

매체순환식 가스연소기 산소공여입자들의 합성가스 연소특성

김지웅*, 류호정¹
 경북대학교 화학공학과, ¹한국에너지기술연구원
 (landbear@hanmail.net*)

**Syngas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particles
 for Chemical-Looping Combustor**

Ji-Woong Kim*, Ho-Jung Ryu¹
 Department Chemical Engineering, Kyungpook National University,
¹Korea Institute of Energy Research
 (landbear@hanmail.net*)

서론

새로운 가스연소 개념인 매체순환식 가스연소기(CLC, Chemical-Looping Combustor)는 공기와 기체연료(H₂, CO, CH₄ 등)가 직접 접촉하여 연소하는 기존의 연소-발전 시스템에 비해 많은 장점들을 가지고 있다. 두 개의 유동층 사이를 순환하는 금속매체(Metal or metal oxide)를 이용하여 공기에 의한 금속매체의 산화와 기체연료에 의한 금속산화물의 환원반응이 별개의 반응기에서 일어나는 원리로 운전되는 매체순환식 유동층 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, 환원반응기에서는 기체연료의 연소에 의해 CO₂와 H₂O만이 발생하므로 H₂O의 응축제거에 의해 고농도의 CO₂를 분리회수할 수 있으며 고효율 에너지 회수가 가능하다[1-2]. 이러한 매체순환식 가스연소기의 연료로, 지금까지는 천연가스가 주로 고려되어 왔으나 최근 유가가 급등하면서 값싼 저가 탄화수소(석탄, 중질잔사유, 코크스, 바이오매스)의 가스화에 의한 합성가스를 이용하는 방안이 검토되고 있다.

일반적으로 합성가스는 천연가스와 비교하여 CH₄ 농도는 낮고 CO와 H₂ 농도가 높기 때문에 발열량이 낮으며 연소를 위한 산소필요량이 낮다. 한편 매체순환식 가스연소기 환원반응기에서 금속산화물과 CH₄의 반응은 흡열반응인 반면, CO 및 H₂와의 반응은 발열반응이므로 합성가스를 연료로 사용할 경우 환원반응기에 추가적인 열공급 없이 온도를 유지할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 매체순환식 가스연소기 산소공여입자들의 합성가스 연소특성을 고찰하기

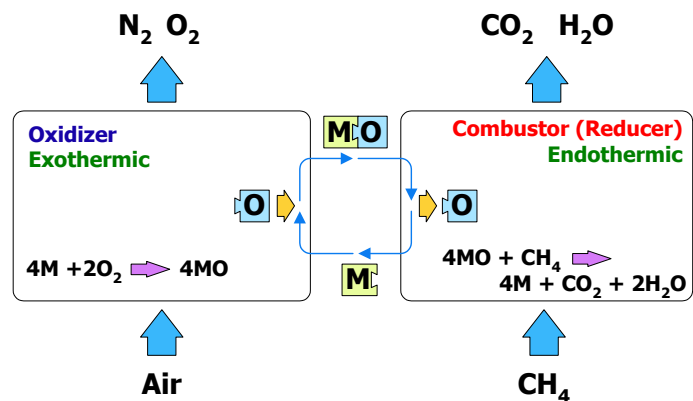


Fig. 1 Conceptual diagram of CLC.

위해 열중량 분석기(TGA)에서 환원반응기체로 모사 합성가스(H₂, CO₂, CO 각각 30, 10, 60%)를, 산화반응기체로 공기를 사용하고 금속산화물 함량이 60wt.%인 NiO/bentonite를 산소공여입자로 사용하여 온도변화에 따른 환원-산화 반응을 측정과 탄소침적특성 및 최대 전환율의 변화를 고찰하였다.

실 험

실험에 사용한 열중량천칭은 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도 범위는 25~1000℃, 승온속도의 변화범위는 0.1~100℃/min이며 반응기체는 최대 100ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게측정범위는 시료와 시료접시를 합한 무게 0.1μg~100mg 또는 1μg~1000mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1μg까지이다. 시간(또는 온도) 변화에 따른 시료의 질량변화는 TGA 2950 module interface를 거쳐서 PC에 저장된다. 환원-산화반응 실험은 등온조건에서 수행하였으며 600℃부터 950℃까지 반응온도를 변화시키면서 측정하였다. 자세한 실험조건 및 반응온도는 Table 1에 나타내었다. 산소공여입자로는 금속산화물이 NiO이고 함량은 60wt.%인 NiO/bentonite(60wt%) 입자를 사용하였으며, 환원반응기체로는 모사 합성가스(H₂, CO₂, CO 각각 30, 10, 60%)를, 산화반응기체로는 공기를 사용하였다.

산소공여입자의 합성가스 연소특성 측정을 위해 먼저 산소공여입자(10mg 내외)를 시료접시에 올려놓은 후 원하는 온도에 이를 때까지 시료의 안정화와 반응기 내에 존재하는 다른 기체의 제거를 위해 N₂를 100ml/min의 유속으로 흘려보낸다. 반응기(Reaction chamber) 내부온도가 원하는 온도에 도달하면 기체를 모사 합성가스(H₂, CO₂, CO 각각 30, 10, 60%)로 교체하여 환원반응을 수행하고 환원반응이 종결된 것을 확인한 후 산화반응기체인 공기로 교체하여 산화반응을 수행하였다.

Table 1 Experimental conditions and method in TGA

Item	Description or condition
Particles	NiO-bentonite
NiO weight percent [%]	60
Temperature [°C]	600, 700, 800, 900, 950 °C
Method	Isothermal
Inert gas	N ₂
Reactant gas (Reduction)	모사 합성가스(H ₂ (30), CO ₂ (10), CO(60%), 100ml/min)
Reactant gas (Oxidation)	Air(100ml/min)

결과 및 고찰

Fig. 2에는 NiO/bentonite(60wt%) 입자에 대해 환원-산화반응 동안의 질량변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 비교적 저온인 600℃, 700℃에서는 초기에 환원반응이 진행되면서 산소공여입자의 질량이 감소한 후 탄소침적에 의해 질량이 다시 감소하는 경향을 나타내었으며, 기체의 교환을 위해 질소를 주입하면, 질소에 포함된 소량의 산소에 의해 침적된 탄소가 연소하여 질량이 감소하였다. 계속적으로 질소를 공기로 교체하면, 산소공여입자의 산화에 의해 산소가 흡수되어 산소공여입자의 질량이 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3에는 NiO/bentonite(60wt%) 입자에 대해 각 반응온도에서 시간에 따른 전환율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 높은 온도(800, 900, 950℃)에서는 시간이

지남에 따라 전환율이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으나, 낮은 온도(600, 700°C)에서는 정상적인 환원반응이 진행되다가 임의의 전환율을 지나면 전환율이 감소(탄소침적에 의한 무게증가로 전환율이 감소하는 것으로 계산 됨)하는 경향을 나타내었다. 본 연구에서는 각 온도조건에서 도달할 수 있는 전환율의 최대값을, 최대전환율(maximum conversion)로 고려하였으며 이 전환율보다 낮은 범위에서 조업할 경우, 탄소침적을 피할 수 있는 것으로 고려하였다.

Fig. 4에는 NiO/bentonite(60wt%) 입자에 대해 온도변화에 따라 Fig. 3에서 결정된 최대전환율 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 최대전환율, 즉 탄소침적이 나타나지 않는 전환율 범위가 증가하는 경향을 나타내었으며 이 최대전환율의 연결선을 기준으로 최대전환율 이상의 조건에서는 탄소침적이 발생하고, 이하에서는 탄소침적을 피할 수 있다는 것을 대략적으로 결정할 수 있다. 결과적으로 탄소침적을 최소화하기 위해서는 높은 환원반응온도와 낮은 전환율 범위에서 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

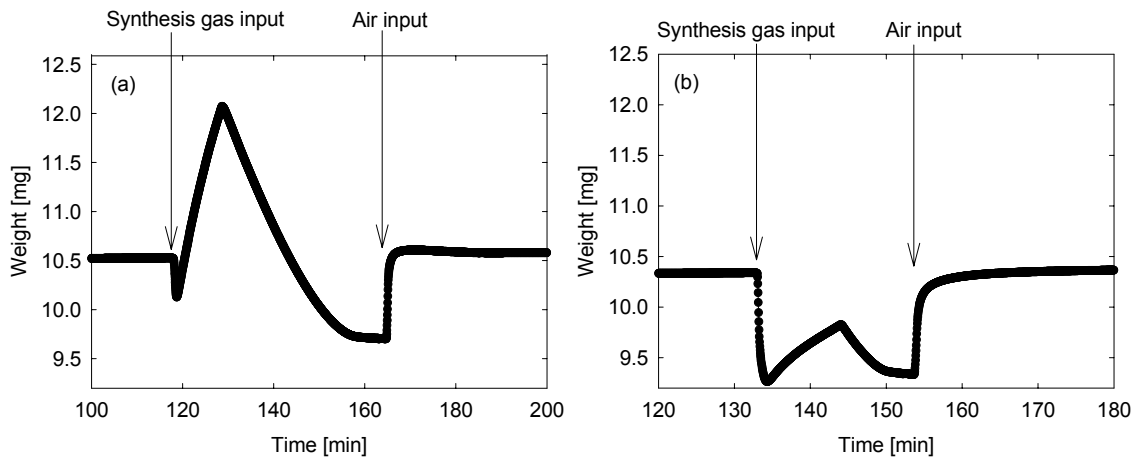


Fig. 2 Typical weight change trend of oxygen carrier particle in redox reaction, (a) 600°C, (b) 700°C.

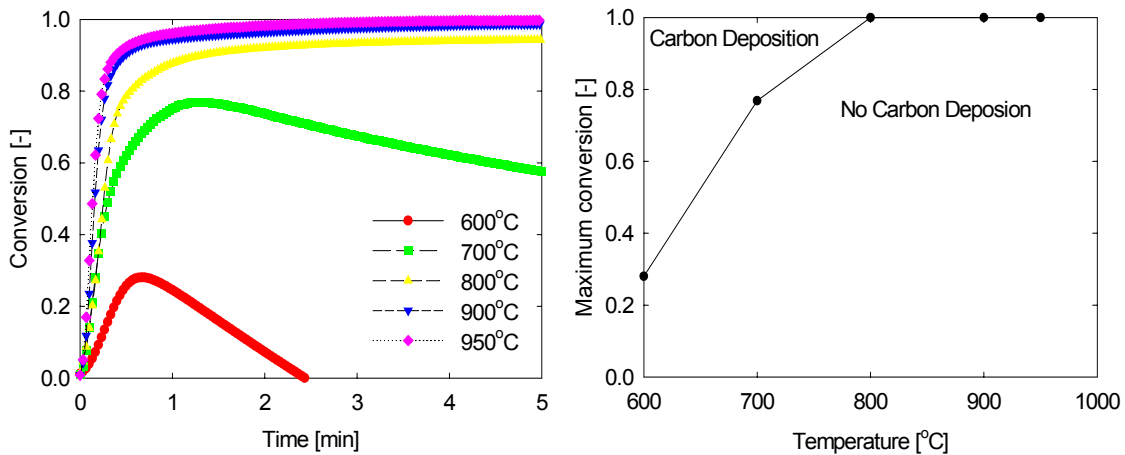


Fig. 3 Effect of temperature on reduction reactivity.

Fig. 4 Effect of temperature on maximum conversion.

Fig. 5에는 NiO/bentonite(60wt%) 입자에 대해 온도변화에 따른 탄소침적도(Degree of carbon deposition)의 변화를 나타내었다. 탄소침적도는 침적된 탄소량($W_c - W_{min}$)을 산소공여 입자의 초기무게(W_o)로 나눈 값을 의미한다[3]. 그림에서는 탄소침적 시작 10분 후의 무게를 기준으로 탄소침적도 값을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 600°C부터 온도가 증가함에 따라 탄소침적도가 감소하여 800, 900, 950°C에서는 탄소침적이 발생하지 않았다.

Fig. 6에는 NiO/bentonite(60wt%) 입자에 대해 온도변화에 따른 반응속도의 변화를 나타내었다. 그림에서는 전환율이 0.5일 때의 반응속도 값을 나타내었으며 600°C의 경우에는 최대전환율이 0.5에 도달하지 못해 그림에 나타낼 수 없었다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다.

본 연구의 결과를 종합적으로 고려하면 NiO/bentonite(60wt%) 입자와 모사 합성가스의 환원반응의 경우, 800°C 이상의 온도조건에서 탄소침적이 발생하지 않으며, 온도가 증가함에 따라 최대전환율과 반응속도가 증가하므로 고온에서의 반응이 유리하다. 한편, 낮은 온도(600, 700°C)에서는 탄소침적이 발생할 수 있으나, 산화반응기와 환원반응기를 순환하는 고체의 전환율을 낮게 유지하면(Fig. 4의 최대전환율 이하) 탄소침적을 저감할 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

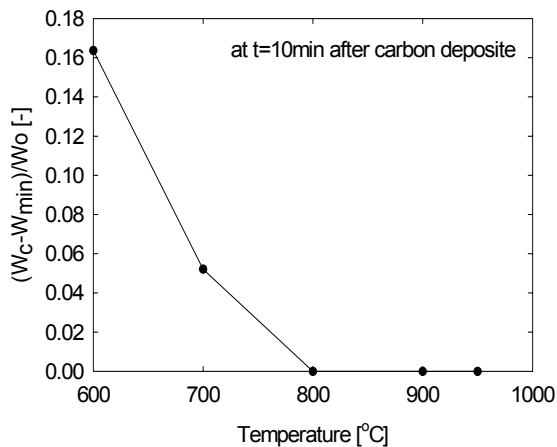


Fig. 5 Effect of temperature on carbon deposition.

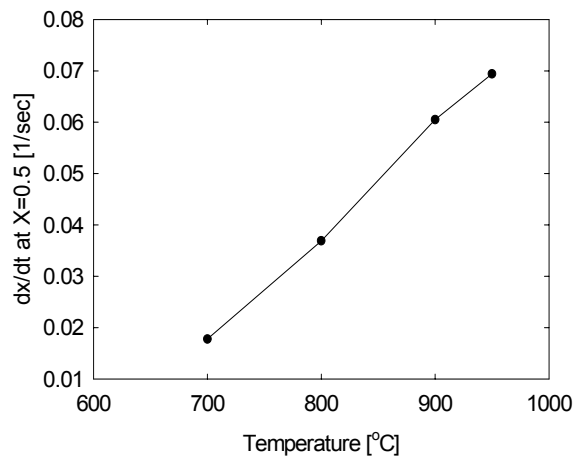


Fig. 6 Effect of temperature on reduction rate(at X=0.5).

참고문헌

- [1] M.Ishida and H. jin, "A Novel Combustor Based on Chemical-Looping Reactions and Its Reaction Kinetics", *J. of Chem. Eng. Japan.*, **27**, 296 (1994).
- [2] H.jin and M. Ishida, "Reactivity Study on a Novel Hydrogen Fueled Chemical-Looping Combustion", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **26**, 889 (2001).
- [3] H. J. Ryu, N. Y. Lim, D. H. Bae and G. T. Jin, "Carbon Deposition Characteristics and Regenerative Ability of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion", *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(1), 157-162 (2003).