

케미컬루핑 연소를 위한 산소전달입자의 최소유동화속도 및 고속유동층 전이유속에 미치는 압력의 영향

김정환^{1,3} · 배달희¹ · 백점인² · 박영성³ · 류호정^{1†}

¹한국에너지기술연구원, ²한국전력공사 전력연구원, ³대전대학교 환경공학과

Effect of Pressure on Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustor

JUNGHWAN KIM^{1,3}, DAL-HEE BAE¹, JEOM-IN BAEK², YEONG-SEONG PARK³, HO-JUNG RYU^{1†}

¹Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea

²Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon 34056, Korea

³Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon 34520, Korea

†Corresponding author :
hjryu@kier.re.kr

Received 5 January, 2017
Revised 10 January, 2017
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> To develop a pressurized chemical looping combustor, effect of pressure on minimum fluidization velocity and transition velocity to fast fluidization was investigated in a two-interconnected pressurized fluidized bed system using oxygen carrier particle. The minimum fluidization velocity was measured by bed pressure drop measurement with variation of gas velocity. The measured minimum fluidization velocity decreased as the pressure increased. The transition velocity to fast fluidization was measured by emptying time method and decreased as the pressure increased. Gas velocity in the fuel reactor should be greater than the minimum fluidization velocity and gas velocity in the air reactor should be greater than the transition velocity to fast fluidization to ensure proper operation of two interconnected fluidized bed system.

Key words : Chemical looping(케미컬루핑), Minimum fluidization velocity(최소유동화속도), Transition velocity to fast fluidization(고속유동층 전이유속), Pressure(압력)

1. 서론

온실가스 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 이산화탄소를 포집하기 위한 여러 가지 기술 중 순산소 연소기술의 하나인 매체순환연소(CLC, chemical

looping combustion) 기술은 기존의 연소기(combustor)를 두 개의 반응기, 즉 공기반응기와 연료반응기로 분리하여 두 반응기 사이를 순환하는 금속산화물 형태의 산소전달입자(oxygen carrier particle)에 의해 산소를 전달하는 연소기술로서 기존 연소방식에 비

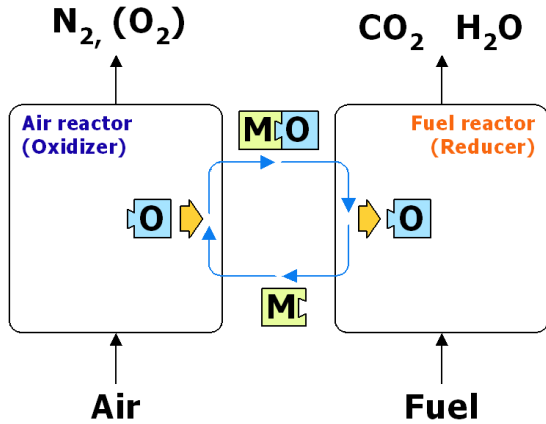


Fig. 1. Conceptual diagram of chemical-looping combustor

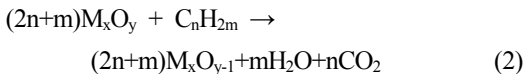
해 NOx 저감 및 CO₂ 원천분리가 가능하고 순산소 연소기술과는 달리 공기분리설비(ASU, Air Separation Unit)가 필요하지 않다는 장점이 있다¹⁾.

Fig. 1에는 매체순환연소 기술의 개념을 나타내었다. 전체 공정은 공기반응기와 연료반응기로 구성되어 있으며 공기반응기에서는 산소전달입자의 산화반응이, 연료반응기에서는 산소전달입자의 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 산소전달입자가 순환하면서 공기반응기에서 얻은 산소를 연료반응기로 전달하게 된다. 공기반응기에서는 식 (1)과 같이 금속입자(M)가 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 연료반응기로 이동되며, 연료반응기에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO) 입자가 연료(CH₄, H₂, CO, C_nH_{2n+2}, 천연가스, 석탄, 바이오매스 등)와 반응하여 다시 금속입자를 형성하고 CO₂, H₂O만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 금속입자는 공기반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다²⁾.

산화반응:



환원반응



이와 같이 분리된 반응기로 산화-환원 반응을 수행할 경우 저 NOx 연소가 가능하고, 고농도의 CO₂를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다³⁾.

케미컬루핑연소기는 여러 가지 방식의 반응기 조합으로 설계될 수 있으나 일반적으로 기체-고체간의 접촉효율이 좋고 열 및 물질전달이 우수하며 공정 유지가 쉬운 유동층 반응기가 주로 고려되고 있다⁴⁾. 특히 케미컬루핑 연소기의 물질수지를 통해 산소전달입자의 산화 반응을 위해 필요한 공기와 기체연료의 유량을 계산하면 공기반응기에 주입되는 공기 유량이 연료반응기에 주입되는 연료(메탄, 천연가스) 유량의 11배 정도이고 두 반응기 사이의 고체순환을 위해서는 두 반응기 중 하나가 고속유동층 형태가 되어야 한다. 또한 연료반응기의 경우 전체 시스템의 성능 개선을 위해서는 주입된 연료의 대부분이 연소되어야 하므로 반응기 내부의 산소전달입자량과 기체 및 고체 체류시간의 확보가 용이한 기포유동층을 이용하는 것이 유리한 것으로 보고되고 있다⁴⁾.

이와 같이 고속유동층 및 기포유동층으로 구성된 시스템의 설계를 위해서는 기본적으로 공기반응기(고속유동층)와 연료반응기(기포유동층)에서 공기와 기체연료의 유속에 대한 기준이 필요하다. 각 기체유속의 기준은 각 반응기에서 원하는 유동화 형태를 얻을 수 있는 최소유속이 되며, 이를 위해 기포유동층에서 조업하고자 하는 연료반응기의 경우 최소유동화속도에 대한 실험자료가 필요하며, 고속유동층에서 조업하고자 하는 공기반응기의 경우 고속유동층으로의 전이유속에 대한 실험 자료가 필수적이다⁵⁾.

케미컬루핑 연소기술의 발전효율 향상과 원천분리된 CO₂의 압축비용 저감, 컴팩트 시스템의 구현을 위해 가압 케미컬루핑 연소기술에 대한 연구개발이 진행되고 있다. 천연가스연소복합발전예 상압 케미컬루핑 연소기를 적용할 경우 스팀터빈을 구동하여 얻을 수 있는 발전효율은 40~42%인 반면 고압 조건에서 운전되는 케미컬루핑 연소기를 적용할 경우 스팀터빈과 가스터빈을 함께 구동할 수 있어 52~53%의 발전효율을 얻을 수 있는 것으로 보고된

바 있다⁶⁾. 결과적으로 가압 케미컬루핑 연소기술의 개발을 위해서는 고압조건에서 최소유동화속도 및 고속유동층 전이유속에 대한 정보가 필수적이다.

Ryu 등⁴⁾은 케미컬루핑 연소기에 적용하기 위한 산소전달입자의 최소유동화속도에 미치는 온도와 압력의 영향 및 고속유동층 전이유속에 미치는 온도의 영향에 대해 보고한 바 있다. 한편, 유동층 공정에 사용되는 입자에 대해 고속유동층 전이유속에 미치는 압력의 영향을 측정된 실험결과는 제한적이며^{7,8)} 특히 케미컬루핑 연소에 사용되는 산소전달입자에 대해 고속유동층 전이유속에 미치는 압력의 영향에 대해서는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 케미컬루핑 연소기의 산소전달입자로 사용하기 위해 개발된 입자를 층물질로 사용하여 2탑 가압유동층에서 압력의 변화에 따른 최소유동화속도 및 고속유동층 전이유속의 변화를 측정 및 해석하였다.

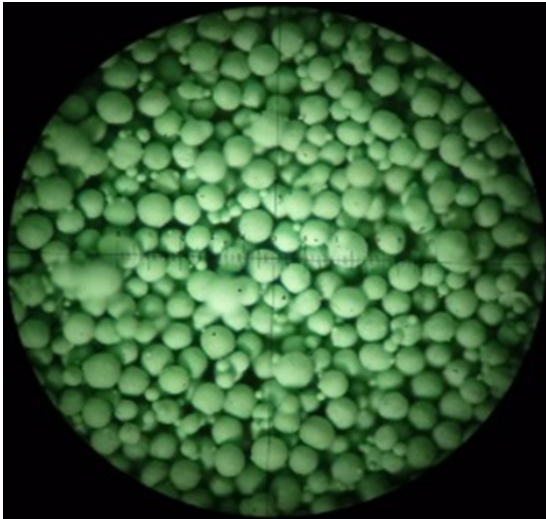


Fig. 2. Photo of oxygen carrier particle (SDN70)

Table 1. Summary of oxygen carrier properties

Particle name	Raw materials		Particle density [kg/m ³]	Particle size [μm]
	Metal oxide [wt.%]	Support /Promoter		
SDN70	NiO [70%]	Alumina/ Magnesia	3752	75~150

2. 실험

2.1 산소전달입자

본 연구에서는 기존 연구⁹⁻¹¹⁾에서 상압 및 가압 조건에서 우수한 산소전달입자로 선정된 SDN70 입자를 사용하였다. Fig. 2 및 Table 1에는 본 연구에 사용된 산소전달입자의 사진 및 특성을 나타내었다. SDN70 입자는 한전전력연구원에서 분무건조법^{12,13)}에 의해 제조되었으며 입자의 형태는 구형을 나타내었다. SDN70 입자의 활성성분은 NiO (70 wt.%)이며 입자의 원료물질, 밀도 및 입자크기 범위를 Table 1에 함께 나타내었다.

2.2 실험장치

Fig. 3에는 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속 측정에 사용된 2탑 가압유동층 시스템은

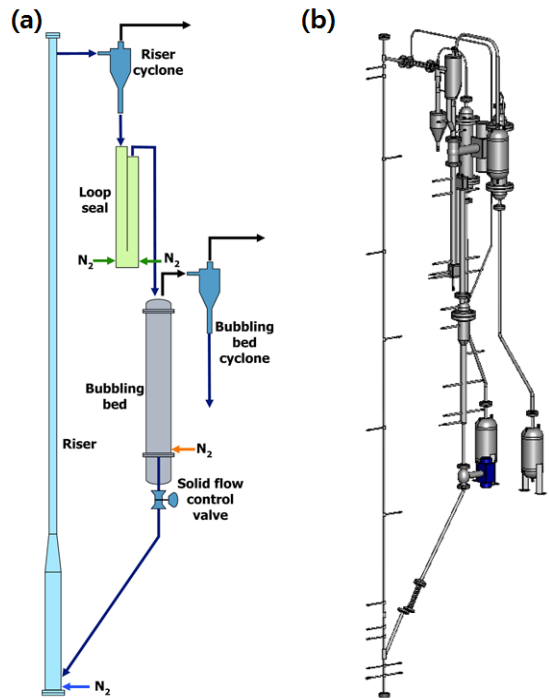


Fig. 3. (a) Schematic and (b) 3D-view of two interconnected fluidized bed system for solid circulation rate measurement

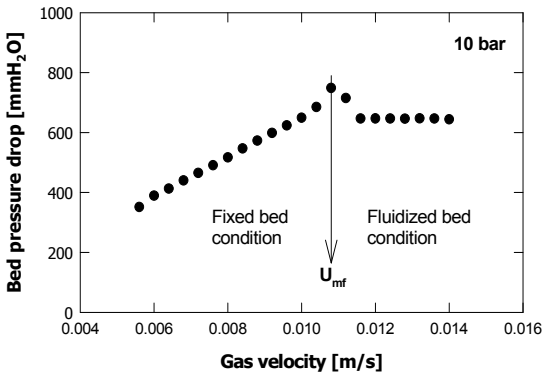


Fig. 4. Trend of bed pressure drop versus gas velocity (how to determine minimum fluidization velocity)

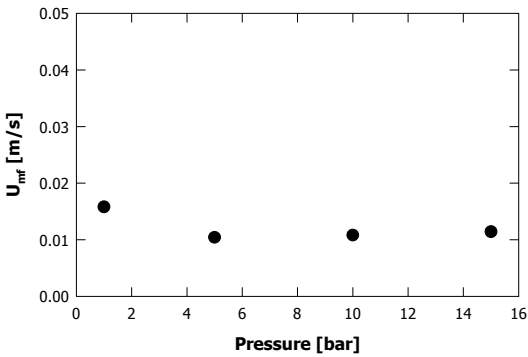


Fig. 5. Effect of pressure on minimum fluidization velocity

나타내었다. 전체 시스템은 고속유동층 형태의 상승관(riser), 상승관 사이클론, 루프실, 기포유동층(bubbling bed), 기포유동층 사이클론, 고체흐름제어 밸브(solid flow control valve) 등으로 구성되어 있다. 전체 시스템은 SUS316L로 제작하였으며 상승관의 하부 직경은 0.0127 m, 상부직경은 0.0109 m, 총 높이가 6.73 m, 루프실은 내경 0.0409 m, 높이 1.58 m, 기포유동층은 내경 0.0527 m, 높이 1.21 m로 제작하였다. 유동화기체로는 질소를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 대표적으로 10 bar 조건에서 기포유동층 내부에 고체층 높이가 0.6 m에 해당하는 산소전달입자를 장입한 후 유속을 증가시켜가면서 측정하고

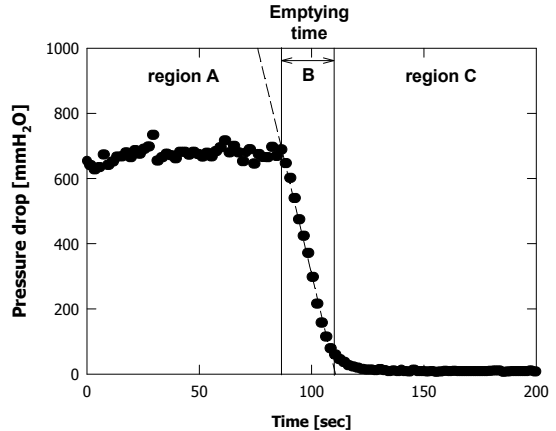


Fig. 6. Riser pressure drop versus time (determination of emptying time)

체층의 압력강하 변화를 나타내었다. 고체층의 압력강하는 기포유동층 바닥으로부터 0.1 m와 1.0 m에 설치된 압력탭에 차압형 압력변환기를 설치하여 측정하였다. 고정층 조건에서부터 유속이 증가함에 따라 층의 압력강하가 증가하여 최대값을 나타내었으며 이후 다소 감소한 후에 거의 일정한 값을 나타내었다. 최소유동화속도는 정의에 따라 층의 압력강하가 최대점을 나타내는 유속으로 결정하였다.

Fig. 5에는 1~15 bar의 압력변화에 따라 측정한 최소유동화속도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 최소유동화속도가 감소한 후 거의 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 기존 보고⁴⁾에 나타난 대로 압력이 증가함에 따라 기체점도는 일정하지만 기체의 밀도가 증가하기 때문이다. 한편 이러한 기체밀도 증가의 영향은 낮은 압력 범위에서 큰 영향을 미치므로 낮은 압력범위에서는 압력 증가에 따른 최소유동화속도의 감소폭이 크게 나타나고 높은 압력범위에서는 최소유동화속도의 감소폭이 미미하여 감소폭이 매우 적게 나타날 수 있으며 기존의 최소유동화속도 상관식들에서 예측되는 경향과 유사한 경향을 나타내었다.

고속유동층으로의 전이유속을 측정하기 위한 방법으로는 기존 보고들에서 가장 널리 사용되었던 emptying time method를 사용하였다⁷⁾. 이 방법은 주

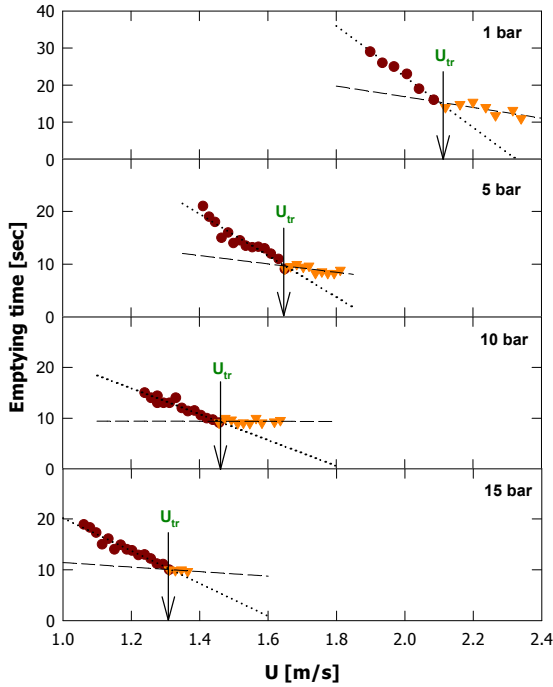


Fig. 7. Effect of pressure and gas velocity on emptying time (determination of transition velocity to fast fluidization)

어진 유속에서 상승관으로 더 이상의 고체 유입이 없을 때 상승관 내부의 고체입자가 모두 비산되어 상승관이 비워지는데 걸리는 시간(emptying time)을 측정하고, 각 유속에서 측정된 emptying time을 유속 변화에 따라 도시하여 그 기울기가 변하는 유속을 고속유동층으로 전이유속으로 결정하는 방법이다^{4,7,10}. 한편 상승관 내부의 고체가 모두 비산되는데 걸리는 시간을 측정하는 방법으로는 상승관 전체의 압력강하(pressure drop)를 연속적으로 측정하는 방법이 가장 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 상승관 바닥으로부터 0.75 m와 6.25 m에 설치한 압력탭에 연결된 차압형 압력변환기를 이용하여 각 유속조건에서 emptying time을 측정하였다. 안정적인 고체순환이 이루어지는 조건에서 상승관과 기포유동층의 각 부분에서 측정된 압력강하 값이 거의 일정한 값을 나타낼 때를 정상상태로 고려하였으며, 정상상태에서 Fig. 3에 나타난 기포유동층 하부의 고체흐름제어밸브를 닫아 상승관으로의 고체유입을 차단하였으며, 시간변화에 따른 상

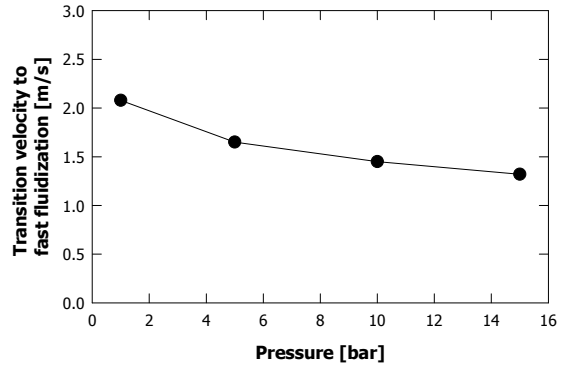


Fig. 8. Effect of pressure on transition velocity to fast fluidization

승관 하부의 차압 변화를 측정하였다. Fig. 6에는 대표적으로 1 bar에서 상승관 유속 2.0 m/s, 기포유동층 유속 0.032 m/s, 고체흐름제어밸브의 개구비 20% 조건에서 안정적인 고체순환을 유지하는 경우(region A)와 고체흐름제어밸브를 닫은 이후에 상승관 내부의 고체량이 감소하는 구간(region B) 및 상승관의 고체가 모두 비워진 구간(region C)에 대해 시간에 따라 측정된 상승관 하부 차압의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 상승관 하부 차압이 안정적으로 유지되다가(region A) 고체흐름제어밸브를 닫은 후에는 기포유동층으로부터 상승관으로의 고체 유입이 없으므로 상승관 하부의 고체량이 감소하므로 차압이 급격하게 감소하였으며(region B) 상승관 내부의 고체가 모두 비산된 후에는 0을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 emptying time은 상승관 하부 차압이 감소하기 시작한 지점부터 시간에 따라 측정된 차압 변화의 도선 후 직선적으로 감소하는 차압값의 접선이 차압이 0인 지점과 만나는 시간으로 고려하였다.

Fig. 7에는 각각의 압력에서 유속변화에 따라 측정된 emptying time의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 유속이 증가함에 따라 입자비산속도가 증가하므로 상승관 내부의 고체를 모두 비산시키는데 필요한 시간이 emptying time이 급격히 감소한 후 감소경향이 둔화되었다. 기존 보고에 나타난 바와 같이 유속변화에 따른 emptying time의 감소기울기가 변하는 유속을 고속유동층으로의 전이유속으로

결정하였다.

Fig. 8에는 1 bar부터 15 bar까지의 압력변화에 따른 고속유동층로의 전이유속 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 고속유동층으로의 전이유속이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 압력변화에 따른 입자비산속도의 변화경향과 관련하여 해석할 수 있다. 일정 유속에서 입자비산속도는 압력이 증가함에 따라 증가하기 때문에, 더 낮은 유속에서도 고속유동층으로의 전이가 가능해지는 것으로 사료되었다.

결과적으로 Fig. 5와 Fig. 8에 나타난 바와 같이 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속 모두 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 케미컬루핑 연소기의 공기반응기의 경우 고속유동층으로의 전이유속 이상의 유속에서 조업하는 것이 적합하며 연료반응기의 경우 최소유동화속도 이상의 유속에서 조업하는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

5. 결론

가압 케미컬루핑 연소기의 공기반응기와 연료반응기의 기체유속 조건을 결정하기 위해 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속에 미치는 압력의 영향을 측정 및 해석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 최소유동화속도는 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 기존 상관식들에서 예측된 경향과 유사하였다.

2) Emptying time method를 이용하여 고속유동층으로의 전이유속을 측정하였으며 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 케미컬루핑 연소기의 공기반응기의 경우 고속유동층으로의 전이유속 이상의 유속, 연료반응기의 경우 최소유동화속도 이상의 유속에서 조업하는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

4) 실제 케미컬루핑 연소기는 고온-고압 조건에서

운전되므로 온도와 압력의 영향을 함께 고려하여 최소유동화속도 및 고속유동층으로의 전이유속을 결정해야 하며 이를 위해서는 고온-고압조건에서 최소유동화속도 및 고속유동층으로의 전이유속을 예측할 수 있는 상관식의 개발이 필요하다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(20152010201840).

References

1. J. I. Baek, H. Jo, T. Eom, J. Lee and H. J. Ryu, "The Effect of CBB(CaO · BaO · B2O3) Addition on the Physical Properties and Oxygen Transfer Reactivity of NiO-based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion", Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 27, No. 1, 2016, pp. 95-105.
2. H. J. Ryu, H. Kim, D. H. Lee, G. T. Jin and J. I. Baek, "Reduction and Decomposition Characteristics of CaSO4 Based Oxygen Carrier Particles", Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 26, No. 6, 2015, pp. 600-608.
3. M. Akai, T. Kagajo, and M. Inoue, "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO2 Recovery and Sequestering System", Energy Convers. Mgmt, Vol. 36, 1995, pp. 801-804.
4. H. J. Ryu, N. Y. Lim, D. H. Bae, G. T. Jin, "Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical Looping Combustor", HWAHAK KONGHAK, Vol. 41, No. 5, 2003, pp. 624-631.
5. S. Shrestha, B. S. Ali and M. D. B. Hamid, "Cold Flow Model of Dual Fluidized Bed: A Review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 53, 2016, pp. 1529-1548.
6. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan and L. F. de Diego, "Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technology", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 38, 2012, pp. 215-282.
7. D. H. Bae, H. J. Ryu, D. Shun, G. T. Jin and D. K. Lee, "Effect of Temperature on Transition Velocity from Turbulent Fluidization to Fast Fluidization in a Gas Fluidized Bed", HWAHAK KONGHAK, Vol. 39, No. 4, 2001, pp. 456-464.
8. M. Y. Seo, J. H. Goo, S. D. Kim, J. G. Lee, Y. T. Guahk, N. S. Rho, G. H. Koo, D. Y. Lee, W. C. Cho and B. H. Song, "The

- Transition Velocities in a Dual Circulating Fluidized Bed Reactor with Variation of Temperatures”, *Powder Technology*, Vol. 264, 2014, pp. 583-591.
9. H. Kim, D. H. Lee,, J. I. Baek and H. J. Ryu, “Selection of Oxygen Carrier Candidates for Chemical Looping Combustion by Measurement of Oxygen Transfer Capacity and Attrition Loss”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 4, 2016, pp. 404-411.
 10. H. J. Ryu, Y. C. Park, S. Y. Lee, S. H. Jo, D. Shun and J. I. Baek, “CH₄ Combustion Characteristics of Oxygen Carriers in a Bubbling Fluidized Bed”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 5, 2016, accepted.
 11. J. Y. Yoon, D. H. Bae, J. I. Baek and H. J. Ryu, “Reduction Characteristics of Oxygen Carriers in a Pressurized Bubbling Fluidized Bed”. *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 5, 2016, accepted.
 12. H. J. Ryu, S. S. Park, D. H. Lee, W. K. Choi and Y. W. Rhee, “Method for Improvement of Reduction Reactivity at High Temperature in a Chemical Looping Combustor”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 50, No. 5, 2012, pp. 843-849.
 13. S. S. Park, D. H. Lee, W. K. Choi, H. J. Ryu and Y. W. Rhee, “Syngas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Reactor”, *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 1, 2012, pp. 83-92.
 14. F. A. Zenz and N. A. Weil, “A Theoretical-Empirical Approach to the Mechanism of Particle Entrainment from Fluidized Beds”, *AIChE Journal*, Vol. 4, 1958, pp. 472-479.
 15. I. H. Chan and T. M. Knowlton, “The Effect of Pressure on Entrainment from Bubbling Gas-Fluidized Beds”, in “Fluidization”, *Proc. 4th Int. Conf. on Fluidization*, edited by D. Kunii and R. Toei, Engineering Foundation, 1984, pp. 283-290.