

NO_x-free 매체순환기 가스연소기 산소 carrier 입자의 반응특성

류호정, 배달희, 이승용, 진경태
한국에너지기술연구소 유동층기술연구센터

Reaction Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a NO_x-free Chemical Looping Combustor

Ho-Jung Ryu, Dal-Hee Bae, Seung-Yong Lee and Gyoung-Tae Jin

Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343

1. 서론

전력필요량이 증가됨에 따라 발전용 가스연료 사용량이 1999년 481만 톤에서 2010년 581만 톤으로 증가될 것으로 예측되며 산업용 또는 집단 자가 발전수요 또한 급증할 것으로 예상되고 있어 정부는 장기적으로 가스연료의 수요 급증에 대비해 가스연료 공급확대 방안을 마련하고 있다. 하지만 기존 가스연소기의 경우 연소기체로 공기를 사용하기 때문에 온실효과를 유발하는 CO₂와 대기오염물질인 NO_x가 발생하며 이의 저감 및 분리기술에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

최근에 이러한 문제에 대처할 수 있는 새로운 가스연소 개념으로 매체순환식 가스연소기(Chemical-Looping Combustor, CLC)에 대한 개념이 도입되었으며 기초 연구가 진행되고 있다. 매체순환식 가스연소는 Richter와 Knoche[1]에 의해 금속의 산화-환원 반응을 이용한 가역적 연소(reversible combustion)에 대한 개념이 소개되면서 관심을 얻기 시작했으며 Ishida 등[2]에 의해 매체순환식 가스연소기에 대한 열이용 공정해석(exergy analysis)이 이루어지면서 구체적인 연구개발이 시작되었다.

Fig. 1은 매체순환식 유동층 가스연소기의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환식 유동층 가스연소기는 두 개의 유동층으로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지며 두 반응기 사이를 금속매체 입자가 순환하게 된다. 산화반응기에서는 식(1)과 같이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 주입되며, 환원반응기에서는 식(2)와 같이 기체연료(CH₄, H₂, CO or C_nH_{2n+2})가 금속산화물(MO) 입자를 환원시키면서 다시 금속 입자를 형성하고, 금속산화물에 있는 산소가 기체연료와 반응하여 CO₂와 H₂O 만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 주입되어 위의 과정을 반복하게 된다. 매체순환식 가스연소기에서 환원반응은 중온영역(400-800℃)에서 일어나는 흡열반응이며 산화반응은 고온영역(800-1300℃)에서 일어나는 발열반응으로, 고온의 산화반응기에서는 연료를 직접 연소하는 기존 가

스연소방식에 비해 높은 열에너지가 방출되며(니켈 산화시 발열량 : 958.8 kJ/mol-Ni, 매탄의 연소열 : 890.4 kJ/mol-CH₄), 방출된 열에너지는 두 반응기를 순환하는 금속(또는 금속 산화물)입자에 의해 흡수되어 흡열반응인 환원반응에 사용될 수 있다[3]. 결과적으로 매체순환식 가스연소기의 매체 입자는 산소 carrier의 역할 뿐 아니라 energy carrier의 역할도 함께 하고 있다. 매체순환식 가스연소를 위한 반응기 형태로는 기체-고체간의 접촉이 좋고, 열 및 물질전달이 우수하며 공정유지가 쉬운 유동층이 주로 고려되고 있다[4-10].

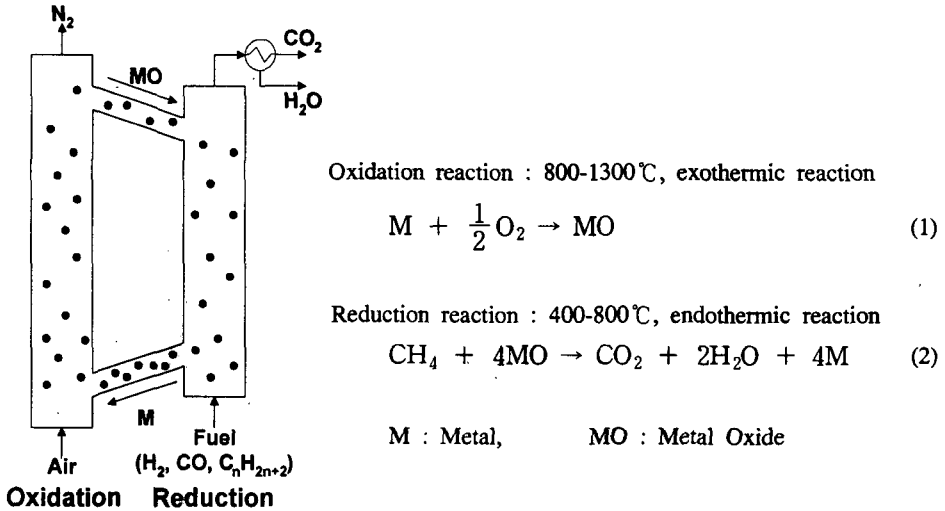


Fig. 1 매체순환식 유동층 가스연소기

지금까지 여러 연구자들[3-11]에 의해 매체순환식 가스연소기에 사용되는 산소 carrier 입자의 반응특성에 대한 연구가 진행되어 왔으나 대부분의 연구가 열중량 분석기에서 온도와 시간의 변화에 따른 무게변화를 이용하여 반응특성을 해석하였으며 실제 반응조건에서 배출되는 기체의 성분과 농도에 대한 실험은 제한적인 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산소 carrier 입자의 산화-환원반응 과정에서 배출되는 기체의 농도변화를 측정하여 반응특성을 측정 및 해석하고자 하였다.

2. 실험

최근에 Ryu 등[11]은 금속입자로 Ni, 지지체로 bentonite를 선정하여 각 성분의 무게비에 따른 반응특성 변화를 측정하였으며 산화반응에서는 Ni의 무게분율이 높은 입자의 반응속도가 빠르게 나타나며 환원반응에서는 Ni과 bentonite의 무게비가 3:2인 입자의 반응속도가 다른 무게비를 갖는 입자들(Ni:bentonite = 1:4, 2:3, 4:1)에 비해 반응속도가 빠른 것으로 보고한 바 있다. 이와 같은 특성을 고려하면 산화-환원 반응 중에서 가스연료에 의한 산소 carrier 입자의 환원반응이 공기에 의한 산화반응에 비해 중요한 반응이므로 환원반응에서 반응속도가 빠르게 나타난 입자(Ni:bentonite=3:2)의 조성이 최적 조성인 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 보다 저렴한 원료(공업용 NiO와 bentonite)를 이용하여 NiO와

bentonite의 무게비가 3:2인 입자를 제조하였다.

먼저 공업용 NiO 입자(평균입경 $1.7\mu\text{m}$)와 공업용 bentonite 입자(평균입경 $3.7\mu\text{m}$)를 원하는 무게비 3:2로 sampling한 후 교반기에서 충분한 시간동안 교반시켰으며 증류수를 첨가하여 paste 상태로 반죽하였다. 생성된 paste를 105°C 의 건조기에서 24시간 동안 건조한 후 적당한 크기로 파쇄하고 전기로를 이용하여 공기조건, 900°C 에서 6시간 동안 소성하였다. 소성된 입자는 체분석을 통해 원하는 크기의 입자로 분류하였다. 제조된 NiO/bentonite 입자중의 NiO 조성은 EDAX 분석을 통해 확인되었다. 본 연구에 사용된 산소 carrier 입자는 NiO의 무게분율이 0.6 내외로, NiO:bentonite의 무게비가 3:2이며 입자밀도는 3763kg/m^3 , 입자크기는 $-500+300\mu\text{m}$ (평균입경 $400\mu\text{m}$)이고 3 hole attrition test에 의한 마모도 실험에 의하면 1시간 후의 손실량이 42%, 5시간 후의 손실량이 66%로 나타났다.

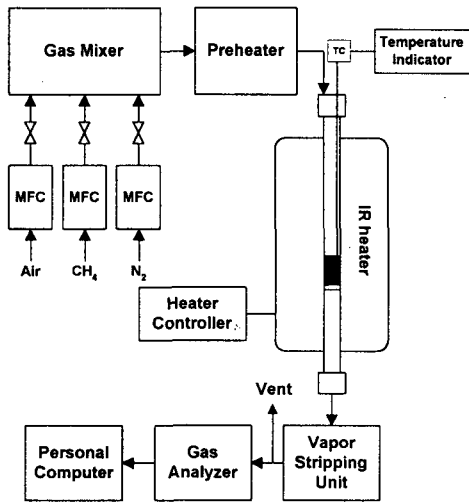


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

환원반응의 경우 식(2)와 같이 반응에 의해 수증기가 발생하므로 반응기에서 배출되는 기체는 vapor stripping unit에서 수증기를 제거한 후 일부는 전용 기체분석기에 의해 기체농도가 분석되고 나머지는 대기로 배출되도록 하였다. 전용 기체분석기는 Hartmann & Braun Co.의 Advance Optima 모델로써 O_2 , N_2O , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CH_4 의 농도를 1분 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 500°C 와 700°C 에서 고정층 반응기에 NiO/bentonite 입자 40g을 충전시키고 (CH_4+N_2) 기체를 주입시켰을 때 시간에 따른 배출기체의 농도변화를 나타내고 있다. 그림에서 CH_4 , CO , CO_2 의 농도는 전체 배출기체중에서 각 기체가 차지하는 분율을 나타내며 N_2O 는 실제 농도를 나타낸다. 시간이 경과함에 따라 CH_4 은 산소 carrier 입자를 산화시키면서 CO 와 CO_2 로 전화되어 농도가 감소되었

으며 CO와 CO₂농도는 증가하였다. N₂O는 CH₄와 함께 주입된 N₂에 의해 발생한 것으로 사료되었다. CH₄의 전환율은 온도가 증가함에 따라 증가하였고 CO보다는 CO₂로 전화되는 경향(CO₂ 선택도= $C_{CO_2}/(C_{CH_4}+C_{CO}+C_{N_2O}+C_{CO_2})$)이 증가하였으며 N₂O 농도가 감소하였다. N₂O 농도는 CO 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 CO₂ 선택도가 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 온도가 증가함에 따라 반응지속시간이 증가하였다. 환원반응 후 고정층내 고체를 살펴보면 고체층 상부에 탄소침적(carbon deposition)현상이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 환원반응에서 침적된 탄소는 산화반응에서 공기중의 산소와 반응하여 CO₂를 발생시키므로 침적탄소의 저감이 중요한 문제가 된다. 이와 같은 탄소침적을 저감시키기 위한 방안으로 환원반응기에 수증기를 주입하는 방법이 제시되고 있으나 수증기의 주입보다는 탄소침적이 적은 반응조건의 선정이 먼저 이루어져야 한다.

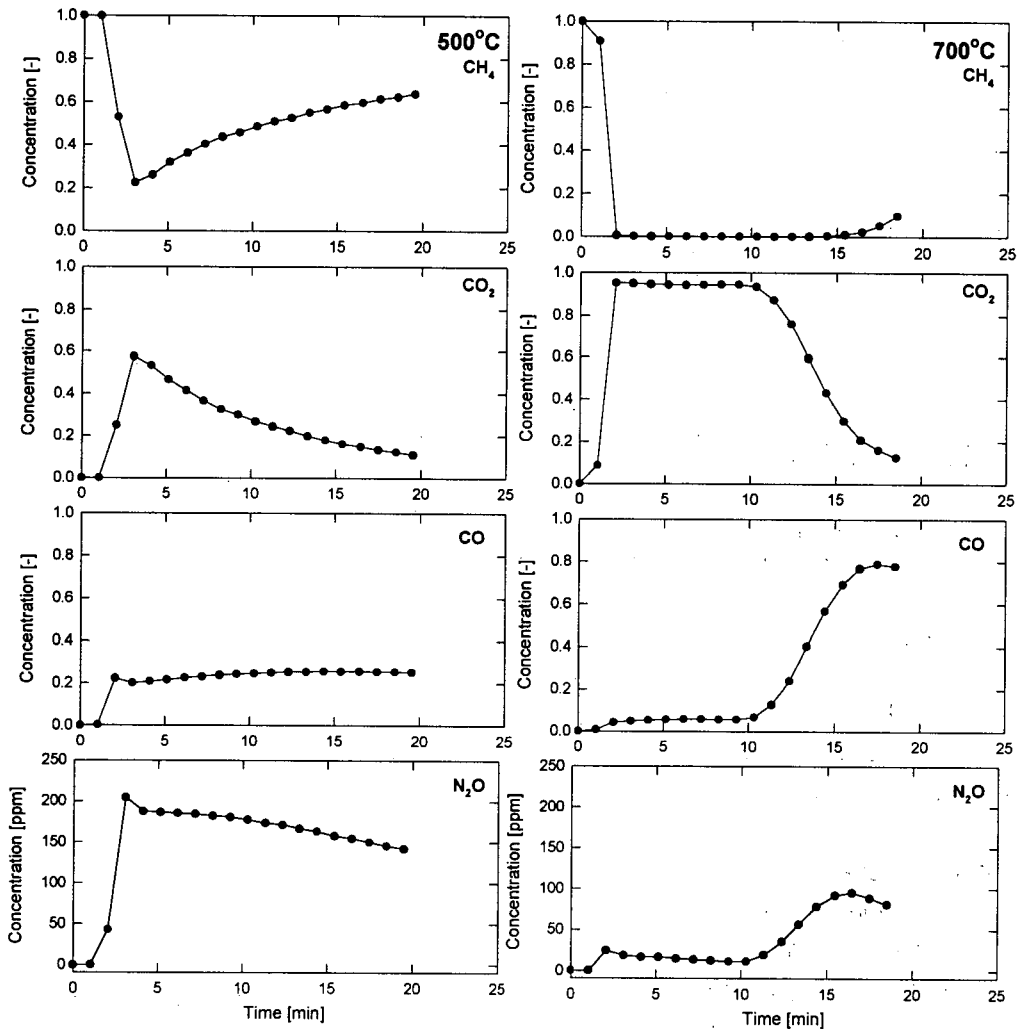


Fig. 2 Concentration of CH₄, CO₂, CO and N₂O versus time (reduction).

Fig. 3은 700°C와 900°C의 온도조건에서 환원반응을 마친 입자가 충전되어있는 고정층 반응기에 (Air+N₂) 기체를 주입시켰을 때 시간에 따른 배출기체의 농도변화를 나타내고 있다. 그림에서 O₂ 농도는 각 시간에서 측정된 농도와 초기 주입 농도와의 비교를 나타내며 CO, CO₂, N₂O의 농도는 전용분석기에서 측정된 실제 농도를 나타내고 있다. 모든 반응시간에서 NO와 NO₂는 배출되지 않았다. 시간이 지남에 따라 주입된 산소는 산소 carrier 입자를 산화시키면서 소모되어 농도가 감소한 후 반응이 종결되면 다시 증가하였다. 한편 산화반응과정에서 다량의 CO와 CO₂가 발생하였는데, 이와 같은 경향은 환원반응중에 입자에 침적된 탄소가 산화반응에서 주입된 산소와 반응하여 연소하기 때문으로 사료되었으며 환원반응에서 탄소침적을 저감시키기 위한 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

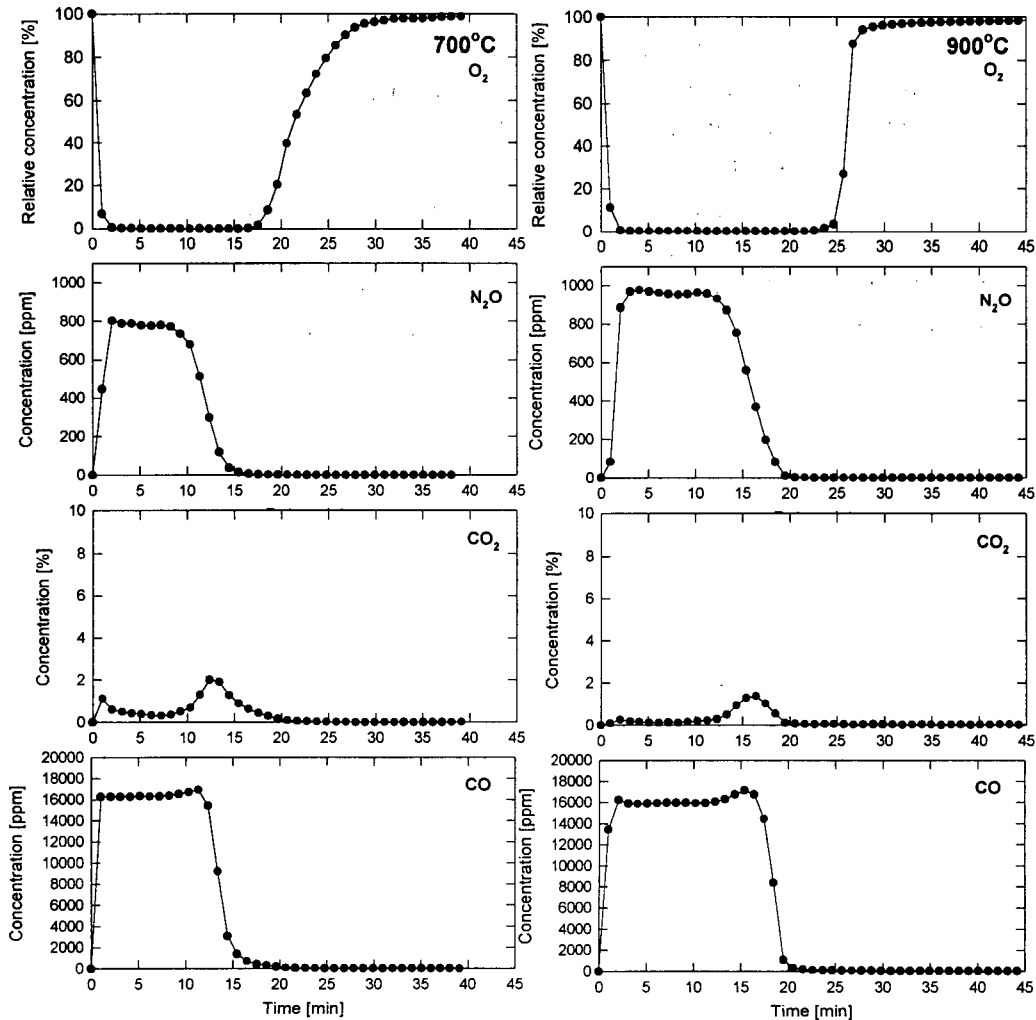


Fig. 3 Concentration of O₂, N₂O, CO₂ and CO versus time (oxidation).

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비지원에 감사드립니다.

4. 참고문헌

1. Richter, H. J. and K. F. Knoche: *ACS Symposium Series*, **235**, R. A. Gaggioli, ed., Washington, D. C., 71(1983).
2. Ishida, M., Zheng, D. and T. Akehata: *Energy-The Int. Journal*, **12**, 147(1987).
3. Ishida, M. and H. Jin: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2469(1996).
4. Ishida, M. and H. Jin: *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S187(1996).
5. Hatanaka, T., Matsuda, S. and H. Hatano: *Proceedings of the Thirty Second IECEC*, vol. 1, 944(1997).
6. Ishida, M. and Jin, H.: *Energy*, **19**(4), 415(1994).
7. Ahheden, M. and Svedberg, G.: *IECEC' 96, 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Washington, D.C., USA, vol. 4, 2045(1996).
8. Ahheden, M. and Svedberg, G.: *Energy Convers. Mgmt.*, **39**(16-18), 1967(1998).
9. Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T.: *Energy & Fuels*, **10**(4), 958(1996).
10. Jin, H., Okamoto, T. and Ishida, M.: *Energy & Fuels*, **12**(6), 1272(1998).
11. Ryu, H. J., Bae, D. H., Shun, D. and Jin, G. T.: *Int. Symp. on Chem. Eng.*, Kim. S. D., Lee, C. S., Lee, J. K. and Kang, Y eds., 140(2000).