

촉매 연소기에서 희박 예혼합기의 연소특성

서용석* · 강성규** · 신현동***
(1998년 3월 14일 접수)

Combustion Characteristics of Lean Premixed Mixture in Catalytic Combustors

Yong Seog Seo, Sung Kyu Kang and Hyun Dong Shin

Key Words: Catalytic Combustor, Auto Ignition, Ignition Temperature, Flame Stability, NOx

Abstract

The aim of this paper is to investigate combustion characteristics of lean premixed mixture stabilized by catalytic surface reaction. The catalytic combustor consisted of a catalyst bed and a thermal combustor. The catalyst bed was made of two stage, Pd catalyst in the first stage and Pt catalyst in the second stage. Auto ignition of lean mixture took place in the thermal combustor. Ignition temperature was about 810~820 °C at the fuel-air ratio of 1.5~3.0 % and the mixture velocity of 11~18m/sec. The position of flame front in the thermal combustor moved toward back as preheat temperature increased and fuel-air ratio decreased. The flame supported by surface reaction was stabilized without any flame stabilizers. NOx emissions from the catalytic combustor were below 2.0 ppm (O₂ 15 %) when gas temperature was limited below 1350°C. This result demonstrates that NOx emission from the catalytic combustor is much low comparing with conventional combustors.

1. 서 론

촉매연소는 가스 연료가 촉매표면에서 표면반응을 일으켜 완전 연소되는 것으로, 촉매연소 과정은 반응물이 먼저 촉매표면에 흡착하고 이어서 촉매표면에서 반응하고, 마지막으로 생성물이 촉매표면으로부터 탈착하는 과정으로 이루어진다. 촉매연소가 일어나는 과정 중에서 촉매 표면에서의 반응속도는 매우 빠르다. 그러나 반응물과 생성물이 촉매표면에 흡착·탈착하는 과정은 이들의 물질확산 속도에 지배를 받아 표면반응 속도에 비하여 상대적으로 느리다. 따라서 촉매 연소 속도는 물질확산 속도가 전체적인 연소속도를 결정하게 되어 일반 화염(기상) 연소속도에 비하여

느리다.

촉매연소는 전체적인 연소속도는 느리지만 희박 혼합기의 연소가 가능하기 때문에 이것을 그대로 활용하거나 혹은 개선하여 고부하 연소기로서 사용하기 위한 연구가 계속되고 있다. 그 중의 하나는 연소속도는 느리지만 촉매연소만을 이용하는 저온 촉매연소가 있다⁽¹⁻³⁾. 이것은 희박의 연료가스나 혹은 순수 연료를 저부하로 반응시켜 촉매층의 온도를 약 700 °C 이하로 낮게 유지한다. 저온 촉매 연소기는 대부분 파이버 형태의 세라믹 지지체에 귀금속(Pd, Pt, Rh 등) 촉매를 입혀서 이것을 매트로 제조한 것을 사용한다. 파이버매트를 사용하는 저온 촉매 연소기는 가정용 난방기나 산업용 저온 가열기 혹은 건조기⁽⁴⁾에 주로 사용되고 있다.

한편, 고부하 연소기에 촉매연소를 적용하기 위한 연구도 많이 이루어지고 있다⁽⁵⁻⁸⁾. 그러나 고부하 연소를 만들기 위해서는 촉매의 표면연소만으로는 어렵고, 표면연소와 화염연소를 혼합하게 된다. 촉매연소와 화염연소를 조합하는 경우

* 회원, 한국에너지기술연구소 촉매연소 연구팀

** 한국에너지기술연구소 촉매연소 연구팀

*** 회원, 한국과학기술원 기계공학과

에는 촉매연소와 화염연소를 2단(two stage)으로 구성하는 방법이 있다. 앞쪽에 위치한 촉매층에서는 연료의 일부만을 표면연소하고 연료의 나머지는 촉매층 후단에 위치한 화염 연소실에서 연소시키는 방식이다. 이같은 개념을 가스터빈용 연소기에 적용하여 질소산화물 발생을 해결하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다⁽⁹⁻¹³⁾.

가스터빈 연소기에서는 LNG 연료를 주로 사용하고 있으며 이때 발생하는 주요 공해물질은 질소산화물(NOx)이다. 가스터빈의 터빈 익에서 요구하는 연소가스의 온도는 일반적으로 900~1300℃이다. 기존의 화염연소를 사용하는 가스터빈에서는 연소기내의 최고 온도는 1500℃ 이상으로 고온이다. 이때 고온으로 인하여 다량의 질소산화물이 발생한다. 이 고온의 연소가스를 냉각공기와 희석하여 터빈에서 필요한 온도로 냉각하여 공급한다. 그러나, 촉매연소는 연소기내의 최고 온도가 1300℃ 이하가 되는 희박 예혼합기의 연소가 가능하다. 이같은 촉매연소를 가스터빈 연소기에 적용하면 연소실에서 생성되는 연소가스의 온도를 낮게 유지할 수 있어 냉각공기 없이 터빈에 직접 공급할 수 있다. 연소실에서의 가스 온도는 1300℃ 이하로 낮은 온도가 유지되어 질소산화물의 발생을 근본적으로 해결할 수 있다.

가스터빈용 촉매 연소기로 가장 많이 사용되고 있는 방식으로는 촉매연소와 화염연소를 조합하여 2단으로 구성하는 방식이다. 2단 연소 방식은 앞단에 촉매층을 설치하여 촉매 표면반응이 일어나고 촉매층 후단에 화염 연소실을 설치하여 촉매층에서 촉매반응에 의하여 예열된 혼합기의 화염(기상)연소가 이루어진다. 지금까지 촉매층에서의 표면반응에 대한 연구는 많이 이루어지고 있다⁽¹⁴⁻¹⁷⁾. 그러나 촉매층 후단에서의 화염연소에 대한 연구는 미약한 편이다.

촉매층 후단의 화염연소는 일반 화염연소와 다른 특징들을 가지고 있다. 첫째는 촉매층을 통과한 혼합기는 촉매층에서 표면반응에 의하여 발생된 열로 인하여 높은 온도(600~850℃)로 가열되며 또한 이로 인하여 혼합기량이 팽창하여 속도가 촉매층 입구에서 보다 2배 가까이 증가하여 고속 유동이 된다. 둘째는 촉매층을 통과한 혼합기는 촉매층에서 가스연료의 일부가 반응하고 나머지 부분만이 화염연소실에 들어가기 때문에 초희박 연소가 이루어진다. 셋째는 촉매층에서의

표면반응 과정에서 중간 생성물들이 발생하여 이들이 화염연소실에 들어가는 혼합기 중에 포함되게 된다. 이같이 촉매층 후단의 화염연소실에서는 고온, 고속 및 중간 생성물이 포함된 초희박 혼합기의 화염 연소가 이루어진다.

본 연구에서는 가스터빈용 연소기에 적용할 수 있는 2단 촉매 연소기를 제작하였다. 촉매 연소기에 사용할 촉매로 백금과 팔라듐 촉매를 직접 제조하였다. 먼저, 가스터빈과 같은 고부하 조건(혼합가스 속도 10~20 m/sec, 연공비 최대 4.0%)에서 촉매층에서의 표면반응과 화염 연소실에서의 화염 연소가 조합되어 완전 연소가 가능하는 지를 실험하였다. 촉매층 후단의 화염 연소실에서 혼합기의 자기착화(auto ignition)가 발생하는가를 실험하였으며, 대기압 하에서 혼합기의 농도와 속도에 따른 착화온도를 측정하였다. 그리고 화염 연소실에서 화염대의 위치와 안정 범위에 대하여 측정하였다. 또한 고부하 연소 조건에서 촉매 연소기로부터 발생하는 질소산화물의 배출 특성을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 촉매의 제조

촉매 지지체(substrate)로 고부하 연소기에 적합하도록 표면적이 크고 압력손실이 적은 하니컴 타입을 사용하였다. 먼저 하니컴의 표면적을 증대시키기 위하여 표면적이 큰 물질을 하니컴 표면에 피막시킨다. 가장 많이 이용되고 있는 물질로 γ -Al₂O₃가 있다. γ -Al₂O₃의 표면적은 1000℃에서 소성했을 때 약 100 m²/g의 크기이다. 피막이 입혀진 하니컴에 마지막으로 촉매물질을 담지시킨다. 촉매물질로는 팔라듐과 백금을 사용하였다.

본 실험에 사용할 촉매 지지체로 300 cell/in² 하니컴(직경 50mm, cordierite 50%, mullite 50%)을 사용하였다. 하니컴 표면의 피막과 촉매의 담지는 동시에 실시하였다. 먼저 촉매물질로서 Pd(NO₃)₂ (19.9% Pd, Engelhard)와 피막제인 γ -Al₂O₃ 졸(SBa-150, Condea)을 함께 섞은 후 12시간동안 교반하였다. 촉매물질과 피막제를 하니컴 표면에 입히기 위해서는 접합제가 필요하다. 접합제로서 Al(NO₃)₃·9H₂O (99.99%, Aldrich)를 졸에 첨가하였다. 준비된 하니컴을 촉

매물질과 피막제가 혼합된 졸에 담갔다가 꺼낸 후, 하니컴 셀 속에 과도하게 묻쳐 있는 부분은 에어건으로 불어서 제거하였다. 이어서 촉매물질과 피막제가 입혀진 하니컴을 건조기에서 100 °C로 12시간 건조하였다. 건조된 하니컴은 다시 소성로에서 600 °C로 6시간 동안 소성하였다. 하니컴에 입혀진 피막제(알루미나)와 촉매물질(팔라듐)의 함량은 하니컴 기준으로 각각 10 %와 2.5 %로 하였다. 소성이 완료된 하니컴은 다시 소성로에서 1200 °C로 24시간 에이징을 실시하였다. 한편, 백금 촉매의 제조는 촉매제로 H₂PtCl₆ (40.0 %, Engelhard)를 사용하고 그 외는 팔라듐 촉매의 제조와 동일한 방법으로 실시하였다. 백금의 함량은 하니컴 기준으로 2.0 %로 하였다.

2.2 실험장치 및 실험 방법

Fig. 1은 본 실험에 사용한 2단 촉매 연소기의 개략도이다. 앞단에는 촉매층을 설치하고 촉매층 후단에는 화염연소실을 설치하였다. 연소기의 내부 직경은 52 mm이고 연소기의 단열을 위하여 세라믹 단열재(ceramic fiber, 130 kg/m³)를 사용하여 50 mm 두께로 보온하였다. 연소용 공기는 링블로워(root blower)를 사용하여 최대 40 m/sec까지 공급이 가능하도록 하였으며, 공기의 유량은 오리피스 유량계로 측정하였다. 연소용 공기의 예열을 위하여 전기히터를 사용하였다. 예열은 최대 700 °C 까지 가능하도록 하였다. 가스 연료로는 LNG(CH₄ 88.5 %, C₂H₆ 9.3 %, C₃H₈ 1.4 %, 기타)를 사용하였으며 다공 분배관을 사용하여 예열된 공기와 혼합하였다. 가스의 유량은 질량유량 조절기(mass flow controller)를 사용하여 조절하였다.

공기와 가스의 균일한 혼합은 매우 중요하다. 본 실험에서는 스크류로 만들어진 정류 혼합기(static mixer)를 사용하였다. 가스와 공기의 혼합 균일도를 분석하기 위하여 정류 혼합기의 후단에 샘플링 관을 설치하여 관의 단면에서 반경 방향으로 혼합기의 농도 분포를 측정하였다. 분석결과와는 혼합기 속도 18 m/sec에서 혼합 균일도가 ±5 % 이내로 나타났다. 한편, 촉매는 팔라듐과 백금 촉매를 조합하여 설치하였다. 앞쪽에는 팔라듐촉매(2.5 wt% Pd, 직경 50 mm, 길이 52 mm)를 설치하고, 이어서 13 mm 간격을 띄우고 백금 촉매(2.0 wt% Pt, 직경 50 mm, 길이 26 mm)를

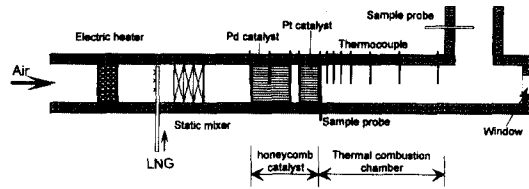


Fig. 1 Schematic diagram of the catalytic combustor.

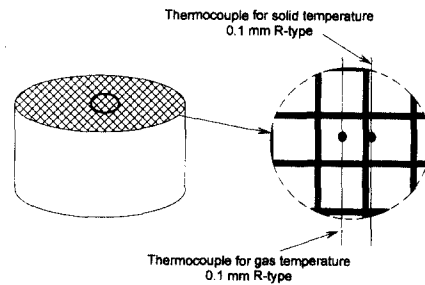


Fig. 2 Measurement of gas and wall temperatures within honeycomb catalyst.

설치하였다. 촉매층 후단에는 길이 1300 mm의 화염연소실을 설치하였다. 화염 연소실의 끝에는 촉매층과 화염 연소실의 화염상태를 관찰할 수 있는 관측창을 설치하였다.

촉매층의 온도는 촉매벽(고체)의 온도와 가스의 온도를 각각 구분하여 측정하였다. Fig. 2는 촉매층의 고체 온도와 가스 온도를 측정하기 위하여 하니컴에 설치한 열전대를 보여주고 있다. 열전대는 직경 100 μm의 R-type을 사용하였다. 먼저 온도를 측정하고자 하는 위치에서 하니컴을 절단하였다. 고체의 온도를 측정하기 위해서는 열전대의 접점이 하니컴 중앙 셀의 벽에 접촉하도록 고정하였다. 가스의 온도를 측정하는 열전대는 접점이 하니컴 셀의 중앙에 위치하여 셀의 벽에 접촉하지 않도록 고정하였다. 고체와 가스 온도를 위한 두 개의 열전대를 설치한 후에 다시 절단하였던 하니컴을 세라믹 접착제를 사용하여 접합하였다. 열전대는 팔라듐 촉매에 대해서는 입구로부터 0 mm, 26 mm, 52 mm 위치에 각각 설치하였다. 백금촉매에 대해서는 촉매의 입구

표면과 출구 표면에 설치하였다. 화염 연소실에서의 온도 측정은 소선이 0.5 mm R-type (보호관직경, 3.0 mm)이며, 접점이 노출된 것을 사용하였다. 측정하고자 하는 위치에서 열전대의 접점이 연소실의 중앙에 오도록 설치하였다. 열전대로 측정된 값은 복사나 촉매반응에 의하여 발생하는 오차에 대한 보상 없이 사용하였다.

가스분석은 촉매층 출구와 화염 연소실 최종 출구에서 각각 측정하였다. 가스 포집관은 연소실의 중앙에 오도록 설치하였다. NO_x 측정에는 화학발광법, CO₂ 측정에는 NDIR법, UHC (unburned hydro carbon) 측정에는 FID 검출기법을 사용하였다. 각각의 분석기에는 전처리기를 설치하여 분석가스 중의 불순물과 수분을 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매층에서의 표면반응

본 실험에서 사용한 촉매의 표면반응 특성을 분석하기 위하여 촉매층에 들어가는 혼합기의 예열온도를 변화시키면서 촉매층 내에서의 온도와 촉매 연소기 출구에서의 연소가스를 측정하였다. Fig. 3은 그 측정 결과로 그림에 표시한 전환율 (conversion)은 예혼합기가 완전 연소할 때 발생하는 최대 CO₂에 대하여 실제 촉매 연소기에서 발생하는 CO₂의 비율을 나타낸다. 전환율이 100 %이면 완전 연소가 이루어진 것을 의미한다.

혼합기의 예열온도를 200 °C부터 서서히 증가시키면 촉매층의 온도는 예열온도와 같은 온도로 상승한다. 그러나, 예열온도가 약 420 °C에 이르면 촉매층의 온도가 급격히 상승하게 된다. 이것은 촉매 표면에서의 표면반응이 시작된 것을 의미한다. 촉매층의 온도는 급격히 상승하여 약 700 °C에 이른다. 혼합기의 전환율도 약 30 % 급격히 상승한다. 촉매표면에서 표면반응이 시작되는 온도를 표면반응 개시온도 (LOT, light-off temperature)라고 부른다. LOT는 사용하는 촉매에 따라서 다르게 되며, LOT가 낮을수록 혼합기의 예열온도가 낮아지게 된다.

혼합기의 예열온도가 LOT 이상으로 증가하면 촉매층의 온도는 급격히 상승한 후, 다시 완만하게 증가한다. 이러한 영역을 확산 지배영역이라고 부른다. 이것은 촉매표면에서의 표면반응은 빠르게 이루어지지만 촉매층 표면으로의 반응물

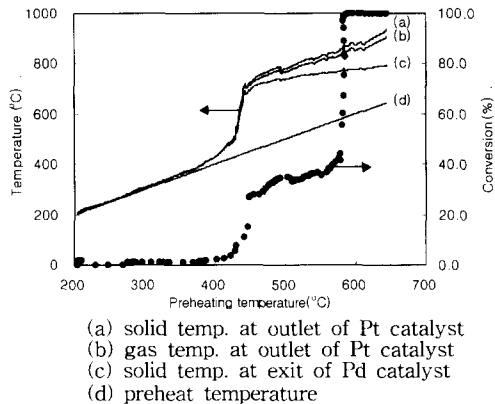


Fig. 3 Characteristics of surface ignition within honeycomb catalyst (mixture velocity 18 m/sec, F/A 3.50 %).

의 확산이 느리기 때문에 전체적인 반응속도는 반응물의 확산속도에 의해서 결정되기 때문이다. 확산 지배영역에서 예열온도가 계속해서 증가하여 어느 이상이 되면 촉매층 후단의 화염 연소실에서 화염연소가 발생하였다. 이 때의 전환율은 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 갑자기 100 %로 증가한다. 이것은 촉매층에서 표면반응에 의하여 가열된 혼합기가 촉매층 후단의 화염연소실에서 화염연소가 일어난 것이다. 촉매층 내에서는 가스 연료의 일부만이 반응이 일어나고 나머지는 촉매층 후단에서 화염연소로 반응이 완료된 것이다.

Fig. 3에서 팔라듐 촉매와 백금 촉매에서의 온도 변화는 서로 다른 경향을 보인다. 혼합기의 예열온도가 LOT 이상으로 증가하면 촉매층의 전단에 설치한 팔라듐 촉매에서는 온도가 거의 증가하지 않지만, 후단에 설치한 백금 촉매에서는 혼합기의 예열온도에 비례하여 직선적으로 증가하였다. 팔라듐 촉매에서 온도가 거의 증가하지 않는 것은 팔라듐 촉매는 그 온도가 750~800 °C 이상이 되면 표면 구조가 PdO에서 Pd로 바뀌게 되어 촉매성능이 저하⁽¹⁸⁾하기 때문이라 생각된다. 그러나 백금 촉매에서는 800 °C 이상에서도 표면 구조의 변화가 없어 예열온도에 비례하여 촉매 표면의 온도가 증가한다고 판단된다.

한편, 촉매층 내에서의 고체와 가스 온도를 비교하면 혼합기의 예열온도가 LOT 이상이 되면 촉매층의 고체온도가 가스온도 보다 더 커지기 시작한다. 백금 촉매의 입구에서 gas와 고체의

온도 차이는 거의 없다. 그러나 백금 촉매 출구에서는 예열온도가 증가할수록 그 차이가 커지고 있다. 백금 촉매의 입구 보다 출구 쪽에서 그 차이가 커지는 것은 촉매층 내에서 표면반응이 진행하여 촉매 표면 온도가 상승하고 이어서 고온의 촉매 표면이 혼합기를 가열시키기 때문이다.

3.2 화염 연소실에서의 자기착화

촉매 연소기의 촉매층으로 들어간 혼합기는 촉매층에서 혼합기의 일부가 반응하고, 이때 발생된 열로 혼합기의 온도가 상승되어 촉매층 후단의 화염 연소실로 들어간다. 화염 연소실에서는 촉매층에서 가열된 열로 인하여 자기착화가 발생할 가능성이 있다. 먼저 촉매층에서 가열된 혼합기가 화염 연소실에서 자기착화 하는지 여부에 대하여 실험하였다.

혼합기의 예열온도를 서서히 증가시키면서 화염 연소실에서 착화가 발생하는지를 관찰하였다. Fig. 4는 화염 연소실에서 착화가 일어나는 순간의 온도변화를 측정된 결과이다. 혼합기속도 11 m/sec, 연공비 3.34 %에서 혼합기의 예열온도를 510 °C 이상으로 상승시키면 촉매층 출구의 혼합가스 온도는 822 °C로 상승하고 화염 연소실의 625 mm 지점에서 혼합기의 온도가 712 °C에서 급격히 1113 °C까지 상승하여 자기착화가 발생하였다. 이어서 연소실의 425 mm, 240 mm 지점의 온도도 점차적으로 1230 °C까지 증가하였다. 이것은 연소실의 뒷부분에서 자기착화가 일어난 화염이 연소실의 앞쪽으로 전파되는 것으로 판단된다. 화염은 연소실의 140 mm 지점까지 전파되고 여기서 안정화되었다. 이같은 결과로부터 촉매 연소기를 2단으로 구성하여 운전 조건을 적절히 조절할 경우에는 화염 연소실에서의 점화를 위해서 별도의 점화기를 사용하지 않고서도 자기착화가 가능한 것을 확인하였다.

이어서 대기압 하에서 화염 연소실에 들어가는 혼합기의 농도와 속도에 따른 혼합기의 착화온도를 측정하였다. Fig. 5는 화염 연소실에 들어가는 혼합기의 조건에 따른 자기착화 온도를 측정된 결과이다. 그림에서 세로축은 혼합기가 촉매층에서 표면반응으로 가열된 후, 화염 연소실에 들어가는 온도를 표시한다. 가로축은 혼합기가 촉매층에서 일부 반응한 후, 화염 연소실에 들어가는 농도(연공비)를 나타낸다. 혼합기의 속도는 촉매

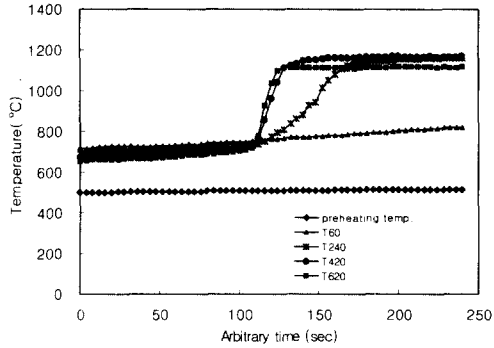


Fig. 4. Auto ignition within thermal combustor, preheat temperature : 510 °C, mixture velocity : 11 m/sec, fuel-air ratio : 3.34%.

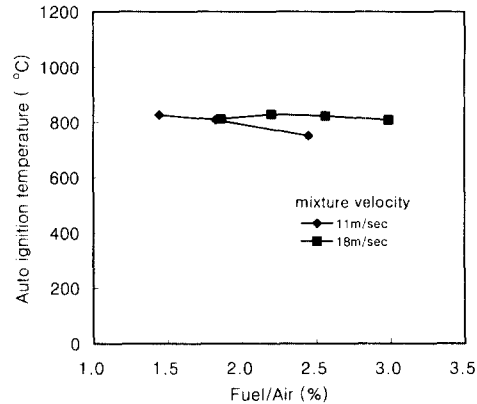


Fig. 5 Auto ignition temperature of catalytically stabilized, lean premixed mixture.

연소기 입구에서 500 °C를 기준으로 한 것이다.

연공비 1.5~3.0 %, 혼합기 속도 11~18 m/sec 범위에서 혼합기는 약 810~820 °C에서 자기착화가 일어났다. 혼합기의 온도가 820 °C 이상으로 유지되면 연공비 1.5 %의 초희박 조건에서도 점화가 가능하였다. 이러한 결과로부터 2단 촉매 연소기에서 화염 연소실에서 점화기 없이 자기 착화가 일어나도록 하기 위해서는 촉매층 출구에서 혼합기의 온도는 820 °C 이상이 되어야 한다는 것을 알 수 있다.

본 실험에서는 화염 연소실에서의 점화를 자기 착화에 의한 것만을 실험하였지만, 점화기를 이용한 점화에 대해서도 실험이 필요하다고 생각된다

다. 만약 점화기를 사용하여 혼합기의 온도가 800 °C 이하의 낮은 온도에서도 점화가 가능하다면 촉매층을 팔라듐만을 사용할 수도 있어서 촉매층의 구성이 간단해질 것으로 생각된다.

3.3 화염 연소 특성

Fig. 6은 연공비와 예열온도의 변화에 따라서 화염 연소실에서의 온도분포를 측정된 결과이다. Fig. 6(a)은 예열온도가 450 °C일 때, 연공비의 변화에 따른 연소실의 온도분포이다. 연공비가 3.08 %에서 3.86 %로 증가할 때, 화염 연소실에서의 최대 온도는 혼합기의 연공비에 해당하는 단일 화염온도에 따라서 증가한다. 그러나 온도분포는 연공비에 따라서 서로 다르게 나타나고 있다. 연공비 3.08 %일 때에는 화염 연소실 내에서 화염 연소가 발생하지 않았다. 그러나 연공비가 3.34 %로 증가하면 화염연소실 230 mm인 지점에서 온도가 급격히 증가하여 약 500 mm에서 최대 온도에 이르고 있다. 이 결과로부터 연공비 3.34 %인 경우에는 예혼합기의 화염대가 230~500 mm의 넓은 거리에 걸쳐서 형성된 것으로 판단할 수 있다. 그러나 연공비가 3.60 %로 더욱 증가하면 온도는 110 mm 지점에서 급격히 상승하여 곧바로 145 mm에서 최대온도에 도달한다. 화염대의 폭이 좁아지고 그 위치가 앞쪽으로 이동하였다.

한편 Fig. 6(b)은 연공비가 3.08 %로 일정할 때, 혼합기의 예열온도에 따른 연소실의 온도분포를 측정된 결과이다. 예열온도 450 °C에서는 연소실에서 화염연소가 이루어지지 않고 500 °C 이상에서 가능하였다. 연소실의 최대온도는 혼합기의 예열온도에 해당하는 단일 화염온도에 따라서 증가하였다. 한편 예열온도 500 °C 이상일 때의 화염대는 110~145 mm 지점에서 형성되었다.

이상의 실험결과는 촉매층 후단의 화염 연소실에 형성되는 화염은 연소조건에 따라서 화염대의 크기와 화염대의 위치가 크게 변동하는 것을 보여주고 있다. 촉매를 이용한 고부하 연소기를 개발하는 관점에서는 연소가 완료되는 데 필요한 연소실의 길이를 예측하고 그 길이를 가능한 적게 하는 것은 매우 중요하다. 이를 위하여 2단 촉매 연소기에서 연소가 완료되는 연소실의 길이에 대한 실험이 추가적으로 필요하다고 생각된

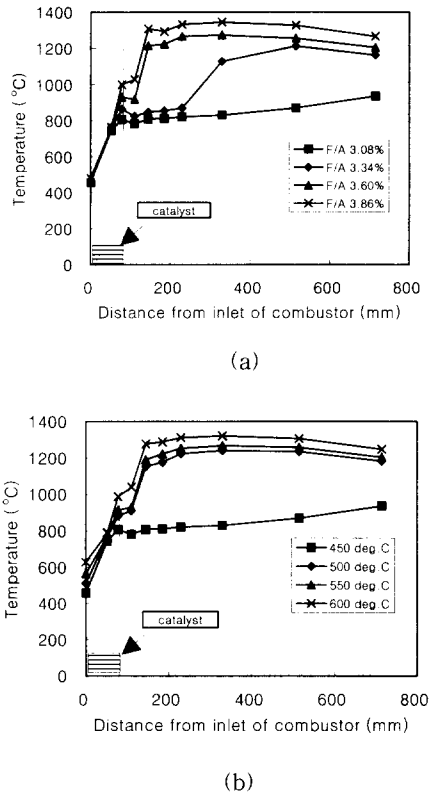
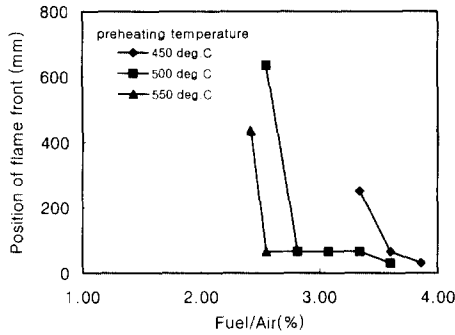


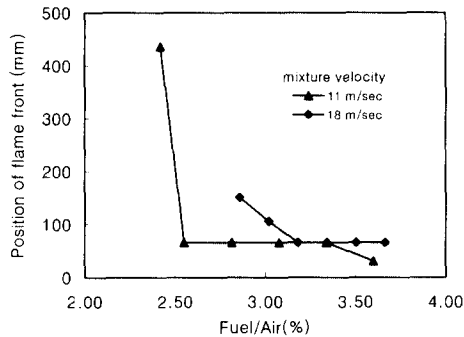
Fig. 6 Temperature distribution in the catalytic combustor, (a) preheat temperature : 450 °C, (b) fuel-air ratio : 3.08 %.

다.

촉매층 후단의 화염 연소실에 형성되는 화염의 화염면(flame front)의 위치에 대한 정보는 화염의 크기 및 연소가 완료되는 연소실의 길이를 예측하는 데에 필요한 자료가 된다. Fig. 7은 혼합기의 예열온도, 속도, 농도에 따라서 화염면의 위치를 측정된 결과이다. Fig. 7(a)은 혼합기의 유속이 11 m/sec일 때, 혼합기의 예열온도와 연공비를 변화시키면서 화염면의 위치를 측정된 것이다. 일정한 예열온도에서는 연공비가 감소할수록 화염면의 위치는 연소실 뒤쪽으로 이동하였다. 어느 한계값 이하로 연공비가 감소하면 화염면 위치는 급격히 멀어지다가 나중에는 화염이 소화(blow out)되었다.



(a)



(b)

Fig. 7 Position of flame front in thermal combustor, (a) mixture velocity : 11 m/sec, (b) preheat temperature : 550 °C.

연공비가 낮을수록 화염면이 연소실에서 멀어지는 것은 연공비가 감소하면 혼합기의 연소속도가 감소하기 때문이라 생각된다. 혼합기의 속도를 일정하게 고정한 상태에서 혼합기의 연소 속도를 감소하면 착화 지연시간이 증가하여 화염대가 더 먼 지점에 형성되는 것이다. 이러한 현상은 혼합기의 예열온도를 변화시키는 경우에도 마찬가지로 확인할 수 있었다. 혼합기의 속도와 연공비를 고정한 상태에서 예열온도를 증가시키면 화염대의 위치는 연소실의 앞쪽으로 이동하였다. 이것은 혼합기의 예열온도가 증가하면 연소속도가 증가하여 착화 지연시간이 감소하기 때문이다.

한편 Fig. 7(b)은 혼합기의 예열온도가 550 °C 일 때, 혼합기 속도에 따른 화염면의 위치를 측

정한 결과이다. 혼합기의 속도가 11 m/sec와 18 m/sec인 두 경우를 각각 비교할 때, 혼합기 속도가 증가하면 화염면의 위치가 입구로부터 더 먼 위치에 형성된다. 이것은 화염면의 위치가 연소 속도와 혼합기 속도와 평행이 이루어지는 지점에 형성되기 때문이라 생각된다.

화염 연소실에서 화염의 안정 범위(stability limit)는 주어진 촉매에 대하여 혼합기의 속도, 농도, 예열온도에 따라서 결정된다. 2단 촉매 연소기에서 화염의 안정은 촉매층에서 표면반응이 지속되는 상태에서 화염 연소실에서 화염이 안정적으로 유지되는 상태를 말한다. 화염의 안정 범위는 소화(blow out)와 역화가 없는 운전 조건을 측정하여 화염 안정 범위로 결정하였다. Fig. 8은 혼합기의 농도, 속도, 예열 온도에 따른 화염 안정범위를 측정한 결과이다.

혼합기 속도 11 m/sec일 때, 예열온도 450 °C, 연공비 3.3 % 이상에서 화염이 안정화되며, 예열온도가 600 °C로 증가하면 연공비 2.3 % 이상에서 화염이 안정화되었다. 예열온도가 증가함에 따라서 화염이 안정화되는 연공비는 감소하였다. 반면에 혼합기의 속도가 증가하면 화염이 안정화되는 연공비는 증가하여 화염 안정 범위는 감소하였다. 촉매 연소기에서 촉매에 의한 표면 연소의 지원을 받아 형성되는 화염은 혼합기의 속도가 고속(11~18 m/sec)임에도 불구하고 보염기가 없는 상태에서 회박 농도에서 화염이 안정화되는 것을 보여주고 있다.

일반적으로 연소기에서 화염 안정을 위하여 보염기 혹은 선회 유동 등을 사용하고 있다. 만약 촉매 연소기 후단의 화염 연소실에 보염기를 설치한다면 어떠한 변화가 나타날 것인지에 대하여 추가적인 실험이 필요하다고 생각된다. 화염의 안정 범위를 측정할 때에 본 실험에서는 연소가스의 온도를 최대 1350 °C 까지 제한하여 연공비는 4.0 % 까지만 증가시켰다. 이같은 조건에서는 역화는 발생하지 않았다.

촉매 연소기를 가스터빈 연소기와 같은 고부하 연소기에 적용하고자 하는 주된 목적이 질소 산화물을 저감시키기 위한 것이다. LNG와 같은 가스연료는 연료 중에 질소 성분을 포함하지 않으므로 연소과정 중에서 발생하는 질소산화물은 thermal NOx가 전체를 차지한다. 이 thermal NOx

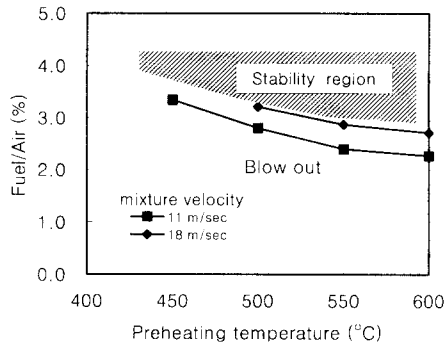


Fig. 8 Stability limit of lean premixed mixture in the thermal combustor.

의 발생은 연소 가스의 온도에 지배를 받는다. 본 촉매 연소기는 초회박 연소가 가능하여 연소 가스의 온도를 질소산화물이 발생하지 않는 낮은 온도로 유지하는 것이 가능하기 때문에 질소산화물의 발생을 근본적으로 해결할 수 있다.

Fig. 9는 촉매 연소기에서 질소산화물의 발생량을 측정된 결과이다. Fig. 9(a)는 혼합기 속도 11 m/sec일 때, 예열온도, 연공비 변화에 따른 질소산화물의 배출량을 측정된 것이다. 연공비가 일정한 조건에서 혼합기의 예열온도를 증가시키면 질소산화물의 배출량이 증가하였다. 이것은 혼합기의 예열온도가 증가하면 예열온도의 증가만큼 연소가스의 단열화염온도가 증가하기 때문이라 생각된다. 반대로 예열온도가 일정한 조건에서 연공비가 증가하면 질소산화물의 배출량은 증가한다. 이것 역시 연공비가 증가하면 연소가스의 단열화염온도가 증가하기 때문이라고 판단된다. 본 실험에서 질소산화물의 최대 발생량은 2.0 ppm (O₂ 15 % 기준) 이하로 나타났다. 본 실험의 범위는 연소가스 온도를 최대 1350 °C 이내로 제한하여 실제의 가스터빈에서 요구하는 연소가스 온도에 맞춘 것이다. 기존의 가스터빈 연소기에 비하여 질소산화물의 발생량이 현저하게 낮은 것을 알 수 있다.

Fig. 9(b)는 혼합기 속도의 변화에 따른 질소산화물의 발생량을 측정된 결과이다. 질소산화물의 배출량은 전체 연공비에서 혼합기 속도 18 m/sec의 경우가 11 m/sec의 경우 보다 더 작게 발생하는 것으로 나타났다. 이것은 혼합기 속도가

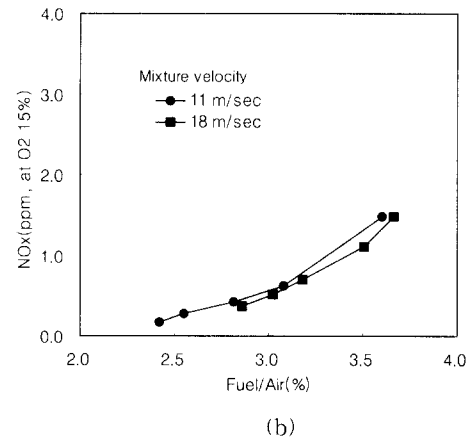
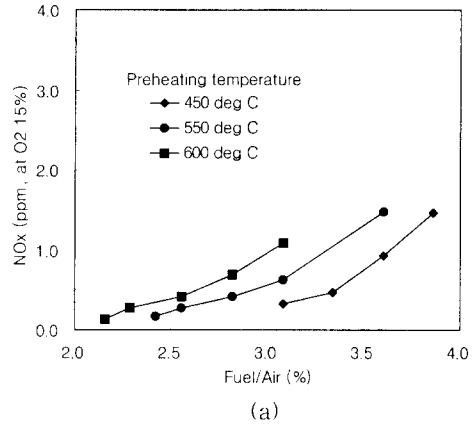


Fig. 9 NOx emissions of the catalytic combustor, (a) mixture velocity : 11 m/sec, (b) preheat temperature : 550 °C.

높을수록 연소가스가 연소실에 체류하는 시간이 감소하여, 질소가 질소산화물로 전환하는 데에 반응시간이 적어지기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

가스터빈용 연소기에 적용할 수 있는 2단 촉매 연소기를 제작하여, 앞단에는 팔라듐 촉매와 백금 촉매를 조합한 촉매층을 설치하고 뒷단에는 화염 연소실을 설치하였다. 가스터빈과 같은 고부하 연소 조건에서 촉매층에서의 표면연소 특성과 화염 연소실에서 화염 연소 특성에 대하여 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 혼합기 속도 18 m/sec, 연공비 3.50 %에서 표면반응 개시 온도(LOT, light-off temperature)는 420 ℃였으며, 물질확산이 지배하는 영역에서 혼합기의 예열온도가 LOT 이상으로 증가하면 팔라듐 촉매의 표면온도는 거의 증가하지 않았지만 백금 촉매의 표면온도는 혼합기의 예열온도에 직선적으로 비례하여 증가하였다.

(2) 운전 조건을 적절히 조절할 경우에 화염 연소실에서의 자기착화(auto ignition)가 일어났다. 착화온도는 연공비 1.5~3.0 %, 혼합기 속도 11~18 m/sec에서 810~820 ℃이었다.

(3) 혼합기의 예열온도가 일정할 때, 연공비가 감소할수록 화염면의 위치는 연소실 뒤쪽으로 이동하였으며, 한계값 이하로 감소하면 소화가 발생하였다. 혼합기의 속도와 연공비를 고정한 상태에서는 예열온도가 증가할수록 화염대의 위치는 연소실의 앞쪽으로 이동하였다.

(4) 촉매에 의한 표면 연소의 지원을 받아 형성되는 화염은 보염기가 없이도 회박 농도 조건에서 화염이 안정화되었다. 화염 연소실에서 화염은 혼합기 속도 11 m/sec, 예열온도 450 ℃, 연공비 3.3 % 이상에서 안정화되었으며, 예열온도가 600 ℃로 증가하면 연공비 2.3 % 이상에서 안정화되었다.

(5) 화염 연소실에서 연소가스의 온도를 최대 1350 ℃로 하였을 때, 질소산화물의 최대 발생량은 2.0 ppm이하로 나타났다. 기존의 가스터빈 연소기에 비하여 질소산화물의 발생량이 현저하게 작았다.

후 기

본 연구는 과학기술처의 지원으로 수행하고 있는 "고온 고압 촉매연소시스템 연구"의 결과의 일부이며 이에 관계자 여러분께 감사의 마음을 표합니다.

참고문헌

(1) 貞森博己 濶井和夫, "遠赤外線放射式 觸媒燃焼バーナーの開發と利用技術", 工業加熱, Vol.24, No.4, pp. 23-31.
 (2) S. W. Racdliffe and R. G. Hickman, 1975, "Diffusive catalytic combustors", J. of the

Institute of Fuel, pp. 208-214.
 (3) D. L. Trimm and Chi-Wai Lam, 1980, "The combustion of methane on platinum-alumina fiber catalyst-II", Chemical Engineering Science, Vol. 35, pp. 1731-1739.
 (4) 이진복, 서용석, 강성규, 류청걸, 송광섭, 유인수, 1995, "가열(건조)공정에 대한 촉매버너의 에너지절약 효과", 제10회 에너지절약기술확산논문집, pp.203-218.
 (5) S. Maruko, T. Naoi and M. Ondera, 1995, "Multistage catalytic combustion systems and high temperature combustion systems using SiC", Catalysis Today, Vol. 26, pp. 309-317.
 (6) S. Mandai and T. Gora, 1995, "Study on catalytically ignited premixed combustion", Catalysis Today, Vol. 26, pp. 359-363.
 (7) A. Mulder, G. J. Riphagen and J. P. Brouwer, 1996, "Catalytic combustion in a sinter metal reactor with integrated heat exchanger", Abstracts of 3rd Int. Workshop on Catalytic Combustion, Amsterdam.
 (8) E. Herzog, S. Ro and A. Scholten, 1996, "Catalytic combustion in a domestic natural gas burner", Abstracts of 3rd Int. Workshop on Catalytic Combustion, Amsterdam.
 (9) T. Griffin, W. Weinsenstein, V. Scherer and V. Fowles, 1995, "Palladium-catalyzed combustion of methane: Simulated gas turbine combustion at atmospheric pressure", Combustion and Flame, 101: 81-90.
 (10) A. Schlegel, P. Benz, T. Griffin and W. Weinsenstein, 1996, "Catalytic stabilization of lean premixed combustion : Method for improving NOx emissions", Combustion and Flame, 105: 332-340.
 (11) N. Vortmeyer, M. Valk and G. Kappler, 996, "A catalytic combustor for high-temperature gas turbines", J. of enging for Gas Turbines and Power, Vol. 118. pp.61-64.
 (12) S. T. Kolaczowski, 1995, "Catalytic stationary gas turbine combustors", Tran IChemE, Vol.73, Part A, pp.168-190.
 (13) H. Sadamori, T. Tanioka and T. Matsuhisa, 1995, "Development of a high

- temperature combustion catalyst system and prototype catalytic combustor turbine test results", *Catalysis Today*, Vol. 26, pp. 337-344.
- (14) P. Cho and C. K. Law, 1986, "Catalytic ignition of fuel/oxygen/nitrogen mixtures over platinum", *Combustion and Flame*, 66: 159-170.
- (15) C. Trevino and N. Peters, 1985, "Gas-phase boundary layer ignition on catalytic flat plate with heat loss", *Combustion and Flame*, 61: 39-49.
- (16) W. R. William, M. T. Stenzel, X. Song, and L. D. Schmidt, 1991, "Bifurcation behavior in homogeneous - heterogeneous combustion", *Combustion and Flame*, 84: 277-291.
- (17) L. D. Pfefferle, T. A. Griffin, and M. Winter, 1989, "The influence of catalytic activity on the ignition of boundary layer flows", *Combustion and Flame*, 76: 325-338.
- (18) T. Furuya, K. Sasaki, Y. Hanakata, 1995, "Development of a hybrid catalytic combustor for a 1300°C class gas turbine", *Catalysis Today*, Vol. 26, pp. 345-350.