

매체순환식 가스연소기 산소공여입자의 최소유동화속도 및 고속유동층으로의 전이유속

류호정[†] · 임남윤^{*} · 배달희 · 진경태

한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*한양대학교 화학공학과

133-791 서울시 성동구 행당동 17

(2003년 4월 5일 접수, 2003년 7월 8일 채택)

Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustor

Ho-Jung Ryu[†], Nam-Yun Lim^{*}, Dal-Hee Bae and Gyoung-Tae Jin

Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research,

71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received 5 April 2003; accepted 8 July 2003)

요 약

기포유동층과 고속유동층의 2탑 연결 가압순환유동층으로 조업되는 매체순환식 가스연소기의 설계와 조업조건 선정을 위해 산소공여입자의 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속을 측정 및 고찰하였다. 충물질로 매체순환식 가스연소기의 산소공여입자인 NiO/bentonite (평균입경: 0.181 mm, 입자밀도: 4,080 kg/m³)를 사용하여 가압 기포유동층(내경 0.052 m, 높이 1.66 m)에서 층압력강하를 측정하여 온도(25-1,000 °C)와 압력(1-6 atm)의 변화에 따른 최소유동화속도의 변화를 측정 및 고찰하였고 고온순환유동층(내경 0.02 m, 높이 2.0 m)에서 emptying time method에 의해 고속유동층으로의 전이유속(U_m)에 대한 온도(25-600 °C)의 영향을 측정 및 고찰하였다. 측정된 최소유동화속도는 온도와 압력이 증가함에 따라 감소하였으며, 고속유동층으로의 전이유속은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속에 대한 본 실험의 측정값을 기존의 상관식과 비교하였으며 기존 상관식을 바탕으로 수정된 상관식을 제시하였다.

Abstract – In order to design and select appropriate operating conditions for the practical operation of chemical-looping combustor, which consists of two interconnected fluidized beds (bubbling fluidized bed and fast fluidized bed), minimum fluidization velocity and transition velocity to fast fluidization were measured and investigated. Oxygen carrier particle of NiO/bentonite particle (specific surface mean diameter: 0.181 mm, particle density: 4,080 kg/m³) was used as a bed material. The minimum fluidization velocity was determined by measuring the bed pressure drop in the pressurized fluidized bed (0.052 m i.d. and 1.66 m high) with variations of temperature (25-1,000 °C) and pressure (1-6 atm). The transition velocity from bubbling to fast fluidization was determined by means of emptying time method in the high temperature circulating fluidized bed (0.02 m i.d. and 2.0 m high) with variation of temperature (25-600 °C). The measured minimum fluidization velocity was increased with increasing temperature and pressure. The measured transition velocity to fast fluidization was increased with increasing temperature. The previous correlations on the minimum fluidization velocity and transition velocity to fast fluidization were compared with the present measured values to develop new correlation.

Key words: Chemical-Looping Combustion, Transition Velocity, Oxygen Carrier Particle, Circulating Fluidized Bed, Pressurized Fluidized Bed

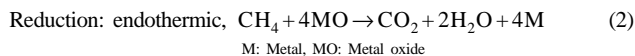
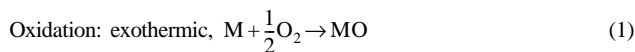
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjryu@kier.re.kr

1. 서 론

이산화탄소, 메탄가스 등 온실기체(greenhouse gases)의 대기중 농도가 상승하여 야기되는 지구온난화문제는 지구에 여러 가지 악영향을 초래하는 심각한 문제로 예상되고 있다. 온실기체에는 CO_2 , CH_4 , CFC , NO_x , SO_x 등이 있지만 특히 이산화탄소는 전체 온실효과에 대한 기여도가 50% 이상인 것으로 알려져 있으며 주로 화석연료에 의한 전력생산 과정에서 생성된다.

지금까지 여러 연구자들에 의해 화력발전소에서 배출되는 CO_2 를 회수하기 위한 다양한 공정들이 제시되었으나 대부분의 공정들이 매우 고비용 공정이며 에너지 손실도 많은 실정이다[1, 2]. 이러한 문제에 대처할 수 있는 새로운 가스연소 개념으로 매체순환식 가스연소기술(chemical-looping combustion technology, CLC)에 대한 연구가 진행되고 있다.

매체순환식 가스연소기는 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하면서 한 반응기에서는 금속입자의 산화반응이, 다른 반응기에서는 금속입자의 환원반응(연료의 연소반응)이 이루어진다. 공기반응기(산화반응기)에서는 식 (1)과 같이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 순환되어 연료연소기(환원반응기)에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO)입자가 기체연료(CH_4 , H_2 , CO or C_nH_{m+2})와 반응하여 다시 금속 입자를 형성하고, CO_2 와 H_2O 만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다. 매체순환식 가스연소기에서 산소공여입자(금속 또는 금속산화물)는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소 carrier 역할과 함께 산화반응기에서 얻은 열을 환원반응기로 전달하는 열전달매체의 역할도 함께 하고 있어서 전체 시스템을 제어하는데 가장 중요한 인자라고 할 수 있다.



매체순환식 가스연소기는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서 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[3, 4]. 그러나 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고[5-7], CO_2 발생량이 적으며, 일반적인 보일러 배가스 중에는 CO_2 이외에도 N_2 , O_2 , CO , H_2O , NO_x , SO_x 등이 포함되는 반면 매체순환식 가스연소기의 환원반응기에서는 CO_2 와 H_2O 만이 배출되므로 H_2O 를 응축하여 제거하면 CO_2 를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인 CO_2 의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다[8]. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO_x 의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다[9].

현재 매체순환식 가스연소기술에 대한 연구는 일본, 스웨덴, 미국, 노르웨이 및 우리 나라에서 활발하게 이루어지고 있으며 기존에 발표된 문헌들을 바탕으로 한 각국의 연구동향에 대해서는 Ryu[10]의 보고에 자세히 정리되어 있다. 기존의 연구들을 살펴보면 매체순환식 가스연소 기술에 대한 연구분야는 크게 산소공여입자 개발 및 반응성 실험, 공정 해석 및 경제성 평가, 공정개발 등으로 나눌 수 있다. 하지만 주로 산소공여입자 개발 및 반응성 실험에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔으며 공정개발에 대한 연구는 미미한 실정으로 지금까지 기포유동층 조건에서 반응성 실험과 순환유동층 조건에서 고체순환속도 측정에 대한 실험이 이루어져 왔다. 하지만 매체순환식 가스연소기의 실증을 위해서

는 두 개의 반응기가 연결된 시스템에서 반응성 실험이 이루어져야 하며 이와 같은 실험장치를 설계하고 대형 시스템의 설계 및 조업조건을 선정하기 위해서는 기본적인 자료로 반응성 실험결과 뿐 아니라 수력학특성에 대한 실험자료가 필요하다.

매체순환식 가스연소시스템은 여러 가지 방식의 반응기 조합으로 설계될 수 있으나 일반적으로 기체-고체간의 접촉효율이 좋고 열 및 물질 전달이 우수하며 공정유지가 쉬운 유동층 반응기가 주로 고려되고 있다. 산화반응기와 환원반응기를 유동층으로 고려할 경우에도 공기 및 기체연료의 유량(유속)에 따라 기포유동층, 난류유동층, 고속유동층 등 여러 가지 유동화 상태가 이용될 수 있으며 장치의 부피를 줄이고 반응성을 개선하기 위해 가압조건이 고려될 수 있다.

매체순환식 가스연소에 대한 물질수지에 의해 산소공여입자의 산화-환원을 위해 필요한 공기와 기체연료의 유량을 계산하면 산화반응기에 주입되는 공기유량이 환원반응기에 주입되는 메탄 유량의 11배 정도이고 두 반응기 사이의 고체순환을 위해서는 두 반응기 중 하나가 고속유동층의 형태가 되어야 한다. 결과적으로 유량이 많은 산화반응기를 고속유동층 형태로 고려하고 환원반응기는 주입된 메탄이 모두 반응하도록 하기 위해 층내고체량과 체류시간의 확보가 용이한 기포유동층을 이용하는 것이 유리한 것으로 사료되었다. 이와 같은 반응기 형태를 바탕으로 개념설계를 수행하기 위해서는 기본적으로 산화반응기(고속유동층)와 환원반응기(기포유동층)에서 공기와 메탄의 유속에 대한 기준이 필요하다. 유속의 기준은 각 반응기에서 원하는 유동화 형태를 얻을 수 있는 최소유속이 되며 이를 위해 기포유동층 조건에서 조업되는 환원반응기에서는 산소공여입자의 최소유동화속도에 대한 실험자료가 필요하며, 고속유동층으로 조업되는 산화반응기에서는 고속유동층으로의 전이유속에 대한 실험자료가 필요하다.

본 연구에서는 매체순환식 가스연소기 산소공여입자로 사용하기 위해 제조한 NiO/bentonite 입자를 충물질로 이용하여 가압기포유동층에서 온도와 압력의 변화에 따른 최소유동화속도를 측정 및 해석하였으며, 고온순환유동층에서 온도의 변화에 따른 고속유동층으로의 전이유속을 측정하였다. 또한 측정된 값들과 기존 상관식들과의 비교를 통해 가장 근접한 값을 예측할 수 있는 상관식을 선정하고 이를 수정하여 유사한 조업조건에서 최소유동화속도와 난류유동층 전이유속을 결정하기 위한 새로운 기준을 마련하였다.

2. 실 험

Fig. 1은 산소공여입자의 최소유동화속도를 측정하기 위해 사용된 가압 기포유동층을 개략적으로 나타내고 있다. 가압유동층은 내경 0.052 m, 높이 1.04 m와 내경 0.102 m, 높이 0.62 m의 인코넬(inconel) 단관을 연결하여 분산판으로부터의 높이가 1.66 m가 되도록 하였다. 직경이 다른 상·하부 단관은 분산판으로부터의 높이 1.025 m부터 1.050 m까지 확장부를 두고 플랜지로 연결하였다. 공기상자(plenum)는 수평주입식으로 설계되었으며 주입관의 직경은 0.0127 m이며 분산판으로부터 0.165 m 하부에서 공기상자와 연결되어 있다. 공기상자 하부에는 비상시 층내 기체를 배출하여 압력을 낮추기 위해 직경 0.022 m의 관과 게이트밸브를 설치하였다. 분배기(distributor)는 직경 1 mm의 구멍이 사각피치(rectangular pitch)로 25개 뚫려있는 다공판(perforated plate)을 사용하였으며 입자의 통과를 방지하기 위해 체(ASM 200 mesh)를 깔았다. 분산판, 유동층 하부(내경 0.052 m), 유동층 상부(내경 0.102 m), 사이클론, 필터는 각각 6, 20, 20, 3.5, 6 kW의 원통형 매물히터와 온도조절기를 이용하여 가열 및 보온하였으며 유동층으로 주입되는 기체의 예열을 위해 전기용량 15 kW의 preheater를 설치하였다. 유동층으로의 입자 공급을 위해 유동층 상부에는 직경 0.114 m, 높이 0.33 m의 호퍼를 설치하였으며 비산된 입자의 포집을 위해 표준비율을 갖는 직경 0.0605 m의 사이클론을

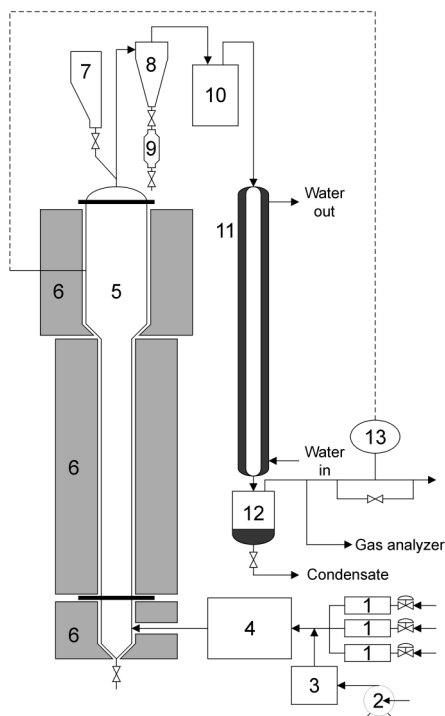


Fig. 1. Schematic diagram of a pressurized fluidized bed.

- | | |
|------------------------------|---------------------|
| 1. Mass flow controller | 8. Cyclone |
| 2. Water feeding pump | 9. Sample pot |
| 3. Steam generator | 10. Filter |
| 4. Preheater | 11. Condenser |
| 5. Pressurized fluidized bed | 12. Water reservoir |
| 6. Electric heater | 13. Control valve |
| 7. Solid hopper | |

설치하였다. 사이클론 하부 배출관은 고체시료의 채취를 위한 sample pot과 연결되어있다. 사이클론에서 포집되지 않은 고체는 사이클론 상부 배출관과 연결된 필터에서 포집되며 필터의 막힘 현상을 관찰하기 위해 필터 내부에 압력변환기를 설치하였다. 조업의 안정성을 위해 2개의 필터를 병렬로 설치하여 교체 사용할 수 있도록 하였다. 유동화기체로는 공기가 사용되었으며 5 HP의 용량을 갖는 공기압축기에 의해 공급되고 압력조절기와 수분제거용 필터를 거친 후 가스미터로 보정한 질량유량계(mass flowmeter, Brooks Instrument)와 MFC controller로 정량되어 유동층에 공급되었다.

유동층의 축방향 압력분포를 측정하기 위해 분산관으로부터 -0.15, 0.075, 0.165, 0.905, 1.275, 1.475 m 높이에 총 6개의 압력점을 두고 압력변환기와 연결하였으며 압력변환기에서 4-20 mA의 전기신호로 변환된 압력값들은 PLC(programmable logic controller)를 거쳐 PC에 저장되었다. 유동층의 축방향 온도분포는 분산관으로부터 -0.15, 0.165, 0.905, 1.275, 1.475 m 높이에 설치된 총 5개의 열전대에 의해 측정되었으며 PLC를 거쳐 PC에 저장되었다.

최소유동화속도를 측정하기 위하여 고정층에서부터 유속을 높여가면서 분산관을 통한 압력강하와 층의 압력강하를 측정하였다. 분산관과 층의 압력강하는 control panel에 설치된 디지털 압력지시계에 표시되었으며 PLC를 거쳐 PC에 기록되었다.

Fig. 2는 고속유동층으로의 전이유속 측정실험에 사용된 고온 순환유동층 실험장치를 나타내고 있다. 전체 장치는 상승관(riser), 사이클론, downcomer과 L-valve로 구성되어 있다. 상승관과 downcomer은 내경 0.02 m, 높이 2.0 m의 투명한 석영관(quartz tube)으로 제작되었고 downcomer 상부에는 사이클론을 설치하였다. 고온 순환유동층 실험장치는 석영관

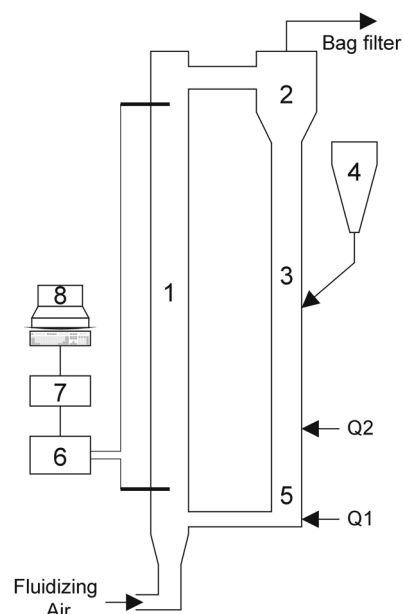


Fig. 2. Schematic diagram of hot model circulating fluidized bed.

- | | |
|-----------------|-------------------------------------|
| 1. Riser | 5. L-valve |
| 2. Cyclone | 6. Differential pressure transducer |
| 3. Downcomer | 7. A/D converter |
| 4. Solid hopper | 8. Personal computer |

으로 제작되었기 때문에 가압실험에는 이용할 수 없으며 고속유동층으로의 전이유속에 대한 온도의 영향만을 측정하기 위해 사용되었다. 유동화기체로는 공기가 사용되었으며 가스미터로 보정한 디지털 유량계(McMillan Co., Model 100-12)로 정량되어 상승관 하부로 주입되도록 하였다. 층내 압력신호는 L-valve를 통해 고체가 재주입되는 위치로부터 높이 0.05 m와 1.7 m에 위치한 압력점을 차압형 압력변환기와 연결하여 측정하였다. 상승관과 downcomer의 온도조절을 위해 상승관은 4 kW의 용량을 갖는 전기히터 4개, downcomer은 6 kW의 전기히터 2개를 사용하여 가열하였으며 온도조절기로 원하는 온도를 유지시켰다. 비산된 고체는 사이클론에서 포집되어 downcomer과 L-valve를 통해 상승관으로 재주입되었다.

각 유속조건에서의 압력요동 특성을 측정하기 위해 먼저 입도와 무게가 측정된 충물질을 downcomer에 위치한 고체시료 주입구에 넣은 후 Fig. 2의 Q1과 Q2 부분에 공기를 주입하여 상승관 쪽으로 고체가 순환되도록 하였다. 상승관으로 재주입되는 고체량은 Q1의 유량을 변화시켜 조절할 수 있었다. 원하는 유속과 온도조건에서 층내 압력요동이 주기적인 경향을 보일 때를 정상상태로 고려하였으며 정상상태에서 층의 압력요동 신호를 측정하였다. 고속유동층으로의 전이유속은 emptying time method를 이용하여 결정하였다[11, 12]. 원하는 유속과 온도조건에서 정상상태를 유지하다가 L-valve를 통해 상승관으로 재순환되는 고체의 흐름을 막으면 상승관에서는 고체의 비산유출이 일어나 층내 고체량이 감소하게 되며 이때 층내 압력강하도 시간이 지남에 따라 감소하게 된다. 상승관으로의 고체 재순환을 막은 순간부터 입자 비산에 의해 층내 고체량이 감소하여 층내 압력강하 신호가 감소한 후 거의 일정해질 때까지의 시간을 emptying time으로 결정하였다. Emptying time의 정확한 결정을 위해 층내 압력강하를 차압형 압력변환기와 A/D converter에 의해 디지털 신호로 측정하였다.

각 실험조건에서 압력신호는 압력변환기(차압형, Validyne, P24D Model)를 사용하여 전압(± 5 V)-시간 신호로 바꾸어 자료수집계(data acquisition system, Real time devices Inc., AD2110 Model)를 거쳐서 PC에 저장하였다. 각 실험조건에서 압력신호는 100 Hz의 주파수로

Table 1. Particle properties and experimental variables

Particle	NiO/bentonite	
Specific surface mean diameter	181 μm	
Apparent density	4,080 kg/m^3	
Bulk density	1,407 kg/m^3	
NiO: bentonite wt. ratio	3:2	
Experimental variables	Minimum fluidization velocity	Transition velocity to fast fluidization
Temperature	25, 200, 400, 600, 800, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ (at 1 atm)	25, 250, 400, 600
Pressure	1, 3, 5, 6 atm (at 15 $^{\circ}\text{C}$)	1 atm

10,000개를 수집하였다.

실험에 사용한 입자는 매체순환식 가스연소기 산소공여입자(NiO/bentonite)로서 평균입경 0.181 mm, 입자밀도 4,080 kg/m^3 이다. NiO/bentonite 입자의 제조방법은 기존 보고[13]에 자세히 나타나 있으며 NiO/bentonite 입자의 물성과 최소유동화속도, 고속유동층으로의 전이 유속 측정을 위한 실험조건은 Table 1에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 최소유동화속도

Fig. 3에는 대표적으로 25 $^{\circ}\text{C}$, 5 atm에서 유속변화에 따라 측정된 분산판과 층의 압력강하 값의 변화를 나타내고 있다. 고정층에서부터 유속이 증가함에 따라 분산판과 층의 압력강하가 증가한 후 임의 유속 이후부터는 거의 일정한 값을 나타내었다. 최소유동화속도는 정의에 따라 층의 압력강하가 증가하다가 일정해지기 시작하는 유속으로 결정하였다. 그림에 나타난 바와 같이 분산판의 압력강하를 이용하여 최소유동화속도를 결정한 경우와 층의 압력강하를 이용하여 결정한 경우의 값이 유사하였다.

Fig. 4에는 25-1,000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도변화와 1-6 atm의 압력변화에 따라 측

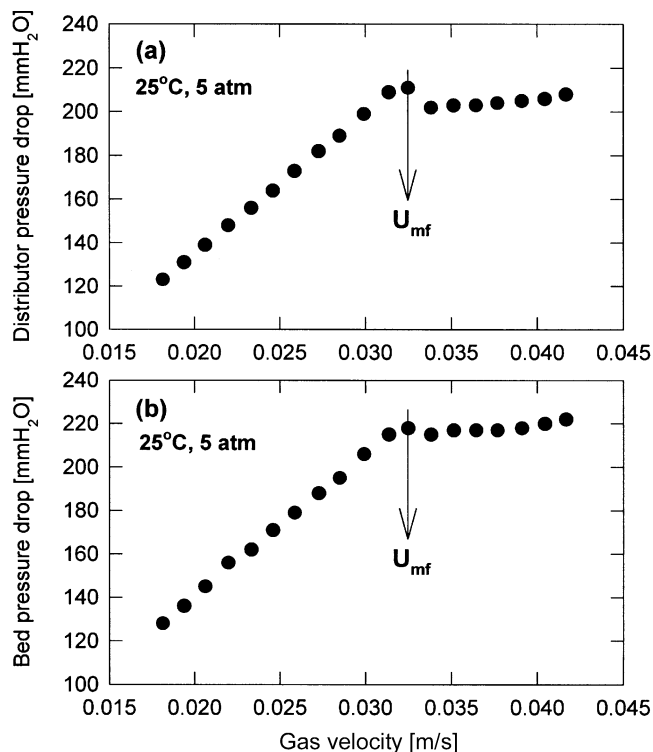


Fig. 3. Effects of gas velocity on the pressure drop in the distributor (a) and bed (b).

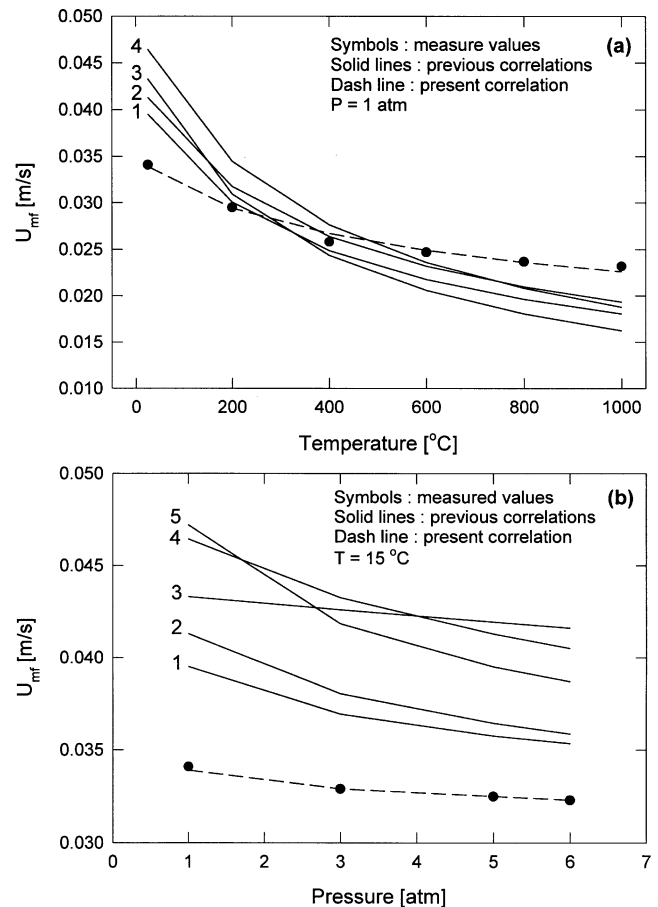


Fig. 4. Comparison of minimum fluidization velocities between the measured and the calculated values. Solid lines: previous correlations. 1: Leva [19], 2: Bayens and Geldart [22], 3: Wen and Yu [17], 4: Goroshko *et al.* [20], 5: Bena [21] Dash line: present correlation, Eq. (5).

정된 최소유동화속도의 변화를 나타내고 있다. 측정된 최소유동화속도는 온도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이는 Botterill과 Teomann[14], Botterill 등[15]의 보고를 이용하여 해석할 수 있다. 지금까지 여러 연구자들에 의해 최소유동화속도를 예측하기 위한 상관식이 제시되어 왔다. 실질적으로 이러한 상관식의 대부분이 Ergun[16]과 Wen과 Yu[17]에 의한 상관식을 기초로 하고 있다[18]. Ergun[16] 식의 각 항은 모두 무차원 군으로서, 간단히 표시하면 다음의 식 (3)과 같다.

$$k_1(\text{Re}_{mf})^2 + k_2(\text{Re}_{mf}) - \text{Ar} = 0 \quad (3)$$

여기서 k_1 과 k_2 는 입자구형도(particle sphericity, ϕ_s)와 최소유동화상태에서 층의 공극률(ϵ_{mf})만의 함수이며, Wen과 Yu[17]는 상온에서 여러 종류의 입자를 이용하여 실험한 결과를 이용하여 k_1 과 k_2 의 값($k_1=24.5$,

$k_2=1,650$)을 결정하였으며 일반적으로 고온 입자계에 많이 적용되는 상관식을 제시하였다. Botterill과 Teomann[14], Botterill 등[15]은 본 실험의 측정범위와 같이 Re_{mf} 가 20보다 작은 경우($0.032 < Re_{mf} < 0.406$)에는 식 (3)의 좌변의 두 번째 항인 점성력항이 지배적으로 작용하고, 따라서 아래의 식 (4)와 같이 표현할 수 있다고 보고하였다.

$$U_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_p - \rho_g)g}{k_2\mu} \quad (4)$$

식 (4)에서 기체밀도는 고체밀도의 1/1,000 정도의 값을 나타내므로 기체점도에 비해 최소유동화속도에 미치는 영향이 적으며, 기체점도는 온도가 증가할수록 증가하므로 온도가 증가함에 따라 최소유동화속도가 감소하는 것으로 사료되었다.

측정된 최소유동화속도는 압력이 증가함에 따라 감소하였는데, 이는 압력이 증가함에 따라 기체점도는 일정하지만 기체의 밀도가 증가하기 때문에 식 (4)의 분자가 감소하여 최소유동화속도가 감소하는 것으로 사료되었다. 하지만 압력증가에 따른 최소유동화속도의 감소 폭은 온도의 영향에 비해 작게 나타났는데, 이는 기체밀도의 값이 고체밀도 값에 비해 매우 작은 값이기 때문으로 사료되었다.

Fig. 4에는 온도와 압력이 변화할 때 기존 상관식들에 의해 계산된 값들 중에서 측정값과 비교적 유사한 값을 예측하는 상관식들을 선정하여 함께 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 기존 상관식들 중에서 Leva[19], Goroshko 등[20], Baeyens와 Geldart[21], Wen과 Yu[17], Bena[21]의 상관식이 다른 상관식들에 비해 측정값과 유사한 값을 예측하였으며 이 상관식들의 형태는 Table 2에 나타내었다. 하지만 이 상관식들은 온도와 압력 증가에 따른 최소유동화속도의 감소경향을 나타낼 수 있었으나 압력의 영향에 대해서는 다소 과도한 값을 예측하였다. Knowlton[23]은 최소유동화속도에 대한 기존의 상관식들이 온도와 압력의 변화에 따른 최소유동화속도의 변화경향은 나타낼 수 있더라도 측정값과의 차이가 있을 수 있으며 이러한 경우에 상관식의 정확도를 개선하기 위해서는 상온·상압 조건에서 측정된 최소유동화속도 값을 상관식에 대입하여 유효입자크기(effective particle size)를 역으로 계산하고, 이 값을 최소유동화속도 상관식에 대입하여 고온, 고압에서의 최소유동화속도를 계산할 것을 권장하였다. 본 연구에서도 상온·상압조건에서 측정된 최소유동화속도 값을 이용하여 유효입자크기를 계산하고, 이 값을 상관식에 대입하여 고온, 고압조건에서의 최소유동화속도 값을 계산하여 보았으나, Fig. 4에 나타난 온도, 압력 증가에 따른 각 상관식의 감소 기울기는 변화하지 않았으며, 고온, 고압 조건에서 측정값에 비해 매우 작게 예측되는 결과를 나타내었다. 결과적으로 기존의 상관식으로는 산소공여입자의 최소유동화속도를 적절하게 예측하기 어려웠다. 본 연구의 실험범위 내에서 온도와 압력의 변화에 따른 최소유동화속도의 변

Table 2. Summary of previous correlations for minimum fluidizing velocity, U_{mf} [in SI unit]

Author	Correlation
Leva [19]	$U_{mf} = \frac{7.169 \times 10^{-4} d_p^{1.82} (\rho_p - \rho_g)^{0.94} g}{\rho_g^{0.006} \mu^{0.88}}$
Goroshko et al. [20]	$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} \left(\frac{Ar}{1400 + 5.2 \sqrt{Ar}} \right)$
Wen and Yu [17]	$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} (\sqrt{1135.7 + 0.048 Ar} - 33.7)$
Bena [21]	$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} \left(\frac{1.38 \times 10^{-3} Ar}{(Ar + 19)^{0.11}} \right)$
Baeyens and Geldart [22]	$Ar = 1823 Re_{mf}^{1.07} + 21.27 Re_{mf}^2$

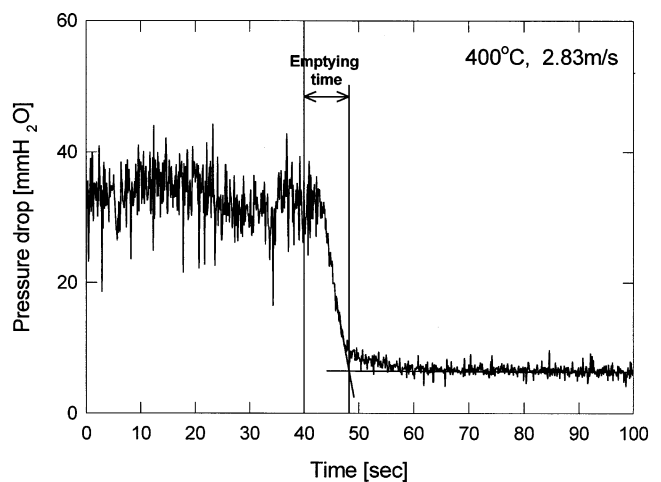


Fig. 5. Bed pressure drop versus time (determination of emptying time).

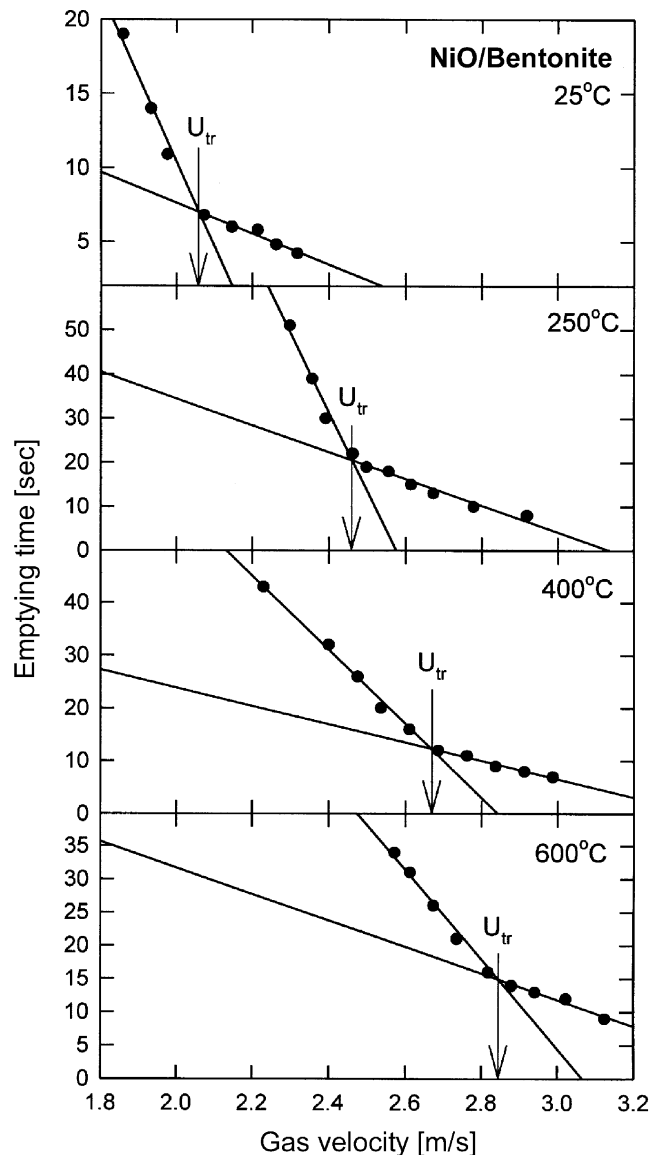


Fig. 6. Effects of temperature and gas velocity on emptying time (determination of transition velocity to fast fluidization).

화를 예측하기 위해 Fig. 4에 나타난 기존의 상관식들 중에서 측정값과 가장 유사한 값을 예측한 Leva[19]의 상관식을 바탕으로 하여 다음의

식 (5)와 같은 상관식을 얻을 수 있었으며(상관계수, $r^2=0.992$), 식 (5)에 의해 예측된 최소유동화속도 값을 Fig. 4에 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 식 (5)에 의해 예측된 최소유동화속도 값들은 측정값과 좋은 일치를 나타내었다.

$$U_{mf} = \frac{2.997 \times 10^{-3} d_p^{1.636} (\rho_p - \rho_g)^{1.128}}{\rho_g^{0.0247} \mu^{0.446}} \quad (5)$$

3.2. 고속유동층으로의 전이유속

고속유동층으로의 전이유속을 측정하는 방법은 크게 고체농도(solid concentration)를 이용하여 측정하는 방법과 입자비산속도를 이용하여 측정하는 방법으로 나눌 수 있다[24]. 고체농도를 이용하는 방법은 유속에 따라 층팽창을 측정하는 방법, 일정한 고체순환속도에서 유속변화에 따른 유동층 축방향 단위길이당 압력강하를 도시하여 결정하는 방법, 일정한 고체순환속도에서 유속변화에 따른 층내 공극률의 변화를 도시하여 결정하는 방법, 유속변화에 따른 층의 겉보기 밀도(bulk density)를 도시하여 결정하는 방법, 유속변화에 따른 층내 압력요동의 변화를 이용하여 결정하는 방법, 유속변화에 따라 $U_r(1-\epsilon)$ 을 도시하여 결정하는 flooding point method 등으로 나눌 수 있으며 입자비산특성을 이용하는 방법은 층물질의 재순환을 차단하여 층물질이 모두 비산되는데 걸리는 시간(emptying time)을 측정하고 이 값을 유속변화에 따라 도시하여 결정하는 방법(emptying time method), 유속변화에 따른 최대 고체순환량(maximum G_s)을 도시하여 결정하는 방법, 입자크기에 따른 비산가능성(elutriability)를 도시하여 결정하는 방법, 유속 변화에 따른 포화 고체순환량(saturated G_s)을 도시하여 결정하는 방법, 유속변화에 따라 입자비산속도를 도시하여 결정하는 방법 등으로 나눌 수 있다. 기존 보고들 중에서 층물질이 모두 비산되어 층이 비워지는데 걸리는 시간(emptying time)을 유속변화에 따라 도시하여 그 기울기가 변하는 유속을 고속유동층으로의 전이유속으로 결정하는 emptying time method가 가장 많이 사용되었다[24]. 하지만 기존 보고들에서는 층내 고체가 모두 비산되는데까지 걸리는 시간을 물 마노미터(water manometer) 등의 압력계를 시각적으로 관찰하는 방법에 의해 측정된 경우가 많았으며 특히, 유속이 높아서 emptying time이 수 초 이내인 경우에는 정확한 측정이 어려운 단점이 있다. 따라서 emptying time method에 의해 고속유동층으로의 전이유속을 측정하기 위해서는 보다 정확하게 emptying time을 측정할 수 있는 방법을 사용해야 한다. 본 연구에서는 차압형 압력변환기를 이용하여 층내 압력강하를 측정하였고 이 신호를 분석하여 층내 고체가 대부분 비산되는데 걸리는 시간을 결정하였다.

Fig. 5는 본 연구에서 emptying time을 결정하기 위해 사용된 방법을 나타내고 있다. 그림에서 40초까지는 상승관에서 비산된 고체가 L-valve를 통해 상승관으로 다시 주입되는, 비교적 주기적인 압력신호가 관찰되는 정상상태의 경우를 나타낸다. 이러한 정상상태 조건을 유지하다가 임의의 시간부터 상승관으로의 고체 재주입을 막으면 상승관으로의 고체보충이 없으므로 입자비산에 의해 층내 고체량이 감소하게 되며 상승관에서의 압력강하도 감소하게 된다. 본 연구에서는 층의 압력강하가 감소한 후 일정해지기 시작하는 시간을 emptying time으로 결정하였다. 압력변환기로 층내 압력요동 신호를 측정하여 emptying time을 결정하는 방법은 압력계의 시각적 관찰에 의해 결정하는 방법에 비해 정확한 값을 측정할 수 있는 것으로 사료되었다.

Fig. 6에는 NiO/bentonite 입자에 대해 각각의 온도에서 유속변화에 따른 emptying time의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 유속이 증가함에 따라 입자비산속도가 증가하므로 상승관 내부의 고체를 모두 비산시키는데 걸리는 시간인 emptying time이 급격히 감소한 후 감소 경향이 둔화되었다. 기존 보고에 나타난 바와 같이 유속변화에 따른 emptying time의 감소 기울기가 변하는 유속을 고속유동층으로의 전이유속, U_{tr} 로 결정하였다.

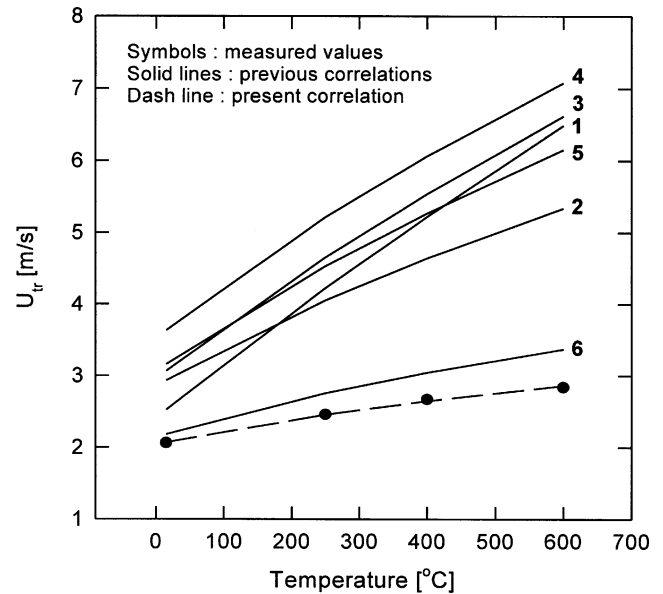


Fig. 7. Comparison of transition velocity to fast fluidization between the measured and the calculated values. Symbols: measured values, Solid lines: previous correlations. 1: Lee and Kim [30], 2: Perales *et al.* [31], 3: Bi and Fan [32], 4: Adanez *et al.* [33], 5: Tsukada *et al.* [25], 6: Chehbouni *et al.* [34]. Dash line: present correlation, Eq. (6).

Fig. 7에는 NiO/Bentonite 입자에 대해 25 °C부터 600 °C까지의 온도 변화에 따른 고속유동층으로의 전이유속 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 고속유동층으로의 전이유속이 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 온도변화에 따른 입자비산속도의 변화경향과 관련하여 해석할 수 있다. 고속유동층으로의 전이유속과 같은 높은 유속범위(Newton's region)에서는 온도가 증가함에 따라 입자의 종말속도가 증가하고 입자비산속도는 감소하므로 고속유동층으로의 전이가 이루어지기 위해서는 더 높은 유속이 필요한 것으로 사료되었다. 압력이 증가함에 따라 고속유동층으로의 전이유속이 감소한다는 Tsukada 등[25]의 결과도 입자비산속도와 관련하여 해석할 수 있다. 일정 유속에서 입자비산속도는 압력이 증가함에 따라 증가하기 때문에[23, 26-29], 더 낮은 유속에서도 고속유동층으로의 전이가 가능해지는 것으로 사료되었다.

NiO/Bentonite 입자에 대해 온도변화에 따라 측정된 고속유동층으로의 전이유속과 기존 상관식에 의해 예측된 결과를 Fig. 7에 함께 나타내었다. 각 상관식의 형태는 Table 3에 자세히 나타나 있다. 그림에 나타난 바와 같이 Chehbouni 등[34]의 상관식에 의해 계산된 고속유동층으로의 전이유속 값이 본 연구에서 측정된 값과 가장 유사하였으며 다른 상관식들에 의해 계산된 값들은 측정값에 비해 과도하게 예측되었다. 이와 같은 경향은 본 실험에 사용된 순환유동층의 층직경이 증가함에 따라

Table 3. Summary of previous correlations for transition velocity to fast fluidization, U_{tr}

Authors	Correlations
Lee and Kim [30]	$Re_{tr} = 2.916Ar^{0.354}$
Perales <i>et al.</i> [31]	$Re_{tr} = 1.41Ar^{0.483}$
Bi and Fan [32]	$Re_{tr} = 2.28Ar^{0.419}$
Adanez <i>et al.</i> [33]	$Re_{tr} = 2.078Ar^{0.463}$
Tsukada <i>et al.</i> [25]	$Re_{tr} = 1.806Ar^{0.458}$
Chebouni <i>et al.</i> [34]	$Re_{tr} = 0.169Ar^{0.545} (D_t/d_p)^{0.3}$

사용기호

- Ar : archimedes number, $\rho_g(\rho_p - \rho_g)gd_p^3/\mu^2$ [-]
 d_p : particle diameter [m]
 D_t : column diameter [m]
 g : gravitational acceleration [m/s^2]
 G_s : solid circulation rate [kg/m^2s]
 k_1 : constant in Eq. (3) [-]
 k_2 : constant in Eq. (3) and (4) [-]
 Re_{mf} : reynolds number at minimum fluidization velocity [-]
 Re_{tr} : reynolds number at transition velocity to fast fluidization, $d_p U_{tr} \rho_g / \mu$ [-]
 U_{mf} : minimum fluidization velocity [m/s]
 U_{mf} : minimum fluidization velocity [m/s]
 U_s : velocity of the solids [m/s]
 U_{tr} : transition velocity to fast fluidization [m/s]

그리스 문자

- ϵ : void fraction in a bed [-]
 ϵ_{mf} : void fraction in a bed at minimum fluidization condition [-]
 μ : gas viscosity [$kg/m \cdot s$]
 ρ_g : gas density [kg/m^3]
 ρ_p : apparent particle density [kg/m^3]
 ϕ_s : sphericity of particle [-]

참고문헌

- Mimura, T. H., Shimayoshi, H., Suda, T., Iijima, M. and Mituoka, S., "Development of Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery by Chemical Absorption Method and Steam System in Power Plant," *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S57-S62(1997).
- Herzog, H. J. and Drake, E. M., "Long-Term Advanced CO₂ Capture Options," IEA/93/0E6, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK(1993).
- Akai, M., Kagajo, T. and Inoue, M., "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO₂ Recovery and Sequestering System," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 801-804(1995).
- Kimura, N., Omata, K., Kiga, T., Takano, S. and Shikisma, S., "The Characteristics of Pulverized Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixture for CO₂ Recovery," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 805-808(1995).
- IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Greenhouse Gas Emissions from Power Stations," available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr1p.htm>(2000).
- IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Carbon Dioxide Capture from the Power Stations," available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm>(2000).
- Wolf, J., Anheden, M. and Yan, J., "Performance Analysis of Combined Cycles with Chemical Looping Combustion for CO₂ Capture," Proceedings of 18th Pittsburg Coal Conference, December 3-7, Newcastle, NSW, Australia, session 23, CD-ROM(2001).
- Ishida, M. and Jin, H., "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion," *Energy*, **19**(4), 415-422(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**, 944-948(1997).
- Ryu, H. J., "CO₂-NO_x free Chemical-Looping Combustion Technology,"

고속유동층으로의 전이유속이 증가하는 것으로 보고한 바 있으며 그들의 상관식에도 충격경의 영향이 포함되어 있다. 본 실험에 사용된 순환 유동층의 직경은 기존 연구들에서 사용된 실험장치에 비해 다소 작기 때문에 고속유동층으로의 전이유속이 낮게 나타나는 반면 기존 상관식들은 본 연구의 실험장치에 비해 충격경이 큰 유동층에서 실험한 결과를 바탕으로 제시된 상관식이므로 본 실험결과에 비해 고속유동층으로의 전이유속을 크게 예측하는 것으로 사료되었다. Chehbouni 등[34]의 상관식이 본 연구에서 측정된 고속유동층으로의 전이유속을 비교적 잘 예측하는 이유도 다른 상관식들과는 달리 그들의 상관식에서 충격경의 영향을 고려했기 때문으로 사료된다. 결과적으로 고속유동층으로의 전이유속을 정확히 예측하기 위해서는 충격경의 영향을 함께 고려하는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

본 연구의 실험범위 내에서 온도변화에 따른 고속유동층으로의 전이유속 변화를 예측하기 위해 Fig. 7에 나타난 기존의 상관식들 중에서 측정값과 가장 유사한 값을 예측한 Chehbouni 등[34]의 상관식을 바탕으로 하여 다음의 식 (6)과 같은 상관식을 얻을 수 있었으며(상관계수, $r^2=0.997$), 식 (6)에 의해 예측된 고속유동층으로의 전이유속 값을 Fig. 7에 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 식 (6)에 의해 예측된 고속유동층으로의 전이유속 값들은 측정값과 좋은 일치를 나타내었다.

$$Re_{tr} = 0.0428Ar^{0.5866} \left(\frac{D_t}{d_p} \right)^{0.5208} \quad (6)$$

본 연구에서 측정 및 해석된 최소유동화속도에 대한 온도와 압력의 영향과 고속유동층으로의 전이유속에 대한 온도의 영향은 매체순환식 가스연소기의 산화반응기와 환원반응기의 조업조건 선정 및 반응기 설계를 위한 중요한 자료로 활용될 수 있다. 기존 보고에 나타난 상관식들을 기본형태로 고려하여 제시된 NiO/bentonite 입자의 최소유동화속도 및 고속유동층으로의 전이유속에 대한 상관식들은 본 연구의 실험범위 내에서 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속을 예측하는데 사용될 수 있다. 한편 본 연구에서 고려하지 못한 고속유동층으로의 전이유속에 대한 압력의 영향을 고려하기 위해서는 고온, 고압 조건에서 조업 가능한 순환유동층 실험장치가 필요하다. 본 연구에서 측정된 실험결과들을 바탕으로 열량기준 50 kW 규모의 2탑 가압순환유동층 형태의 매체순환식 가스연소기에 대한 설계와 제작이 이루어질 예정이며, 이 장치를 이용하면 고속유동층으로의 전이유속에 미치는 압력의 영향을 측정할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

매체순환식 가스연소기의 산화반응기와 환원반응기의 조업조건 선정 및 설계를 위한 기본 자료로 이용하기 위해 산소공여입자인 NiO/bentonite 입자의 최소유동화속도에 미치는 온도 및 압력의 영향과 고속유동층으로의 전이유속에 미치는 온도의 영향을 측정 및 해석하였다. 본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) NiO/bentonite 입자의 최소유동화속도는 온도와 압력이 증가함에 따라 감소하였으며 고속유동층으로의 전이유속은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 최소유동화속도와 고속유동층 전이유속에 대한 기존 상관식들은 온도와 압력의 증가에 따른 최소유동화속도의 감소경향과 온도증가에 따른 고속유동층으로의 전이유속 증가경향을 예측할 수 있었으나 측정값과 차이를 보였다.

(2) 본 연구의 실험범위 내에서 NiO/bentonite 입자의 최소유동화속도와 고속유동층으로의 전이유속을 예측하기 위해 측정값과 가장 유사한 값을 예측하는 기존 상관식을 기본 형태로 하여 수정된 상관식을 제시하였다. 제시된 상관식은 측정값을 유사하게 예측할 수 있었다.

- KOSEN Advanced Technology Report, available on <http://www.kosen21.org>(2003).
11. Shin, B. C., Koh, Y. B. and Kim, S. D., "Hydrodynamics and Coal Combustion Characteristics of Circulating Fluidized Beds," *HWAHAK KONGHAK*, **22**(5), 253-258(1984).
 12. Han, G. Y., Lee, G. S. and Kim, S. D., "Hydrodynamic Characteristics of a Circulating Fluidized Bed," *Korean J. of Chem. Eng.*, **2**(2), 141-147(1985).
 13. 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," *Korean J. of Chem. Eng.*, **20**(1), 157-162(2003).
 14. Botterill, J. S. M. and Teoman, Y., "Fluid-Bed Behaviour at Elevated Temperatures," in *Int. Fluidization Conf.*, edited by Grace, J. R. and Matsen, J. M., Plenum Press, New York, 93-100(1980).
 15. Botterill, J. S. M., Teoman, Y. and Yuregir, K. R., "The Effect of Operating Temperature on the Velocity of Minimum Fluidization, Bed Voidage and General Behaviour," *Powder Technology*, **31**, 101-110(1982).
 16. Ergun, S., "Fluid Flow Through Packed Columns," *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 89-94(1952).
 17. Wen, C. Y. and Yu, Y. H., "A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity," *AIChE J.*, **12**, 610-612(1966).
 18. Ryu, H. J., "Slug Characteristics and Transition Velocity to Turbulent Fluidization in Gas Fluidized Beds," Ph.D. Dissertation, Konkuk University, Seoul(2000).
 19. Leva, M., *Fluidization*, McGraw-Hill, New York(1959).
 20. Goroshko, V. D., Rozemabaum, R. B. and Toedes, O. H., "Approximate Relationships for Suspended Beds and Hindered Fall," *Izvestiya Vuzov, Neft'i Gaz*, **1**, 125(1958).
 21. Bena, J., *Chemchy Prumysl*, **10**, 285(1960).
 22. Baeyens, J. and Geldart, D., *Int. Symp. on Fluidization*, Toulouse, 182(1973).
 23. Knowlton, T. M., "Pressure and Temperature Effects in Fluid-Particle System," in "Fluidization VII," edited by Potter, O. E. and Nicklin, D. J., Engineering Foundation, New York, 27-46(1992).
 24. Bae, D. H., Ryu, H. J., Shun, D., Jin, G. T. and Lee, D. K., "Effect of Temperature on Transition Velocity from Turbulent Fluidization to Fast Fluidization in a Gas Fluidized Bed," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(4), 456-464(2001).
 25. Tsukada, M., Nakanishi, D. and Horio, M., "The Effect of Pressure on the Phase Transition from Bubbling to Turbulent Fluidization," *Int. J. Multiphase Flow*, **19**(1), 27-34(1993).
 26. May, W. G. and Russel, F. R., Paper Presented at the North Jersey Section of the A.C.S., Jan(1954).
 27. Zenz, F. A. and Weil, N. A., "A Theoretical-Empirical Approach to the Mechanism of Particle Entrainment from Fluidized Beds," *AIChE J.*, **4**, 472-479(1958).
 28. Chan, I. H. and Knowlton, T. M., "The Effect of Pressure on Entrainment from Bubbling Gas-Fluidized Beds," in "Fluidization," *Proc. 4th Int. Conf. on Fluidization*, edited by Kunii, D. and Toei, R., Engineering Foundation, 283-290(1984).
 29. Knowlton, T. M., Findlay, J. and Sishtla, C., "Attrition and Entrainment Studies Related to Fluidized-Bed Gasifiers," Final Report for U.S. Dept. of Energy, DE-AC21-85MC22061(1990).
 30. Lee, G. S. and Kim, S. D., "Bed Expansion Characteristics and Transition Velocity in Turbulent Fluidized Beds," *Powder Technology*, **62**, 207-215(1990).
 31. Perales, J. F., Coll, T., Llop, M. F., Puigjaner, L., Amaldos, J. and Cassal, J., "On the Transition from Bubbling to Fast Fluidization Regimes," in "Circulating Fluidized Bed Technology III," edited by Basu, P., Horio, M. and Hasatani, M., Pergamon Press, New York, 73-78(1990).
 32. Bi, H. T. and Fan, L. S., "Existence of Turbulent Regime in Gas-Solid Fluidization," *AIChE J.*, **38**(2), 297-301(1992).
 33. Adanez, J., de Diego, L. F. and Gayan, P., "Transport Velocities of Coal and Sand Particles," *Powder Technology*, **77**, 61-68(1993).
 34. Chehbouni, A., Chaouki, J., Guy, C. and Klvana, D., "Effets de Differents Parametres Sur Les Vitesses de Transition de la Fluidisation En Regime Turbulent," *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, 41-50(1995).