한국환경농학회지 제26권 제1호 (2007)
Korean Journal of Environmental Agriculture Vol. 26, No. 1, pp. 1-6

연구보문

합성 Bio-Gas 연소시 발생되는 질소산화물과 일산화탄소 배출에 관한 연구

안재호* · 김태완[1] · 이상은[1]

한경대학교 환경공학과, [1]한경대학교 식물생명환경과학부

(2007년 1월 16일 접수, 2007년 3월 23일 수리)

A Study on the Emission Factor of NO_x and CO by Burning of Synthetic Biogas

Jae-Ho An*, Tae-Wan Kim[1], and Sang-Eun Lee[1] (Dept. of Environmental Engineering, Hankyong National University, Ansung, 456-749, Korea, [1]School of Plant Life and Environmental Science, Hankyong National University, Ansung, 456-749, Korea)

ABSTRACT: In view of energy supply, biogas can be seen as alternative fuel by substituting considerable amount of fossil fuel and may be utilized for heat and power production or for transport fuel production (CH_4-enriched biogas). The aim of this research is to analyse the emission of NO_x and CO from biogas fired combustion engine for electric power production. The results indicate a significant effect of biogas composition (CH_4-CO_2 ratio) and biogas flow rate on the air pollutants emission. The emission factors from this study were compared with those of U.S. EPA. Low CH_4-CO_2 ratio condition typically shows the lower NO_x and CO emission than higher CH_4-CO_2 ratio condition. At normal CH_4-CO_2 ratio (7:3) emission factors of NO_x and CO were 1.29 and 30.43 g/MMBtu, respectively. At low CH_4-CO_2 ratio (6:4) emission factors of NO_x and CO were 0.646 and 60.86 g/MMBtu, respectively. It should be emphasized that the actual emission may vary considerably from these results due to operating conditions including torque load and engine speed.

Key Words: NO_x, CO, Emission factor, Biogas

서 론

최근 석유가의 급등과 친환경적인 에너지의 공급이라는 측면에서 바이오가스가 대체에너지원으로 주목을 받고 있다. 바이오가스의 구성성분은 생산과정에서 주입된 물질에 따라 다르나 50-70% 메탄, 25-50% 이산화탄소, 1-5% 수소가스, 0.3-3% 질소가스 그리고 소량의 황화수소 등으로 구성되어 있다[1]. 일반적으로 이산화탄소의 함량의 증가는 연소엔진의 출력을 저하시키는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 축산농가에서 발생하는 축분의 혐기성소화시에 발생되는 바이오가스를 에너지화 하기위한 연소과정에서 발생하는 대기오염의 배출을 분석하고자 하였다. 내연기관에 있어서는 공연비인 λ값에 따라 NO_x의 발생에 크게 영향을 받으며, 공연비가 증가함에 따라 NO_x가 저감되어 배출되며, 낮은 공연비에서는 불완전 연소된 유기탄소의 오염발생이 증가하는 것으로 알려져 있다[2]. 이러한 연소 과정은 엔진의 효율과 함께 대기오염배출도 함께 고려되는 것이 매우 중요하며, 본 연구에서는 대기오염물질 배출 저감을 위한 공연비와 대기오염물질 배출량과의 관계를 분석하고자 하였다. 또한 대기오염물질의 배출량 추정에 있어 미국 EPA의 배출계수를 이용하고 있으나 대기오염물질의 배출량은 연료의 구성, 엔진의 형태 등에 크게 달라지므로 우리 실정에 맞는 실제적인 배출실태와 배출량 산정을 위한 기본 자료를 마련하고 U.S. EPA 자료와 비교하고자 하였다.

*연락저자:
Tel: +82-31-670-5175 Fax: +82-31-670-5015
E-mail: jhan@hknu.ac.kr

실험 장치 및 방법

본 연구에서 혐기성 발효조에서 생산되는 바이오가스의 직접 연소 대신 균일한 연료의 공급을 위하여 메탄가스와 이산화탄소가스의 혼합가스로 실험을 진행 하였다. 이는 혼합비를 조절함으로서 공연비 등의 연소조건을 쉽게 조절하여 운전 조건에 따른 대기오염 배출량산정을 정확히 하고자 하였다.

가스엔진

순수한 메탄gas의 인화점은 53.7℃이며, 발열량은 9,500 Kcal/m^3이다. Biogas의 발열량이 5,700~6,600 Kcal/m^3이고(약 60%의 CH_4일 때), 도시 가스의 발열량은 3,600~4,200 Kcal/m^3이므로 유기물의 분해로 생성된 Bio-Gas는 연료로서 직접 이용이 가능하다. 이러한 Biogas의 연소설비의 가동시에 연료주입비량의 변화에 따른 대기오염물질 NO_x, CO의 배출량의 변화를 알아보기 위하여 Biogas의 주성분인 CH_4, CO_2 등을 혼합한 실험용 가스를 이용하여 실험하였다.

본 연구에서는 GENERAC(Model 04390, Generac Power System Inc.)의 가스연소설비를 이용하여 대기오염물질의 배출에 관하여 실험하였다. 이 장치는 Natural Gas와 액화프로판 가스를 연료를 사용하도록 설계되었으며, Natural Gas를 사용하여 최대 부하 시에 7 Nm^3/hour의 연료를 소비하도록 최적화 되어있다. 기존의 연구에서 적용한 설비의 발전량이 바이오가스 1 Nm^3/hour 당 2.07 KWh를 생산하고 있고[3], 본 연구의 모델도 7 Nm^3/hour에서 13 KWh를 제시하고 있어 오염배출계수가 일반적으로 적용이 가능 하리라 사료된다.

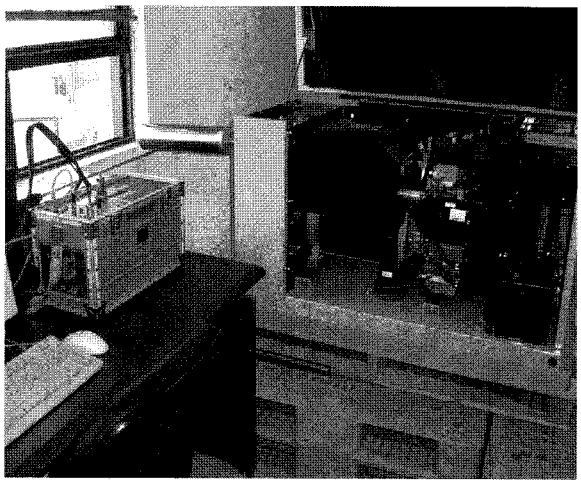

Fig. 1. Biogas combustion system with generator and stack sampler.

실험장치

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 연료공급 장치를 나타낸 것으로 CH_4, CO_2, H_2S 그리고 각종 조절장치로 구성되어 있

Table 1. characteristics of combustion system

Parameter	Model 04390
Number of Cylinder	2
Rated Horsepower	30 at 3,600 rpm
Displacement	992 cc
Compression ratio	9.5 : 1
Fuel Consumption (natural gas)	105 ft^3/hour
Max. power capacity	13,000 watts
Max. Load Current (240 Volts)	54.2 Amp
AC Frequency	60 Hz
weight	487 Pounds

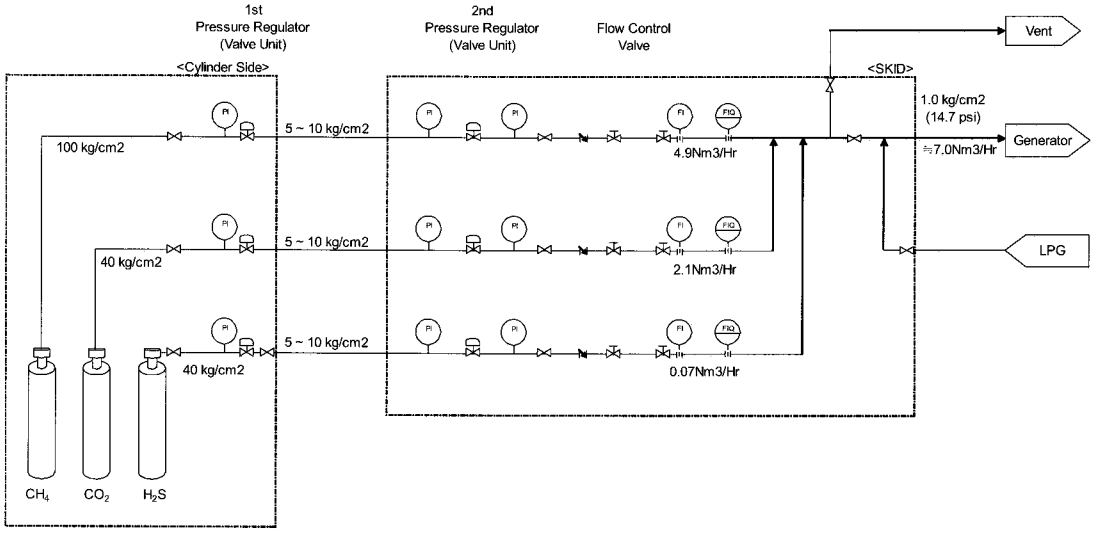

Fig. 2. Schematic diagram of the fuel supply system.

다. 연료의 공급은 CH4, CO_2을 주 연료로 하였고, 실제 혐기성 발효조의 바이오가스에 미량 포함된 H_2S를 반영하기 위하여 연료공급장치에 연결하였다. 연료의 공급량과 비율은 유량계를 이용하여 조절하였다.

실험방법

혼합 가스비(CH_4:CO_2)를 7:3과 6:4로 변화시키며 CO와 NO_x의 배출농도의 변화를 조사 분석 하였다. 또 나아가 연료공급량을 5, 7과 8 Nm^3/hour로 변화시키면서 이에 따른 CO와 NO_x의 배출농도의 변화를 조사 분석 하였다. 실험은 연료의 공급량을 혼합 가스비를 일정하게 유지한 상태에서 연소엔진의 설계시 표준으로 되어 있는 7 Nm^3/hour를 공급하며 stack sampler(Greenline MK2, Eurotron Co.)를 연결하여 연소의 상태가 안정된 것을 확인이 되면 CO와 NO_x 등의 대기오염물의 배출농도를 측정하였다. 연료공급량을 변화시키며, 연소 온도의 변화에 따른 질소산화물의 변화를 분석하였다. 또한 CO의 농도를 연속 측정하여 운전조건에 따른 불완전연소 상태를 분석 하였다. Bari[4] 는 CO^2의 공급량이 연소엔진의 효율에 미치는 영향을 제시 하였으므로 본 연구에서도 CO_2의 변화가 연소온도와 오염배출에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

결과 및 고찰

CH_4:CO_2의 혼합비가 7:3 일 때 연료주입량에 따른 NO_x, CO의 배출량변화

본 연구에 이용된 연소설비의 경우 7 Nm^3/h로 설계되어 이를 중심으로 공급량을 줄이거나 증가시키면서 대기오염배출량의 변화를 분석하였다. 그 결과 실험과 동시에 측정된 연소온도를 고려할 때 연료의 공급이 늘어날수록 연소온도가 높아지고 이에 따라 Zeldovich 열적 반응에 의해 생성되는 NO의 발생으로 인한 NO_x의 증가를 확인할 수 있었다. 반면 연료공급량을 줄일 때 연소온도가 낮아져 NO의 발생 저감에 따른 총질소산화물인 NO_x가 줄어드는 것을 알 수 있다. Zeldovich의 열적반응은 다음의 반응식으로 구성되어 있다[5].

$$N + O \leftrightarrow NO, \quad (1)$$
$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O, \quad (2)$$
$$O + N_2 \leftrightarrow NO + N, \quad (3)$$
$$N + OH \leftrightarrow NO + H. \quad (4)$$

그림에서와 같이 연료의 공급량에 따라 2-13 ppm 까지 변화하였으며, 표준 연료 공급량인 7 Nm^3/h에서는 약 4 ppm의 NO_x 배출계수를 확인할 수 있었다.

CO의 배출량은 연소의 상태인 불완전 연소 여부를 확인할 수 있으며, 일반적으로 불완전 연소 시에 수천 ppm을 넘는 값을 보여 연료주입량 6-7 Nm^3/h에서 완전연소의 결과

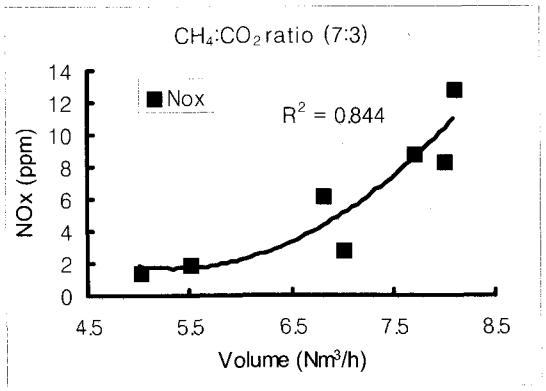

Fig. 3. Variation of NO_x emission at different fuel supply (CH_4 : CO_2 = 7 : 3).

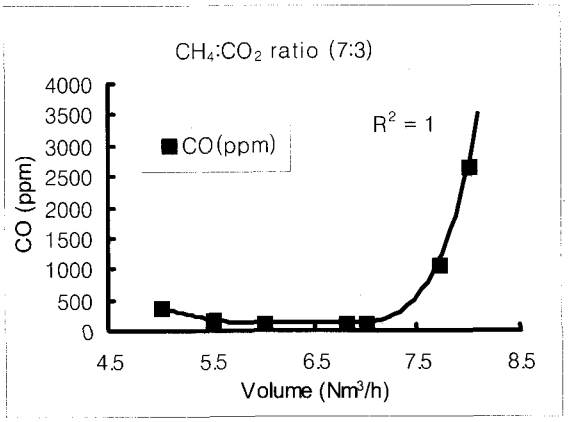

Fig. 4. Variation of CO emission at different fuel supply (CH_4 : CO_2 = 7 : 3).

를 얻을 수 있었으며, 이때 약 100 ppm 정도의 오염배출농도를 나타내었다. 또한 과잉의 연료공급 상태인 7.5 Nm^3/h 이상에서는 불완전 연소상태가 이루어지며 CO의 농도가 수천 ppm까지 급격히 상승하므로 표준연료 주입량을 지키는 것이 대기오염배출 측면에서 대단히 중요함을 확인할 수 있었다.

CH_4:CO_2의 혼합비가 6:4 일 때 연료주입량에 따른 NO_x, CO의 배출량변화

혼합비가 7:3인 경우와 마찬가지로 연소설비의 경우 7 Nm^3/h로 설계되어 연료의 공급이 늘어날수록 연소온도가 높아지고 이에 따라 Zeldovich 열적 반응에 의해 생성되는 NO의 발생에 따른 NO_x의 증가를 확인할 수 있었다. 연료의 혼합률이 6:4로 변함에 따라 같은 연료주입량에서 메탄의 성분이 줄어 연소온도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 표준연료 공급량인 7 Nm^3/h에서는 약 2 ppm의 NO_x 배출농도를 확인할 수 있었다.

연료의 혼합률이 6:4로 변함에 따라 같은 연료주입량에서 메탄의 성분이 줄어 배기가스의 온도가 320-350℃에서 약

250℃로 낮아지는 것을 확인하였다. 배출가스온도로 연소온도의 저하를 확인하였고, 저온의 불완전 연소상태가 유지됨에 따라 CO의 배출량은 증가하여 약 200 ppm 정도의 오염배출농도를 나타내었다. 또한 지나친 연료의 과잉공급 시에 주입된 CH_4의 불완전 연소 인해 수천 ppm을 넘는 CO의 농도값을 보여 연료주입량 8 Nm^3/h 이상에서는 불완전연소가 이루어짐을 알 수 있었으며, 측정장비의 검출 한계로 인하여 약 수천 ppm의 농도이상에서는 실험을 진행하지 않았다.

CH_4:CO_2의 혼합비에 따른 NO_x의 배출량변화에 대한 비교

연료의 혼합비가 7:3일 때 CH_4의 공급이 늘어나 발열량이 증가하여 연소온도의 상승을 가져오고 이에 따른 NO_x 발생의 증가현상을 아래 그림에서와 같이 확인할 수 있었다. 이 결과는 연소실험에서 연소온도의 증가에 따른 NO_x 발생량이 증가한다는 연소온도와 관계를 밝힌 내용과 잘 일치되고 있다[6]. 또한 혼합비가 6:4일 때에 비해 7:3일 경우 메탄의 비중이 크고 CO_2의 경우 연소열량생산에는 기여하지 못하므로 열적반응에 의해 생성이 되는 NO_x의 증가가 확인되었다. 같은 이유로 연료 공급율을 5 Nm^3/h에서 9 Nm^3/h로 점차 늘려갈 수록 메탄의 발열량 증가로 인해 NO_x의 증가를 잘 입증할 수 있었다.

바이오가스 중 CO_2의 함량에 따른 NO_x의 배출량 변화에 대한 비교

본 실험에서 CO_2의 혼합률을 10-40%로 점차 높이면서 NO_x의 발생량을 측정한 결과 주입되는 연료인 CH_4의 공급량이 줄어 연료의 발열량의 감소로 인해 연소온도가 낮아져 NO_x의 발생량이 현저하게 감소하는 것을 확인 하였다. NO_x의 경우 대부분이 공기로 공급되는 N_2와 O_2의 열적반응에 의해 생성이 되므로 연소온도의 상승이 NO_x의 발생에 절대적으로 기여하게 되는 것으로 알려져 있다[6]. 연소온도의 감소가 열적반응을 현저하게 저감시켜 본 연구의 결과와 같이 NO_x의 발생량이 저감되었다. 이는 Huang et al.[7]이 합성 바이오가스로 실험하여 얻은 결론과도 잘 일치하는 것을 알 수 있다. CO_2의 혼합비가 25% 이하의 과잉 연료의 공급 상태에서는 배기가스의 온도가 320-350℃로 고온이 유지되었고,

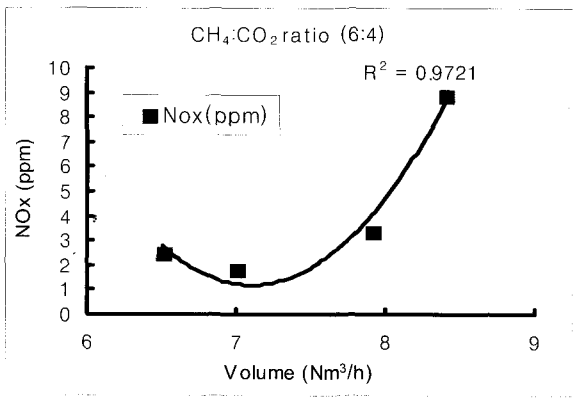

Fig. 5. Variation of NO_x emission at different fuel supply (CH_4 : CO_2 = 6 : 4).

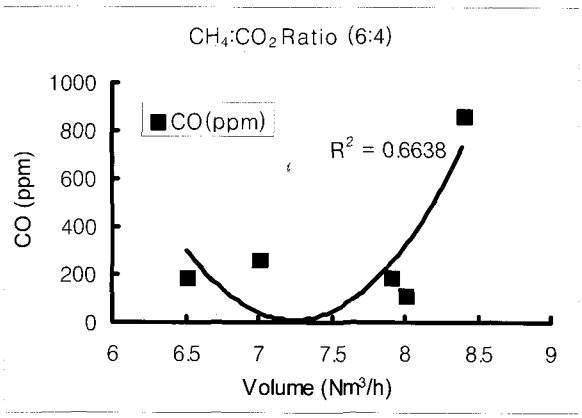

Fig. 6. Variation of CO emission at different fuel supply (CH_4 : CO_2 = 6 : 4).

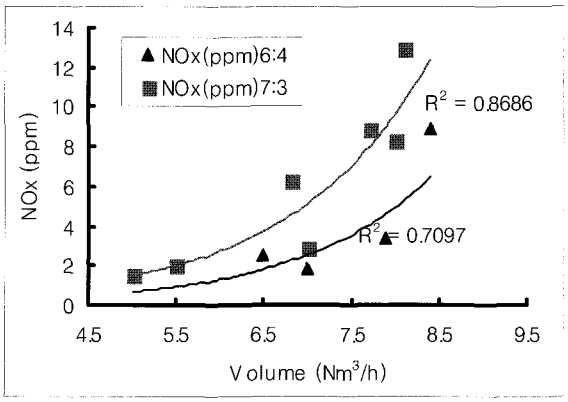

Fig. 7. Variation of NO_x emission at different fuel mixing ratio.

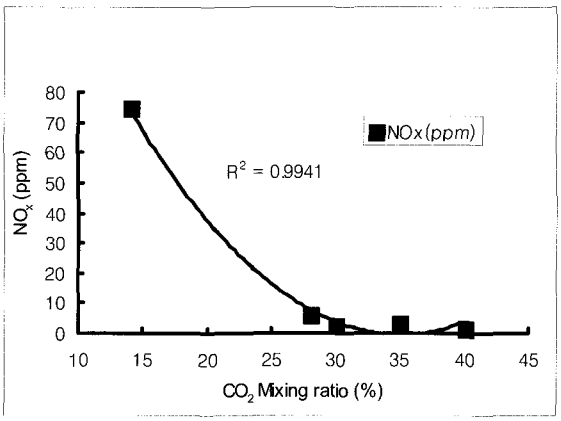

Fig. 8. Variation of NO_x emission at different CO_2 mixing ratio of synthetic biogas.

CO_2의 혼합비가 증가할수록 배기가스의 온도가 낮아져 약 130-150℃의 비교적 낮은 온도를 측정하였다. 이는 질소산화물이 열적반응기작에 따라 엔진의 연소온도로 인하여 크게 영향을 받고 있음을 보여주며, 연료과잉 상태인 낮은 CO_2 혼합비에서 NO_x의 배출이 급격히 증가됨을 알 수 있었다.

CO_2의 혼합비가 증가하여 연료 부족 상태의 운전 시에는 질소산화물의 경우와 같이 약 130-150℃의 비교적 낮은 배기온도의 저하로 인하여 불완전 연소 상태에 도달하여 CO의 배출양이 급격하게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. Venkataraman et al[8]. 이 연소온도의 감소와 이로 인한 저출력과 CO의 증가를 보여 주었으며 이는 본 연구 결과와도 잘 일치하고 있다. 또한 낮은 CO_2의 혼합비에서는 연료의 과잉공급 상태에 도달하여 공기의 비율이 상대적으로 감소하므로 불완전연소 상태가 되어 CO의 발생량이 증가 하는 것을 보여 주었으며 약 25%의 CO_2 혼합비에서 최소의 오염배출을 보여 주었다.

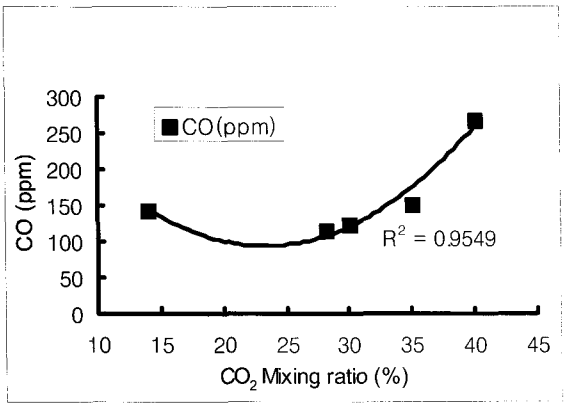

Fig. 9. Variation of CO emission at different CO_2 mixing ratio of synthetic biogas.

Table 2. Emission factors for combustion engines

Fuel and Condition	Emission Factor (g/MMBtu)
biogas, lean-burn (Results of this paper)	NO_x : 0.646 CO : 60.86
biogas, rich-burn (Results of this paper)	NO_x : 1.29 CO : 30.86
natural gas, lean-burn (EPA, AP-42)	NO_x : 0.378 CO : 2.048
natural gas, rich-burn (EPA, AP-42)	NO_x : 1.013 CO : 1.567
Diesel, lean-burn (EPA, AP-42)	NO_x : 1.997 CO : 0.43
gasoline, lean-burn (EPA, AP-42)	NO_x : 0.783 CO : 28.40
natural gas (Cleaner & greener program)	NO_x : 0.068 CO : 0.011
propane gas (Cleaner & greener program)	NO_x : 0.067 CO : 0.009

Natural gas와 Biogas의 CO, NO_x의 배출계수에 대한 비교

대기오염의 배출 측면에서의 Biogas와 기존의 연료를 이용한 연소 시 배출계수를 비교하기 위하여 미국 EPA에서 조사 발표한 자료인 AP-42[9]와 The Cleaner and greener program[10] 등의 결과와 본 연구의 결과를 비교 하였다. 배출계수를 산정함에 있어 U.S. EPA 자료가 주입된 연료의 열량을 기준으로 하고 있어, 본 연구의 결과는 메탄가스의 주입량을 발열량으로 환산하여 배출계수를 산정 하였다. NO_x의 경우 U.S. EPA 배출계수와 유사한 결과를 보였으며, Cleaner & greener program의 결과 보다는 높게 산정되었다. 그러나 본 연구의 결과 운전 조건에 따라 배출 농도가 4-13 ppm으로 변화를 보이고 있어 U.S. EPA 결과를 참고할 때 비교적 신뢰할 수 있는 결과로 사료된다. 또한 대기환경보전법 상의 가스엔진의 배출허용기준이 50 ppm인 것과 비교할 때 허용범위 보다 낮게 배출됨을 알 수 있었다.

일산화탄소의 경우 가스상 연료를 사용한 배출 계수와 비교할 때 비교적 높게 산정되었다. 이는 본 실험에서 합성 Biogas를 만들 때 40 L 크기의 가스통을 이용하여 연료공급에 제한이 있어 엔진의 연소가 안정된 후에 약 2-3분 후에 배출오염농도를 측정하였다. 이러한 이유로 7:3의 연료비 상태에서는 약 350℃ 내외, 6:4의 연료비 상태에서는 250℃ 내외에서 진행되었으며, 프로판가스나 천연가스를 이용한 실험에 비해 연소의 안정화시간 등의 조건의 차이로 엔진의 연소온도가 낮게 유지되었다고 사료됩니다. 좀 더 긴 시간 지속적으로 가동하여 엔진의 온도가 충분히 가열이 되면 한편 열적반응으로 발생되는 NO_x 배출은 다소 증가할 수 있으나 CO의 경우 낮은 온도로 인한 불완전 연소를 줄일 수 있어 훨씬 낮은 배출농도를 얻을 수 있으리라 사료됩니다. 또한 대기환경보전법 상의 가스엔진의 배출허용기준이 50 ppm인 것과 비교할 때 허용범위 보다 낮게 배출됨을 알 수 있었다[11].

요 약

본 연구에서는 바이오가스의 연소엔진을 이용한 에너지 전환시에 발생되는 NO_x와 CO의 배출특성을 분석하고 나아가 배출계수를 산정하고자 하였다.

바이오가스의 주성분인 메탄을 70%로 한 합성가스를 이용하여 실험한 결과 연소엔진의 표준상태에서 NO_x와 CO가 각각 4 ppm과 100 ppm의 배출농도를 나타내었고, 이는 1.29 g/MMBtu와 30.86 g/MMBtu의 배출계수 값을 산정할 수 있었다.

바이오가스의 주성분인 메탄을 60%로 한 약간의 과잉공기의 상태에서는 NO_x와 CO가 각각 2 ppm과 200 ppm의 배출농도를 나타내었고, 이는 정격 조건에 비해 투입열량이 적어져 연소온도의 저하로 인하여 열적 반응에 의해 생성되는 NO_x는 줄고, CO는 증가함을 알 수 있었다.

미국 EPA의 배출계수를 비교하기 위하여 투입된 연료의

열량을 기준으로 비교해 볼 때 본 연구의 결과가 NO_x의 경우 근사한 값을 보여 주었고, 이는 국내 바이오 가스 연소시의 오염배출계수로 잘 적용 가능함을 보여 주었다.

본 연구에서 사용한 가스엔진이 오염배출 측면에서 대기환경보전법상의 배출 허용기준 내에서 가동됨을 알 수 있었고, 가동조건에 따라 연소온도를 증가시킴으로서 CO의 발생을 저감시킬 수 있으리라 사료된다.

사 사

본 연구에서는 농촌진흥청의 바이오그린21사업의 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jawurek, H. H., Lane, N. W. and Rallis, C. J. (1990). Biogas/Petrol dual fueling of SI engine for rural third world use, *Biomass* 13, 87 - 103.
2. Forsich, C., Lackner, M., Winter, F., Kopecek, H. and Wintner, E. (2004). Characterization of laser-nduced ignition of biogas-air mixtures, *Biomass and Bioenergy* 27, 299 - 312.
3. Murphy, J. D., McKeogh, E. and Kiely, G. (2004). Technical /economic/ environmental analysis of biogas utilization, *Applied Energy* 77, 407 - 427.
4. Bari, S (1996). Effect of carbon dioxide on the performance of biogas/diesel duel fuel engine, *Renewable Energy* 9, 1007 - 1010.
5. Tsague L., Tsogo J. and Tatietse T. T. (2006) Prediction of the production of nitrogen oxide (NO_x) in turbojet engines, *Atmospheric Environment* 40, 5727 - 5733.
6. Kenneth W., Cecil F. and Wayne T. D. (1998) Air pollution : its origin and control, Addison-Wesley.
7. Huang, J. and Crookes R. J. (1998). Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine, *Fuel* 77, 1793 - 1801.
8. Venkataraman C. and Rao, G. (2001). Emission factors of carbon monoxide and size resolved aerosols from biofuel combustion, *Environ. Sci. Technology* 35, 2100 - 2107.
9. U.S. EPA (2000). Emission factor documentation for AP-42 section 3.2. natural gas-fired reciprocating engines.
10. The cleaner and greener program (2004). Emission factors and energy prices for the cleaner and greener environmental program.
11. Ministry of Environment (2006). Regulation for air environment conservation act, table 8.