

## 0.5 MWth 가압 케미컬루핑 연소기 개념설계 및 구현 가능성 조사

류호정<sup>1†</sup> · 이동호<sup>1</sup> · 장명수<sup>1</sup> · 김정환<sup>1,3</sup> · 백점인<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>한국전력공사 전력연구원, <sup>3</sup>대전대학교 환경공학과

### Conceptual Design and Feasibility Study on 0.5 MWth Pressurized Chemical Looping Combustor

HOJUNG RYU<sup>1†</sup>, DONGHO LEE<sup>1</sup>, MYOUNGSOO JANG<sup>1</sup>, JUNGHWAN KIM<sup>1,3</sup>, JEOM-IN BAEK<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea

<sup>2</sup>Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon, 34056, Korea

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon, 34520, Korea

**Abstract** >> To develop a pressurized chemical looping combustor, conceptual design of 0.5 MWth chemical looping combustor was performed by means of mass and energy balance calculations. Based on the conceptual design, reactivity of oxygen carrier and solid circulation rate were selected as key parameters. Sensitivity analysis of those key parameters were conducted with the change of oxygen carrier utilization percent from 5 to 50% and proper solid circulation rate and solid conversion rate to meet 98% of CO<sub>2</sub> selectivity were confirmed. Feasibility of 0.5 MWth pressurized chemical looping combustor was confirmed by experimental studies to find real solid circulation rate and CO<sub>2</sub> selectivity within the operating conditions based on the conceptual design. We could varied very wide range of solid circulation rate in two interconnected fluidized bed system. We also got enough CO<sub>2</sub> selectivity more than 98% in semi-continuous chemical looping combustor using OCN717 oxygen carrier. Consequently, feasibility of 0.5 MWth pressurized chemical looping combustor was confirmed.

**Key words** : Chemical looping(케미컬루핑), Conceptual design(개념설계), Feasibility(구현 가능성), Solid circulation rate(고체순환속도), CO<sub>2</sub> selectivity(CO<sub>2</sub> 선택도)

## 1. 서 론

온실가스의 포집 및 처리를 위해 국내에서도 대용량 CO<sub>2</sub> 포집기술의 개발과 함께 CO<sub>2</sub> 저장 및 모니터링 기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 현재까지는 연소 후 CO<sub>2</sub> 포집기술이 대용량 처리가 가능한 수준에 도달하였으며, 연소 전 및 연소 중 CO<sub>2</sub>

포집기술은 연구개발 단계에 머물러 있는 실정이다. 연소 중 CO<sub>2</sub> 포집기술 중에서 케미컬루핑연소(CLC, chemical looping combustion)기술은 발전효율 감소 폭이 낮으면서 CO<sub>2</sub>를 원천분리할 수 있는 기술로 주목 받고 있다<sup>1)</sup>. 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>2)</sup>.

<sup>†</sup> Corresponding author : hjryu@kier.re.kr, perbaek@kepco.co.kr

Received : 2016.3.22 in revised form : 2016.4.11 Accepted : 2016.4.30

Copyright © 2016 KHNES

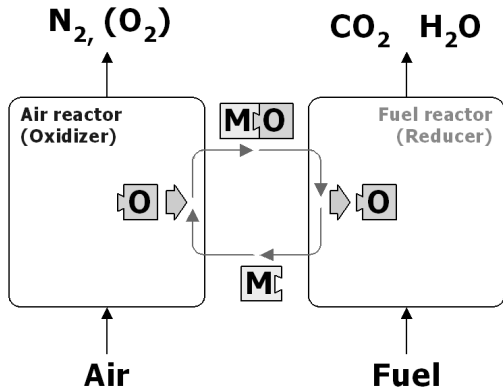


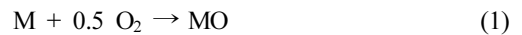
Fig. 1 Conceptual diagram of chemical-looping combustor

Fig. 1에는 케미컬루핑연소기의 기본 개념을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 케미컬루핑연소기는 두 개의 반응기로 구성되며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지면서 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소전달입자)가 순환하게 된다. 공기반응기(산화반응기)에서는 식 (1)과 같이 금속 입자(M)가 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 연료반응기(환원반응기)로 이동된다. 연료반응기에서는 식 (2)와 같이(기체연료로 CH<sub>4</sub>를 사용하는 경우) 금속산화물(MO)입자가 기체연료(CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)와 반응하여 다시 금속 입자(M)로 환원되면서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 산소전달입자는 다시 공기반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다.

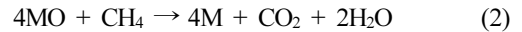
케미컬루핑연소기는 기존의 연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서 CO<sub>2</sub>를 분리, 회수하여 공업적으로 이용할 수 있을 정도의 고농도로 농축할 경우 효율이 9-27% 정도 감소하고 발전단가가 1.3-2.3배 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>3,4)</sup>. 그러나 케미컬루핑연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고, CO<sub>2</sub> 발생량이 적으며, 일반적인 보일러 배가스 중에는 CO<sub>2</sub> 이외에도 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>,

SO<sub>x</sub> 등이 포함되는 반면 케미컬루핑연소기의 연료반응기에서는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O만이 배출되므로 H<sub>2</sub>O를 응축하여 제거하면 CO<sub>2</sub>를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인 CO<sub>2</sub>의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다<sup>5)</sup>. 또한 공기반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO<sub>x</sub>의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다<sup>6)</sup>.

산화반응 :



환원반응 :



천연가스연소복합발전에서 상압 케미컬루핑연소기를 적용할 경우 스팀터빈을 구동하여 얻을 수 있는 발전효율은 40~42%인 반면 고압 조건에서 운전되는 케미컬루핑연소기를 적용할 경우 52~53%의 발전효율을 얻을 수 있는 것으로 보고된 바 있다<sup>7)</sup>. 하지만 고압 조건에서 케미컬루핑연소기를 조업하는 경우 압력 증가에 의해 주입되는 기체의 몰수는 증가하는 반면, 고체인 산소전달입자에 포함된 산소량은 일정하므로 공기반응기와 연료반응기 사이의 고체순환속도가 증가해야 하므로 고밀도 순환유동층 기술의 개발이 필요하다. 또한 고온 고압조건에서 유동층 공정의 운전 및 최적화가 필요하므로 현재까지는 고압 케미컬루핑연소기술에 대한 장기운전 실증은 이루어지지 않고 있다. 한편 한국에너지기술연구원과 한전 전력연구원에서는 0.5 MWh급 가압 케미컬루핑연소기의 실증을 위한 연구를 수행하고 있으며, 운전압력 5 bar에서 NiO계 산소전달입자를 사용하여 CO<sub>2</sub> 원천분리 농도 98% 이상을 실증하는 것을 목표로 연구를 수행하고 있다.

본 연구에서는 0.5 MWh급 가압 케미컬루핑연소

기의 실증을 위한 기초연구로 공정의 개념설계를 수행하였으며 전체 공정의 성능 구현을 위해 필요한 조건들이 실제적으로 구현 가능한지를 실험적으로 검토하였다.

## 2. 0.5 MWth 케미컬루핑연소기 설계

Fig. 2에는 케미컬루핑연소기의 기본 개념을 바탕으로 결정된 공정구성을 나타내었다. 설계를 위해 1) 기체연료로는 천연가스의 주성분인 메탄을 고려하였으며, 2) 산소전달입자로는 기존 연구<sup>8)</sup>에서 최적의 반응성을 나타낸 NiO 함량이 70 wt.%인 산소전달입자를 고려하였다. 3) 공기반응기의 온도는 기존 연구<sup>9)</sup>에서 반응속도가 가장 높게 나타났던 900°C로 고려하였으며 연료반응기의 온도는 고체순환 과정에서의 열 손실과 흡열반응에 의한 온도감소를 고려하여 880°C로 적용하였다.

물질수지에 의해 산소공여입자의 산화-환원을 위해 필요한 공기와 기체연료의 유량을 계산하면 이론적인 공기 유량이 메탄 유량의 약 11배이므로 공기와 메탄의 유량 및 두 반응기 사이의 고체순환을 고려하면 유량이 많은 공기반응기는 유속이 높은 조건에서 장치 직경을 작게 할 수 있는 고속유동층 형태로, 유량이 작은 연료반응기는 주입된 메탄이 모두 반응하도록 하기 위해 층내 고체량과 체류시간 확보가 용이한 기포유동층 형태로 고려하였다.

두 반응기 사이의 고체순환을 위해 공기반응기(고속유동층)에서 비산된 고체는 사이클론에서 포집되고 상부 루프실(loop seal)을 거쳐서 연료반응기(기포유동층)로 순환되며 연료반응기에서 반응을 마친 산소전달입자는 하부 루프실을 통해 공기반응기로 재순환되는 것으로 고려하였다. 루프실에서 고체의 유동화를 위해 하부에서 유동화기체로 질소가 공급되는 것으로 고려하였다.

전체 공정구성과 기존 연구에서 측정한 산소전달입자의 수력학 특성값(최소유동화속도, 고속유동층

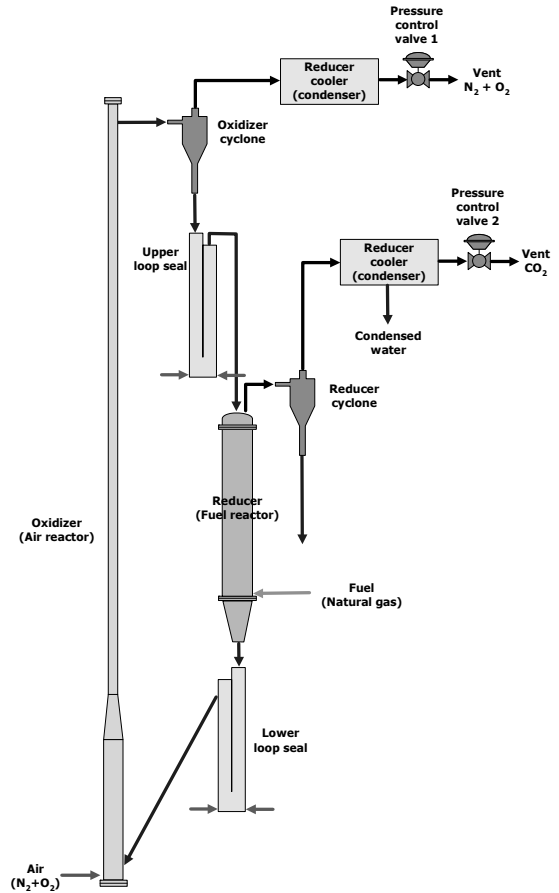


Fig. 2 Basic configuration of 0.5 MWth chemical looping combustor

전이유속<sup>10)</sup>, 반응성 실험자료<sup>8,9)</sup> 등을 바탕으로 물질수지와 에너지수지에 의해 개념설계를 진행하였다. 0.5 MWth급 가압 케미컬루핑연소기의 설계는 기존 연구<sup>11)</sup>에 의해 개발된 설계 프로그램을 이용하였다. 물질수지 및 에너지수지에 사용된 수식 및 계산방법은 기존 보고에 자세하게 나타나 있으며<sup>11)</sup> 물질수지와 에너지수지의 계산 순서를 요약하여 Fig. 3에 나타내었다.

Table 1에는 0.5 MWth 가압 케미컬루핑연소기를 설계하기 위한 입력자료를 요약하여 나타내었다. 전체 시스템의 용량은 메탄의 발열량 기준 0.5 MW (500 kW)이며 메탄의 발열량은 50 MJ/kg, 분자량은 16, 비용(specific volume)은 1.4 m<sup>3</sup>/kg이다. 산소의 분자

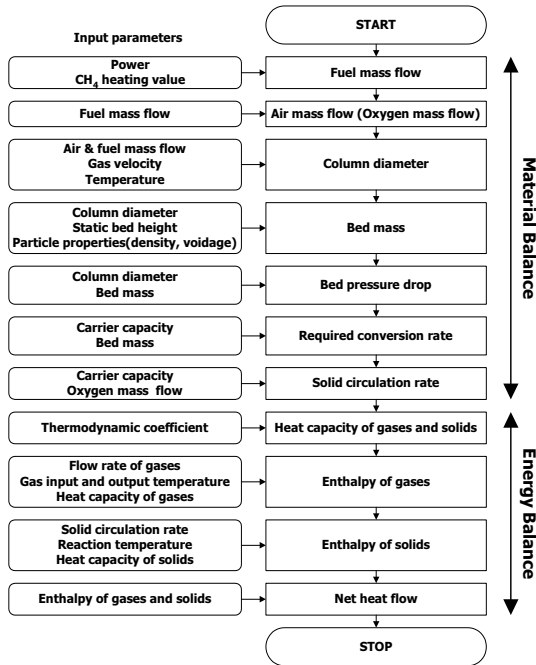


Fig. 3 Flow chart for design calculation of chemical looping combustor

량은 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 0.233 이다. 반응조건과 관련된 입력자료들은 다음과 같이 가정하였다. 1) 반응하지 않은 메탄의 절반은 CO로 전환되는 것으로 가정하였다. 2) 메탄 1 몰당 필요한 산소의 몰수는 2몰이며 공기반응기에서는 주입된 산소의 80%가 반응하는 것으로 고려하였으며 이 때 배출되는 기체 중 산소의 몰분율은 0.051이다. 3) 연료반응기에서의 기체전환율은 0.98로 고려하였으며, 공기반응기에서의 고체전환율은 0.98, 연료반응기에서의 고체전환율은 0.68로, 두 반응기 사이의 전환율 차이를 0.3으로 가정하였다. 4) 공기반응기에서 산소 1몰이 산소전달입자와 반응하여 발생하는 열량은 479 kJ/mol, 연료반응기에서 메탄 1 몰이 산소전달입자와 반응하여 흡수하는 열량은 68.4 kJ/mol 이다.

조업조건으로는 다음과 같이 가정하였다. 1) 기준 온도는 0°C, 공기반응기의 온도는 OCN 입자의 반응

Table 1 Input data and parameters for 0.5 MWth chemical looping combustor design

Item	Unit	Value
<b>Capacity</b>		
Power	MWth	0.5
<b>Fuel (methane) properties</b>		
Lower heating value of CH <sub>4</sub>	MJ/kg	50
Molar mass of fuel	kg/kmol	16
Specific volume of fuel at ambient condition	m <sup>3</sup> /kg	1.4
<b>Air and oxygen properties</b>		
Molar mass of oxygen	kg/kmol	32
Volume fraction of O <sub>2</sub> in the input air	-	0.21
Specific volume of air at ambient condition	m <sup>3</sup> /kg	0.778
Mass fraction of oxygen in air	-	0.233
<b>Reaction parameters</b>		
Mole ratio of CO(unreacted CH <sub>4</sub> )	-	0.5
Stoichiometric ratio (fuel and oxygen)	-	2
Volume fraction of O <sub>2</sub> in the air from air reactor	-	0.051
Gas yield in fuel reactor (gas conversion)	-	0.98
Solid conversion in air reactor (actual O/total O)	-	0.98
Solid conversion difference (transferred O/total O)	-	0.3
Solid conversion in fuel reactor (actual O/total O)	-	0.68
Heat of oxidation / 1 mole O <sub>2</sub> react	kJ/gmol O <sub>2</sub>	-479.4
Heat of reduction / 1 mole CH <sub>4</sub> react	kJ/gmolCH <sub>4</sub>	68.4
<b>Operating conditions</b>		
Reference temperature	°C	0
Air reactor temperature	°C	900
Fuel reactor temperature	°C	880
Operating pressure	atm	5
Air reactor input gas temperature	°C	700
Fuel reactor input gas temperature	°C	400
Gas velocity in the air reactor	m/s	3
Gas velocity in the fuel reactor	m/s	0.06
Bed height in the air reactor	m	0.58
Bed height in the fuel reactor	m	0.40
<b>Solid properties</b>		
Solid name	OCN717	
Weight fraction of metal oxide in particle	-	0.7
Molecular weight of metal oxide	g/gmol	74.69
Molecular weight of metal	g/gmol	58.69
Oxygen ratio [O weight/(total particle weight)]	-	0.15
Particle bulk density	kg/m <sup>3</sup>	2300

속도가 최대이고 탄소침적이 일어나지 않는 온도인 900°C<sup>8,9)</sup>, 연료반응기의 온도는 고체순환과정에서의 열손실과 환원반응에서의 흡열반응을 고려하여 880°C로 고려하였다. 2) 압력은 가압 조건인 5기압으로 가정하였다. 3) 공기반응기에 주입되는 기체는 700°C로 예열하여 주입하고 연료반응기에 주입되는 기체는 400°C로 예열하여 주입하는 것으로 고려하였다.

**Table 2** Calculated values by design calculation

Items	Unit	Value
Fuel flow rate	Nm <sup>3</sup> /hr	50.2
Air flow rate	Nm <sup>3</sup> /hr	597.7
Cross-sectional area of air reactor	m <sup>2</sup>	0.0476
Column diameter of air reactor	m	0.25
Cross-sectional area of fuel reactor	m <sup>2</sup>	0.1963
Column diameter of Reducer	m	0.50
Bed mass in air reactor	kg	63.6
Bed mass in fuel reactor	kg	180.6
Required conversion rate in the air reactor	%/min	25.0
Required conversion rate in the fuel reactor	%/min	8.4
Mass flow of entrained solids from the air reactor	kg/hr	3181
Solid circulation rate	kg/m <sup>2</sup> s	18.5
Mass flow of solids from the fuel reactor	kg/hr	3037
Mean residence time of solid in the fuel reactor	s	214
Circulation times of solid in the fuel reactor	#/hr	16.8
Gas volume ratio in air reactor (output/input)	-	0.83
Gas volume ratio in fuel reactor (output/input)	-	2.96
Heat flow from oxidizer	kW	-559
Heat flow to reducer	kW	71.7

4) 공기반응기의 기체유속은 고체입자의 순환을 위해 고속유동층 조건을 만족하기 위한 유속인 3 m/s로 고려하였다<sup>10)</sup>. 5) 연료반응기 유속은 기포유동층 조건을 만족하기 위한 유속인 0.06 m/s로 고려하였다<sup>10)</sup>. 6) 고체층 높이는 산화반응기의 경우 0.58 m, 환원반응기의 경우 0.4 m로 가정하였다.

산소전달입자의 특성값으로 산소전달입자는 분무 건조법으로 제조된 NiO 계열의 OCN717 입자를 고려하였으며 입자에 포함된 NiO의 무게분율이 0.7이므로 단위질량의 산소전달입자에서 전달될 수 있는 산소의 무게분율은 0.15이며 산소전달입자의 벌크밀도는 측정값인 2300 kg/m<sup>3</sup>를 사용하였다.

Table 2에는 Table 1의 입력 자료를 이용하여 Fig. 3의 과정에 의해 계산된 개념설계 결과들을 요약하여 나타내었다. 0.5 MWth의 성능을 내기 위해 필요한 메탄 유량은 약 50 Nm<sup>3</sup>/hr이었으며 공기 유량은 약 600 Nm<sup>3</sup>/hr로 메탄에 비해 공기가 약 12배가 필요한 것으로 나타났다.

개념설계에 의해 계산된 값들을 살펴보면 반응기 직경은 공기반응기의 경우 0.25 m, 연료반응기의 경

우 0.50 m로 파일럿 플랜트 크기로는 무리 없는 크기로 사료되었다. 한편 공기반응기와 연료반응기에서 필요로 하는 반응속도는 각각 25.0%/min, 8.4%/min으로 나타났으며 이는 산화반응의 경우 4분 이내에, 환원반응의 경우 약 12분 이내에 반응이 종료되어야 하는 것을 의미한다.

개념설계에 의해 계산된 고체순환속도는 3181 kg/hr (18.5 kg/m<sup>2</sup>s, 공기반응기 단면적 기준)였으며 공기반응기와 연료반응기 내부의 고체량(*bed mass*)은 각각 63.6, 180.6 kg으로 상부 및 하부 루프실에 존재하는 고체량과 마모손실에 대한 예비량을 함께 고려하면 연속적인 실험을 위해서는 대량의 산소공여입자 확보가 필요한 것으로 사료되었다. 또한 고체순환속도와 반응기 내부 고체량을 함께 고려하여 계산된 고체체류시간의 경우 약 3.6분이었다.

공기반응기와 연료반응기에서 반응에 따른 기체 부피의 변화를 살펴보면 공기반응기 출구에서의 기체부피는 입구 대비 17%정도 부피가 감소하는 반면 연료반응기의 경우 1몰의 메탄이 반응하여 1몰의 이산화탄소와 2몰의 수증기를 생성하므로 부피가 최대 3배까지 증가하므로 유속제어가 어려울 수도 있으며 유동화 흐름영역이 변화할 수 있으므로 이러한 현상을 막기 위해 연료반응기 상부의 직경을 하부 직경에 비해 크게 설계하는 방법도 고려할 수 있다.

공기반응기와 연료반응기의 열 출입은 공기반응기의 경우 559 kW의 열이 방출되며 환원반응기의 경우 71.7 kW의 열이 흡수되는 것으로 계산되었다.

개념설계에 의해 도출된 결과들을 다시 살펴보면 연료와 공기 유량의 경우 원하는 출력(0.5 MWth)을 얻기 위해 필수적인 조건에 해당하며 공기반응기와 연료반응기의 장치규격(직경)의 경우 파일럿 플랜트 규모에서 구현이 가능한 수준으로 평가되었으며 각 반응기의 입자 필요량도 무리가 없는 수준이었다. 한편 공정의 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 변수로는 산소전달입자의 반응성 및 고체순환속도를 고

**Table 3** Effect of solid conversion difference on solid circulation rate and required conversion rate in the fuel reactor

Solid conversion difference [-]	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Solid circulation rate [kg/m <sup>2</sup> s]	111.3	55.6	27.8	18.5	13.9	11.1
Required conversion rate in the fuel reactor [%/min]	8.73	8.67	8.54	8.41	8.27	8.14

려할 수 있었으며, 이 값들에 대한 민감도 분석을 수행하였다.

Table 3에는 공기반응기와 연료반응기 사이의 산소전달입자 이용율(즉, 공기반응기에서 산소전달입자의 고체전환율과 연료반응기에서 산소전달입자의 고체전환율 차이,  $\Delta X$ ) 변화에 따라 개념설계 프로그램에 의해 계산된 필요 고체순환속도 및 환원반응속도의 변화를 나타내고 있다. 민감도 분석 과정에서 다른 입력변수들은 Table 1의 값으로 고정하였으며, Table 1에서 고체전환율 차이(Solid conversion difference)를 0.05부터 0.5까지 변화시켰다(즉, 산소전달입자 이용율을 5~50%로 변화시켰음). Table 1에 나타난 바와 같이 공기반응기에서 산소전달입자의 고체전환율은 0.98로 일정하게 고려하였으므로 고체전환율 차이를 변화시키면 연료반응기에서 산소전달입자의 고체전환율이 변화하게 되며, 이에 의해 필요한 고체순환속도 및 환원반응속도가 변화하게 된다. 표에 나타난 바와 같이 두 반응기 사이에서 산소전달입자의 이용율이 증가함에 따라 필요한 고체순환속도가 감소하였으며 연료반응기 내부에서 산소전달입자의 필요 반응속도가 낮아지는 경향을 나타내었다.

현재 0.5 MWth 가압 케미컬루핑연소기의 개발을 위해 산소전달입자의 개발과 공정개발이 함께 이루어지고 있는 상황에서 산소전달입자의 반응성을 가정한 후 공정의 설계를 확정하기는 어려운 상황이므로 산소전달입자의 성능에 맞도록 공기반응기와 연료반응기 사이의 고체순환속도를 변화시켜 성능목표를

만족시키는 것이 적합할 것으로 사료되었다. 따라서 본 연구에서는 현재 사용 중인 산소전달입자(OCN717)를 기반으로 Table 3에 나타난 넓은 반응성 범위(산소전달입자 이용율 5~50%)에 대해 필요한 고체순환속도와 연료반응기에서 산소전달입자의 반응성 조건을 만족할 수 있는지를 실험적으로 확인하고자 하였다. 특히 산소전달입자의 환원반응성의 경우 단위시간당 전환율 변화를 측정하기 위해 열중량분석기 또는 고정층 반응기를 사용할 수 있으나, 이러한 측정방법에 의한 결과들은 들은 실제적인 운전조건인 유동층 공정의 실험결과와는 다른 조건에서 측정한 결과이므로 직접적으로 적용하기는 어려우며 유동층 공정에서 고체가 순환되는 것을 반영할 수 있는 조건에서 측정한 실험결과를 통해 구현 가능성을 검토할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 먼저 개념설계에 의해 도출된 고체순환속도를 구현할 수 있는지를 실험적으로 확인하였으며 개념설계에서 고려한 고체층의 높이, 주입 연료유량, 고체순환속도가 함께 반영된 유동층 조건에서 산소전달입자의 환원반응성을 실험적으로 확인하여 0.5 MWth 가압 케미컬루핑 연소기의 구현 가능성을 검토하였다.

### 3. 구현 가능한 고체순환속도 범위 확인

Table 3에 나타난 바와 같이 본 연구의 개념설계에 의해 0.5 MWth 가압 케미컬루핑연소기에서 원하는 성능을 얻기 위해 필요한 두 반응기 사이의 고체순환속도는 산소전달입자의 반응성에 따라 달라지게 되며 산소전달입자의 이용율이 5~50%로 변화함에 따라 최소 11.1에서 최대 111.3 kg/m<sup>2</sup>s까지 필요 고체순환속도가 변하는 경향을 나타내었다. 이러한 고체순환속도를 Fig. 2에 나타난 0.5 MWth 케미컬루핑 연소기의 공정 구성과 유사한 고속유동층-기포유동층으로 구성된 2탑 유동층 고체순환 시스템에서 구현 가능한지 여부를 실험적으로 확인하였으며 변화

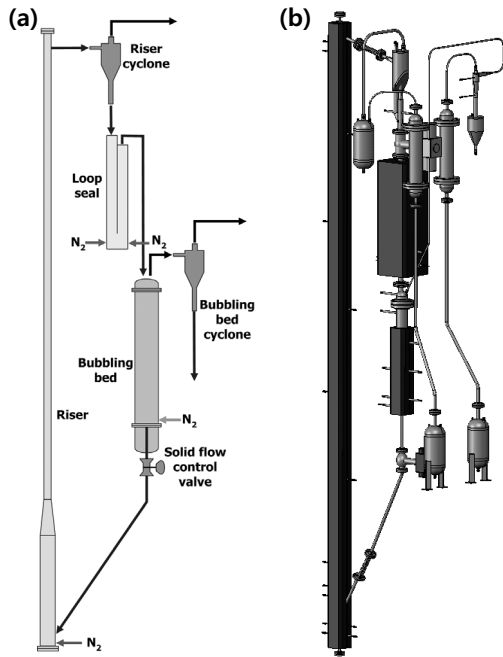


Fig. 4 (a) Schematic and (b) 3D-view of two interconnected fluidized bed system for solid circulation rate measurement

시킬 수 있는 고체순환속도의 범위를 확인하고자 하였다.

Fig. 4에는 고체순환속도 측정 실험에 사용된 2탑 유동층 고체순환 시스템을 나타내었다. 전체 시스템은 고속유동층 형태의 상승관(riser), 상승관 사이클론, 루프실, 기포유동층(bubbling bed), 기포유동층 사이클론, 고체유량 제어밸브(solid flow control valve) 등으로 구성되어 있다.

전체 시스템은 SUS316L로 제작하였으며 상승관의 하부 직경은 0.0127 m, 상부직경은 0.0109 m, 총높이 6.73 m, 루프실은 내경 0.0409 m, 높이 1.58 m, 기포유동층은 내경 0.0527 m, 높이 1.21 m로 제작하였다. 유동화기체로는 질소를 사용하였으며 상온, 상압 조건에서 OCN717 산소전달입자(평균입경 90.5 μm, 벌크밀도 2284 kg/m<sup>3</sup>)를 사용하여 고체순환속도를 측정하였다.

Fig. 5에는 2탑 유동층 고체순환 시스템에서 측정

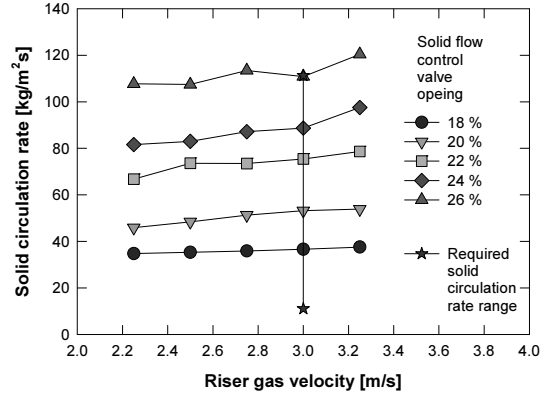


Fig. 5 Comparison between measured solid circulation rate and required solid circulation rate for 0.5 MWth pressurized chemical looping combustor

된 고체순환속도의 변화범위를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 상승관의 기체유속이 증가함에 따라 고체순환속도가 증가하는 경향을 나타내었으며 고체유량 제어밸브의 개구비(opening ratio)가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

그림에는 Table 1에 표시한 바와 같이 공기반응기(상승관)의 유속 3.0 m/s 조건에서 Table 3에 나타난 필요 고체순환속도의 변화범위를 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 OCN717 산소전달입자를 사용하는 경우, 개념설계 조건과 동일한 공기반응기 유속 3.0 m/s 조건에서 필요한 고체순환속도를 만족시킬 수 있었다. 결과적으로 산소전달입자의 이용율이 5~50%로 변화하는 경우에 대해 고체순환속도 측면에서는 공정의 구현이 가능함을 실험적으로 확인할 수 있었다.

#### 4. 산소전달입자의 환원반응성 확인

본 연구의 개념설계에 의해 결정된 산소전달입자 반응성을 구현할 수 있는지를 확인해보기 위해 반연속식(semi-continuous) 케미컬루핑연소기를 사용하여 산소전달입자의 반응성을 측정 및 해석하였다. Fig. 6에는 실험에 사용된 반연속식 케미컬루핑연소

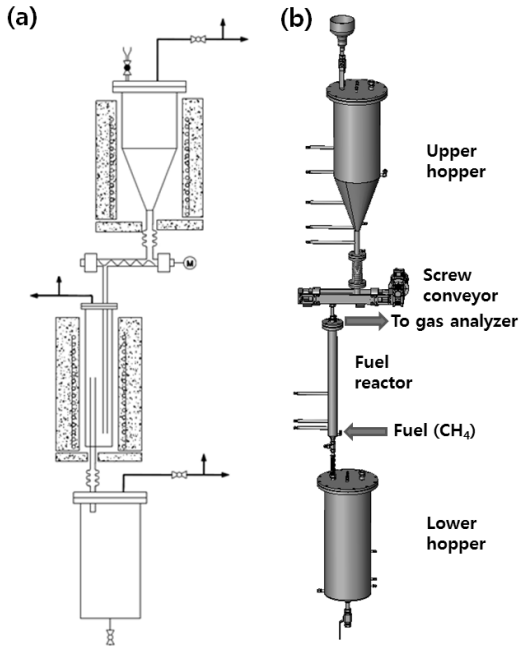


Fig. 6 (a) Schematic and (b) 3D-view of semi-continuous chemical looping combustor

기의 개략도를 나타내었다. 산소전달입자는 상부 호퍼에 장입되며, 반응온도 부근까지 가열된 후 스크류 컨베이어에 의해 정해진 속도로 연료반응기로 이송되며, 스크류 컨베이어의 회전속도(RPM)를 변화시켜 연료반응기로 주입되는 산소전달입자의 질량유량(즉, 고체순환속도)을 변화시켰다. 연료반응기에 주입되는 연료와 반응을 마친 산소전달입자는 연료반응기 내부에 설치된 고체하강관을 통해 하부 호퍼로 이송되어 냉각되도록 하였다.

연료반응기의 재질은 SUS316L이며 직경 0.0535 m이며 높이 0.805 m로 제작되었다. 연료반응기 하부 바닥으로부터 0.05 m 높이에 기체 주입을 위한 분산관(sparger)을 설치하였으며 분산관에는 기체의 고른 분산을 위해 직경 1 mm의 구멍을 10개 타공하였다. 연료반응기 내부에는 스크류 컨베이어로부터 고체가 주입되는 고체하강관과 연료반응기로부터 하부 호퍼로 고체가 배출되는 또 하나의 고체하강관이 설치되어 있어서 연료반응기 내부의 고체층 높이는 하부

호퍼로의 고체하강관 높이(0.4 m) 부근에서 유지되도록 하였다. 연료반응기의 내부온도는 반응기 하부로부터 0.1, 0.3 m에 설치된 K-type 열전대를 사용하여 측정하였으며 반응기 내부의 고체층에 의한 압력 강하는 반응기 바닥으로부터 0.05, 0.805 m에 설치된 압력탭에 차압형 압력변환기를 연결하여 측정하였다.

연료반응기에서 배출되는 기체의 농도분석을 위해 온라인 기체분석기(ABB Advance Optima)를 사용하였으며  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  기체의 농도를 측정하였다. 연료반응기에 주입되는 연료로는 메탄( $\text{CH}_4$ )을 사용하였으며 2.0  $\text{NL/min}$ 을 주입하였고 반응온도인  $854\sim 859^\circ\text{C}$ 에서 기체유속 0.063  $\text{m/s}$ 였다. 산소전달입자로는 앞의 실험에서 사용한 OCN717 입자를 사용하였다.

각 실험조건에서 산소전달입자의 반응성의 비교를 위해 연료전환율(fuel conversion)과  $\text{CO}_2$  선택도( $\text{CO}_2$  selectivity)를 비교하였다.

환원반응에서 연료전환율은 배출되는 기체의 농도분포를 기준으로한 물질수지 해석을 통해, 주입된 기체연료( $\text{CH}_4$ ) 중 산소전달입자와 반응하여 소모된 연료의 몰수를 계산하였으며, 다음 식 (3)에 대입하여 결정하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도와 유량을 이용하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CO}$ 의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전환율은 반응기에 주입된 기체 중 실제로 연소된 연료의 백분율을 의미하며, 이 값이 높을수록 미반응 연료가 적다는 것을 의미한다<sup>8,9)</sup>.

$$\text{Fuel conversion [\%]} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (3)$$

$\text{CO}_2$  선택도( $S_{\text{CO}_2}$ )는 연료반응기에서 배출되는 기체 중에서  $\text{CO}_2$ 의 형태로 배출되는 기체의 백분율로 정의되며 식 (4)와 같이 계산하였다.  $\text{CO}_2$  선택도가 높을수록 산소전달입자의 반응성이 높고  $\text{CO}_2$ 의 원



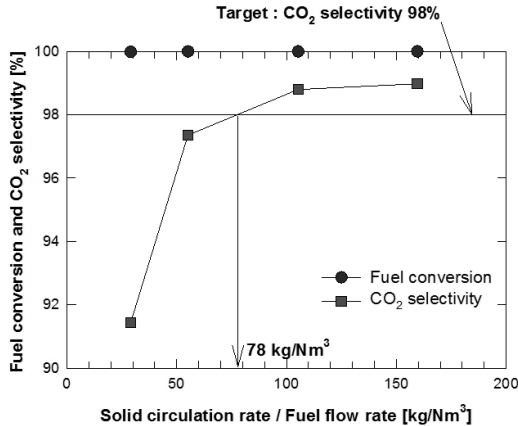


Fig. 7 Fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity versus (solid circulation rate/fuel flow rate)

천분리가 가능하다는 것을 나타낸다. 식 (4)에서 C<sub>CO<sub>2</sub></sub>, C<sub>CO</sub>, C<sub>CH<sub>4</sub></sub>, C<sub>H<sub>2</sub></sub>는 기체 분석기에서 측정된 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>의 농도를 의미한다.

$$S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4} + C_{H_2}} \times 100 \quad (4)$$

Fig. 7에는 반 연속식 케미컬루핑연소기를 이용하여 고체순환속도변화에 따라 측정된 연료전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에서 x축은 고체순환속도와 연료주입속도의 비(고체순환속도/연료주입속도)를 나타내고 있다, 고체순환속도는 스크류 컨베이어의 회전속도를 5, 10, 20, 30 RPM으로 변화시킴에 따라 3.5, 6.6, 12.6, 19.1 kg/hr로 변화시킬 수 있었으며 연료주입속도는 0.12 Nm<sup>3</sup>/hr(2 NL/min)으로 일정하게 유지하였으므로 단위시간당 고체순환속도와 연료주입속도의 비는 29.1~159.5 kg/Nm<sup>3</sup>로 변화시킬 수 있었다.

그림에 나타난 바와 같이 연료전환율의 경우 본 연구의 실험범위에서 모두 99.98% 이상의 연료전환율을 나타내었으며, 이는 메탄의 연소과정에서 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>의 배출이 거의 없었음을 의미한다. 한편, CO<sub>2</sub> 선택도의 경우, 주어진 연료주입속도에서 고체순환속도가 증가함에 따라 산소전달입자의 주입량이 증가하

므로 산소 공급량이 증가하여 CO<sub>2</sub> 선택도가 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 7에는 본 연구의 성능목표인 CO<sub>2</sub> 선택도 98%인 조건을 함께 나타내었으며, 실험에서 측정된 CO<sub>2</sub> 선택도 변화경향과의 비교를 통해 98% 이상의 CO<sub>2</sub> 선택도를 얻기 위해서는 고체순환속도와 연료주입속도의 비가 78 kg/Nm<sup>3</sup> 이상이 되어야 한다는 것을 알 수 있었다. 이 값은 0.5 MWth 케미컬루핑연소기의 메탄 주입속도 50 Nm<sup>3</sup>/hr 조건에서 고체순환속도 3900 kg/hr(22.7 kg/m<sup>2</sup>s)에 해당하는 값이며, 이 조건에서 공기반응기와 연료반응기 사이의 산소전달입자 이용율은 약 24.5%로 나타났다.

결과적으로 OCN717 산소전달입자를 이용하여 98% 이상의 CO<sub>2</sub> 선택도를 얻기 위해서는 22.7 kg/m<sup>2</sup>s 이상의 고체순환속도가 필요하며, Fig. 5에 나타난 바와 같이 원하는 고체순환속도의 구현이 가능한 것을 확인할 수 있었으며, Fig. 7에 나타난 바와 같이 반 연속식 케미컬루핑연소기 실험결과 CO<sub>2</sub> 선택도 98% 이상의 조건을 구현할 수 있음을 시험적으로 확인할 수 있었다. 한편, 실제 조업조건에서 고체순환속도를 더욱 증가시키면 CO<sub>2</sub> 선택도 98%를 상회하는 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있으나 고체순환속도 증가에 따른 열손실 및 산소전달입자 마모손실을 함께 고려하면 최적 조업조건 선정이 필요한 것으로 사료되었다.

## 5. 결론

가압 케미컬루핑연소기의 실증을 위해 0.5 MWth 급 공정의 개념설계를 수행하였으며 전체 공정의 성능 구현을 위해 필요한 조건들이 실제적으로 구현 가능한지를 실험적으로 검토하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 0.5 MWth급 가압 케미컬루핑연소기의 개념설계 결과 공정의 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 변수로 산소전달입자의 반응성 및 고체순환속도를 도출하였다.

- 2) 개념설계를 바탕으로 민감도분석을 수행하였으며 산소전달입자의 이용율이 5~50%로 변화하는 경우에 필요한 고체순환속도 변화범위에 대해 2탑 유동층을 이용하여 구현 가능함을 실험적으로 확인할 수 있었다.
- 3) 반 연속식 실험장치를 이용하여 98% 이상의 CO<sub>2</sub> 선택도를 얻기 위한 고체순환속도의 범위를 결정할 수 있었으며 이 조건에 대해 고체순환속도 구현이 가능하고 실험적으로도 CO<sub>2</sub> 선택도 98% 이상을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.
- 4) 결론적으로, 0.5 MWh급 가압 케미컬루핑연소기의 개념설계 결과 파일럿 플랜트 급에서 건설, 운전이 가능하며, 현재 보유하고 있는 산소전달입자를 이용하여 성능목표를 달성할 수 있음을 확인하였다.

## 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, H. J. Ryu, "The Effect of CBB(CaO · BaO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 CaSO<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub> Recovery and Sequestering System", Energy Convers. Mgmt., Vol. 36, 1995, pp. 801-804.
4. N. Kimura, K. Omata, T. Kiga, S. Takano, and S. Shikisma, "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., Vol. 36, 1995, pp. 805-808.
5. M. Ishida and H. Jin, "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", Energy, Vol. 19, No. 4, 1994, pp. 415-422.
6. T. Hatanaka, S. Matsuda and H. Hatano, "A New-Concept Gas-Solid Combustion System MERIT for High Combustion Efficiency and Low Emissions", Proceedings of the Thirty Second IECEC, Vol. 1, 1997, pp. 944-948.
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. 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", Krea Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 5, 2012, pp. 843-849.
9. 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.
10. H. J. Ryu, N. Y. Lim, D. H. Bae and 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.
11. H. J. Ryu and G. T. Jin, "Conceptual Design of 50 kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables", Energy, Engg. J., Vol. 12, No. 4, 2003, pp. 289-301.