

회분식 유동층 반응기에서 석탄과 찰의 매체순환연소 특성

류호정*, 현주수*, 김영주**, 박영성**, 박문희***[†]

*한국에너지기술연구원, **대전대학교 환경공학과, ***호서대학교 통계학과

Chemical Looping Combustion Characteristics of Coal and Char in a Batch Type Fluidized Bed Reactor

HOJUNG RYU*, JUSOO HYUN*, YOUNGJOO KIM**, YEONGSEONG PARK**, MOONHEE PARK***[†]

**Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea*

***Department of Environmental Engineering, Daejeon Univ., Daejeon 300-716, Korea*

****Department of Informational Statistics, Hoseo Univ., Asan 336-795, Korea*

ABSTRACT

Effects of temperature, volatile content, particle diameter and solid input weight were investigated in the batch fluidized bed reactor using OCN703-1100 particle as oxygen carrier and Roto coal and char as fuels. Two solid fuels represented the best reactivity at different temperature, 900°C for Roto coal and 950°C for char, respectively. However, we selected 900°C as the best operating temperature because the improvement of reactivity of char at 950°C was negligible. Char represented better reactivity than Roto coal because char contains low volatile than Roto coal. For both solid fuels, reactivities were improved with increasing of the particle diameter. These results were explained by solid mixing tests in a transparent fluidized bed using two char particles having different particle size ranges and OCN703-1100 particle. The bigger particle showed better solid mixing with OCN703-1100 particle, and therefore, represented better reactivity. For both solid fuels, reactivities were improved with increasing of the solid input weight within the experimental conditions of this study because the weight of coarse particles increased with the solid input weight increased, and therefore, these coarse particles can mix well with the oxygen carrier.

KEY WORDS : Chemical-looping combustion(매체순환연소), Oxygen carrier particle(산소공여입자), Coal(석탄), Char(찰), Fluidized bed(유동층)

Nomenclature

R_x : relative concentration of component x, %

Q_x : total volume of component x, Nl

1. 서 론

[†]Corresponding author : mhpark@hoseo.edu

[접수일 : 2011.11.3 수정일 : 2011.11.21 게재확정일 : 2011.12.27]

매체순환연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 공정 내에서 별도의 분리설비 없이 CO₂를

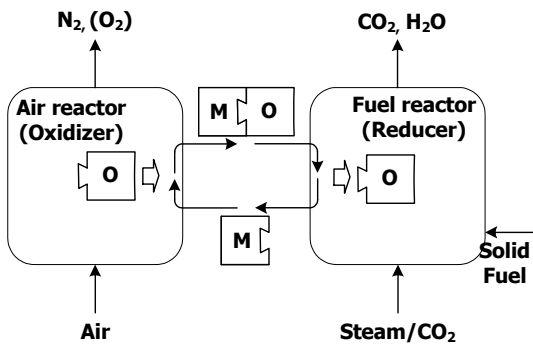


Fig. 1 Conceptual diagram of solid fuel chemical-looping combustion

원천적으로 분리할 수 있고 thermal NOx의 발생이 없으며 발전효율이 높아 차세대 저공해-고효율 발전기술로 관심을 얻고 있다¹⁾.

Fig. 1은 고체연료 매체순환연소기술의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 금속산화물(산소공여입자)이 순환하면서 산소를 전달하게 된다.

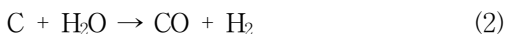
산화반응기에서는 식 (1)과 같이 금속입자(Me_xO_{y-1})가 공기 중의 산소와 반응하여 금속산화물(Me_xO_y)로 산화된 후 환원반응기로 순환되고 환원반응기에서는 고체연료가 유동화기체로 주입되는 H_2O 또는 CO_2 와 반응하여 식 (2)부터 (4)에 나타난 바와 같은 가스화반응이 일어나며, 이때 생성된 기체들과 금속산화물(Me_xO_y)이 반응하여 CO_2 와 H_2O 를 생성하고 금속산화물은 금속으로 환원되어 다시 산화반응기로 재순환되는 과정을 반복하게 된다²⁻⁶⁾.

산화반응 :

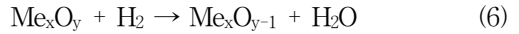
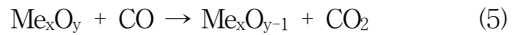


환원반응 :

주요 가스화 반응



산소공여입자와의 반응



이와 같은 별개의 환원-산화반응에 의하면 직접 연소에 비해 여러 가지 장점을 얻을 수 있다.

산화반응은 기체-고체 반응이며 연료와 공기가 섞이지 않고 비교적 낮은 온도에서 반응이 일어나기 때문에 저 NOx 연소가 가능하다. 한편, 환원반응에 의한 기체 생성물은 CO_2 와 수증기(H_2O)뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 고농도의 CO_2 를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다.

매체순환연소방식의 다양한 이점으로 인해 전 세계적으로 매체순환연소기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다⁷⁻⁹⁾. 매체순환연소기술에 대한 세계적인 연구동향을 살펴보면 2000년부터 기체연료를 이용한 매체순환 가스연소기술에 대한 연구가 진행되어오고 있다. 현재 공정실증 및 상용화단계에 진입하였고, 2008년부터는 천연가스보다 풍부하고 값싼 연료인 석탄을 매체순환연소기의 연료로 이용하기 위한 연구가 시작되었다⁷⁾. 석탄을 연료로 이용하는 매체순환연소에 대한 연구는 스웨덴, 미국, 스페인, 중국 등에서 수행되어 오고 있으며 아직 초기단계(조업조건 선정, 공정개선, 산소공여입자 개발)에 머물러 있는 실정이며¹⁰⁾ 석탄에 포함된 회분과 황성분에 의한 반응성 저하, 고체연료의 연소 후 남는 회의 처리 문제 등 해결해야 할 애로사항이 남아있다.

석탄에 포함된 회분에 의한 애로사항을 해결할 수 있는 방안으로 최근 Ryu 등¹⁰⁾은 일반 석탄(Roto coal)과 hyper coal(고-액 분리와 용매에 의해 석탄에 포함되어 있는 회분을 제거하여 유효성분인 탄소를 주로 추출하여 만든 석탄^{13,14)}을 사용하여 저회분 석탄의 매체순환연소 적용가능성을 검토하고, 고체연료 매체순환연소 시스템에 적용하기 위한 산소공여입자를 선정하기 위해 NiO/bentonite 입자와 OCN703-1100 입자를 산소공여입자 후보군으로 선

정하여 고체연료와의 반응성을 측정 및 비교하였다. 두 가지 석탄 중 Roto coal의 반응성이 높게 나타나 저회분 석탄의 적용가능성은 낮게 나타났으며 산소공여입자 중에서는 Roto coal에 대해 반응성이 우수한 OCN703-1100 입자를 사용하는 것이 적합한 것으로 나타났다.

현재까지 고체연료에 대한 산화-환원 연속운전 실험결과는 스웨덴 Chalmers University의 Berguerand 등¹¹⁾과 중국 Southeast University의 Shen 등¹²⁾에 의해 보고된 바 있다. 고체연료 매체순환연소기의 연속운전 실증을 위해서는 고체연료의 연속적인 투입이 필요하며, 유량계 등을 이용하여 쉽게 주입 가능한 기체연료와는 달리, 고체연료의 경우 별도의 주입설비가 필요하다. Berguerand 등¹¹⁾의 경우 환원반응기(연료반응기) 상부에서 fuel chute를 통해 중력에 의해 자유낙하시켜 고체연료를 투입하는 dumping 방법을 사용하였으나 fuel chute를 통과하는 과정에서 고체연료의 탈휘발이 일어나 휘발분의 전환율이 낮은 단점이 보고되었다. 한편, Shen 등¹²⁾의 경우 환원반응기 하부 측면에서 스크류피더를 이용하여 고체연료를 주입하였다. 스크류피더를 통한 원활한 연료공급을 위해 축방향 purge 기체로 CO₂ 또는 질소를 사용하였으나 스크류피더로 공급되는 purge gas의 유량이 많아서 환원반응기에서 배출되는 기체가 희석되는 단점이 있었다. 결과적으로 고체연료의 투입방법에 대한 보다 세밀한 검토가 필요하며, 고체연료의 투입조건이 반응성에 미치는 영향에 대한 해석이 필요하다.

본 연구에서는 고체연료 매체순환연소에 미치는 휘발분의 영향과 고체연료의 투입방법에 대한 보다 세밀한 검토를 위해 매체순환연소시스템의 연료로 Roto coal과 char(Roto coal의 휘발분 제거)를 사용하여 고체연료의 매체순환연소에 미치는 온도의 영향, 휘발분의 영향 및 연료투입방법(고체연료의 투입질량, 입자크기)의 영향을 측정 및 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 산소공여입자로는 기존 연구¹⁰⁾에서

Table 1 Analytical results of solid fuels (as received)

Solid fuel Content [%]	Roto coal	Char
Moisture	15.36	0.89
Volatile	43.09	13.17
Ash	6.77	19.68
Fixed carbon	34.79	66.26
C	66.65	75.45
H	4.72	0.10
N	0.31	0.71
S	0.05	0.04

Roto coal에 대해 반응성이 높게 나타난 OCN703-1100 입자를 사용하였다. 입자명으로 사용된 OCN703-1100에서 OC는 산소공여입자(oxygen carrier)의 약자이며, N은 Ni계 금속산화물, 70은 NiO의 무게 함량을 의미하고, 3은 세 번째로 제조된 입자, 1100은 소성온도를 의미한다. 이 입자는 분무건조법에 의해 제조되었으며, 평균입경은 159 μ m이고 벌크밀도는 1450kg/m³이다.

고체연료로는 국내에 수입되어 이용되고 있는 인도네시아산 Roto coal을 기본 석탄으로 선정하였으며, 고체연료의 매체순환연소특성에 미치는 휘발분의 영향을 고려하기 위해 Roto coal에서 휘발분을 제거한 char를 대조군으로 선정하여 실험을 수행하였다. Char는 회분식 유동층을 이용하여 제조하였다. 회분식 유동층에 Roto coal을 장입한 후, 불활성 기체인 N₂를 유동화기체로 사용하여 상온에서부터 800 $^{\circ}$ C까지 온도를 증가시킨 후 온도를 유지하면서 온라인 기체분석기로 측정된 배출가스의 CH₄, H₂의 농도가 0%가 되는 것을 확인하는 방법으로 탈휘발의 종결을 확인하였다. 이후 상온까지 온도를 낮춘 후, 생성된 char를 회수하여 표준체(standard sieve)를 이용하여 입도를 분리하여 원하는 입자크기의 char를 분류하여 실험에 사용하였다. Table 1에는 Roto coal과 char의 공업분석 및 원소분석 결과를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 char의 경우 Roto coal에 비해 수분과 휘발분이 감소하였으며, 이에 의해 상대적으로 회분 및 고정

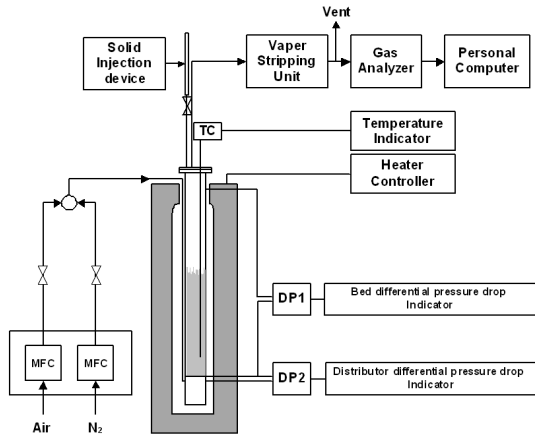


Fig. 2 Schematic of batch type fluidized bed reactor

탄소의 함량이 증가하였다.

실험장치로는 Fig. 2에 나타난 회분식 유동층 반응기를 사용하였다. 회분식 유동층 반응기는 기포 유동층 형태의 주 반응기, 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체주입 장치, 고체연료 주입을 위한 고체연료주입기, 반응기 온도제어를 위한 전기히터 및 온도조절기, 반응기 내부의 온도측정을 위한 열전대(K-type)와 온도표시기, 유동층의 압력강하 측정을 위한 2개의 차압형 압력변환기와 압력표시기, 반응기로부터 배출된 기체에 포함된 수분의 응축 제거를 위한 냉각 장치, 마모입자의 포집을 위한 필터, 배출기체의 농도분석을 위한 온라인 기체분석기 등으로 구성되어 있다.

주 반응기인 기포유동층은 내경 0.052m, 두께 0.003m, 높이 0.7m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였으며, 같은 재질로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.052m, 두께 0.003m, 높이 0.07m이다. 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E & 5850i, brooks instrument)와 MFC controller (GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.03m 아래에 위치한 수평판(0.004m ID.)으로 주입하였다. 기체분배기(distributor)는 0.5mm의 구멍이 사각피치로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 설치하였다. 분산판을 통한

압력강하는 분산판 하부 0.01m와 상부 0.01m에 위치한 압력탭을 이용하여 측정하였으며 유동층의 압력강하는 분산판으로부터 높이 0.01m와 0.68m에 설치된 압력탭을 이용하여 측정하였다. 분산판과 유동층의 압력강하는 차압형 압력변환기(differential pressure transducer, 600T series, ABB Co.)를 이용하여 측정하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 분산판으로부터 높이 0.03m에서 측정하였다. 회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 유리제 냉각기를 응축기로 사용하였다. 회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 마모미분의 포집을 위해 필터가 설치되었으며, 필터케이스 내부에는 상업용 백필터(bag filter)를 장착하였다. 회분식 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 전용 기체분석기(ABB, Advanced Optima)를 사용하였으며 O₂, NO, CO, CO₂, H₂ 및 CH₄ 농도를 측정 및 기록하였다. 회분식 유동층 반응기의 온도, 압력강하 및 기체분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도 값은 실시간으로 PC에 저장되었다.

회분식 유동층반응기를 이용한 실험에서 유동화 기체로는 질소를 사용하였으며 고체연료의 연소에 필요한 산소는 산소공여입자에 의해 공급된다. 회분식 유동층반응기에서 고체연료는 고온조건에서 반응기에 공급되므로 고체연료에 포함된 수분의 증발, 탈휘발 및 연소가 일어나게 된다. 결과적으로 유동층반응기에서 배출되는 기체에는 유동화기체로 사용된 질소(N₂), 수분증발 및 고체연료에 포함된 수소성분의 연소에 의한 수증기(H₂O), 고체연료에 포함된 탄소의 완전연소에 의한 이산화탄소(CO₂), 고체연료에 포함된 탄소의 불완전연소에 의한 일산화탄소(CO), 고체연료에 포함된 휘발분의 탈휘발에 의한 발생기체 등이 포함될 수 있다. 본 연구에서는 O₂, CH₄, CO, CO₂, H₂, NO를 측정할 수 있는 온라인 기체분석기를 사용하였으며 측정가능한 기체농도를 바탕으로 고체연료와 산소공여입자의 반응성을 해석하고자 하였다. 즉, 유동층반응기에서 배출되는 기체 중 질소와 수증기의 농도는 측정할 수 없으며, 환원반응동안 O₂, NO는 검출되지

않았으므로 환원반응동안 고체연료의 연소특성은 CH₄, CO, CO₂, H₂ 농도를 기준으로 해석하였다. 또한 산소공여입자와 고체연료와의 반응성이 좋으면 (산소공여입자가 충분한 산소를 공급할 수 있으면) 대부분의 고체연료가 완전연소될 수 있으므로 배출되는 기체 중 CO₂의 농도가 높은 조건을 완전연소에 가까운 조건으로 고려하였고 CO, CH₄, H₂의 농도가 높은 경우는 불완전 연소 또는 탈휘발이 일어난 것으로 고려하였다.

본 연구에서는 고체연료와 산소공여입자의 연소특성 해석을 위해 환원반응동안 측정된 기체들 (CO₂, CO, CH₄, H₂)의 농도값을 바탕으로 물질수지 해석을 통해 각 성분의 배출부피(Q_x)를 계산하였으며 이를 바탕으로 상대농도(relative concentration, R_x)를 계산하여 비교하였다. 각 배출기체 항목에 대한 상대농도의 정의는 식 (7)과 같이 계산하였다.

$$R_x [\%] = \frac{Q_x}{Q_{CO_2} + Q_{CO} + Q_{CH_4} + Q_{H_2}} \times 100 \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 최적 반응온도 선정

OCN703-1100 입자에 대해 고체연료 종류(Roto coal, char)에 따른 최적 반응온도를 선정하기 위해 환원 및 산화반응 온도를 600℃부터 950℃까지 변화시켜가면서 배출기체의 농도를 분석하여 반응온도의 영향을 해석하였다. 실험에 앞서 회분식 유동층 반응기에 고체층높이 0.4m에 해당하는 산소공여입자를 장입한 후 유동화기체로 공기를 주입하면서 반응기의 온도를 원하는 온도까지 상승시켰다. 온도가 상승하는 동안에 주입되는 공기는 유동화기체의 역할과 반응기내 산소공여입자를 완전히 산화시키는 역할을 함께 하게 된다. 반응기 내부의 온도가 반응온도에 도달하면 유동화기체인 공기를 N₂로 교체하여 반응기 내의 산소공여입자를 안정화시키고 반응기 내부의 다른 기체를 제거한다. 반응기의 배출기체농도가 안정화되면 고체연료를 교체연

Table 2 Summary of experimental conditions to check effect of temperature

Fuel	Roto coal, char
Oxygen carrier	OCN703-1100, 106~212 μm 1070 g (static bed height = 0.4 m)
Fuel input weight	1, 8 g
Fuel size	75~300 μm
Temperature	600, 700, 800, 900, 950℃
Input gas (reduction)	N ₂ (2 NL/min)
Input gas (oxidation)	Air (2 NL/min)

료투입구를 통해 투입하여 환원반응을 수행하였다. 회분식 유동층 반응기에 연료를 투입하기 위해, 먼저 원하는 질량의 연료를 연료호퍼에 장입한 후, 호퍼 하부에 설치된 밸브를 개방하여 호퍼 내부의 연료가 유동층 고체층 상부로 투입되도록 하였다. 배출기체의 농도는 온라인 기체분석기를 사용하여 실시간으로 측정 및 기록하였다. 환원반응에 의해 발생된 각 기체의 측정값이 모두 0%에 도달하면 환원반응이 종료된 것으로 간주하였다. 환원반응 후 N₂를 공기로 교체하여 산화반응을 수행하였다. 산화반응동안 공급된 공기중의 산소는 산소공여입자와 반응하여 산소공여입자를 산화시키는 역할을 하게 된다. 산화반응 초기에는 기체분석기를 통해 산소가 검출되지 않았으며, 산소공여입자의 산화반응이 종료되어 산소농도가 공기중의 산소농도와 유사해질 때까지 증가한 후 일정한 값에 도달하면 산화반응이 종료된 것으로 간주하였다.

고체연료로는 75~300μm의 입도분포를 갖는 Roto coal과 char를 사용하였으며 산소공여입자로는 106~212μm의 입도분포를 갖는 OCN703-1100입자를 사용하였다. 600℃부터 950℃까지 온도를 변화시켰으며 투입되는 연료의 질량을 1, 8g으로 변화시키면서 실험하여 투입되는 고체연료 질량의 영향도 함께 고려하고자 하였다. 자세한 실험조건은 Table 2에 나타나 있다.

Fig. 3(a)에는 두 가지 연료(Roto coal과 char)에 대해 산소공여입자로 OCN703-1100 입자를 사용하

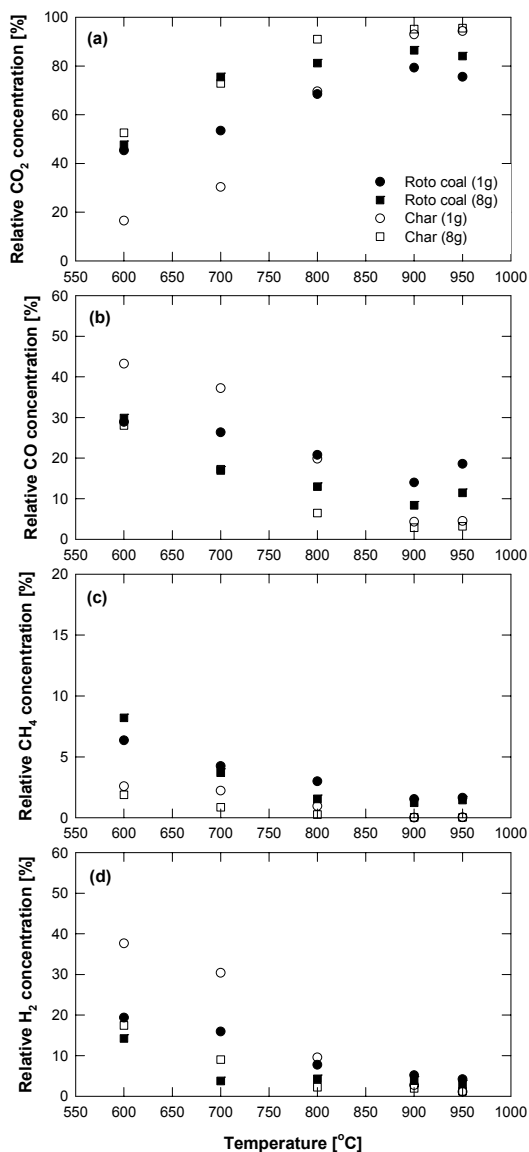


Fig. 3 Effects of reduction temperature and fuel input weight on relative concentrations

였을 때 반응온도와 연료 투입질량의 변화에 따른 CO₂ 상대농도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Roto coal의 경우 반응온도가 증가함에 따라 CO₂ 상대농도가 증가하여 900°C에서 최대값을 나타낸 후 다소 감소하는 경향을 나타내었으며 char의 경우 온도가 증가함에 따라 CO₂ 상대농도가

950°C까지 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 900°C와 950°C를 비교하면 CO₂ 상대농도의 증가는 크지 않았다. 따라서 900°C에서 950°C까지의 온도증가를 위한 에너지 소비를 고려하면 Roto coal과 char 모두 900°C를 최적 반응온도로 선정할 수 있으며, 이후의 모든 실험은 900°C에서 수행하였다.

Fig. 3(b)부터 (d)까지에는 반응온도와 연료 투입 질량의 변화에 따른 CO, CH₄ 및 H₂ 상대농도의 변화를 나타내었다. CO, CH₄ 및 H₂는 불완전연소 또는 탈휘발분에 의해 발생하는 것으로 고려할 수 있다. Fig. 3(a)에 나타난 CO₂의 경향과는 반대로 Roto coal의 경우 반응온도가 증가함에 따라 CO, CH₄, H₂ 상대농도가 감소하여 900°C에서 최소값을 나타낸 후 다소 증가하는 경향을 나타내었다. Char의 경우 온도가 증가함에 따라 CO, CH₄, H₂의 상대농도가 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 900°C와 950°C를 비교하면 CO, CH₄, H₂ 상대농도의 감소는 크지 않았다. 결과적으로 Roto coal과 char 모두 900°C를 최적 반응온도로 선정하였다.

Fig. 3(a)부터 (d)까지에서 같은 질량 조건에서 800°C 이상의 조건에서는 char의 경우가 Roto coal에 비해 CO₂ 상대농도가 높게 나타나고 CO, CH₄, H₂ 농도가 낮게 나타났다. 이는 Table 1에 나타난 바와 같이 Roto coal의 경우 char에 비해 휘발분의 함량이 많아 산소공여입자와 반응하기 전에 휘발분의 형태로 배출되는 농도가 높으며, 반대로 char의 경우 휘발분이 적고 고정탄소의 함량이 높아 산소공여입자와의 충분한 반응(연소)을 하여 CO₂로 전환된 후 배출되는 농도가 높아 CO₂ 상대농도가 높게 나타나는 것으로 사료되었다. 한편 600°C와 700°C 조건에서는 Roto coal과 char의 차이를 확연하게 구분하기는 어려웠다. 한편 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Roto coal과 char 모두 같은 온도에서 연료투입 질량이 증가함에 따라 CO₂ 상대농도가 증가하고 CO, CH₄, H₂ 상대농도가 감소하는 경향을 나타내었는데 이에 대해서는 다음 실험결과에서 고찰하고자 한다.

Table 3 Summary of experimental conditions to check effect of fuel size

Fuel	Roto coal, char
Oxygen carrier	OCN703-1100, 106~212 μm 1070 g (static bed height = 0.4 m)
Fuel input weight	5 g
Fuel size	45~75, 75~300, 300~420 μm
Temperature	900 $^{\circ}\text{C}$
Input gas (reduction)	N_2 (2 NL/min)
Input gas (oxidation)	Air (2 NL/min)

3.2 연료 입자크기의 영향

고체연료의 입자크기 변화가 연소특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 세 가지 서로 다른 입자크기(평균입경 60, 187, 360 μm)를 갖는 Roto coal과 char에 대해 실험을 수행하였다. 자세한 실험조건은 Table 3에 나타나 있다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 모든 조건에서 Roto coal에 비해 char의 경우가 CO_2 상대농도는 높고 CO , CH_4 , H_2 상대농도는 낮게 나타났으며 Fig. 3의 고온조건(800 $^{\circ}\text{C}$ 이상)에서 나타난 결과와 유사하였다. 한편 그림에 나타난 바와 같이 Roto coal과 char 모두 고체연료의 입자크기가 증가할수록 CO_2 상대농도는 증가하였으며 CO , CH_4 및 H_2 상대농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 고체연료의 입자크기가 증가함에 따라 연소성이 개선되는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 상부에서 자유낙하에 의해 주입되는 고체연료의 입자크기 변화에 따라 고체연료와 산소공여입자의 반응성이 달라질 수 있음을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 고체연료의 입자크기 변화에 따른 고체연료-산소공여입자 사이의 혼합특성을 명확하게 관찰하기 위해 투명 아크릴로 제작된 유동층 수력학적 특성 실험장치를 이용하여 고체연료의 입자크기가 변화할 때 고체연료와 산소공여입자의 혼합정도가 어떻게 변화하는지를 시각적으로 관찰하였다.

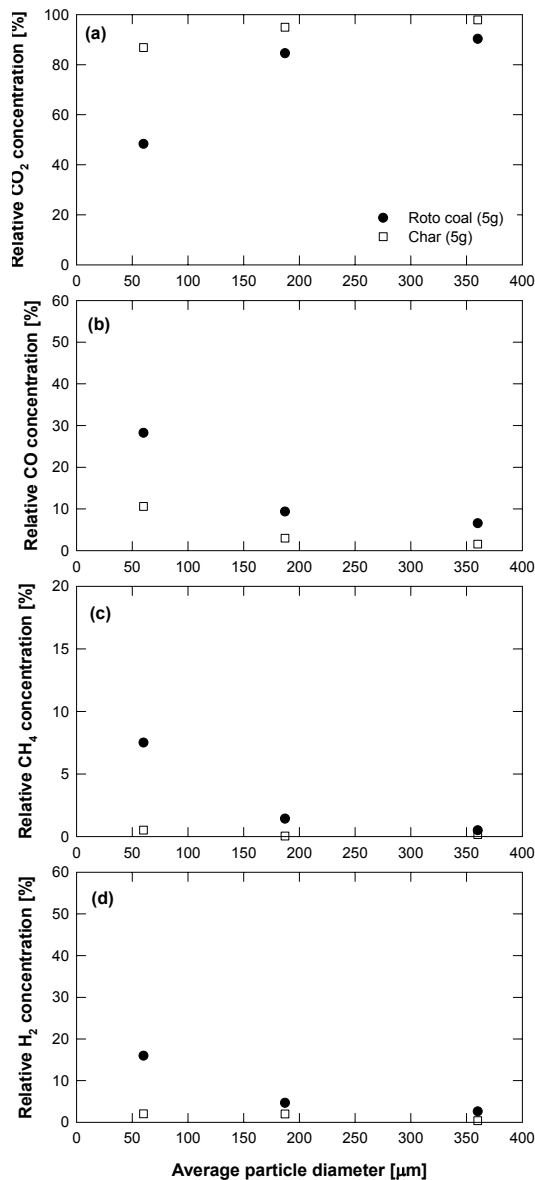


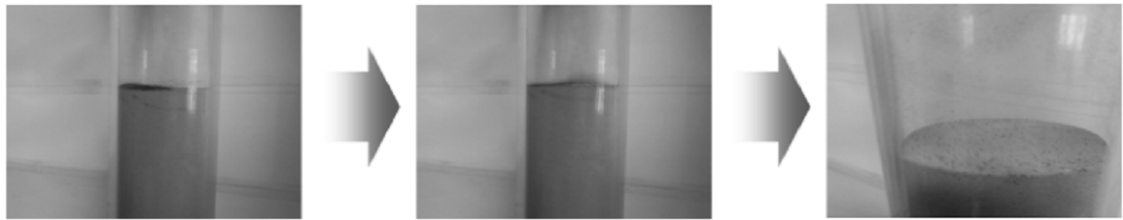
Fig. 4 Effect of fuel particle diameter on relative concentrations

고체연료 입자크기 변화에 따른 산소공여입자와의 혼합특성 확인을 위해 내경 0.0544m, 높이 0.682m의 소형 아크릴 유동층 수력학적 특성 실험장치를 사용하였다. 산소공여입자로 본 연구에서 사용한 입자를 사용하였으며, 고체층 높이 0.4m가 되도록

(a) Fine char (45~75 μm)



(b) Coarse char (300~420 μm)



(1) Dumping

(2) After 1 minute

(3) After 10 minute
(No fluidization)

Fig. 5 Photos during mixing test of char and oxygen carrier particle in a cold mode transparent fluidized bed

충전하였다. 고체연료로는 char를 사용하였으며 평균입경 $60\mu\text{m}$ ($45\sim 75\mu\text{m}$) 및 $360\mu\text{m}$ ($300\sim 420\mu\text{m}$)를 갖는 두 종류의 입자를 준비하였다. 먼저 본 연구의 실험조건과 유사하게 기포유동층 조건인 0.067m/s 조건에서 산소공여입자가 충전된 유동층을 유동화시켰다. 이 조건에서 본 연구에서 고체연료를 투입한 조건과 유사하게 상부로부터 5g의 char를 투입할 때 사진을 촬영하였으며, 연료투입 후 1분 후의 유동화 상태를 확인하기 위해 다시 사진을 촬영하였다. 또한 10분이 경과한 후 유동화기체를 잠그고 (유동화를 멈춘 상태에서) 사진을 촬영하여 그 동안 연료와 산소공여입자가 혼합된 정도를 사진으로 촬영하였다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 평균입경 $60\mu\text{m}$ 를 갖는, 비교적 입자크기가 작은 입자의 경우에는 연료를 투입하면 산소공여입자에 비해 가볍고 작기 때문에 대부분의 연료가 산소공여입자 층 상부에 존재하게 되며, 1분이 경과한 후에도 고체연료는 주로 산소공여입자 층 상부에 부유한 상태로 존재하였다. 10분 경과 후 고정층 조건에서 관찰하면 대부

분 산소공여입자 층 상부에 존재하며 산소공여입자와의 혼합은 원활하지 않았다. 한편 평균입경 $360\mu\text{m}$ 를 갖는 비교적 입자크기가 큰 입자의 경우에는 연료를 투입하면 산소공여입자에 비해 크고 무겁기 때문에 산소공여입자 층 내부(즉, 하부)로 이동하는 것이 관찰되었으며 유동화에 의해 상하운동을 반복하는 산소공여입자와 원활하게 혼합되었다. 10분 경과 후 고정층 조건에서 관찰하면 평균입경이 작은 입자의 경우와는 달리 산소공여입자 층 표면에 존재하는 입자가 상당히 적었다. 이로 미루어 대부분의 입자가 산소공여입자 층 내부(즉, 하부)로 이동하여 산소공여입자와 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

고체연료 매체순환연소 반응에서 고체연료의 연소에 필요한 산소는 산소공여입자로부터 공급되므로 Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 고체연료가 산소공여입자 층 상부에 주로 존재하게 되면 유동층 상부에 존재하는 산소공여입자와 주로 반응하므로 산소공여입자로부터 산소를 전달받을 수 있는 기회가 줄어들게 되며, 산소공급이 원활하지 못하게 된다.

Table 4 Particle size distribution of Roto coal and char

Size range[μm]	Fuel	Roto coal	Char
75~106		14.43%	14.12%
106~212		62.67%	61.58%
212~300		22.90%	24.30%

한편, Fig. 5(b)와 같이 고체연료가 산소공여입자와 원활하게 혼합되는 경우에는 충분히 산소를 전달받을 수 있게 되므로 원활한 연소가 가능하다. 결과적으로 Fig. 4의 결과와 같이 고체연료의 입자크기가 증가함에 따라 CO₂ 상대농도가 증가하고 CO, CH₄, H₂ 상대농도가 감소하는 경향은 고체연료의 입자크기가 증가함에 따라 산소공여입자와의 혼합이 원활해져 충분한 산소를 공급받을 수 있기 때문으로 해석할 수 있다. 한편 이와 같은 경향은 환원반응기 상부에서 고체연료를 공급하기 때문에 나타난 결과이다. 고체연료를 산소공여입자 층 내부로 공급하는 in-bed feeding 방법을 사용할 경우 고체연료와 산소공여입자의 혼합 저하에 의한 반응성 저하를 줄일 수 있을 것이다.

3.3 연료 투입질량의 영향 해석

Fig. 3에 나타난 바와 같이 Roto coal과 char 모두 같은 온도에서 연료투입 질량이 증가함에 따라 CO₂ 상대농도가 증가하고 CO, CH₄, H₂ 상대농도가 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 앞서 입자크기의 영향과 함께 고려하여 해석할 수 있다. Table 4에는 Fig. 3과 4의 실험에서 사용한 75~300 μm 의 입도분포를 갖는 Roto coal과 char에 대한 입도분석 결과를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 본 연구에서 사용한 산소공여입자의 입자크기인 106~212 μm 보다 큰 입자가 작은입자보다 많이 존재한다. 따라서 이와 같은 혼합입도의 연료가 환원반응기에 주입 될 때, 입자의 투입질량이 증가함에 따라 산소공여입자와 원활하게 혼합될 수 있는 큰 입자의 양이 작은입자에 비해 상대적으로 많이 증가하므로 투입질량이 증가함에 따라 CO₂ 상대농도가 증가하

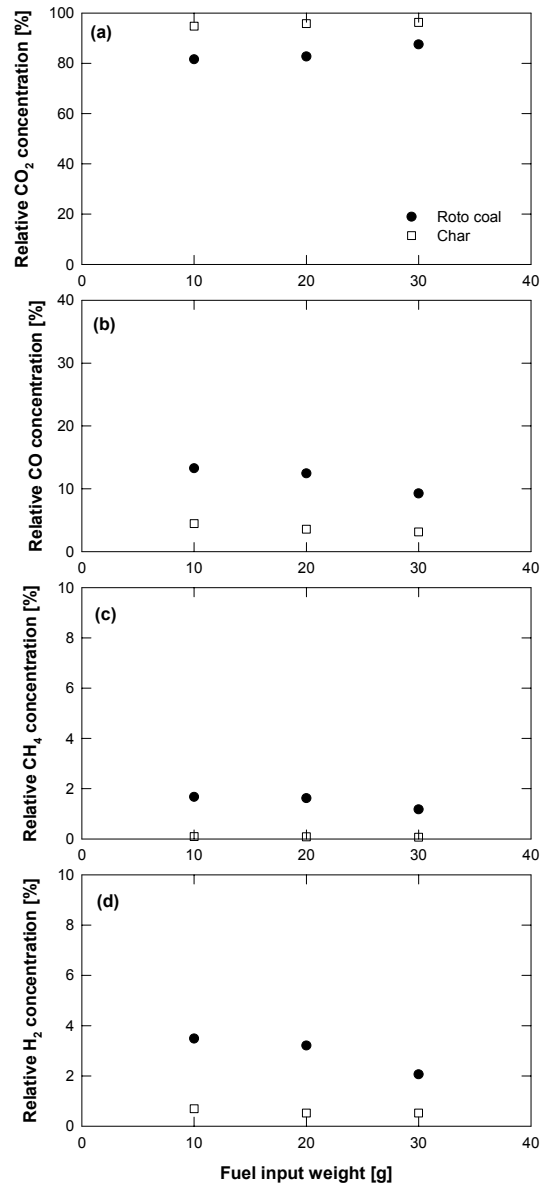


Fig. 6 Effect of fuel input weight on relative concentrations

고 CO, CH₄, H₂ 상대농도는 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

이와 같은 해석이 가능한지를 재확인하기 위해 적은 투입질량(1, 8g)이 아닌 많은 투입질량(10~30 g)에서도 같은 결과를 얻을 수 있는지 확인실험을 수행하였다. 환원반응온도 900 °C에서 고체연료 투

입질량을 10, 20, 30g으로 변화시켜가면서 배출기체의 농도를 분석하였다. 고체연료로는 75~300 μ m의 입도분포를 갖는 Roto coal과 char를 사용하였으며 산소공여입자로는 OCN703-1100 입자를 사용하였다.

Fig. 6에는 연료 투입질량의 변화에 따른 CO₂, CO, CH₄ 및 H₂ 상대농도의 변화를 나타내었다. Fig. 3에 나타난 경향과 마찬가지로, 연료의 투입질량이 많을 때에도 Roto coal과 char 모두 연료투입질량이 증가함에 따라 CO₂ 상대농도가 증가하고 CO, CH₄, H₂ 상대농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 앞서 설정한 가설(연료의 투입질량이 증가함에 따라 혼합입도의 입자에 포함된 큰 입자의 상대적 질량이 증가하고, 큰 입자들이 산소공여입자와 잘 혼합되어 연소성이 좋아짐)을 확인할 수 있었다.

고체연료의 입자크기, 입자질량이 연소특성에 미치는 영향을 종합적으로 고려하면, 고체연료가 환원반응기 상부에서 주입되는 경우에 연료의 입자크기가 작으면, 산소공여입자와 혼합하여 산소를 전달받을 수 있는 기회가 적어지게 되며 이로 인해 연소성이 저하될 수 있고 산소공여입자층 상부에서 휘발분만 손실되는 결과를 초래할 수 있다. 따라서 고체연료의 연소성을 개선하기 위해서는 산소공여입자와 원활한 혼합이 가능한 입도 이상으로 고체연료를 공급해야 한다. 하지만 고체연료의 입자크기가 너무 커지게 되면 단위질량의 고체연료가 산소공여입자와 접촉할 수 있는 비표면적이 감소하므로 오히려 연소성이 저하될 수 있다. 그러므로 적절한 고체연료 입자크기의 선정이 필요하다. 한편, 이와 같은 경향은 환원반응기 상부에서 고체연료를 공급하기 때문에 나타난 결과이며, 고체연료를 산소공여입자 층 내부로 공급하는 in-bed feeding 방법을 사용할 경우 고체연료와 산소공여입자의 혼합저하에 의한 연소성 저하를 감소시킬 수 있다. 하지만 현재 사용되고 있는 in-bed feeding 기술의 경우 별도의 purge gas를 주입해야 하는 단점이 있으므로 purge gas를 최소화할 수 있는 in-bed feeding 기술의 개발이 필요하다.

4. 결 론

고체연료 매체순환연소에 미치는 온도의 영향, 휘발분의 영향(Roto coal과 char), 연료투입방법(고체연료의 입자크기, 투입질량)의 영향을 고려하기 위해 회분식 유동층 반응기를 사용하여 실험을 수행하였다. 본 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) OCN703-1100 입자에 대해 고체연료 종류에 따른 최적 반응온도를 선정하기 위한 실험결과, Roto coal의 경우 900 $^{\circ}$ C에서, char의 경우 온도가 높을수록(~950 $^{\circ}$ C) 연소성이 우수한 것으로 나타났으나 char의 경우 900 $^{\circ}$ C와 950 $^{\circ}$ C의 연소성의 차이가 크지 않았으므로 Roto coal과 char 모두 900 $^{\circ}$ C를 최적 반응온도로 선정하였다. 한편 휘발분이 적은 char가 Roto coal에 비해 연소성이 우수한 것으로 나타났다.
- 2) 고체연료의 입자크기 변화가 연소특성에 미치는 영향을 고찰하기 위한 실험결과, Roto coal과 char 모두 고체연료의 입자크기가 증가할수록 연소성이 개선되었다. 이와 같은 결과를 해석하기 위해 고체연료의 입자크기 변화에 따른 고체들의 혼합정도를 시각적으로 관찰하였으며 고체연료의 입자크기가 증가함에 따라 산소공여입자와의 혼합도가 증가하였고 이로 인해 연소성이 개선되는 것으로 사료되었다.
- 3) 연료투입 질량이 증가함에 따라 연소성이 개선되는 결과를 해석하기 위해 실험에 사용한 고체연료의 입도분석을 수행하였으며 투입질량이 증가함에 따라 산소공여입자와 원활하게 혼합될 수 있는 큰 입자의 절대량이 증가하기 때문으로 해석할 수 있었다. 또한 확인실험을 통해 경향성을 재확인 하였다.

후 기

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2009101010010A).

참고문헌

- 1) H. J. Ryu : “CO₂-NO_x free chemical- looping combustion technology”, KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
- 2) H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, “Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particle for Chemical-looping Combustor with Different Fuels”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 1, 2009, pp. 45-54.
- 3) H. J. Ryu, Y. C. Park, S. Y. Lee, and H. K. Kim, “Development of Solid Separator for Selective Solid Circulation in Two-interconnected Fluidized Beds System”. Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, No. 2, 2009, pp. 195-202.
- 4) H. J. Ryu, and G. T. Jin, “Reactivity and Attrition Resistance of Three Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 208-219.
- 5) H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, “Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
- 6) H. J. Ryu, S. Y. Lee, H. K. Kim, and M. H. Park, “Effect of CO₂ concentration on Reduction Reactivity of Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustor”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 245-255.
- 7) A. Lyngfelt, “Oxygen Carriers For Chemical-Looping Combustion-Operational Experience”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
- 8) L. S. Fan, “Chemical Looping Processes”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
- 9) J. Adanez, “Oxygen Carrier Materials for Chemical-looping Processes-Fundamentals”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
- 10) H. J. Ryu, Y. J. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, “Reaction Characteristics of Coal and Oxygen Carrier Particle in a Thermogravimetric Analyzer”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 213-222.
- 11) N. Berguerand, N., Lyngfelt, A., Markström, P. and Linderholm, C., “Chemical Looping Combustion of Solid Fuels in a 10 kWth Pilot”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD(2010).
- 12) L. Shen, J. Wu, Z. Gao, and J. Xiao, “Reactivity Deterioration of NiO/Al₂O₃ Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion of Coal in a 10 kWth Reactor”, Combustion and Flame, Vol. 156, 2009, pp. 1377-1385.
- 13) S. D. Kim, K. J. Woo, S. K. Jeong, Y. J. Rhim, and S. H. Lee, “Production of Low Ash Coal by Thermal Extraction with N-methyl-2-pyrrolidinone”, Korean J. Chem. Eng., Vol. 25, No. 4, 2008, pp. 758-763.
- 14) S. D. Kim and S. H. Lee, “Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal(LRC)”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 3, 2008, pp. 443-450.