

매체순환식 가스연소기용 OCN-650 입자의 연료별 연소특성

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

Species of fuel Combustion Characteristics of OCN-650 Particles for Chemical-Looping Combustor

Kyung-Su Kim, Ho-Jung Ryu^{1,*}, Hong-Ki Kim², Yeong-Seong Park
 Department of Environmental Engineering, Daejeon University
¹Korea Institute of Energy Research
²Department of Achievement chemistry department, Chungbuk University
 (hjryu@kier.re.kr*)

서론

매체순환식 가스연소기 적용을 위해 OCN-650 입자는 여러 가지 연료를 사용하여 반응성 및 부반응 특성을 측정 및 해석해야 하며, 이를 위해서는 수소, 메탄, 천연가스, 합성가스 등의 연료가 사용된다. 산소공여입자의 성능해석으로, 우선 산소공여입자의 산소전달능력을 측정한다. 연료에 탄소성분이 포함된 경우 산소공여입자의 최대전환율까지 반응이 진행되지 않고, 탄소가 침적으로 탄소침적이 발생하지 않는 연료인 수소를 사용하여 최대전환율을 측정하고, 이를 바탕으로 다른 연료를 사용할 때 전환율 계산의 기준값으로 사용한다. 천연가스의 주성분인 메탄을 연료로 이용하여 반응성을 해석한다. 단일성분인 메탄과는 달리 여러 탄화수소가 혼합되어 있으면서 부취제가 포함되어 있을 때의 반응성 변화를 살펴보기 위해 천연가스를 이용한 환원반응을 수행하게 된다. 마지막으로 저가의 연료로부터 생산한 합성가스에 대한 반응성을 살펴보게 된다. 본 연구에서는 열중량분석기(TGA)에서 반응기체로 수소(13%, N₂ balance), 메탄(5%, N₂ balance), 천연가스(5%, N₂ balance), 모사 합성가스(H₂:CO₂:CO=30:10:60%)를 사용할 때, 온도변화에 따른 OCN-650 입자의 전환율, 반응속도, 산소전달능력, 산소전달속도, 탄소침적도의 변화를 측정 및 해석하였다. 한편 기존 연구에서는 연료변화에 따른 반응성 변화에 대한 일관성 있는 해석이 어려웠으나 새로운 변수인 단위 몰의 연료에 포함된 탄소의 몰수와 단위 부피의 연료와 반응하기 위해 필요한 산소몰수를 이용하여 일관성 있는 해석이 가능하였다.

실험

실험에 사용한 열중량분석기(TGA 2950)은 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도 범위는 25~1000°C, 승온속도의 변화범위는 0.1~100°C/min이며 반응기체는 최대 100ml/min까지 흘러보낼 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. 환원반응 실험은 등온조건에서 수행하였으며 600°C부터 950°C까지 반응온도를 변화시키면서 측정하였다. 산소공여입자로는 금속산화물(NiO) 61.2%, 지지체 26.6%, 결합체 12.2%를 포함하고 소성 온도 650°C로 제조된 OCN-650 입자를 사용하였으며, 환원반응기체로는 수소(13%, N₂ balance), 메탄(5%, N₂ balance), 천연가스(5%(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 balance), 모사 합성가스(H₂:CO₂:CO=30:10:60%)를 사용하였다. 산소공여입자의 연소특성 측정을 위해 먼저 산소공여입자(10mg 내외)를 시료접시에 올려놓은 후 원하

는 온도에 이를 때까지 시료의 안정화와 반응기 내에 존재하는 다른 기체의 제거를 위해 N_2 를 100ml/min의 유속으로 흘려보낸다. 반응기(Reaction chamber) 내부온도가 원하는 온도에 도달하면 환원반응기체인 수소, 메탄, 천연가스, 모사 합성가스로 교체하여 환원반응을 수행하였다. 실험조건 및 변수는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Summary of experimental conditions

Particle name	Gas		Total flow rate [ml/min]	Reduction temp. [°C]	Method
	Heating/Inert	Reduction			
OCN-650	N_2	H ₂ (13%) CH ₄ (5%) LNG(5%) Syngas(100%)(H ₂ :C O ₂ :CO=30:10:60%)	100	600 650 700 800 900 950	-Initial : 50°C -Ramp : 5(or 20) °C/min to target temp. -Iso : 30min -Reduction time : 30min

결과 및 고찰

Fig 1(a)에는 각각의 환원반응기체를 사용하였을 때 환원반응온도 변화에 따른 최대전환율의 변화를 나타내었다. 모든 환원반응기체에 대해 온도가 증가함에 따라 최대전환율이 증가하는 경향을 나타내었고, 천연가스→메탄→합성가스→수소의 순으로 증가하였다. Fig 1(b)의 X축은 단위 몰의 연료에 포함된 환원반응성 기체 중 탄소의 몰수를 의미한다. 연료에 포함된 탄소가 증가할수록 최대전환율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 연료에 포함된 탄소가 증가할수록 탄소침적이 쉽게 발생되므로 최대전환율이 감소되는 것을 의미한다.

Fig 2(a)에는 각각의 환원반응기체를 사용하였을 때 환원반응온도 변화에 따른 환원반응속도의 변화를 나타내었다. 환원반응기체가 수소, 천연가스, 합성가스인 경우에는 온도가 증가함에 따라 환원반응속도가 증가하여 900°C에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 나타내었고, 메탄의 경우에는 환원반응속도가 증가함에 따라 환원반응속도가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 환원반응속도는 수소→메탄→천연가스→합성가스의 순으로 증가하였는데 이는 단위부피의 연료가 산화되기 위해 필요한 산소의 양으로 설명할 수 있다. 본 연구에서 수소(13%), 메탄(5%), 천연가스(5%)의 기체를 사용하였으나 합성가스의 경우 질소로 희석하지 않은 모사합성가스(CO:H₂:CO₂=60:30:10)를 사용하였으므로 연료기체 농도의 영향이 포함될 수 있다. 따라서 연료기체의 농도영향을 나타낼 수 있는 새로운 항목인 “단위부피의 연료가 산화되기 위해 필요한 산소의 양”에 대해 환원반응속도를 도시하여 Fig 2(b)에 나타내었고 대부분의 온도범위에서 필요한 산소몰수가 증가함에 따라 환원반응속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig 3(a)에는 각각의 환원반응기체를 사용하였을 때 환원반응온도 변화에 따른 산소전달능력의 변화를 나타내었다. 환원반응기체에 대해 온도가 증가함에 따라 산소전달능력이 증가하는 경향을 나타내었으며 Fig 1(a)에 나타난 최대전환율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 산소전달능력은 천연가스→메탄→합성가스→수소의 순으로 증가하였는데 이는 최대전환율의 경우와 마찬가지로 Fig 3(b)과 같으며 연료에 포함된 탄소량이 증가할수록 탄소침적이 쉽게 발생되므로 전환율이 감소되고 이로 인해 산소전달능력이 감소하는 것을 의미한다.

Fig 3(a)에는 각각의 환원반응기체를 사용하였을 때 환원반응온도 변화에 따른 산소전달능력의 변화를 나타내었다. 환원반응기체에 대해 온도가 증가함에 따라 산소전달능력이 증가하는 경향을 나타내었으며 Fig 1(a)에 나타난 최대전환율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 산소전달능력은 천연가스→메탄→합성가스→수소의 순으로 증가하였는데 이는 최대전환율의 경우와 마찬가지로 Fig 3(b)과 같으며 연료에 포함된 탄소량이 증가할수

록 탄소침적이 쉽게 발생되므로 전환율이 감소되고 이로 인해 산소전달능력이 감소하는 것을 의미한다.

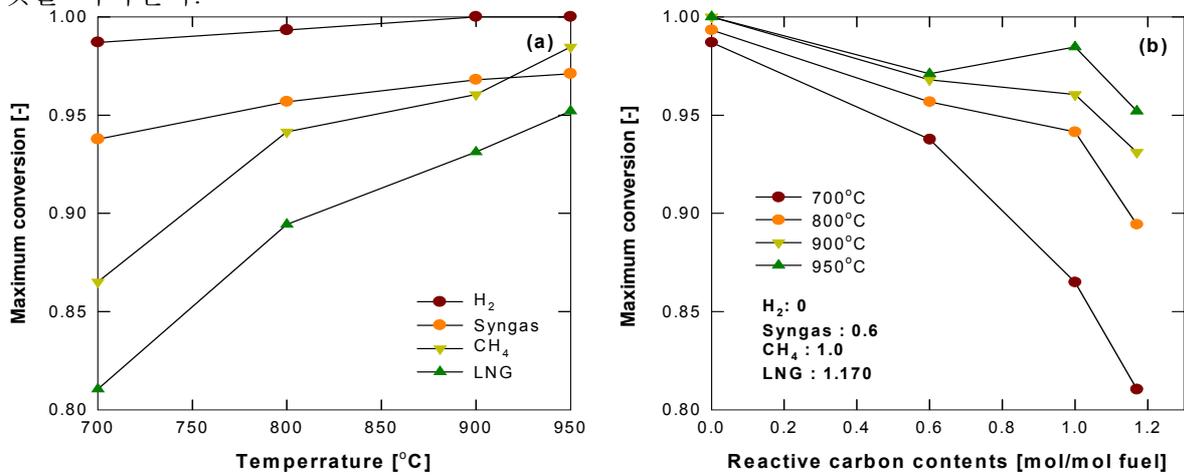


Fig 1. Effects of (a) reduction temperature and (b) reactive carbon contents on maximum conversion.

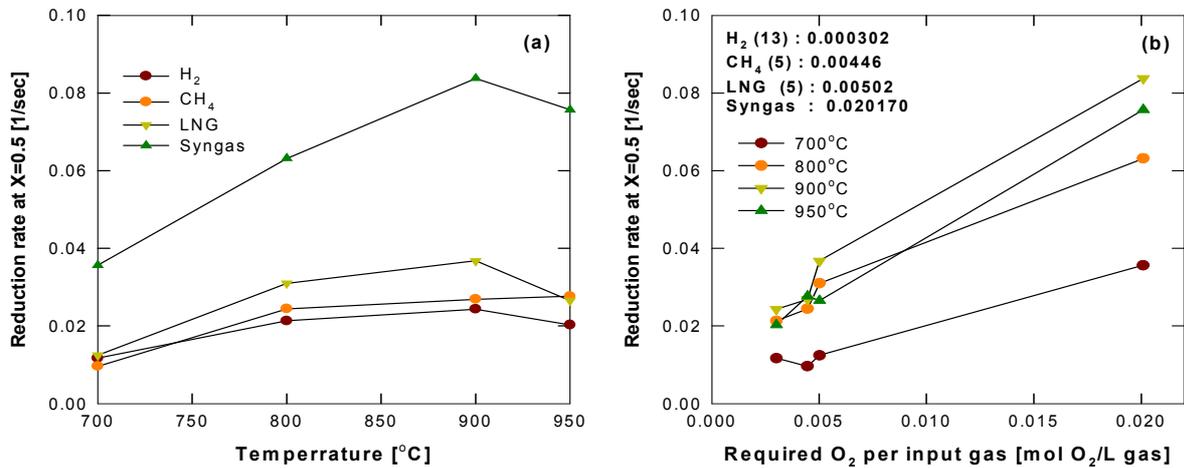


Fig 2. Effects of (a) reduction temperature and (b) required O₂ per input gas on reduction rate.

Fig 4(a)에는 각각의 환원반응기체를 사용하였을 때 환원반응온도 변화에 따른 산소전달 속도의 변화를 나타내었다. Fig 2(a)와 마찬가지로 환원반응기체가 수소, 천연가스, 합성가스인 경우에는 온도가 증가함에 따라 산소전달속도가 증가하여 900°C에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 나타내었으나, 메탄의 경우에는 환원반응온도가 증가함에 따라 산소전달속도가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. Fig 4(b)의 연료변화에 따른 산소전달속도의 변화경향은 환원반응속도의 경우와 마찬가지로 단위부피의 연료가 산화되기 위해 필요한 산소의 양으로 설명할 수 있는데 대부분의 온도범위에서 필요한 산소몰수가 증가함에 따라 산소전달속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig 5에는 각각의 환원반응기체를 사용하였을 때 환원반응온도 변화에 따른 탄소침적도의 변화를 나타내었다. 환원반응기체로 수소를 사용한 경우에는 연료기체 중에 포함된 탄소성분이 없으므로 탄소침적이 일어나지 않았으며 합성가스의 경우에도 낮은 온도인 700°C에서 소량의 탄소가 침적되었을 뿐 높은 온도에서는 탄소침적이 발생하지 않았다. 메탄과 천연가스를 사용한 경우에는 온도가 증가함에 따라 탄소침적이 증가하여 800°C에서 최대값을 보인 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 결론적으로 연료변화에 따른 최대전환율, 산소전달능력 변화의 일관성을 연료변화에 따른 환원반응속도, 산소전달속도의 변화의 일관성을 해석할 수 있는 각각의 새로운 변수인 “단위 몰의 연료에 포함된 탄소의 몰수”, “단위 부피의 연료와 반응하기 위해 필요한 산소몰수”를 제시하였다.

참고문헌

[1] J. W. Kim, H. J. Ryu, S. H. Jo, W. K. Jo, "Comparison of Carbon Deposition Characteristics and Drawing up of Carbon Deposition Free Map for Three Oxygen Carrier Particles to Use as Oxygen Carriers for Syngas Fueled Chemical-Looping Combustor", *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry.*, **11**(1), 297-300 (2007)

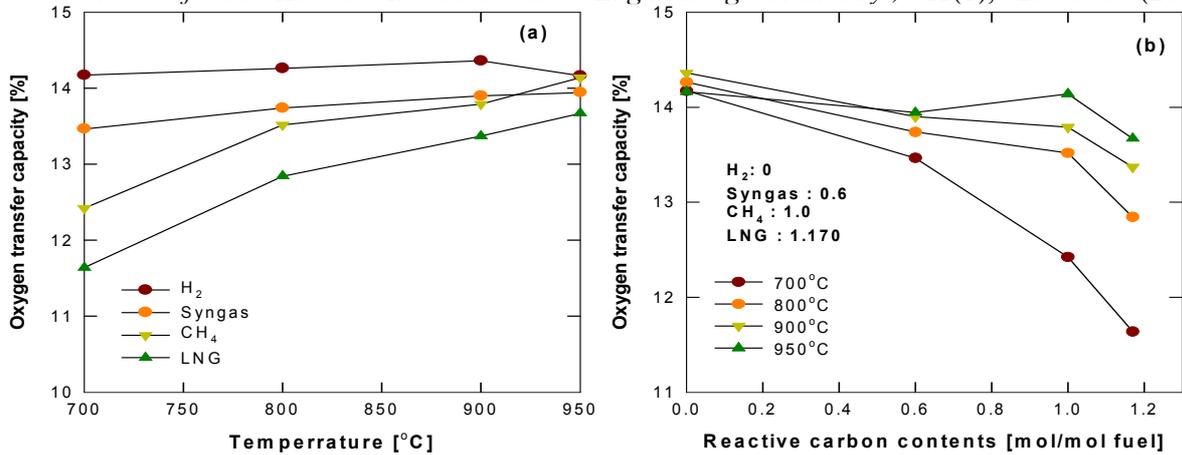


Fig 3. Effects of (a) reduction temperature and (b) reactive carbon contents on oxygen transfer capacity.

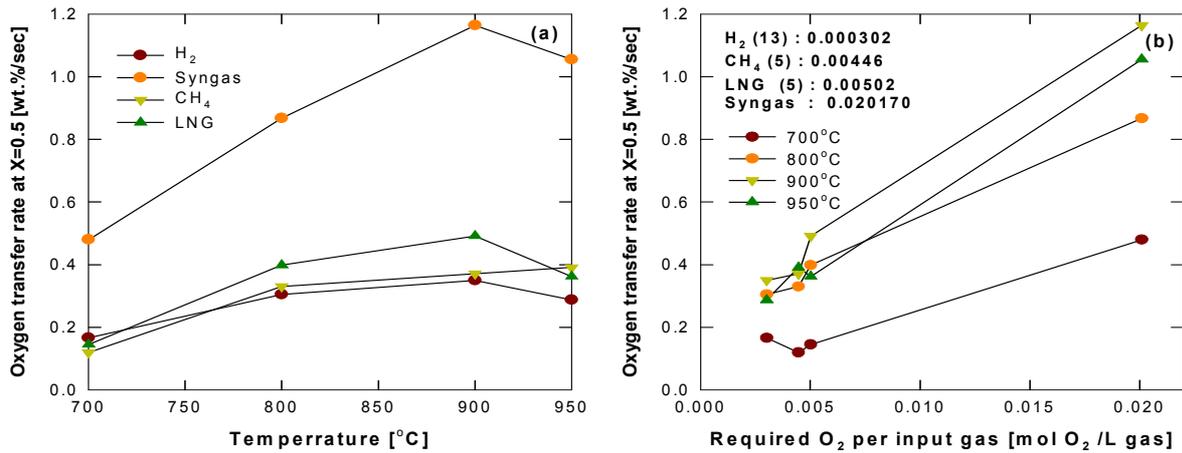


Fig 4. Effects of (a) reduction temperature and (b) required O₂ per input gas on oxygen transfer rate.

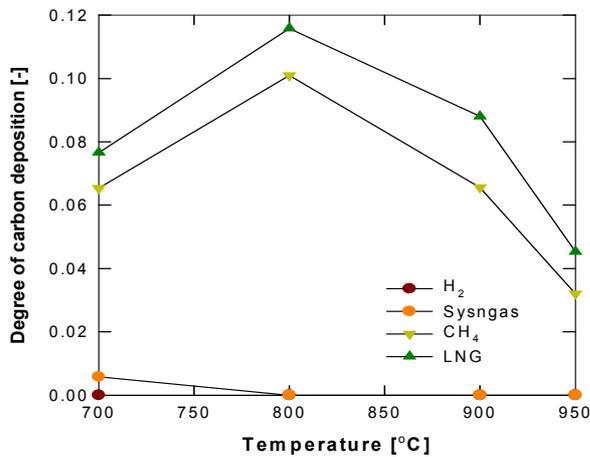


Fig 5. Effect of temperature on degree of deposition.