

50kWth 매체순환식 가스연소기 산화-환원 연속반응 실증

류호정*, 진경태, 조성호, 이창근
한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터
(hjryu@kier.re.kr*)

Demonstration of Continuous Oxidation and Reduction in a 50kWth Chemical-Looping Combustor

Ho-Jung Ryu*, Gyoung-Tae Jin, Sung-Ho Jo, Chang-Keun Yi
Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research
(hjryu@kier.re.kr*)

서론

매체순환식 가스연소(Chemical-Looping Combustion, CLC)기술은 산화-환원 가역반응이 가능한 금속 또는 금속산화물의 순환에 의하여 기체연료를 간접 연소시키는 방식으로, 기체연료와 공기(또는 산소)를 직접 연소시키는 기존 연소방식과는 달리, 전체 반응을 금속산화물에 포함된 산소와 기체연료의 연소반응과 환원된 금속과 공기중의 산소의 반응에 의한 금속산화물 재생반응의 개별적인 반응으로 나누어 연소시키는 기술을 의미한다. 매체순환식 가스연소기의 산화반응기(oxidizer)에서 일어나는 금속입자의 산화반응은 화염이 없는 조건에서 일어나므로 고온에 의한 thermal NO_x의 발생을 억제할 수 있으며 환원반응기(reducer)에서 일어나는 금속산화물의 환원반응(연료의 연소반응)에 의한 기체생성물은 CO₂와 H₂O 만을 포함하고 있기 때문에 별도의 CO₂ 분리설비 없이 배가스의 냉각에 의해 H₂O를 응축제거하면 고농도의 CO₂를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다. 매체순환식 가스연소기기술을 적용하면 CO₂ 분리회수설비를 적용하는 기존 발전설비에 비해 총괄 발전효율이 10-15%정도 증가하며 thermal NO_x 발생을 억제할 수 있으며 가압운전에 의해 스팀터빈 및 가스터빈을 구동할 수 있으므로 기후변화협약에 대비할 수 있는 산업용 열병합 발전설비에 적용될 수 있다.

이와 같은 매체순환식 가스연소기의 장점들로 인해 지금까지 일본, 스웨덴, 미국, 노르웨이 및 우리나라에서 관련 연구가 진행되어오고 있다[1]. 기존의 연구결과를 종합적으로 고려하면 선진국의 경우에는 고정층 또는 가압유동층에서 산소공여입자의 반응성 비교를 위한 산화, 환원 반응에 대한 회분식 실험과 수력학특성에 대한 연구에 머물러 있는 반면 우리나라에서는 산화-환원 연속반응을 위한 2탑 가압순환유동층 반응공정 설계 및 제작[2], 가압 회분식 유동층 반응실험[3] 등의 연구가 수행되어 왔으며 세계 최대규모의 2탑연결 가압순환유동층 형태의 매체순환식 가스연소기를 설계 제작하여 시운전을 마친 바 있다. 본 연구에서는 세계최초로 산소공여입자가 산화반응기와 환원반응기를 순환하면서 산화-환원 반응이 연속적으로 일어나는 50kWth 매체순환식 가스연소기의 연속운전을 통해 NO_x free 및 CO₂ 원천분리 가능성을 실증하여 매체순환식 가스연소기기술의 상용화 가능성을 입증하고 이를 통해 관련 기술을 선도하고자 하였다.

실험

Fig. 1에는 본 실험에 사용된 50kWth 매체순환식 가스연소기의 공정도를 나타내었다. 매체순환식 가스연소기는 크게 고속유동층 형태의 산화반응기와 기포유동층 형태의 환원반응기, loopseal과 수평고체흐름관으로 이루어진 입자순환 및 기체 seal 장치, 고체 hopper와 1, 2차 사이클론, 필터로 이루어진 산소공여입자 공급 및 회수장치, 배출된 기체의 냉각 및 수분 응축을 위한 열교환기로 이루어진 배가스 냉각장치, 반응기의 예열을 위한 히터, 공기-메탄-질소 공급 및 예열장치, 탄소침적 저감을 위해 공급되는 스팀의 공급 및 유

량측정 장치, 온도, 압력, 유량 측정, 제어와 실험자료 수집을 위한 계장장치 등으로 구성되어 있다. 전체 시스템의 크기는 W3.6×D2.7×H6.25m이며 기포유동층 형태의 환원반응기는 직경 0.143m, 높이 2.5m이다. 반응기 하부에는 직경 1mm의 구멍이 40개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태의 분산판을 설치하였으며 비산된 입자의 포집을 위해 내경이 각각 0.05, 0.03m인 표준비율을 갖는 1, 2차 사이클론을 사용하였다. 기포유동층 하부 고체배출관의 직경은 0.025m이며 고속유동층으로의 고체순환을 위한 수평고체흐름관의 직경은 0.05m이다. 고속유동층 형태의 산화반응기는 반응기 하부에 고체체유량을 확보하기 위해 하부와 상부의 직경이 다르도록 설계되었으며 하부의 직경은 0.102m, 상부의 직경은 0.078m이며 반응기 하부로부터 0.5-0.75m에서 축소되도록 하였다. 고속유동층에서 비산되는 고체의 포집을 위해 표준비율을 갖는 직경 0.14, 0.068m의 1, 2차 사이클론을 설치하였다. 두 반응기 사이의 기체혼합 방지와 원활한 고체순환을 위해 설치된 loopseal은 직경 0.078m, 높이 1.5m이며 순환되는 고체의 유동화를 위해 하부에 1.2mm hole 4개와 1.0mm hole 4개가 뚫린 sparger 2개를 설치하였다.

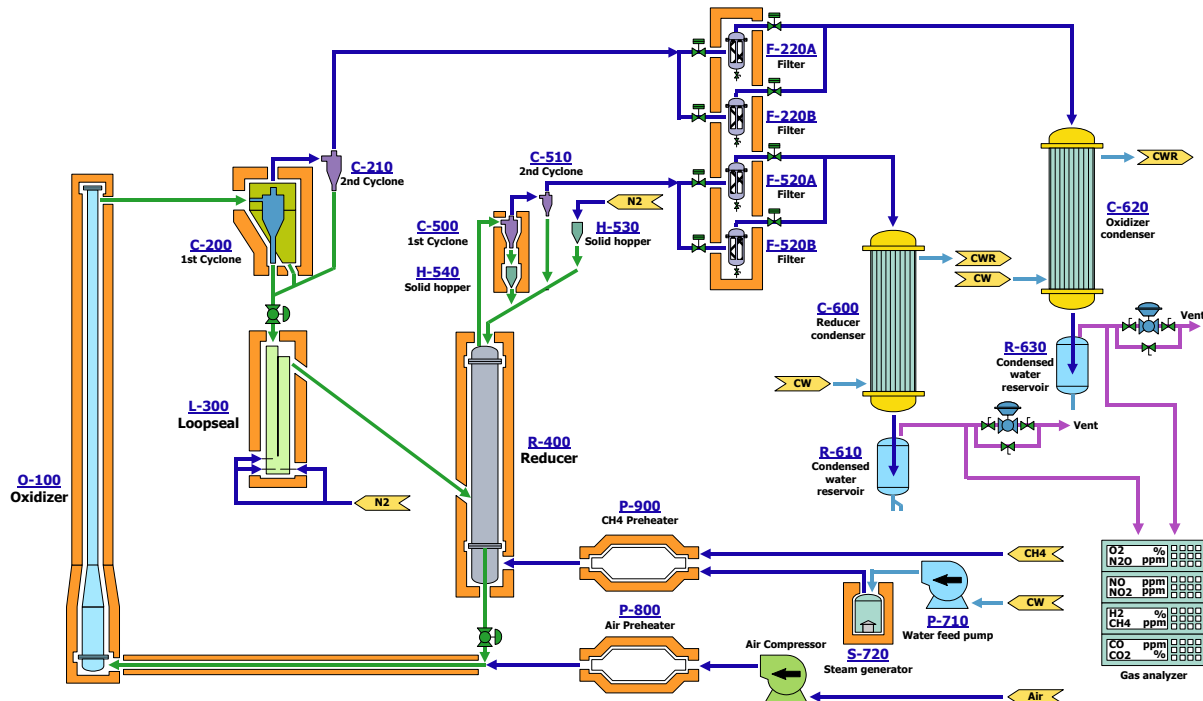


Fig. 1. Schematic diagram of 50kWth chemical-looping combustor.

결과 및 고찰

Fig. 2에는 3시간 이상의 산화-환원 연속반응 실험에서 산화반응기, 환원반응기 및 고체순환을 위한 수평고체흐름관과 loopseal에서의 압력강하 분포를 나타내었다. 산화-환원 연속반응 실험의 대표적인 예로 1atm, 750°C에서 산화반응기 유속 3.8m/s, 환원반응기 유속 0.05m/s이며 산화반응기체로 공기를, 환원반응기체로 10%의 CH₄(N₂ balance)를 사용하고, loopseal의 유동화와 두 반응기 사이의 기체혼합 방지를 위해 세 개의 주입구로 각각 0.02m/s의 N₂를 주입하였을 경우를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 산화반응기와 loopseal에서의 압력강하는 산화-환원 연속반응 동안 거의 일정한 값을 유지하였으며 이를 통해 산화-환원 연속반응이 정상상태에서 이루어 졌음을 알 수 있었다. 한편 Fig. 2(b)에서 환원반응기의 압력강하 값은 시간이 지남에 따라 계속 감소하였는데, 이는 입자의 마모에 의해 산화반응기의 1, 2차 사이클론을 거쳐 배출되는 산소공여입자 손실때문으로 사료되었으며, 매체순환식 가스연소기의 연속적인 조업과 안정적인 운전을 위해서

는 산소공여입자의 내마모성 개선이 중요한 것으로 사료되었다.

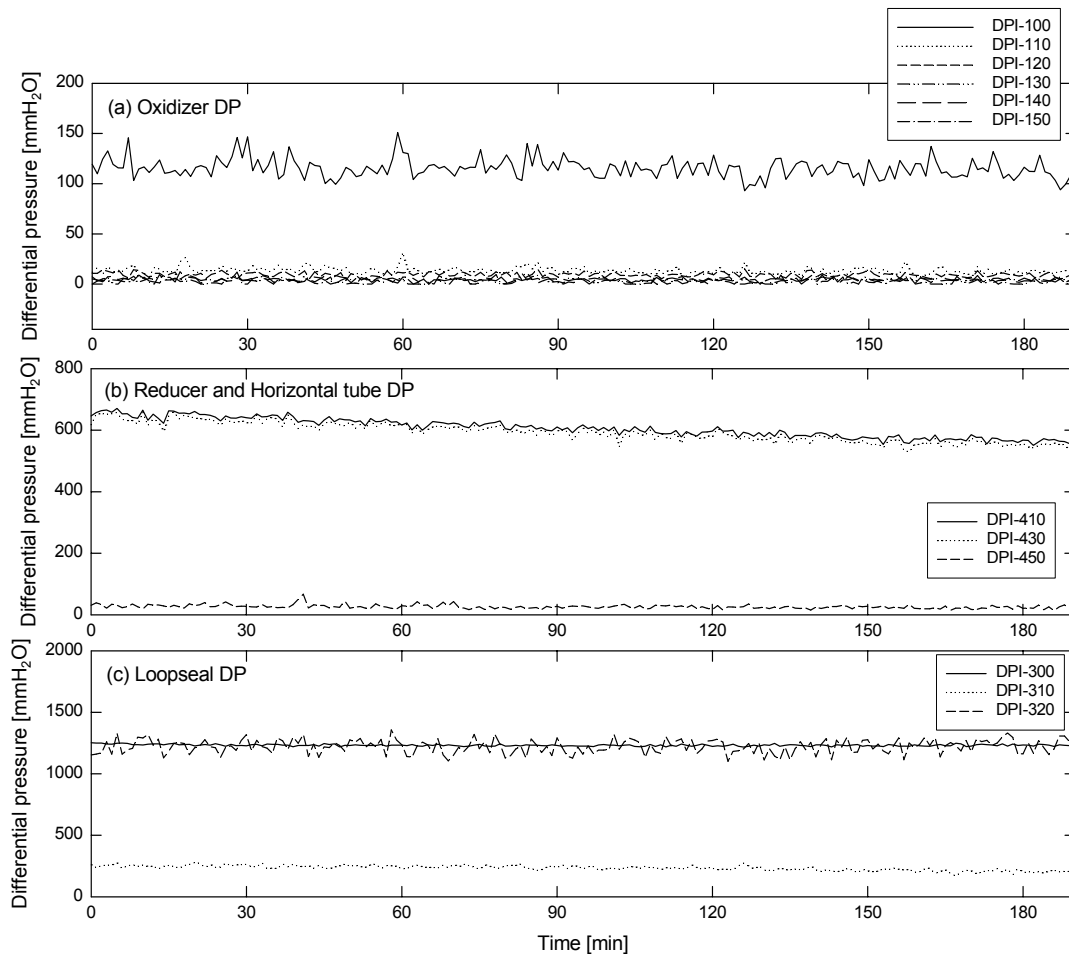


Fig. 2. Differential pressure profile in (a) oxidizer, (b) reducer and horizontal tube, and (c) loopseal.

Fig. 3에는 산화-환원 연속반응 실험에서 산화반응기와 환원반응기에서 배출되는 기체의 농도변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 산화-환원 연속반응을 3시간 이상 지속할 수 있었으며 CH₄가 주입되고 10분 이후의 평균배출농도를 살펴보면 CH₄ 0.03%, CO 1.97%, CO₂ 98%로 CH₄의 전환율이 99.7%이며, CO₂ 선택도가 98%이상인 것으로 나타나 산화-환원 연속반응에서도 CO₂의 원천적인 분리가 가능함을 실증할 수 있었다. 또한 환원반응기에서 H₂가 배출되지 않는 것으로 미루어 CH₄의 분해반응에 의한 탄소침적이 발생하지 않았으며 CO 농도가 낮은 것으로 미루어 Boudouard reaction에 의한 탄소침적이 적게 일어나는 것을 예측할 수 있었다. Fig. 3(b)에는 산화-환원 연속반응 동안에 산화반응기에서 배출되는 기체의 농도변화와 O₂ 소모비(O₂ consumption ratio)의 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 산화-환원 연속반응 동안에 NO_x의 평균배출농도는 N₂O 0ppm, NO 3.3ppm, NO₂ 3.1ppm으로 분석기의 오차범위에 속하는 정도로 매우 낮게 나타나 매체순환식 가스연소기가 NO_x-free 공정임을 실증할 수 있었다. 또한 산화반응 동안에 CO₂와 CO가 검출되지 않았는데, 이 결과를 통해 환원반응기에서 탄소침적 현상이 일어나지 않았음을 직접적으로 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 3(b)에서 O₂ 소모비(O₂ consumption ratio)는 이론적으로 반응해야 할 O₂와 실제로 산화반응에서 소모된 O₂의 비를 나타내고 있으며 다음의 식(1)과 같이 계산할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 산화-환원 연속반응 시간이 경과됨에 따라 O₂ 소모비가 1에 접근하였는데, 이와 같은 결과는 환원반응기에서 CH₄와의 반응에 의해 환원된 산소공여입자가 산화반응기에서 공기

중의 산소에 의해 산화되어 원래의 산소전달능력을 회복하는 것을 의미한다.

$$O_2 \text{ consumption ratio} = \frac{\text{consumed } O_2}{\text{theoretical } O_2 \text{ demand}} \quad (1)$$

Fig. 3의 결과를 종합적으로 고려하면 50kWth 매체순환식 가스연소기를 이용한 산화-환원 연속반응 실험을 통해 3시간 이상의 연속조업이 가능하였으며, 환원반응기에서 CO₂ 선택도가 98% 이상으로 나타나 수증기의 응축에 의해 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있음을 확인하였으며, CO 농도가 낮고 H₂ 배출이 없는 것으로 나타나 환원반응기에서 탄소침적이 적음을 간접적으로 확인하였고, CH₄ 전환율이 99.7%로 나타나 완전한 매체순환식 연소가 가능함을 실증하였다. 또한 산화반응기에서 배출되는 NO_x 농도는 3.3ppm 이하로 나타나 매체순환식 가스연소기가 NO_x-free 공정임을 실증하였으며 CO₂, CO가 배출되지 않았으므로 환원반응기에서 탄소침적이 발생하지 않는다는 것을 직접적으로 확인할 수 있었다. 또한 반응시간이 경과함에 따라 O₂ 소모비가 1에 접근하는 것으로 나타나 환원반응기에서 환원된 산소공여입자가 산화반응기에서 다시 산화되어 초기의 산소전달능력을 회복하여 환원반응기로 재순환되는 것으로 나타났다.

결과적으로 본 연구를 통해 산화-환원 연속반응 실험을 통해 매체순환식 가스연소기에서 CO₂ 원천분리 및 thermal-NO_x 발생억제 여부를 실증하였으며 연속적인 조업이 가능하여 매체순환식 가스연소기의 상용화가 가능함을 입증하였다.

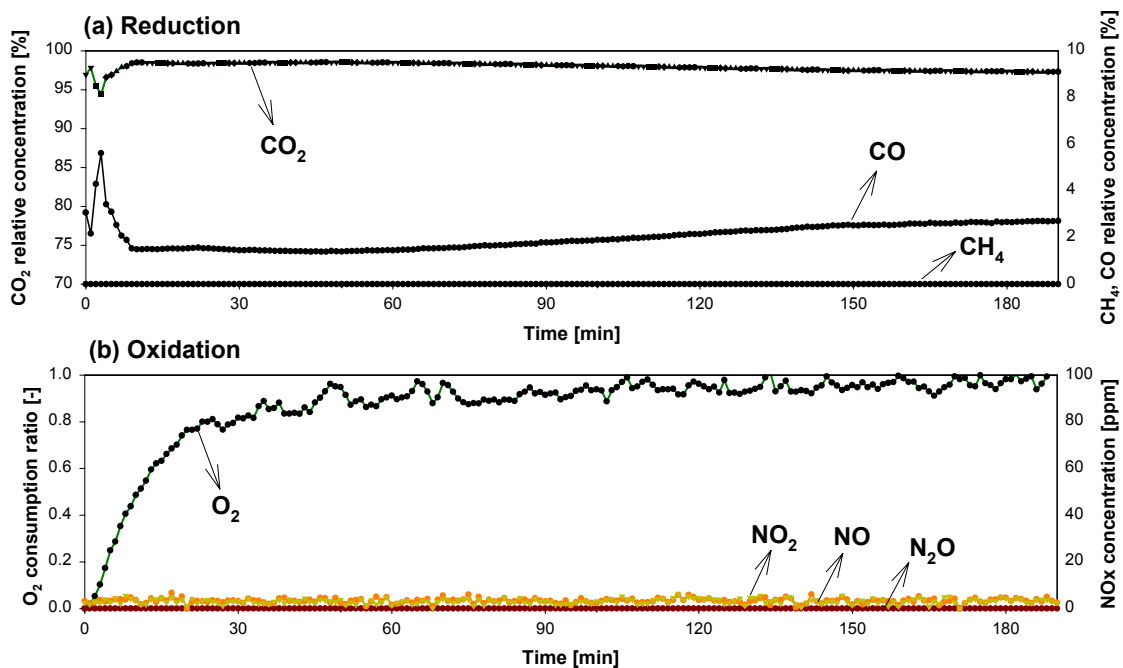


Fig. 3. Concentrations of exhausted gases from (a) reducer and (b) oxidizer.

참고문헌

1. Ryu, H. J., "CO₂-NO_x free 매체순환식 신 가스연소기술 조사연구", KOSEN report, <http://www.kosen21.org> (2003).
2. Ryu, H. J. and Jin, G. T., "Conceptual Design of 50kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables", *Energy Engg. J.*, 12(4), 289-301(2003).
3. Ryu, H. J., Bae, D. H. and Jin, G. T., "Reaction Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Chemical-Looping Combustor", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, KICHe, 8(1), 1101-1104(2002).