

## 열량기준 50 kW급 매체순환식 가스연소기의 개념설계 및 변수해석

류호정<sup>†</sup> · 진경태

한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터

E-mail : hjryu@kier.re.kr

## Conceptual Design of 50 kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables

Ho-Jung Ryu<sup>†</sup> and Gyoung-Tae Jin

Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

### 요 약

매체순환식 가스연소기의 개발을 위해 산화반응기와 환원반응기가 연계된 2탑 가압순환유동층 조건의 50 kW급 매체순환식 가스연소기에 대해 물질수지와 에너지수지를 통한 개념설계를 수행하였다. 매체순환식 가스연소기의 물질수지를 통해 산화반응기는 상승관 형태의 고속유동층 조건으로, 환원반응기는 기포유동층 조건으로 반응기 형태를 결정하였다. 물질수지와 에너지수지에 의해 계산된 층내 고체량, 고체순환량 및 반응기 크기는 장치제작 및 실제조업에 적당한 범위의 값을 나타내었으며 산소공여입자의 반응속도는 만족할 만한 수준에 도달하는 것으로 확인되었다. 본 연구의 개념설계 결과에 의하면 매체순환식 가스연소기의 조업조건은 상용 순환유동층의 조업조건과 유사하였으며 실제공정에 적용하기에 무리가 없는 것으로 사료되었다. 본 연구에서 개발된 설계 tool을 이용하여 시스템의 용량, 조업압력, 산소공여입자 중의 금속산화물의 함량, 수증기 주입량, 기체유속 및 고체층 높이 등의 변화에 따른 설계 값의 변화를 해석하였으며 이를 통해 조업조건 변화에 따른 시스템의 성능변화를 예측할 수 있었다.

**Abstract** — To develop a chemical-looping combustion technology, conceptual design of 50 kW thermal chemical-looping combustor, which is composed of two interconnected pressurized circulating fluidized beds, was performed by means of mass and energy balance calculations. A riser type fast fluidized bed was selected as an oxidizer and a bubbling fluidized bed was selected as a reducer by mass balance for the chemical-looping combustor. Calculated values of bed mass, solid circulation flux, and reactor dimension by mass and energy balance calculations were suitable for construction and operation of chemical-looping combustor. It is concluded from the comparison of the design results and operating values of commercial circulating fluidized bed that the process outline is realistic. Moreover, the previous results support that oxygen carrier particle, NiO/bentonite, fulfills the conversion rates needed for the proposed design. The effects of system capacity, metal oxide content in a oxygen carrier particle, amount of steam input, gas velocity, and solid depth on design values were investigated and the changes in the system performance can be estimated by proposed design tool.

### 1. 서 론

매체순환식 가스연소(Chemical-Looping Combustion, CLC)기술은 연소배가스에 포함된 CO<sub>2</sub>를 공정 내에서 쉽게 분리할 수 있으며 thermal NO<sub>x</sub>가 발생하지 않고, 기존 발전방식에 비해 열효율이 높다는 장점을 가지고 있어 일본, 스웨덴, 미국, 노르웨이, 이탈리아 및 국내에서

활발한 연구가 진행되고 있다<sup>[1]</sup>.

Fig. 1은 매체순환식 가스연소기의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환식 가스연소기는 두 개의 반응기로 구성되며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지면서 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하게 된다. 공기반응기(산화반응기)에서는 식(1)과 같

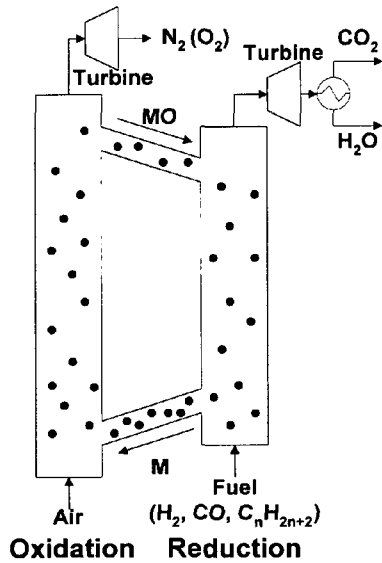
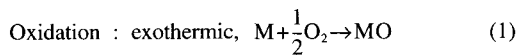


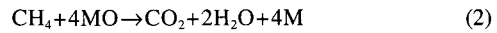
Fig. 1. Chemical-looping combustion system.

이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 이동된다. 연료연소기(환원반응기)에서는 식(2)와 같이 금속산화물(MO)입자가 기체연료( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ )와 반응하여 다시 금속 입자(M)로 환원되면서  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다.

매체순환식 가스연소기는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서  $\text{CO}_2$ 를 분리, 회수하여 공업적으로 이용할 수 있을 정도의 고농도로 농축할 경우 효율이 9~27% 정도 감소하고 발전단가가 1.3~2.3배 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>[2][3]</sup>. 그러나 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고,  $\text{CO}_2$  발생량이 적으며, 일반적인 보일러 배가스 중에는  $\text{CO}_2$  이외에도  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  등이 포함되는 반면 매체순환식 가스연소기의 환원반응기에서는  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 만이 배출되므로  $\text{H}_2\text{O}$ 를 응축하여 제거하면  $\text{CO}_2$ 를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인  $\text{CO}_2$ 의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다<sup>[4]</sup>. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal  $\text{NO}_x$ 의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다<sup>[5]</sup>.



Reduction : endothermic,



지금까지 여러 연구자들에 의해 매체순환식 가스연소기의 산소공여입자 개발, 반응모델 개발, 공정해석 및 경제성 평가, 공정개발 등의 분야에서 연구가 진행되어 왔으며 Ryu<sup>[1]</sup>의 보고에 요약되어 있다.

산소공여입자의 반응모델에 대해서는 연구결과가 제한적인 실정이며 반응모델에 사용된 실험자료가 열중량 분석기 및 마이크로 반응기(micro reactor)에서 실험한 결과에 국한되어 있어 실제공정과는 다른 반응특성을 나타낼 수 있기 때문에 실제 시스템에 적용할 수 있는지의 여부는 불투명하다. Ishida 등<sup>[6]</sup>은 unreacted-core shrinking model을 이용하여 산화, 환원반응을 해석하였으며, Hatanaka 등<sup>[5]</sup>은 마이크로 반응기를 이용하여 산소공여입자의 환원반응을 1차반응으로 고려하여 반응속도상수를 결정하였다. 국내에서는 Ryu 등<sup>[7]</sup>이 unreacted-core model에 의해 산소공여입자의 산화-환원 반응모델을 제시한 바 있다. 매체순환식 가스연소기에 대한 반응기 모델에 대해서는 Ulbert 등<sup>[8]</sup>의 연구가 보고된 바 있다. 그들은 순환유동층 조건의 산화-환원 반응기에 대해 반응속도가 unreacted-core shrinking model을 따르는 것으로 가정하고 산소공여입자로 NiO를 사용한 경우에 대해 반응기 모델을 제시하였다. 하지만 그들의 모델은 산화, 환원 반응에 대한 개별적 반응기 모델로서 산화-환원 반응이 동시에 일어나고 입자가 순환되는 경우에 대해서는 적용할 수 없는 한계가 있다. 결과적으로 산소공여입자에 대한 반응모델을 개발하기 위해서는 실제공정과 유사한 조건에서 실험한 반응성 자료가 필요하며, 반응기 모델 개발을 위해서는 실제공정의 반응기 구성 및 조업조건, 산소공여입자 특성 등에 대한 기초자료가 필요하다. 이를 위해서는 실제공정과 유사하게 2개의 반응기가 연결된 반응공정을 설계, 제작하고 운전하여 실험자료를 축적하는 것이 필요하다.

매체순환식 가스연소기에 대한 연구분야들 중에서 공정개발 분야는 다른 분야에 비해 기술개발이 뒤쳐져 있는 실정으로, 지금까지 고정층, 가압유동층에서 산소공여입자의 반응실험이 진행되었으나 실제 공정과 같이 산화반응기와 환원반응기가 연결되어 산소공여입자가 순환되는 조건의 반응실험은 이루어지지 않고 있다. 결과적으로 매체순환식 가스연소기의 공정개발 분야에서 선진국과의 기술격차를 극복하고 운전경험을 습득하기 위해서는 실제공정과 유사하게 2개의 반응기가 연결된 반응공정을 설계, 제작하고 운전하는 것이 최선의 방법이다.

매체순환식 가스연소 시스템은 여러 방식의 반응기로 구성될 수 있으나 기체-고체간의 접촉효율이 좋고 열 및

물질전달이 우수한 유동층 반응기가 주로 고려되고 있다<sup>10)</sup>. 산화반응기와 환원반응기를 유동층 형태로 고려하더라도 공기 및 기체연료의 유량(유속에 따라 기포유동층, 난류유동층, 고속유동층 등 여러 가지 유동화 영역이 이용될 수 있다. 이와 같은 유동화 조건의 선정과 전체 공정의 설계를 위해서는 산소공여입자의 수력학특성에 대한 연구, 물질수지와 에너지수지에 의한 개념설계와 함께 각 변수들의 영향을 해석하는 과정이 필수적이다.

본 연구에서는 실험실 규모에서 실제 시스템과 유사한 조건을 모사할 수 있고, 운전자료를 수집할 수 있으며 공정경험을 얻을 수 있도록 하기 위해 50 kW thermal 용량의 매체순환식 가스연소기를 고려하였으며 장치의 부피를 줄이고 가압에 의한 반응성 개선을 위해 3기압의 조건에 대한 매체순환식 가스연소기를 설계하는 과정을 설명하고, 각 변수의 영향을 해석하여 운전조건 결정 및 실제 조업에 도움을 주고자 하였다.

### 2. 공정구성

Fig. 2에는 매체순환식 가스연소 시스템의 기본 개념을 바탕으로 결정된 공정구성을 나타내었다. 설계를 위해 1) 기체연료로는 천연가스의 주성분인 메탄을 고려하였으며, 2) 산소공여입자로는 기존 연구<sup>10)</sup>에서 최적의 반응성을 나타낸 NiO 무게분율이 0.6인 NiO/bentonite

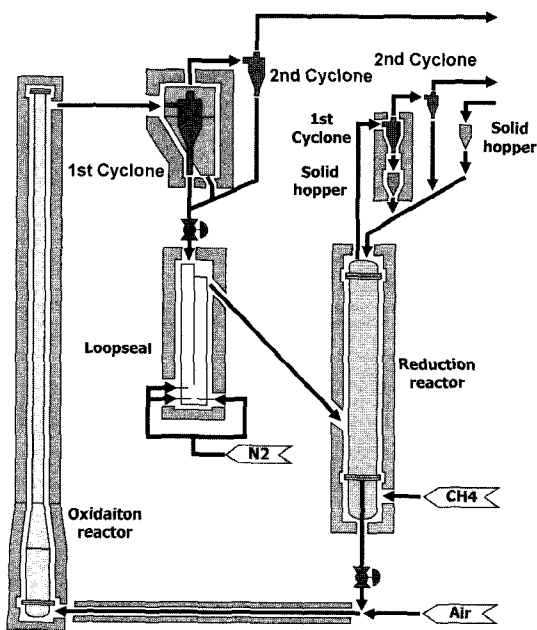


Fig. 2. The constitution of 50 kWth chemical-looping combustion process.

입자를 고려하였다. 3) 산소공여입자의 입자크기는 순환 유동층 조건과 사이클론의 효율을 고려하여 평균입경 128  $\mu\text{m}$ (106~150  $\mu\text{m}$ )로 결정하였다. 4) 산화반응기의 온도는 NiO/bentonite 입자에 대한 기존 연구<sup>11)</sup>에서 반응속도가 가장 높게 나타났던 900°C로 고려하였으며 환원반응기의 온도는 고체순환 과정에서의 열 손실과 흡열반응에 의한 온도감소를 고려하여 880°C로 적용하였다.

물질수지에 의해 산소공여입자의 산화-환원을 위해 필요한 공기와 기체연료의 유량을 계산하면 공기 유량이 메탄 유량의 약 11배이므로 두 반응기를 모두 기포유동층으로 선정할 경우에는 두 반응기의 직경 차이가 3.3 배 이상이 되어야 하며 이와 같은 크기의 반응기(산화 반응기 직경 0.5 m)를 실험실 규모에서 조업하기에는 전기히터의 크기나, 용량 등에 무리가 따른다. 또한 두 개의 기포유동층으로 구성되는 경우에는 고체순환을 위해 상승관 형태의 고속유동층이 추가적으로 필요하다. 결과적으로 물질수지에서 계산된 공기와 메탄유량 및 고체순환을 고려하면 유량이 많은 산화반응기는 유속이 높은 조건에서 장치 직경을 작게 할 수 있는 상승관의 형태로, 유량이 작은 환원반응기는 주입된 메탄이 모두 반응하도록 하기 위해 층내 고체량과 체류시간 확보가 용이한 기포유동층으로 결정하였다.

두 반응기 사이의 고체순환을 위해 산화반응기(상승관)에서 비산된 고체는 사이클론에서 포집되고 loopseal을 거쳐서 환원반응기(기포유동층)로 재순환되며 환원반응기에서 산화반응기로의 고체 순환은 환원반응기 하부의 배출관과 그 하부의 수평관을 이용하는 것으로 결정하였다. Loopseal에서 고체의 유동화를 위해 하부에서 유동화기체로 질소가 공급되며 환원반응기 하부의 수평관에서의 고체이송을 위해 산화반응기에 필요한 공기가 수평관을 통해 주입되는 것으로 고려하였다. 환원반응기에서 비산유출된 산소공여입자는 1차 사이클론에서 포집되어 환원반응기로 재순환된다. 전체 공정구성과 기존 연구에서 측정된 산소공여입자의 수력학 특성값(최소유동화속도, 고속유동층 전이유속)<sup>12)</sup>, 반응성 실험자료<sup>10)11)</sup> 등을 바탕으로 물질수지와 에너지수지에 의해 개념설계를 진행하였다.

### 3. 물질수지

환원반응기에 도입되는 연료가 완전히 연소하는 것으로 고려하면 필요한 동력(power)을 생산하기 위한 연료량은 연료의 발열량을 기준으로 다음의 식(3)과 같이 계산할 수 있다. 여기에서  $m_{\text{fuel}}$ ,  $P_{\text{fuel}}$ ,  $H_{\text{fuel}}$ 은 각각 기체연료의 질량유량(kg/s), 동력(MW), 연료의 저위발열량(lower heating value, MJ/kg)을 의미한다. 본 연구에서 고려하

는 시스템은 열량기준 50 kW이므로 식(3)에서는 연료의 발열량이 모두 동력으로 전환되는 것으로 고려하였다.

$$m_{\text{fuel}} = \frac{P_{\text{fuel}}}{H_f} \quad (3)$$

환원된 산소공여입자를 다시 산화시키기 위해 산화반응기에서 필요한 이론산소량은 연료를 직접 연소시키기 위해 필요한 산소량과 같으며<sup>[9]</sup> 다음의 식(4)와 같이 결정할 수 있다. 여기에서  $m_{\text{O}_2}$ 는 산소( $\text{O}_2$ )의 질량유량(kg/s),  $S_f$ 은 연료 1 mol 연소에 필요한 산소의 양론비(양론계수)를 의미하며,  $M_{\text{O}_2}$ 와  $M_{\text{fuel}}$ 은 각각 산소와 연료의 분자량을 의미한다.

$$m_{\text{O}_2} = M_{\text{O}_2} \frac{m_{\text{fuel}}}{M_{\text{fuel}}} S_f \quad (4)$$

산화반응기에 공급되는 공기에 포함된 산소의 일부는 산화반응에 사용되고, 반응에 사용되지 않은 산소와 질소는 배출되므로 산화반응기에 공급되어야 할 공기의 질량유량은 다음의 식(5)와 같이 계산할 수 있다. 여기에서 0.233은 공기 중 산소의 질량분율,  $\gamma_{\text{O}_2}$ 는 산소의 전환율로 (반응에 사용된 산소질량)/(반응기에 공급된 산소질량)을 의미한다.

$$m_{\text{air}} = \frac{m_{\text{O}_2}}{0.233\gamma_{\text{O}_2}} \quad (5)$$

산화반응기에서 배출되는 기체 중 산소( $\text{O}_2$ )의 부피분율을  $x_{\text{O}_2, \text{ex}}$ 로 정의하면  $\gamma_{\text{O}_2}$ 는 산화반응기에 대한 공기의 물질수지로부터 다음의 식(6)과 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 0.21은 공기 중 산소의 부피분율을 의미하며  $x_{\text{O}_2, \text{ex}}$ 는 0부터 0.21 사이의 값을 가지게 된다.  $x_{\text{O}_2, \text{ex}}$ 가 0인 경우(산화반응기에서 배출되는 산소가 없는 경우)에는 반응기에 공급된 산소가 모두 사용된 경우이며  $\gamma_{\text{O}_2}$ 는 1이 된다. 한편  $x_{\text{O}_2, \text{ex}}$ 가 0.21인 경우에는 반응기에 공급된 산소가 사용되지 않은 경우이며  $\gamma_{\text{O}_2}$ 는 0이 된다.

$$\gamma_{\text{O}_2} = \frac{0.21 - x_{\text{O}_2, \text{ex}}}{0.21(1 - x_{\text{O}_2, \text{ex}})} \quad (6)$$

산화반응기(oxidizer)의 단면적은 앞에서 결정한 공기의 질량유량( $m_{\text{air}}$ ), 반응기의 조업조건(유동화 영역)에 의해 결정된 유속( $U_{\text{ox}}$ ) 및 반응온도( $T_{\text{ox}}$ )에 의해 다음의 식(7)과 같이 계산할 수 있다. 여기서  $v_{\text{a, air}}$ 는 공기의 비용(specific volume,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ),  $U_{\text{ox}}$ 는 산화반응기에서의 기체 유속(m/s),  $A_{\text{ox}}$ 는 산화반응기의 단면적( $\text{m}^2$ ),  $T_{\text{ox}}$ 는 산화반응기의 온도(K),  $T_{\text{a}}$ 는 기준조건의 온도(K)를 의미한다. 산화반응기의 경우와 유사하게, 환원반응기의 단면적은 다음의 식(8)과 같이 계산할 수 있다. 여기에서  $\gamma_{\text{red}}$ 는 환

원반응기에서 기체의 전환율을 의미한다.

$$A_{\text{ox}} = \frac{m_{\text{air}} v_{\text{a, air}} T_{\text{ox}}}{U_{\text{ox}} T_{\text{a}}} \quad (7)$$

$$A_{\text{red}} = \frac{m_{\text{fuel}} v_{\text{a, fuel}} T_{\text{red}}}{U_{\text{red}} \gamma_{\text{red}} T_{\text{a}}} \quad (8)$$

환원반응기에서 연료가 메탄( $\text{CH}_4$ )인 경우 1몰의 메탄이 완전 연소하면 1몰의  $\text{CO}_2$ 와 2몰의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 발생하므로 환원반응기 내부의 유속은 반응이 진행됨에 따라 최대 3배까지 증가하게 되므로 유속을 선정할 경우에 슬러그의 형성, 입자비산, 난류흐름의 형성 여부에 대한 세심한 고려가 필요하다.

산화반응기와 환원반응기에 존재하는 산소공여입자의 질량은 유지하고자 하는 층높이와 고체입자의 밀도, 층의 공극율 및 층 단면적에 의해 다음의 식(9) 및 (10)과 같이 계산할 수 있다. 여기에서  $m_{\text{bed, i}}$ 는 산소공여입자의 무게(kg),  $h_{\text{bed, i}}$ 는 고체층의 높이(m),  $A_i$ 는 층의 단면적( $\text{m}^2$ ),  $\rho_p$ 는 고체입자의 밀도( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\epsilon$ 는 층의 공극율을 의미하며, 하첨자 ox와 red는 각각 산화반응기와 환원반응기의 경우를 나타내고 있다.

$$m_{\text{bed, ox}} = h_{\text{bed, ox}} \rho_p (1 - \epsilon) A_{\text{ox}} \quad (9)$$

$$m_{\text{bed, red}} = h_{\text{bed, red}} \rho_p (1 - \epsilon) A_{\text{red}} \quad (10)$$

산소비(oxygen ratio,  $R_{\text{O}}$ )는 산소공여입자에 의해 전달되는 산소의 질량과 산소공여입자 질량의 비로, 단위 질량의 산소공여입자가 산화-환원반응 과정에서 주고받을 수 있는 최대의 산소 질량을 의미하며 다음의 식(11)과 같이 계산할 수 있다. 여기에서  $M_{f, \text{red}}$ 는 완전히 환원된 상태에서 산소공여입자 1몰 당 질량(kg/kgmol)을 의미하며  $M_{f, \text{ox}}$ 는 완전히 산화된 상태에서 산소공여입자 1몰 당 질량(kg/kgmol)을 의미한다.

$$R_{\text{O}} = \frac{M_{f, \text{ox}} - M_{f, \text{red}}}{M_{f, \text{ox}}} \quad (11)$$

산소공여입자의 산화반응과 환원반응의 전환율  $X$ 는 식(12)와 같이 임의시간까지 반응에 의해 이동한 산소의 질량을 완전히 산화-환원될 때 이동할 수 있는 산소의 질량으로 나누어 계산할 수 있다. 여기에서  $M_{\text{actual}}$ 은 임의 시간에 부분적으로 산화(또는 환원)된 상태의 산소공여입자를 의미한다.

$$X = \frac{M_{\text{actual}} - M_{f, \text{red}}}{M_{f, \text{ox}} - M_{f, \text{red}}} \quad (12)$$

산화반응기와 환원반응기 내부를 완전혼합조건으로 고려하면 반응기에서 배출되는 입자의 전환율은 반응기 내

부 입자의 전환율과 같은 것으로 고려할 수 있으며 산소는 산화반응기에서 환원반응기로 전달되므로 산화반응기에서의 전환율( $X_{ox}$ )이 환원반응기에서의 전환율( $X_{red}$ )보다 높게되며, 두 반응기 사이의 전환율 차이는 다음의 식(13)과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta X = X_{ox} - X_{red} \quad (13)$$

산소공여입자의 산소제공능력(carrier capacity, C)은 주어진 전환율 변화에 따라 단위질량의 산소공여입자에서 전달될 수 있는 산소의 질량으로 정의되며 다음의 식(14)와 같이 계산할 수 있다. 여기에서 m은 산소공여입자의 질량을 의미한다.

$$C = \frac{1 \text{ dm}}{\text{mdX}} \quad (14)$$

식(14)를 변수분리하고 적분하면 다음의 식 (15) 및 (16)과 같이 산화반응기와 환원반응기에 대해 산소공여입자의 산소제공능력(C)을 전환율의 함수로 표현할 수 있다. 식(15)와 (16)에 나타난 바와 같이  $X=1$ 인 경우 산소제공능력 C는  $R_o$ 와 같아지게 된다.

$$C_{ox} = \frac{R_o}{1 - (1 - X_{ox})R_o} \quad (15)$$

$$C_{red} = \frac{R_o}{1 - (1 - X_{red})R_o} \quad (16)$$

산화반응기와 환원반응기의 반응조건을 만족시키기 위해 필요한 전환속도(conversion rate)는 다음의 식(17) 및 (18)과 같이 계산할 수 있으며 주어진 조건에서 산소공여입자의 반응성이 식(17) 및 (18)에 의해 계산된 전환속도를 만족할 수 있어야 한다.

$$r_{ox} = \frac{dX}{dt} \Big|_{ox} = \frac{m_o}{C_{ox} m_{bed,ox}} \quad (17)$$

$$r_{red} = \frac{dX}{dt} \Big|_{red} = \frac{m_o}{C_{red} m_{bed,red}} \quad (18)$$

산화반응기에서 비산되어 환원반응기로 순환되는 산소공여입자의 질량유량( $m_{sol}$ , kg/s)은 두 반응기 사이의 전환율 차이에 의해 다음의 식(19)와 같이 계산할 수 있다.

$$m_{sol} = \frac{m_o}{\Delta X C_{ox}} \quad (19)$$

환원반응기에서 산화반응기로 재순환되는 산소공여입자의 질량유량은 환원반응기에서 산소가 소모되기 때문에 산화반응기에서 환원반응기로 순환되는 산소공여입자의 질량유량에 비해 작은 값을 갖게 되며 다음의 식

(20)과 같이 계산할 수 있다.

$$m_{sol,red} = m_{sol} - m_o \quad (20)$$

환원반응기의 기체전환율( $\gamma_{red}$ ), 즉  $CH_4$ 가  $CO_2$ 로 전환된 비율은 수증기를 제외한 전체 배출기체 중  $CO_2$ 가 차지하는 비율로 정의되며 다음의 식(21)과 같이 계산할 수 있다. 여기에서  $x_i$ 는 각 성분 i에 대한 부피분율을 의미한다.

$$\gamma_{red} = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO_2} + x_{CH_4} + x_{CO}} \quad (21)$$

### 4. 에너지수지

Fig. 3에는 에너지수지 계산의 이해를 돕기 위한 매체순환식 가스연소기의 물질 및 열 흐름에 대한 개략도를 나타내고 있다. 그림에서  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_{ox}, T_{red}$ 는 각각 산화반응기에 유입되는 기체의 온도, 산화반응기에서 배출되는 기체의 온도, 환원반응기에 유입되는 기체의 온도, 환원반응기에서 배출되는 기체의 온도, 산화반응기 내부온도, 환원반응기 내부온도를 의미한다.  $G_{i1}, G_{i2}, G_{i3}, G_{i4}$ 는 각 흐름에서 기체 i 성분에 대한 몰유량(kgmol/hr)을 의미하며,  $S_1, S_2$ 는 각 고체흐름의 질량유량(kg/hr)을 의미한다.  $H_{g1}, H_{g2}, H_{g3}, H_{g4}, H_{s1}, H_{s2}$ 는 각 흐름에서 기체 또는 고체가 보유하고 있는 엔탈피(kJ/hr)를 의미하며,  $\Delta H_{r,ox}, \Delta H_{r,red}$ 는 각각 산화반응기와 환원반응기에

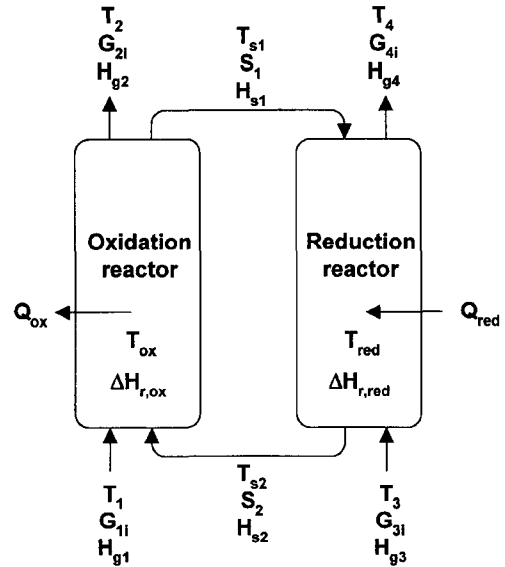


Fig. 3. Mass and heat flows in a chemical-looping combustor.

서 산화반응과 환원반응에 의해 방출 또는 흡수되는 열량을 의미한다.  $Q_{ox}$ ,  $Q_{red}$ 는 각각 산화반응기와 환원반응기의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 제거하거나 공급해야할 열량(kJ/hr)을 의미한다. 엔탈피와 열의 부호 사용에 있어서 +는 공급해야할 열량, -는 제거해야할 열량을 의미한다.

산화반응기와 환원반응기의 온도를 유지하기 위해 공급 또는 제거해야할 열량( $Q_{ox}$ ,  $Q_{red}$ )은 다음의 식(22), (23)과 같이 계산할 수 있다.

$$Q_{ox}=(H_{g2}-H_{g1})+(H_{s1}-H_{s2})+\Delta H_{r,ox} \quad (22)$$

$$Q_{red}=(H_{g4}-H_{g3})+(H_{s2}-H_{s1})+\Delta H_{r,red} \quad (23)$$

산화반응기와 환원반응기에 공급되거나 각각의 반응기로부터 유출되는 기체의 엔탈피는 각 기체의 열용량을 이용하여 다음의 식(24), (25)와 같이 계산할 수 있다. 여기에서  $H_{gi}$ 는  $i$  흐름의 기체 전체가 가지고 있는 엔탈피(kJ/hr)를 의미하며 그 흐름에서 각 기체성분이 보유하고 있는 엔탈피( $H_{gi,j}$ , kJ/kg)의 합으로 계산할 수 있다.  $G_{i,j}$ 는 흐름  $i$ 에서  $j$ 성분의 몰유량(kgmol/hr)을 의미하며  $T_i$ 는 기준온도(25°C),  $T_j$ 는 기체의 온도(°C),  $C_{p,j}$ 는 온도의 함수로 표현되는 각 기체의 열용량(kJ/mol)을 의미한다.

$$H_{gi} = \sum_{j=1} H_{gi,j} \quad (24)$$

$$H_{gi,j} = G_{i,j} \int_{T_i}^T C_{p,j} dT \quad (25)$$

기체의 열용량은 온도의 함수이며 온도에 대해 다항식 형태로 나타내어지는 경우가 많다. 본 연구에서는 기체의 열용량을 다음의 식(26)과 같은 다항식의 형태와 각 기체에 대한 상수값들을 이용하여 계산하였다<sup>[13]</sup>.

$$C_p=a+bT+cT^2+dT^3 \quad (26)$$

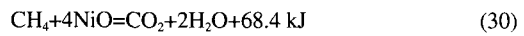
고체의 열용량은 상수로 고려하였으며 산화반응기와 환원반응기에 유입 또는 유출될 때의 NiO 무게분율 변화를 고려하여 열용량을 계산하였다. 본 연구에서 고려한 산소공여입자의 성분은 NiO와 bentonite로 구성되어 있으나 bentonite의 열용량 자료를 얻을 수 없어서 규조토(diatomite)의 열용량 값을 사용하였다. NiO와 규조토의 열용량 값으로는 각각 0.444 kJ/kg°C, 0.84 kJ/kg°C의 값을 사용하였으며 산소공여입자의 조성변화에 따른 열용량 값은 다음의 식(27)과 같이 계산하였다. 여기에서  $\bar{C}_p$ ,  $C_{p,NiO}$ ,  $C_{p,diatomite}$ 는 각각 산소공여입자의 평균열용량(kJ/kg°C), NiO의 열용량(kJ/kg°C), 규조토의 열용량(kJ/kg°C)을 의미하며  $x_{NiO}$ 는 산소공여입자중의 NiO의 무게분율을 의미한다.

$$\bar{C}_p = x_{NiO}C_{p,NiO} + (1-x_{NiO})C_{p,diatomite} \quad (27)$$

산소공여입자의 엔탈피(kJ/hr)는 산소공여입자의 평균 열용량을 이용하여 다음의 식(28)과 같이 계산하였다. 여기에서  $H_{si}$ 는  $i$  흐름에서 산소공여입자가 가지고 있는 엔탈피(kJ/hr)를 의미하며,  $S_i$ 는  $i$  흐름에서 산소공여입자의 질량유량(kg/hr),  $\bar{C}_{pi}$ 는  $i$  흐름에서 산소공여입자의 평균 열용량,  $T_i$ ,  $T_r$ 는 각각 산소공여입자의 온도, 기준온도(K)를 의미한다.

$$H_{si} = S_i \bar{C}_{pi} (T_i - T_r) \quad (28)$$

산화반응기와 환원반응기에서의 열화학 반응식은 다음과 같다.



위의 열화학 반응식을 이용하여 산화반응기와 환원반응기에서 반응에 의한 열량변화는 다음의 식(31), (32)에 의해 계산할 수 있다. 여기에서  $\Delta H_{ox}$ ,  $\Delta H_{red}$ 는 각각  $O_2$ 와  $CH_4$ 의 몰당 반응열(kJ/mol)을 의미하며 -479.4 kJ/mol 및 68.4 kJ/mol로 간주하여 계산하였다.  $G_{O_2}$ ,  $G_{CH_4}$ 는 단위시간당 반응한 산소와 메탄의 몰수(kgmol/hr)를 의미한다.

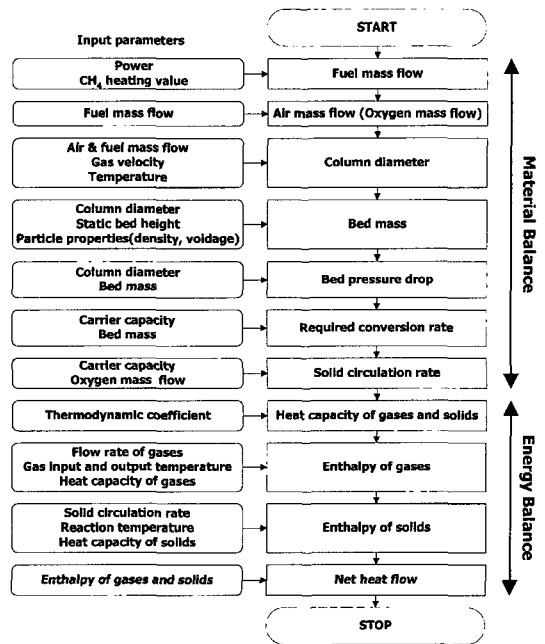


Fig. 4. Flow chart for design calculation of chemical-looping combustor.

$$\Delta H_{r,ox} = \Delta H_{ox} \cdot G_{O_2} \quad (31)$$

$$\Delta H_{r,red} = \Delta H_{red} \cdot G_{CH_4} \quad (32)$$

전체 에너지수지의 계산에서 산화반응기에서 배출되는 기체 및 고체의 온도( $T_2$ ,  $T_{s2}$ )는 산화반응기 내부온도

( $T_{ox}$ )와 같은 것으로 고려하였으며 환원반응기에서 배출되는 기체 및 고체의 온도( $T_4$ ,  $T_{s2}$ )는 환원반응기 내부온도( $T_{red}$ )와 같은 것으로 고려하였다.

Fig. 4에는 지금까지 설명한 물질수지와 에너지수지에 의한 매체순환식 가스연소기의 개념설계 계산과정을 요

**Table 1. Input data and parameters for 50 kW thermal chemical-looping combustor design.**

| Item  | Symbol           | Unit                 | Value  |
|---|------------------|----------------------|--------|
| <b>Capacity</b>   |                  |                      |        |
| Power   | $P_{fuel}$       | MW                   | 0.05   |
| Fuel (methane) properties                                 |                  |                      |        |
| Lower heating value of $CH_4$                             | $H_i$            | MJ/kg                | 50     |
| Molar mass of fuel  | $M_{fuel}$       | kg/kmol              | 16     |
| Specific volume of fuel at ambient condition              | $V_{a, fuel}$    | $m^3/kg$             | 1.4    |
| <b>Air and oxygen properties</b>                          |                  |                      |        |
| Molar mass of oxygen                                      | $M_{O_2}$        | kg/kmol              | 32     |
| Volume fraction of $O_2$ in the input air                 | $x_{O_2, in}$    | -                    | 0.21   |
| Specific volume of air at ambient condition               | $V_{a, air}$     | $m^3/kg$             | 0.778  |
| Mass fraction of oxygen in air                            | $x_{O_2, mass}$  | -                    | 0.233  |
| <b>Reaction parameters</b>                                |                  |                      |        |
| $H_2O/CH_4$ mole ratio (to avoid carbon deposition)       | $X_s$            | -                    | 2      |
| Mole ratio of $CO/(unreacted CH_4)$                       | $X_{CO}$         | -                    | 0.5    |
| Stoichiometric ratio for reaction between fuel and oxygen | $S_i$            | -                    | 2      |
| Volume fraction of $O_2$ in the air from Oxidizer         | $x_{O_2, ex}$    | -                    | 0.04   |
| Gas yield in Reducer (gas conversion)                     | $\gamma_{red}$   | -                    | 0.98   |
| Solid conversion in Oxidizer (actual O/total O)           | $X_{ox}$         | -                    | 0.98   |
| Solid conversion difference (transferred O/total O)       | $\Delta X$       | -                    | 0.1    |
| Solid conversion in Reducer (actual O/total O)            | $X_{red}$        | -                    | 0.88   |
| Heat of Oxidation/1 mole $O_2$ react                      | $\Delta H_{ox}$  | kJ/gmol $O_2$        | -479.4 |
| Heat of Reduction/1 mole $CH_4$ react                     | $\Delta H_{red}$ | kJ/gmol $CH_4$       | 68.4   |
| <b>Operating conditions</b>                               |                  |                      |        |
| Reference temperature                                     | $T_a$            | $^{\circ}C$          | 0      |
| Oxidizer temperature                                      | $T_{ox}$         | $^{\circ}C$          | 900    |
| Reducer temperature                                       | $T_{red}$        | $^{\circ}C$          | 880    |
| Operating pressure  | $P$              | atm                  | 3      |
| Oxidizer input gas temperature                            | $T_{ox, in}$     | $^{\circ}C$          | 800    |
| Reducer input gas temperature                             | $T_{red, in}$    | $^{\circ}C$          | 800    |
| Gas velocity in the Oxidizer                              | $U_{ox}$         | m/s                  | 5      |
| Gas velocity in the Reducer                               | $U_{red}$        | m/s                  | 0.12   |
| Bed height in the Oxidizer                                | $h_{ox}$         | m                    | 0.5    |
| Bed height in the Reducer                                 | $h_{red}$        | m                    | 0.6    |
| <b>Solid properties</b>                                   |                  |                      |        |
| Solid name  |                  | <b>NiO/bentonite</b> |        |
| Weight fraction of metal oxide in particle                | $f_{MO}$         | -                    | 0.6    |
| Molecular weight of metal oxide                           | $M_{f, ox}$      | g/gmol               | 74.69  |
| Molecular weight of metal                                 | $M_{f, red}$     | g/gmol               | 58.69  |
| Oxygen ratio [O weight/(total particle weight)]           | $R_o$            | -                    | 0.1285 |
| Particle density  | $\rho_p$         | kg/ $m^3$            | 4200   |
| Voidage in the bed  | $\epsilon$       | -                    | 0.5    |
| <b>Constant</b>   |                  |                      |        |
| Gravity acceleration                                      | $g$              | $m^2/s$              | 9.81   |

약하여 나타나고 있다. 본 연구에서는 반복적인 계산과 변수의 영향 및 목표값의 추정을 쉽게 하기 위해 Micro-soft EXCEL 프로그램을 이용하여 계산을 수행하였다.

### 5. 개념설계

Table 1에는 50 kW thermal 용량의 매체순환식 가스 연소기를 설계하기 위한 입력자료를 요약하여 나타내고 있다. 전체 시스템의 용량은 최대 50 kW thermal이며 천연가스 연소조건을 모사하기 위해 연료로 메탄을 고려하였다. 메탄의 발열량은 50 MJ/kg, 분자량은 16, 비용은 1.4 m<sup>3</sup>/kg이다. 산소의 분자량은 32이며 공기는 산소의 몰분율이 0.21, 질소의 몰분율이 0.79인 것으로 가정하였고 공기의 비용은 0.778 m<sup>3</sup>/kg, 공기 중 산소의 무게분율은 0.233이다.

반응조건과 관련된 입력자료들은 다음과 같이 가정하였다. 1) 탄소침적을 저감하기 위해 주입되는 스팀의 양은 주입되는 메탄 양의 2배이며<sup>[14]</sup> 반응하지 않는 메탄

의 절반은 CO로 전환된다. 2) 메탄 1몰당 필요한 산소의 몰수는 2몰이며 산화반응기에서 배출되는 기체중에 산소의 몰분율은 0.04이다. 3) 환원반응기에서의 기체전환율은 0.98이며, 산화반응기에서의 고체전환율은 0.98, 환원반응기에서의 고체전환율은 0.88로, 두 반응기 사이의 전환율 차이는 0.1이다. 4) 산화반응에서 산소 1몰 당 발생하는 열량은 479 kJ/mol, 환원반응에서 메탄 1몰 당 흡수하는 열량은 68.4 kJ/mol이다.

조업조건으로는 다음과 같이 가정하였다. 1) 기준온도는 0°C, 산화반응기의 온도는 NiO/bentonite 입자의 반응속도가 최대이고 탄소침적이 일어나지 않는 온도인 900°C<sup>[11]</sup>, 환원반응기의 온도는 고체순환과정에서의 열손실과 환원반응에서의 흡열반응을 고려하여 880°C이다. 2) 압력은 반응성을 개선하고 반응기의 부피를 줄이기 위해 가압 조건인 3기압으로 가정한다. 3) 산화반응기와 환원반응기에 주입되는 기체는 800°C로 예열하여 주입한다. 4) 산화반응기의 기체유속은 고체입자의 순환을 위한 고속유동층 조건을 만족하기 위한 유속인 5 m/s이다<sup>[12]</sup>. 5)

Table 2. Calculated values by design calculations.

| Items   | Symbol         | Unit                | Value   |
|---|----------------|---------------------|---------|
| Fuel mass flow                                  | $m_{fuel}$     | kg/s                | 0.0010  |
| Oxygen needed for oxidation of the fuel         | $m_o$          | kg/s                | 0.0040  |
| Air ratio                                       | $\lambda$      | -                   | 1.1859  |
| Gas yield in Oxidizer (Gas conversion)          | $\gamma_{ox}$  | -                   | 0.8433  |
| Gas yield in Reducer (Gas conversion)           | $\gamma_{red}$ | -                   | 0.9800  |
| Air mass flow                                   | $m_{air}$      | kg/s                | 0.0204  |
| Cross-sectional area of Oxidizer                | $A_{ox}$       | m <sup>2</sup>      | 0.0045  |
| Column diameter of Oxidizer                     | $D_{ox}$       | m                   | 0.0760  |
| Cross-sectional area of Reducer                 | $A_{red}$      | m <sup>2</sup>      | 0.0168  |
| Column diameter of Reducer                      | $D_{red}$      | m                   | 0.1461  |
| Bed mass in Oxidizer                            | $m_{bed, ox}$  | kg                  | 4.7618  |
| Bed mass in Reducer                             | $m_{bed, red}$ | kg                  | 21.1084 |
| Oxygen ratio [O weight/(total particle weight)] | $R_o$          | -                   | 0.1285  |
| Capacity of carrier in Oxidizer                 | $C_{ox}$       | -                   | 0.1289  |
| Capacity of carrier in Reducer                  | $C_{red}$      | -                   | 0.1305  |
| Required conversion rate in the Oxidizer        | $r_{ox}$       | %/min               | 39.1119 |
| Required conversion rate in the Reducer         | $r_{red}$      | %/min               | 8.7096  |
| Mass flow of entrained solids from the Oxidizer | $m_{sol}$      | kg/s                | 0.3104  |
| Solid circulation flux                          | $G_s$          | kg/m <sup>2</sup> s | 68.4458 |
| Mass flow of solids from the Reducer            | $m_{sol, red}$ | kg/s                | 0.3064  |
| Mean residence time of solid in the Reducer     | $t_{red}$      | s                   | 68.8897 |
| Circulation times of solid in the Reducer       | $N_{cir}$      | #/hr                | 52.2575 |
| Gas volume ratio in Oxidizer (output/input)     | $V_{r, ox}$    | -                   | 0.8228  |
| Gas volume ratio in Reducer (output/input)      | $V_{r, red}$   | -                   | 1.6533  |
| Heat flow from Oxidizer                         | $W_{ox}$       | kW                  | -55.935 |
| Heat flow to Reducer                            | $W_{red}$      | kW                  | 3.236   |



환원반응기의 유속은 기포유동층 조건을 만족하기 위한 유속인 0.12 m/s이다<sup>[2]</sup>. 6) 고체층의 높이는 산화반응기의 경우 0.5 m, 환원반응기의 경우 0.6 m로 가정하였다.

산소공여입자의 특성값으로 산소공여입자는 제조원가가 싸고 대량생산이 가능한 NiO/bentonite 입자를 고려하였으며 금속산화물 일 때 (NiO)의 분자량은 74.69, 금속일 때 (Ni)의 분자량은 58.69이다. NiO/bentonite 입자 중의 NiO 무게분율이 0.6이므로 단위질량의 산소공여입자에서 전달될 수 있는 산소의 무게분율은 0.1285이며 산소공여입자의 밀도는 측정값인 4200 kg/m<sup>3</sup>를 사용하였으며, 공극율은 0.5로 가정하였다.

Table 2는 Table 1의 입력자료를 이용하여 계산된 설계자료들을 요약하여 나타내고 있다. 50 kW thermal의 성능을 내기 위해 필요한 메탄 유량은 0.001 kg/s(84 Nl/min)이었으며 공기의 유량은 0.02 kg/s(948 Nl/min)로 메탄에 비해 공기가 질량으로는 20배, 부피로는 약 11배가 필요한 것으로 나타났다. 개념설계에 의해 계산된 값들을 살펴보면 설계에 의해 계산된 반응기 직경은 산화반응기의 경우 0.076 m, 환원반응기의 경우 0.146 m로 실험실 규모의 플랜트 크기에 적합하였다. 산화반응기와 환원반응기에서 필요로 하는 반응속도는 각각 39.1%/min, 8.7%/min이었으며 이 값들은 NiO/bentonite 입자의 산화-환원 반응실험에서 측정된 반응속도(100%/min 이상)<sup>[10][11]</sup>에 비해 작은 값들을 나타내어 본 연구에서 고려한 산소공여입자가 실제 공정에 적용 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 가압시스템의 경우 압력증가에 따른 반응속도의 증가를 기대할 수 있기 때문에 NiO/bentonite 입자를 매체순환식 가스연소기에 적용하는데 어려움이 없을 것으로 사료되었다. 개념설계에 의해 계산된 고체순환량은 68.4 kg/m<sup>2</sup>s였으며 이 값은 상용 순환 유동층 보일러의 고체순환속도 값과 유사한 값으로 공정을 유지하기에 무리가 없는 것으로 사료되었다. 산화반응기와 환원반응기 내부의 고체량 (bed mass)은 각각 4.7, 21.1 kg으로 loopseal 및 수평관에 존재하는 고체량

과 마모손실에 대한 예비량을 함께 고려하면 연속적인 실험을 위해서는 대량의 산소공여입자 확보가 필요한 것으로 사료되었다.

산화반응기와 환원반응기에서 반응에 따른 기체부피의 변화를 살펴보면 산화반응의 경우 18% 정도 부피가 감소하는 반면 환원반응기의 경우 1몰의 메탄이 반응하여 1몰의 이산화탄소와 2몰의 수증기를 생성하므로 부피가 최대 3배까지 증가하여 유속제어가 어려울 수도 있으며 유동화 흐름영역이 변화할 수 있으므로 주의가 필요하다. 이러한 현상을 막기 위해 환원반응기 상부의 직경을 하부 직경에 비해 크게 설계하는 방법도 고려할 수 있다.

산화-환원반응에 의한 열출입은 산화반응기의 경우 55.9 kW의 열이 방출되며 환원반응기의 경우 3.24 kW의 열이 흡수되는 것으로 계산되었다. 정상상태에 도달한 후 흡열반응인 환원반응기에 외부열원으로 부터의 열 출입이 없는 경우에 환원반응기의 내부온도를 계산하면 864°C로 산화반응기와 온도차이는 36°C로 나타났다.

개념설계에 의해 예측된 값들을 종합적으로 고려하면 지금까지 개발된 산소공여입자의 반응속도는 만족할 만한 수준에 도달하였으며 층내 고체량, 고체순환량, 반응기 크기 등이 장치제작 및 실제조업에 적당한 범위의 값을 나타내었다. 또한 개념설계에 의해 계산된 조업조건들은 본 시스템과 같이 순환유동층-기포유동층으로 구성된 석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황공정<sup>[15][16]</sup> 및 건식 CO<sub>2</sub> 흡수공정<sup>[17]</sup>의 조업조건과 유사하였으며 결과적으로 실제공정에 적용하기에 무리가 없는 것으로 사료되었다.

## 6. 변수의 영향 해석

Table 3부터 10까지는 여러 가지 변수변화에 따라 계산된 값들의 변화를 요약하여 나타내고 있다. 각각의 표에는 Table 2에 표시된 값들 중에서 변수변화에 따라 달

Table 3. Effect of system capacity on design values.

| Items                       | Symbol         | Unit | 50 kWth | 1 MWth   | 10 MWth   | 50 MWth   | 100 MWth   |
|-----------------------------|----------------|------|---------|----------|-----------|-----------|------------|
| Fuel flow                   | $m_{fuel}$     | kg/s | 0.0010  | 0.0200   | 0.2000    | 1.0000    | 2.0000     |
| Air mass flow               | $m_{air}$      | kg/s | 0.0204  | 0.4072   | 4.0717    | 20.3585   | 40.7170    |
| Column diameter of Oxidizer | $D_{ox}$       | m    | 0.0760  | 0.3398   | 1.0746    | 2.4030    | 3.3983     |
| Column diameter of Reducer  | $D_{red}$      | m    | 0.1461  | 0.6533   | 2.0660    | 4.6196    | 6.5331     |
| Bed mass in Oxidizer        | $m_{bed, ox}$  | kg   | 4.76    | 95.24    | 952.37    | 4761.85   | 9523.70    |
| Bed mass in Reducer         | $m_{bed, red}$ | kg   | 21.11   | 422.17   | 4221.67   | 21108.37  | 42216.73   |
| Heat flow from Oxidizer     | $W_{ox}$       | kW   | -55.94  | -1118.71 | -11187.06 | -55935.30 | -111870.60 |
| Heat flow to Reducer        | $W_{red}$      | kW   | 3.24    | 64.72    | 647.19    | 3235.97   | 6471.93    |
| Net heat flow               | $W_{net}$      | kW   | -52.70  | -1053.99 | -10539.87 | -52699.33 | -105398.67 |

라지는 값들만을 나타내었으며 장치규격의 경우 편의상 장치의 직경으로 표시하였다.

Table 3에는 50 kW부터 100 MW까지 매체순환식 가스연소기의 용량변화에 따라 계산된 값들의 변화를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 용량이 증가함에 따라 연료 및 공기의 질량유량이 증가하였으며 산화반응기와 환원반응기의 직경이 증가하였다. 매체순환식 가스연소기의 용량이 증가할 때 가장 중요하게 고려해야 할 변수로는 공정유지에 필요한 산소공여입자의 질량으로, 용량증가에 따라 필요한 산소공여입자의 양이 비례적으로 증가하므로 공정의 scale-up을 위해서는 산소공여입자의 대량생산기술 확보가 필요하며, 산소공여입자의 경제성, 내마모성, 반응성 개선에 대한 연구가 필수적이다.

Table 4에는 1기압부터 5기압까지 압력 변화에 따라 계산된 값들의 변화를 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 기체의 부피감소에 의해 산화반응기와 환원반응기의 장치 규격이 감소하였으며 이에 따라 필요한 산소공여입자량이 감소하였다. 하지만 장치규격이 축소되고 산소

공여입자량이 감소함에 따라 공정유지를 위해 필요한 산소공여입자의 반응속도가 증가하였으며 두 반응기 사이의 고체순환속도가 증가하였다. 5기압까지의 조건에서 필요한 산소공여입자의 반응속도는 기존 보고<sup>[10][11]</sup>에서 측정된 반응속도에 비해 작았기 때문에 본 연구에서 고려한 NiO/bentonite 입자를 적용할 수 있으며 압력 증가에 따른 반응성 향상도 기대할 수 있으나 고압조건에서 고체순환속도가 매우 높을 경우에는 산소공여입자의 마모에 의한 손실이 증가하므로 문제점이 될 수 있다.

Table 5에는 산소공여입자에 포함된 금속산화물(NiO)의 함량변화에 따라 계산된 값들의 변화를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 산소공여입자에 포함된 금속산화물(NiO)의 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 두 반응기 사이의 고체순환속도가 감소하였다. 따라서 산소공여입자의 제조과정에서 금속산

Table 4. Effect of operating pressure on design values.

| Items                                    | Symbol         | Unit                | 1 atm  | 2 atm  | 3 atm  | 4 atm  | 5 atm  |
|--|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Column diameter of Oxidizer              | $D_{ox}$       | m                   | 0.1316 | 0.0931 | 0.0760 | 0.0658 | 0.0589 |
| Column diameter of Reducer               | $D_{red}$      | m                   | 0.2530 | 0.1789 | 0.1461 | 0.1265 | 0.1132 |
| Bed mass in Oxidizer                     | $m_{bed, ox}$  | kg                  | 14.29  | 7.14   | 4.76   | 3.57   | 2.86   |
| Bed mass in Reducer                      | $m_{bed, red}$ | kg                  | 63.33  | 31.66  | 21.11  | 15.83  | 12.67  |
| Required conversion rate in the Oxidizer | $r_{ox}$       | %/min               | 13.04  | 26.07  | 39.11  | 52.15  | 65.19  |
| Required conversion rate in the Reducer  | $r_{red}$      | %/min               | 2.90   | 5.81   | 8.71   | 11.61  | 14.52  |
| Solid circulation flux                   | $G_s$          | kg/m <sup>2</sup> s | 22.82  | 45.63  | 68.45  | 91.26  | 114.08 |

Table 5. Effect of NiO weight percent in a oxygen carrier particle on design values.

| 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 <sup>2</sup> s | 205.69 | 102.76 | 68.45  | 51.29  | 41.00   |
| Heat flow from Oxidizer                         | $W_{ox}$  | kW                  | -45.48 | -53.32 | -55.94 | -57.24 | -58.03  |
| Heat flow to Reducer                            | $W_{red}$ | kW                  | -7.22  | 0.62   | 3.24   | 4.54   | 5.33    |
| Net heat flow                                   | $W_{net}$ | kW                  | -52.70 | -52.70 | -52.70 | -52.70 | -52.70  |

Table 6. Effect of ratio of steam to methane on design values.

| Items                                      | Symbol       | Unit | 0      | 0.5    | 1.0    | 1.5    | 2.0    |
|--|--------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gas volume ratio in Reducer (output/input) | $V_{r, red}$ | -    | 2.96   | 2.31   | 1.98   | 1.78   | 1.65   |
| Heat flow from Oxidizer                    | $W_{ox}$     | kW   | -55.94 | -55.94 | -55.94 | -55.94 | -55.94 |
| Heat flow to Reducer                       | $W_{red}$    | kW   | 2.81   | 2.92   | 3.02   | 3.13   | 3.24   |
| Net heat flow                              | $W_{net}$    | kW   | -53.12 | -53.02 | -52.91 | -52.81 | -52.70 |

화물의 함량이 높은 입자를 제조하는 것이 유리하며 반응속도와 금속산화물의 함량을 종합적으로 고려하여 산소공여입자의 최적조성을 선정하여야 한다.

Table 6에는 탄소침적의 저감을 위해 환원반응기에 주입되는 수증기 양의 변화에 따라 계산된 값들의 변화를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 주입되는 수증기의 양이 증가함에 따라 열손실로 인해 환원반응기에서 흡수하는 열량이 증가하였으나 전체 공정의 열수지에 미치는 영향은 그다지 크지 않았다. 환원반응기에서 수증기량 변화에 영향을 미치는 또 다른 인자는 CO와의 반응에 의해 소모되는 수증기이지만 CO와의 반응에 따른 수증기량의 변화는 0.005% 이내로 나타나 전체 물질수지와 열수지에 미치는 영향은 크지 않았다.

Table 7과 8은 각각 산화반응기와 환원반응기의 기체 유속 변화에 따른 설계값들의 변화를 나타내고 있다. 계산에서 유속의 변화범위는 NiO/bentonite 입자의 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속에 대한 측정값<sup>12)</sup>을 기준으로 결정하였다. 물질수지에서 공정의 용량(메탄의 용량)은 고정되어 있기 때문에 기체유속을 증가시키기 위해서는 각 반응기의 단면적(직경)이 감소해야

하며 주어진 고체층 높이에서 반응기 직경이 감소하면 반응기 내부의 고체량이 감소하므로 산화반응기와 환원반응기에서 공정유지를 위해 필요한 반응속도가 증가하는 것으로 나타났다. 한편 환원반응기의 기체유속 범위는 기포유동층 조건이므로 입자비산, 즉 고체순환에는 큰 영향을 미치지 않는 반면 산화반응기의 경우 기체유속이 증가함에 따라 고체순환속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 9와 10에는 산화반응기와 환원반응기의 고체량(고체층 높이) 변화에 따른 설계변수들의 변화를 나타내고 있다. 주어진 장치규격에서 고체층의 높이가 증가함에 따라 반응기 내부에 존재하는 고체의 질량이 증가하며 이에 따라 각 반응기에서 필요한 반응속도가 감소하는 일반적인 경향을 나타내었다.

Table 11에는 Table 3부터 10에서 각 변수의 변화에 따라 변화된 변수들을 요약하여 나타내고 있다. 표에 나타난 바와 같이 각 변수의 변화에 따라 변화되는 값들은 주로 반응기내 산소공여입자의 질량( $m_{bed, red}$ ,  $m_{bed, ox}$ ), 두 반응기 사이의 고체순환속도( $G_s$ ), 안정적인 조업을 위해 필요한 반응속도( $r_{ox}$ ,  $r_{red}$ )였다. 결과적으로 매체순환

**Table 7. Effect of air velocity in an oxidizer on design values.**

| Items                                    | Symbol        | Unit                | 3.0 m/s | 3.5 m/s | 4.0 m/s | 4.5 m/s | 5.0 m/s |
|--|---------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Column diameter of Oxidizer              | $D_{ox}$      | m                   | 0.0981  | 0.0908  | 0.0850  | 0.0801  | 0.0760  |
| Bed mass in Oxidizer                     | $m_{bed, ox}$ | kg                  | 7.9364  | 6.8026  | 5.9523  | 5.2909  | 4.7618  |
| Required conversion rate in the Oxidizer | $r_{ox}$      | %/min               | 23.46   | 27.38   | 31.29   | 35.20   | 39.11   |
| Solid circulation flux                   | $G_s$         | kg/m <sup>2</sup> s | 41.07   | 47.91   | 54.76   | 61.60   | 68.45   |

**Table 8. Effect of methane velocity in a reducer on design values.**

| Items                                   | Symbol         | Unit  | 0.03 m/s | 0.06 m/s | 0.09 m/s | 0.12 m/s | 0.15 m/s |
|---|----------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Column diameter of Reducer              | $D_{red}$      | m     | 0.2922   | 0.2066   | 0.1687   | 0.1461   | 0.1307   |
| Bed mass in Reducer                     | $m_{bed, red}$ | kg    | 84.43    | 42.22    | 28.14    | 21.11    | 16.89    |
| Required conversion rate in the Reducer | $r_{red}$      | %/min | 2.18     | 4.35     | 6.53     | 8.71     | 10.89    |

**Table 9. Effect of static bed height in a oxidizer on design values.**

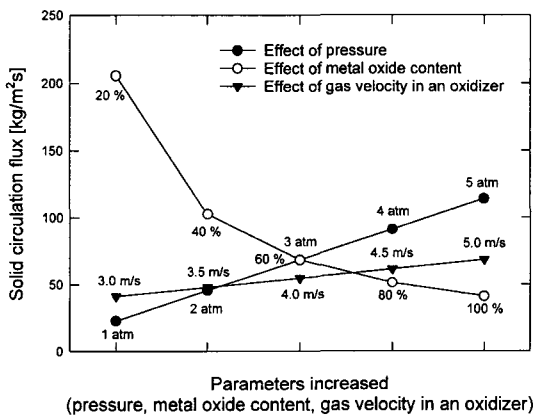
| Items                                    | Symbol        | Unit  | 0.1 m  | 0.3 m  | 0.5 m  | 0.7 m  | 0.9 m  |
|--|---------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Bed mass in Oxidizer                     | $m_{bed, ox}$ | kg    | 0.9524 | 2.8571 | 4.7618 | 6.6666 | 8.5713 |
| Required conversion rate in the Oxidizer | $r_{ox}$      | %/min | 195.56 | 65.19  | 33.11  | 27.94  | 21.73  |

**Table 10. Effect of static bed height in a reducer on design values.**

| Items                                   | Symbol         | Unit  | 0.2 m  | 0.4 m   | 0.6 m   | 0.8 m   | 1.0 m   |
|---|----------------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Bed mass in Reducer                     | $m_{bed, red}$ | kg    | 7.0361 | 14.0722 | 21.1084 | 28.1445 | 35.1806 |
| Required conversion rate in the Reducer | $r_{red}$      | %/min | 26.12  | 13.06   | 8.71    | 6.53    | 5.23    |

**Table 11. Summary of parameters and dependent variables from Table 3 to Table 10.**

| Parameters                            | Dependent variables |              |          |           |               |                |          |           |           |
|---------------------------------------|---------------------|--------------|----------|-----------|---------------|----------------|----------|-----------|-----------|
| Capacity (Table 3)                    | $m_{fuel}$          | $m_{air}$    | $D_{ox}$ | $D_{red}$ | $m_{bed, ox}$ | $m_{bed, red}$ | $W_{ox}$ | $W_{red}$ | $W_{net}$ |
| Pressure (Table 4)                    |                     |              | $D_{ox}$ | $D_{red}$ | $m_{bed, ox}$ | $m_{bed, red}$ | $r_{ox}$ | $r_{red}$ | $G_s$     |
| Metal oxide content (Table 5)         |                     |              |          |           |               |                | $r_{ox}$ | $r_{red}$ | $G_s$     |
| Amount of steam input (Table 6)       |                     | $V_{r, red}$ |          |           |               |                | $W_{ox}$ | $W_{red}$ | $W_{net}$ |
| Gas velocity in an Oxidizer (Table 7) |                     |              | $D_{ox}$ |           | $m_{bed, ox}$ |                | $r_{ox}$ |           | $G_s$     |
| Gas velocity in a Reducer (Table 8)   |                     |              |          | $D_{red}$ |               | $m_{bed, red}$ |          | $r_{red}$ |           |
| Bed height in an Oxidizer (Table 9)   |                     |              |          |           | $m_{bed, ox}$ |                | $r_{ox}$ |           |           |
| Bed height in a Reducer (Table 10)    |                     |              |          |           |               | $m_{bed, red}$ |          | $r_{red}$ |           |



**Fig. 5. Effects of pressure, metal oxide content, and gas velocity in an oxidizer on solid circulation flux.**

식 가스연소기의 설계, 제작 및 조업에 제한을 미치는 값들로는 반응기내 산소공여입자의 질량, 두 반응기 사이의 고체순환속도, 안정적인 조업을 위해 필요한 반응속도 등으로 고려되었으며 이 값들 모두 산소공여입자의 특성과 관련된 변수들이다.

Fig. 5에는 Tables 4, 5, 7에 나타난 두 반응기 사이의 고체순환속도를 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가하고 산화반응기의 유속이 증가함에 따라 고체순환속도가 증가하였으며 산소공여입자에 포함된 금속성분의 wt. %가 증가함에 따라 고체순환속도가 감소하였다. Fig. 5에서 유의할 조건은 고체순환속도가 100 kg/m<sup>2</sup>s 이상인 경우이다. 대부분의 순환유동층에서 고체순환속도는 100 kg/m<sup>2</sup>s 이하에서 조업되기 때문에 고체순환속도가 그 이상인 경우에는 실제적인 조업이 어려울 수도 있으며 입자마모가 심하기 때문에 주의를 요한다.

본 연구에서 고려된 NiO/bentonite 입자는 Table 3부

터 10에서 고려한 범위 내에서 변수변화에 따라 필요한 반응속도를 만족할 수 있었으나 공정의 소형화 및 성능 개선을 위해서는 금속산화물의 함량이 높고 내마모성이 좋으며 반응성이 우수한 산소공여입자 제조기술의 확보와 함께 대량생산기술의 확보가 필요하다.

### 7. 결 론

50 kW thermal 용량의 매체순환식 가스연소기의 제작 및 설치를 위해 기본개념을 바탕으로 공정구성 및 개념설계 과정을 검토하였으며 설계 및 조업에 영향을 미치는 여러 변수들의 변화에 따른 설계 값들의 변화를 해석하였다. 이 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 매체순환식 가스연소기의 물질수지를 통해 산화반응기는 상승관 형태의 고속유동층 조건, 환원반응기는 기포유동층 조건으로 반응기 형태를 결정하였으며 두 반응기 사이의 고체순환을 포함한 2탑 연결 순환유동층 공정을 결정하였다.
- (2) 물질수지와 에너지수지에 의해 50 kW thermal 용량의 매체순환식 가스연소기를 설계하였으며 계산된 값을 검토하였다. 설계에 의해 계산된 층내 고체량, 고체순환량 및 반응기 크기는 장치제작 및 실제조업에 적당한 범위의 값을 나타내었으며 기존 연구에서 개발된 산소공여입자의 반응속도는 안정적인 공정유지를 위해 필요한 산소공여입자의 반응속도보다 높기 때문에 만족할 만한 수준에 도달하는 것으로 파악되었다. 본 연구의 개념설계 결과에 의하면 매체순환식 가스연소기의 조업조건은 상용 순환유동층의 조업조건과 유사하였으며 실제공정에 적용하기에 무리가 없는 것으로 사료되었다.
- (3) 본 연구에서 개발된 설계 tool을 이용하여 시스템의 용량, 조업압력, 산소공여입자 중의 금속산화물의 함량, 탄소침적 저감을 위한 수증기 투입량, 산화반응기와

환원반응기의 기체유속 및 고체층 높이 등의 변화에 따른 설계 값의 변화를 해석하였으며 이를 통해 조업조건 변화에 따른 시스템의 성능변화를 예측할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 공공기술연구회 기본사업과 과학기술부 국가지정연구실사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Ryu, H.J.: "CO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Free Chemical-looping Combustion Technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org> (2003).
- Akai, M., Kagajo, T. and Inoue, M.: "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO<sub>2</sub> Recovery and Sequestering System", *Energy Convers. Mgmt.*, 36, 801 (1995).
- Kimura, N., Omata, K., Kiga, T., Takano, S. and Shikisma S.: "The Characteristics of Pulverized Coal Combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Mixture for CO<sub>2</sub> Recovery", *Energy Convers. Mgmt.*, 36, 805 (1995).
- Ishida, M. and Jin, H.: "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", *Energy*, 19(4), 415 (1994).
- Hatanaka, T., Matsuda, S. and Hatano H.: "A New-Concept Gas-Solid Combustion System MERIT for High Combustion Efficiency and Low Emissions", *Proceedings of the Thirty Second IECEC*, 1, 944 (1997).
- Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T.: "A Fundamental Study of a New Kind of Medium Material for Chemical-Looping Combustion", *Energy & Fuels*, 10(4), 958 (1996).
- Ryu, H.J., Bae, D.H., Han, K.H., Lee, S.Y. and Jin, G.T.: "Oxidation and Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles and Reaction Kinetics by Unreacted Core Model", *KJChE*, 18(6), 831 (2001).
- Ulbert, Z., Hatano, H. and Endoh, S.: "Computer Simulation of Circulating Fluidized Bed MERIT (Mediator Recirculation Integration Technology) Combustion System by Discrete Element Method", *Proceedings of the 5th SCEJ Symposium of Fluidization*, 349 (1999).
- Lyngfelt, A., Leckner, B. and Mattisson, T.: "A Fluidized-bed Combustion Process with Inherent CO<sub>2</sub> Separation; Application of Chemical-Looping Combustion", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 3101 (2001).
- Ryu, H.J., Bae, D.H., Jo, S.H. and Ji, G.T.: "Reaction Characteristics of Ni and NiO based Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", HWAHAK KONGHAK, submitted (2003).
- Ryu, H.J., Lim, N.Y., Bae, D.H. and Jin, G.T.: "Carbon Deposition Characteristics and Regenerative Ability of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion", *KJChE*, 20(1), 157 (2003).
- Ryu, H.J., Lim, N.Y., Bae, D.H. and Jin, G.T.: "Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustor", HWAHAK KONGHAK, submitted (2003).
- Kubaschewski, O. and Alcock, C.B.: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, 5th Ed., Oxford (1979).
- Jin, H., Okamoto, T. and Ishida, M.: "Development of a Novel Chemical-Looping Combustion: Synthesis of a Solid Looping Material of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1), 126 (1999).
- Yi, C.K., Jo, S.H., Kwon, H.S., Kim, K.B., Chae, H.K., Jin, G.T. and Son, J.E.: "Continuous Operation of Zinc-Titanate Sorbent for 100 Hours in a Fluidized Hot Gas Desulfurization Process for IGCC", HWAHAK KONGHAK, 40(2), 246 (2002).
- Jo, S.H., Lee, B.H., Lee, J.B., Ryu, C.K., Jin, G.T. and Yi, C.K.: "Multi-cyclic Test of a Air-Regenerated Sorbent in a Pressurized Fluidized Reactor for Hot Gas Desulfurization", HWAHAK KONGHAK, 40(2), 231 (2002).
- 이창근, 조성호, 류호정, 이승용, 진경태: "전식 Sorbent를 이용한 배가스 CO<sub>2</sub> 회수공정 기반기술개발", 제 1회 이산화탄소 저감 및 처리기술 Workshop, 381 (2003).