

## 공업로 적용을 위한 메탄-수소 혼소 시 NO<sub>x</sub> 배출 특성

임호\* · 김태순\* · 박영도\* · 김량균\* · 권종서\*\* · 김규보\*†

### Investigation on the NO<sub>x</sub> Emission Characteristics of Methane-Hydrogen Co-Firing for Industrial Combustor

Ho Lim\*, Taesoon Kim\*, Yeongdo Park\*, Ryang-Gyoon Kim\*, Jongseo Kwon\*\*, Gyu-Bo Kim\*†

Key Words : Industrial furnace(공업로), Hydrogen burner(수소버너), Co-combustion(혼소), Hydrogen(수소), NO<sub>x</sub> emission(질소산화물)

#### ABSTRACT

This study investigated the NO<sub>x</sub> emission characteristics of methane-hydrogen co-combustion and hydrogen combustion. A multi-hole type flat flame (FF) burner was utilized as an industrial burner, and the tests were carried out with variations in air-fuel and co-firing ratio. The current investigation showed a minimum difference in the combustion and NO<sub>x</sub>-emission characteristics in the methane-hydrogen co-firing tests, at least up to 50% hydrogen co-combustion conditions. In the hydrogen combustion conditions, on the other hand, the amount of NO<sub>x</sub> emissions was significantly increased along with a flashback, which could produce additional heat to a burner surface. Additional tests with a greater amount of air showed that it is able to reduce the NO<sub>x</sub> emission level, and the heating of the burner surfaces as well.

#### 1. 서 론

2019년 국내 철강산업의 온실가스 배출량은 1.17억 톤으로 국가 전체 배출량의 16.7%, 산업 부문의 30%를 차지하고 있으며, 저탄소 친환경 제철 프로세스로의 대전환을 위해 수소환원제철기술 개발, 재생에너지 확대, CCS 등을 탄소중립 실행방안을 발표하고 있다.<sup>1)</sup>

2018년 기준 제조업 설비 분야 CO<sub>2</sub> 배출량은 총 26,342만 톤 규모로 제조산업에서 공통으로 활용되고 있는 공업로 등에 대한 탄소배출저감을 위한 기술개발이 필요하며, 이러한 산업공통설비들은 공장 규모와 무관하게 폭넓은 탄소 감축 효과를 직접적으로 얻을 수 있다.

그린스틸 생산체제에서 수소를 활용하기 위해 메탄(CH<sub>4</sub>)이 주성분인 LNG를 사용하면 탄소 감축에 상당한 어려움이 예상되므로, 탄소 기반의 연료가 아닌 무탄소 기반의 연료, 즉 수소나 암모니아를 연료로 사용하는 연소기술 개발이 필요하다.

따라서, 본 논문에서는 LNG 기반인 메탄(CH<sub>4</sub>)을 이용하

여 탄소감축을 위해 수소연료로 전환할 수 있는 가능성을 확인하고 수소연료로의 전환과정에서 관심이 높은 NO<sub>x</sub> 배출 특성을 실험을 통해 제시하고자 한다. 수소연료로의 전환 가능성 및 NO<sub>x</sub> 배출특성을 확인하기 위해 메탄 전소기반에서 수소 혼소율을 증가시켜 수소 전소 시까지의 연소특성을 조사하였고, 수소 전소 시 공기비의 증가에 따른 NO<sub>x</sub> 배출특성을 조사하였다.

#### 2. 실험장치 및 실험방법

##### 2.1 수소 혼소 및 전소용 실험장치

공업로 내 복사관 버너의 경우, NO<sub>x</sub> 배출제어를 위해 다공형 버너 팁을 적용하고 있어, 수소 혼소 및 전소실험을 위해 다공형(multi hole type) 평면화염버너(flat flame burner, FF burner)를 적용하였고 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 중심부에 있는 노즐은 사용하지 않았고, 그 주위에 있는 직경 1.2 mm의 노즐에 연료와 공기를 공급하여 혼

\* 포항산업과학연구원(Research Institute of Industrial Science & Technology, RIST)

\*\* 포스코플랜텍(PLANTEC)

† 교신저자, E-mail : kgbhym@gmail.com

소 및 전소시험을 수행하였다. 연료노즐을 공기노즐이 둘러싸고 있는 형태가 반복되도록 연료, 공기노즐을 구별되게 구성하였고, 연료노즐 72개와 공기노즐 222개를 사용하였다.

연료노즐을 multi-hole로 분산하여 열량이 분산되도록 구성하였고, 이는 열적 NOx의 생성을 최소화하고 좁은 노즐 입구 직경을 통해 역화로 인한 문제를 억제하기 위해 설계한 것이다. 또한 연료 및 공기의 공급량을 제어하기 위해 열선식 질량유량계를 각각 사용하였으며, 혼소 후에 연료 배관 내 잔류가스를 제거하기 위해 퍼징용 질소를 공급하기 위한 유량계를 추가하여 설치하였고, 질량유량계 컨트롤러를 이용하여 메탄 전소 및 수소 혼소, 수소 전소 조건을 제어하였다.

수소와 메탄의 혼소의 경우 공통배관을 통해 버너의 연료노즐로 공급되도록 구성하였고, 혼소율을 결정하기 위해 체적유량을 기준으로 혼소량을 결정하였으며, 전체 열공급량을 일정하게 하여 실험을 수행하였다.

Fig. 2에는 수소 혼소 및 전소를 위한 연소시스템에 대한 개략도를 나타내었다. FF burner에 굴뚝을 설치하였고, 상

Table 1 Experimental conditions to investigate the NOx emission for methane-hydrogen co-combustion and hydrogen combustion

Contents	CH <sub>4</sub> [lpm]	H <sub>2</sub> [lpm]	Air [lpm]
0% H <sub>2</sub>	2.6	0	25.2
50% H <sub>2</sub>	2	2	24.3
100% H <sub>2</sub>	0	8	19.6
100% H <sub>2</sub>	0	8	19.6-35

부에 열전대(K-type)를 설치하여 연소상태를 감시할 수 있도록 하였다. 본 연구에서는 열전대를 배가스 온도측정의 목적으로 사용하여 연료 조건에 따른 배가스 온도 변화를 측정할 수 있었다. 화염의 온도를 측정하지 않았으며, 이 부분의 경우 추후 연구에서 수행해야 할 것으로 판단된다. 굴뚝 중심부에 가스 샘플튜브를 설치하여 배가스 내 NOx 배출농도를 측정할 수 있도록 구성하였다. NOx 배출농도를 측정하기 위해 휴대용 배가스 분석기(MRU, Optima7)를 사용하였다.

## 2.2 수소 혼소 및 전소 실험방법

Table 1에는 수소 혼소 및 전소를 위한 실험조건을 정리하였다. 연소실험의 경우, 공업로 조건을 고려하여 공기비 1.02 조건으로 수행하였으며, 수소 혼소의 경우 50% 조건에 대해 실험을 수행하였다. 그리고 수소 전소의 경우 공기비 조건변화에 따른 NOx 배출농도특성을 조사하였다. 여기서 공기비는 이론공기대비 실제공기의 양(실제공기/이론공기)이다. 공업로 특성 상 공급열량을 고정하여 NOx 배출농도특성을 살펴보았으며, 본 실험에서는 공급열량을 기준으로하여 실험조건을 선정하였다.

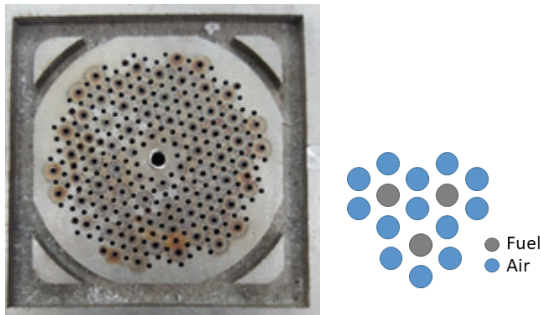


Fig. 1 The surface of flat flame burner for methane-hydrogen co-combustion and hydrogen combustion

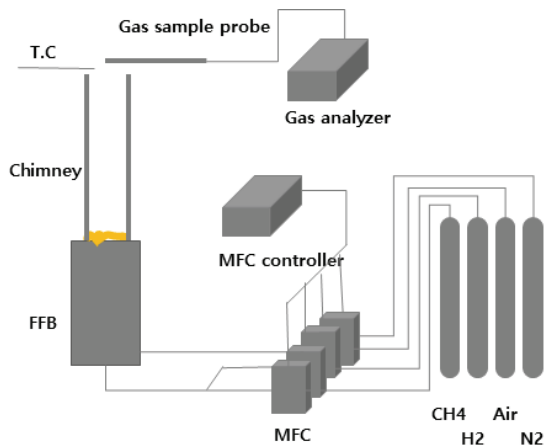


Fig. 2 The schematic diagrams of a combustion system for methane-hydrogen co-combustion and hydrogen combustion

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 연소호환성

Table 2는 공업로에 기준에 사용하던 버너에서 수소를 혼소 또는 전환할 경우 연소호환성을 조사하기 위해 각 연료에 대한 물성을 조사하여 나타내었다. 공업로에 사용되는 연료가 coke oven gas(COG)와 natural gas(NG, CH<sub>4</sub> 90% 이상)로 구성되어 있어 각 연료를 기준으로 연소호환성을 비교 분석을 하였다.

연소호환성 지수 중 Wobbe Index도 분석하여 나타내었으며, Wobbe Index는 수식(1)과 같이 정의할 수 있다.

$$WI = \frac{\text{Higher Heating Value}[\text{kcal/kg - mole}]}{\text{Specific Gravity}[\text{kg/m}^3]} \quad (1)$$

Table 2 Fuel properties

Contents		COG	NG	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Composition	CO <sub>2</sub>	3.1	-	-	-
	O <sub>2</sub>	0.3	-	-	-
	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	2.0	-	-	-
	CO	8.4	-	-	-
	CH <sub>4</sub>	26.6	92.25	-	100
	H <sub>2</sub>	56.4	-	100	-
	N <sub>2</sub>	2.3	-	-	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	5.16	-	-
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	2.14	-	-
Specific gravity	0.36	0.625	0.082	0.52	
High heating value [kcal/Nm <sup>3</sup> ]	4,400	10,500	2,573	9,520	
Flammable range in the air [%]	5-28	5-15	4-75	5-15	
Flash point [°C]	600	537	530	537	
Flame velocity coefficient	43.6	15	339	148	
Wobbe Index (WI)	7,333	13,282	8,985	13,219	

Table 3 The Interchangeability based on LNG of the hydrogen co-combustion for the burner in a industrial furnace

Index	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	10% H <sub>2</sub>	20% H <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub>
JH	0.95	0.84	0.97	0.95	0.86
JA	0.95	0.66	0.97	0.93	0.82
JF	0.03	6.37	0.24	0.50	0.66
JL	0.92	4.53	1.15	1.31	1.16
JI	-0.03	-0.15	-0.01	-0.03	-0.14
JY	-0.05	-0.34	-0.03	-0.07	-0.18

Table 4 The Interchangeability based on COG of the hydrogen co-combustion for the burner in a industrial furnace

Index	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	10% H <sub>2</sub>	20% H <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub>
JH	1.60	1.42	1.64	1.59	1.45
JA	1.76	1.21	1.78	1.72	1.51
JF	-1.72	1.12	-1.64	-1.38	-0.53
JL	0.60	2.94	0.81	1.07	1.81
JI	0.52	0.28	0.94	0.87	0.63
JY	0.65	0.11	0.77	0.70	0.46

수소연료의 경우에는 발열량이 낮은 한계가 있지만 가연 범위가 4-75%로 매우 넓으며, 화염속도가 빨라 충분히 열량을 공급하면서 희박연소조건으로 질소산화물 제어가 가능할 것으로 사료된다.

Table 5 The Interchangeability range of Weaver Index

Contents		Fair Interchangeability
JH	Heat Production	0.95-1.05
JA	Aeration	0.80-1.20
JF	Flashback	≤0.26
JL	Lifting	≥0.64
JI	CO formation	≤0.05
JY	Yellow Tip	≤0.05

Tables 3과 4에는 Weaver Index를 이용하여 NG 및 COG에 대한 수소 혼소 및 전소 시 연소호환성에 대한 결과를 정리하여 나타내었다. 각 Weaver Index가 갖는 의미와 기준 값을 Table 5에 정리하여 나타내었다.<sup>2,3)</sup> JH는 heat production으로써 공급열량에 대한 버너의 성능을 나타내고, ±5%이내의 성능을 가져야 한다. JA는 Aeration으로 공기공급에 대한 연료와의 혼합정도를 나타내며, JF는 Flashback으로 역화특성을 나타낸다. JL은 lifting으로 역화와 반대로 화염이 버너 포트 위에 떠올라 불안정한 상태, JI는 CO formation으로 불완전 연소에 의한 CO 배출특성이며, JY는 Yellow Tip으로 공기가 부족할 경우 탄소입자가 발생 및 적열되어 황염이 발생하는 것을 각각 의미한다. Weaver Index의 관계식을 아래 식 (2)-(7)에 정리하여 나타내었다. s는 기준가스이고 a는 적용대상 가스를 나타낸다.

$$JH = \frac{H_s \sqrt{d_a}}{H_a \sqrt{d_s}} \quad (2)$$

$$JA = \frac{A_s \sqrt{d_a}}{A_a \sqrt{d_s}} \quad (3)$$

$$JF = \frac{S_s}{S_a} - 1.4JA + 0.4 \quad (4)$$

$$JL = \frac{JA \left( \frac{S_s}{S_a} \right) (100 - Q)}{(N_s - N_a) / 100} \quad (5)$$

$$JI = JA - 0.366 \frac{R_s}{R_a} - 0.634 \quad (6)$$

$$JY = JA - 1 + \frac{(N_s - N_a)}{100} \quad (7)$$

여기서 H는 heating value이고 d는 상대밀도이고 A는 완전연소에 필요한 공기의 비체적이고 S는 최대화염속도를 의미하며 N은 가스분자에 대한 탄소원자의 백분율이고 R은 탄

소원자의 수에 대한 수소원자의 수의 비율이다.

Tables 3과 4의 결과를 살펴보면 LNG와 수소를 혼합할 경우 LNG자체의 발열량이 높아 체적유량 기준으로 수소를 혼소하더라도 수소의 영향이 거의 없고, 20%까지는 JF의 기준을 제외하면 연료호환성 범위 안에서 index 값들이 구성됨에 따라 큰 어려움 없이 연소가 가능할 것으로 판단된다. 20%까지는 연료호환성 범위 안에서 index 값들이 구성됨에 따라, 연소기의 설계변경이나 운전조건의 변화 없이 기존의 연소기에서 안정적으로 연소가 가능할 것으로 판단된다. 20% 이상의 혼소율 조건에서는 수소의 빠른 반응성의 영향으로 역화의 영향이 커지면서 열손실에 의한 열공급 및 충분한 산소와의 혼합이 곤란하여 산소공급에 어려움이 있을 것으로 분석되었다. 하지만 수소 50% 혼소조건까지는 JH 및 JF 값들이 호환성 범위를 크게 벗어나지 않음에 따라 NG를 적용했던 연소기의 유동 및 연료공기 혼합도를 향상시킬 수 있도록 수정, 보완할 경우 충분히 호환 가능성을 확보할 수 있을 것으로 고려되었다.

COG의 경우는 이미 수소연료를 50% 포함하고 있어, COG를 연료로 사용하는 연소기에서 수소 혼소에 대한 호환성이 우수할 것으로 기대하였으나, 수소를 혼소하였을 경우에는 COG가 이미 수소를 50% 이상 포함하고 있음에 따라 수소의 비율이 50%를 초과하여, NG 기반에서 50% 이상 시 호환성 범위를 벗어나기 시작했던 것 같이 COG를 기반으로 사용하는 연소기에서는 발열량이 둘 다 낮음에 따라 열발생 및 CO발생, 황염 발생 이슈가 있을 것으로 분석되었다. 단, COG의 함수소에 대한 반응성으로 수소를 혼소하더라도 역화 등과 같은 것에 대한 영향은 거의 없는 것으로 조사되었다.

### 3.2 수소 혼소 및 전소 시 질소산화물 배출특성

Fig. 3에는 수소 혼소 시 혼소율에 따른 질소산화물 배출특성에 대한 실험을 통해 얻은 결과를 조사하여 나타낸 것이다. CH<sub>4</sub> 전소조건(100% CH<sub>4</sub>)에서 질소산화물이 약 66.9

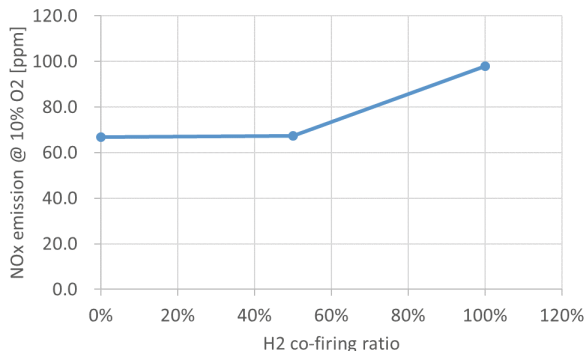


Fig. 3 The characteristics of NOx emission as function of H<sub>2</sub> co-combustion ratio

ppm @ 10% O<sub>2</sub> 이 배출되는 것을 확인하였고, 50% 혼소 시에는 67.2 ppm @ 10% O<sub>2</sub> 으로 CH<sub>4</sub> 전소와 거의 유사한 배출특성을 나타내었으나, 수소 전소(100% H<sub>2</sub>) 조건에서는 98 ppm @ 10% O<sub>2</sub> 으로 질소산화물의 배출이 크게 증가하는 것을 확인하였다.

Weaver Index에서 분석된 결과와 마찬가지로 메탄을 사용하는 연소기조건에서 수소를 혼소할 경우, 50%vol 정도까지는 연소를 포함하여 질소산화물의 배출특성에도 큰 영향이 없는 것을 확인할 수 있었으며, 50% 이상의 수소 전소(100%vol) 시에는 질소산화물이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 연소기의 형상부분에 있어서 Multi hole type 버너를 적용하여 연료를 넓게 분 산시킴에 따라 국부적으로 가열되는 것을 최소화 할 수 있었고, 이러한 결과로 혼소 시의 질소산화물의 영향이 크게 증가하지 않은 것으로 사료되었다.

그럼에도 불구하고 수소 전소 시에는 빠른 연소특성에 의해 질소산화물이 크게 증가한 것으로 사료되며, 수소 전소 시에는 효율을 고려하여 공기의 유속을 증가시켜 화염전체 평균온도를 낮추거나, 다단연소조건으로 1차 연소를 농후한 조건에서 실시하고 2차 연소 시 나머지를 연소시키는 방식으로 질소산화물의 생성을 억제시킬 필요가 있다.

또한 수소 연소의 경우, 연소 후 생성물의 대부분이 질소와 수분으로 구성됨에 따라 열적 NOx에 의해 생성되는 질소산화물을 억제하기 위한 방법으로 배가스를 재순환시켜 억제할 필요가 있을 것으로 사료된다.

Fig. 4에는 수소 전소 시에 발생된 질소산화물을 억제하는 방안을 도출하기 위해 공기비에 따른 질소산화물 배출특성을 조사하여 나타내었다. 수소 전소 시 공기비 1.2까지는 질소산화물의 배출 농도가 크게 증가하다가 이후 질소산화물이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 먼저, 1.2까지는 빠른 공기유동으로 역화가 완화되면서 반응성이 향상되고 충분한 공기로 인해 NOx가 증가한 것으로 판단되며, 이후 조건에서는 과잉공기로 인한 냉각효과로 질소산화물이 억제되는 것으로 보인다. 이와 같은 내용에 대해 추후 화염온도나 OH 라

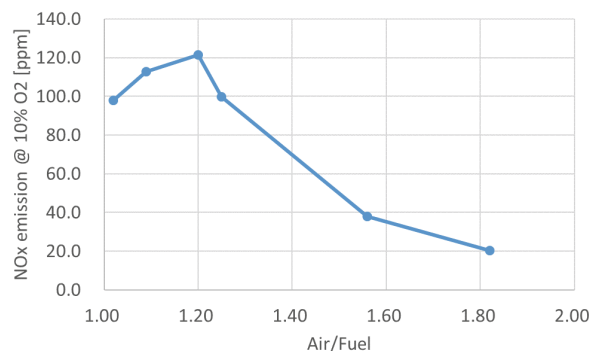


Fig. 4 The characteristics of NOx emission as function of air/fuel for hydrogen combustion

디칼 분포 등 반응성을 확인할 수 있는 추가적인 실험이 필요할 것으로 판단된다.

수소의 가연범위가 4-75% 조건임을 고려하여 수소연료가 아주 희박한 조건에서 연소가 이루어지도록 하면 질소산화물을 효과적으로 줄일 수 있을 것으로 보이며, 연소기 설계 시 희박연소가 이루어질 수 있도록 설계할 필요가 있을 것으로 사료된다.<sup>4)</sup> 희박연소 조건 시 주위 공기가 과다할 경우 냉각손실로 이어질 수 있어 질소산화물을 억제하려다 열손실이 커지는 결과를 초래할 수 있다. 따라서, 열손실과 조업 조건을 고려하여 희박연소 조건 선정하는 것 외에도 전술한 바와 같이, 수소 전소 시 생성되는 배가스를 재순환시켜 수증기를 통한 배가스의 높은 비열을 통해 열을 흡수 및 화염 온도를 낮추는 기술을 이용할 필요가 있다. 또한, 열손실을 최소화하기 위해 배가스 재순환 시 배가스 온도를 이용해 연소용 공기를 예열하는 방식을 선택하여 질소산화물 저감과 열효율 향상을 동시에 만족시킬 연소기술을 적용할 필요가 있다.

#### 4. 결 론

탄소배출저감을 위해 공업로에 무탄소 연료인 수소를 적용하여 수소 혼소 및 전소가 가능한 버너를 개발하기 위해 multi hole type 평면화염버너를 적용하여 수소 혼소 및 전소 실험을 수행하였으며, 실험을 통해 수소 혼소 및 전소 시 NOx 배출특성을 조사하였고, 아래와 같은 결론을 도출하였다.

- 1) Weaver Index를 통해 수소 혼소 시 연소 호환성을 분석하였고, LNG를 기반으로 하는 연소조건에서는 수소 혼소 50% 까지는 역화를 제외한 호환성 범위에 만족하며 전소 시에는 대부분 지수의 호환성 범위를 벗어났다. COG 기반으로 수소 혼소 시 열발생과 CO배출, 황

염 에 호환성이 낮고, 수소 전소 시에는 역화에 대한 호환성이 낮게 나타났다.

- 2) 메탄-수소 혼소 및 전소 실험을 통해 수소 혼소를 50% 까지는 NOx 배출이 크게 증가하지 않았고 수소 전소 시에는 NOx 배출이 크게 증가하였다.
- 3) 수소 전소 시 공기비에 따른 NOx 배출특성에 서 공기비 1.2 조건까지는 NOx 배출이 크게 증가하였고, 이후 공기비가 증가할수록 NOx 배출이 지속적으로 감소하였다.

#### 후 기

본 연구는 산업통산자원부 및 한국산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행됨(No. 20024215. 공업로 무탄소 연료 적용 연소기 개발 기술).

#### References

- (1) B. W. Kang, 2022, "Scenario analysis of iron and steel production process for carbon neutrality", Korea Energy Economic Institute, report 2022-03.
- (2) E. R. Weaver, 1951, "Formulas and Graphs for Representing the Interchangeability of Fuel Gases", Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 46, No. 3, pp. 213-245.
- (3) D. Serrato, et. al., 2021, "Assessment of liquefied natural gas(LNG) regasified through gas interchangeability in energy consumption sectors", Energy Reports, Vol. 7, pp. 2526-2533.
- (4) H. S. Seo, et. al., 2023, "Numerical Study on the Diffusion Characteristics and Ventilation under Hydrogen Leakage in the Underground Hydrogen Facilities", The KSFM Journal of Fluid Machinery, Vol. 26, No.5, pp.111-117.