

## 0.5 MWth 케미컬루핑 연소시스템 적용을 위한 산소전달입자의 수력학 특성 및 고체순환 특성

류호정<sup>1,†</sup> · 김정환<sup>1</sup> · 황병욱<sup>1</sup> · 남형석<sup>1</sup> · 이도연<sup>1</sup> · 조성호<sup>1</sup> · 백점인<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>한국전력공사 전력연구원

### Hydrodynamics and Solid Circulation Characteristics of Oxygen Carrier for 0.5 MWth Chemical Looping Combustion System

HO-JUNG RYU<sup>1,†</sup>, JUNGHWAN KIM<sup>1</sup>, BYUNG WOOK HWANG<sup>1</sup>, HYUNGSEOK NAM<sup>1</sup>, DOYEON LEE<sup>1</sup>, SUNG-HO JO<sup>1</sup>, JEOM-IN BAEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

<sup>2</sup>Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, 105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
hjryu@kier.re.kr

Received 27 July, 2018  
Revised 18 October, 2018  
Accepted 30 December, 2018

**Abstract >>** To select the operating condition of 0.5 MWth chemical looping combustion system, minimum fluidization velocity, transition velocity to fast fluidization and solid circulation rate were measured using mass produced new oxygen carrier (NO16-R4) which produced by spray drying method for 0.5 MWth chemical looping combustion system. A minimum fluidization velocity decreased as the pressure increased. The measured transition velocity to fast fluidization was 2.0 m/s at ambient temperature and pressure. The measured solid circulation rate increased as the solid control valve opening increased. We could control the solid circulation rate from 26 to 93 kg/m<sup>2</sup>s. Based on the measured minimum fluidization velocity and transition velocity to fast fluidization, we choose appropriate operating conditions and demonstrated continuous solid circulation at high pressure condition (5 bar-abs) up to 24 hours.

**Key words :** Chemical looping combustion(케미컬루핑연소), Oxygen carrier(산소전달 입자), Minimum fluidization velocity(최소유동화속도), Transition velocity to fast fluidization(고속유동층 전이유속), Solid circulation(고체순환)

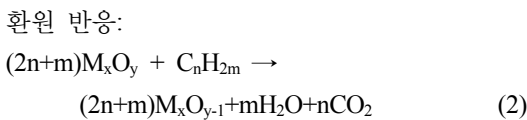
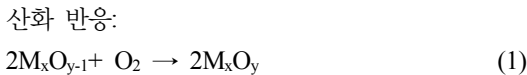
## 1. 서 론

대형 이산화탄소 배출원으로부터 이산화탄소를 포집하여 분리하기 위한 기술 중 연소과정에서 순수한

이산화탄소만 배출되도록 하는 연소 중 포집기술(순산소 연소기술)은 연소기 자체가 CO<sub>2</sub> 분리설비이므로 별도의 분리설비 없이 CO<sub>2</sub>를 원천적으로 분리할 수 있는 장점이 있으며 주로 신규발전소 또는 기존

발전소의 retrofit을 위한 설비로 활용될 수 있다. 한편 케미컬루핑 연소시스템은 공기 중의 산소를 사전에 분리하여 연소기에 공급하는 기존의 순산소 연소 기술과는 달리 금속산화물을 이용하여 하나의 반응기에서는 공기 중의 산소를 흡수하고, 이를 다른 반응기로 이동시켜 연료와 산소를 반응시키는 분리연소 반응을 통하여 공기 중의 질소와 연소에 의하여 발생하는 이산화탄소의 혼합을 방지할 수 있으며 산소를 분리하기 위한 별도의 설비가 필요 없는 차세대 연소기술이다<sup>1-3)</sup>.

Fig. 1에는 케미컬루핑 연소시스템의 기본적인 개념을 나타내었다. 전체 연소시스템은 공기반응기와 연료반응기로 구성되며, 공기반응기에서는 식 (1)과 같이 산소전달입자에 포함된 금속성분(M)이 공기 중의 산소와 반응하면서 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 산소전달입자가 연료반응기로 이송되면 연료반응기에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO)이 연료(천연가스, 석탄, 합성가스, 바이오매스 등)와 반응하여 다시 금속산화물이 금속성분으로 환원되면서 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 산소전달입자는 공기반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다<sup>4)</sup>.



이와 같이 두 개의 반응기로 분리된 케미컬루핑 연소시스템을 사용하는 경우, 공기반응기에서는 화염이 없는 조건에서 기체-고체 반응이 일어나므로 thermal-NO<sub>x</sub>의 발생을 최소화할 수 있으며, 별도의 공기분리설비가 필요하지 않으며, 연료반응기에서 배출되는 기체는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O뿐이므로 수분을 응축하여 분리하면 별도의 CO<sub>2</sub> 분리설비 없이도 고농도의 CO<sub>2</sub>를 원천적으로 분리할 수 있는 장점이 있다<sup>5,6)</sup>. 한

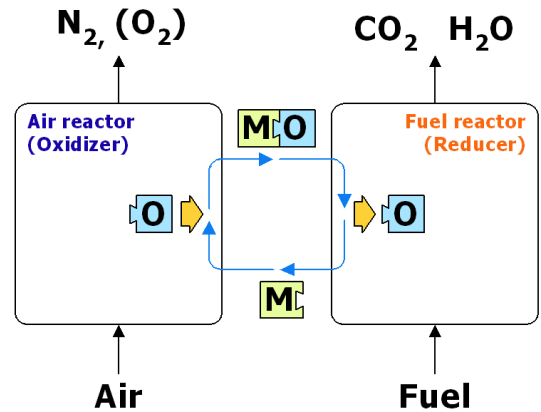


Fig. 1. Conceptual diagram of chemical looping combustion system

편, 천연가스복합발전 시스템에 상압 케미컬루핑 연소시스템을 적용할 경우 스팀터빈을 구동하여 얻을 수 있는 발전효율은 40-42%인 반면 고압 케미컬루핑 연소시스템을 적용할 경우 스팀터빈과 가스터빈을 함께 구동할 수 있어 52-53%의 발전효율을 얻을 수 있는 것으로 보고된 바 있다<sup>7)</sup>.

본 연구팀에서는 0.5 MWth 급 가압 케미컬루핑 연소시스템을 개발하기 위한 과정으로 여러 가지 산소전달입자들에 대한 상압, 고압 반응 특성 및 반응성에 미치는 여러 변수들의 영향을 측정 및 해석하였으며 최종적으로 N016-R4 입자를 최적 산소전달입자로 선정한 바 있다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 최적 산소전달입자로 선정된 N016-R4 입자를 고온, 고압 운전조건에 적용하기 전에 공기반응기와 연료반응기의 원활한 운전을 위한 기체유속 조건을 결정하고자 N016-R4 입자의 최소유동화속도와 고속유동층 전이유속을 측정 및 해석하였으며, 고체흐름 제어밸브의 개구비(opening ratio) 변화에 따른 두 반응기 사이의 고체순환속도 변화 범위를 확인하였고 실험에 의하여 결정된 유속조건을 바탕으로 가압조건에서 장기 고체순환 운전이 가능함을 실증하는 방법으로 N016-R4 입자의 고압시스템 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 산소전달입자

산소전달입자로는 한국전력공사 전력연구원에서 분무건조법(spray drying method)에 의하여 제조한 산소전달입자(N016-R4)를 사용하였다. Fig. 2에는 산소전달입자의 광학현미경 사진을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 입자의 모양은 구형을 나타내었다. Table 1에는 산소전달입자의 입자 특성을 요약하여 나타내었다. N016-R4 입자는 기존 연구<sup>8)</sup>에서 다른 입자들에 비하여 우수한 반응성을 나타내어 최적의 산소전달입자로 선정된 바 있으며 0.5 MWth급 케미컬루핑 연소시스템에 적용하기 위하여 500 kg 이상 대량으로 제조된 입자의 대표시료를 채취하여 본 연구에 사용하였다.



Fig. 2. Microscopic image of N016-R4 particle (fresh)

Table 1. Properties of oxygen carrier particles

Particle name	Raw materials		Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	Particle size range (average) (μm)
	Metal oxide	Supporter/promoter		
N016-R4	NiO (70 wt.%)	Confidential (30 wt.%)	2,017	34-250 (105)

### 2.2 실험장치

Fig. 3에는 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속, 고체순환속도 측정 및 장기 고체순환 유지 실험에 사용된 2탑 가압 유동층 시스템을 나타내었다. 전체 시스템은 공기반응기에 해당하는 고속유동층 형태의 상승관(riser), 상승관 사이클론, 루프실, 연료반응기에 해당하는 기포유동층(bubbling bed), 기포유동층 사이클론, 고체흐름 제어밸브(solid flow control valve) 등으로 구성되어 있다. 전체 시스템은 SUS316L로 제작하였으며 상승관의 하부 직경은 0.0127 m, 상부직경은 0.0109 m, 총 높이 6.73 m, 루프실은 내경 0.0409 m, 높이 1.58 m, 기포유동층은 내경 0.0527 m, 높이 1.21 m로 제작하였다. 유동화기 체로는 질소를 사용하였다.

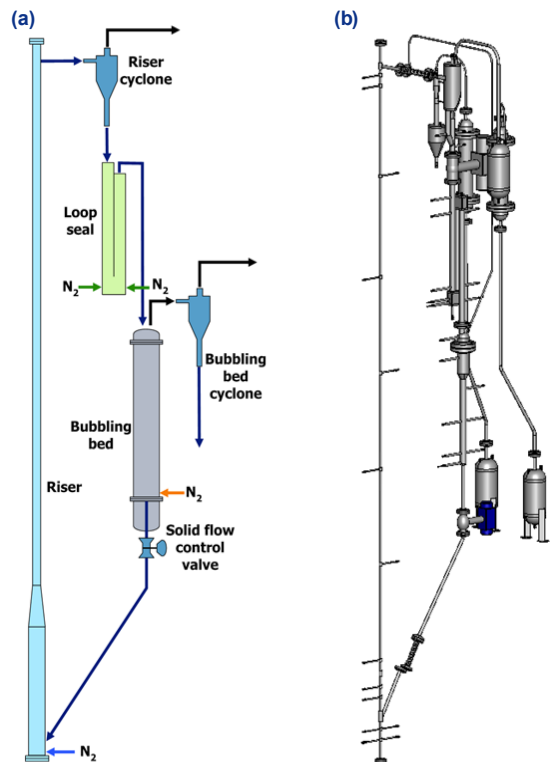


Fig. 3. Two-interconnected high pressure fluidized bed system, (a) schematic, (b) 3D-view

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 최소유동화속도( $U_{mf}$ )를 측정하기 위한 방법을 나타내었다. 대표적으로 1 bar, 상온조건에서 기포유동층 내부에 고체층 높이 0.6 m에 해당하는 산소전달입자를 장입한 후 유속을 증가시켜가면서 측정된 고체층의 압력강하(bed pressure drop) 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.

같은 방법으로 상온에서 압력을 증가시켜가며 1, 2, 3, 4, 5 bar 조건에서 N016-R4 산소전달입자의 최소유동화속도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 최소유동화속도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 이와 같은 경향은 기존 보고<sup>9)</sup>에 나타난 대로 압력이 증가함에 따라 기체점도는 일정하지만 기체의 밀도가 증가하기 때문에 더 낮은 유량으로도 유동화

가 가능하기 때문이다.

산소전달입자의 최소유동화속도는 케미컬루핑 연소시스템의 연료반응기를 기포유동층 상태로 유지하기 위한 최소유량조건을 의미한다. 측정된 최소유동화속도는 압력이 증가함에 따라 감소하므로 연료반응기를 기포유동층 상태로 유지하기 위한 유속이 감소함을 의미하며, 결과적으로 상압조건에서 측정된 최소유동화속도 이상의 유속을 공급할 경우 가압조건에서도 기포유동층 상태를 확보할 수 있는 것으로 사료되었다.

한편 공기반응기에서 산소전달입자를 비산시켜 연료반응기로 이송시키기 위해서는 공기반응기의 유동화 형태가 고속유동화(fast fluidization) 상태가 되어야 한다. 따라서 다음 단계로 N016-R4 산소전달입자의 고속유동층 전이유속을 측정하였다. 고속유동층으로의 전이유속을 측정하기 위한 방법으로는 기존 보고에서 가장 널리 사용된 방법인 emptying time method를 사용하였다<sup>9)</sup>. 이 방법은 주어진 유속에서 상승관(riser)으로 더 이상의 고체 유입이 없을 때 상승관 내부의 고체입자가 비산되어 상승관이 비워지는데 걸리는 시간(emptying time)을 측정하고, 각 유속에서 측정된 emptying time을 유속 변화에 따라 도시하여 그 기울기가 변하는 유속을 고속유동층으로

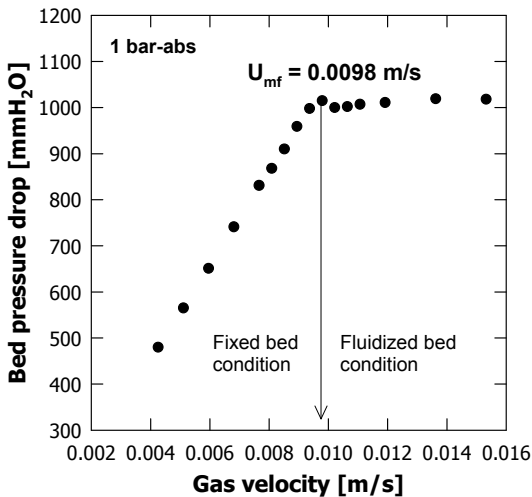


Fig. 4. Trend of bed pressure drop versus gas velocity (how to determine the minimum fluidization velocity)

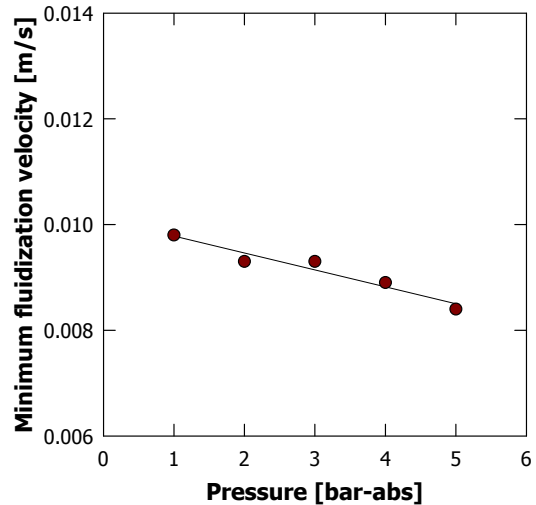


Fig. 5. Effect of pressure on the minimum fluidization velocity

의 전이유속으로 결정하는 방법이다<sup>9)</sup>.

본 연구에서는 차압형 압력변환기(상승관 바닥으로부터 0.75 m와 6.25 m에 설치)를 이용하여 각 유속조건에서 emptying time을 측정하였다. 안정적인 고체순환이 이루어지는 조건에서 상승관과 기포유동층의 각 부분에서 측정된 압력강하 값이 거의 일정한 값을 나타낼 때를 정상상태로 고려하였다. 정상상태에서 Fig. 3에 나타난 기포유동층 하부의 고체흐름 제어밸브를 닫아 기포유동층으로부터 상승관으로 유입되는 고체를 차단한 후 시간 변화에 따른 상승관 하부의 차압 변화를 측정하였으며 emptying time은 상승관 하부 차압이 감소하기 시작한 지점부터 시간에 따라 측정한 차압 변화를 도식한 후 직선적으로 감소하는 차압값의 접선이 차압이 0인 지점과 만나는 시간으로 고려하였다.

Fig. 6에는 상온, 상압조건에서 상승관의 유속 변화에 따라 측정된 emptying time의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 실험 결과는 루프실(loop seal)의 유속이 0.022 m/s, 기포유동층의 유속이 0.020 m/s, 고체흐름 제어밸브의 opening %가 16%인 조건에서 측정된 결과를 나타내며 상승관의 유속은 1.62-2.36

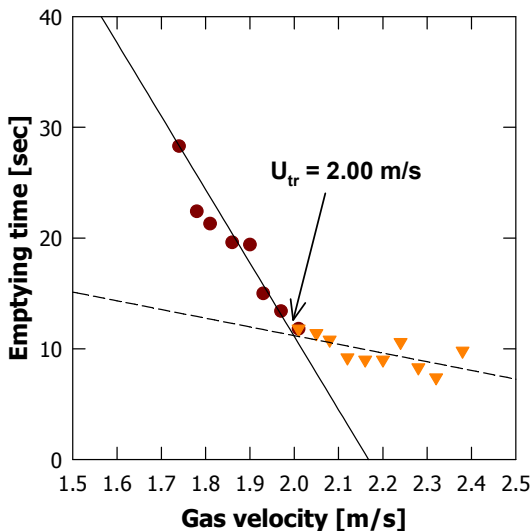


Fig. 6. Trend of emptying time versus gas velocity at ambient temperature and pressure (how to determine transition velocity to fast fluidization)

m/s로 변화시켰다. 그림에 나타난 바와 같이 유속이 증가함에 따라 입자비산속도가 증가하므로 상승관 내부의 고체를 모두 비산시키는데 필요한 시간인 emptying time이 급격히 감소한 후 감소경향이 둔화되었다. 기존 보고<sup>9)</sup>에 나타난 바와 같이 emptying time의 감소기울기가 변화하는 유속을 고속유동층으로의 전이유속으로 결정하였다.

본 연구에서 측정된 N016-R4 입자의 고속유동층으로의 전이유속( $U_{tr}$ )은 2.0 m/s로 나타났으며, 압력이 증가함에 따라 고체입자의 고속유동층 전이유속이 감소한다는 기존 결과<sup>9)</sup>를 함께 고려하면 N016-R4 입자를 사용할 경우 상압조건에서 측정된 고속유동층 전이유속 이상의 기체를 공급할 경우 가압조건에서도 공기반응기를 고속유동층 상태로 운전할 수 있는 것으로 사료되었다.

다음으로 N016-R4 입자의 고체순환속도 운전 범위를 측정하기 위하여 고체흐름 제어밸브의 opening % 변화에 따른 고체순환속도의 변화를 측정하였다. 고체순환이 연속적으로 일어나는 정상상태 고체순환 조건에서 루프실의 기체유입을 정지하여 상부 루프실을 유동화 상태에서 고정층 상태로 변화시켰으며 이를 통하여 공기반응기 사이클론에서 포집된 입자가 상부루프실과 사이클론 사이에 쌓이도록 하였고 연료반응기로의 고체순환이 없는 조건에서 시간변화에 따른 연료반응기 고체층 높이의 변화를 측정하여 입자의 벌크밀도로부터 단위시간 동안 단위면적 당 고체순환량인 고체순환속도( $\text{kg/m}^2\text{s}$ )를 계산하였다.

Fig. 7에는 상온, 상압, 상승관의 유속 2.38 m/s, 루프실(loop seal)의 유속이 0.022 m/s, 기포유동층의 유속이 0.020 m/s인 조건에서 고체흐름 제어밸브의 개구비를 14-20%로 변화시켰을 때 측정한 결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 고체흐름 제어밸브의 개구비가 증가함에 따라 중력에 의하여 기포유동층으로부터 고속유동층으로 유입되는 고체량이 증가하므로 고체순환속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 본 연구의 실험조건에서 고체순환속도는 26-93  $\text{kg/m}^2\text{s}$ 의 범위를 나타내었으며 0.5 MWth급 케미컬 루핑 연소시스템에서 필요한 고체순환속도 범위(산



소전달입자의 이용률이 50%일 때 11.1, 10%일 때 55.7 kg/m<sup>2</sup>s<sup>10</sup>)에 비하여 높은 고체순환속도에서도 조업이 가능함을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 측정된 최소유동화속도, 고속유동층 전이유속 및 고체순환속도 측정 결과를 바탕으로 고압조건에서 실제로 안정적인 고체순환이 가능한지를 확인하고자 장기 고체순환실험을 수행하였으며 실험 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 고속유동층, 루프실, 기포유동층의 유속은 각각 2.38, 0.022, 0.020 m/s 조건에서 운전하였으며, 고체흐름 제어밸브의 opening %는 16%였고 절대압 5 bar, 상온조건에서 고체

순환실험을 수행하였다. 그림에는 시간 변화에 따라 각 부분에 존재하는 고체량을 나타내는 차압의 변화를 나타내었으며 각 위치의 차압은 차압형 압력 변환기를 사용하여 측정하였다. 그림에 나타난 차압형 압력변환기(DP110-310)의 위치 및 고속유동층 바닥으로부터의 높이를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 차압의 큰 변화 없이 안정적인 고체순환이 가능한 것을 알 수 있었으며, 24시간 동안 안정적인 고체순환이 가능함을 실증하였다. 특히 기포유동층 내부에 존재하는 총 고체량을 나타내는 DP 310 값의 경우 24시간 동안 큰 변화 없이 일정한 값을 유지하였으며, 이를 바탕으로 장기운전 동안 입자의 비산에 의한 손실은 크지 않음을 알 수 있었다.

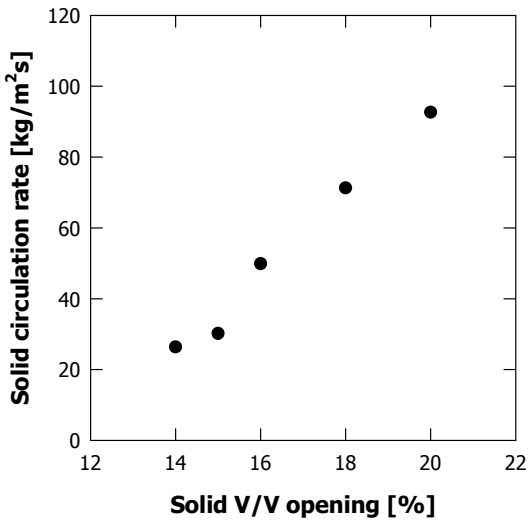


Fig. 7. Effect of solid flow control valve opening on the solid circulation rate

Table 2. Summary of location of each differential pressure transducer

Notation	Location	Height from bottom of the air reactor (m)	
		(+) point	(-) point
DP 110	Air reactor	0.10	0.50
DP 120	Air reactor	0.75	2.55
DP 130	Air reactor	2.55	4.35
DP 140	Air reactor	4.35	6.15
DP 220	Loop seal left	4.29	5.14
DP 230	Loop seal right	4.29	5.14
DP 300	Fuel reactor	2.68	2.98
DP 310	Fuel reactor	2.68	3.58

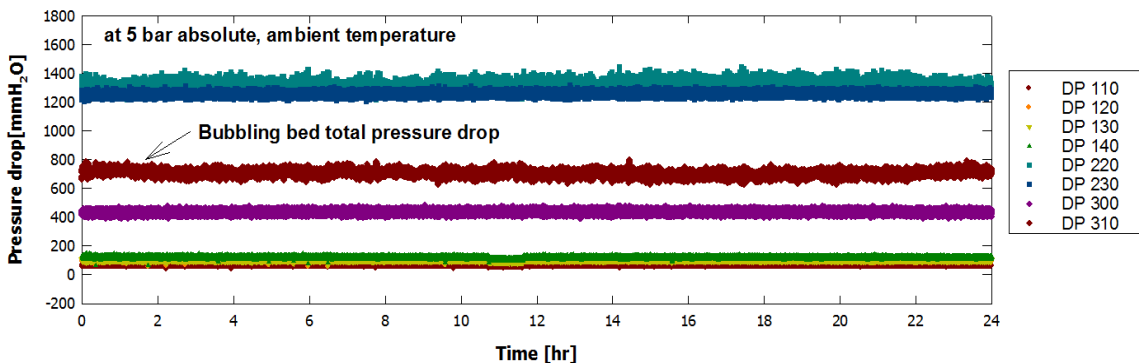


Fig. 8. Trends of pressure drop profile in the two-interconnected circulating fluidized bed system

## 4. 결론

0.5 MWth급 케미컬루핑 연소시스템에 적용하기 위해 대량으로 생산된 최적 산소전달입자(N016-R4)의 수력학 특성 및 고체순환 특성을 측정 및 해석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) N016-R4 입자의 최소유동화속도는 상온, 상압 조건에서 0.0098 m/s로 측정되었으며 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 고속유동층으로의 전이유속은 2.0 m/s로 측정되었으며 이 값들을 바탕으로 공기반응기와 연료반응기의 운전을 위한 유속조건을 결정할 수 있었다.

2) 본 연구의 실험 범위 내에서 고체순환속도는 26-93 kg/m<sup>2</sup>s의 범위를 나타내었으며 0.5 MWth급 케미컬루핑 연소시스템에서 필요한 고체순환속도 범위에 비하여 높은 고체순환속도에서도 조업이 가능함을 확인할 수 있었다.

3) 본 연구에 의하여 결정된 조업조건을 바탕으로 고압조건에서 안정적인 고체순환이 가능한지를 실험적으로 확인하였으며 5 bar 조건에서 24시간 동안 장기 연속 고체순환이 가능함을 실증하였다. 또한, 장기운전 동안 입자비산에 의한 손실은 크지 않은 것으로 나타났다.

## 후 기

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

## References

1. H. J. Ryu, S. S. Park, J. H. Moon, W. K. Choi, and Y. W. Rhee, "Effects of Temperature, Pressure, and Gas Residence Time on Methane Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Reactor", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 173-183.
2. 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.
3. Y. Liu, Q. Guo, Y. Cheng, and H. J. Ryu, "Reaction Mechanism of Coal Chemical Looping Process for syngas Production with CaSO<sub>4</sub> Oxygen Carrier in the CO<sub>2</sub> Atmosphere", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, 2012, pp. 10364-10373.
4. H. J. Ryu, C. W. Lee, D. H. Lee, D. H. Bae, S. Y. Lee, and Y. S. Park, "Direct Combustion Characteristics of Coal by Oxygen Carrier", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 25, No. 1, 2014, pp. 87-96.
5. Y. Liu, W. Jia, Q. Guo, and H. J. Ryu, "Effect of Gasifying Medium on the Coal Chemical Looping Gasification with CaSO<sub>4</sub> as Oxygen Carrier", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 22, 2014, pp. 1208-1214.
6. Q. Guo, X. Hu, Y. Liu, W. Jia, M. Yang, W. Man, H. Tian, and H. J. Ryu, "Coal Chemical Looping Gasification of Ca based Oxygen Carriers Decorated by CaO", *Powder Technology*, Vol. 275, 2015, pp. 60-68.
7. 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.
8. H. Kim, D. Lee, D. H. Bae, D. Shun, J. I. Baek, and H. J. Ryu, "Comparison of Reduction Reactivity of New Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion System in a Bubbling Fluidized Bed", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 5, 2017, pp. 554-560.
9. J. Kim, D. H. Bae, J. I. Baek, Y. S. Park, and H. J. Ryu, "Effect of Pressure on Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustor", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 1, 2017, pp. 85-91.
10. H. J. Ryu, D. Lee, M. Jang, J. Kim, and J. I. Baek, "Conceptual Design and Feasibility Study on 0.5 MWth Pressurized Chemical Looping Combustor", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 27, No. 2, 2016, pp. 201-210.