

50kWth 매체순환식 가스연소기 개념설계

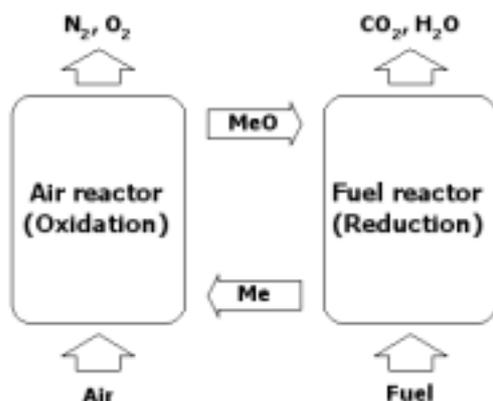
류 호 정, 배 달 희, 이 승 용, 진 경 태
한국에너지기술연구원, 유동층기술연구센터

Conceptual Design of 50kWth Chemical-Looping Combustor

Ho-Jung Ryu, Dal-Hee Bae, Seung-Yong Lee and Gyoung-Tae Jin
Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research

서론

이산화탄소, 메탄가스 등 온실기체(greenhouse gases)의 대기중 농도가 상승하여 야기되는 지구온난화문제는 지구에 여러 가지 악영향을 초래하는 심각한 문제로 예상되고 있다. 이에 대한 대책으로 이미 92년 6월 유엔환경개발회의에서 세계기후변화협약이 채택되었고 94년 3월 21일 이 협약이 공식 발효되어 지구온난화에 영향을 미치는 온실기체들의 발생량을 규제하기에 이르렀다. 온실기체에는 CO₂, CH₄, CFC, NO_x, SO_x 등이 있지만 특히 이산화탄소는 전체 온실효과에 대한 기여도가 50% 이상인 것으로 알려져 있으며 주로 화석연료에 의한 전력생산 과정에서 생성된다[1]. 지금까지 여러 연구자들에 의해 화력발전소에서 배출되는 CO₂를 회수하기 위한 다양한 공정들이 제시되었으나 대부분의 공정들이 매우 고비용 공정이며 에너지 손실도 많은 실정이다[2]. Herzog[2]는 화력발전소 배출기체에서 CO₂를 제거하기 위한 공정들의 에너지 손실(energy penalty)을 비교하였다. 표에 나타난 바와 같이 시스템에 따라 다르지만 13~37%의 에너지 손실이 일어나며 CO₂ 회수비용도 공정에 따라 \$18~72/m³CO₂ 정도로 매우 높은 실정이다. 이러한 문제에 대처할 수 있는 새로운 가스연소 개념으로 매체순환식 가스연소기술(Chemical-Looping Combustor, CLC)에 대한 연구가 진행되고 있다. Fig. 1은 매체순환식 가스연소기의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환식 가스연소기는 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지며 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하게 된다. 공기반응기(산화반응기)에서는 식(1)과 같이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 순환되며, 연료연소기(환원반응기)에서는 식(2)와 같이 금속산화물(MO)입자가 기체연료(CH₄, H₂, CO or C_nH_{2n+2})와 반응하여 다시 금속 입자를 형성하고, CO₂와 H₂O만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다.



Oxidation reaction : exothermic (800-1300 °C)



Reduction reaction : endothermic (400-800 °C)



M : Metal, MO : Metal Oxide

매체순환식 가스연소기는 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고, CO₂ 발생량이 적으며(0.33kg-CO₂/kWh), 환원반응기에서 CO₂와 H₂O가 배출되므로 H₂O를 응축하여 제거하면 CO₂를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인 CO₂의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다[3]. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO_x의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다[4]. 결과적으로 매체순환식 유동층 가스연소 기술은 NO_x 발생을 원천적으로 차단하고 CO₂를 고농도로 분리함과 동시에 고효율 에너지회수가 가능한 첨단 기술로서 에너지절감과 대기오염 방지 및 CO₂ 저감을 동시에 달성할 수 있는 기술이다. 매체순환식 가스연소를 위한 반응기 형태로는 기체-고체간의 접촉이 좋고, 열 및 물질전달이 우수하며 공정유지가 쉬운 유동층이 주로 고려되고 있다.

매체순환식 가스연소기를 실제공정에 적용하기 위해서는 대형시스템에서의 조업변수들이 적정범위에 속하는지에 대한 확인이 필수적이다. 즉, 산화반응기와 환원반응기에서의 조업온도, 압력, 유량, 고체순환량, 고체층 높이, 유속 등의 변수가 현재 조업되고 있는 상용 유동층 반응기들의 조업조건과 비교하여 타당한 값을 나타내는지에 대한 확인이 반드시 이루어져야 한다. 또한 공정유지를 위해 필요한 산소공여입자의 반응속도와 실제 반응실험에서 측정된 반응속도를 비교하여 지금까지 개발된 산소공여입자의 적용가능성을 검토해야 한다. 본 연구에서는 산화반응기로 고속유동층(transport bed), 환원반응기로 기포유동층(bubbling bed)를 고려하여 두 개의 유동층이 loopseal 과 수평관으로 연결된 2탑 유동층 공정에 대한 개념설계를 통해 전체 공정 및 산소공여입자의 적용가능성을 검토하였다.

설계

Fig. 1에 나타난 매체순환식 가스연소시스템은 여러 가지 방식의 반응기 조합으로 설계될 수 있다. 산화반응기와 환원반응기를 유동층으로 고려할 경우에도 공기 및 기체연료의 유량(유속)에 따라 기포유동층, 난류유동층, 고속유동층 등이 이용될 수 있으며 두 반응기 사이의 고체순환을 위해서는 loopseal, L-valve, J-valve, V-valve, seal pot 등이 이용될 수 있다. 본 연구에서는 실험실 규모에서 운전자료를 수집하고 공정경험을 얻을 수 있도록 하기 위해 50kWth 용량의 매체순환식 가스연소기를 고려하였으며 장치의 부피를 줄이고 가압에 의한 반응성 개선을 위해 3기압의 조건을 고려하였다. 설계를 위해 1) 기체연료로는 천연가스의 주성분인 메탄을 고려하였으며, 2) 산소공여입자로는 NiO 무게분율이 0.6인 NiO/bentonite 입자를 고려하였다. 입자크기는 128 μ m로 고려하였다. 3) 산화반응기에서는 발열반응이, 환원반응기에서는 흡열반응이 일어나므로 산화반응기의 온도는 환원반응기의 온도에 비해 높게 고려하였다. 4) 산화반응기의 온도는 NiO/bentonite 입자에 대한 기존 연구에서 최적의 반응성을 나타냈던 900 $^{\circ}$ C로 고려하였으며 환원반응기의 온도는 흡열반응에 의한 온도감소를 고려하여 880 $^{\circ}$ C로 고려하였다. 물질수지에 의해 산소공여입자의 산화-환원을 위해 필요한 공기와 기체연료의 유량을 계산한 결과 산화반응기에 주입되는 공기유량이 환원반응기에 주입되는 메탄 유량의 11배 이상이었으며 두 반응기 사이의 고체순환을 위해서는 두 반응기 중 하나가 상승관(riser)의 형태가 되어야 한다. 결과적으로 유량이 많은 산화반응기를 상승관의 형태로 고려하였으며 환원반응기는 주입된 메탄이 모두 반응하도록 하기 위해 층내고체량 확보가 가능한 기포유동층으로 결정하였다. 두 반응기 사이의 고체순환을 위해 산화반응기(상승관)에서 비산된 고체는 사이클론과 loopseal을 거쳐 환원반응기(기포유동층)로 재순환 되도록 하였으며 산화반응기로의 고체 순환은 환원반응기 하부에 stand pipe와 수평관을 이용하는 것으로 고려하였다. 설계에서 결정된 전체공정 배열은 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

산화반응기와 환원반응기의 반응기 형태와 산소공여입자의 수력학 특성에 대한 기존의 연구결과를 바탕으로 각 반응기의 유속을 transport bed와 기포유동층 조건에 적합한 유속

(산화반응기 : 5m/s, 환원반응기 : 0.12m/s)으로 결정하였으며 이를 바탕으로 물질수지에 의해 개념설계를 진행하였다. Fig. 3은 공정의 개념설계 방법을 순서대로 나타내고 있으며 Table 1과 2는 각각 설계에 사용된 값들과 설계에 의해 계산된 값들을 요약하여 나타내고 있다.

설계에 의해 계산된 반응기 직경은 산화반응기의 경우 0.076m, 환원반응기의 경우 0.146m로 실험실 규모의 실증플랜트 크기에 적합하였다. 메탄의 반응과 산소공여입자의 산화를 위해 산화반응기와 환원반응기에서 필요로 하는 반응속도는 각각 39.1%/min, 8.7%/min으로 나타났으며 NiO/bentonite 입자의 산화-환원 반응실험[5, 6]에서 측정된 반응속도(100%/min 이상)는 이 값들에 비해 비교적 큰 값을 나타내었다. 또한 본 공정과 같은 가압시스템의 경우 압력증가에 따른 반응속도 증가도 기대할 수 있다. 결과적으로 본 연구에서 고려한 NiO/bentonite 입자는 50kWth 매체순환식 가스연소기에 적용 가능한 것으로 나타났다. 개념설계에 의해 계산된 고체순환속도는 68 kg/m²s였으며 이 값은 상용 순환유동층 보일러의 고체순환속도 값과 유사하였으며, 결과적으로 공정을 유지하기에 무리가 없는 것으로 사료되었다. 개념설계에 의해 예측된 값들을 종합적으로 고려하면 지금까지 개발된 산소공여입자의 반응속도가 만족할 만한 수준에 도달하였기 때문에 층내 고체충전량 및 고체순환량 값이 유동층 조업조건에 적합한 값을 나타내었으며 반응기 크기 및 반응기에서의 압력값도 적절한 값을 나타내었다. 또한 기체전환율도 적당한 범위의 값을 나타내었으며 산소공여입자의 산소공여능력이 충분하여 고체순환속도 값이 상용 순환유동층연소로의 값과 유사하였다. 결과적으로 설계에 의한 예측에 의하면 매체순환식 가스연소기의 조업조건은 상용 순환유동층의 조업조건과 유사하였으며 실제공정에 적용하기에 무리가 없는 것으로 사료되었다.

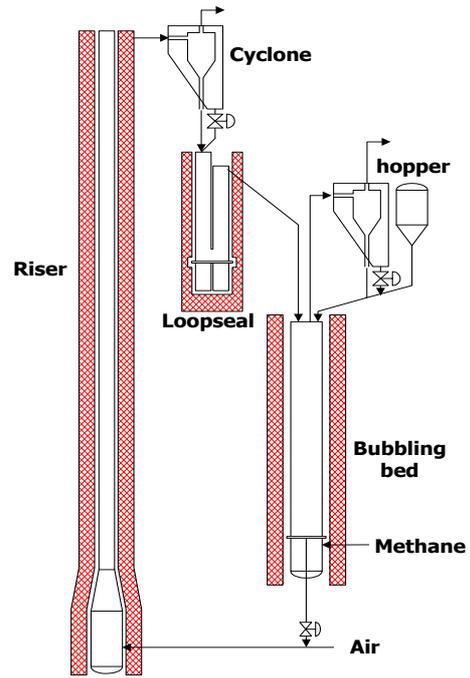


Fig. 2 Layout of chemical-looping combustion process.

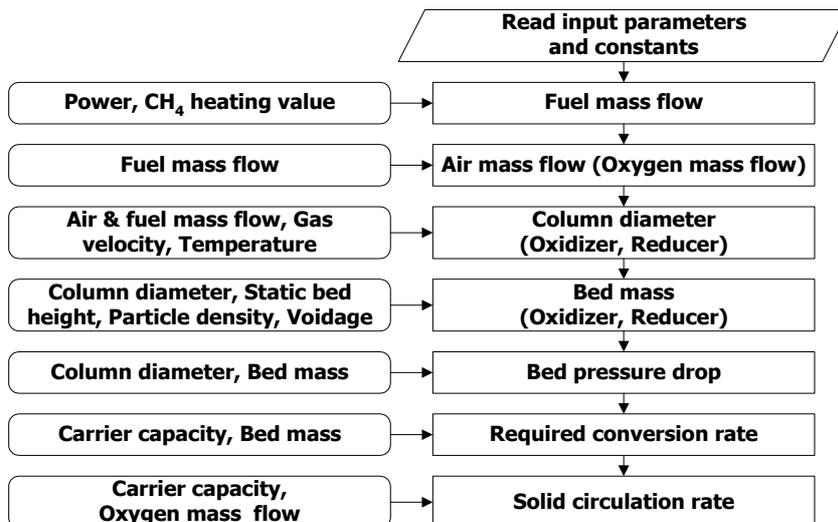


Fig. 3 Summary of design procedure.

Table 1 Summary of design values

Item	Unit	Value
Power	MW	0.05
CH ₄ lower heating value	MJ/kg	50
Molar mass of oxygen	kg/kmol	32
Molar mass of fuel	kg/kmol	16
Stoichiometric ratio for reaction between fuel and oxygen	-	2
Volume fraction of O ₂ in the air from oxidizer	-	0.04
Volume fraction of O ₂ in the input air	-	0.21
Mass fraction of oxygen in air	-	0.233
Gas velocity in the oxidizer	m/s	5
Specific volume of air at ambient condition	m ³ /kg	0.778
Reference temperature	°C	0
Oxidizer temperature	°C	900
Gas velocity in the Reducer	m/s	0.12
Specific volume of air at ambient condition	m ³ /kg	1.4
Operating pressure	atm	3
Reducer temperature	°C	880
Gas yield in Reducer	-	0.98
Bed height in the Oxidizer	m	0.5
Bed height in the Reducer	m	0.6
Particle density	kg/m ³	4200
Voidage in the bed	-	0.5
Gravity acceleration	m ² /s	9.81
Oxygen carrier particle	NiO/bentonite	
Weight fraction of metal oxide in particle	-	0.6
Molecular weight of metal oxide	g/gmol	74.69
		28
Molecular weight of metal	g/gmol	58.69
		34
Oxygen ratio [O weight/(total particle weight)]	-	0.128
		5216
Conversion in Oxidizer	-	0.98
Conversion difference	-	0.1
Conversion in Reducer	-	0.88
Isentropic coefficient	-	1.4
Fan efficiency	-	0.9

Table 2 Values derived from the design calculations

Item	Unit	Value
Fuel flow	kg/s	0.0010
	l/min	84*
Oxygen needed for oxidation of the fuel	kg/s	0.0040
	l/min	168
Air ratio	-	1.1859
Gas yield in Oxidizer	-	0.8433
Air mass flow	kg/s	0.0204
	l/min	944*
Recirculation ratio to reducer (Total flow / fuel flow)	-	1.0204
Cross-sectional area of Oxidizer	m ²	0.0045
Column diameter of Oxidizer	m	0.0760
Cross-sectional area of Reducer	m ²	0.0168
Column diameter of Reducer	m	0.1461
Bed mass of Oxidizer	kg	4.7618
Bed mass of Reducer	kg	21.1084
Bed pressure drop in the Oxidizer	mmH ₂ O	284.3489
Bed pressure drop in the Reducer	mmH ₂ O	1260.4639
Oxygen ratio [O weight/(total particle weight)]	-	0.1285
Capacity of carrier in Oxidizer	-	0.1289
Capacity of carrier in Reducer	-	0.1309
Required conversion rate in the Oxidizer	%/min	39.1148
Required conversion rate in the Reducer	%/min	8.6875
Mass flow of entrained solids from the oxidizer	kg/s	0.3104
Solid circulation flux	kg/m ² s	68.4510
Mass flow of solids from the Reducer to Oxidizer	kg/s	0.3064
Mean residence time of solid in the Reducer	s	68.8844
Circulation times of solid in the Reducer	#/hr	52.2615
Fan power for Oxidizer	kW	0.0489
Fan power for Reducer	kW	0.0135
Fractional fan power for Oxidizer	%	0.0978
Fractional fan power for Reducer	%	0.0271

* at ambient condition

참고문헌

1. Yoon, J. H. and Eum, H. M.: 제2회 온실가스저감기술 종합심포지움, 49(2000).
2. Herzog, H. J. and Drake, E. M.: IEA/93/0E6, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK (1993).
3. Ishida, M. and Jin, H.: *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S187(1996).
4. Hatanaka, T, Matsuda, S. and Hatano, H.: *Proceedings of the Thirty Second IECEC*, 944(1997).
5. Ryu, H. J., Bae, D. H., Han, K. H., Lee, S. Y., Jin, G. T. and Choi, J. H.: *KJChE*, **18**(6), 831(2001).
6. Ryu, H. J., Bae, D. H. and Jin, G. T.: *KJChE*, submitted(2002).