

Syngas-순산소 확산화염의 연소특성에 관한 실험적 연구

이상민[†], 최원석*, 안국영*

*한국기계연구원 신재생청정시스템연구실

Experimental Study on the Combustion Characteristics of Syngas-Oxyfuel Diffusion Flames

SANGMIN LEE[†], WONSEOK CHOI*, KOOKYOUNG AHN*

*Korea Institute of Machinery & Materials, 104 Sinseong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

The characteristics of syngas-oxyfuel combustion has been investigated experimentally in the present study. Experimental measurements were conducted to aid a fundamental design of a syngas-oxyfuel combustor with a double coaxial burner configuration. To examine the effects of different syngas fuels on combustion characteristics, various fuel types are utilized such as commercial coal gases (Texaco, Shell), COG (cokes oven gas), and CH₄ as a main component of natural gas. CO₂ was added to the four fuel types as a diluent gas to reduce the flame temperature. The flame images and emission characteristics of NO_x and CO were examined for various equivalence ratio and CO₂ dilution ratio. The results show that CO emission was rapidly increased as equivalence ratio approached the stoichiometry condition by reducing the amount of oxygen. As the CO₂ dilution increased, CO emission increased while NO_x emission decreased due to reduced flame temperature. When the syngas-oxyfuel combustor is operated with 20~40% of CO₂ dilution ratio, the CO and NO_x emission levels were kept below 50 ppm and 25 ppm, respectively, with a high concentration of CO₂ over 95 vol.% in exhaust gases.

KEY WORDS : Syngas(합성가스), Oxyfuel combustion(순산소연소), Diffusion flame(확산화염), Coaxial burner(동축류 연소기), CO₂ captures(이산화탄소 포집)

1. 서 론

최근 들어 에너지자원 분야의 가장 큰 이슈는 석유 등 화석자원 고갈 및 이산화탄소 배출 문제의 대응책을 개발하는 데에 있다. 특히 화석자원의 고갈

에 대한 대응책으로 합성가스(synthesis gas, 이하 syngas)에 대한 관심이 높아지고 있다. Syngas는 석탄, 바이오매스, 폐기물 등 탄화수소계 연료의 화학적 변환 과정을 거쳐 생성된 H₂, CO를 주성분으로 하는 기체연료를 의미한다. 현재 저급의 고상, 액상의 연료로부터 syngas를 생산하여 에너지 자원으로 활용하는 기술이 활발히 개발되고 있다^{1,2)}.

[†]Corresponding author : victlee@kimm.re.kr

[접수일 : 2010.10.14 수정일 : 2010.11.22 게재확정일 : 2010.12.17]

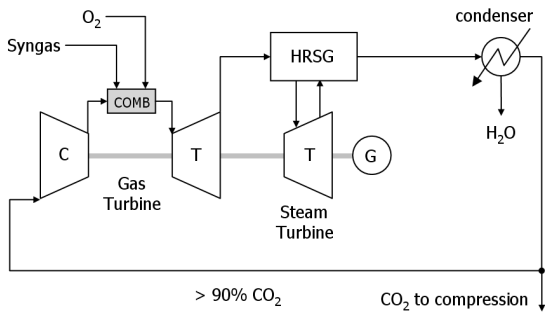


Fig. 1 Schematic diagram of semi-closed CO₂ cycle.

이산화탄소 배출문제 대책의 하나로 공기 대신 산소를 산화제로 사용하는 순산소연소(oxyfuel combustion)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다³⁾. 순산소연소를 하는 경우 배가스에서 수증기만 응축하면 고농도의 CO₂ 회수가 가능한 장점을 가지고 있으며, 특히 CO₂ 발생 집약도가 높은 발전분야를 중심으로 중점적인 기술개발이 진행되고 있다³⁾.

이렇듯 화석연료의 고갈로 인하여 syngas 연료에 대한 관심이 커지고 있고, 효율적인 이산화탄소 회수를 위한 순산소 연소의 중요성이 커지면서 각각의 분야에 대한 연구는 활발하게 진행되고 있으나, 아직까지 syngas를 연료로 하는 순산소연소에 관한 연구는 많이 이뤄지지 않았다.

Syngas를 연료로 사용하는 경우 연료에 수소가 포함됨으로써 연소특성이 향상되고, 배가스 중의 공해물질을 저감할 수 있다는 결과가 보고된 바 있다⁴⁾. 하지만, syngas는 기본적으로 기존의 연료에 비하여 발열량이 낮고, 가연성이 떨어지는 문제점을

안고 있다⁴⁾. 순산소연소는 산화제에 미반응기체인 질소 성분이 포함되지 않기 때문에 화염온도, 전파속도, 가연한계 등 연소특성이 향상되므로 난연성 물질의 연소에 보다 적합하다^{5,6)}. 따라서 순산소연소는 일반적인 공기연소에 비하여 syngas 연료를 보다 용이하게 연소시킬 수 있는 것으로 예측된다.

Syngas-순산소연소는 가열로, 보일러 등의 산업 및 발전용 열원으로 적용할 수 있다. 특히 최근들어 Fig. 1과 같이 가스터빈을 이용한 이산화탄소 회수 고효율 발전시스템에 대한 연구가 미국, 유럽 등 선진국을 중심으로 본격적으로 시작되었다^{7,8)}. 따라서 본 연구에서는 syngas-순산소 화염의 연소특성 실험을 수행함으로써 이와 같은 연소시스템에 적용 가능한 연소기 설계 기술을 확보하는 것을 목표로 하였다.

본 연구에서는 실제 syngas 조성을 갖는 연료를 사용하여 순산소연소 확산화염 연소실험을 수행하였다. 실험 대상으로는 석탄가스화 공정에서 발생하는 석탄가스와 제철공정에서 발생하는 부생가스를 연료로 채택하였다. 실험결과와 비교분석을 위하여 동일한 발열량을 갖는 매탄-순산소 연소특성 실험을 같이 수행하였다.

2. 실험장치 구성 및 실험방법

2.1 실험조건 및 실험방법

석탄가스, 부생가스 등 실제 syngas 조성을 갖는 연료를 대상으로 syngas-순산소 연소특성 실험을 수행하였으며, 실험에 사용된 연료 조성 및 특성을 아래

Table 1 Syngas composition and properties

Syngas	Gas composition (%)					Low heating value (kJ/mol)	Adiabatic flame temperature (K)*	
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂		Air-fuel	Oxyfuel
TEXACO	35.0	50.0	0.0	14.0	1.0	226.17	2274	2845
SHELL	28.0	64.0	0.0	3.0	5.0	248.85	2337	2921
COG (POSCO)	56.4	8.4	28.6	4.3	2.3	389.73	2262	3020
CH ₄	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	802.46	2225	3054

* O₂ concentration in exhaust gas = 2% ($\phi = 0.990$)

Table 1에 나타내었다. 석탄가스로 가장 대표적인 Texaco사와 Shell사의 건식 가스 조성(dry condition)을 사용하였으며⁹⁾, 부생가스 조성은 제철공정에서 발생하는 COG(cokes oven gas)의 가스 조성을 사용하였다¹⁰⁾. BFG(blast furnace gas), LDG(lintz donawitz converter gas) 등의 부생가스는 연료 중 N₂의 농도가 높아 배가스 출구에서 CO₂ 회수 기준인 90% 이상 고농도의 CO₂ 조건을 만족시킬 수 없어 실험 대상에서 제외하였다.

본 연구에서는 syngas-순산소연소의 특성 파악을 위하여 당량비를 변화시켰을 때 나타나는 화염 및 연소배가스 특성의 변화를 계측하였다. Syngas 실험 결과의 비교를 위하여 메탄-순산소연소 실험을 병행하였으며, 이때 모든 연료조건에서 연료 저위 발열량 기준 20kW가 되도록 실험조건을 정하였다.

한편, 순산소연소를 적용하게 되면 Table 1에서 보다시피 공기연소에 비해 화염온도가 수백도 가량 상승하게 된다. 발전시스템의 경우 연소기 및 연소시스템의 과열을 방지하고 온도 조건을 만족시키면서, 고농도의 CO₂ 조건을 유지하는 것이 중요하므로 배가스 중의 CO₂ 혹은 H₂O를 재순환하여 연소기에 공급하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 이러한 재순환 조건을 모사하기 위하여 연소기로 공급되는 희석기체로 CO₂를 연소기에 공급하였다. 재순환량이 연소에 미치는 영향을 파악하기 위하여 CO₂ 공급량을 변화시키는 실험을 수행하였다. 이때 CO₂ 희석률(CO₂ dilution rate) α 는 아래 식 (1)과 같이 당량비 $\phi = 1$ 조건에서의 배가스 총체적유량 $Q_{exhaust}$ 대비 CO₂ 공급유량 Q_{CO_2} 비율로 정의하였으며, 각 연료별로 당량비 0.98 조건에서 CO₂ 최대 희석률 100~180% 까지 공급하였다.

$$\alpha = \frac{Q_{CO_2}}{Q_{exhaust, \phi = 1}} \times 100 [\%] \quad (1)$$

2.2 실험 장치 구성

Syngas-순산소 확산화염의 연소특성을 파악하기 위하여 Fig. 2와 같은 실험 장치를 구성하였다.

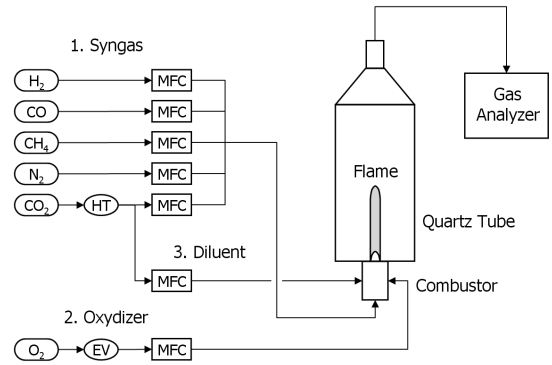


Fig. 2 Experimental apparatus of syngas oxyfuel combustion test system.

실험 장치는 유량 공급부, 연소기 및 연소실, 배가스 농도 측정부로 구성된다. 연료인 syngas, 산화제인 O₂, 희석제인 CO₂의 유량은 질량유량계(mass flow controller, Brooks 5800-S)를 통하여 조절하였다. 연료인 syngas에 포함되는 성분인 H₂, CO, CH₄, N₂, CO₂의 조성은 사용 연료 조건에 따라 각각의 유량 조절이 가능하도록 하였다. 공급량이 많은 CO₂와 O₂는 액화용기로부터 공급하였으며, 이들 유체의 기화를 위하여 CO₂의 경우 압력조정기(regulator)에 부착된 전기히터, O₂의 경우 기화기(evaporator)를 사용하여 원하는 유량을 공급하였다.

연소실은 직경 20cm, 길이 100cm인 석영관을 사용하여 외부공기를 차단함과 동시에 화염이 가시화될 수 있도록 하였다. 배가스 측정을 위해서 연소실 출구에 수냉식 프로브(water-cooled sampling probe)를 설치하여 배가스를 포집하였고, 포집된 배가스는 H₂O를 제거한 후 가스분석기로 공급하였다. 배가스 중 O₂, CO₂, NO_x, CO 농도를 가스분석기(Horiba VA/VS3000)를 이용하여 계측하였다.

연소기는 Fig. 3에 나타난 것처럼 일반적인 2중 동축류 확산화염 버너를 사용하였다. 버너 중앙에 연료 노즐이 있고, 주위로 산화제인 산소가 공급되며, 최외곽 노즐에는 희석기체(diluent)로 이산화탄소가 공급된다. 이 연소기에서는 버너의 노즐 직경을 변경함으로써 각 유체의 출구유속을 제어할 수 있다. 연료 및 산화제의 유속은 60m/s, 30m/s를 기

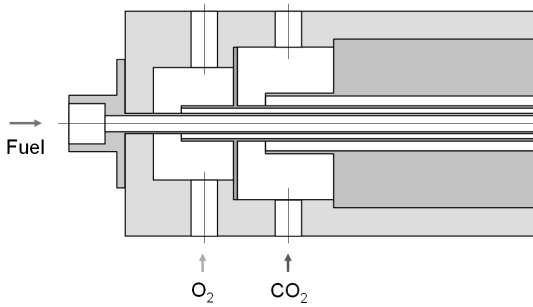


Fig. 3 Cross sectional view of syngas-oxyfuel double coaxial combustor.

준으로 하였고, 연료별 실험 조건을 만족시킬 수 있도록 노즐 사이즈를 조절하였다¹¹⁾.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 당량비 변화에 따른 화염특성

Fig. 4에 당량비 0.98(과잉산소비 102%) 조건에서 syngas 연료별 순산소 화염 형상을 나타내었다. CH₄ 화염의 경우 매연복사로 인하여 화염 상단에서 황염을 띠는 것과는 달리 syngas 화염의 경우 전체적으로 매연 복사가 없는 청염을 나타내고 있다. 특히 석탄가스인 Texaco와 Shell 가스에서는 황염이 전혀 관측되지 않았다. 이는 석탄가스 화염에서 매연이 거의 발생하지 않음을 나타낸다. 일반적으로 매연은 탄화수소계 연료의 열분해 과정에서 발생하

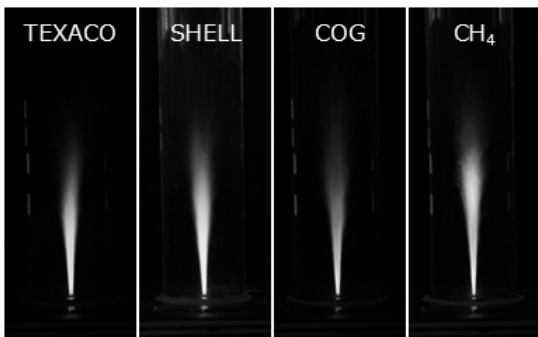


Fig. 4 Flame images of syngas-oxyfuel diffusion flames at $\phi = 0.98$.

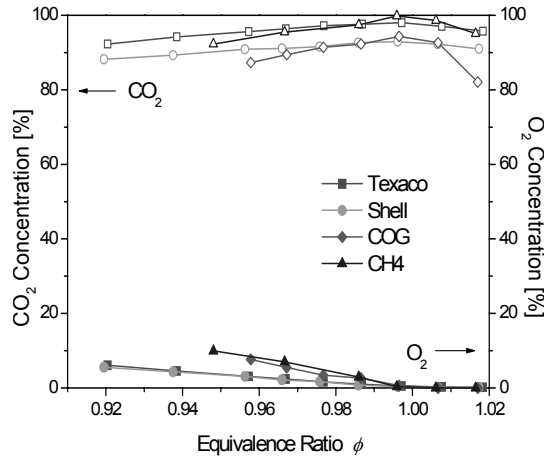
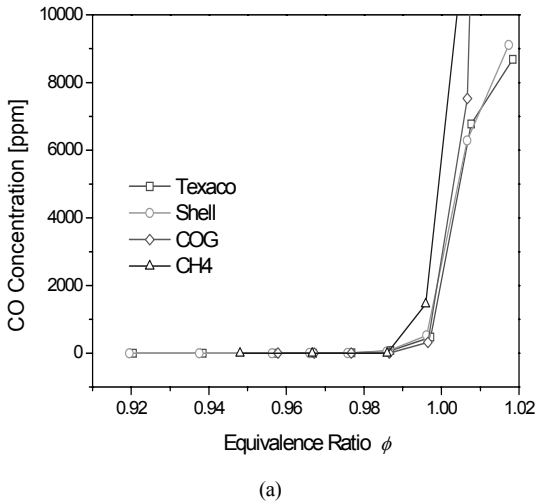


Fig. 5 Exhaust gas concentration of syngas-oxyfuel flames with respect to equivalence ratio ϕ .

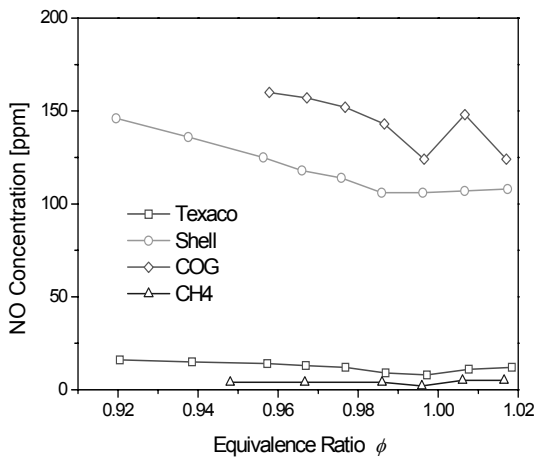
므로, 석탄가스와 같이 CH₄ 없이 H₂와 CO가 연료의 주성분일 경우에는 매연 발생이 원천적으로 억제되기 때문이다¹²⁾. Syngas 중 CH₄가 소량 포함되어 있는 COG의 경우 화염 끝단에서 약한 황염을 나타내는데, 이는 CH₄의 열분해로 인해 화염 내에서 매연이 미량 발생하기 때문으로 볼 수 있다.

Syngas 조성별로 산소공급량을 변화시켰을 때 당량비에 따른 배가스 농도를 측정하였다. 당량비 변화에 따른 배가스 중 CO₂/O₂, NO_x/CO의 농도 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 연소기로 공급되는 산소량이 감소함에 따라 출구에서의 O₂ 농도는 감소하고, 동시에 CO₂ 농도가 증가한다. 연료 중 N₂ 성분이 없거나 상대적으로 작은 CH₄와 Texaco 석탄가스의 경우 당량비 0.95 이하의 희박 조건에서도 90% 이상의 CO₂가 발생하였다. 반면, N₂의 농도가 상대적으로 높은 Shell 석탄가스와 COG의 경우 당량비 0.98 이상의 조건에서 90% 이상의 CO₂를 얻을 수 있다. CO₂ 포집 시 출구 CO₂ 농도에 따라 회수비용이 결정되므로 syngas 중 Texaco 석탄가스의 CO₂ 회수 성능이 가장 우수하다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 당량비 변화에 따른 CO와 NO_x 배출량의 변화를 나타내고 있다. CO는 당량비에 가까울수



(a)



(b)

Fig. 6 Emission concentration of syngas-oxyfuel flames with respect to equivalence ratio ϕ ; (a) CO, (b) NOx.

록 점차 증가하여, 당량비 1 이상에서 급격히 증가하는 경향을 보인다. 이는 화염 내에서 산소가 충분하지 않아 연료를 100% 반응시키지 못하기 때문이다.

Fig. 5에서 보듯이 당량비 1 이상에서 CO₂ 농도가 감소하는 현상은 불완전연소로 인하여 배가스 CO 농도가 증가하는 데에 기인한다. 한편, 당량비가 0.98 이하인 조건에서 CO는 10ppm 이하의 매우 낮은 농도를 유지하는데, 이는 산화제로서 산소가 우수한 연소특성을 가지기 때문이다.

NOx의 경우 Texaco 석탄가스에서는 20ppm 이하의 NOx가 발생하였으나 Shell 석탄가스와 COG에서 100ppm 이상의 값이 측정되었다. 이는 연료 중 질소의 농도가 Texaco 석탄가스에 비하여 상대적으로 높기 때문이다. 메탄연료의 경우 연료 중에 질소가 포함되지 않기 때문에 5ppm 이하의 매우 낮은 NOx를 배출하였다. 앞서 설명한 바와 같이 Shell 석탄가스와 COG의 경우 연료 중 N₂의 농도가 높아 출구 CO₂의 농도가 상대적으로 낮아지므로 과잉산소량을 최소화하는데 한계가 있다. 따라서 이러한 경우 희석기체로 CO₂를 많이 공급하여야만 출구 CO₂ 농도를 증가시킬 수 있다.

3.2 CO₂ 공급량 변화에 따른 화염특성

희석기체인 CO₂ 공급량에 따른 syngas-순산소 연소 특성 실험을 수행하였다. Fig. 7은 CO₂ 희석률에 따른 화염온도의 변화를 나타낸다. 이때 화염온도는 화학평형 조건에서 계산한 단열화염온도이다. CO₂ 희석률이 증가할수록 화염온도는 감소하며, 희석률 100% 조건에서 단열화염온도가 300°C 가량 감소한다. 본 연구에서는 실험장치의 한계로 인하여 사용연료에 따른 희석률의 최대값이 상이하였으나, 모든 연료의 희석률 최대값 조건에서 화염이 생성되었다. 이러한 결과로부터 순산소연소의 화염

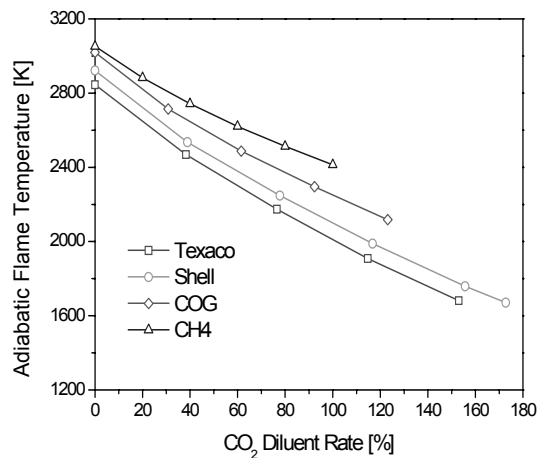


Fig. 7 Adiabatic flame temperature of CO₂-diluted syngas-oxyfuel flames with respect to CO₂ diluent rate.

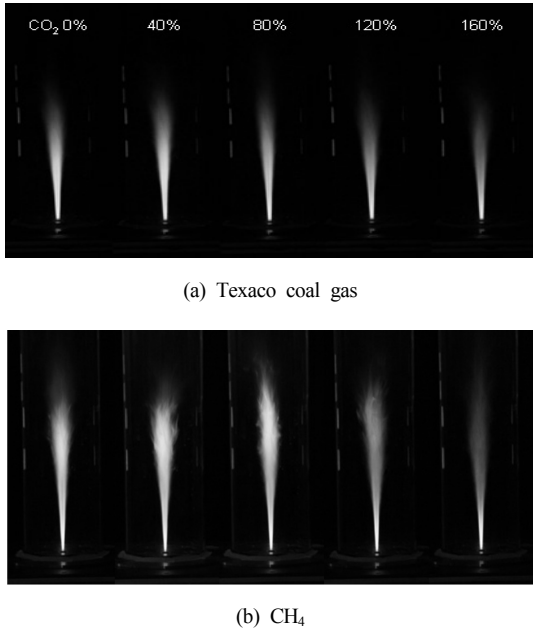


Fig. 8 Flame images of CO₂-diluted oxyfuel flames with increasing CO₂ dilution rate; (a) Texaco coal gas, (b) CH₄.

안정화 효과를 확인할 수 있었다.

Fig. 8에 Texaco 석탄가스와 CH₄ 연료인 경우 CO₂ 공급량에 따른 화염 형상의 변화를 나타내었다. CO₂ 공급량이 증가할수록 화염의 폭이 좁아지고 화염의 발광 강도가 약해지는 현상이 관측되었다. 화염 강도의 약화는 화염온도의 감소로 인한 기체복사량의 감소 때문으로 보인다. 화염 크기의 감소는 주변 기체 유입(entrainment)량의 증가로 인한 혼합 특성이 향상되기 때문으로 보인다¹¹⁾. 메탄화염의 경우 CO₂가 공급됨으로써 매연으로 인한 복사량이 크게 감소되는 현상이 관측된다. 이는 화염온도의 감소 및 화염 내 체류시간의 감소로 인하여 매연발생이 저감되기 때문이다¹³⁾.

한편 CO₂ 공급량 100% 이하에서는 안정된 화염을 유지하나 CO₂ 공급량이 증가하는 경우 화염에 교란(fluctuation)과 함께 화염이 불안정해지는 현상이 발생하였다. 따라서 순산소연소기를 설계하는 경우 화염온도를 저감시키기 위하여 CO₂를 공급량을 증가시키는 것이 필요하다. 그러나 공급량이 너무

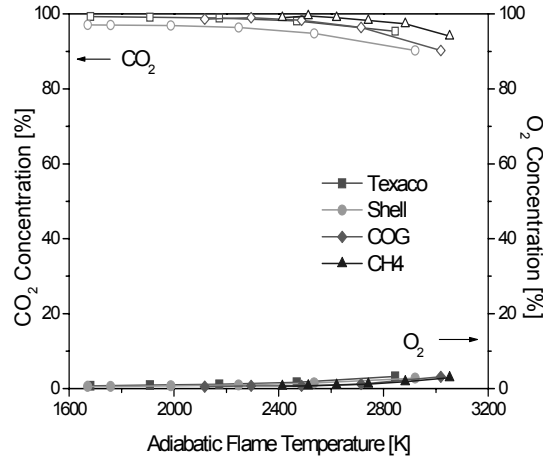


Fig. 9 Exhaust gas concentration of CO₂-diluted syngas-oxyfuel flames with respect to flame temperature.

많은 경우 화염안정성이 저하될 수 있음을 고려하여야 한다.

Fig. 9는 단일화염온도의 변화, 즉 CO₂ 희석률의 변화에 따른 배가스 중 CO₂, O₂의 농도 변화를 나타낸다. CO₂ 희석률이 증가할수록, 즉 단일화염온도가 감소할수록 출구 CO₂의 농도는 증가하고, O₂의 농도는 감소하였다. 희석기체로 CO₂를 사용하였기 때문에 출구 CO₂ 농도는 Fig. 5의 실험결과 보다 증가하여 Shell, COG 등 연료 중 N₂ 조성이 많은 연료 조건에서도 배가스 CO₂ 농도 95% 이상을 달성할 수 있었다.

CO₂ 희석률 변화에 따른 CO, NO_x 배출물의 농도변화를 Fig. 10에 나타내었다. CO의 농도는 CO₂ 공급량에 따라 증가하며, CO₂ 공급량이 증가함에 따라 100ppm 이상의 높은 농도까지 상승하게 된다. 이는 화염 내에 미반응 기체인 CO₂의 농도가 증가함에 따라 화염온도가 감소하고 연소특성이 나빠져 미연 성분이 증가하기 때문이다.

반면, NO_x의 경우 화염온도에 크게 영향을 받기 때문에 CO₂량의 증가에 따른 온도 감소로 인하여 NO_x 발생량이 감소하게 된다. 이러한 결과로부터 syngas-순산소 연소기의 배가스 저감을 위하여 적정량의 CO₂를 공급하는 것이 최적 설계 조건이 될

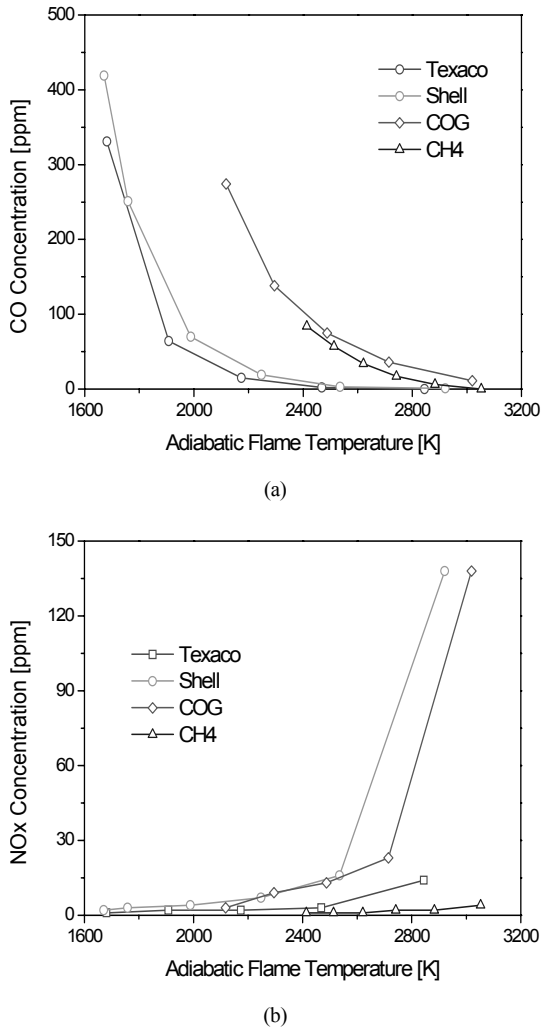


Fig. 10 Emission concentration of CO₂-diluted syngas-oxyfuel flames with respect to flame temperature; (a) CO, (b) NO_x.

을 파악할 수 있다. 석탄가스와 COG의 경우 CO₂ 비율이 40% 정도, CH₄의 경우 CO₂ 비율이 20% 부근 일 때 CO와 NO_x의 농도가 각각 50ppm, 25ppm 이하로 낮게 나타났다. 배가스의 관점에서 볼 때 순산소연소기 설계 시 syngas 조성에 따라 연소기에 공급하는 CO₂ 회석 비율을 배출물 최적조건에 고정시키고, 온도조건을 맞추기 위한 추가 회석기체를 연소기 후단에서 혼합하는 방식을 사용하는 것이 바람직하다.

앞서 기술한 바와 같이 CO₂ 공급량이 증가할수록 화염의 폭과 길이가 줄어드는 효과가 있으며, 화염의 발광 강도가 낮아짐으로써 복사효과가 줄어들기 때문에 연소 시스템에서 최적의 연소기 설계조건을 수립하기 위해서는 이와 같은 조건을 함께 고려하여야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 실제 합성가스 조성을 갖는 Texaco 사, Shell사의 석탄가스와 COG, 동일한 용량의 메탄 연료의 순산소 연소 조건에서 당량비 변화에 대한 화염 특성 실험 및 CO₂ 공급량에 따른 화염 특성에 대한 순산소 연소실험을 수행하였으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 당량비 부근에서 과잉산소량이 감소할수록 CO의 발생량은 급격하게 증가하게 되며, 이로 인하여 출구 CO₂ 농도 역시 산소농도의 저감에도 불구하고 감소하게 된다.
- 2) Syngas 연료성분 중 N₂ 성분의 농도가 증가하면 배가스 중의 NO_x 농도가 증가하고 CO₂ 농도가 감소하게 되므로, 고농도 CO₂ 회수를 위하여 과잉산소량을 최소화하거나, 회석가스의 공급을 증가시켜야 한다.
- 3) CO₂ 공급량이 증가할수록 화염의 폭과 길이, 화염의 발광강도가 감소하며, CO₂ 회석 비율이 높은 조건에서 화염이 불안정해지는 현상이 발생하였다.
- 4) 순산소연소기에 회석가스로 CO₂ 공급비 기준 20~40% 공급될 때 배가스 중의 CO 및 NO_x의 농도가 최저가 되고, 이때 95% 이상의 고농도 CO₂ 회수가 가능하였다.

후 기

“이 논문 또는 저서는 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임”(KRF-2007-611-D00004).

참 고 문 헌

- 1) <http://www.ipcc.ch>.
- 2) <http://www.cdrs.re.kr>.
- 3) <http://www.ieagreen.org.uk>.
- 4) R. W. Schefer, D. M. Wicksall and A. K. Agrawal, "Combustion of Hydrogen Enriched Methane in a Lean Premixed Swirl Stabilized Burner", Proceedings of Combustion Institute, 29, 2003, pp. 843-851.
- 5) C. E. Baukal, "Oxygen-Enhanced Combustion", CRC Press, 1998.
- 6) US Department of Energy, "Carbon Dioxide Emissions from the Generation of Electric Power in the United States", July 2000.
- 7) H. M. Kvamsdal, O. Maurstad, K. Jordal and O. Bolland, "Benchmarking of gas-turbine cycles with CO₂ capture", Proceedings of GHGT-7, Vancouver, Canada, 2004.
- 8) A. Lefebvre, "Gas Turbine Combustion", Taylor & Francis, 2nd Ed., 1999.
- 9) T. C. Williams, C. R. Shaddix and R. W. Schefer, "Effect of Syngas Composition and CO₂-Diluted Oxygen on Performance of a Premixed Swirl-Stabilized Combustor", Combustion Science and Technology, Vol. 180, 2008, pp. 64-88.
- 10) K. S. Sim, J. W. Kim, D. J. Kim and G. J. Hwang, "Status of Domestic Byproduct Hydrogen and Infrastructure", Trans. of the Korea Hydrogen Energy Society, Vol. 13, No. 3, 2002, pp. 70-78.
- 11) H. K. Kim, Y. Kim, S. M. Lee and K. Y. Ahn, "Flame Structure and Emission Characteristics of Oxy-fuel Combustor", Energy and Fuels, Vol. 21, No. 3, 2007, pp. 1459-1467.
- 12) R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Fundamentals of Air Pollution Engineering", Prentice Hall, 1988.
- 13) Glassman, I., "Soot Formation in Combustion Processes", Proceedings of Combustion Institute, Vol. 22, 1989, pp. 295-311.