

Co계 산소공여입자를 이용한 50kWth 매체순환식 가스연소기 산화-환원 연속반응 실증
 류호정, 진경태, 조성호*, 이창근
 한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터
 (shjo@kier.re.kr*)

Demonstration of Continuous Oxidation and Reduction with Co-based Oxygen Carrier
 Particle 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
 (shjo@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 가스연소기에서 Ni/bentonite 입자를 이용한 산화-환원 연속반응을 실증한 바 있다[4]. 본 연구에서는 NiO/bentonite를 사용한 산화-환원 연속반응 실증에 이어, 내마모성이 개선된 Co계 산소공여입자(Co_xO_y/CoAl₂O₄)를 이용하여 50kWth 용량의 매체순환식 가스연소기에서 산화-환원 장기 연속운전을 수행하였다. 기존 연구에서 수행된 TGA 및 회분식 유동층 실험에서 Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자의 반응성은 NiO/bentonite 입자에 비해 다소 낮게 나타났으나, 입자의 내마모성이 우수하여 장기간 연속운전이 가능할 것으로 예상된다. 결과적으로 본 실험을 통해 매체순환식 가스연소기에서 CO₂ 원천분리 및 thermal-NO_x 발생억제 여부와 장기적인 연속운전이 가능함을 실증하여 매체순환식 가스연소기의 상용화가 가능함을 입증하고자 하였다.

실험

Fig. 1에는 본 실험에 사용된 50kWth 매체순환식 가스연소기의 공정도를 나타내었다.

매체순환식 가스연소기는 산화반응기로 상승관(riser) 형태의 고속유동층(내경 0.078m, 높이 5m)을 사용하며, 환원반응기로 기포유동층 형태의 반응기(내경 0.143m, 높이 2.5m)를 사용하였다. 두 반응기 사이의 고체순환은 Loopseal(내경 0.078m, 높이 1.5m)과 수평고체흐름관(내경 0.05m)을 이용하였다. 50kWth 매체순환식 가스연소기의 자세한 사양은 기존 보고[4]에 나타나 있다. 산소공여입자로써는 공침법 및 함침법에 의해 제조된 $Co_xO_y/CoAl_2O_4$ 입자가 사용되었다. $Co_xO_y/CoAl_2O_4$ 입자는 무게기준 70%의 금속산화물을 함유하고 있으며 평균입경 $159 \mu m(-212+106 \mu m)$, 입자밀도 4363 kg/m^3 , 벌크밀도 970 kg/m^3 이며, ASTM-D5757-95[4]에 의한 내마모도 지수는 AI 20.5%, CAI 9.8%로 나타났다.

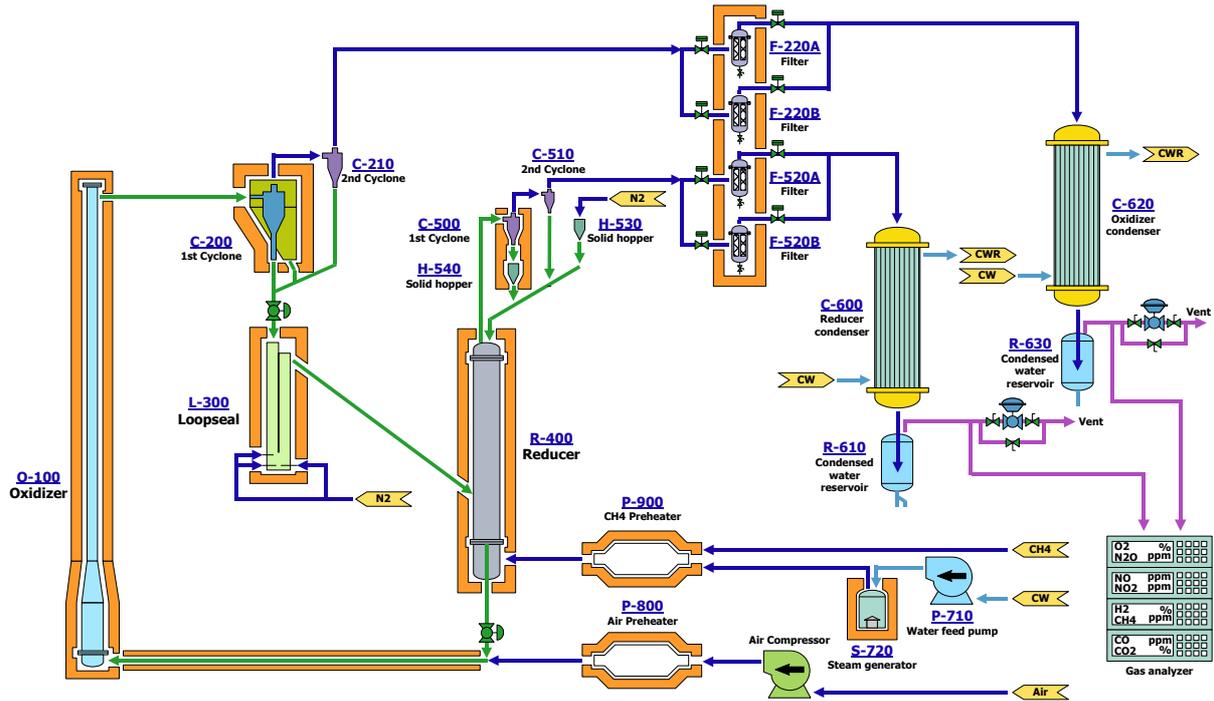


Fig. 1. Schematic diagram of 50kWth chemical-looping combustor.

결과 및 고찰

Fig. 2 에는 산화-환원 연속반응 실험에서 산화반응기, 환원반응기 및 고체순환을 위한 수평고체흐름관과 loopseal에서의 압력강하 분포를 나타내었다. 산화-환원 연속반응 실험의 대표적인 예로 1 atm에서 산화반응기 유속 3.8 m/s, 온도 890 °C, 환원반응기 유속 0.05 m/s, 온도 869 °C이며 산화반응기체로 공기를, 환원반응기체로 10%의 $CH_4(N_2 \text{ balance})$ 를 사용하고, loopseal의 유동화와 두 반응기 사이의 기체혼합 방지를 위해 세 개의 주입구로 각각 0.02m/s의 N_2 를 주입하였을 경우를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 산화반응기와 loopseal에서의 압력강하는 24시간 이상의 산화-환원 연속반응 동안 거의 일정한 값을 유지하였으며 이를 통해 두 반응기 사이의 고체순환이 원활하며 산화-환원 연속반응이 정상상태에서 이루어 졌음을 알 수 있었다. Fig. 2의 조건에서 측정된 산소공여입자의 고체순환속도는 $8 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 였다. 한편 Fig. 2(c)에서 환원반응기의 압력강하 값은 시간이 지남에 따라 계속 감소하였는데, 이는 입자의 마모에 의해 산화반응기의 1, 2차 사이클론을 거쳐 배출되는 산소공여입자 손실때문으로 사료되었으며, NiO/bentonite 입자에 비해 마모손실이 적게 나타나 연속조업을 24시간 이상 지속할 수 있었다. 결과적으로 연속적으로 조업되는 공정운전 측면에서는 산소공여입자의 내마모성이 전체 조업을 결정짓는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

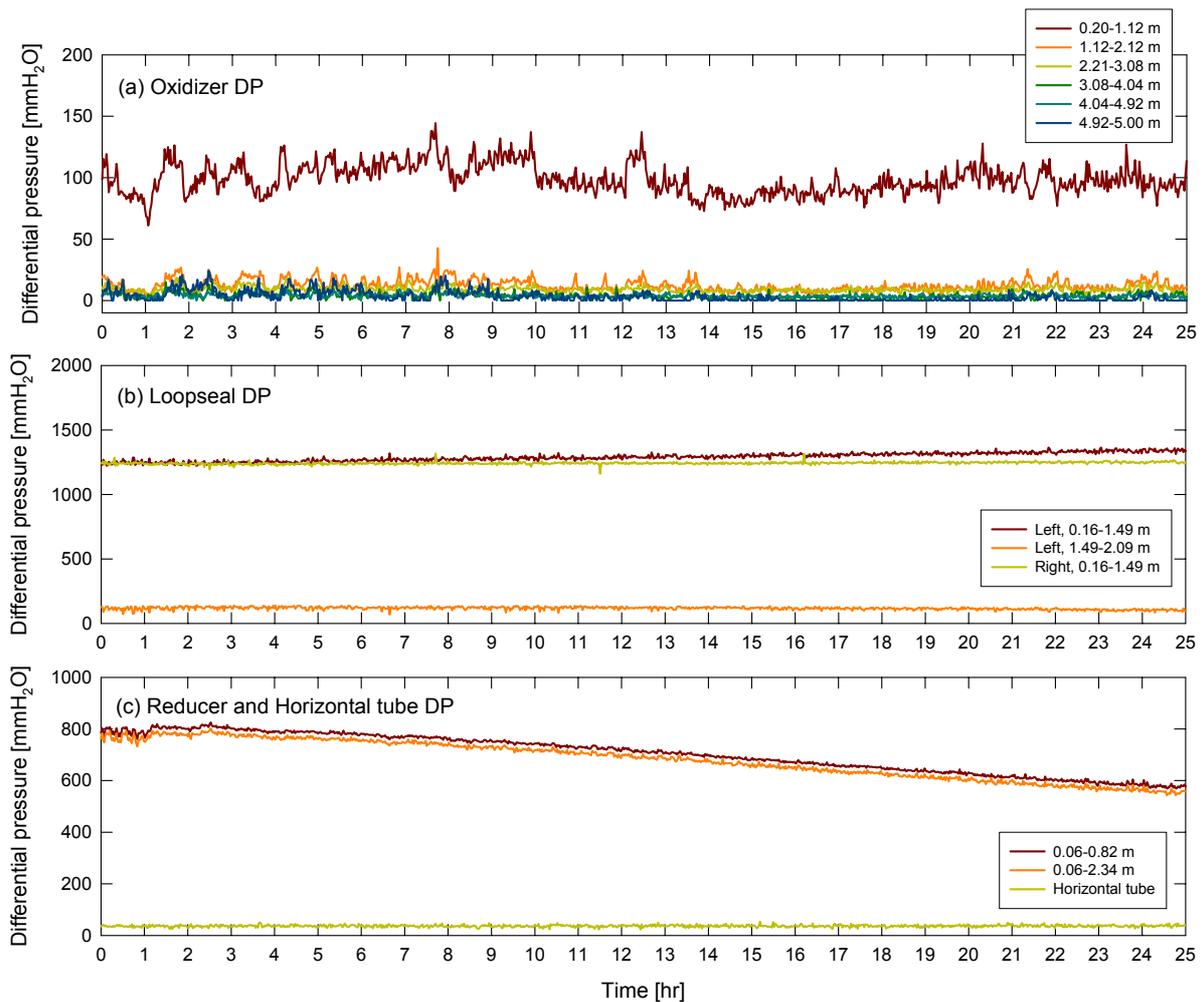


Fig. 2. Differential pressure profile in (a) oxidizer, (b) loopseal, and (c) reducer and horizontal tube.

Fig. 3에는 산화-환원 연속반응 실험도중 산화반응기와 환원반응기에서 배출되는 기체의 농도변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 산화-환원 연속반응을 24시간 이상 지속할 수 있었으며 환원반응기의 평균 배출농도는 CH_4 0.04 %, CO 3.24 %, CO_2 97 %로 CH_4 의 전환율이 99.6 %이며, CO_2 선택도가 97 %이상인 것으로 나타나 NiO/bentonite 입자에 비해 반응성은 다소 낮게 나타났지만 CO_2 의 원천적인 분리가 충분히 가능함을 실증할 수 있었다. Fig. 3(b)에는 산화-환원 연속반응 동안에 산화반응기에서 배출되는 기체의 농도변화와 O_2 소모비(O_2 consumption ratio)의 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 산화-환원 연속반응 동안에 NO_x 의 평균배출농도는 N_2O 0.8 ppm, NO 6.6 ppm, NO_2 5.8 ppm으로 분석기의 오차범위에 속하는 정도로 매우 낮게 나타나 매체순환식 가스연소기에서 NO_x 가 거의 배출되지 않음을 실증할 수 있었다. 또한 산화반응 동안에 CO_2 와 CO 가 검출되지 않았는데, 이 결과를 통해 환원반응기에서 탄소침적 현상이 일어나지 않았음을 직접적으로 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 3(b)에서 O_2 소모비(O_2 consumption ratio)는 이론적으로 반응해야 할 O_2 와 실제로 산화반응에서 소모된 O_2 의 비를 나타내고 있으며 다음의 식(1)과 같이 계산할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 산화-환원 연속반응 시간이 경과됨에 따라 O_2 소모비가 1에 접근하였는데, 이와 같은 결과는 환원반응기에서 CH_4 와의 반응에 의해 환원된 산소공여입자가 산화반응기에서 공기중의 산소에 의해 산화되어 원래의 산소전달능력을 회복하는 것을 의미한다.

$$\text{O}_2 \text{ consumption ratio} = \frac{\text{consumed O}_2}{\text{theoretical O}_2 \text{ demand}} \quad (1)$$

Fig. 3의 결과를 종합적으로 고려하면 50kWth 매체순환식 가스연소기에서 산소공여입자로 $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자를 이용한 산화-환원 연속반응 실험을 통해 NiO/Bentonite 입자(3시간)에 비해 장기간(24시간 이상)의 연속조업이 가능하였으며, 환원반응기에서 CO_2 를 원천적으로 분리할 수 있고 환원반응기에서 부반응(H_2 생성 및 탄소침적)이 없으며 완전한 매체순환식 연소가 가능함을 실증하였다. 또한 산화반응기의 배출기체분석을 통해 매체순환식 가스연소기가 NOx-free 공정임을 실증하였으며 산화반응기에서 산소공여입자의 산소전달능력의 원래의 상태로 회복됨을 알 수 있었다. 결과적으로 본 연구의 산화-환원 연속반응 실험을 통해 매체순환식 가스연소기에서 CO_2 원천분리 및 thermal-NOx 발생억제 여부를 실증하였으며 연속적인 조업이 가능하여 매체순환식 가스연소기의 상용화가 가능함을 입증하였다. 또한 산소공여입자의 내마모성이 증가할수록 장기간의 연속운전이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

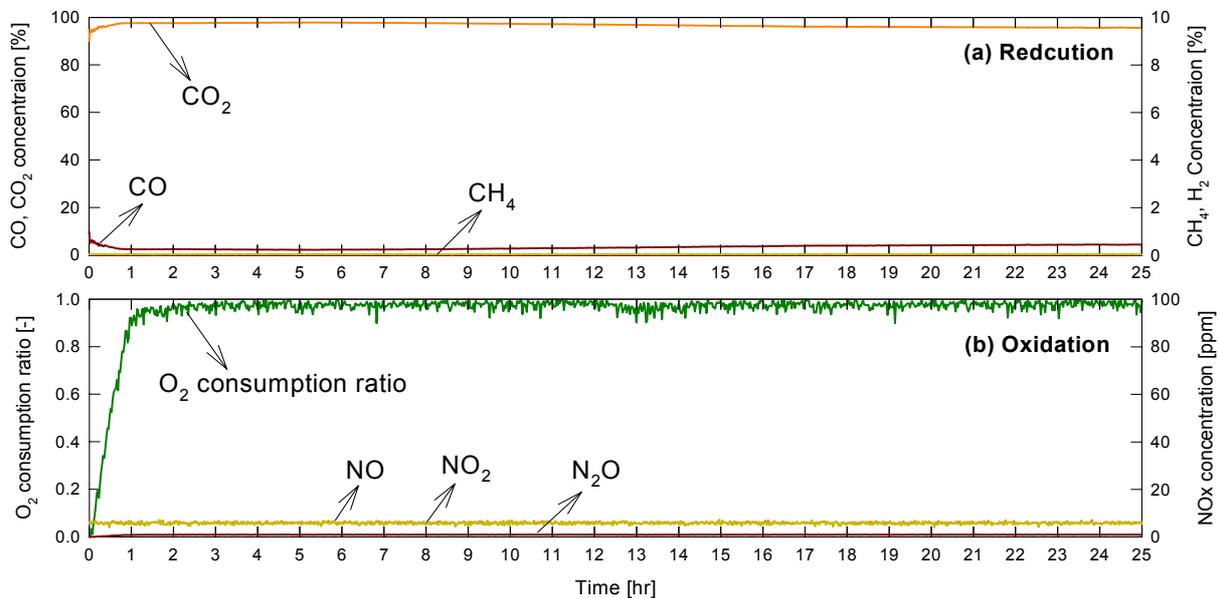


Fig. 3. Concentrations of exhausted gases from (a) reducer and (b) oxidizer.

감사

본 연구는 에너지·자원기술개발 청정선행연구사업과 공공기술연구회 기본사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ryu, H. J., "CO₂-NOx 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.*, KICChE, 8(1), 1101-1104(2002).
4. Ryu, H. J., Jin, G. T., Jo, S. H. and Yi, C. K., Demonstration of Continuous Oxidation and Reduction in a 50kWth Chemical-Looping Combustor, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, KICChE, 10(1), 786-789(2004).