

메탄 및 암모니아를 포함하는 석탄 합성가스의 NOx 발생 특성

이 찬[†]

수원대학교 기계공학과
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2
(2008년 6월 2일 접수; 2008년 6월 18일 채택)

NOx Formation Characteristics of the Coal-derived Synthetic Gas Containing CH₄ and NH₃ Components

Chan Lee[†]

Department of Mechanical Engineering, University of Suwon
San 2-2, Wau Ri, Bongdam Eup, Hwaseong City, Gyeonggi-do 445-743, Korea

(Received for review June 2, 2008; Revision accepted June 18, 2008)

요 약

중발열량 석탄 합성가스의 연소 및 NOx 발생 특성에 대한 이론적 해석을 수행하였다. 석탄 합성가스는 CO, H₂, CO₂, N₂가 주성분이고, 미량의 CH₄ 및 NH₃를 함유하는 것으로 가정하였다. 열화학적 해석을 통해 합성가스 연소 시의 화염 온도, 배기가스의 주요 및 부차적 화학종들의 조성, 열 및 연료 NOx 발생량을 계산하였다. 또한 합성가스 중의 CH₄ 및 NH₃ 성분이 연소 및 NOx 발생에 미치는 영향을 검토하였다. 본 석탄 합성가스들의 계산결과들을 토대로 가스터빈 연소기의 NOx 저감 설계에 필요한 기본 방향과 기준을 제시하였다.

주제어 : 석탄 합성가스, 화학평형, 화염온도, NOx 배출, 암모니아 전환

Abstract : Theoretical analysis was conducted on the combustion and the NOx formation characteristics of the coal-derived synthetic gases with medium-BTU heating value. The synthetic gas was assumed to contain the major species of CO, H₂, CO₂, and N₂ and the minor species of CH₄ and NH₃. Through thermochemical analysis on the combustion of the synthetic gas, the flame temperature, major and minor species of exhaust gas, and thermal and fuel NOx emissions were computed. In addition, the effects of the CH₄ and the NH₃ components in syngas fuel on combustion and NOx emission were investigated. Based on the computed results on the synthetic gases, basic direction and guidelines were provided for the low NOx design of gas turbine combustor.

Key words : Coal-derived synthetic gas, Chemical equilibrium, Flame temperature, NOx emission, NH₃ conversion

1. 서 론

최근 들어 청정석탄기술로 주목받고 있는 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle) 발전소의 경우, 석탄의 가스화를 통해 얻어지는 합성가스는 정제과정을 거친 후 가스터빈의

연료로 사용된다. 가스터빈으로 유입되는 석탄합성가스의 가연 성분은 CO와 H₂가 대부분이며, 발열량은 천연가스의 1/5 정도인 중발열량 연료의 특성을 지닌다[1]. 이러한 이유로 천연가스를 이용하여 충분히 검증된 가스터빈에 천연가스 대신 중발열량의 연료를 연소기에 대체하는 기술이 IGCC 연구의 관심사

[†] E-mail : clee@suwon.ac.kr

중 하나로 부각되고 있다 [2, 3]. 그러나 합성가스 연료 내 H₂의 함량이 높기 때문에 천연가스에 비해 연소 시 화염속도 및 화학반응속도가 크고, 화염온도도 높으며, 이로 인하여 천연가스에 비하여 질소산화물(NO_x)의 발생량도 많다.

IGCC 가스터빈 연소기 설계 시 NO_x 저감을 위해서 예혼합 단계적 연소(premixed staged combustion) 기술에 대한 연구가 1990년대 이후 선진 외국의 연구기관들에 의해 지속적으로 수행되어 왔으나, 석탄합성가스의 높은 화염속도 및 화학반응속도로 인해 안정한 화염을 만드는 공기/연료비 조건이 천연가스에 비해 상대적으로 매우 제한된 범위 내에서 가능하며, 안정한 화염조건 하에서도 합성가스중의 CO, H₂, CH₄ 성분들의 상호작용에 따라 NO_x 발생량이 현저히 변화되는 현상이 실험적으로 관찰되었다. 또한 합성 가스 중에 미량 포함되어 있는 NH₃ 성분은 연소 시 연료 NO_x 발생의 요인이 되고, 이때 NO_x 발생량은 공기/연료비 조건에 따라 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다[4,5,6]. 그러므로, NO_x 저감형 IGCC 가스터빈 연소기 설계를 위해서는 합성가스의 조성 및 공기/연료비에 따른 NO_x 발생특성에 대한 정확한 이해가 필요하며, 이를 통해 가스터빈 연소기 NO_x 저감설계를 위한 연소조건 및 설계기준의 확립이 가능하다.

그러므로 본 연구에서는 석탄 합성가스의 연소 및 NO_x 발생 특성을 열화학적 해석방법을 이용하여 규명하였다. 서로 다른 조성을 가지는 합성가스들에 대해 공기/연료비 조건에 따른 연소, 열적 및 연료 NO_x 발생 특성을 규명하였고, 합성가스 중 CH₄ 및 NH₃ 성분이 NO_x 발생에 미치는 상호적인 영향도 검토하였다. 그리고 예측된 결과들을 토대로, 가스터빈 연소기의 저 NO_x 설계를 위한 방향 및 기준을 제시하였다.

2. 합성가스 연소 및 NO_x 해석 방법

석탄합성가스는 석탄원료와 가스화 공정, 가스화 조업 조건 등에 따라 가스의 조성 및 발열량이 차이를 보이지만, 일반적으로 석탄합성가스의 주요 성분은 CO 와 H₂이고 CO/H₂가 약 2 정도의 비율을 보인다. 또한 CO, H₂ 이외에도 CO₂, N₂, CH₄, NH₃와 같은 성분들이 가스 내에 미량 존재하고, 석탄합성가스 연소 시 NH₃는 연료 NO_x 발생의 원천이 된다[7].

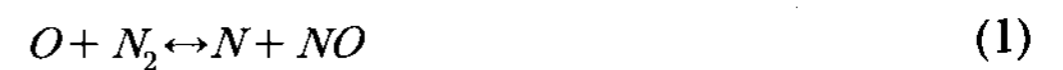
그러므로 본 연구는 Table 1 과 같은 조성을 가지는 4가지 석탄 합성가스들에 대해 열화학적 평형계산을 통해 연소 시 화염온도, 배기가스 조성 및 NO_x 배출특성을 비교, 검토하였다.

열화학적 평형계산은 STANJAN 프로그램[8]을 이용하였고, 본 해석을 위해 연소계산은 가연성 성분인 CO, H₂, CH₄에 대해 수행하였고, 이때 CH₄, CO 및 H₂의 화학 반응에 대한 모델은 Westbrook와 Dryer[9], Hautman[10], Stephen[11] 등의 관계식을 사용하였다. 또한 본 연구에서는 예혼합 연소 시 발생하는 NO_x 해석을 위해 열적 및 연료 NO_x 발생에 대한 다음과 같은 화학반응식들을 고려하였고[11,12], 단 화염대 전면에서 빠르게 생성되는 급속 NO_x (prompt NO_x)는 연료의 확산 및 화염 거동에 대한 열유동 계산이 필요하므로[3,11] 화학평형을 통한 예혼합 연소현상을 대상으로 삼은 본 연구에서

Table 1. Composition of Syngas Fuel

Composition	Syngas #1	Syngas #2	Syngas #3	Syngas #4
H ₂ (%)	30	30	30	30
CO(%)	60	60	60	60
CO ₂ (%)	5	5	4	3
N ₂ (%)	5	5	5	5
CH ₄ (%)	-	-	1	2
NH ₃ (ppm)	-	50	50	50

Thermal NO_x (modified Zeldovich mechanism)



Fuel NO_x (NH₃ oxidation mechanism)

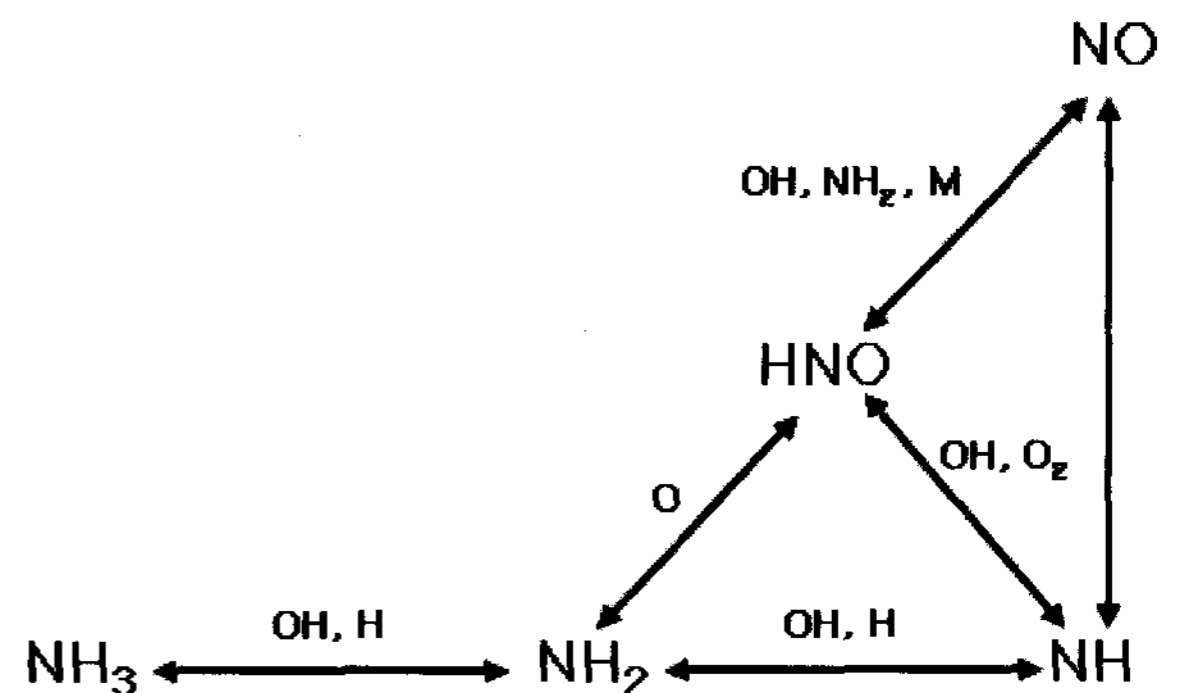
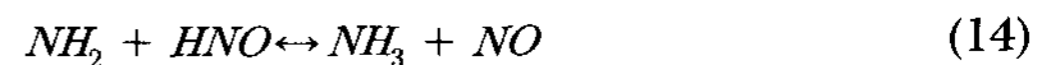
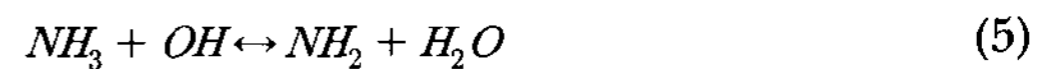
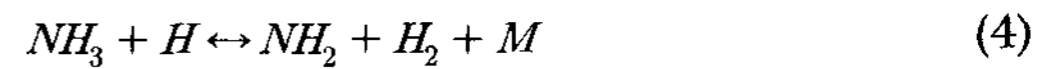


Figure 1. Fuel NO_x formation mechanism and paths.

는 고려하지 않았다.

식(4)~의한 NH₃ 산화 및 NO_x 발생과정은 Figure 1과 같은 경로들에 따라 이루어지며, 식(4), (5)에 나타나 있는 M은 화학반응에 작용하는 제3자(third body)인 열을 의미한다. 일반적으로, NH₂와 O의 반응에서 NH₂ + O → HNO + H의 반응이 약 85%를 차지하고, NH₂ + O → NH + OH의 반응이 약 15%를 차지하는 것으로 알려져 있다[12]. 그러므로 NH₃의 산화에 의한 연료 NO_x의 발생에는 OH, H, O의 화학종들이 주요한 활성기들로 작용하며, 그 중에서도 OH는 NH₃의 산화 개시부터 NO 형성에 이르는 전 과정에 매우 중요한 역할을 한다.

또한 본 연구에서는 합성가스 및 공기의 연소 전 반응물 조건을 일반적인 대형 가스터빈 연소기 조건과 유사하게 15 atm, 300°C 로 가정하였고, 연소는 정압상태에서 이루어지는 것으로 가정하였다.

3. 결과 및 검토

Figure 2는 4가지 과잉공기비에 따른 합성가스의 단열 화염 온도를 보여주고 있다. 이때 과잉 공기비(excess air ratio)는 식 (16)과 같이 실제 공기/연료비를 이론 공기/연료비로 나눈 값으로,

$$Excess\ air\ ratio = \frac{(Air/Fuel)_{actual}}{(Air/Fuel)_{stoichiometry}} \quad (16)$$

이때 과잉공기비가 1인 경우는 완전연소 조건을 나타내며, 과잉공기비가 1 이상인 경우는 공기과잉(또는 연료희박) 조건을, 1 이하인 경우는 공기희박(또는 연료과잉) 조건을 의미한다. 그림에서 보여 지듯이, CH₄ 성분이 포함되지 않는 합성가스 #1, #2는 과잉 공기비에 따른 화염온도의 변화가 거의 동일하게 나타남을 알 수 있다. 그러나 합성가스 #3, #4의 경우에서 볼 수 있듯이, 합성가스중의 CH₄ 성분이 증가할수록, CH₄가 없는 경우들에 비해 최대 단열화염온도가 다소 증가하고, 최대단열화염온도의 발생지점도 좀 더 높은 과잉공기비 조건으로 이동한다.

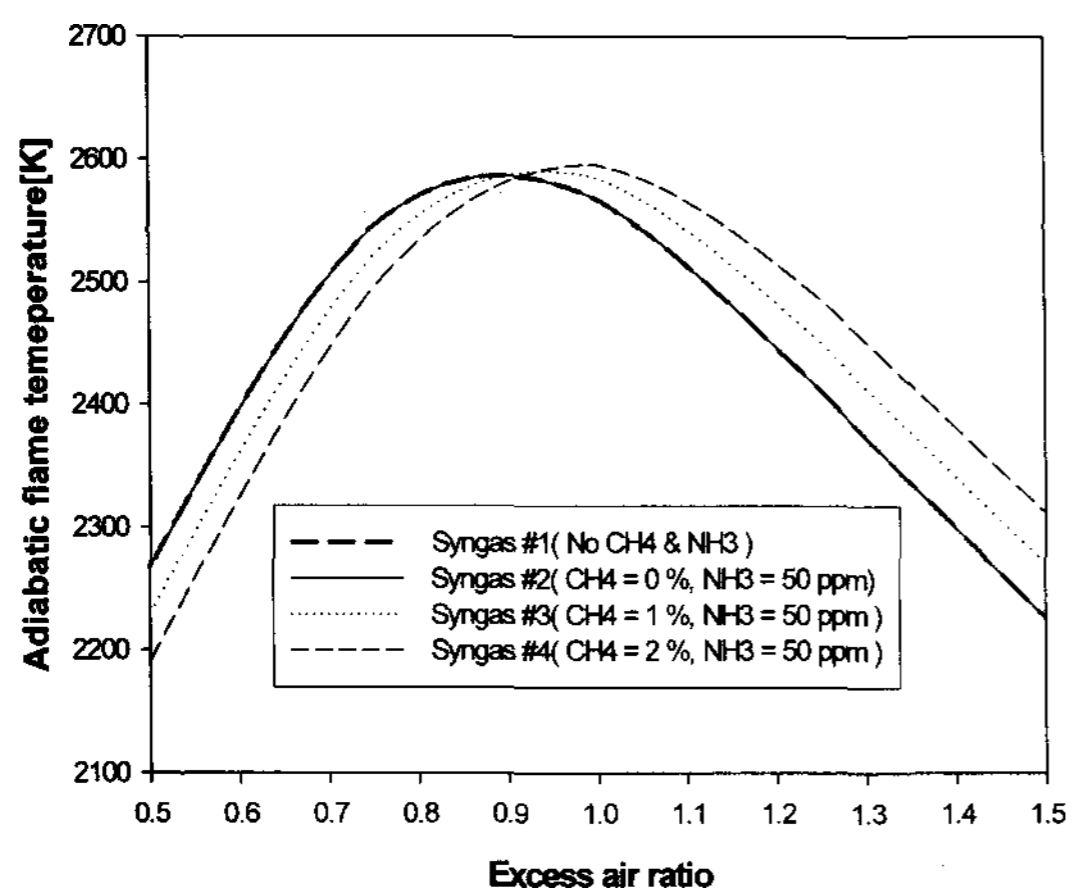


Figure 2. Flame temperature of syngas.

이러한 결과들로부터, CH₄를 포함하는 합성가스는 과잉 공기비가 0.9보다 적은 연소조건에서는 CH₄를 포함하지 않은 합성가스에 비해 동일한 공기/연료비 조건하에서 낮은 화염온도의 연소특성을 보임을 알 수 있다. 또한 참고로 천연가스의 화염온도

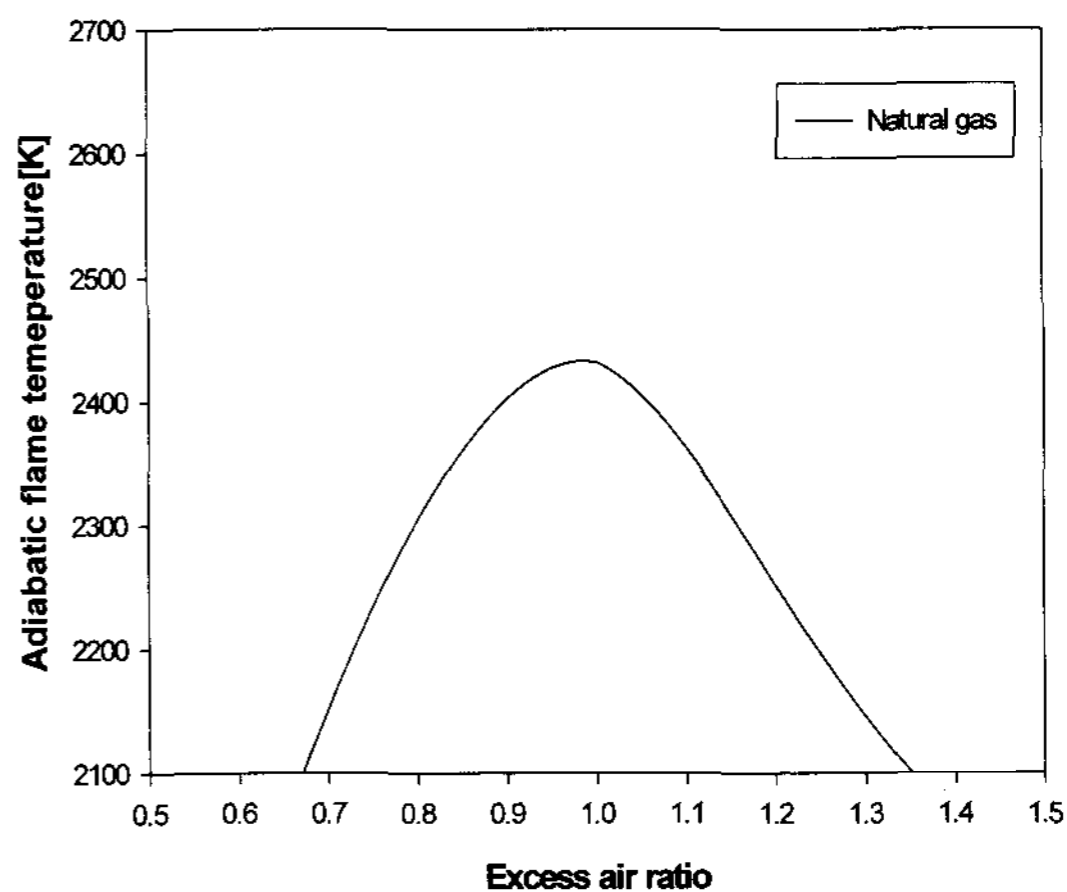


Figure 3. Flame temperature of natural gas.

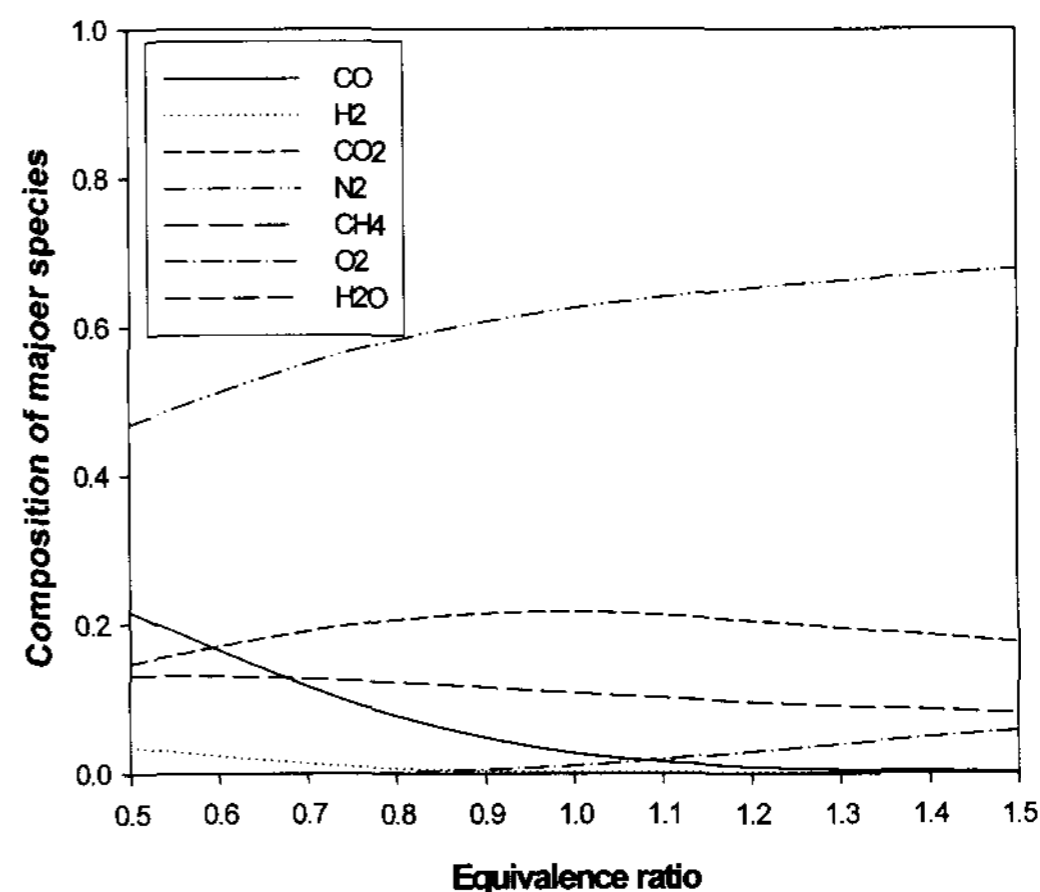


Figure 4. Composition of major species (Syngas #1).

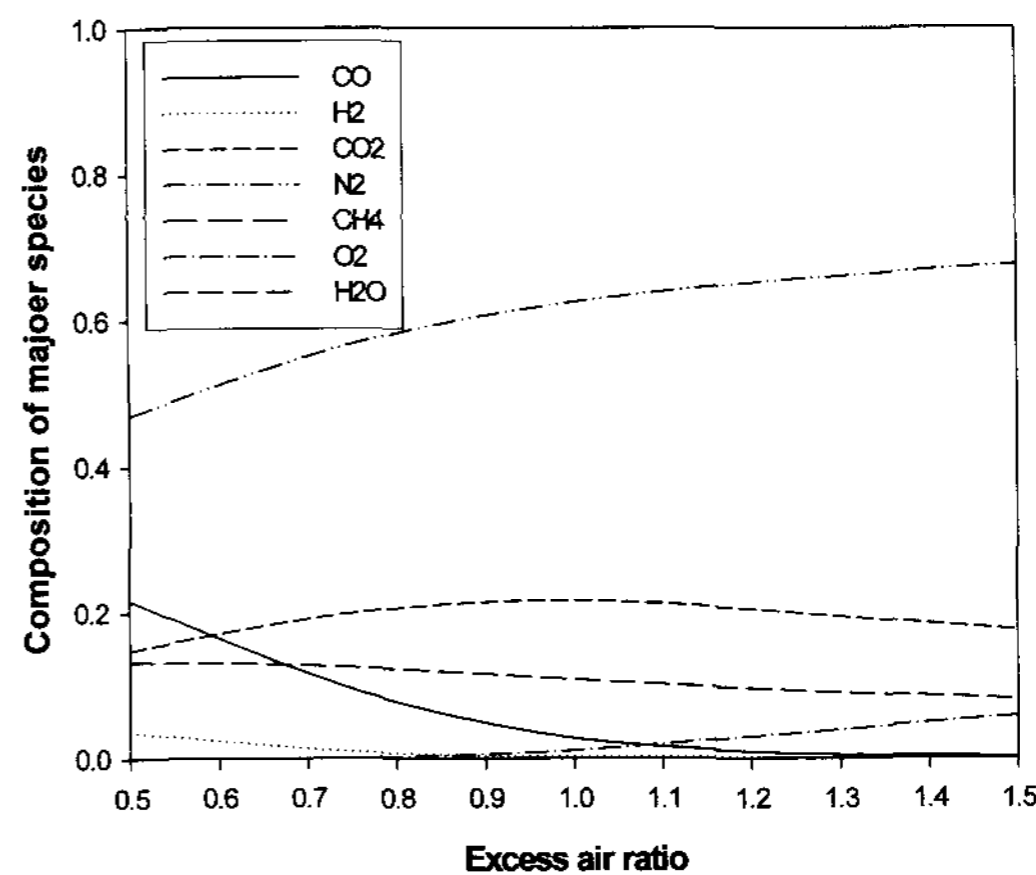


Figure 5. Composition of major species (Syngas #2).

(Figure 3)와 비교해 볼 때, 합성가스의 화염온도가 약 150~200 K 정도 높게 나타남을 알 수 있다. 이러한 합성가스의 화염온도 상승은 CO 및 H₂ 성분의 화염온도가 CH₄의 화염온도에 비해 본질적으로 150~200 K 높은 것에 기인한다[11].

Figure 4와 Figure 5는 합성가스 #1, #2의 연소 시 배기가스 중 주요 화학종 성분들의 조성을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 합성가스 중의 CO 및 H₂ 성분이 1보다 적은 과잉공기비 조건에서 미연상태로 배출됨을 알 수 있으며, 공기의 양을 증가시켜도 CO 성분은 H₂ 성분에 비해 상대적으로 연소가 잘 안되어 과잉공기비 1.4 범위까지 미연성분이 배출됨을 알 수 있다. Figure 6과 Figure 7은 CH₄가 포함된 합성가스 #3, #4의 경우를 보여주고 있으며, 주요 화학종 성분들의 배출특성이 Figure 4와 Figure 5의 결과와 유사한 결과를 보여주고 있으나, 합성가스 중의 CH₄ 성분은 과잉공기비 조건에 상관없이 모두 연소됨을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터, 연료에 비해 상대적으로 공기가 부족한 경우에는 합성가스 중의 CO와 CH₄ 성분이 산화되기 위해서 산소를 차지하기 위한 경쟁을 벌이며, CH₄가 CO에 비해 산화반응이 쉽게 일어나므로 일부의 CO는 공기가 충분히 공급될 때 까지 미연 상태로 배출되는 것으로 판단된다.

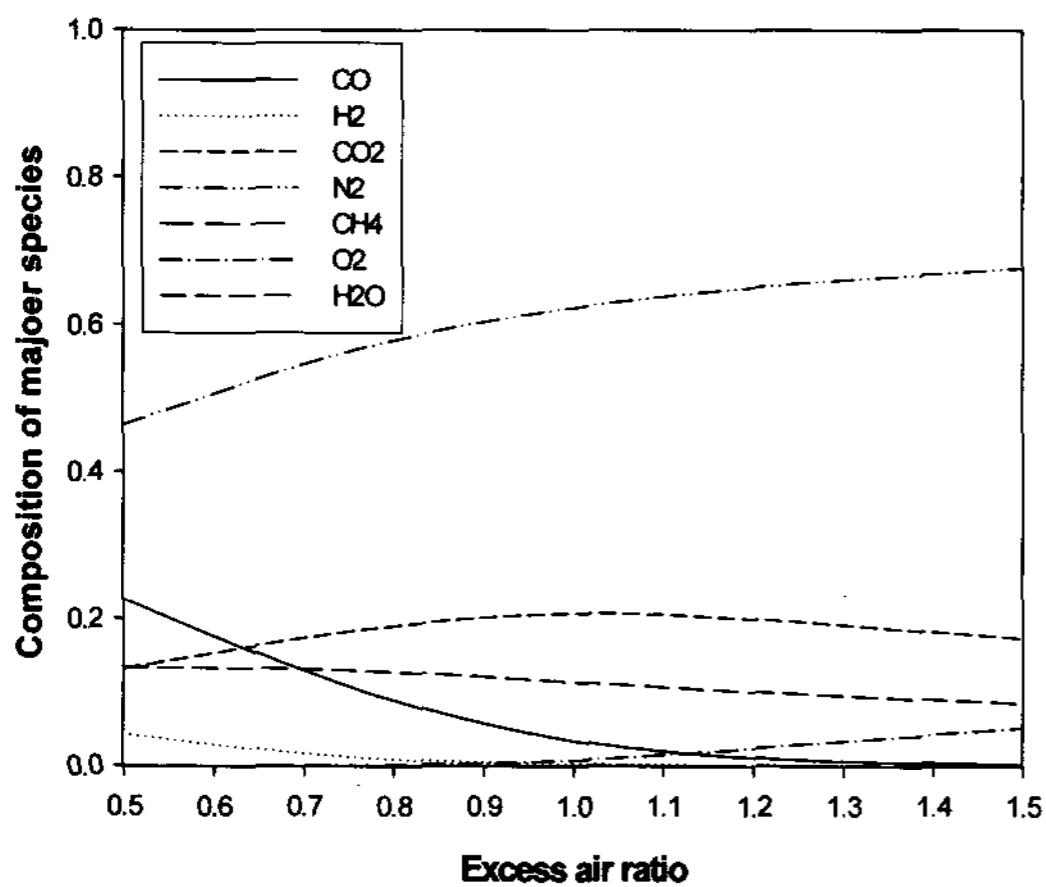


Figure 6. Composition of major species (Syngas #3).

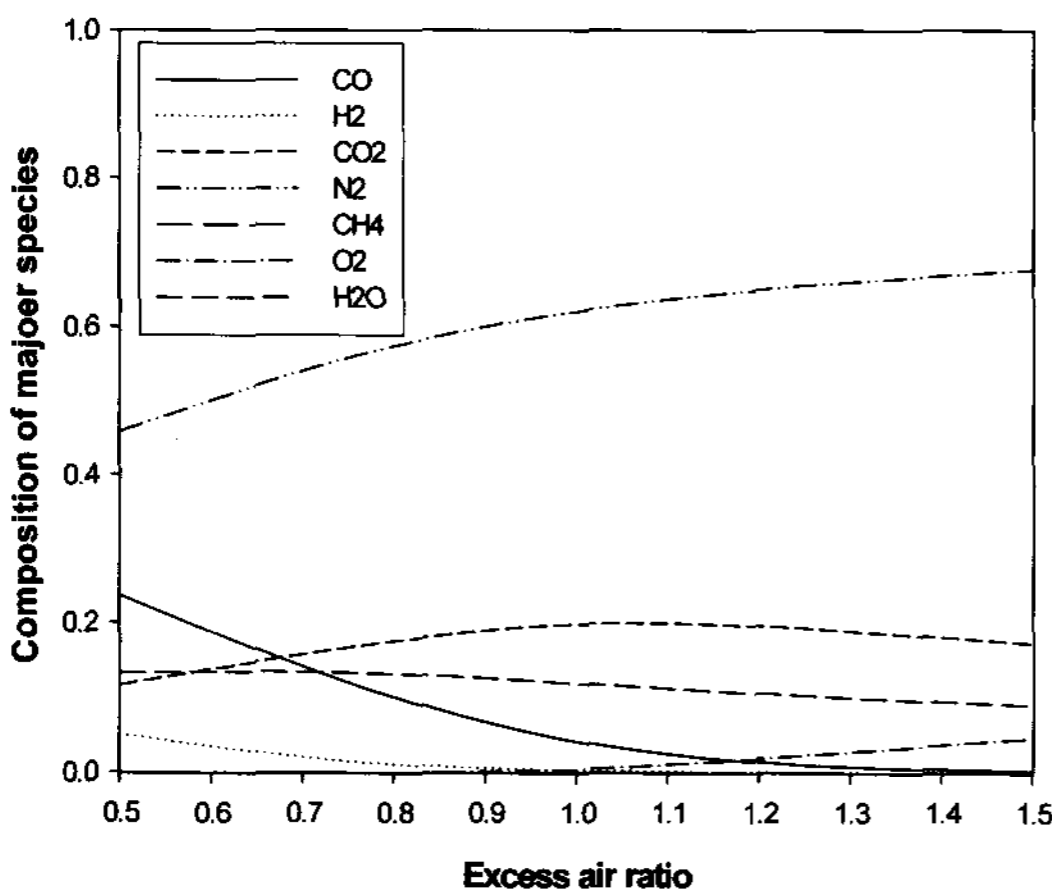


Figure 7. Composition of major species (Syngas #4).

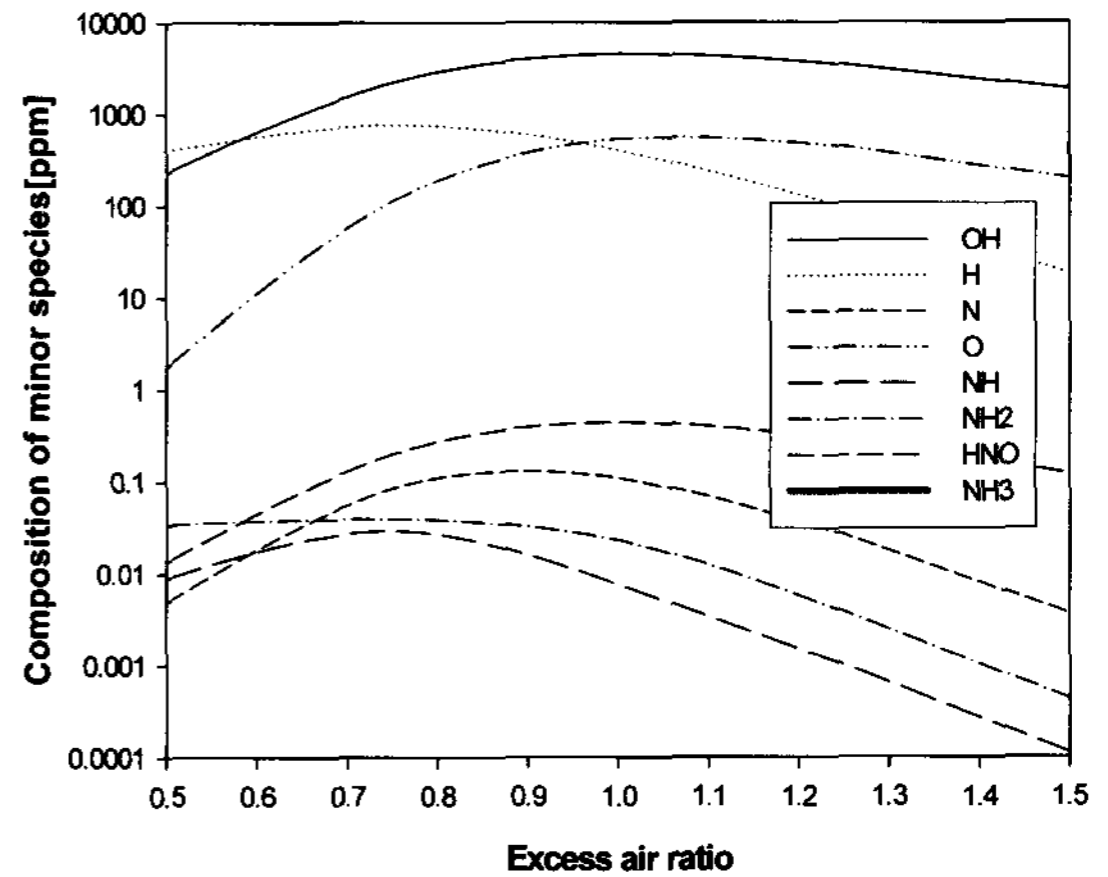


Figure 8. Composition of minor species (Syngas #1).

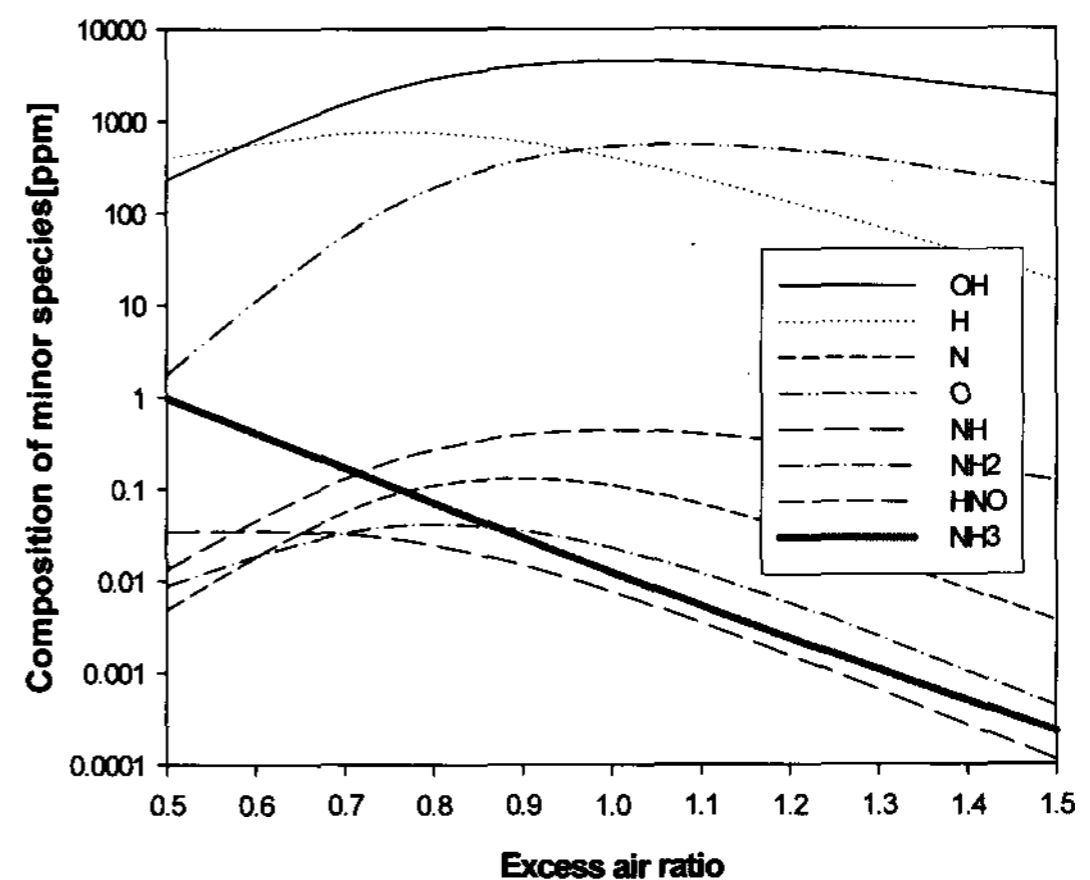


Figure 9. Composition of minor species (Syngas #2).

Figure 8은 합성가스 #1의 연소 시 배기가스 중 부차적인 화학종 성분들의 조성을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 부차적인 화학종 성분은 OH, H, O 활성기들이 주종을 이루고 있으며, H는 연료 중 H₂ 성분이 불안전 연소를 일으키는 과잉공기비가 낮은 영역에서 주로 발생되고, OH, O는 공기과잉 상태인 과잉공기비가 높은 영역에서 주로 발생된다. Figure 9, 10, 11은 NH₃가 포함된 합성가스들 (합성가스 #2, #3, #4)의 경우를 보여주고 있다. 주종을 이루는 부차적인 화학종들은 합성가스 #1과 유사하게 OH, H, O임을 알 수 있다. 또한 NH₃ 성분은 과잉공기비가 낮을수록 산화되지 못한 채 배출됨을 알 수 있으며, 이러한 결과는 NH₃의 산화를 촉발시키는 활성기인 OH가 낮은 과잉공기비 조건 (공기희박 조건)에서는 매우 부족하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 Figure 10과 Figure 11의 비교를 통해, CH₄ 성분이 증가할수록 NH₃의 산화가 더욱 잘 안 이루어지고 이로 인해 배기가스 중의 NH₃ 조성도 더 높아짐을 알 수 있다. 이러한 결과는, 앞서 Figure 1에서 살펴본 바와 같이, 연료 중 CH₄ 성분의 증가는 낮은 과잉공기비 조건에서 화염온도의 저하를 초래하며, 이로 인해 OH의 발생량이 더욱 줄어들고 더 나아가 발생된 OH조차 CH₄의 산화나 열적 NO_x 발생에 우선적으로 사용되므로, 부족한 OH 농도는 NH₃

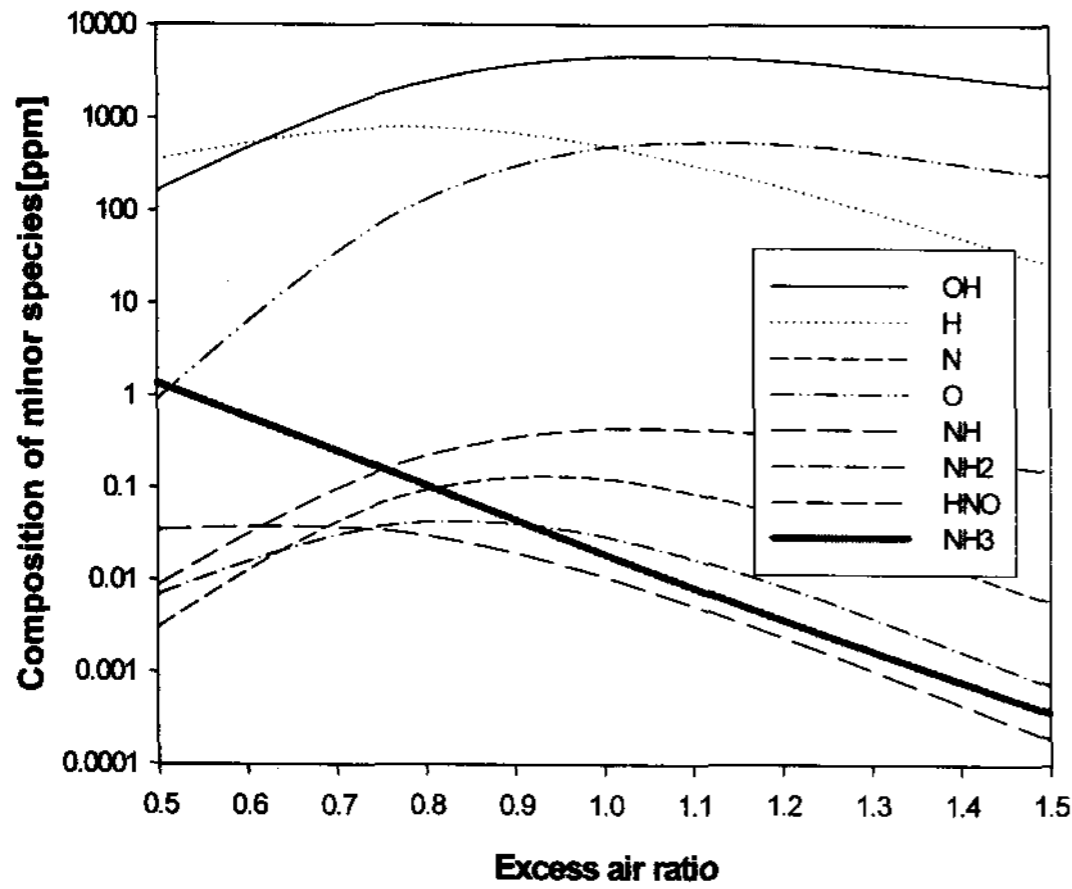


Figure 10. Composition of minor species (Syngas #3).

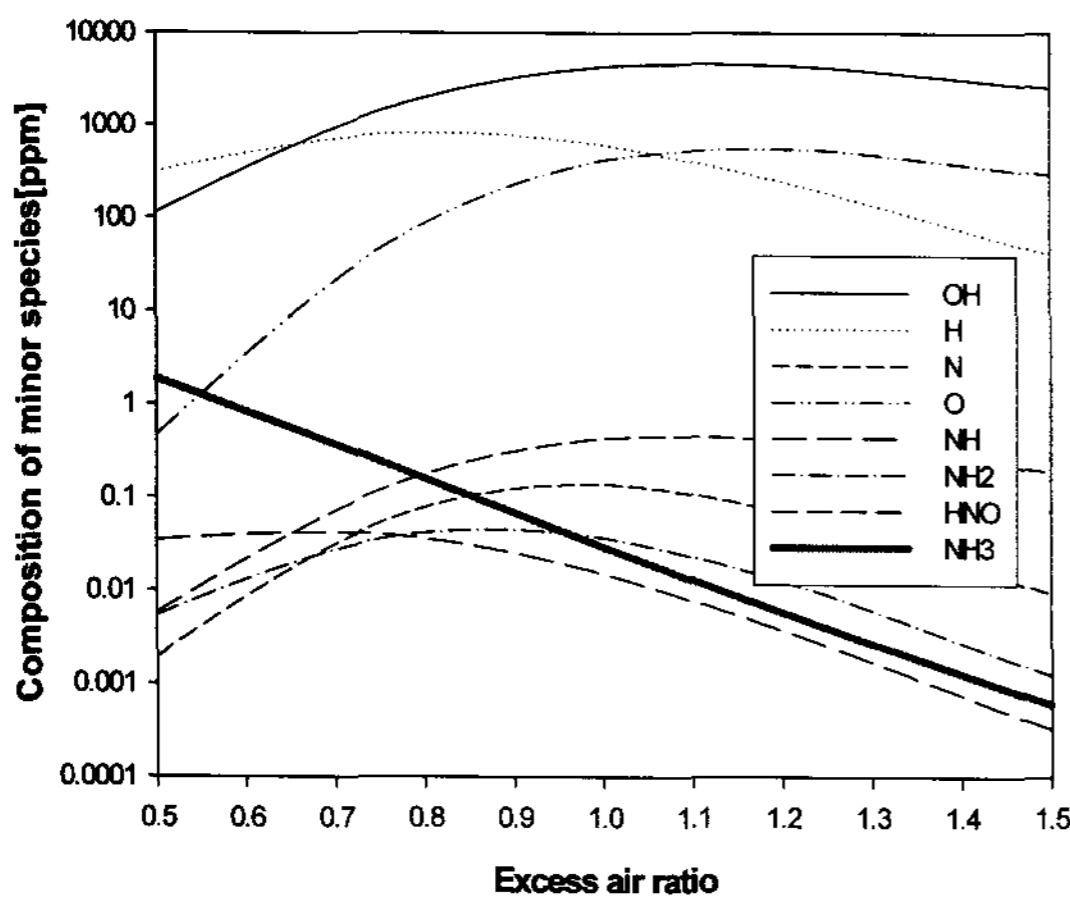


Figure 11. Composition of minor species (Syngas #4).

의 산화과정을 더욱 활성화시키지 못하는 것으로 판단된다.

Figure 12는 NH₃의 전환율(conversion ratio)을 보여주고 있다. 이때 본 논문에서 NH₃ 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$NH_3 \text{ conversion ratio} = \frac{NH_3 \text{ mass of exhaust gas}}{NH_3 \text{ mass of fuel}} \quad (17)$$

식 (17)에 의하면 NH₃ 전환율은 연소과정 중 NH₃ 성분이 중간 생성물인 NH₂, NH, HNO와 최종 생성물인 NO로 전환되는 정도를 의미한다. Figure 12에서 볼 수 있듯이, 과잉공기비가 0.9 이상의 조건에서는 연료 중 NH₃는 거의 대부분 NOx로 전환됨을 알 수 있다. 그러나 과잉공기비가 0.9 보다 낮은 조건에서는 NH₃ 전환율이 급격히 감소함을 알 수 있고, 전환된 NH₃도 산소가 부족한 조건으로 인해 NO로 최종적인 전환이 이루어지지 못하고, 오히려 중간 생성물인 NH₂, NH, HNO로 머물며 미연 연료 성분인 H₂와 반응하여 H, O 및 OH를 만드는 역 반응을 더 활성화 하는데 참여하는 것으로 판단되며 (식 (4)~(15) 참조), 더 나아가 CH₄ 성분의 증가는 NH₃ 전환율을

더욱 저하시키는 요인으로 작용한다. 이러한 NH₃ 전환율의 결과는 앞서 살펴본 Figure 9~11의 해석 결과 및 실험적 관찰 [13] 과도 매우 잘 일치하고 있다. 이러한 결과들로부터, NH₃에 의한 연료 NOx의 발생은 공기/연료비에 따른 온도 변화보다는 OH, O 등의 농도에 의해 더 크게 좌우됨을 알 수 있다. 식 (1)~(3)에서 볼 수 있듯이, 열적 NOx의 경우 O, OH에 의해 NO 생성을 위한 연쇄 반응이 일어난다. 또한, Figure 1 과 식 (4)~(15)에서 볼 수 있듯이, 연료 NOx의 경우도 NH₃가 분해되어 NH₂, NH, HNO같은 중간화합물로 진행되고 최종적으로 NO가 되는 반응들에 있어서도 OH, O의 존재가 필수 불가결하므로, 이러한 이유로 충분한 OH, O를 제공해 줄 수 있는 공기과잉 조건에서는, 화염온도가 저하됨에도 불구하고, NH₃ 전환율은 여전히 100 %를 유지함을 알 수 있다. 앞서의 결과들로부터, NH₃를 포함하는 합성가스를 사용하는 가스터빈 연소기의 경우 버너 설계 시 공기희박 조건으로 설계하는 것이 연료 NOx를 줄이는 데 바람직한 것으로 판단되며, 이때 그 조건에서 화염안정성에 대한 고려가 수반될 필요가 있다[13].

Figure 13은 4가지 합성가스 연소시의 NOx 발생량의 추이를 보여주고 있다. 그림에서 보여 지듯이, 과잉공기비가 증가할수록 NOx 발생량은 급격히 증가하여 과잉공기비 1.1~1.2 부

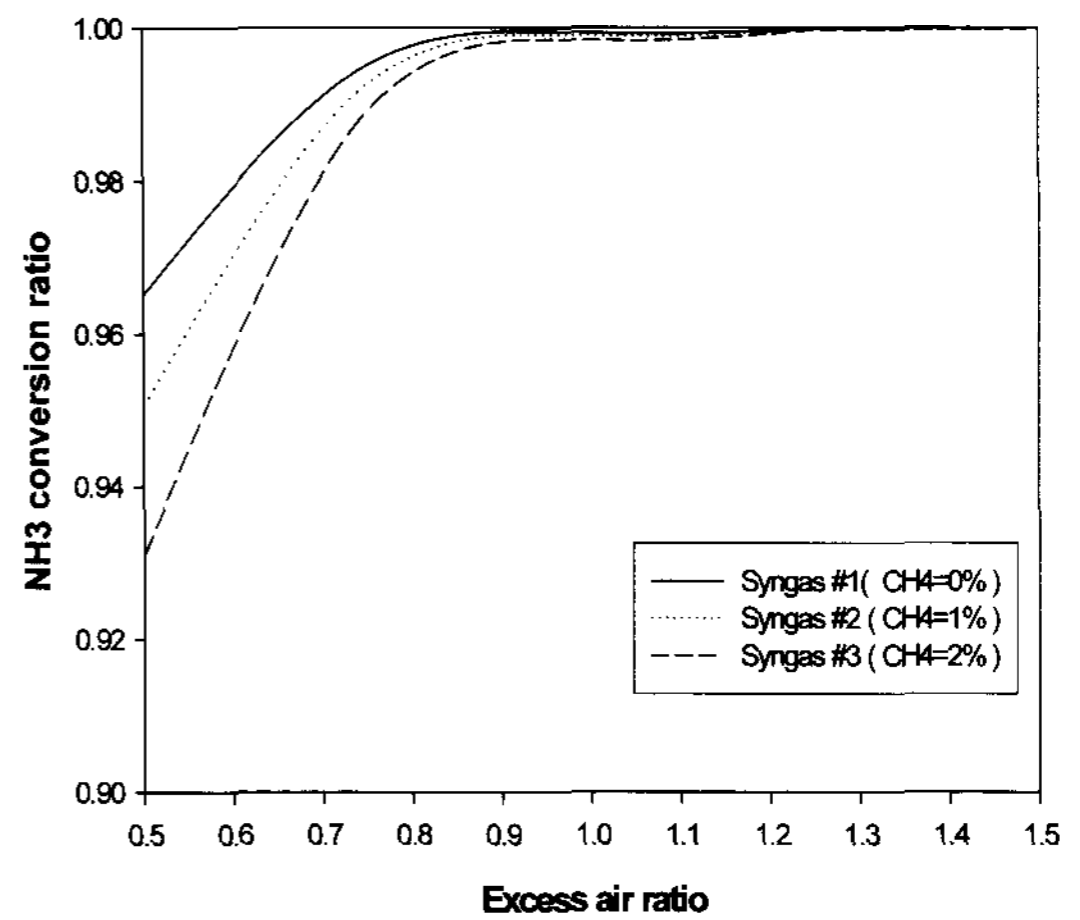


Figure 12. NH3 conversion ratio of syngas fuel.

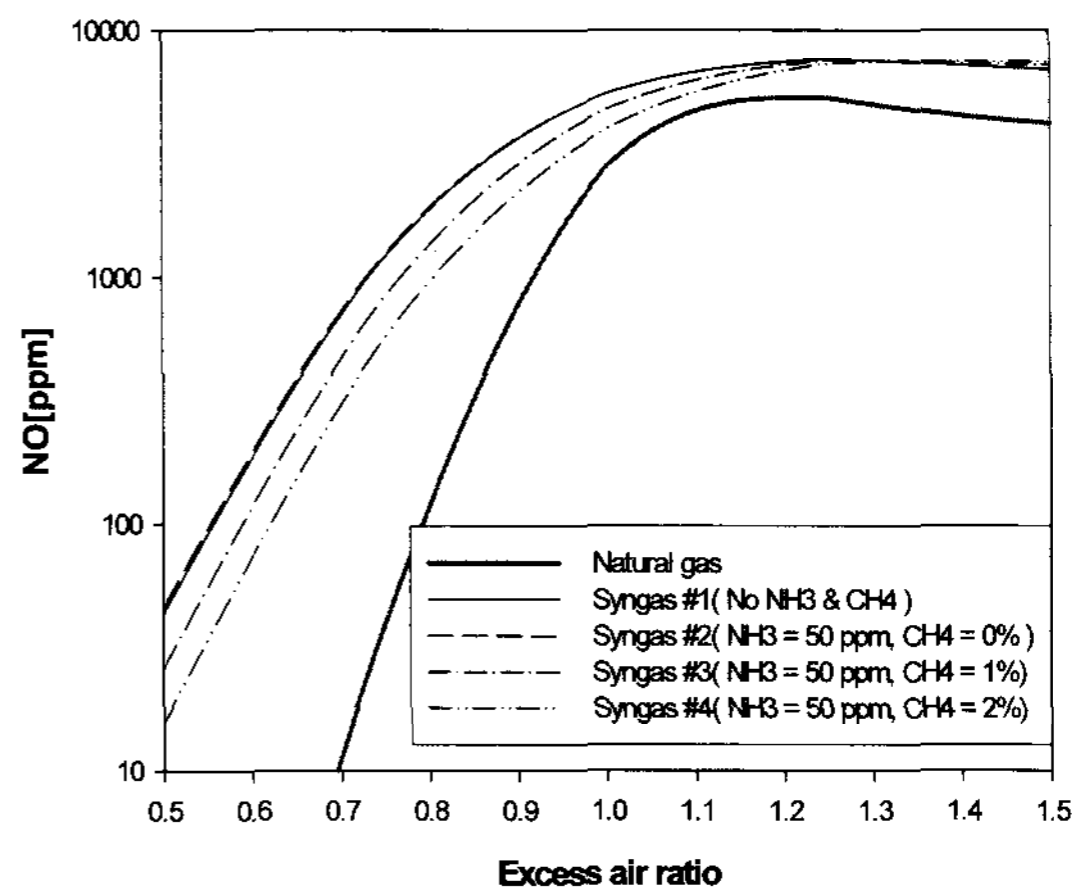


Figure 13. NOx emission from syngas fuel.

근에서 최대를 이루고, 그 후로 완만히 줄어드는 경향을 보인다. 이러한 결과는 과잉공기비가 1 보다 작은 경우에는 온도의 감소와 OH, O의 감소로 인해 NO_x 발생량이 급격히 줄어드나, 반면에 과잉공기비가 1 보다 큰 경우에는 온도가 감소하여 NO_x가 줄어드는 영향을 OH, O의 증가로 인한 NO_x 증가가 일부 상쇄해 주므로 NO_x도 상대적으로 완만히 감소하는 경향을 보이기 때문이다. 참고로 석탄 합성가스 연소 시의 NO_x 발생량이 천연가스에 비해 훨씬 큼을 알 수 있으며, 특히 공기희박 조건에서는 그 차이가 현격함을 볼 수 있다. 그러나 Figure 13에서 볼 수 있듯이, 과잉 공기비가 작은 조건(공기희박 조건)에서는 합성가스 #2의 NO_x 발생량이 합성가스 #1에 비해 약 4 ppm 정도 높은 것으로 관찰된다. 예를 들어, 과잉 공기비 0.5 조건에서 연료 중 NH₃의 함량이 50 ppm 이고(반응물 혼합기에 대해서는 24 ppm) NH₃의 전환율이 0.96인 점을 감안하면, NH₃로부터 생성되는 NO는 매우 적고 반면에 대부분의 NH₃는 중간 생성물인 NH₂, NH, HNO나, 이로 인한 H, O 및 OH 같은 역반응 생성물로 변환되어 배출됨을 알 수 있다. 결과적으로 모든 과잉공기비 조건에 대해 NH₃에 의한 연료 NO_x가 전체 NO_x 발생량 중에서 차지하는 비중이 크지 않음을 알 수 있고, 이는 합성가스의 연소 시 발생하는 NO_x는 주로 열적 NO_x에 의한 것임을 암시한다. 본 연구의 경우는 이론적인 단열 화염 온도를 계산하였지만, 실제 연소기의 경우 열손실 및 냉각을 고려하면 이 보다 낮은 화염온도를 유지할 것으로 기대되므로, 이렇게 상대적으로 낮은 화염온도에서 작동되는 실제 연소기의 경우는 열적 NO_x가 줄어들어 온도에 덜 민감한 연료 NO_x의 기여도가 더 커질 개연성이 존재한다. 또한 Figure 13 은 낮은 과잉 공기비 조건에서는 연료 중 CH₄ 함량이 증가할수록 NO_x 발생이 줄어드는 것을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 Figure 2의 화염온도의 예측결과로부터 그 이유가 설명될 수 있다.

4. 결 론

석탄합성가스의 CH₄ 및 NH₃ 성분이 NO_x 발생 특성에 미치는 영향을 이론적으로 규명하였다. 석탄합성가스 중 NH₃ 성분은 과잉공기비가 0.9 보다 큰 조건에서는 거의 대부분 산화되어 NO_x로 전환되나, 과잉공기비가 0.9 보다 낮은 조건에서는 NO_x로의 전환율이 저하됨을 알 수 있다. 석탄합성가스 중 CH₄ 성분의 증가는 최대 단열화염온도의 발생 지점을 좀 더 높은 과잉공기비 조건으로 이동시키며, 동시에 낮은 과잉공기비 조건에서는 화염온도의 급격한 저하를 가져온다. 또한 낮은 과잉공기비 조건에서 CH₄ 성분의 증가는 NH₃의 산화 및 NO_x로의 전환을 억제하고, 더 나아가 NO_x 발생량의 감소를 야기한다. 본 연구를 통해 얻어진 해석결과들은 IGCC용 가스터빈 연소기의 저 NO_x 설계를 위한 기초적인 자료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단과 한국전력이 지원하는 “가스화기

운전조건별 연료/슬래그의 특성평가 및 합성가스의 연소특성 해석” 과제의 일환으로 이루어졌으며, 이에 관계자들에게 감사드립니다.

참고문헌

1. Cook, C. S., Corman, J. S., and Todd, D. M., "System Evaluation and LBTU Fuel Combustion Studies for IGCC Power Generation", *ASME J. Eng. Gas Turb. Power*, **117**, 673-680 (1995).
2. Precision Combustion Inc., "System Study of Rich Catalytic/Lean Burn(RCL) Catalytic Combustion for Natural Gas and Coal-Derived Syngas Combustion Turbines," DOE report DE-FG26-02NT41521 (2004).
3. Giles, D. E., Som, S., and Aggarwal, S. K., "NO_x Emission Characteristics of Counterflow Syngas Diffusion Flames with Airstream Dilution," *Fuel*, **85**, 1729-1742 (2006).
4. Kelsall, G. J., Smith, M. A., and Cannon, M. F., "Low Emissions Combustor Development for Industrial Gas Turbine to Utilize LCV Fuel Gas", *ASME J. Eng. Gas Turb. Power*, **116**, 559-566 (1994).
5. Nakata, T. et al., "A Study on Low NO_x Combustion in LBG-Fueled 1500°C-Class Gas Turbine," *ASME J. Eng. Gas Turb. Power*, **118**, 534-540 (1996).
6. Dobbeling, K. et al., "Low-NO_x Premixed Combustion of Btu Fuels Using the ABB Double Cone Burner(EV Burner)," *ASME J. Eng. Gas Turb. Power*, **118**, 46-53 (1996).
7. Liebner, W., Zwiefelhofer, U., Vierrath, H., and Seifert, W., "Lurgi's MPG and BGL Gasifier at SVZ Schwartze Pumpe: Status & Experiences in IGCC Application," '99 Gasification Technologies Conference (1999).
8. <http://navier.engr.colostate.edu>
9. Hautman, D. J., Dryer, F. L., Schug, K. P., and Glassman, I., "A Multiple-Step Overall Kinetic Mechanism for the Oxidation of Hydrocarbons," *Combust. Sci. Technol.*, **25**, 219-235 (1981).
10. Westbrook, C. K. and Dryer, F. L., "Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuel in flames" *Combust. Sci. Technol.*, **27**, 31-43 (1981).
11. Stephen R. T., *An Introduction to Combustion*, McGraw-Hill (1999).
12. Lindstedt, R. P. and Selim, M. A., "Reduced Reaction Mechanisms for Ammonia Oxidation in Premixed Laminar Flames" *Combust. Sci. Technol.*, **99**, 277-298 (1994).
13. Lee, C. Kim, Y. C., and Kim, H. T., "Experimental Study on the Flame Stability and the NO_x Emission Characteristics of Low Calorific Value Coal Derived Gas Fuel Using Flat Flame Burner," '99 ACS Meeting, IGCC Symposium (1999).