Neutrality - Part I Background and Economic Feasibility of Expanding the Supply of Fuel Ammonia, J. Korean Soc. Combust., 26(1) (2021) 59-83.
- [2] H.K. Lee, Y.M. Woo, M.J. Lee, The Needs for R&D of Ammonia Combustion Technology for Carbon Neutrality - Part II R&D Trends and Technical Feasibility Analysis, J. Korean Soc. Combust., 26(1) (2021) 84-106.
- [3] H. Kobayashi, A. Hayakawa, K.D. Kunkuma, A. Somarathne, E.C. Okafor, Science and technology of ammonia combustion, Proc. Combust. Inst., 37 (2019) 109-133.
- [4] E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Measurement and modelling of the laminar burning velocity of methane-ammonia-air flames at high pressures using a reduced reaction mechanism, Combust. Flame., 219 (2018) 162-175.
- [5] K.D.K.A. Somarathne, S.H.A. Hayakawa, H. Kobayashi, Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air premixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure, Int. J. Hydro. Energy., 42 (2017) 27388-27399.
- [6] J.H. Kim, H.D. Lee, J.M. Lee, J. Park, S.H. Chung, C.S. Yoo, Effects of the secondary air on the combustion characteristics of turbulent premixed CH₄/NH₃/air flames in a two-stage swirl combustor, submitted to Proc. Combust. Inst., (2023).
- [7] H.D. Lee, J.M. Lee, J. Park, S.H. Chung, C.S. Yoo, Flame characteristics and NO emission behaviors for (methane+ammonia) /air premixed counterflow flames with opposed N₂ and air streams, submitted to Fuel, 2024.
- [8] 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.
- [9] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Chemkin II: a

- fortran chemical kinetics package for analysis of gas phase chemical kinetics, Sandia National Laboratories Report, SAND 89-8009B, 1989.
- [10] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller, A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multi-component transport, Sandia National Laboratories Report, SAND86-8246, 1996.
- [11] O. Mathieu, E.L. Petersen, Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NOx chemistry, *Combust. Flame.*, 162(3) (2015) 554-570.
- [12] A.A. Konnov, J. De Ruyck, A possible new route for NO formation via N_2H_3 , *Combust. Sci. Technol.*, 168 (2001) 1-46.
- [13] C. Duynslaegher, F. Contino, J. Vandooren, H. Jeanmart, Modeling of ammonia combustion at low pressure, *Combust. Flame.*, 159(9) 2799-2805.
- [14] P. Dagaut, P. Glarborg, M. U. Alzueta, The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry, 34(1) (2008) 1-46.
- [15] J. Klippenstein, L.B. Harding, P. Glarborg, J.A. Miller, The role of NNH in NO formation and control, *Combust. Flame.*, 159 (2011) 774-789.
- [16] E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH_4-NH_3 -air premixed flames, *Combust. Flame.*, 187 (2018) 185-198.
- [17] Z. Tian, L. Zhang, Y. Li, T. Yuan, F. Qi, An experimental and kinetic modeling study of a premixed nitromethane flame at low pressure, *Proc. Combust. Inst.*, 32 (2009) 311-318.
- [18] G.T. Kim, J. Park, S.H. Chung, C.S. Yoo, Effects of water vapor addition on downstream interaction in $CO-O_2$ flames, *Fuel*, 342 (2023) 127888.
- [19] T. Takeno, M. Nishioka, Species conservation and emission indices for flame described by similarity solution, *Combust. Flame.*, 92 (1993) 465-448.

저자정보

이희도



이희도는 UNIST 기계공학과 박사과정이며, 관심분야는 냉염, 비열적 플라즈마 인가 화염, 암모니아 혼소 화염과 전선화염이다.

유춘상



유춘상은 UNIST 기계공학과 교수이며, 층류 및 난류 화염, 층류 부상화염, 냉염, 비열적 플라즈마 인가 화염, 암모니아 혼소 화염과 전선화염이다

박 정



박 정은 부경대학교 기계공학부 교수이며, 관심분야는 층류 화염, 층류 부상화염, 냉염, 비열적 플라즈마 인가 화염, 암모니아 혼소 화염과 전선화염이다