

회분식 유동층 반응기에서 OCN-650 입자의 천연가스 연소특성

김경수, 류호정^{1*}, 김홍기², 박영성, 배달희¹
 대전대학교 환경공학과 · ¹한국에너지기술연구원 · ²충북대학교 공업화학과
 (hjryu@kier.re.kr*)

Natural gas Combustion Characteristics of OCN-650 Particles in the Batch Reactor

Kyung-Su Kim, Ho-Jung Ryu^{1*}, Hong-Ki Kim², Yeong-Seong Park, Dal-Hee Bae¹

*Department of Environmental Engineering, Daejeon University

¹Korea Institute of Energy Research

²Department of Achievement chemistry department, Chungbuk University

(hjryu@kier.re.kr*)

서론

한전전력연구원에서 대량생산된 새로운 산소공여입자인 OCN-650 입자에 대해 열중량 분석기(TGA)를 이용한 연료별 환원반응특성과 부반응에 대한 측정 및 해석에 이어, 매체순환식 가스연소기의 주된 연료로 고려하고 있는 천연가스에 대한 연소특성을 해석하였다. 열중량분석기를 이용한 반응특성 해석은 주로 고체전환율에 대해 고려하므로 매체순환식 가스연소기의 가장 큰 장점인 CO₂의 고농도 원천분리 여부와 NO_x-free 연소 가능 여부를 확인할 수 없다. 또한 열중량분석기는 고체입자에 비해 기체연료가 많은 gas-rich 조건인 반면 실제 반응조건인 유동층 조건은 기체연료에 비해 고체연료가 많은 solid-rich 조건이므로 서로 다른 반응성을 나타낼 수 있다. 본 연구에서는 실제 조업조건인 유동층 공정을 모사하기 위해 회분식 유동층을 이용하여 OCN-650 입자에 대해 환원반응기체(연료)로 천연가스를 사용하였을 때 환원반응 동안의 연료전환율, CO₂ 선택도, CO, H₂, CH₄ 배출특성과 산화반응 동안의 NO 배출특성을 측정 및 해석하였으며, OCN-650 입자의 재생성을 확인하기 위해 환원-산화반응을 13회까지 반복하여 수행하였다. OCN-650 입자의 경우 초기 3회 반복실험 동안에는 낮은 환원반응성을 나타낸 후 다소 반응성이 증가하였으며 6회 반복실험 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다. 하지만 연료전환율, CO₂ 선택도, CH₄, CO, H₂ 배출농도 면에서는 기존 산소공여입자에 비해 낮은 성능을 나타내었다.

실험

실험에 사용한 회분식 유동층 반응기는 기포유동층 형태로 개략적으로 Fig 1로 나타내었다.

주 반응기인 기포유동층은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.6 m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였으며, 같은 재질로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.07 m이다. 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E & 5850i, Brooks Instrument)와 MFC controller(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.03 m 아래에 위치한 수평관(0.004 m I.D.)으로 주입하였다. 기체분배기(distributor)는 0.5 mm의 구멍이 사각피치로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 설치하였으며 입자의 통과를 방지하기 위해 분산판 위에 400 mesh의 체를 용접하였다.

분산판을 통한 압력강하는 분산판 하부 0.01 m와 상부 0.01 m에 위치한 압력탭을 이용하여 측정하였으며 유동층의 압력강하는 분산판으로부터 높이 0.01 m와 0.58 m에 설치된 압력탭을 이용하여 측정하였다. 압력탭을 통한 고체입자의 유출을 막기 위해 압력탭의

끝부분에 400 mesh의 체를 설치하였다. 분산판과 유동층의 압력강하는 차압형 압력변환기(differential pressure transducer, 600T series, ABB Co.)를 이용하여 측정하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 분산판으로부터 높이 0.03 m에서 측정하였다. 회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 유리제 냉각기를 응축기로 사용하였다. 회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 마모미분의 포집을 위해 필터가 설치되었으며, 필터케이스 내부에는 상업용 백필터(bag filter)를 장착하였다.

회분식 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 전용기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 사용하였으며 O₂, NO, CO, CO₂, H₂ 및 CH₄ 농도를 측정 및 기록하였다. 회분식 유동층 반응기의 온도, 압력강하 및 기체분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도 값은 실시간으로 PC에 저장되었다. 회분식 유동층에서의 실험은 먼저 고체층 높이 0.4 m까지 산소공여입자를 장입한 후 공기를 주입하면서 반응기의 온도를 원하는 반응온도까지 상승시킨다. 온도가 상승하는 동안에 주입되는 공기는 유동화기체의 역할과 반응기내 산소공여입자를 완전히 산화시키는 역할을 함께 하게 된다. 반응기 내부의 온도가 반응온도에 도달하면 유동화기체인 공기를 N₂로 교체하여 반응기 내의 산소공여입자를 안정화시키고 반응기 내부의 다른 기체를 제거한다. 반응기의 배출기체농도가 안정화되면 N₂를 환원기체(LNG(CH₄ 88.4857%, C₂H₆ 6.8617%, C₃H₈ 2.9631%, i-C₄H₁₀ 0.6991%, n-C₄H₁₀ 0.7222%, i-C₅H₁₂ 0.0337%, n-C₅H₁₂ 0.0089%, N₂ 0.2256%)+N₂)로 교체하여 10분간 환원반응을 수행하였다. 환원반응 후 유동화기체를 N₂로 교체하여 10분간 반응기내 기체를 교환하고 N₂를 공기로 교체하여 30분간 산화반응을 수행하였다. 산화반응 후에도 유동화기체인 공기를 N₂로 교체하여 반응기내 기체를 교환하였다. 이와 같은 과정을 10회까지 반복하여 실험을 수행하였다. 반응에 실험조건 및 변수는 Table 1에 나타내었다.

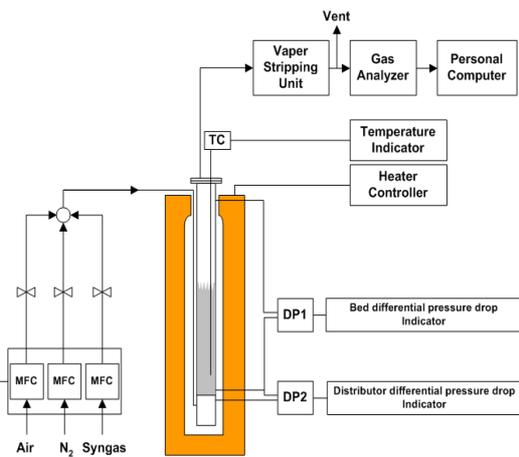


Fig 1. Schematic diagram of type fluidized bed

Table 1. Summary of experimental conditions

Particle name		Gas			Total flow rate [ml/min]	Pressure [atm]	Method
Size [μm]	Static bed heigh [m]	Reduction	Inert	Oxidation			
106-212		N ₂	LNG(0.2) +N ₂ (1.8)	Air(2)	2	1	Reduction(10min) + Purge(10min) + Oxidation(30min) + Purge(10min) x 10 cycle

결과 및 고찰

Fig 2에는 환원반응에서 실험반복횟수에 따른 연료전환율의 변화를 비교하여 나타내었

다. 초기 3회 반복실험까지는 80% 이하의 연료전환율을 나타내었으나, 4회부터 증가하여 5-13회까지는 평균 90%정도 유사한 값을 나타내었다. 13회 반복실험 평균이 86.78%로 나타나 기존 산소공여입자들(10회 평균, NiO/bentonite : 99.82%, NiO/NiAl₂O₄ : 99.99%, CoxOy/CoAl₂O₄ : 99.96%)에 비해 낮은 값을 나타내었다.

Fig 3에는 환원반응에서 실험반복횟수에 따른 CO₂ 선택도의 변화를 나타내었다. CO₂ 선택도 역시 연료의 전환율과 비슷한 경향을 나타내었고 13회 반복실험 평균이 83.48%로 나타나 기존 산소공여입자들(10회 평균, NiO/bentonite : 97.20% NiO/NiAl₂O₄ : 98.96%, CoxOy/CoAl₂O₄ : 98.43%)에 비해 낮은 값을 나타내었다.

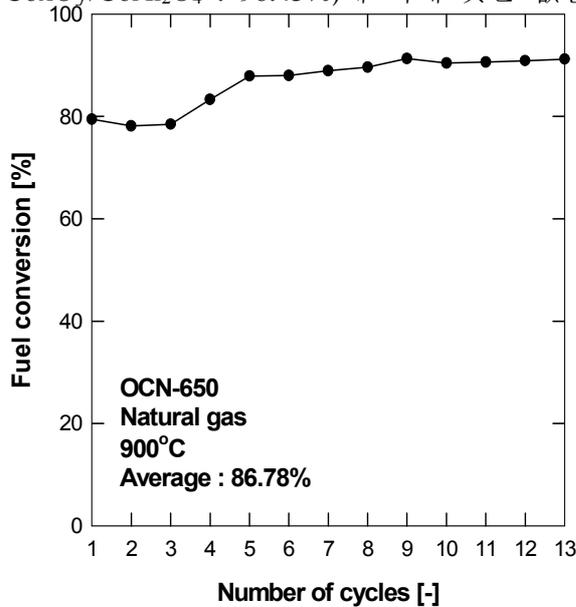


Fig 2. Effect of the number of cycle on fuel conversion

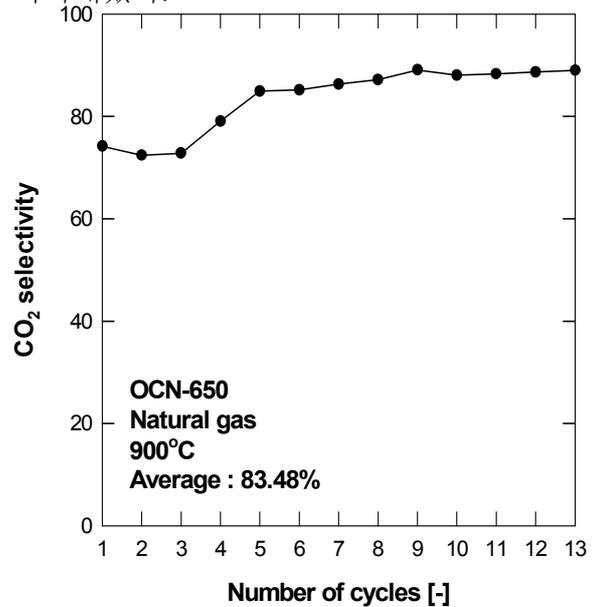


Fig 3. Effect of the number of cycle on CO₂ selectivity

Fig 4에는 환원반응에서 실험반복횟수에 따른 CH₄ 배출농도의 변화를 나타내었다. 초기 3회 반복실험까지는 미반응 CH₄가 높게 나타났지만 4회부터 13회까지 지속적으로 감소하였다. 기존의 산소공여입자의 경우 CH₄가 검출되지 않아 대부분의 연료가 CO 또는 CO₂로 전환 되는 것으로 나타난 반면 OCN-650 입자의 경우 충분한 환원반응이 일어나지 않는 것으로 해석되었다.

Fig 5에는 환원반응에서 반복실험횟수변화에 따른 CO 배출농도의 변화를 나타내었다. 배출된 CO 농도는 CH₄ 농도와 마찬가지로 초기 3회 반복실험까지는 높게 나타났지만 1회부터 13회까지 지속적으로 감소하였다. 13회 반복실험 평균이 0.31%(3100 ppm)으로 나타나 기존 산소공여입자들(10회 평균, NiO/bentonite : 1455 ppm NiO/NiAl₂O₄ : 990 ppm, CoxOy/CoAl₂O₄ : 746 ppm)에 비해 높은값을 나타내었다. 이는 OCN-650 입자의 환원반응성이 기존 입자들에 비해 낮으며 이로 인해 연료에 포함된 탄소성분이 CO₂로 전환되지 못하고 CO로 전환되는 것으로 해석되었다.

Fig 6에는 환원반응에서 반복실험횟수에 따른 H₂ 배출농도의 변화를 나타내었다. 모든 반복횟수에 대해 0.5% 내외의 H₂가 배출되었는데 이는 주입된 탄화수소가 고온에서 분해되어 수소가 발생하기 때문이라 해석되었다.

Fig 7에는 산화반응에서 반복실험횟수 변화에 따른 NO 배출농도의 변화를 나타내었다. 배출된 NO 배출농도는 대부분 비슷하게 나타났고 13회 반복실험 평균이 1.34 ppm으로 매우 낮은 농도를 나타내었다. 결과적으로 OCN-650 입자에 대해 NO_x-free 연소가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 한전전력연구원에서 대량생산된 OCN-650는 연료전

환율, CO₂ 선택도, CH₄, CO, H₂ 배출농도면에서 기존의 산소공여입자에 비해 낮은 성능을 나타내었지만 CO₂ 원천분리와 NO_x-free 가능성을 확인하였다.

참고문헌

- [1] H. J. Ryu, H. B. Bae, G. T. Jin, "Burner & Combustor : LNG Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", *KOSCO SYMPOSIUM.*, **31**(0), 141-147 (2005)

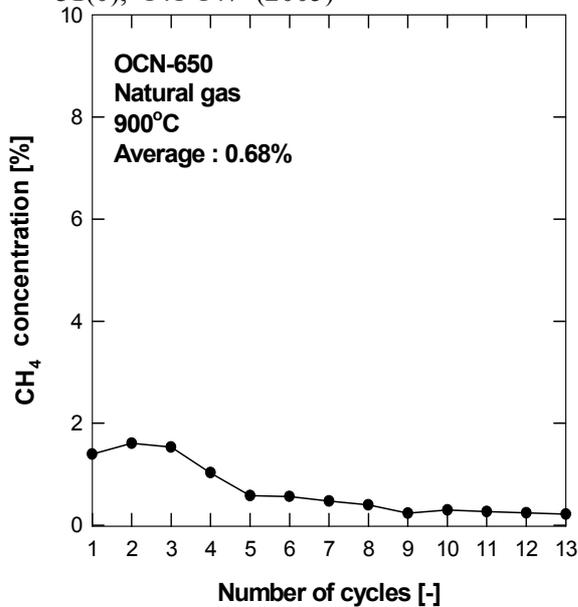


Fig 4. Effect of the number of cycle on CH₄ emission

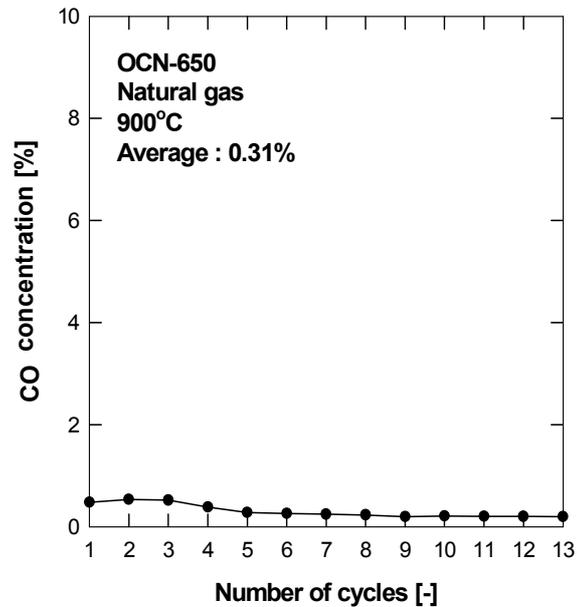


Fig 5. Effect of the number of cycle on CO emission

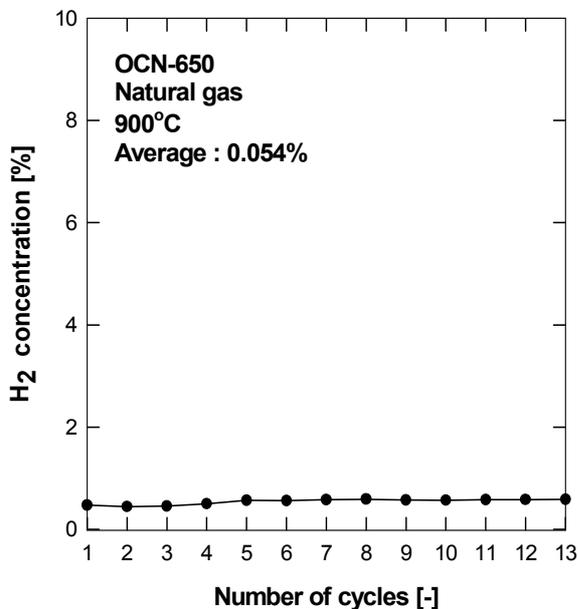


Fig 6. Effect of the number of cycle on H₂ emission

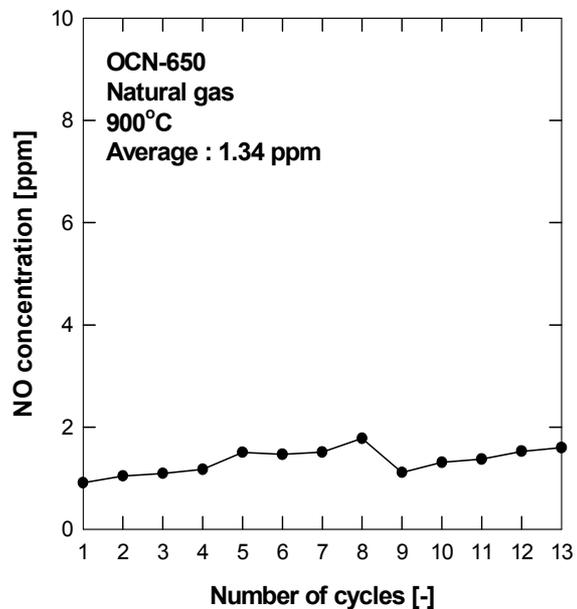


Fig 7. Effect of the number of cycle on NO emission