

매체순환식 가스연소기 산소공여입자의 탄소침적 및 반복실험 특성

김민수, 임남윤*, 류호정, 배달희, 진경태
 한국에너지기술연구원 유동층기술연구센터
 *한양대학교 화학공학과

Characteristics of Carbon Deposition and Cyclic Test
 of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustor

Min-Soo Kim, Nam-Yun Lim*, Ho-Jung Ryu, Dal-Hee Bae and Gyoung-Tae Jin
 Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research
 *Department of Chemical Engineering, Hanyang University

1. 서론

새로운 가스연소 개념인 매체순환식 가스연소기(Chemical-Looping Combustor, CLC)는 공기와 기체연료(H₂, CO, CH₄ 등)가 직접 접촉하여 연소하는 기존의 연소-발전 시스템에 비해 많은 장점들을 가지고 있다. 매체순환식 가스연소기의 기본개념은 Fig. 1에 나타내었다. 산화반응기에서는 금속입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 생성된 금속산화물은 환원반응기로 이동한다. 환원반응기에서 금속산화물은 기체연료와 반응하여 이산화탄소와 수증기를 생성하고 금속의 형태로 환원되어 산화반응기로 재순환된다.

매체순환식 가스연소기의 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 NO_x 발생을 원천적으로 차단할 수 있고, 환원반응에서는 기체연료의 연소에 의해 CO₂와 H₂O 만이 발생

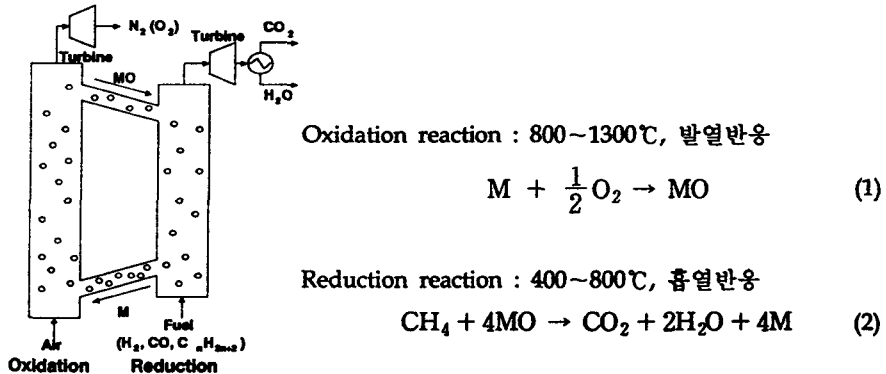


Fig. 1. Conceptual diagram of CLC.

하므로 H₂O의 응축제거에 의해 고농도의 CO₂를 분리 회수할 수 있으며 고효율 에너지 회수가 가능하다[1-3].

산소공여입자의 산화-환원 반응에서 전체 공정을 좌우하는 중요한 반응은 환원반응이며 기체연료중에 탄소가 포함된 경우(CO, C_nH_{2n+2})에는 CO의 반응에 의해 탄소침적현상이 일어나 전체 공정 유지에 바람직하지 않은 영향을 나타낸다.

매체순환식 가스연소기의 환원반응에서 발생하는 중요한 문제점중의 하나는 식(3)과 같은 부반응에 의해 일어나는 탄소침적현상이다[4].



탄소침적이 일어나는 경우 공정의 효율이 저하되고, 공정의 유지가 어려우며 (분산판 막힘, 입자의 agglomeration 등) 산화반응기에서 공기와 반응하여 CO₂ (또는 CO)가 생성되기 때문에 탄소침적현상이 적게 일어나는 산소공여입자의 개발이 필요하다.

실제 공정에서는 산화반응기와 환원반응기를 순환하는 산소공여입자의 이용률에 따라 입자순환량이 결정되고, 전환율 또한 일정 범위에서 유지되기 때문에 탄소침적이 일어나지 않는 전환율의 범위를 결정하여 그 범위 내에서 반응을 제어하는 것이 유리한 것으로 사료된다. 또한 실제 공정에서는 두 반응기를 순환하는 산소공여입자가 산화-환원 반응을 반복하게 되므로 이 과정에서 산소공여입자의 반응성 변화 및 탄소침적특성 변화에 대한 연구가 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 기체물질이 NiO인 NiO/bentonite 산소공여입자를 이용하여 온도별 탄소침적특성과 반복실험할 때 반복회수에 따른 반응성 및 탄소침적특성의 변화를 측정 및 고찰하였다.

2. 실험

실험에 사용한 열중량천칭은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도 범위는 25~1000℃, heating rate 변화범위는 0.1~100℃/min이며 반응기체는 최대 100ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게측정 범위는 시료와 시료접시를 합한 무게 0.1μg~1000mg 또는 1μg~1000mg

까지이며 무게 측정의 한계범위는 0.1μg까지이다. TGA2950에 의해 측정된 온도 및 시간변화에 따른 질량 변화는 TGA 2950 module interface를 거쳐서 PC에 저장된다.

환원 및 산화반응 실험은 등온조건에서 650℃부터 1000℃까지 반응온도를 변

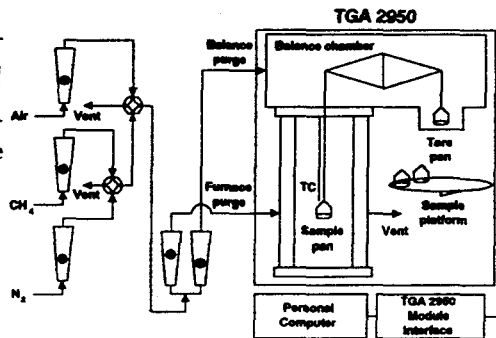


Fig. 2. Schematic diagram of TGA

화시켜가며 실험하였으며, 반복실험은 900℃ 등온조건에서 반복 실험하였다. 환원반응 기체로는 5.04%의 CH₄를, 산화반응 기체로는 공기를 사용하였으며 불활성 기체로는 N₂를 사용하였다.

환원 및 산화반응에 의한 온도별 산소공여입자의 탄소침적 특성을 살펴보기 위하여 먼저 10mg 내외의 산소공여입자를 시료접시에 올려놓은 후 원하는 온도에 도달할 때까지 시료의 안정화와 반응기내의 다른 기체의 제거를 위해 N₂를 100ml/min의 유속으로 흘려보냈다. 반응기(reaction chamber) 내부온도가 원하는 온도에 도달하면 기체를 CH₄(100ml/min)로 교체하여 환원반응을 수행한 후 다시 반응기체를 공기(100ml/min)로 교체하여 산화반응을 수행하였으며, 반복실험의 경우는 30분간 환원반응을 수행한 후 약 10분간 산화반응 과정을 반복하였다.

실험에 사용한 산소공여입자는 공업용 NiO와 bentonite를 무게비 6:4(NiO wt. % 58.9로 혼합하여 건조 및 소성과정을 거쳐 원하는 입도로 체분리하여 사용하였으며 입자크기는 91 μm(-106+75 μm), 입자밀도는 4038kg/m³, 벌크밀도는 1319kg/m³ 이었다.

3. 결과 및 토론

Fig. 3에는 주어진 온도에서 시간 변화에 따른 전환율의 변화를 나타내었다. 환원반응의 전환율 X는 다음의 식(4)와 같이 정의하였다. 여기서 W_{NiO}는 완전히 산화된 무게(초기무게)를 W_{Ni}는 완전히 환원된 무게를 의미한다.

$$X = \frac{W_{NiO} - W}{W_{NiO} - W_{Ni}} \quad (4)$$

그림에 나타난 바와 같이 650℃에서 750℃까지는 전환율이 증가하다 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 부반응으로 인한 탄소침적 현상이 발생하여 무게가 증가하기 때문으로 사료된다. 800℃와 850℃는 이러한 탄소침적 현상이 발생하지는 않았지만 반응성이 낮아 전환율이 비교적 낮게 나타났으며 900℃이상에서는 전환율이 지속적으로 증가하여 1까지 접근하였다.

Fig. 4에는 각 온도에서 탄소침적에 의해 산소공여입자의 무게가 증가하여 전환율이 감소하기 시작하는 때의 전환율을 탄소침적이 없이 조업할 수 있는 최대 전환율로 고려하고 이 값을 온도변화에 대해 도시한 그림이다. 이 결과를 이용하면 주어진 온도에서 탄소침적현상을 최소화하면서 공정을 유지할 수 있는 전환율 범위를 결정할 수 있으며 두 반응기 사이를 순환하는 산소공여입자의 전환율 조절을 통해 탄소침적을 저감할 수 있다.

Fig. 5에는 온도에 따른 탄소침적도의 변화를 나타내고 있다. 탄소침적도(degree of carbon deposition)는 탄소침적량(W_{c,max}-W_{c,min})을 산소공여입자의 초기무게(W_{NiO})로 나눈값을 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 감소하였으며 900℃이상에서는 탄소침적이 발생하지 않았다.

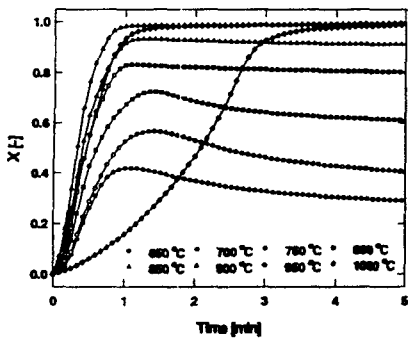


Fig. 3. Conversion versus temperature

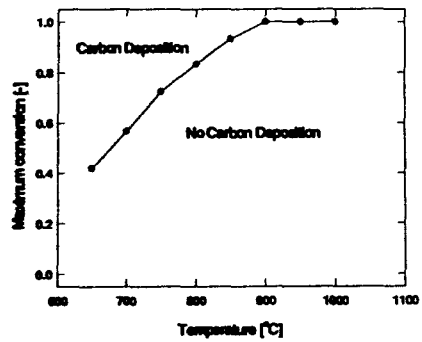


Fig. 4. Carbon deposition free regime map

Fig. 6에는 반복실험 회수가 변화할 때 시간에 따른 전환율의 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 1회 실험의 경우 탄소침적이 발생하지 않았고 전환율이 거의 1까지 접근하였으나 2회 실험의 경우에는 최대전환율이 0.75정도로 반응성이 저하되었다. 3회 실험부터는 최대전환율이 다소 증가하였으며 탄소침적에 의해 전환율이 증가한 후 감소하였으나 비교적 일정한 값을 나타내었다.

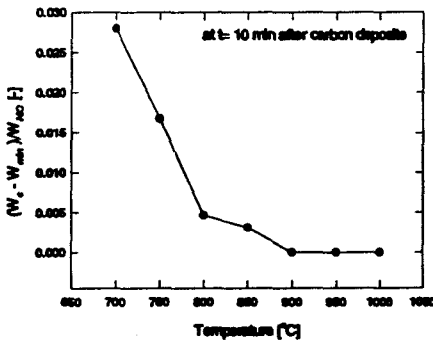


Fig. 5. Degree of carbon deposition of temperature

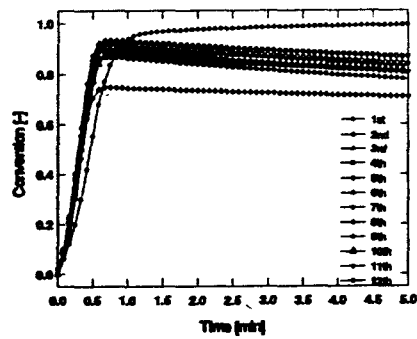


Fig. 6. Conversion versus time in cyclic reaction

Fig. 7에는 탄소침적에 의해 산소공여입자의 무게가 증가하여 전환율이 감소하기 시작하는 때의 전환율을 탄소침적이 없이 조업할 수 있는 최대전환율로 고려하고, 이 값을 반복실험 회수에 대해 도시한 그림이다. 3회 부터는 0.87에서 0.93의 범위에서 비교적 일정한 값을 나타내었다.

Fig. 8에는 반복실험 회수에 따른 탄소침적도의 변화를 나타내었다. 6회 실험까

지 증가하다가 7회 실험부터는 일정해지는 경향을 나타내었다. Fig. 7과 8의 결과를 종합적으로 고려하면 본 연구에서 사용된 산소공여입자는 반복실험회수가 증가함에 따라 탄소침적특성의 변화가 감소하여 안정적인 운전이 가능한 것으로 사료되었다.

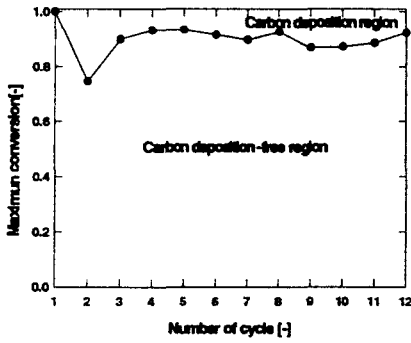


Fig. 7. Carbon deposition free regime map in cyclic test

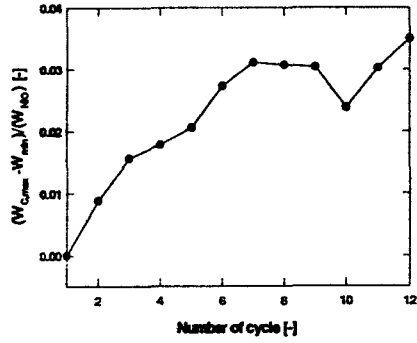


Fig. 8. Degree of carbon deposition versus number of cycle

4. 결 론

NiO 무게분율이 0.6인 NiO/Bentonite 산소공여입자를 이용하여 탄소침적 및 반복실험 특성을 고찰하였다. 반응속도 및 탄소침적량을 고려하면 900℃에서 최적의 반응특성을 나타내었으며 반복실험을 통해 입자의 반복사용 가능성을 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Ishida, M. and Jin, H.: *J. of Chem. Eng. Jpn.*, 27(3), 296(1994).
2. Jin, H. and Ishida, M. T: *Int. J. of Hydrogen Energy*, 26, 889(2001).
3. Ryu, H.J., Bae, D.H., Han, K.H., Lee, S.Y. and Jin, G.T., *Korean J. of Chemical Engineering*, 18, 831 (2001).
4. Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T: *Energy & Fuels*, 10(4), 958(1996).