

질소산화물의 생성과 제어반응에 관한 충격관 실험 및 모델 연구; 암모니아 연소

신권수* · 조혜연** · 심승보** · 지성배**

Shock Tube and Modeling Study of the Formation and the Reduction of Nitrogen Oxides; Ammonia Oxidation

Kuan Soo Shin*, Hye Yun Cho**, Seung Bo Shim**
and Sung Bae Jee**

Key Words: Shock Wave(충격파), Ignition Delay Time(점화 지연 시간), Kinetics(반응속도론), Ammonia Oxidation(암모니아 산화반응)

Abstract

Ignition of $\text{NH}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ mixtures have been studied behind reflected shock waves over the temperature range of 1600-2300 K and the pressures in the range of 1.1-1.6 atm. The pressure profile and the radiation emitted behind the shock waves have been monitored to give empirical correlations between ignition delay times and the mixture concentrations with the experimental conditions. On the basis of this data, several kinetic mechanisms proposed for ammonia oxidation at high temperatures have been tested. The ignition delay times obtained from the mechanism proposed by Miller and Smook were in good agreement with our experimental results.

1. 서론

암모니아 기체의 산화 반응에 관한 속도론적 연구는 최근 다음과 같은 이유들로 활발히 연구되고 있다; (1) 암모니아

기체는 가장 간단한 질소 화합물 중에 하나로 그 연소 메커니즘에 관한 연구는 일반적으로 연료에 포함된 질소 화합물들로부터 생성되는 질소 산화물 (fuel NOx)의 생성 메커니즘을 밝히는데 중요하다. (2) 그리고 일반적인 탄화수소 연료들을 공기를 이용하여 산화시킬 때 항

* 숭실대학교 화학과

** 숭실대학교 대학원

상 동반되는 유해한 질소 산화물을 제어하기 위한 공정 중에서 암모니아 기체를 첨가하여 질소 산화물을 제어하는 공정 (thermal DeNOx)¹을 자세히 고찰하고, 그 과정에서의 몇 가지 제한적 요인들을 이해하기 위해서도 중요한 역할을 한다. (3) 또한 대류권 및 성층권에서 광화학 스모그나 오존 파괴물질로 작용하는 질소 산화물의 생성 과정 중에서 암모니아 기체의 광화학 반응에 의한 생성 과정을 밝히기 위하여도 암모니아 기체의 산화 반응 메커니즘을 자세히 고찰할 필요가 있다.

본 연구에서는 고온에서의 암모니아 기체의 연소 과정을 연구하기 위해 충격관을 이용 암모니아-산소-아르곤 혼합 기체에서의 점화 지연 시간 (ignition delay time)을 측정하고자 하였으며, 그 점화 지연 시간에 대한 혼합 기체의 조성 및 온도 등의 실험 조건의 영향 등을 고찰하고자 하였다. 그리고 현재까지 암모니아 기체의 산화 과정에 관한 자세한 반응 메커니즘이 여러 가지 제안되어 있으나, 각 반응 메커니즘을 구성하고 있는 단일 단계 반응 (elementary reactions)들이 서로 상당히 다르며, 중요한 단일 단계 반응들의 반응 경로나 속도상수들도 아직 자세히 밝혀져 있지 못하다. 따라서 컴퓨터를 이용한 모의 실험을 수행하여 현재까지 제안된 다양한 반응 메커니즘과 본 실험 결과와 비교하고자 하였다.

2. 실험

실험은 스테인레스 스틸로 만들어진 충격관을 이용 반사 충격파 조건하에서 수행하였다. 압력변환기를 이용한 점화 지연 시간 측정에 관한 자세한 실험과

정 및 기구 설명은 다른 논문^{2,3}에 자세히 기술되어져 있으며, 본 연구를 위해 보완된 내용을 중심으로 간단히 설명하고자 한다. 실험에 사용된 충격관의 시료 기체가 채워지는 낮은 압력부분은 내경이 6.02 cm 이고 길이가 514 cm이며, 추진 기체가 채워지는 높은 압력부분은 내경이 9.73 cm이고 길이가 112 cm이었다. 충격파의 속도 측정은 5개의 압력변환기 (PCB 113A21) 및 새로 설치된 timer/counter (FLUKE, PM6666)를 이용, 보다 정밀하게 측정할 수 있었으며 이로부터 입사 충격파의 속도를 구할 수 있었다. 암모니아 기체의 점화 지연 시간은 충격관의 끝판으로부터 5 cm 떨어진 곳에 설치된 압력변환기를 이용 반사 충격파 이후 급격한 압력 변화 시까지의 시간을 측정하여 고찰할 수 있었으며, 동시에 역시 충격관의 끝에서 5 cm 떨어진 곳에 설치된 sapphire window를 통한 적외선 및 가시광선 영역에서의 광 방출 스펙트럼의 급격한 변화로부터 측정할 수 있었다. 광 방출 스펙트럼은 압력변환기와 정확히 일치하는 지점의 sapphire window에서 slit을 이용 1 mm 정도에서 방출되는 광전자를 광전자 증배관 (ARC DA-781)을 사용 전기적 신호를 측정한 후 신호증폭기(SRSSR445)로 25배 증폭시켜 디지털 오실로스코프로 관측하였다.

시료 기체로는 NH₃ (99.99%), O₂ (99.9999%), Ar (99.9993%)을 사용하였으며, 추진 기체로는 He (99.9995%)을 사용하였다. 혼합 기체는 MKS 압력게이지 (122A-01000AB)를 이용하여 만들었으며 24 시간 동안 기다린 후 완전히 섞여진 기체를 이용하여 실험을 수행하였다. Table 1에서는 실험에 사용된 혼합 기체의 각각의 농도를 나타내었다. 실험 조

Table 1. Composition of test gas mixtures.

	% NH_3	% O_2	% Ar
Mixture 1	5.0	5.0	90.0
Mixture 2	2.5	5.0	92.5
Mixture 3	2.5	2.5	95.0
Mixture 4	5.0	2.5	92.5
Mixture 5	5.0	10.0	85.0

건으로 반사 충격과 이후의 온도 (T_5)는 1600-2300 K이었으며, 반사 충격과 이후의 기체 압력 (P_5)은 1.1-1.6 atm이었다.

일반적으로 반사 충격과 이후 기체의 열역학적 상태는 이상적 충격과 이론⁴을 사용하여 초기 시료기체의 온도와 압력 그리고 입사 충격과 속도로부터 구할 수 있다. 하지만 충격과 이후의 고온 기체의 열역학적 상태는 경계면 효과 등에 의한 유체역학적인 변수들에 의해 영향을 받을 수 있음이 알려져 있다⁵. 본 실험에서는 Michael과 Sutherland⁶가 사용한 방법과 같이 압력변환기 (PCB 113A21)를 사용 반사 충격과 이후의 압력을 정확히 측정하여 경계면 성장에 의한 비이상성을 보정하였다². 본 실험 조건에서 얻은 반사 충격과 이후의 온도는 이상적 충격과 이론으로부터 구한 값과 $\pm 5\%$ 이 내로 잘 일치하였다.

3. 실험 결과 및 토론

Fig. 1에서는 실험에서 측정된 전형적인 압력 변화와 광방출 신호의 변화를 나타낸 것으로 처음 입사 충격과 직후의

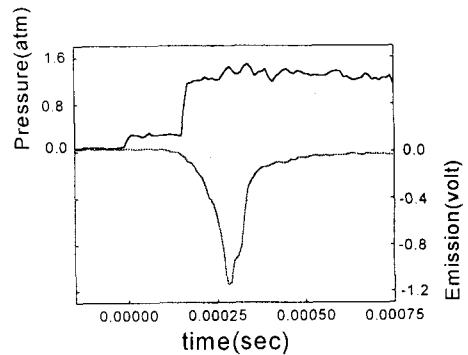


Fig. 1 Typical oscillogram, Experimental conditions were mixture 1, $T_5=2002K$, $P_5=1.42atm$, $\tau =213 \mu sec$

약간의 압력 상승이 있는 후에 반사 충격과가 통과하면서 다시 압력이 급격히 상승하고 이후 일정한 시간 동안 압력이 어느 정도 일정하게 유지되다가 암모니아 기체의 산화반응에 의해 압력이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 여기서 점화 지연 시간(τ)은 반사 충격과가 지나간 직후부터 압력이 급격히 변화하는 시점까지이다. 또한 자외선 및 가시광선 영역에서의 주로 OH, NH, NH_2 라디칼들에 의한 전체 광 발광은 본격적인 연소 반응이 일어나면 나타나기 시작하여 점화가 되었을 때 최고 봉우리를 나타낸다. 점화 지연 시간은 발광 신호의 최고 봉우리까지로 정의하였다. 이것은 압력 변화로부터 구한 점화 지연 시간과 거의 일치한다. 암모니아-산소-아르곤 혼합 기체의 점화 지연 시간을 결정하는 원인은 여러 가지가 있다. 우선 반사 충격과 직후의 온도(T_5)가 상대적으로 낮아질 경우 점화 지연 시간은 모든 혼합기체에서 증가함을 알 수 있으며, 또한 혼합물의 농도에 따라 달라짐을 알 수 있다.

Fig. 2에서는 혼합 시료 기체들의 실험

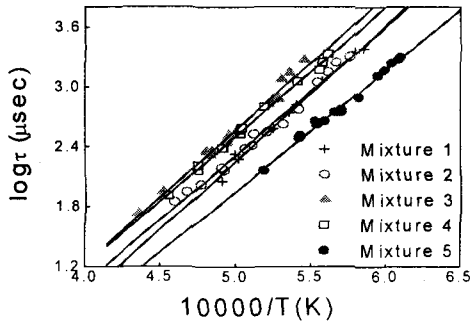


Fig. 2 A plot of $\log \tau$ versus $10000/T$

결과들을 $\log \tau$ 대 $1/T_5$ 로 나타내었다. 이 시험 결과로부터 암모니아, 산소, 아르곤 혼합 기체의 점화 지연 시간에 관한 실험식을 다중 회귀법(multiple regression)을 이용하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있었다.

$$\tau = \beta [NH_3]^{-0.06} [O_2]^{-0.97}$$

$$\beta = 2.63 \times 10^{-11} \exp(57 \text{ kcal mol}^{-1} / RT)$$

여기서 τ 의 단위는 μsec 이고, 각 기체의 농도의 단위는 mol/cm^3 이다. 점화 지연 시간은 암모니아 기체의 양에는 거의 무관하지만 (-0.06), 산소의 양이 증가하면 감소함을 알 수 있었다 (-0.97). 그리고 아르곤 기체는 본 실험에서 희석 기체로 사용되었으며, 농도 변화가 거의 일정한 조건으로 아르곤 농도에 관한 의존도는 구하고자 하지 않았다. 그리고 위 실험식의 신뢰성은 Fig. 3에서 모든 혼합 기체에 대한 실험 결과가 일직선상에 위치함을 보고 확인할 수 있었다.

일반적으로 메탄, 에탄 등의 탄화수소 기체의 경우 점화 지연 시간은 연료로 사용된 탄화수소 기체의 양이 증가하면 따라서 증가하는 즉 점화 과정을 방해하

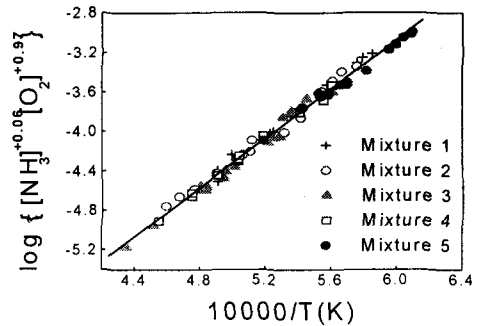


Fig. 3 A plot of $\log \{ \tau [NH_3]^{+0.06} [O_2]^{+0.97} \}$ versus $10000/T$

는 경향이 있다고 알려져 있다. 이것은 탄화수소 기체 (RH)의 농도가 증가하면 $H + RH \rightarrow H_2 + R$ 반응이 점점 중요해지며, 이 반응이 모든 점화 과정에서 가장 중요한 역할을 하는 연쇄 갈래 반응(chain branching reaction)인 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 반응과 수소 원자를 사이에 두고 경쟁하기 때문으로 알려져 있다. 본 실험에 의하면 암모니아 기체의 점화 과정에서는 일반적인 탄화수소 기체와는 달리 암모니아 기체의 양이 점화 지연 시간에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있었으며, 이는 암모니아 기체에 의한 $H + NH_3 \rightarrow H_2 + NH_2$ 반응 속도상수가 탄화수소 기체의 $H + RH \rightarrow H_2 + R$ 반응 속도상수보다 상당히 작기 때문이라고 생각된다. 반면에 산소 기체의 농도가 증가하면 점화 지연 시간이 상당히 짧아지는 것을 관찰 할 수 있었으며, 이는 산소 기체의 증가가 탄화수소 기체의 경우 $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$ 반응의 속도가 증가하여 점화 지연 시간이 짧아지는 것과 마찬가지로 $NH_2 + O_2 \rightarrow HNO + OH$ 반응의 속도를 증가시키 때문이라 생각된다.

Fig. 4는 현재까지 암모니아 기체의 산

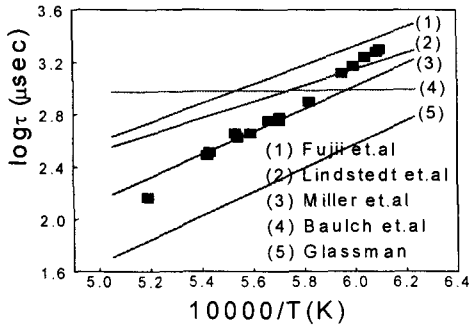


Fig. 4 Comparison for the ignition delay times for mixture 5 with several mechanisms.

화 반응을 설명하기 위하여 제안된 다양한 반응 메카니즘을 이용하여 컴퓨터를 이용한 모의 실험(simulation) 결과와 비교한 것이다. 암모니아 기체의 산화 반응을 모의 실험하기 위해 Miller 등의 메카니즘⁷, Glassman 메카니즘⁸, Fujii 등의 메카니즘⁹, Baulch 등의 메카니즘¹⁰, Lindstedt 등의 메카니즘¹¹을 사용하여 실험 결과와 비교하였다. 복잡한 메카니즘을 이용하여 모델 연구를 수행하기 위해서는 연립 미분 방정식들을 풀어야 하며, 본 연구에서는 Chemkin III¹² 프로그램을 이용하였다. 모의 실험 결과 Miller 등의 메카니즘⁷이 본 실험 결과를 가장 잘 설명하고 있음을 알 수 있었다. 암모니아 기체의 산화 반응을 보다 자세하고 관찰하기 위하여 Miller 등의 메카니즘⁷을 이용하여 총 98 개의 단일 단계 반응들 중에서 중요한 단일 단계 반응들의 역할 및 점화 지연 시간에 대한 기여도를 알아보기 위하여 민감도 분석(sensitivity analysis)¹³을 수행하였으며, 98 개의 전 반응의 속도 상수를 각각 2 배로 증가시켰을 때 점화 지연 시간이 얼마나 변하는가를 확인하였다.

Table 2 Sensitivity analysis for mixture 5 at $T_5=1928\text{K}$, $P_5=1.42\text{atm}$, NH_3 5.0% - O_2 10.0% - Ar 85.0%.

Reaction	S_{ij}
$\text{NH}_3 + \text{M} = \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	-0.244
$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	0.048
$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.050
$\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	-0.210
$\text{O} + \text{NH}_2 = \text{HNO} + \text{H}$	0.055
$\text{O} + \text{NH}_2 = \text{NH} + \text{OH}$	-0.079
$\text{NH} + \text{OH} = \text{H} + \text{HNO}$	0.055
$\text{HNO} + \text{M} = \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	0.101
$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	-0.057
$\text{NH}_2 + \text{HNO} = \text{NH}_3 + \text{NO}$	0.055
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	-0.079

$$S_{ij} = \frac{\Delta \log \tau_i}{\Delta \log k_j}$$

여기서 τ_i 는 i 조건에서의 점화 지연 시간을, k_j 는 j 번째 단일 단계 반응의 속도상수를 의미하며, S_{ij} 는 logarithmic sensitivity를 의미한다.

Table 2에서는 실험 조건의 중간 온도인 1928 K에서 암모니아 산화 과정에 가장 민감한 단일 단계 반응들을 나타내었다. 온도가 다른 경우 S_{ij} 값이 어느 정도 달라지지만, 전체 반응 메카니즘에서 가장 크게 점화 지연 시간에 영향을 미치는 반응들은 다음 반응들임을 알 수 있었다.



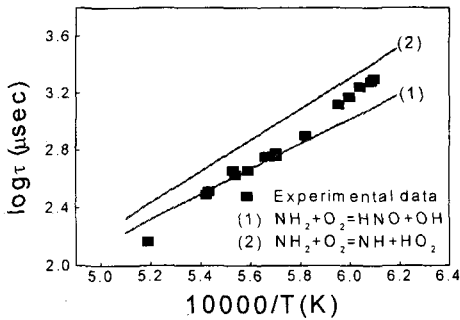
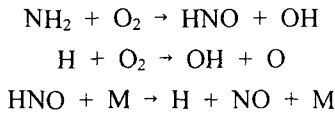
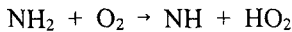


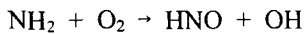
Fig. 5 Ignition delay time for mixture 5, NH_3 5.0% - O_2 10.0% - Ar 85.0%.



여기서 $\text{NH}_2 + \text{O}_2$ 반응의 경우 그 반응 경로가 두 가지로 제안되어 있다. Takeyama와 Miyama¹⁴는 NH 라디칼의 농도 변화를 관찰하여 반응 경로가



임을 제안하였고, Fujii 등⁶은



임을 제안하였다. 현재 두 가지로 제안되어 있는 $\text{NH}_2 + \text{O}_2$ 반응의 반응 경로를 암모니아 산화 반응 메커니즘을 세워 모의 실험을 수행한 결과와 본 실험 결과와 비교하여 보면 Fig. 5에서와 같이 $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{OH}$ 반응 경로가 $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{HO}_2$ 반응 경로보다 본 실험 결과에 비교적 가까움을 알 수 있었다.

4. 결론

암모니아-산소-아르곤 혼합 기체를 이용하여 반사 충격과 이후에서의 점화 지연 시간을 측정한 결과 온도 (T_5) 범위가 1600-2300 K이며 압력 (P_5) 범위가 1.1-1.6 atm인 경우 다음 식과 같이 표현할 수 있음을 알았다.

$$\tau = \beta [\text{NH}_3]^{-0.06} [\text{O}_2]^{-0.97}$$

$$\beta = 2.63 \times 10^{-11} \exp(57 \text{ kcal mol}^{-1} / RT)$$

즉 점화 지연 시간에 암모니아 기체의 농도 변화에 따른 영향은 거의 없으며, 이는 암모니아 기체에 의한 $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$ 반응 속도상수가 상대적으로 작기 때문이라고 생각된다. 반면에 산소 기체의 농도가 증가하면 점화 지연 시간이 상당히 짧아지며, 이는 산소 기체의 증가가 $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{OH}$ 반응의 속도를 증가시키기 때문이라 생각된다.

그리고 현재까지 암모니아 산화 반응 메커니즘에 관하여 제안된 여러 가지 메커니즘을 모의 실험한 결과 Miller 등이 제안한 메커니즘⁷이 본 실험 결과를 가장 잘 설명하고 있다. 그리고 $\text{NH}_2 + \text{O}_2$ 반응의 경우 $\text{HNO} + \text{OH}$ 반응 경로가 $\text{NH} + \text{HO}_2$ 반응 경로보다 우세한 경로를 알 수 있으며, 본 실험 결과와 비교적 잘 일치한다.

후기

본 연구는 에너지관리공단의 '97 에너지기술학술진흥사업 지원으로 수행되었으며 도움을 주신 분들께 감사드립니다.

참고문헌

1. A. M. Dean, J. E. Hardy and R. K. Lyon, "Kinetics and Mechanism of NH_3 Oxidation", Nineteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1982, p. 79.
2. W. K. Kim and K. S. Shin, "Boundary-Layer Effects in Shock Tube Techniques", J. Korean Chem. Soc. 1997, 41, 600.
3. S. B. Shim, S. H. Jeong, K. S. Shin, "Shock Tube Study of Ignition in Ethane-Oxygen-Argon Mixtures", J. Korean Chem. Soc. 1998, 42, 575.
4. J. N. Bradley, "Shock Waves in Chemistry and Physics", Wiley, New York, U.S.A., 1962.
5. H. Mirels, "Correlation Formulas for Laminar Shock Tube Boundary Layer", Phys. Fluids, 1966, 9, 1265.
6. J. V. Michael and J. W. Sutherland, "The Thermodynamic State of the Hot Gas behind Reflected Shock Waves: Implication to Chemical Kinetics", J. Chem. Kinet. 1986, 18, 409.
7. J. A. Miller, M. D. Smooke, R. M. Green, R. J. Kee, "Kinetic Modeling of the Oxidation of Ammonia in Flames", Combust. Sci. Technol. 1983, 34, 149.
8. Irvin Glassman, Appendix B of "Combustion, 3rd ed." Academic Press 1996.
9. N. Fujii, H. Miyama, M. Koshi and T. Asaba : "Kinetics of Ammonia Oxidation in Shock waves", Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1981, p. 873.
10. D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker and J. Warnatz, "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling", J. Phys. Chem. Ref. Data 1992, 21, 411; ibid. 1994, 23, 847
11. R. P. Lindstedt, F. C. Lockwood and M. A. Selim, "Detailed Kinetic Modeling of Chemistry and Temperature Effects on Ammonia Oxidation" Combust. Sci. Technol. 1994, 99, 253.
12. R. J. Kee, F. M. Rupley, E. Meeks, J. A. Miller "Chemkin-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics" Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, 1996.
13. W. C. Gardiner, Jr. "The pC, pR, pP and pS Method of Formulating the Results of Computer Modeling Studies of Chemical Reactions", J. Phys. Chem. 1977, 81, 2367.
14. T. Takeyama, and H. Miyama, : "A Shock Tube Study of The Ammonia-Oxygen Reaction", Eleventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1967, p. 845.