

회분식 유동층 반응기에서 산소공여입자의 산화-환원 반응특성

임남윤*, 류호정¹, 진경태¹, 선도원¹, 배성렬
 한양대학교 화학공학과, ¹한국에너지기술연구원 청정신공정 연구센터
 (ny0070@hanmail.net*)

**Oxidation and Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles
 in a Batch Type Fluidized Bed Chemical-Looping Combustor**

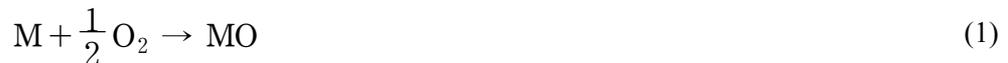
Nam-Yun Lim*, Ho-Jung Ryu¹, Gyoung-Tae Jin¹, Dowon Sun¹, Seong-Youl Bae
 Department of Chemical Engineering, Hanyang University

¹Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research
 (ny0070@hanmail.net*)

서론

연료기체와 공기가 혼합되지 않는 간접연소방식의 신개념 연소기술인 매체순환식 가스 연소기(Chemical-Looping Combustor, CLC)는 두 개의 유동층 반응기로 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 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 주입되고, 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 H₂O만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 주입되어 위의 과정을 반복하게 된다. 매체순환식 가스연소기술은 산화반응이 화염(flame)이 없는 조건에서 일어나는 기체-고체 반응이므로 NO_x 발생을 원천적으로 차단할 수 있으며 환원반응기에서 배출되는 기체에는 CO₂와 H₂O만이 포함되어 있으므로 H₂O의 응축만으로 CO₂를 고농도로 분리함과 동시에 고효율 에너지 회수가 가능한 첨단 기술로서 에너지절감과 대기오염 방지 및 CO₂ 저감을 동시에 달성할 수 있는 기술이다[1-3].

Oxidation reaction : 800-1300°C, exothermic reaction



Reduction reaction : 400-800°C, endothermic



매체순환식 가스연소기에 대한 기존 연구들을 살펴보면 산소공여입자의 반응속도나 CO₂ 선택도 등에 대한 연구가 이루어진 바 있으나 비교적 작은 규모에서 연구가 진행되었으며 CH₄ 전환율, CO₂ 선택도 및 탄소침적 등의 반응성능 측면에서 다소 미흡한 결과를 나타내었고 NO_x 저감, CO₂ 원천분리 측면에서도 좋지 않은 결과를 나타내었다[4]. 본 연구에서는 국내에서 개발된 산소공여입자 (NiO/bentonite, NiO 60wt.%)를 이용하여 매체순환식 가스연소기에서 CO₂ 원천분리 및 thermal-NO_x 발생억제 여부를 실증하기 위해 50kW급 매체순환식 연소시스템의 일부분인 기포유동층 반응기에서 환원반응 기체로 CH₄을, 산화반응 기체로 공기를 사용하여 산화-환원 회분식 반응실험을 수행하였으며, 환원반응에서 CO₂ 원천분리 가능성과 탄소침적 여부를 확인하였고, 산화반응에 NO_x 생성 저감 여부를 확인하였다.

실험

Fig. 1에는 실험에 사용된 회분식 기포유동층 매체순환식 가스연소설비를 개략적으로 나타내었다. 실험장치는 크게 주 반응기와, 고체 hopper, 1, 2차 사이클론, 필터, 냉각장치, 히터, 예열장치, 유량측정 장치, 계장장치 등으로 구성되어 있고, 기포유동층반응기는 직경이 0.143m, 높이가 2.5m이며, 반응기 하부에는 직경 1mm의 구멍이 40개 뚫여있는 다공형(perforated type)의 분산판이 설치되어 있으며, 비산된 입자의 포집을 위한 1, 2차 사이클론의 내경은 각각 0.05m와 0.03m이다. N₂와 Air는 예열장치로 주입되어 반응기로 흘러가며, CH₄은 기포유동층의 분산판 바로 아래에서 주입하였다.

산소공여입자의 환원 및 산화반응특성 측정을 위해 NiO/bentonite 입자 20kg을 고체 hopper를 통해 반응기에 주입한 후 반응온도(680, 780, 880℃)까지 온도를 상승시킨다. 온도가 상승하는 동안에는 반응기로 N₂를 흘려보내 반응기 내부의 공기 또는 기타 기체들을 교체하고, 반응기 내부의 온도가 원하는 온도에 도달하면 N₂를 (CH₄+N₂)로 교체하여 30분간 환원반응을 수행하였다. 환원반응 후에는 N₂만 주입하여 배출기체의 농도가 0이 된 후 공기를 주입하여 산화반응을 수행하였다. 각 기체의 유량은 가스미터로 보정한 질량유량계(MFC)에 의해 조절되었으며 환원반응에서 유량조절은 CH₄의 유량을 일정하게 유지한 상태에서 N₂의 유량조절을 통해 온도가 변화할 때 CH₄ 몰유량이 일정하게 유지되도록 하였다. 산화반응에서 공기의 유속은 환원반응의 유속과 같게 주입하였다. 환원반응의 배출기체에는 반응에 의한 수증기가 포함되어 있으므로 응축기에서 수증기를 제거한 후 일부는 전용 기체분석기에 의해 기체농도가 분석되고 나머지는 대기로 배출되도록 하였다. 전용 기체분석기는 Hartmann & Braun Co.의 Advance Optima의 모델로서 O₂, N₂O, NO, NO₂, CO, CO₂, CH₄, H₂ 농도를 측정하였다. 자세한 실험조건 및 변수는 Table 1에 나타내었다.

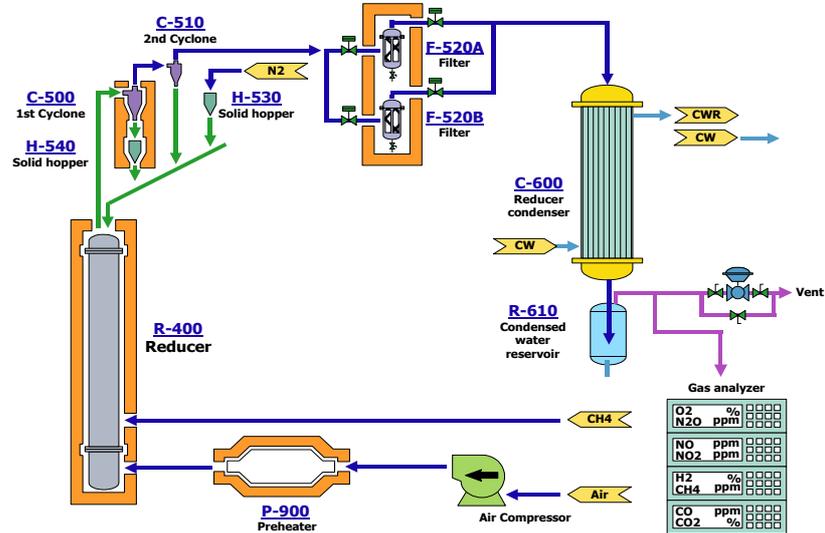


Fig. 1. Batch type fluidized bed test facility.

Table 1. Experimental conditions and variables

Variables		Conditions	Bed temperature [°C]		
			680	780	880
Gas	Reduction flow rate	CH ₄ [l/min]	2.35	2.35	2.35
		N ₂ [l/min]	25.3	22.7	20.5
		CH ₄ vol.%	8.49%	9.38%	10.27%
		CH ₄ mole flow rate [mol/min]	0.105	0.105	0.105
	Oxidation flow rate	Air [l/min]	27.7	25.1	22.9
		O ₂ mole flow rate [mol/min]	0.258	0.235	0.214
Fluidization velocity [m/s]		0.1			
Particle	Name	NiO/bentonite			
	Size	159 μm (-212+106 μm)			
	Weight	20kg			
	Height	1.099m			

결과 및 분석

대량으로 제조된 NiO/bentonite 산소공여입자는 NiO를 금속산화물로 사용하였기 때문에 환원반응을 거쳐 Ni의 형태로 환원시켜야만 산화반응에 사용할 수 있으므로 유동층에서 산소공여입자의 반응특성은 환원조건에서 먼저 실험하였으며 환원반응을 거친 입자를 산화반응에 사용하였다. Fig. 2의 (a), (b), (c)에는 메탄에 의한 환원반응에서 반응온도가 680, 780, 880°C일 때 시간에 따른 CH₄, CO₂ 및 CO의 농도변화를 비교하여 나타내었다. 본 실험에서는 O₂, N₂O, NO, NO₂, CO, CO₂, CH₄, H₂ 기체의 농도를 측정하였으며 환원반응의 경우에는 CH₄, CO₂, CO만이 검출되었다. 그림의 종축은 CH₄, CO, CO₂의 비교농도(relative concentration)를 나타내고 있으며 대표적으로 CH₄의 비교농도의 경우 식 (3)과 같이 계산하였다. 여기서 C_{CH₄}, C_{CO₂}, C_{CO}, C_{H₂}는 각각 전용 기체분석기에서 측정된 CH₄, CO₂, CO, H₂의 농도를 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 680°C, 780°C, 880°C의 온도조건에서 CH₄과 CO는 환원반응 동안에 거의 배출되지 않았으며, 평균 CO₂ 선택도는 세 온도조건에서 모두 98.5% 이상이었고, H₂ 생성 등의 부반응이 없었다. 이 결과를 통해 CH₄이 산소공여입자와 대부분 반응하여 CO₂를 주로 생성하며, 탄소침적이 거의 일어나지 않았음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 결과적으로 680°C, 780°C, 880°C에서 CH₄에 의한 환원반응의 배출 가스를 분석한 결과 CO₂의 배출 농도는 98.5% 이상이므로 수증기의 응축에 의해 고농도의 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있음을 확신 있었다.

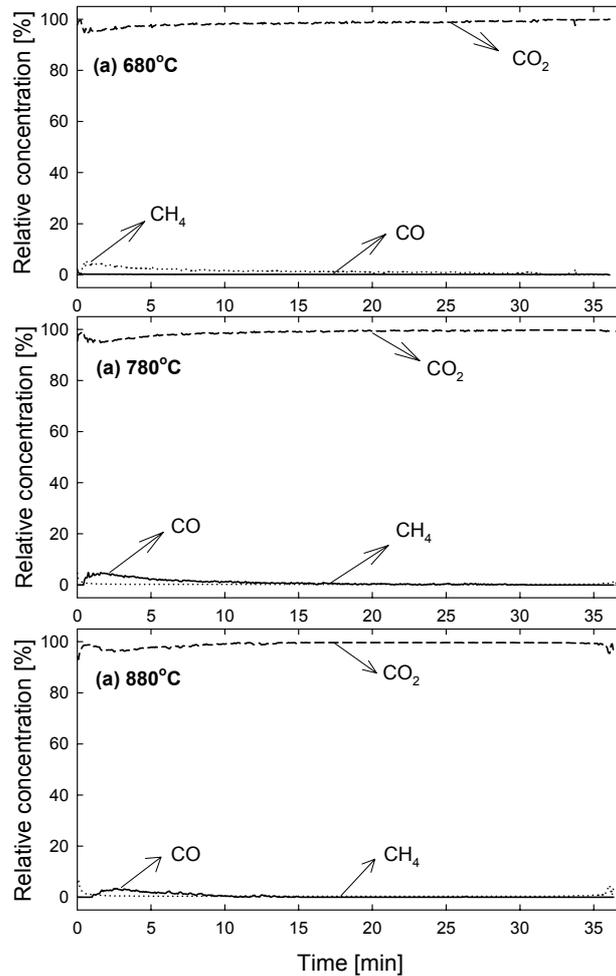


Fig. 2. Relative concentration of CH₄, CO₂ and CO in reduction at (a) 680°C, (b) 780°C, (c) 880°C.

$$C_{CH_4} [\%] = \frac{C_{CH_4}}{C_{CH_4} + C_{CO_2} + C_{CO} + C_{H_2}} \times 100 \quad (3)$$

Fig. 3에는 공기에 의한 산화반응에서 반응온도가 680, 780, 880°C일 때 시간 변화에 따른 NO₂, NO, N₂O의 배출농도 변화를 나타내었다. 그림과 같이 산화반응의 경우 모든 온도범위에서 질소산화물(N₂O, NO, NO₂)의 농도는 0.1 ppm미만으로 나타났는데, 이것은 기체분석기의 오차범위에 속하는 정도이므로 거의 배출되지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 4에는 680, 780, 880°C 조건의 산화반응에서 시간 변화에 따른 CO₂ 및 CO의 배출농도 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 온도에서 CO₂, CO가 배출되지 않았는데, 이 결과는 환원반응에서 탄소침적이 일어나지 않았다는 것을 직접적으로 알

수 있는 결과이며 앞서 Fig. 2와 관련하여 해석할 수 있다. 앞서 환원반응의 결과를 나타내는 Fig. 2에서 CO가 거의 발생하지 않았으므로 CO의 반응에 의한 탄소침적은 거의 일어나지 않으며, H₂도 배출되지 않았으므로 CH₄의 분해반응에 의한 탄소침적도 일어나지 않았음을 알 수 있다. 결과적으로 680°C, 780°C, 880°C 온도 범위에서 공기에 의한 산화반응의 배출 가스를 분석한 결과 NO_x의 발생이 없었고, 환원반응에서는 탄소침적이 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다.

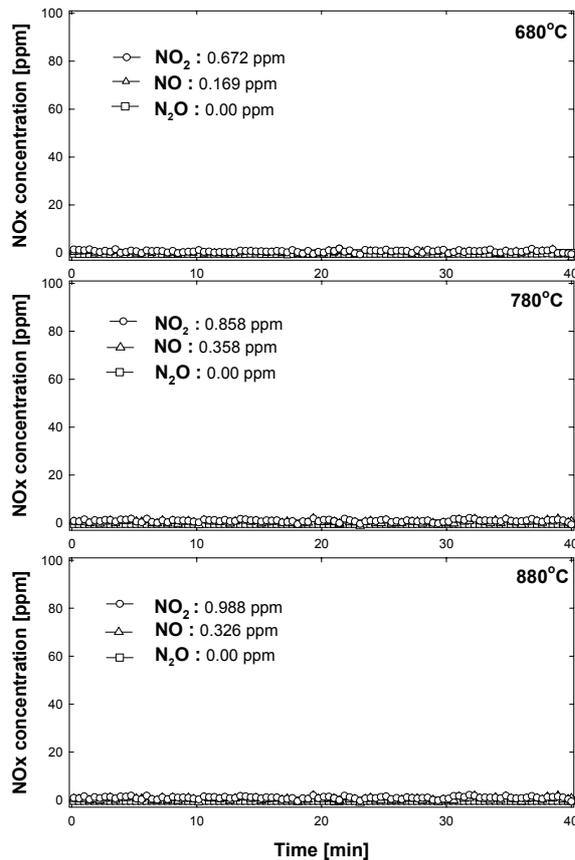


Fig. 3. Concentration of NO₂, NO, N₂O in Oxidation at 680°C, 780°C, 880°C

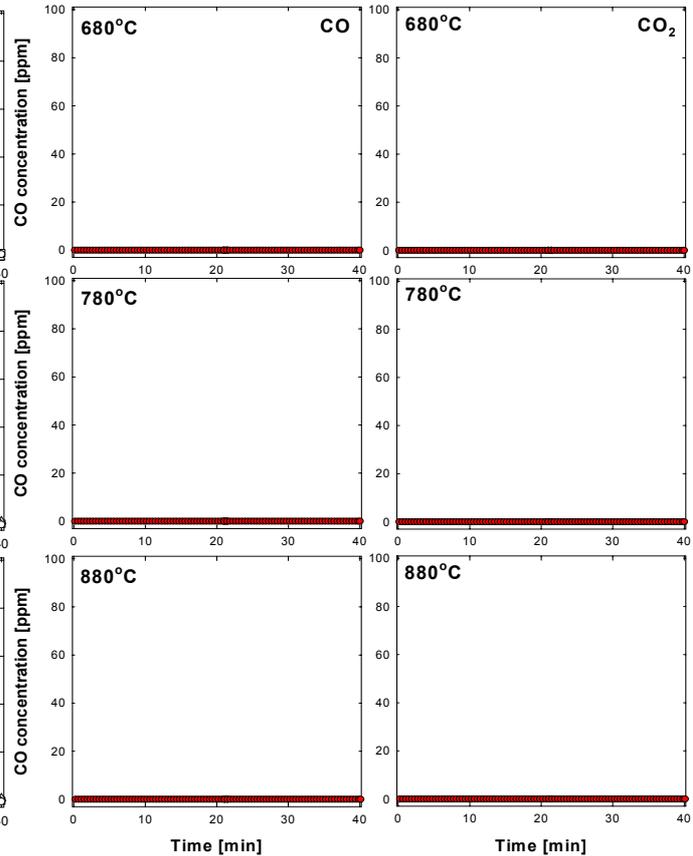


Fig. 4. Concentration of (a) CO, (b) CO₂ in Oxidation at 680°C, 780°C, 880°C

참고문헌

1. Ryu, H. J., Lim, N. Y., Bae, D. H., and Jin, G. T. "Carbon Deposition Characteristics and Regenerative Ability of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion", *KICChE*, **20**(1), 157-162(2003).
2. Ishida, M. and Jin, H. "A Novel Chemical-Looping Combustor without NO_x Formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2469-2472(1996).
3. Ryu, H. J., Lim, N. Y., Jin, G. T. and Bae, S. Y., "Reaction Characteristics of Five Kinds of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", *Trans. of the Korean Hydrogen Energy Society*, **14**(1), 24-34(2003).
4. Ryu, H. J., "CO₂-NO_x free 매체순환식 신 가스연소기술 조사연구", KOSEN report, <http://www.kosen21.org> (2003).