

고정층과 가압유동층에서 매체순환식 가스연소기 산소공여입자의 반응특성

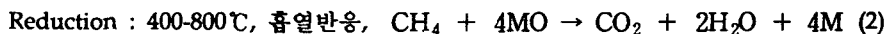
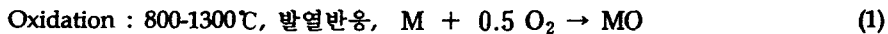
류호전, 배달희, 진경태
한국에너지기술연구원 유동층기술연구센터

Reaction Characteristics of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping
Combustor in Fixed Bed and Pressurized Fluidized Bed

Ho-jung Ryu, Dal-Hee Bae and Gyoung-Tae Jin
Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research

1. 서론

두 개의 유동층 사이를 순환하는 금속매체(Metal or Metal oxide)를 이용하여 공기에 의한 금속매체의 산화와 기체연료(H_2 , CO , CH_4 등)에 의한 금속산화물의 환원반응이 별개의 반응기에서 일어나게 하는 새로운 개념의 연소기술인 매체순환식 가스연소기술은 공기와 기체연료를 직접 접촉시켜 반응하는 기존의 가스연소기에 비해 많은 장점을 가지고 있다. 매체순환식 가스연소기의 산화반응기에서는 다음의 식(1)과 같이 금속입자가 공기중의 산소와 반응하여 금속산화물을 생성하고, 생성된 금속산화물은 환원반응기로 이동한다. 환원반응기에서는 식(2)와 같이 금속산화물이 기체연료와 반응하여 이산화탄소와 수증기를 생성하고 금속산화물은 금속의 형태로 환원되어 산화반응기로 다시 순환된다. 산화영역에서는 화염(flame)이 없기 때문에 NO_x 의 발생 없이 금속입자(M)가 산화되며, 환원영역에서는 기체연료가 산화된 금속산화물(MO)을 환원시키면서 CO_2 와 H_2O 만을 발생시키므로 H_2O 의 응축제거에 의해 고농도의 CO_2 를 분리회수할 수 있는 새로운 개념의 연소기술이다[1-3].



매체순환식 가스연소기에서 금속(금속산화물) 입자는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소 carrier 역할과 함께 산화반응기에서 얻은 열을 환원반응기로 전달하는 열전달매체의 역할도 함께 하고 있어서 전체 시스템을 제어하는데 가장 중요한 인자라고 할 수 있다.

지금까지 여러 연구자들에 의해 매체순환식 가스연소기에 사용되는 산소공여

입자의 반응특성에 대한 연구가 진행되어 왔으나 대부분의 연구가 열중량분석기 또는 고정층에서 이루어 졌을 뿐이며, 실제 반응조건과 유사한 유동층에서의 반응특성 연구는 아직 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 고정층과 가압유동층을 이용하여 온도와 압력을 변화시키면서 산소공여입자의 산화-환원반응 과정에서 배출되는 기체의 농도변화를 측정하여 반응특성을 측정 및 해석하고, 고정층과 유동층에서의 반응특성을 비교하고자 하였다.

2. 실험

Fig. 1과 2에는 실험에 사용된 고정층과 가압유동층 실험장치를 개략적으로 나타내었다. 고정층 반응기는 내경 0.025m, 높이 0.7m이며 고온에서 열산화의 영향을 최소화하기 위해 인코넬로 제작되었다. 가압유동층 실험장치도 인코넬로 제작하였으며 내경 0.052m, 높이 1.04m와 내경 0.102m, 높이 0.62m의 단관을 연결하여 분산판으로부터의 높이가 1.66m가 되도록 하였다. 분배기는 직경 1mm의 구멍이 사각피치로 25개 뚫려있는 다공판(perforated plate)을 사용하였다. 전용 기체분석기는 Hartmann & Braun Co.의 Advance Optima 모델로써 O₂, N₂O, NO, NO₂, CO, CO₂, CH₄의 농도를 1분 간격으로 측정하였다. 고정층반응기와 유동층 반응기의 자세한 사양 및 실험방법은 기존보고[4, 5]에 자세히 나타나 있으며, 고정층과 가압유동층 실험에 사용한 산소공여입자의 특성, 기체조성 및 실험변수는 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Gas-solid properties & experimental variables

	Fixed bed	Pressurized Fluidized bed
Gas		
Reduction	CH ₄ 13%, 2.3l/min (CH ₄ 0.3, N ₂ 2.0l/min)	CH ₄ 0.022 mol/min (CH ₄ 0.5 l/min + N ₂ balance)
Oxidation	O ₂ 8.6%, 2.2l/min (Air 0.9, N ₂ 1.3l/min)	O ₂ 0.019 mol/min (Air 2.0 l/min + N ₂ balance)
Gas velocity	0.21-0.35 m/s	0.12 m/s
Particle		
NiO wt. frac.	0.59	0.59
Particle dia.	400 μm (-500+300 μm)	181 μm (-212+150 μm)
Apparent dens.	4080 kg/m ³	4080 kg/m ³
Bulk density	1407 kg/m ³	1407 kg/m ³
Experimental variables		
Solid weight	40g (5.5cm)	553g (H ₁ =0.2m)
Temperature	500, 600, 700, 800, 900, 1000℃	700, 900℃
Pressure	1atm	1, 3 atm
Residence time	NiO/bentonite 40g NiO/bentonite 40g + sand 20g	-
Base material	NiO/bentonite, Ni/bentonite	-
CH ₄ conc.	CH ₄ 13%, 17%	-

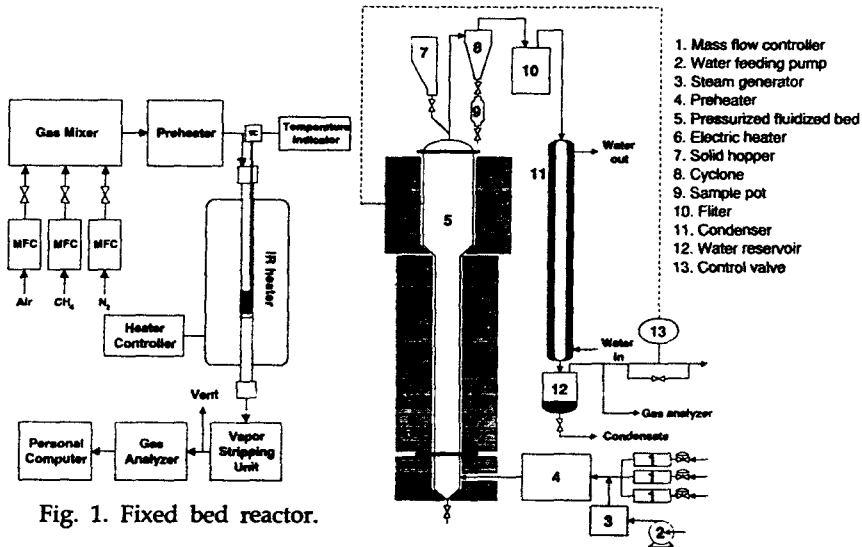


Fig. 1. Fixed bed reactor.

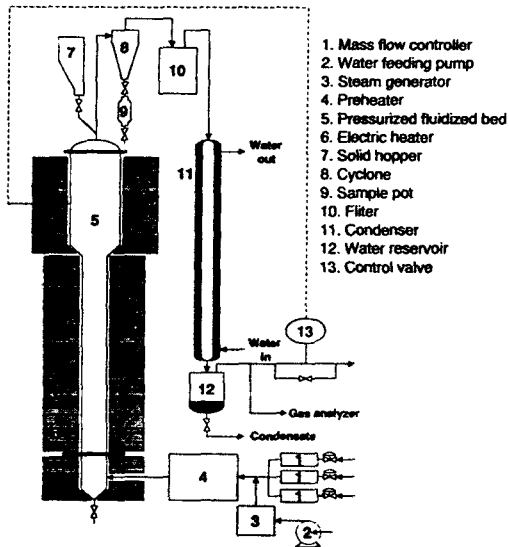


Fig. 2 Pressurized fluidized bed.

3. 결과 및 토론

Fig. 3에는 500℃부터 1000℃까지 환원반응에서 시간에 따른 CH₄, CO₂ 및 CO 농도변화를 비교하여 나타내었다. 본 실험에서는 O₂, N₂O, NO, NO₂, CO, CO₂, CH₄ 기체의 농도를 측정하였으며 환원반응의 경우에는 CH₄, CO₂, CO만이 검출되었다. 그림에서 종축은 CH₄, CO₂, CO의 비교농도(relative concentration)를 나타내고 있으며 각 성분의 농도를 CH₄, CO₂, CO 농도의 합으로 나눈 값을 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 500℃에서는 CH₄의 농도가 감소하다가 바로 다시 증가하였으며 CO₂ 농도가 급격히 증가한 후 다시 감소하였고 CO농도가 급격히 증가한 후 거의 일정한 값을 나타내었다. 이와 같은 경향은 반응온도가 낮아서(반응성이 낮아서) CH₄가 CO₂로 전환되는 반응보다는 CO로 전환되는 반응이 우세하기 때문으로 사료되었다. 600℃ 이상에서는 CH₄가 주입된 후 농도가 급격히 감소하여 CH₄가 배출되지 않고 CO₂와 CO만이 배출되는 구간이 존재하였다. 600℃ 이상에서 CO₂ 농도의 경우 반응초기부터 급격히 증가한 후 일정한 값을 유지하였다. 시간이 더욱 경과하면 CO₂의 농도는 급격히 감소하고 CO 농도가 급격히 증가하였는데, 이와 같은 경향은 산소공여입자에 포함된 산소가 고갈되면서 CH₄가 CO₂ 보다는 CO로 전환되기 때문으로 사료되었다. 전체 반응 기간 중에서 가장 바람직한 구간은 CH₄가 배출되지 않으며 CO₂의 농도가 높고 CO 농도가 낮은 구간이며, 이러한 구간의 지속시간은 온도가 증가함에 따라 증가한 후 1000℃에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4에는 유동층 반응기, 1기압에서 반응온도가 700℃와 900℃일 때 시간에

따른 CH_4 , CO_2 및 CO 농도변화를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 CH_4 농도는 반응이 시작됨에 따라 감소하여 거의 배출되지 않다가 반응이 종결되면 다시 증가하는 경향을 나타내었다. CH_4 가 산소공여입자와 반응하여 CO_2 를 생성하기 때문에 반응이 시작되면 CO_2 의 농도는 증가하여 일정한 값을 나타낸 후 산소공여입자에 포함된 산소가 고갈되면 다시 감소하는 경향을 나타내었다. CO 농도의 경우 고정층 반응기의 경우와는 달리 CO_2 농도가 높은 구간에서 CO 가 거의 배출되지 않았으며 CO_2 농도가 감소하는 구간에서도 거의 배출되지 않았다. 이와 같이 유동층 반응기에서는 환원반응 과정에서 CO 농도가 낮기 때문에 고정층 반응기에 비해 탄소침적이 적게 일어나는 것으로 고려할 수 있다. 한편, 온도가 증가함에 따라 반응지속시간이 증가하였으며 CO_2 선택도도 다소 증가하였다.

Fig. 5에는 유동층 반응기, 온도 700°C 에서 압력이 1기압과 3기압일 때 시간에 따른 CH_4 , CO_2 및 CO 농도변화를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 반응지속시간이 증가하였다.

Fig. 6은 고정층과 유동층 1기압에서 온도변화에 따른 CO_2 선택도 변화를 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 유동층반응기의 경우가 산소공여입자의 환원조건(연료의 연소조건)에서 CO_2 선택도가 높게 나타났다. 이와 같은 경향과 Fig. 4 및 5에서 CO 농도가 고정층에 비해 낮게 나타난 것을 함께 고려하면 유동층의 경우가 고정층에 비해 CO_2 선택도가 높고 CO 농도가 낮으므로 탄소침적이 적게 생기는 것으로 고려할 수 있다.

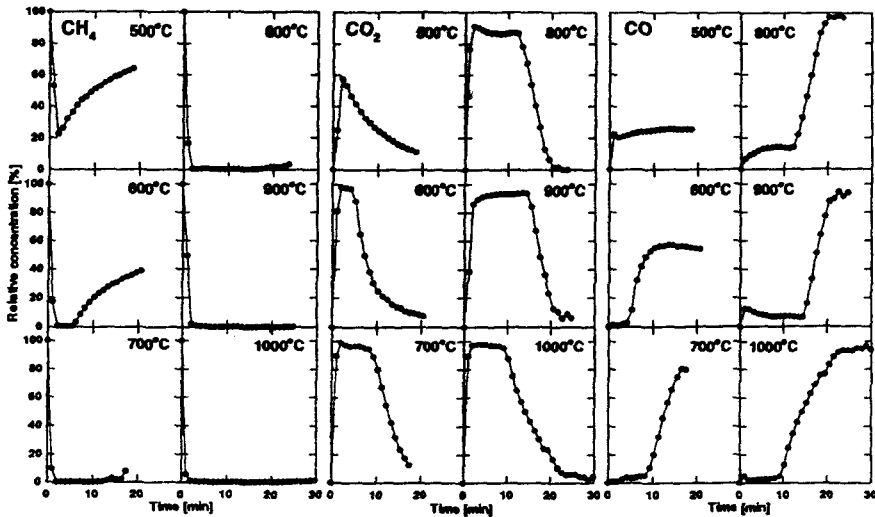


Fig. 3. CH_4 , CO_2 , CO concentration versus time with temperature.

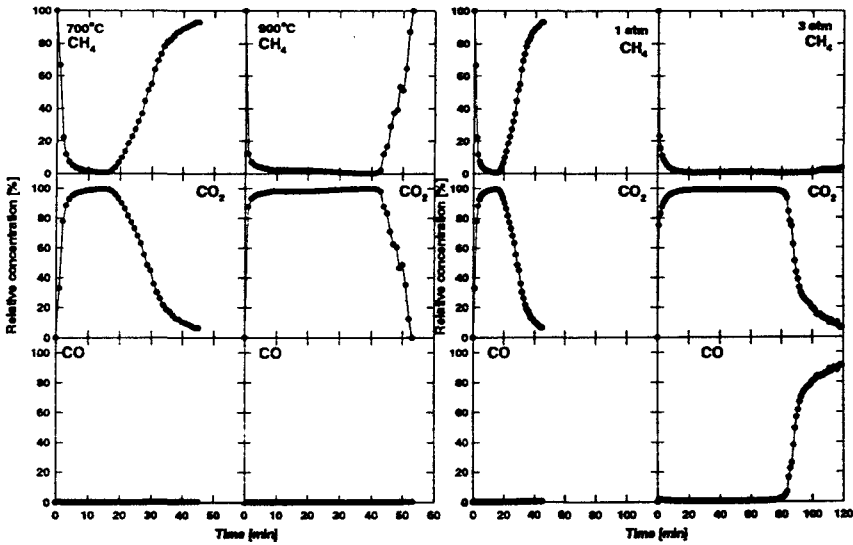


Fig. 4. Effect of temperature on reduction.

Fig. 5. Effect of pressure on reduction.

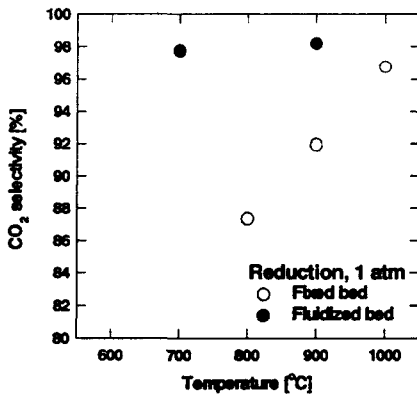


Fig. 6. CO₂ selectivity versus temperature.

4. 결 론

고정층과 가압유동층에서 온도, 압력, 기체체류시간, 기체농도 등의 변화에 따른 환원-산화반응특성을 측정 및 고찰하였다. 산화반응에서 NO_x가 배출되지 않는 것을 확인하였으며 환원반응에서 CO의 부반응에 의한 탄소침적현상이 발생하여 이에 대한 해결방법이 필요한 것으로 사료되었다.

5. 참고문헌

1. Ishida, M. and Jin, H.: *J. of Chem. Eng. Jpn.*, 27(3), 296(1994).
2. Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T: *Energy & Fuels*, 10(4), 958(1996).
3. Ishida, M. and Jin, H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(7), 2469(1996).
4. Ryu, H.J., Bae, D.H., Han, K.H., Lee, S.Y. and Jin, G.T., *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 8(1), 1329(2002).
5. Ryu, H.J., Bae, D.H. and Jin, G.T., *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 8(2), 1101(2002).