

산소공여입자 특성에 따른 매체순환식 가스연소기의 성능 예측

류 호 정*, 배 달 희, 조 성 호, 진 경 태
한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터
(hjryu@kier.re.kr*)

Performance Estimation of Chemical-Looping Combustion System with Various Kinds of Oxygen Carrier Particles

Ho-Jung Ryu*, Dal-Hee Bae, Sung-Ho Jo, Gyoung-Tae Jin
Advanced Clean Energy Process Research Center, KIER, Daejeon, 305-343, Korea
(hjryu@kier.re.kr*)

서론

기존의 연소-발전 시스템의 경우 연료와 공기가 직접 접촉하여 연소되기 때문에 온실 효과를 유발하는 CO₂와 대기오염물질인 NO_x가 발생하여 이러한 기체물질의 저감 및 분리기술에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 최근에 이러한 문제에 대처할 수 있는 새로운 가스연소 개념으로 매체순환식 연소기(Chemical-Looping Combustor, CLC)에 대한 연구가 진행되고 있다. 매체순환식 유동층 가스연소 기술은 연소과정을 별개의 산화-환원 영역으로 나누어 산화영역에서는 식(1)과 같이 화염(flame)이 없는 조건에서, NO_x의 발생 없이 금속입자가 산화되어 금속산화물 입자를 생성하여 환원영역으로 전달하며, 환원영역에서는 식(2)와 같이 기체연료가 금속산화물 입자를 환원시키면서 금속입자를 산화영역으로 재순환시키면서 CO₂와 H₂O만을 발생시키므로 H₂O의 응축제거에 의해 고농도의 CO₂를 분리회수할 수 있는 새로운 개념의 연소기술이다. 매체순환식 가스연소 기술은 NO_x 발생을 원천적으로 차단함과 동시에 고효율 에너지회수가 가능한 첨단 기술로서 에너지절감과 대기오염 방지 및 CO₂ 저감을 동시에 달성할 수 있는 기술이다[1-2].

Oxidation reaction : 800-1300°C, 발열반응, $M + 0.5 O_2 \rightarrow MO$ (1)

Reduction reaction : 400-800°C, 흡열반응, $CH_4 + 4MO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4M$ (2)

매체순환식 가스연소기에서 금속(금속산화물) 입자는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소 carrier 역할과 함께 산화 반응기에서 얻은 열을 환원반응기로 전달하는 열 전달매체의 역할도 함께 하고 있다.

매체순환식 가스연소 시스템은 여러 방식의 반응기로 구성될 수 있으나 기체-고체간의 접촉효율이 좋고 열 및 물질전달이 우수한 유동층 반응기가 주로 고려되고 있다. 현재 한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터에서는 상승관과 기포유동층 및 loopseal로 구성된 가압순환유동층 형태의 매체순환식 가스연소 시스템에 대한 설계, 제작을 마치고 수력특성 및 반응실험을 수행하고 있다[3, 4]. 본 연구에서는 50kW thermal 급 매체순환식 가스연소기를 기준으로 산소공여입자에 포함된 금속산화물 종류, 무게비, 산소전달능력, 입자특성 등의 변화에 따른 매체순환식 가스연소기의 운전특성 및 성능을 예측하기 위해 물질수지와 에너지수지에 의한 해석을 수행하였으며 이를 바탕으로 최적의 산소공여입자를 선택할 수 있는 기준을 마련하고자 하였다.

매체순환식 가스연소 시스템의 공정구성

Fig. 1에는 매체순환식 가스연소 시스템의 공정구성을 나타내었다. 산화반응기로는

상승관(riser) 형태의 고속유동층이 사용되었으며 환원반응기는, 주입된 메탄이 모두 반응하도록 하기 위해, 층내 고체량과 체류시간 확보가 용이한 기포유동층으로 구성하였다. 두 반응기 사이의 고체순환을 위해 산화반응기(상승관)에서 비산된 고체는 사이클론에서 포집되고 loopseal을 거쳐서 환원반응기(기포유동층)로 재순환되도록 하였으며 환원반응기에서 산화반응기로의 고체 순환은 환원반응기 하부의 배출관과 그 하부의 수평관을 통해 이루어지도록 하였다. Loopseal에서 고체의 유동화를 위해 하부에서 유동화기체로 질소가 공급되며 환원반응기 하부의 수평관에서의 고체이송을 위해 산화반응기에 필요한 공기가 수평관을 통해 주입되도록 하였다. 환원반응기에서 비산유출된 산소공여입자는 1차 사이클론에서 포집되어 환원반응기로 재순환되도록 하였다. 전체 공정구성은 기존 연구에서 측정된 산소공여입자의 수력학 특성값(최소유동화속도, 고속유동층 전이유속), 반응성 실험자료 등을 바탕으로 물질수지와 에너지수지에 의해 결정하였다. 전체 공정구성 및 설계과정은 기존의 보고[5]에 자세히 나타나 있다.

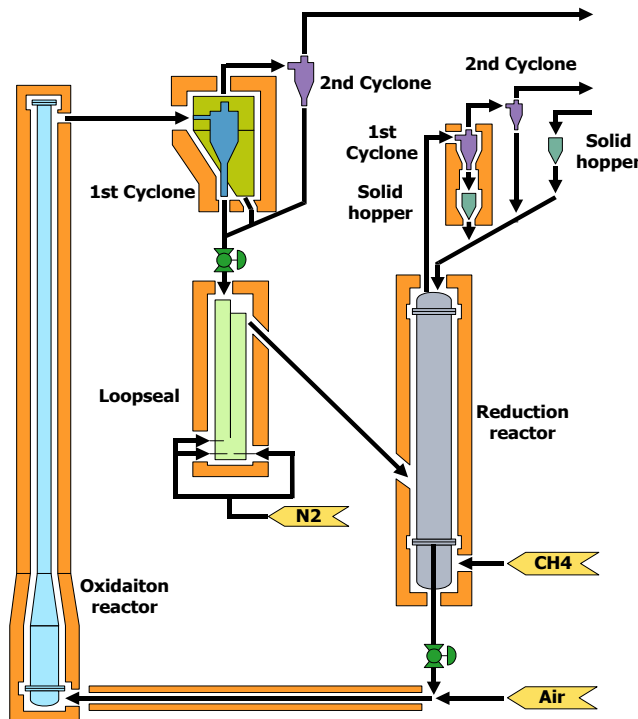


Fig. 1. 50kWth CLC system.

산소공여입자 변화에 따른 성능해석

Table 1은 매체순환식 가스연소기에 적용할 수 있는 산소공여입자들의 산화, 환원 반응식 및 각 반응에서의 반응열, 메탄(CH₄)의 직접 연소에 의해 발생하는 반응열과의 비, 산화-환원 반응의 총괄 반응열을 비교하여 나타내고 있다. 매체순환식 가스연소기에 적용할 수 있는 금속으로는 Fe, Ni, Co, Cu, Mn 등이 고려될 수 있으며[6] 산화상태에 따라 Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Ni, NiO, Co, CoO, Co₃O₄, Cu, CuO, Cu₂O, Mn, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ 등의 형태로 존재할 수 있다[7]. 각각의 산화상태에 따라 산화-환원반응에 의한 반응열과 반응과정에서 전달될 수 있는 산소의 양이 달라지기 때문에 이에 따라 전체 시스템의 성능이 달라지게 된다. Table 1에 나타난 바와 같이 매체순환식 가스연소는 메탄과 산소의 직접적인 연소반응을, 금속산화물을 이용하여 산화-환원 반응으로 나누어 간접적으로 연소시키는 반응이기 때문에

금속산화물의 종류와 관계없이 산화반응과 환원반응의 반응열을 합하면 메탄의 직접연소에 의한 반응열(-445.16 kJ/mol O₂)과 같아지게 된다. 표에서 ΔH ratio는 산소공여입자의 산화반응에 의해 발생하는 열과 메탄의 직접연소에 의해 발생하는 열의 비를 나타낸다. 매체순환식 가스연소기에서 전력을 생산하기 위한 스팀터빈은 산화반응기에 연결되므로 산화반응기에서의 발열량이 높은(ΔH ratio가 큰) 경우가 유리하며, 환원반응기에서의 흡열량이 높은 경우(식 1, 2, 11)에는 환원반응기의 가열을 위한 설비가 추가로 필요하기 때문에 바람직하지 않다. 또한 산화반응기와 환원반응기 모두 발열반응인 경우(식 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14)에는 반응열의 회수를 위한 열교환기가 두 반응기에 모두 설치되어야 하기 때문에 바람직하지 않다. 결과적으로 반응열 측면에서 고려하면 산화반응기에서는 발열반응이 일어나고 발열량이 높아야 하며, 환원반응기에서는 흡열반응이 일어나고 흡열량은 적은 경우(식 3, 4, 5, 6)가 유리하다.

Table 2에는 산소공여입자의 종류변화에 따른 산소전달능력(R_o), 최대전환율, 시스템의 유지를 위해 필요한 산화-환원 반응속도(r_{ox} , r_{red}) 및 두 반응기 사이의 고체순환속도의 변화를 요약하여 나타내고 있다. 산소공여입자의 산소전달능력(R_o)은 단위질량의 산소공여입자가 환원반응에 의해 전달할 수 있는 산소의 질량을 의미하며 산소전달율(X_{max})은 산소공여입자에 포함된 산소 중에서 실제로 환원반응에 의해 전달될 수 있는 산소의 양을 의미한다. R_o 와 X_{max} 가 낮은 경우는 산소공여입자의 질량 중에서 반응에 참여하지 않는 성분이 많다는 것을 의미한다. 표에 나타난 바와 같이 R_o 와 X_{max} 값이 높을수록 시스템의 유지를 위해 필요한 산화-환원 반응속도와 두 반응기 사이의 고체순환속도가 낮게 예측되었다. 시스템의 안정적 운전을 위해 필요한 산화-환원반응속도를 만족하지 못하는 경우에는 반응하지 않은 기체가 배출될 수 있으며 고체순환속도가 높은 경우에는 시스템의 운전이 어렵고 산소공여입자의 마모가 증가하므로 바람직하지 않다[8, 9, 10]. 결과적으로 시스템 안정적 운전을 위해 필요한 반응속도와 고체순환속도 측면에서 고려하면 산소전달능력(R_o)과 산소전달율(X_{max})이 높은 경우(식 1, 4, 5, 6, 8, 11)가 유리하다.

Table 1 Possible oxidation and reduction reactions.

No.	Oxidation	ΔH_{oxi} [kJ/mol]	ΔH ratio [-] $=\Delta H_{oxi}/\Delta H_{com}$	Reduction	ΔH_{red} [kJ/mol]	ΔH_{tot} [kJ/mol]
	$O_2 + 1/2CH_4 \rightarrow 1/2CO_2 + H_2O$	-445.16	1.00	Direct combustion	-	-445.16
1	$O_2 + 4/3Fe \rightarrow 2/3Fe_2O_3$	-547.55	1.23	$CH_4 + 4/3Fe_2O_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8/3Fe$	204.78	-445.16
2	$O_2 + 4FeO \rightarrow 2Fe_2O_3$	-584.92	1.31	$CH_4 + 4Fe_2O_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8FeO$	279.53	-445.16
3	$O_2 + 4Fe_3O_4 \rightarrow 6Fe_2O_3$	-461.08	1.04	$CH_4 + 12Fe_2O_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8Fe_3O_4$	31.84	-445.16
4	$O_2 + 2Ni \rightarrow 2NiO$	-481.16	1.08	$CH_4 + 4NiO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Ni$	72.01	-445.16
5	$O_2 + 2Co \rightarrow 2CoO$	-477.81	1.07	$CH_4 + 4CoO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Co$	65.31	-445.16
6	$O_2 + 3/2Co \rightarrow 1/2Co_3O_4$	-452.50	1.02	$CH_4 + Co_3O_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 3Co$	14.69	-445.16
7	$O_2 + 6CoO \rightarrow 2Co_3O_4$	-376.56	0.85	$CH_4 + 4Co_3O_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 12CoO$	-137.19	-445.16
8	$O_2 + 2Cu \rightarrow 2CuO$	-310.45	0.70	$CH_4 + 4CuO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Cu$	-269.41	-445.16
9	$O_2 + 4Cu \rightarrow 2Cu_2O$	-334.72	0.75	$CH_4 + 4Cu_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8Cu$	-220.87	-445.16
10	$O_2 + 2Cu_2O \rightarrow 4CuO$	-286.19	0.64	$CH_4 + 8CuO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Cu_2O$	-317.94	-445.16
11	$O_2 + Mn \rightarrow MnO_2$	-520.07	1.17	$CH_4 + 2MnO_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2Mn$	149.83	-445.16
12	$O_2 + 2Mn_2O_3 \rightarrow 4MnO_2$	-166.52	0.37	$CH_4 + 8MnO_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Mn_2O_3$	-557.27	-445.16
13	$O_2 + Mn_3O_4 \rightarrow 3MnO_2$	-173.64	0.39	$CH_4 + 6MnO_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2Mn_3O_4$	-543.04	-445.16
14	$O_2 + 4Mn_3O_4 \rightarrow 6Mn_2O_3$	-194.97	0.44	$CH_4 + 12Mn_2O_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8Mn_3O_4$	-500.36	-445.16

Table 2 Effect of oxygen carrier particles on the performance of the chemical-looping combustor

No.	Reduced and oxidized state of oxygen carrier particles	R_o [-]	X_{max} [-]	r_{ox}^* [%/min]	r_{red}^* [%/min]	G_s^* [kg/m ² s]
1	Fe \leftrightarrow Fe ₂ O ₃	0.30	1.00	27.85	6.17	48.73
2	FeO \leftrightarrow Fe ₂ O ₃	0.10	0.33	80.14	17.97	140.25
3	Fe ₃ O ₄ \leftrightarrow Fe ₂ O ₃	0.03	0.11	251.57	56.64	440.25
4	Ni \leftrightarrow NiO	0.21	1.00	39.11	8.71	68.45
5	Co \leftrightarrow CoO	0.21	1.00	39.24	8.74	68.67
6	Co \leftrightarrow Co ₃ O ₄	0.27	1.00	31.51	6.99	55.13
7	CoO \leftrightarrow Co ₃ O ₄	0.06	0.25	126.32	28.38	221.07
8	Cu \leftrightarrow CuO	0.20	1.00	41.66	9.29	72.91
9	Cu \leftrightarrow Cu ₂ O	0.11	1.00	75.03	16.81	131.30
10	Cu ₂ O \leftrightarrow CuO	0.10	0.50	83.43	18.71	146.00
11	Mn \leftrightarrow MnO ₂	0.37	1.00	22.72	5.01	39.76
12	Mn ₂ O ₃ \leftrightarrow MnO ₂	0.09	0.25	91.19	20.46	159.58
13	Mn ₃ O ₄ \leftrightarrow MnO ₂	0.12	0.33	68.37	15.31	119.64
14	Mn ₃ O ₄ \leftrightarrow Mn ₂ O ₃	0.03	0.11	248.56	55.96	434.99

* : metal oxide 60 weight percent basis

Table 1과 2에서 살펴본 바와 같이 반응열 측면에서는 식 3, 4, 5, 6의 반응이 유리하며 산소전달능력(R_o)과 산소전달율(X_{max}) 측면에서는 식 1, 4, 5, 6, 8, 11의 반응이 유리하다. 두 결과를 종합하면 식 4, 5, 6, 즉 $Ni \leftrightarrow NiO$, $Co \leftrightarrow CoO$, $Co \leftrightarrow Co_3O_4$ 반응이 매체순환식 가스연소 시스템에 적합한 반응임을 알 수 있다. 하지만 $Co \leftrightarrow CoO$, $Co \leftrightarrow Co_3O_4$ 반응의 경우 반응과정에서 식 7($CoO \leftrightarrow Co_3O_4$)의 반응이 일어나면 반응열, 산소전달능력 및 산소전달율이 변화할 수 있기 때문에 식 7과 같은 반응을 억제할 수 있어야 한다.

Table 3에는 산소공여입자 중에 포함된 금속산화물의 함량변화가 매체순환식 가스연소기의 성능에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 대표적으로 금속산화물로 NiO를, 지지체로 bentonite를 사용한 경우, NiO의 함량변화에 따른 매체순환식 가스연소기의 성능변화를 예측하여 나타내었다. 산소공여입자에 포함된 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 단위질량의 산소공여입자가 전달할 수 있는 산소의 질량(R_o)이 증가하므로, 반응기 내에 동일한 질량의 산소공여입자가 존재하는 경우에도, 공정을 유지하기 위해 필요한 산화-환원 반응속도가 감소하였으며 고체순환속도가 감소하였다. 따라서 산소공여입자의 제조과정에서 금속산화물의 함량이 높은 입자를 제조하는 것이 유리하다. 하지만 금속산화물의 함량이 아주 높은 경우에 반응속도가 감소하는 현상이 발생할 수 있으므로[11] 반응속도와 금속산화물의 함량을 종합적으로 고려하여 산소공여입자의 최적조성을 결정하여야 한다.

Table 3. Effect of NiO wt. % in the oxygen carrier particle on the performance of the CLC

Items	Symbol	Unit	20 wt%	40 wt%	60 wt%	80 wt%	100 wt%
Oxygen ratio [O weight/(total particle weight)]	R_o	-	0.0428	0.0857	0.1285	0.1714	0.2142
Required conversion rate in the Oxidizer	r_{ox}	%/min	117.54	58.72	39.12	29.31	23.43
Required conversion rate in the Reducer	r_{red}	%/min	26.40	13.13	8.71	6.50	5.17
Solid circulation flux	G_s	kg/m ² s	205.69	102.76	68.45	51.29	41.00

참고문헌

1. Ishida, M. and Jin, H.: J. of Chemi. Eng. Jpn., **27**(3), 296(1994).
2. Ishida, M. and Jin, H.: Energy Convers. Mgmt., **38**, S187(1996).
3. Ryu, H.J., Bae, D.H., Lee, S.Y. and Jin, G.T.: *Theory and Application of Chem. Eng.*, **8**(2), 3789(2002).
4. Ryu, H.J., Jin, G.T., Bae, D.H. and Yi, C.K.: *Theory and Application of Chem. Eng.*, **9**(1), 865(2003).
5. Ryu, H.J. and Jin, G.T.: *Energy Eng.*, submitted(2003).
6. Ryu, H. J.: "CO₂-NO_x free chemical-looping combustion technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org> (2003).
7. Kubaschewski, O. and Alcock, C.B., "Metallurgical Thermochemistry", 5th Ed., Pergamon Press, New York 267(1979).
8. Ryu, H.J., Lim, N.Y., Bae, D.H. and Jin, G.T.: *KJChE*, **20**(1), 157-162(2003).
9. Ryu, H.J., Jin, G.T., Lim, N.Y. and Bae, S.Y.: *Trans. of the Korean Hydrogen Energy Society*, **14**(1), 24-34 (2003).
10. Ryu, H.J., Lim, N.Y., Jin, G.T. and Bae, S.Y.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, *KJChE*, **8**(2), 4609-4612(2002).
11. Ryu, H.J., Bae, D.H., Han, K.H., Lee, S.Y. and Jin, G.T.: *KJChE*, **18**(6), 831-837(2001).