

상호 연결된 유동층 매체 순환식 연소로의 수력학적 특성

손성열[†] · 고강석 · 김상돈

한국과학기술원 생명화학공학과 에너지환경연구센터
305-701 대전 유성구 구성동 373-1
(2009년 11월 10일 접수, 2009년 12월 8일 채택)

Hydrodynamic Properties of Interconnected Fluidized Bed Chemical-Looping Combustors

Sung Real Son[†], Kang Seok Go and Sang Done Kim

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Energy and Environment Research Center
Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 10 November 2009; accepted 8 December 2009)

요 약

매체 순환식 연소는 연소 공정 자체에서 질소 산화물 생성이나 부가적인 에너지 소비 없이 이산화탄소 분리가 이루어지는 신공정이다. 이 공정은 금속 산화물 입자가 두 개의 반응기를 순환하며 산화와 환원을 거치는 과정으로 구성되어 있다. 이 연구에서는 bentonite에 담지된 산화철 산소 공여 입자의 반응 속도 식을 shrinking core 모델을 통하여 수립하였다. 반응성 결과를 바탕으로 반응기 설계 기준인 고체 순환량과 입자 충전량을 도출하였다. 매체 순환식 연소 공정의 적용을 위하여 두 가지 형태의 연결된 유동층 즉, 상승관과 기포 유동층이 각각 한 개씩인 형태, 상승관 한 개와 기포 유동층이 두 개로 구성된 형태로 시스템을 설계하였다. 고체 순환량은 loop-seal을 통하여 30 kg/m²s 정도까지 변화시켰다. 고체 순환량은 loop-seal의 기체 주입량이 증가할수록 증가하였으며 보조 기체를 주입하면 그 양이 더 증대되었다. 고체 순환량이 증가함에 따라 상승관 내부의 고체량은 증가하였다. 상승관으로부터 다른 반응기로의 기체 누출량은 1% 미만의 수준이었다.

Abstract – The chemical-looping combustion(CLC) has advantages of no energy loss for separation of CO₂ without NO_x formation. This CLC system consists of oxidation and reduction reactors where metal oxides particles are circulating through these two reactors. In the present study, the reaction kinetic equations of iron oxide oxygen carriers supported on bentonite have been determined by the shrinking core model. Based on the reactivity data, design values of solid circulation rate and solids inventory were determined for the reactor. Two types of interconnected fluidized bed systems were designed for CLC application, one system consists of a riser and a bubbling fluidized bed, and the other one has a riser and two bubbling fluidized beds. Solid circulation rates were varied to about 30 kg/m²s by aeration into a loop-seal. Solid circulation rate increases with increasing aeration velocity and it increases further with an auxiliary gas flow into the loop-seal. As solid circulation rate is increased, solid hold up in the riser increases. A typical gas leakage from the riser to the fluidized bed is found to be less than 1%.

Key words: Chemical-Looping Combustion, Fluidized Bed, Hydrodynamics, Oxygen Carrier Particle, Carbon Dioxide Separation

1. 서 론

이산화탄소(CO₂)는 온실가스로써 화석연료의 연소로부터 가장 많이 발생하는 것으로 알려져 있다. 근래에 지구온난화와 관련하여 CO₂를 감축하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 주로 연소가스 배출 시 분리하는 방안 및 이를 격리시키는 데에 초점이 맞

춰져 있다. 매체 순환식 연소(chemical-looping combustion, CLC)는 연소로 자체에서 CO₂가 분리되어 배출되는 새로운 형태의 기체 연소로로 제안되었다[1]. 이 공정은 Fig. 1과 같이 공기 반응기와 연료 반응기로 나뉘어져 있다[2]. 연료 반응기로 들어간 기체 연료는 금속 산화물 형태의 산소 공여 입자와 만나 다음과 같은 반응을 통하여 연소된다.



연료 기체가 완전 연소되면 연료 반응기로부터 배출되는 기체는 CO₂와 수증기만으로 이루어지게 되므로 배출가스 중 수증기를 물로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: srson@skenergy.com

현재주소: 대전광역시 유성구 엑스포로 221 SK에너지(주)기술원

촉매-공정연구소 화학공정 Lab

*이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

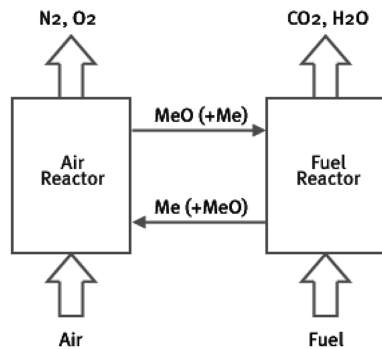


Fig. 1. Schematic diagram of chemical-looping combustion[2].

응축시키면 순수한 CO_2 를 얻을 수 있게 된다. 한편 환원된 금속 산화물 입자는 공기 반응기로 순환되어 공기와 만나 다음과 같이 산화된다.



공기 반응기에서 배출되는 기체는 질소와 반응하지 않고 배출된 산소만이 있을 것이다. 즉, 두 개의 반응기를 설치하여 두 개의 반응을 각각 진행시켜 생성 기체를 제어함으로써, 일반적인 연소로와는 달리 한 쪽 반응기에서만 연소가스가 발생되어 반응 시스템 자체 내에서 별도의 에너지 소비 없이 CO_2 만 분리해 낼 수 있다[3].

매체 순환식 연소 반응기는 두 개의 반응기 사이에서 입자의 순환이 원활하게 이루어져 기체-고체 간 반응이 진행되어야 하므로, 기체-고체 간 접촉 효율이 좋은 유동층, 특히 두 연속 반응을 제어할 수 있도록 두 개의 유동층이 연결된 형태의 반응기로 설계하였다[1]. 상용 순환 유동층 연소로가 이와 유사한 시스템인데, 여기서는 두 반응 영역 간의 기체 혼합 방식이 중요하다. 연구 초기에 두 구획을 가지는 유동층 반응 시스템이 고려되었다[4]. 이 반응기는 한 개의 유동층을 벽으로 나누어 두 개의 유동층으로 만들고 두 개의 오리피스스를 통하여 입자가 순환하도록 하였다. 이 중 한 쪽 구역을 공기 반응기로 설정하여 고속의 기체로 입자를 밀어 올리고 다른 구역을 연료 반응기로 설정하여 입자가 하강하며 하부의 오리피스스를 통하여 공기 반응기로 넘어갈 수 있도록 하였다. 산소 공여 입자로 여러 가지 금속 산화물을 고려하여 적용하였으나, I-형태의 홈을 통하여 넘어가는 이 시스템에서는 양 반응기 간 기체 누출률이 2~20%에 달했다[5-8]. Johansson 등[9]은 일반적인 순환 유동층 반응기에 연료 반응기로 기포 유동층을 추가한 형태를 제안하였다. 상승관을 공기 반응기로 하여 조업되는 이 시스템은 양쪽 반응기 간의 기체 혼합을 막기 위하여 연료 반응기로부터 넘어오는 부분에는 pot-seal을, 공기 반응기로부터 넘어오는 부분은 사이클론 아래 쪽으로 바로 연료 반응기를 연결하여 연료 반응기 자체가 pot-seal 형태를 갖도록 하였다. 그러나 이 반응 시스템 역시 2~8%의 기체 누출량을 보이고 있기 때문에, 사이클론에서 연료 반응기로 넘어가는 부분에 추가로 pot-seal을 설치하여 수력학적 특성을 측정하였다[10]. 이 시스템을 기초로 2 MW_{th} 급 실증 반응기를 설계하여 상업 순환 유동층 반응 장치에 가까운 조업 범위에서 압력 구배를 관찰하였다[11]. 기포 유동층 두 개를 연결한 형태의 반응기를 10 kW_{th} 급 규모의 연소로로 제작하여 매체 순환식 연소를 진행한 연구도 보고되었다[12,13]. 이 반응기에서는 메탄을 연료로 하여 $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ 산소 공여 입자를 통해 200시간의 조업이 진행되었다. Ryu 등[14]은 공

기 반응기를 상승관으로 하고 연료 반응기를 기포 유동층으로 하는 50 kW 급 매체 순환식 연소로를 통해 탄소 침적 및 수소 생성 없이 메탄의 완전 연소가 이루어지며 CO_2 가 원전 분리되는 것을 실증하였다. 당 연구 그룹의 기존 연구 결과에서는 발열 반응인 산화 반응과 흡열 반응인 환원 반응의 열전달을 최적화하기 위해 원환관 형태의 반응기를 설계하였다[15]. 이 순환 유동층 시스템은 원환관 영역과 내부 영역으로 이루어지는 두 개의 기포 유동층이 산소 공여 입자를 수송하기 위하여 설치된 두 개의 상승관을 통해 연결되어 입자가 순환하게 된다. 이 시스템에서 공기 반응기는 산화 반응의 반응 시간이 상승관에서의 짧은 체류 시간만으로는 충족되지 않는다는 기초 반응실험 결과를 통하여 충분한 반응 시간을 확보하기 위해 기포 유동층 반응기로 설계되었다.

본 연구에서는 매체 순환식 연소 시스템 설계를 목적으로, 산소 공여 입자의 반응성을 검토하고 이를 바탕으로 실험실 규모의 순환 유동층 반응기 설계 및 조업 변수를 추산하였으며, Cold 모형 반응기를 제작하여 수력학적 특성 파악을 통해 안정적인 조업 조건을 확인하였다. 매체 순환식 연소 공정을 상호 연결된 유동층에 적용하기 위해 산소 공여 입자로써 bentonite에 지지한 산화철(Fe_2O_3)을 사용하였다. 열중량 분석기를 통하여 산화 및 환원 조건에서 제조한 산화철 산소 공여 입자의 반응성을 평가하였고, 이를 기체-고체 간 반응 모형에 적용하여 반응 속도식을 도출하였다. 반응성 결과를 기초로 반응 시스템 설계치인 고체 순환량과 충전량을 추산하여 두 가지 형태의 연결된 유동층 시스템을 설계하였다. 하나는 상승관인 공기 반응기와 기포 유동층인 연료 반응기가 연결된 형태, 다른 하나는 산화 반응 시간이 긴 경우에 적용하기 위하여 공기, 연료 반응기 모두 기포 유동층으로서 상승관이 입자 수송만 담당하는 형태이다. 설계된 매체 순환식 연소 반응기 cold model을 통하여 수력학적 특성을 관찰하였다. 제작된 반응기의 안정적인 조업을 위해 압력수치를 확인하였고, 고체 순환량과 체류량은 기체 유속을 변화시키면서 측정하였다. 반응기 간 기체의 누출이 없음을 확인하기 위하여 추적자 기체를 주입하여, 각 반응기에서 다른 쪽 반응기로 기체가 누출되지 않는 것을 확인하였다.

2. 실험

산소 공여 입자로써 bentonite를 지지체로 하는 산화철(Fe_2O_3) 입자를 사용하였다. Fe_2O_3 및 bentonite 입자는 10 μm 이하의 입도를 가지는 미세 입자를 직접 혼합하여 제조하였다. 금속 산화물의 비율은 담지체 대비 질량 기준 1.5배를 준비하여 24 시간 이상 볼밀에서 혼합한 후 증류수를 혼합하여 반죽 형태로 만들었다. 이를 383 K에서 24 시간 건조한 후 1,273 K에서 6시간 동안 소성하였다. 소성된 덩어리는 분쇄 및 체거름을 통하여 90~212 μm 입도를 가지는 입자만 취하였다. 이러한 방법으로 제조된 입자의 물성은 기존의 연구 결과를 통해 확인할 수 있다[15]. 제조한 입자의 산화 및 환원 반응성은 열중량 분석기(thermal gravimetric analyzer, TGA, Setaram 92)를 이용하여 결정하였다. Quartz basket에 입자 10 mg을 충전한 다음 환원 반응을 위하여 메탄 분위기를 조성하고, 이후 산화 반응을 위하여 공기 분위기를 조성하였다. 열중량 분석기는 질소 분위기에서 분당 30 K 승온 속도로 열을 가한 후 등온조건에서 실험을 진행하였다. 열중량 분석기의 개략 도는 Fig. 2에 나타냈으며, 실험 조건은 산화 및 환원 동일하게 923~1,223 K이었다.

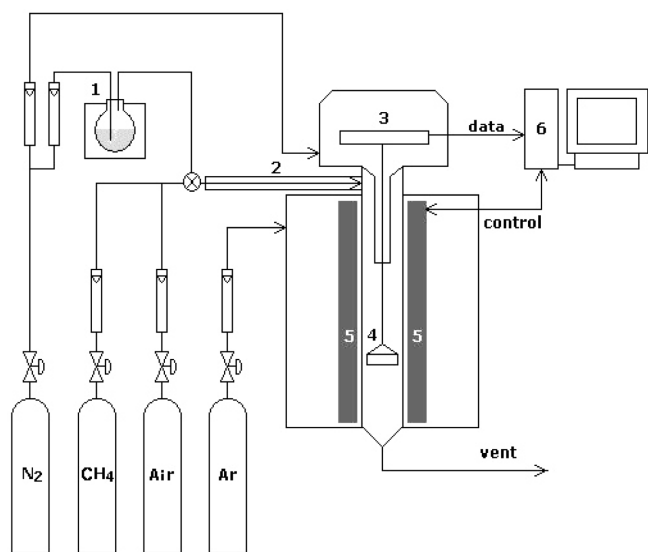


Fig. 2. Schematic diagrams of a thermal gravimetric analyzer(TGA) system for the reactivity test; (1)water reservoir and bubbler; (2)gas pre-heater; (3)electric balance; (4)sample basket; (5)heater; (6)personal computer.

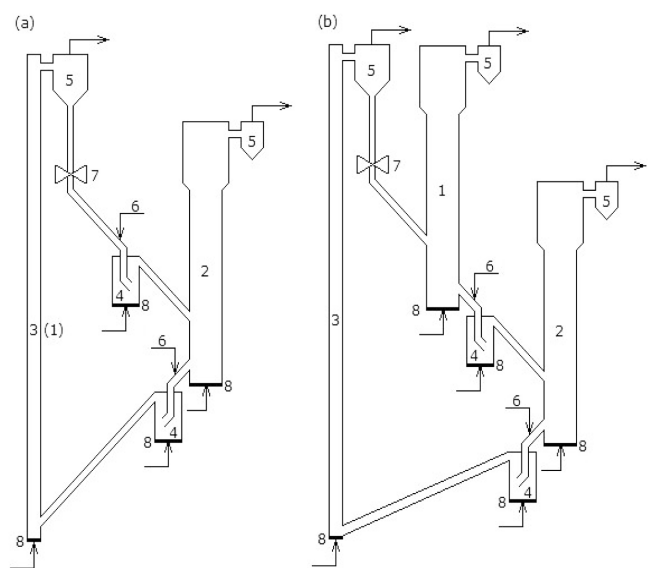


Fig. 3. Schematic diagram of interconnected fluidized bed reactors for CLC; (a)configuration A: a system of one bubbling bed with a riser; and (b)configuration B: two bubbling beds with a riser; (1)air reactor(0.038 m I.D.×0.94 m height); (2)fuel reactor(0.038 m I.D.×0.56 m height); (3)riser(0.010 m I.D.×1.52 m height); (4)loop-seal(seal-pot)(0.025 m I.D.×0.20 m height); (5)cyclone; (6)auxiliary aeration in the loop-seal; (7)valve to measure solid circulation rate; (8)distributor.

지금까지의 매체 순환식 연소로를 위한 순환 유동층 시스템은 대부분 Fig. 3(a)와 같이 고속의 상승관과 한 개의 저속 기포 유동층을 고려하였다[2,16]. 상승관이 공기 반응기로, 고속의 기체가 입자를 쏘아 올려 기포 유동층인 연료 반응기로 넘기는 형태이다. 그러나 경우에 따라 고속 유동층 영역인 상승관에서의 입자 체류 시간이 산화 반응에 필요한 반응 시간을 충분히 만족시키지 못하기 때문에 Fig. 3(b)와 같이 공기 반응기도 기포 유동층을 고려하기도 하였다[3,15]. 이와 같은 형태의 반응기에서는 연료 반응기로 입자를

Table 1. Physical Properties of Particles Used in the Experiments

Properties	Spent FCC catalyst	Oxychlorination catalyst
Mean size, d_p [μm]	70	62
Density, ρ_s [kg/m^3]	1038	1988
Minimum fluidizing velocity, u_{mf} [m/s]	0.009	0.003
Terminal settling velocity, u_t [m/s]	0.442	0.457

수송하기 위하여 수송 역할만 담당하는 상승관이 요구된다. 여기서는 전자와 같은 반응 시스템을 ‘형태 A(configuration A)’, 후자와 같은 반응 시스템을 ‘형태 B(configuration B)’라고 하기로 한다. 반응기 설계에 있어 각 수치는 Lyngfelt 등[2] 및 Ryu 등[16]의 이론식들을 이용하여 계산하였다. 또한 반응성 테스트 결과를 바탕으로 고체 순환량 및 충전량을 Abad 등[17]의 이론식들을 통하여 도출하였다. Loop-seal은 고체의 통과량을 기체 주입을 통해 제어하는 비기계적 밸브로, 이 논문의 설계에서는 반응기의 규모를 고려하여 seal-pot 형태의 loop-seal을 사용하였다. 각 반응 시스템에 설치된 두 개의 loop-Seal은 Basu 등[18,19]의 내용을 바탕으로 계산하였다. 반응기는 모두 내부를 관찰할 수 있도록 아크릴 소재로 제작되었으며, 각 부분의 수치는 Fig. 3에 나타내었다.

수력학적 특성을 관찰하기 위해 사용한 모델 입자는 FCC 폐촉매와 옥시염소화 촉매를 사용하였다. 각 입자의 물성은 Table 1에 나타내었다. 상승관에서의 기체 유속은 $5 u_{mf}$, 기포 유동층에서의 기체 유속은 $7 \sim 8 u_{mf}$ 수준으로, 각 기포 유동층의 층 높이는 약 0.3 m로 유지하였다. 압력탭은 압력차를 측정하기 위하여 상승관, 기포 유동층, loop-seal의 각 영역에 고르게 분포하여 설치하였다. 압력탭의 위치는 상승관 바닥 기준으로, 상승관은 높이 1.73 m, 공기 반응기는 0.96와 0.87 m, 연료 반응기는 0.52와 0.44 m에 설치하였다. 압력차 측정 결과는 상승관 내 고체 체류량(G_s)을 결정하기 위하여 사용되었다. 안정된 조업 상태에서 고체 순환량(G_s)을 측정하기 위하여 시간에 따라 사이클론에서 넘어오는 입자의 양을 측정하여 계산하였다. 또한, 각 반응기 간의 기체 누출량을 측정하기 위하여 추적자 기체로 CO_2 를 사용하였다. 예를 들어 공기 반응기에서의 기체 누출을 살펴보기 위하여 다른 반응기는 공기를 유동화 기체로 이용하고 공기 반응기의 유동화 기체는 CO_2 를 이용하는 방식으로 조업되는 과정에서 각 반응기에서 다른 반응기로 기체가 넘어가는 양을 측정하기 위하여, 각 반응기에서의 배출 기체를 채취하여 가스 크로마토그래피(HP GC 5890 series II)를 이용하여 CO_2 의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

산소 공여 입자의 반응성은 열중량 분석기를 통하여 살펴 보았다. 반응속도(dX/dt)는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad (3)$$

부분 산화율을 나타내는 X 는 다음과 같이 정의한다.

$$X = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad (4)$$

여기서 m , m_{red} 및 m_{ox} 는 각각 샘플의 실제 질량, 완전 환원 시의

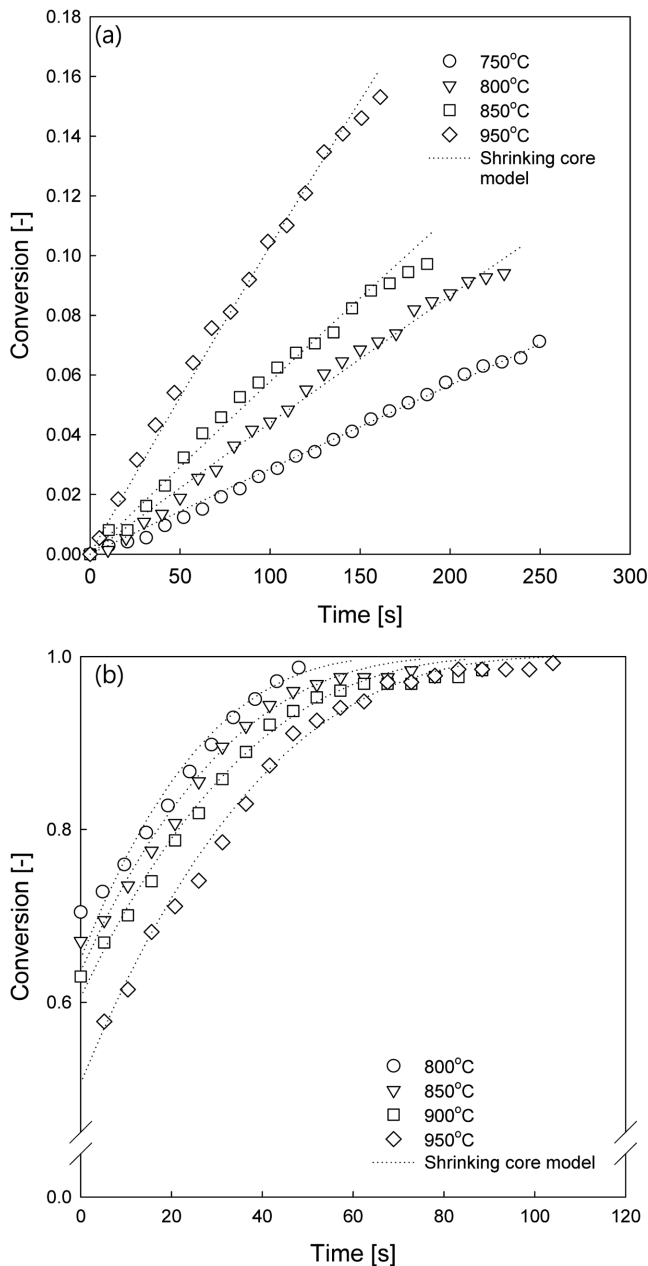


Fig. 4. Comparison between the experimental data and the shrinking core model for (a) reduction and (b) oxidation of Fe₂O₃/bentonite.

질량, 완전 산화 시의 질량을 나타낸다. 산화철의 경우 강한 환원 분위기에서 금속 철(Fe) 상태까지 환원이 되므로, 여기서의 m_{red} 값은 금속 철 상태의 질량을 나타낸다.

기체-고체 반응 속도식을 나타내기 위하여, shrinking core, uniform reaction 및 modified volumetric 모델을 도입하였다[20,21]. 각 모델을 도입한 결과 Fe₂O₃/bentonite 입자의 산화 및 환원 반응은 shrinking core 모델과 가장 잘 맞는 것을 확인하였다. 실험 결과와 shrinking core 모델의 적합성 여부는 Fig. 4를 통하여 확인할 수 있다.

Fe₂O₃/bentonite 입자의 환원 반응에 대한 활성화 에너지 및 pre-exponential factor의 값은 Arrhenius plot을 통하여 식 (5)와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = 3.67 \times 10^4 \exp\left(\frac{-15 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (1-X)^{2/3} \quad (5)$$

기존 NiO/bentonite 입자의 반응성 결과와 비교하면, NiO/bentonite 입자가 낮은 온도에서 더 낮은 활성화 에너지를 가지므로 더 반응성이 좋다고 할 수 있으나, 경제성 면에서 철의 가격이 니켈에 비해 월등히 저렴하므로 낮은 반응성에도 불구하고 적용할만한 가치가 있다고 판단된다[22]. 반응성을 높이려고 한다면 NiO와의 혼합 등을 고려할 수도 있다.

Fe₂O₃/bentonite 입자의 산화 반응에 대한 활성화 에너지 및 pre-exponential factor의 값은 Arrhenius plot을 통하여 식 (6)과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = 2.09 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-22.8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (1-X)^{2/3} \quad (6)$$

산소 공여 입자의 반응성 결과를 바탕으로 실제 반응기에서의 고체 순환량(G_s)과 고체 충전량을 결정하였다. 고체 순환량은 산소 공여 입자의 양, 연료의 유량, 고체와 기체의 전환율, 화학양론 인자, 연료의 동력 및 반응기 중 상순관의 단면적의 함수로 결정된다[17]. 고체 충전량은 연료 반응기와 공기 반응기 내부에서의 고체와 기체의 질량 수지에 따라 추산할 수 있다. 기체의 완전 연소를 위하여, 완전히 산화된 산소 공여 입자가 공기 반응기로 도입된다고 할 때 동력량(MW) 당 각 반응기의 산소 공여 입자의 양은 산소 공여 입자의 반응성과 고체 순환량으로 계산할 수 있다[23]. 각 반응기의 산소 공여 입자의 반응성은 각 반응기로 들어오는 산소 공여 입자의 양과 각 반응의 전환율의 함수로 이루어져 있다. 매체 순환식 연소 반응 시스템을 가장 효율적으로 조업하기 위해서는 입자의 반응성을 바탕으로 가장 적은 입자 충전량을 가지고 연료를 완전 연소시키는 것이 중요하다. Fig. 5는 Fe₂O₃/bentonite 입자의 고체 전환율(X_s)을 바탕으로 메탄의 완전 연소 시에 필요한 최소 고체 충전량 및 고체 순환량을 나타내고 있다. 여기서는 실험실 규모의 매체 순환식 연소로 설계를 위하여 0.2에서 0.5 kW 수준의 열량을 내는 반응기를 고려하였다. 입자의 전환율 값이 증가할수록 필요한 고체 순환량 값은 줄어들고 입자의 충전량은 늘어난다. 공정에 필요한 하중을 줄이기 위해서는 고체 충전량이 최소화되어야 하므로, 가능한 한 고체 순환량이 커져야 한다. 즉, 입자를 순환시키는 역할을 하는 loop-seal의 입자 순환 용량이 커져야 하며, 이것이 연소 효율을 관장하는 중요한 인자라고 할 수 있다.

입자의 반응성 및 설계 기준 추산치를 바탕으로 cold 모형의 매체 순환식 연소 시스템을 설계 및 제작하여 수력학적 특성을 살펴 보았다. 고체 순환량(G_s)이 loop-seal의 기체 주입량에 따라 변화하는 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 입자는 FCC 폐촉매를 이용하였으며, 기존의 연구 결과에서와 같이 G_s 값은 loop-seal의 기체 주입량에 따라 선형적으로 증가하다가 일정한 지점에서부터는 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되는 현상을 보이고 있다[24,25]. 여기서는 또한 보조 기체 주입에 따른 변화도 관찰하였는데, 보조 기체의 주입이 G_s 최대값을 더 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 보조 기체는 loop-seal로 진입하는 고체 흐름의 유동성을 향상시켜 고체가 더 원활하게 흐를 수 있도록 하여 G_s 값을 더 높게 하였다.

입자에 따른 G_s 의 비교를 위하여 FCC 폐촉매 및 옥시염소화 촉매 입자를 이용한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에 서와 같

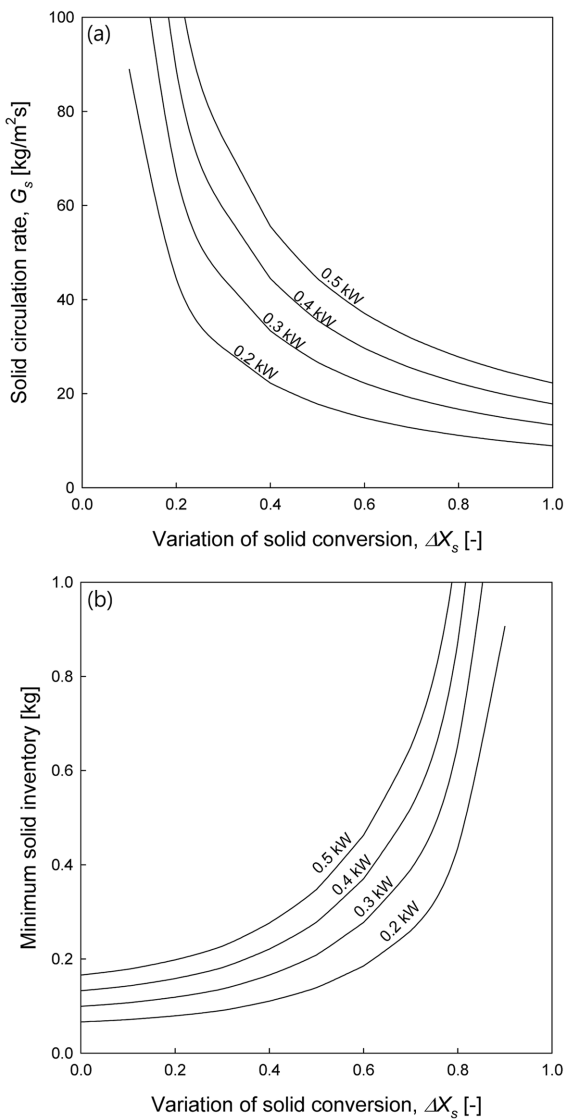


Fig. 5. (a) Solid circulation rate and (b) solid inventory as a function of solid conversions in the fuel and air reactors.

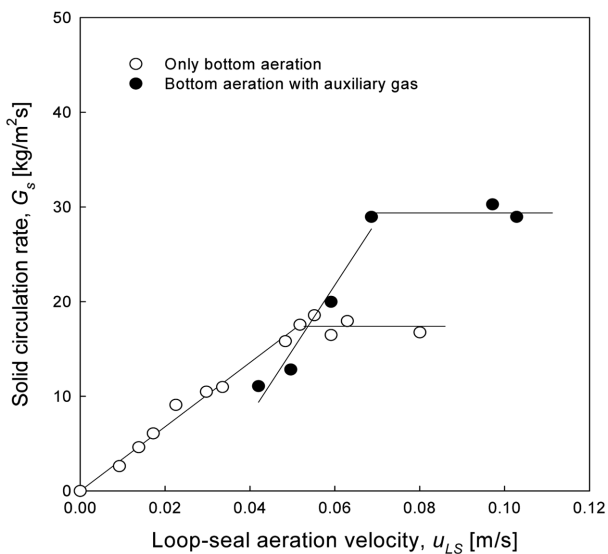


Fig. 6. Effect of aeration velocity on solid circulation rate with or without auxiliary gas into the loop-seal.

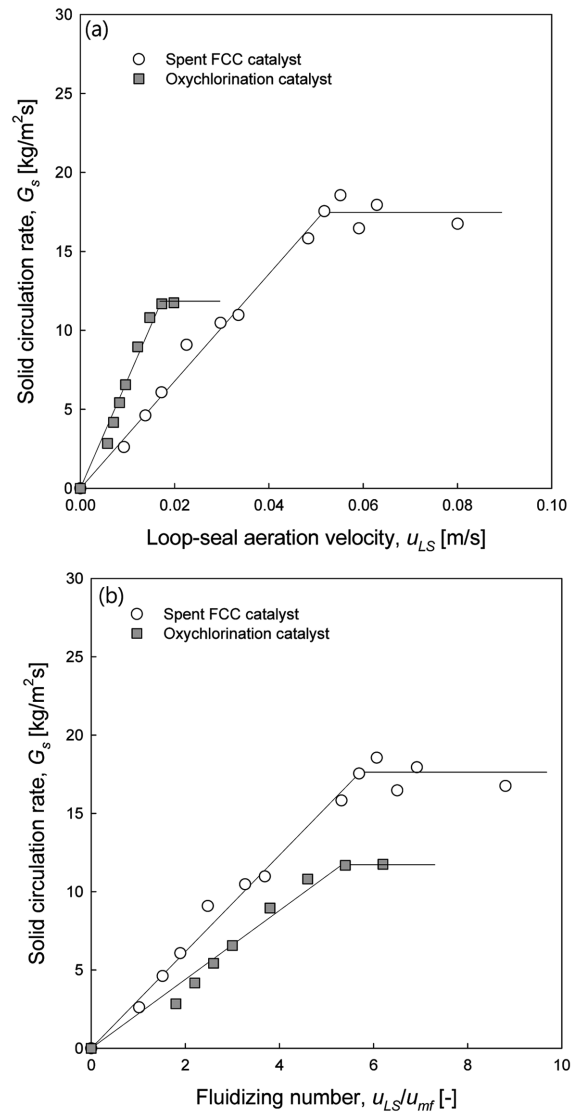


Fig. 7. Effect of aeration velocity on solid circulation rate of FCC and oxychlorination catalysts. (a) Loop-seal aeration velocity. (b) Fluidizing number.

이, FCC 폐촉매가 더 높은 고체 순환량을 보이고 있는데, 이는 옥시염소화 촉매에 비해 더 낮은 밀도를 가지고 있기 때문이다. 그러나 옥시염소화 촉매는 더 적은 유량으로도 고체 순환량을 변화시킬 수 있는 것을 보이고 있는데, 이는 옥시염소화 촉매의 최소 유동화 속도가 더 낮기 때문이며, fluidizing number로 표현되는 최소유동화 속도 대비 loop-seal의 기체 주입량(u_{LS}/u_{mf})을 기준으로 고체 순환량 변화를 살펴보면 Fig. 7(b)에서와 같이 거의 같은 fluidizing number에서 고체 순환량이 최대에 이를 수 있다. 이와 같이 입자에 따라 고체 순환량이 최대에 이르는 loop-seal로의 실제 기체 주입량은 다르지만, 대략 5~6 u_{mf} 에서 최대의 G_s 값을 보임을 확인할 수 있다.

본 시스템과 같은 순환 유동층 반응기는 식 (7)과 같이 전체 시스템을 구성하는 상승관, 사이클론, 하강관, loop-seal이 압력수지를 이루면서 조업된다[26].

$$\Delta P_{downcomer} = \Delta P_{loop-seal} + \Delta P_{riser} + \Delta P_{cyclone} \quad (7)$$

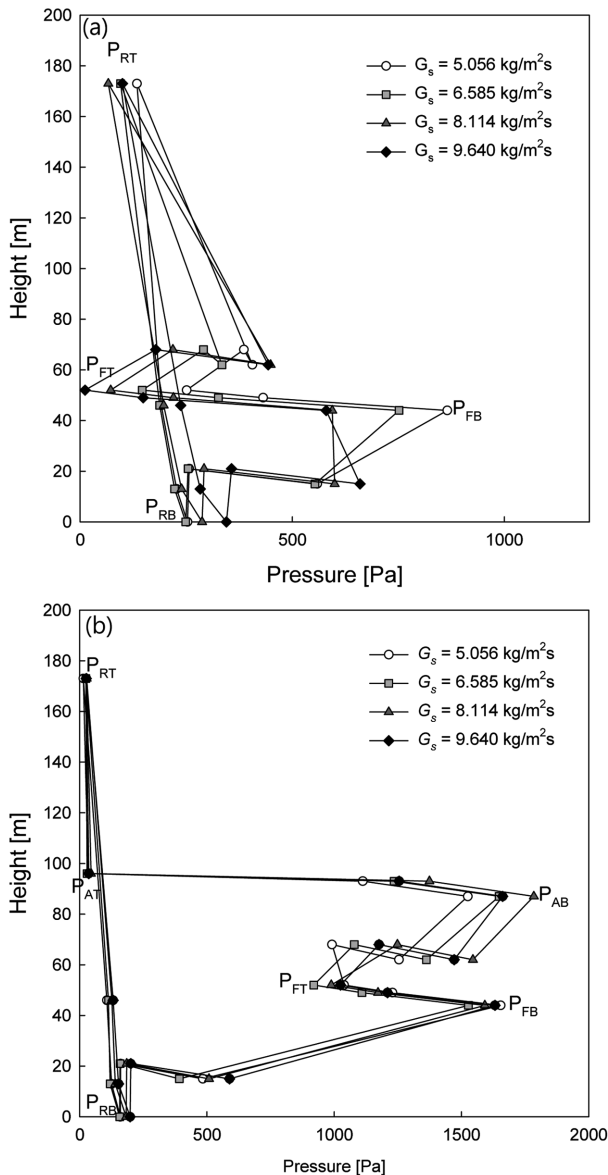


Fig. 8. Effect of solid circulation rate on static pressure around the CFB loop for (a) configuration A and (b) configuration B.

형태 A와 B에서의 조업 변수에 따른 압력수지의 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

고체 체류량(ϵ_s)은 상승관에서의 압력차를 통하여 계산할 수 있으며, 기체의 밀도는 상대적으로 매우 작기 때문에 이를 무시하면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta P / \Delta L = \rho_s \epsilon_s g \quad (8)$$

여기서 ΔL 은 상승 관에서의 측정 부분간의 거리 차이, ρ_s 는 고체 입자의 밀도, g 는 중력 가속도를 나타낸다.

본 시스템 상승관에서의 고체 체류량은 높은 유속과 낮은 고체 순환량에 의해 0.008 이하의 매우 낮은 값을 보였다. 고체 순환량에 따른 상승관 내 고체 체류량을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서와 같이 고체 체류량은 FCC 폐촉매 및 옥시염소화 촉매 공히 고체 순환량이 증가할수록 많아지는 것을 알 수 있다. 고체 순환량이 좀 더 높은 FCC 폐촉매의 경우가 옥시염소화 촉매의 경우보다 고체 체류

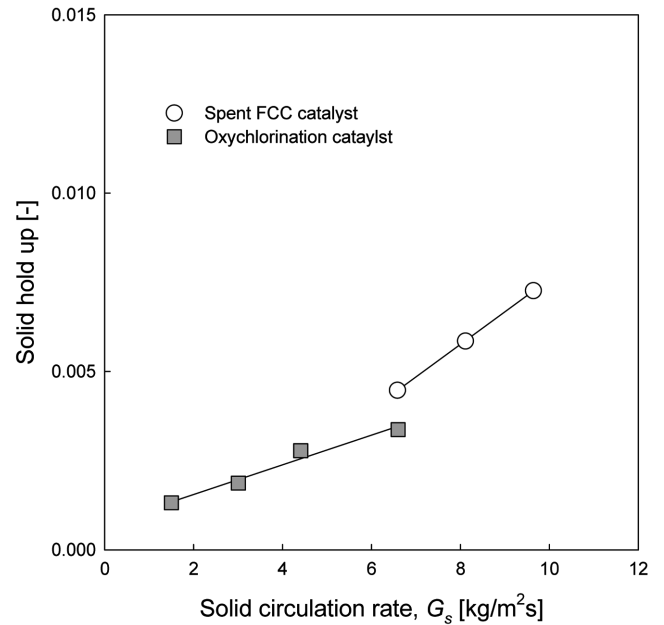


Fig. 9. Effect of solid circulation rate on solid hold up in the riser.

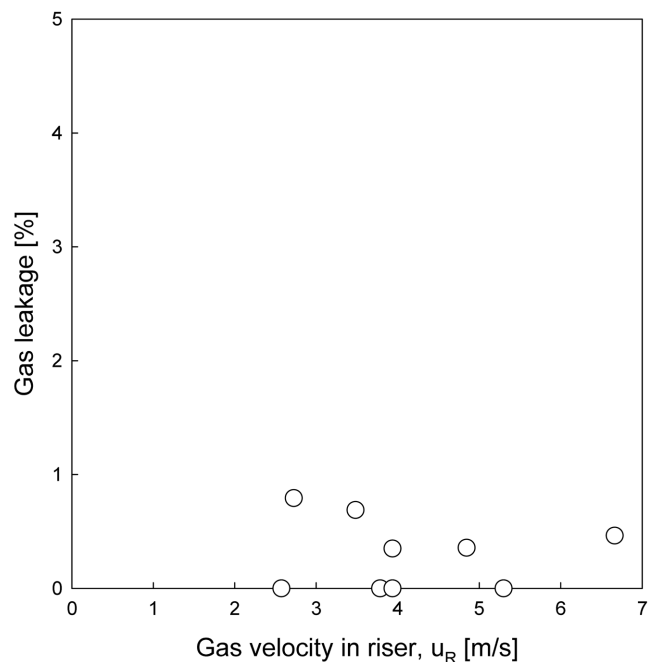


Fig. 10. Effect of gas velocity in the riser on gas leakage from riser to the bubbling bed.

량이 많음을 확인할 수 있다.

매체 순환식 연소 공정에서의 CO_2 포집 능력은 공기 반응기와 연료 반응기 간의 기체 누출량으로부터 결정된다고 할 수 있다. 여기서는 각 반응기 간의 기체 누출을 측정하기 위하여 한 반응기에 추적자 기체로 CO_2 를 주입하여, 다른 반응기에서 배출되는 기체 중 CO_2 검출량을 측정하였다. 측정 결과 기포 반응기로부터는 다른 반응기로의 기체의 누출이 전혀 없는 것으로 확인되었다. 즉, 기포 반응기로 설정된 공기 반응기, 연료 반응기 및 loop-seal로부터는 기체가 완전하게 차단된다고 할 수 있다. 그러나 고속으로 기체가 주입되는 상승관으로부터는 기체의 누출은 1% 미만 수준에서 일어났다(Fig.

10). 그러나 이는 무시할 수 있을 만큼 낮은 수준으로 본 연구를 통해 설정한 반응 시스템은 매체 순환식 연소 장치로의 적용이 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

매체 순환식 연소 공정에 적용하기 위하여 bentonite를 지지체로 하는 산화 철 산소 공여 입자의 반응 성을 열 중량 분석기에서 산화 및 환원 반응을 통하여 결정하였다. 이 입자의 반응 속도는 산화 및 환원 반응 모두 shrinking core 모형과 잘 맞는 것을 확인하였고, Arrhenius plot을 통하여 활성화 에너지 및 pre-exponential factor를 결정하였다. 반응성 결과를 바탕으로 고체 전환율을 함수로 하는 반응기 내 고체 순환량 및 고체 충전량을 추산하였다. 고체 전환율이 증가할수록 고체 순환량은 감소하였고 고체 충전량은 증가하였다. 또한 매체 순환식 연소 공정에 적용하기 위한 반응 시스템으로 한 개의 기포 유동층과 한 개의 상승관을 가지는 형태의 반응기와 두 개의 기포 유동층과 한 개의 상승관을 가지는 형태의 순환 유동층의 압력수치를 결정하였다. 각 반응기는 고체 순환량을 조절하기 위하여 loop-seal로 연결되어 있고, loop-seal의 기체 주입량에 따라 고체 순환량은 증가하였고, 보조 기체의 주입으로 고체 순환량 증가가 더 크게 이루어지는 것을 확인하였다. 각 반응기 간의 기체 누출량은 1% 미만으로 본 반응 시스템은 매체 순환식 연소 조업에 적합한 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

d_p : mean diameter of particle[m]
 g : acceleration of gravity[m/s²]
 G_s : solid circulation rate[kg/m²s]
 ΔL : height difference between two measurement points[m]
 m : sample weight in experiment[g]
 m_{ox} : sample weight when fully oxidized[g]
 m_{red} : sample weight when fully reduced[g]
 ΔP : pressure difference across the system[Pa]
 ΔP_{AB} : pressure at bottom of the air reactor[Pa]
 P_{AT} : pressure at top of the air reactor[Pa]
 P_{FB} : pressure at bottom of the fuel reactor[Pa]
 P_{FT} : pressure at top of the fuel reactor[Pa]
 P_{RB} : pressure at bottom of the riser[Pa]
 P_{RT} : pressure at top of the riser[Pa]
 t : reaction time[s]
 u_{aux} : auxiliary gas velocity into the loop-seals[m/s]
 u_{LS} : gas velocity in the loop-seals[m/s]
 u_{mf} : minimum fluidizing velocity[m/s]
 u_R : gas velocity in the riser[m/s]
 u_t : terminal settling velocity[m/s]

X : conversion[-]
 X_s : variation of the solid conversion in the reactor [-]
 ε_s : solid hold up[-]
 ρ_s : density of the solid particles[kg/m³]

참고문헌

1. Ishida, M., Zheng, D. and Akehata, T., "Evaluation of a Chemical-Looping Combustion Power-Generation System by Graphic Exergy Analysis," *Energy*, **12**(2), 147-154(1987).
2. Lyngfelt, A., Leckner, B. and Mattisson, T., "A Fluidized-bed Combustion Process with Inherent CO₂ Separation; Application of Chemical-Looping Combustion," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(10), 3101-3113(2001).
3. Mattisson, T., Järnäs, A. and Lyngfelt, A., "Reactivity of Some Metal Oxides Supported on Alumina with Alternating Methane and Oxygen - Application for Chemical-Looping Combustion," *Energy Fuels*, **17**(3), 643-651(2003).
4. Kronberger, B., Johansson, E., Löffler, G., Mattisson, T., Lyngfelt, A. and Hofbauer, H., "A Two-Compartment Fluidized Bed Reactor for CO₂ Capture by Chemical-Looping Combustion," *Chem. Eng. Technol.*, **27**(12), 1318-1326(2004).
5. Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A. and Rydén, M., "Chemical-Looping Combustion in a 300 W Continuously Operating Reactor System Using a Manganese-Based Oxygen Carrier," *Fuel*, **85**(9), 1174-1185(2006).
6. Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A. and Thunman, H., "A 300 W Laboratory Reactor System for Chemical-Looping Combustion with Particle Circulation," *Fuel*, **85**(10-11), 1428-1438(2006).
7. Rydén, M., Lyngfelt, A. and Mattisson, T., "Synthesis Gas Generation by Chemical-Looping Reforming in a Continuously Operating Laboratory Reactor," *Fuel*, **85**(12-13), 1631-1641(2006).
8. Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A. and Johansson, M., "The Use of Iron Oxide as Oxygen Carrier in a Chemical-Looping Reactor," *Fuel*, **86**(7-8), 1021-1035(2007).
9. Johansson, E., Lyngfelt, A., Mattisson, T. and Johnson, F., "Gas Leakage Measurement in a Cold Model of an Interconnected Fluidized Bed for Chemical-Looping Combustion," *Powder Technol.*, **134**(3), 210-217(2003).
10. Kronberger, B., Lyngfelt, A., Löffler, G. and Hofbauer, H., "Design and Fluid Dynamic Analysis of a Bench-Scale Combustion System with CO₂ Separation - Chemical-Looping Combustion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(3), 546-556(2005).
11. Mattisson, T., García-Labiano, F., Kronberger, B., Lyngfelt, A., Adánez, J. and Hofbauer, H., "Chemical-Looping Combustion Using Syngas as Fuel," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1**(2), 158-169(2007).
12. Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F. and Abad, A., "Chemical Looping Combustion in a 10 kW_{th} Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(16), 6075-6080(2006).
13. De Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., Celaya, J., Palacios, J. M. and Adánez, J., "Operation of a 10 kW_{th} Chemical-Looping Combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ Oxygen Carrier," *Fuel*, **86**(7-8), 1036-1045(2007).

14. Ryu, H. J., Jin, G. T. and Yi, C. K., "Demonstration of Inherent CO₂ Separation and No NO_x Emission in a 50 kW Chemical-Looping Combustor: Continuous Reduction and Oxidation Experiment," Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, September 5-9, 1907-1910(2004).
15. Son, S. R. and Kim, S. D., "Chemical-Looping Combustion with NiO and Fe₂O₃ in a Thermobalance and Circulating Fluidized Bed Reactor with Double Loops," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(8), 2689-2696(2006).
16. Ryu, H. J. and Jin, G. T., "Conceptual Design of 50 kW Thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables," *Energy Engg. J.*, **12**(4), 289-301(2003).
17. Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P. and Celaya, J., "Mapping of the Range of Operational Conditions for Cu-, Fe-, and Ni-Based Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion," *Chem. Eng. Sci.*, **62**(1-2), 533-549(2007).
18. Basu, P. and Fraser, S. A., *Circulating Fluidized Bed Boilers: Design and Operations*, Butterworth-Heinemann, MA, 229(1991).
19. Basu, P., Luo, Z., Boyd, M., Cheng, L. and Cen, K., "An Experimental Investigation into a Loop Seal in a Circulating Fluidized Bed," Proceedings of 6th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Würzburg, Germany, August 22-27, 805-810 (1999).
20. Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, NY, 566(1999).
21. Kasaoka, S., Skata, T. and Tong, C., "Kinetic Evaluation of Reactivity of Various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.*, **25**(1), 160-175 (1985).
22. Ryu, H. J., Bae, D. H., Han, K. H., Lee, S. Y., Jin, G. T. and Choi, J. H., "Oxidation and Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles and Reaction Kinetics by Unreacted Core Model," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 831-837(2001).
23. García-Labiano, F., de Diego, L. F., Adánez, J., Abad, A. and Gayán, P., "Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(26), 8168-8177(2004).
24. Kim, S. W., Namkung, W. and Kim, S. D., "Solid Recycle Characteristics of Loop-Seals in a Circulating Fluidized Bed," *Chem. Eng. Technol.*, **24**(8), 843-849(2001).
25. Kim, S. W. and Kim, S. D., "Effects of Particle Properties on Solids Recycle in Loop-seal of a Circulating Fluidized Bed," *Powder Technol.*, **124**(1-2), 76-84(2002).
26. Rhodes, M. J. and Laussman, P., "A Study of the Pressure Balance around the Loop of a CFB," *Can. J. Chem. Eng.*, **70**(4), 625-630(1992).