

보일러 배기가스 조성에 관한 연구

조영도, 최경석, 김지윤
허정선*, 최일*, 이돈형*, 김창연*
한국가스안전공사 가스안전시험연구원
*(주)롯데기공 기술연구소

A Study on the Composition of Exhaust gas from Boiler

Young-Do Jo, Kyoung-Suhk Choi, Ji-Yoon Kim
Jeong-Seon Heo*, Il Choi*, Don-Hyung Lee*, Chang-Yeon Kim*
Institute of Gas Safety Technology, Korea Gas Safety Corporation,
*Technical Reserch Institute, Lotte Engineering & Machinery MFG. CO. LTD.

1. 서론

연료를 연소시킬 때에는 이론상의 공기를 사용하는 것이 가장 경제적이거나 실제로는 연료와 공기중의 산소가 완전히 혼합 또는 접촉되지 않으므로 항상 20~50%의 과잉공기를 사용하여 연소하게 된다. 그러나 연소기에 유입되는 공기의 양이 너무 많아지면 연소 배가스량이 증가하게 되어 배가스 열손실을 초래하게 된다. 반대로 유입되는 공기의 양이 적으면 불완전연소가 일어나 휘발성 탄화수소(H-C)나 유리탄소, CO가 생성되어 연통을 통하여 매연으로 배출되며, 불완전연소에 의한 열손실이 생기게 된다. 보일러에서 연소효율이 높은 공기/연료비제어란 이러한 두 가지 열손실의 합이 최소가 되는 영역, 즉 최적연소영역을 얻는 것으로, 최적연소영역은 연소기 및 연료의 종류, 연소방법에 따라 다르기는 하나 일반적으로 가스 및 오일 버너의 경우, 과잉공기율(실제 사용한 공기량/이론공기량)이 1.10 전후인 저 과잉공기율(low excess air ratio)연소영역을 말한다. 이러한 최적연소영역에서 연소시키면 최고의 연소효율을 얻어 연료비 및 동력비가 절감되는 것 이외에도 각종 유해가스 및 스케일의 생성억제, 보일러부식의 방지 등과 같은 여러 가지 잇점이 있어, 연료에 대한 공기비를 적절히 유지 조절하여 주는 것이 보일러의 열효율 향상 및 에너지절감에 대단히 중요하며, 연소장치의 수명연장 및 공해감소 등에도 많은 기여를 한다.

가스안전기기 보급으로 매년 가스사고는 감소 추세에 있으나, CO중독사고는 지속적으로 발생하고 있고('99년도, 7건 : 도시가스 5건, LPG 2건), 현재 일본의 경우는 불완전연소(CO 다량발생)시 가스공급을 차단하는 안전장치를 일부 지역에서 적용하고 있다. 또한 영국의 경우는 매년 가스사고로 40명 정도 사망하고, 이중 30명이 CO중독사망으로 조사되었으며, CO센서의 내구성 등 사고방지 관련 연구를 현재 활발히 수행 중에 있다.

본 연구에서는 보일러에서 천연가스의 연소생성물에 대한 해석으로 연소조건 예측과 일산화탄소의 발생 원인에 대한 고찰을 하고자 한다. 즉 화학평형을 고려하여 연소조건에 따라 일산화탄소 생성량에 대한 변화를 고찰하여 최적의 연소조건을 설정하기 위한 기초개념을 정립하고, 실제 보일러의 배기가스 조성을 측정하여 보일러에서 일산화탄소의 발생원인의 주요인자를 규명하고자 한다.

2. 연소반응의 화학평형

고온에서 연소가스의 여러 가지 평형반응에 대한 연립방정식을 푸는 것은 매우 복잡하고 컴퓨터를 이용해 해를 얻기 위하여 일반적인 프로그램이 작성될 정도로 표준화되어 있지도 않으므로 여기서는 평형상태에서 전 Gibbs 자유에너지가 최저 값을 갖는다는 사실을 이용하여 폐기가스의 조성을 구하고자 한다.

연소가스 중의 각 물질의 몰수를 n_i 로 하면 일정한 온도 및 압력하에서 전 Gibbs 자유에너지는 다음 식과 같이 표시할 수 있다.

$$(G^t)_{T,P} = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (1)$$

식(1)을 물질수지에 대한 제한조건을 만족하는 범위 내에서 전 Gibbs 자유에너지를 최소로 하는 각 물질의 몰수를 구하면 된다. 반응계에 있는 원자종의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (2)$$

여기서 하첨자 k 는 원자종이고, a_{ik} 는 i 분자에 있는 k 원자 수, n_i 는 i 분자의 몰수 그리고 A_k 는 k 원소의 원자량의 총수이다.

식(2)에 Lagrange의 승수 λ_k 를 곱하고 전 Gibbs 자유에너지를 합한 새로운 함수 F 를 정의하면 다음과 같다.

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) \quad (k=1, 2, 3, \dots, w) \quad (3)$$

위 식의 우변 항에 대한 항은 0이므로 새로운 함수 F 는 전 Gibbs 자유에너지와 같다. 그러나 물질수지의 제한조건 때문에 각 물질의 도함수는 달라진다. 식(3)은 평형상태에서 최소 값을 가지므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (4)$$

우변 첫 항은 화학 퍼텐셜이므로

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (5)$$

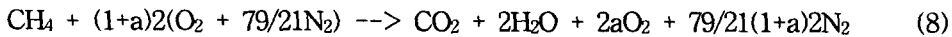
만약 원소를 기준으로 하여 분자가 생성될 때 Gibbs 자유에너지 변화와 기상반응에서 퓨가시티를 퓨가시티 계수로 제거하면 화학 퍼텐셜은 다음과 같다.

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^0 + RT \ln(y_i \phi_i P) \quad (6)$$

위 식을 식(5)과 결합하면 다음과 같다.

$$\Delta G_{fi}^0 + RT \ln(y_i \phi_i P) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i=1,2,3,\dots,M) \quad (7)$$

위 식은 온도 함수이므로 평형을 계산하기 전에 도달온도를 구하여야 한다. 메탄이 공기를 써서 연소하여 얻는 최종온도는 운동에너지 및 위치에너지를 무시하고 완전연소를 가정하여 엔탈피 수지식으로부터 구할 수 있다.



여기서 a는 과잉공기의 율을 나타낸다.

표준상태의 메탄과 공기가 연소기로 들어가는 것을 가정하면, 위 식은 다음과 같다.

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \sum_k \int_{298}^T n_k C_{pk} dt = 0 \quad (9)$$

메탄 1몰을 기준으로 위 식을 적분하면 다음과 같다.

$$a = \frac{216181 - 76.5576 T - 0.00689571 T^2 - 296286 T^{-1}}{-20541.8 + 65.7076 T + 0.00438571 T^2 + 170286 T^{-1}} \quad (10)$$

평형 조성식을 계산하기 위한 Gibbs 자유에너지는 아래식 (11)과 (12)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\Delta H_{fi}^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \sum_k \int_{298}^T \nu_k C_{Pk} dT \quad (11)$$

$$\frac{d(\Delta G_{fi}^0/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H_{fi}^0}{RT^2} \quad (12)$$

위 식을 적분하여 각 물질에 대한 자유생성에너지를 구하면 다음과 같다.

$$\text{물 : } \Delta G_{fi}[H_2O] = -56908.6 - \frac{16000}{T} - 7.9663T - 0.00059T^2 + 2.8T \ln T \quad (13)$$

$$\text{이산화탄소 : } \Delta G_{fi}[CO_2] = -93736.9 - \frac{19000}{T} - 5.0727T + 0.00002T^2 + 0.62T \ln T \quad (14)$$

$$\text{일산화탄소 : } \Delta G_{fi}[CO] = -25427.6 - \frac{106500}{T} - 28.2466T + 0.00033T^2 + 0.82T \ln T \quad (15)$$

도시가스 연소반응 경로는 49개 화학종 들이 279개의 가역반응에 의하여 상호 영향을 주고 있다. 그러나 본 연구에서는 단순화하기 위하여 보일러 배기가스의 주성분인 질소, 물, 산소, 이산화탄소, 수소 그리고 일산화탄소를 고려하고 나머지 극소량 존재하는 43개 성분에 대하여 무시하였다. 메탄 1몰과 공기중의 산소 $2(1+a)$ 몰을 기준으로 각 연소 생성물에 대하여 식 (7)을 적용하여 전개한 다음, Lagrange의 승수 λ_k 를 소거하고 평형상태에서 각 물질의 몰수를 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\Delta G_{fi}[H_2O]}{RT} + \ln \sqrt{\frac{2\left(\frac{221+242a}{21} + n_{CO} + n_{H_2}\right)(2-n_{H_2})^2}{(4a+n_{CO}+n_{H_2})n_{H_2}^2}} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\Delta G_{fi}[CO] - \Delta G_{fi}[CO_2]}{RT} + \ln \sqrt{\frac{(4a+n_{CO}+n_{H_2})n_{CO}^2}{2\left(\frac{221+242a}{21} + n_{CO} + n_{H_2}\right)(1-n_{CO})^2}} = 0 \quad (17)$$

$$n_{CO_2} = 1 - n_{CO} \quad (18)$$

$$n_{H_2O} = 2 - n_{H_2} \quad (19)$$

$$n_{N_2} = \frac{158 + 158a}{21} \quad (20)$$

$$n_{O_2} = (4a + n_{CO} + n_{H_2})/2 \quad (21)$$

식(13)에서 (21)까지 수치 해석적으로 계산하여 연소가스의 조성을 계산할 수 있다. 만약 단열과정으로 고려하면 연소온도를 식 (10)에 의하여 구할 수 있다.

3. 시뮬레이션 결과 및 고찰

연소효율 상승과 대기오염물질 배출감소를 위하여 80년대 후반부터 연소화학 반응에 대하여 연구가 진행되어 왔다. 연소화염온도가 대부분 1400K 이상이고 때때로 2400K까지 높은 경우도 있으며, 이때 화염은 거의 화학평형을 이루고 있

는 것으로 알려져 있다. 그러나 황염이 발생하거나 주벼에 의하여 냉각되는 경우에는 비 평생상태임이 알려져 있다. 따라서 실제 가스연소기에서는 국부적으로 황염이 발생하거나 냉각되는 효과가 발생하는 경우가 있지만, 열역학적으로 평형을 가정하여 연소현상을 해석함으로써 연소에 대한 여러 가지 경향을 고찰할 수 있다.

단열조건에서 앞에서 언급한 식(10)과 식(13)~(21)을 이용하여 일산화탄소와 수소의 농도를 구하면 그림1과 같다.

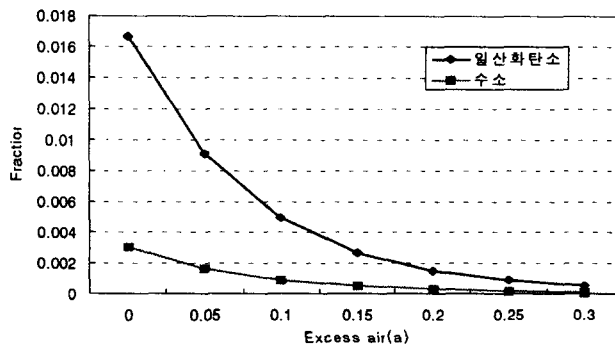


그림 1. 단열조건에서 메탄 연소가스 중의 일산화탄소 및 수소농도

그림 1에서 볼 수 있듯이 과잉공기가 증가할수록 일산화탄소의 농도는 급격히 감소하게 되며, 수소도 거의 동일한 양상을 보인다. 즉 당량비로 접근할수록 일산화탄소의 발생량이 증가하며, 당량비에서 16,000ppm 정도이다. 따라서 일반적으로 보일러 연소시 일산화탄소 발생량을 저감시키기 위하여 과잉공기를 20이상 사용하여야 할 것으로 사료된다. 그림 1에서 과잉공기를 20~30%일 때 일산화탄소의 발생량이 500~1500ppm정도이고, 수소의 발생량은 100~300ppm이다. 과잉공기의 조건에서 발생하는 수소와 일산화탄소의 비는 약 1:5이다.

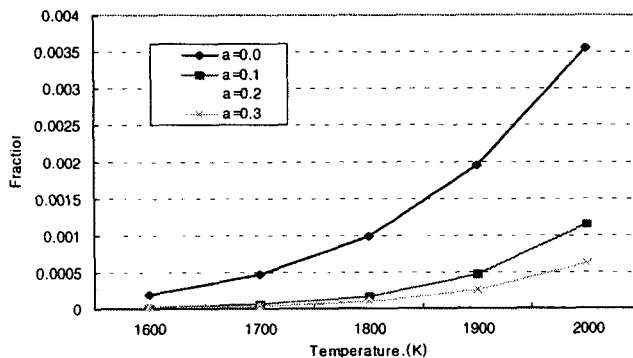


그림 2. 연소실 온도에 따른 연소가스 중의 일산화탄소 농도

그림 1의 단일연소로 가정한 연소가스의 조성은 열교환기 등 주변 냉각에 의하여 새로운 평형으로 이동하게 된다. 보일러 연소실의 온도는 일반적으로 1600~2000K이므로, 이때 평형관계는 그림 2에 나타내었다.

일반적으로 보일러에서 연료의 이론적 당량비에 비하여 공기를 20% 이상 더 공급하므로 그림 2에서 볼 수 있듯이 배기가스가 평형상태를 유지한다면 일산화탄소 농도는 700ppm 이하임을 알 수 있다.

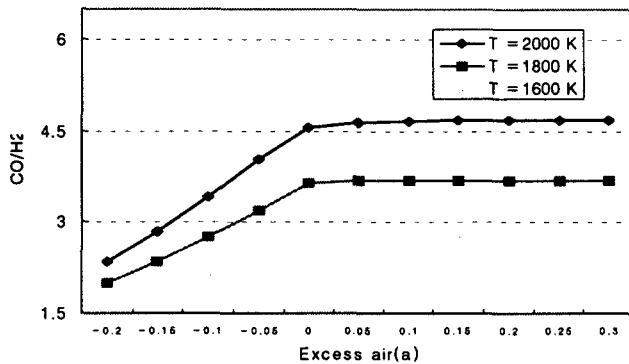


그림 3. 연소온도에 대한 일산화탄소와 수소의 비율

공기가 부족할 때 일산화탄소와 수소의 비율은 급격히 감소함을 그림 3에서 볼 수 있다. 그러나 과잉공기 조건에서 일산화탄소와 수소의 비율은 연소온도가 1600K, 1800K, 2000K에서 각각 2.6, 3.6, 4.7이며, 공기의 양이 증가하여도 거의 일정하다. 따라서 일산화탄소와 수소의 비는 과잉공기 조건에서 온도만의 함수이지만, 공기가 부족할 때 온도와 공기량에 의존하는 함수임을 알 수 있다. 이는 이산화탄소와 수소가 반응하여 물과 일산화탄소를 생성하는 반응평형에서 과잉공기의 경우 물과 이산화탄소의 비율이 거의 2로 일정하기 때문에 수소와 산소의 비율은 온도에만 의존하는 것으로 사료된다. 따라서 보일러 배기가스중의 일산화탄소와 수소의 비를 측정하면 연소조건을 대표할 수 있는 온도를 구할 수 있다.

공기가 부족할 때에는 거의 연소가스 중에 산소가 없으며, 과잉공기 조건에서는 공기량에 비례하여 산소 농도가 증가하는 것을 그림 4에서 볼 수 있다. 과잉공기가 20~30%일 때 산소농도는 32,000~45,000ppm이다. 또한 연소가스 중의 산소 농도는 반응온도에 거의 관계없고, 단지 과잉 공기량에 크게 의존하는 함수이다. 그러므로 배기가스 중의 산소농도를 측정하게 되면 연료와 공기의 비를 예측할 수 있다.

연료가스에 비하여 이론적 공기량이 부족할 경우 배기가스 중의 일산화탄소의 농도를 화학평형상태로 가정하여 계산한 결과를 그림 5에 나타내었다. 연료가스에 대하여 공기량이 부족할수록 일산화탄소의 발생량이 급격히 증가함을 알

수 있다. 이때 일산화탄소 발생량은 수만 ppm 정도이다. 그러나 연소온도에 따른 일산화탄소 발생량은 약간 증가하는 경향이 있다.

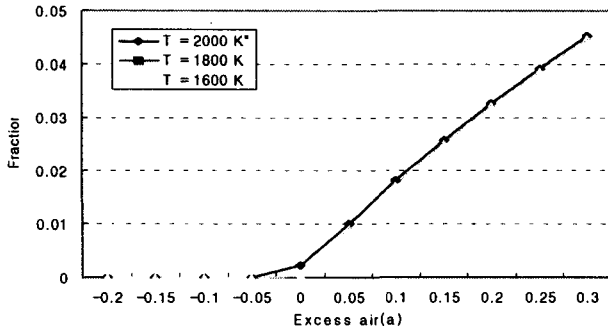


그림 4. 과잉 공기량에 따른 메탄 연소가스 중의 산소농도

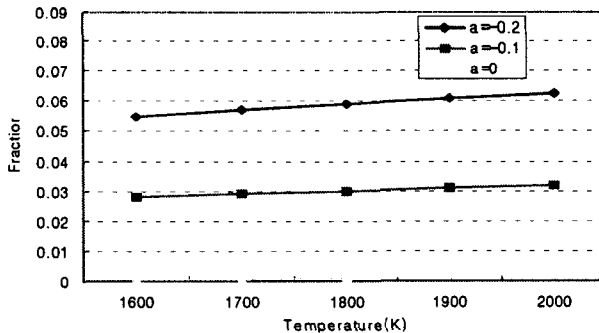


그림 5. 공기부족 조건에서 연소가스의 일산화탄소 농도

경인지역에 96년도 설치된 강제 배기식 보일러를 업체별로 5대 선정하여 측정된 배기가스 조성 평균값을 표 1에 나타내었다.

표 1에서 볼 수 있듯이 보일러 배기가스 중의 산소농도가 7~11% 정도로 과잉공기를 사용하고 있으며, 이때 과잉공기는 그림 4의 외삽으로 약 55~110%정도임을 알 수 있다. 일반적으로 고온에서 연소반응속도가 매우 빠르므로 단일화염에서 연소가스는 거의 평형상태에 있는 것으로 알려져 있다. 만약 과잉공기와 잘 혼합되어 연소가 이루어 질 경우 그림1에서 볼 수 있듯이 일산화탄소의 농도는 매우 작아야 하지만 실측결과 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 가스보일러의 분철편식 버너의 1차 공기량이 이론적으로 필요한 공기량의 40~70% 임으로 2차공기의 혼합이 국부적으로 적절하지 못하면 그림 5에서 볼 수 있듯이 과량의 일산화탄소가 발생할 수 있다. 또한 열교환기에 의하여 화염이 냉각되게 되면 열

표 1. 국내 보일러 배기가스 조성

성분	A사	B사	C사	B사	E사
O ₂ (%)	8.3	10.7	10.1	9.7	7.4
CO(ppm)	1171.5	46.2	987.6	202.9	25.9
CO ₂ (%)	7.1	5.72	6.0	6.3	7.6

역학적으로 비 평형상태로 일산화탄소가 많이 발생할 수 있다. 따라서 20% 이상의 과잉공기 조건에서 일산화탄소 발생에 크게 영향을 주는 변수는 연료와 공기의 혼합과 주변에 의한 화염의 냉각으로 사료된다.

4. 결론

연료와 공기의 비에 따라 배기가스의 조성에 대하여 열역학적으로 살펴보았다. 배기가스 중의 산소농도 측정함으로서 연료가스와 공기의 혼합비를 예측할 수 있고, 일산화탄소와 수소농도의 비를 측정함으로서 연소실의 대표적인 온도를 예측할 수 있음을 제시하였다. 연료에 비하여 공기가 부족할 때 배기가스중의 일산화탄소 농도는 급격히 증가하며 연소실 온도에 큰 영향을 받지 않는다. 그러나 공급되는 공기가 연료의 당량비보다 크게 되면 배가스 중의 일산화탄소 농도는 급격히 감소하고 연소실 온도에 크게 의존한다. 과잉 공기량이 20% 이상이면 화학 평형상태에서 일산화탄소의 농도는 700ppm 이하임을 알 수 있었다. 실제 설치되어 있는 보일러들의 배기가스를 측정한 결과 대부분 연료에 대하여 과잉공기를 55~110% 사용하지만 연료와 공기의 불균일 혼합과 주변에 의한 화염의 냉각으로 일산화탄소가 과량 발생할 수 있음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. 山口有紀, 朝山恒男, 難波三男, “不完全燃焼器警報器の開発”, 高圧ガス, vol.32 No.8(1995)
2. Philip, J. et. al., SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, National Fire Protection Association, p. 1-159(1988)
3. Bockhorn, H., Modeling of turbulent diffusion flames with detailed chemistry, Mathematical Modeling in Combustion and Related Topics, Martinus Nijhoff Publishers, p. 411-420(1988)
4. Peters, N., Laminar Diffusion Flamelet Models in Non-Premixed Turbulent Combustion, Prog. Energy Combust. Sci. 10, 319(1984)

부록 : 열역학적 데이터

열용량

물	: $7.30 + 2.46 \cdot 10^{-3}T - 0.00 \cdot 10^5T^{-2}$ (cal/gmol °C)
이산화탄소	: $10.57 + 2.10 \cdot 10^{-3}T - 2.06 \cdot 10^5T^{-2}$ (cal/gmol °C)
일산화탄소	: $6.79 + 0.98 \cdot 10^{-3}T - 0.11 \cdot 10^5T^{-2}$ (cal/gmol °C)
수소	: $6.52 + 0.78 \cdot 10^{-3}T + 0.12 \cdot 10^5T^{-2}$ (cal/gmol °C)
산소	: $7.16 + 1.00 \cdot 10^{-3}T - 0.40 \cdot 10^5T^{-2}$ (cal/gmol °C)
탄소	: $4.03 + 1.14 \cdot 10^{-3}T - 2.04 \cdot 10^5T^{-2}$ (cal/gmol °C)

표준상태에서 연소열

메탄 : -191,760 (cal/gmol)

표준생성 자유에너지

이산화탄소	: -94,258 (cal/gmol)
일산화탄소	: -32,781 (cal/gmol)
물	: -54,635 (cal/gmol)