

매체순환식 가스연소기 적용을 위한 5가지 산소공여입자들의 반응특성

류호정*, 진경태*, 임남윤**, 배성렬**
*한국에너지기술연구원 청정에너지연구부
**한양대학교 화학공학과

Reaction Characteristics of Five Kinds of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor

Ho-Jung Ryu*, Gyoung-Tae Jin*, Nam-Yun Lim**, Seong-Youl Bae**

*Clean Energy Research Department, KIER
1-2 Jangdong Yusongku Daejon, 305-343, Korea
**Department of Chemical Engineering, Hanyang University
17 Hangdangdong Sungdongku Seoul 133-791, Korea

ABSTRACT

For gaseous fuel combustion with inherent CO₂ capture and low NO_x emission, chemical-looping combustion may yield great advantages for the savings of energy to CO₂ separation and suppressing the effect on environment. In chemical-looping combustor, fuel is oxidized by metal oxide medium in a reduction reactor. Reduced particles are transported to oxidation reactor and oxidized by air and recycled to reduction reactor. The fuel and the air are never mixed, and the gases from reduction reactor, CO₂ and H₂O, leave the system as separate stream. The H₂O can be easily separated by condensation and pure CO₂ is obtained without any loss of energy for separation. In this study, five oxygen carrier particles such as NiO/bentonite, NiO/YSZ, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ, NiO/NiAl₂O₄, and Co_xO_y/CoAl₂O₄ were examined from the viewpoints of reaction kinetics, oxygen transfer capacity, and carbon deposition characteristics. Among five oxygen particles, NiO/YSZ particle is superior in reaction rate, oxygen carrier capacity, and carbon deposition to other particles. However, at high temperature (>900℃), NiO/bentonite particle also shows enough reactivity and oxygen carrier capacity to be applied in a practical system.

주요기술용어 : Chemical-looping combustor(매체순환식 가스연소기), Carbon dioxide(이산화탄소), Nitrogen oxides(질소산화물), Power generation(발전), Oxygen carrier particles(산소공여입자)

1. 서 론

이산화탄소, 메탄가스 등 온실기체(greenhouse

gases)의 대기중 농도가 상승하여 야기되는 지구 온난화문제는 지구에 여러 가지 악영향을 초래하는 심각한 문제로 예상되고 있다. 이에 대한 대책으로 이미 92년 6월 유엔환경개발회의에서 세계기후변화협약이 채택되었고 94년 3월 21일 이 협약이 공식 발효되어 지구온난화에 영향을 미치는 온실기체들의 발생량을 규제하기에 이르렀다. 온실기체에는 CO₂, CH₄, CFC, NO_x, SO_x 등이 있지만 특히 이산화탄소는 전체 온실 효과에 대한 기여도가 50% 이상인 것으로 알려져 있으며 주로 화석연료에 의한 전력생산 과정에서 생성된다¹⁾.

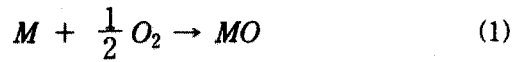
지금까지 여러 연구자들에 의해 화력발전소에서 배출되는 CO₂를 회수하기 위한 다양한 공정들이 제시되었으나 대부분의 공정들이 고비용 공정이며 에너지 손실도 많은 실정이다^{2,3)}.

Herzog와 Drake³⁾는 화력발전소 배출기체에서 CO₂를 제거하기 위한 공정들의 에너지 손실(energy penalty)을 비교하였으며 시스템에 따라 다르지만 13~37%의 에너지 손실이 일어나며 CO₂ 회수비용도 공정에 따라 \$18~72/m³CO₂ 정도로 매우 높은 것으로 보고하였다. 이러한 문제에 대처할 수 있는 새로운 가스연소 개념으로 매체순환식 가스연소기술(Chemical-Looping Combustion technology, CLC)에 대한 연구가 진행되고 있다.

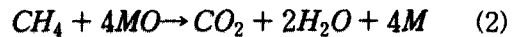
Fig. 1은 매체순환식 가스연소기의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환식 가스연소기는 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응(연소반응)이 이루어지며 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하게 된다. 공기반응기(산화반응기)에서는 식(1)과 같이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 연료연소기(환원반응기)로 순환되며, 환원반응기에서는 식(2)와 같이 금속산화물(MO)입자가 기체연료(CH₄, H₂, CO 또는 C_nH_{2n+2})와 반응하여 다시 금속 입자를 형성하고,

CO₂와 H₂O만을 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.

Oxidation : exothermic,



Reduction : endothermic,



매체순환식 가스연소기는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서 CO₂를 분리, 회수하여 공업적으로 이용할 수 있을 정도의 고농도로 농축할 경우 효율이 9~27% 정도 감소하고

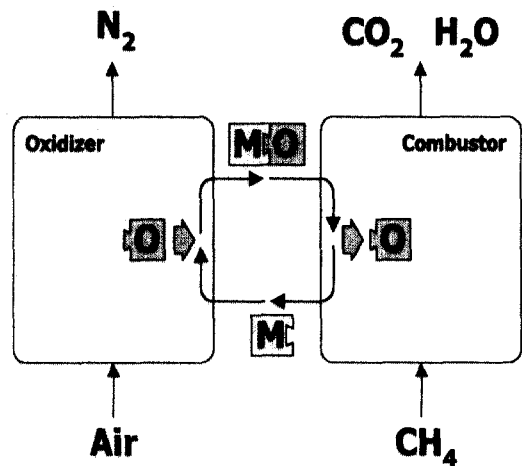


Fig. 1. Concept of chemical-looping combustion system.

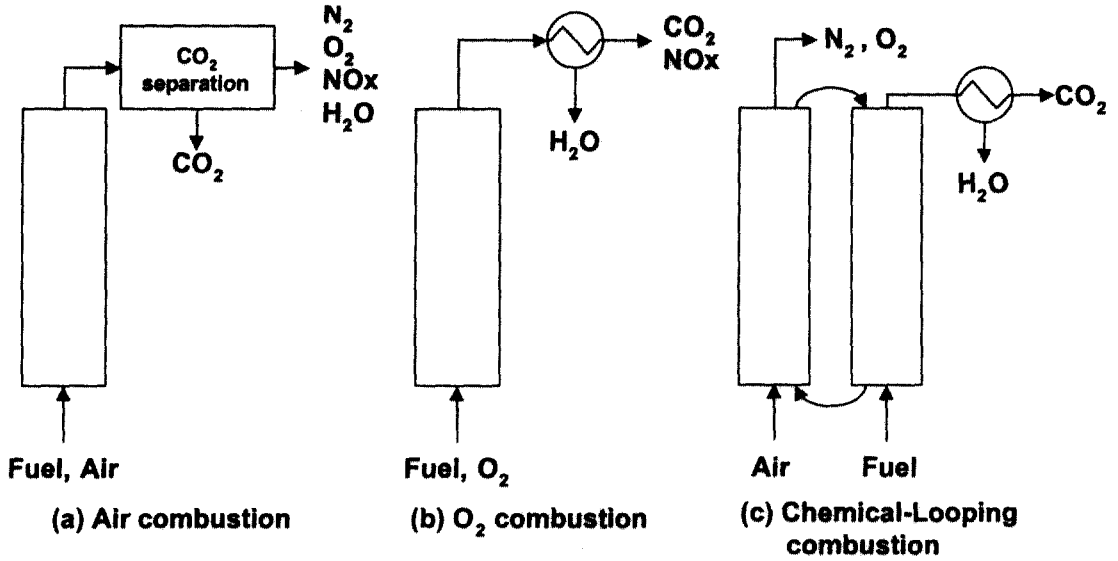


Fig. 2. Comparison between chemical-looping combustion system and conventional power generation system.

발전단가가 1.3~2.3배 증가하는 것으로 알려져 있다⁴⁵⁾. 하지만 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고, CO₂ 발생량이 적으며(0.33kg-CO₂/kWh), 환원반응기에서 CO₂와 H₂O만이 배출되므로 H₂O를 응축하여 제거하면 CO₂를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인 CO₂의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다⁶⁾. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO_x의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다⁷⁾.

Fig. 2는 기존의 공기연소방식, 산소연소방식과 매체순환식 가스연소 시스템을 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 공기를 이용하여 가스연료를 연소시키는 경우에는 공기 중의 질소가 화염과 접촉하기 때문에 thermal-NO_x가 발생하며, 배가스에 N₂, O₂, NO_x, H₂O, CO₂가 동시에 존재하므로 CO₂의 분리, 회수가 어렵고 비용도 많이 들게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해 제안된 방법이 순수 산소를 이용하여 가스연료를 연소시키는 방법으

로 배가스 중에는 CO₂와 H₂O만이 존재하기 때문에 H₂O의 응축에 의해 CO₂를 분리할 수 있는 연소방법이다. 하지만 순수산소 연소방법의 경우 공기중의 산소를 분리하기 위한 비용이 많이 들고, 질소가 소량이라도 존재하는 경우에는 고온연소에 의해 질소의 대부분이 NO_x로 전환될 수 있다. 하지만 매체순환식 가스연소기의 경우 산화와 환원이 별개의 반응기에서 진행되며 산화반응기에서 공기가 화염과 접촉하지 않기 때문에 NO_x 발생이 없으며 환원반응기에서 배출되는 기체는 CO₂와 H₂O만을 포함하고 있어서 H₂O의 응축에 의해 CO₂를 쉽게 분리할 수 있는 연소방법이다.

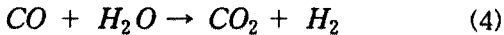
현재 매체순환식 가스연소기술에 대한 연구는 일본, 스웨덴, 미국 노르웨이 및 우리나라에서 활발하게 이루어지고 있으며 기존에 발표된 문헌들을 바탕으로 한 연구동향은 Ryu⁸⁾의 보고에 자세히 나타나 있다. 기존의 연구들을 살펴보면 1986년부터 개념연구 및 공정의 경제성 해석에 대한 연구가 시작되었고 1994년부터 산소공여입자의 제조 및 반응성 실험이 진행되었다.

산소공여입자의 산화-환원 반응에서 전체 공

정을 좌우하는 중요한 반응은 환원반응으로, 산화반응기에서는 주입된 공기와 산소공여입자가 반응할 때 100%의 전환율을 얻지 못할 경우에도 N_2 와 O_2 만이 배출되므로 큰 문제점을 발생하지 않지만 환원반응의 경우에는 배출기체 중에 기체연료가 소량이라도 포함될 경우에는 CO_2 를 분리하기가 어려워지기 때문에 주입된 기체연료의 전환율이 높아야 한다. 이와 같은 중요성 때문에 산소공여입자의 반응성에 대한 기존 연구들은 주로 환원반응에 대해 이루어졌으며 기체연료중에 탄소가 포함된 경우(CO , C_nH_{2n+2})에는 탄소침적현상이 일어나 전체 공정 유지에 바람직하지 않은 영향을 나타낸다. 환원반응에서 탄소침적현상은 다음의 식(3)과 같이 부반응에 의해 생성된 CO 의 반응에 의해 일어나는 것으로 파악되고 있다⁹⁾.



이러한 탄소침적 현상을 저감하기 위해 기존 연구자들은 다음의 식(4), (5)와 같은 water shift reaction을 적용하는 방법을 제안하였으며 탄소침적을 최소화하기 위한 H_2O/CO 또는 H_2O/CO_2 의 최적 몰비에 대한 실험을 수행한 바 있다⁹⁾.



하지만 환원반응기에 H_2O 를 주입하는 방법은 반응기의 열효율을 저하시키고, 전체 공정을 복잡하게 만드는 원인이 되며 공정의 유지, 운전에도 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 실제 공정에서는 산화반응기와 환원반응기를 순환하는 산소공여입자의 이용율에 따라 입자순환량이 결정되고, 전환율 또한 일정 범위에서 유지되기 때문에 H_2O 를 주입하여 탄소침적을 저감시키는 방법

보다는 탄소침적이 일어나지 않는 전환율의 범위를 결정하여 그 범위 내에서 산소공여입자들 두 반응기 사이에서 순환시키면서 반응을 수행하는 것이 보다 유리한 것으로 사료된다. 또한 최적조업조건 선정과 함께 탄소침적이 적은 산소공여입자를 개발하는 것이 보다 원천적인 해결방안이 될 수 있다.

지금까지의 연구에 의해 개발된 산소공여입자를 실제 공정에 적용하기 위해서는 각 입자의 반응성 및 탄소침적 특성을 측정 및 비교하여 성능을 비교하고 적절한 조업조건을 선정하는 것이 필요하다. 개발된 산소공여입자의 성능비교를 위한 항목으로는 각 입자의 산소전달능력(단위무게의 입자당 흡수-배출할 수 있는 산소의 무게), 산화-환원 반응속도, 탄소침적특성, 반응개시온도, 최적반응온도 등을 들 수 있다. 메탄에 의한 환원반응실험을 수행할 경우에는 반응이 완결되기 전에 탄소침적반응이 일어날 수 있기 때문에 정확한 산소전달능력을 측정할 수 없고, 탄소가 침적된 산소공여입자를 산화시킬 경우에는 침적된 탄소가 산소와 반응하여 CO_2 또는 CO 로 배출되기 때문에 산화반응특성을 명확히 해석하기 어렵다. 따라서 산소전달능력과 산화반응속도의 비교를 위해서는 수소에 의한 환원반응 실험이 먼저 이루어져야 한다. 또한 매체순환식 가스연소기의 실제 적용처는 천연가스, 합성가스 등의 CO 또는 탄화수소계 연료이기 때문에 실제적인 반응특성과 탄소침적특성을 파악하기 위해서는 메탄에 의한 환원반응실험도 함께 이루어져야 한다. 하지만 지금까지 대부분의 연구들은 수소나 메탄 중의 한가지 성분을 환원반응기체로 사용하였기 때문에 산소공여입자의 종합적인 성능비교가 어려웠으며 명확한 해석이 부족하였다.

본 연구에서는 기존 연구에서 개발된 5종류의 산소공여입자에 대해 환원반응기체로 수소와 메탄을 이용하여 비등온 실험에 의한 산화-환원 반응특성을 측정 및 해석하였으며 탄소침적특성 및 산소전달능력, 반응개시온도 등을 측정 및 해

석하여 실제 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 최적의 산소공여입자를 선정하였다.

2. 실험

5종류의 산소공여입자에 대한 산화-환원반응 특성은 열중량분석(TGA 2950, TA Instrument)를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용한 열중량 분석기는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도 범위는 25~1000℃, heating rate 변화범위는 0.1-100℃/min이며 반응기체는 최대 100ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게측정 범위는 시료와 시료접시를 합한 무게 0.1μg-100mg 또는 1μg-1000mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1μg까지이다. TGA 2950에 의해 측정된 온도 및 시간 변화에 따른 질량변화는 TGA 2950 module interface를 거쳐서 PC에 저장된다.

산소공여입자들의 반응성 비교를 위해 NiO/bentonite, NiO/YSZ, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ, NiO/NiAl₂O₄, Co_xO_y/CoAl₂O₄의 5가지 입자가 사

용되었으며 입자크기는 128μm(-150+106μm)로 동일하게 준비하였다. 각 산소공여입자의 원료 물질 및 제조 방법은 Table 1에 나타내었다. 5개의 입자들 중 NiO/bentonite 입자는 공업용 NiO(NiO>90%) 분말과 Wyoming산 공업용 sodium bentonite를 이용하여 제조한 것으로 높은 순도의 화학용 시료로 제조된 다른 4가지 입자들에 비해 입자제조 비용이 매우 저렴하고 제조방법도 간단하다.

반응기체로는 수소(13.0%, N₂ balance)와 메탄(5.02%, N₂ balance)을 사용하였다. 수소를 이용한 실험을 통해 탄소침적이 일어나지 않는 조건에서 온도변화에 따른 반응성 변화, 산소전달 능력 등을 측정할 수 있으며 메탄을 이용한 실험을 통해 주어진 온도에서 반응특성 및 탄소침적특성을 측정할 수 있다. 비등온 실험에서 50℃부터 950 또는 1000℃까지 온도를 변화시켰으며 승온속도(heating rate)가 높을 경우 입자온도에 비해 주위의 온도가 높아서 정확한 반응온도의 해석이 어렵기 때문에 승온속도를 10, 5, 2, 1℃/min로 낮추어 가면서 산소공여입자의 무게

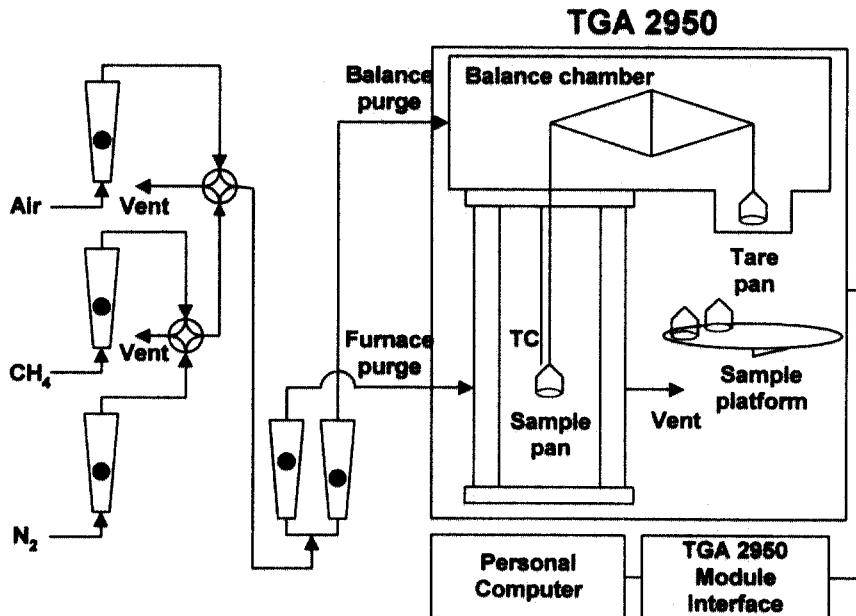


Fig. 3. Schematic diagram of TGA.

변화를 측정하여 승온속도 변화에 따른 산소공여입자의 무게변화경향 차이가 없는 조건을 선정하였다. 본 논문의 실험결과는 수소실험의 경우 승온속도 5°C/min, 메탄실험의 경우 승온속도 2°C/min일 경우를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 5가지 산소공여입자들에 대하여 승온속도 5°C/min으로 50°C부터 1000°C까지 온도를 상승시키면서 환원반응기체로 수소를, 산화반응기체로 공기를 주입하였을 경우 각 온도에서 단위시간당 무게변화(반응속도)를 나타내고 있다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 환원반응에서 NiO/NiAl₂O₄, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ, Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자들의 경우에는 두 온도범위에서 피크(peak)가 관찰되었는데, 이는 각 온도에서 서로 다른 금속산화물이 반응하는 것을 의미한다. (NiO+Fe₂O₃)/YSZ 입자의 경우에는 두 가지 금속산화물의 혼합물이기 때문에 서로 다른 두 온도에서 각각 NiO(425°C)와 Fe₂O₃(529°C)가 반응하게 된다. 한편 NiO/NiAl₂O₄, Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자와 같이 금속산화물과 지지체(supporter)에

금속산화물이 함께 포함된 입자의 경우에는 한 온도에서는 금속산화물이 반응하고, 다른 온도에서는 지지체에 포함된 금속산화물 성분이 반응하는 것으로 사료되었다. 이와 같은 경향은 NiO/NiAl₂O₄ 입자의 X선 회절분석에서 니켈이 NiO와 NiAl₂O₄(spinel)의 두가지 형태로 대부분 존재하는 결과와 관련하여 해석할 수 있다. 한편 공업용 원료를 이용하여 제조된 NiO/bentonite입자는 넓은 온도범위에서 환원반응이 일어났으며 해석하기에 따라 두 온도에서 반응이 일어나는 것으로 고려할 수 있으나 피크의 구분이 확연하지 않았으며 원료의 순도가 높지 않기 때문에 불순물로 존재하는 다른 금속산화물의 영향으로 사료되었다. 수소에 의한 환원반응에서 최적온도에서의 반응속도는 NiO/YSZ 입자의 경우가 가장 높게 나타났으며, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ, NiO/bentonite, Co_xO_y/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄의 순서로 감소하였다.

산화반응의 경우에는 5가지 입자 모두에 대해 한 온도에서 피크가 나타났는데 이와 같은 경향은 산화반응속도가 느려서 비교적 넓은 온도범위에서 반응이 진행되기 때문으로 사료되었다. 산화반응에서 최대반응속도를 나타내는 온도(최

Table 1. Raw materials and preparation methods of five oxygen carrier particles

Particle name	Metal oxide wt. %	Raw material		Preparation method
		Metal oxide	Supporter	
NiO/NiAl ₂ O ₄	30	Nickel(II) nitrate	aluminum nitrate nonahydrate	Coprecipitation Impregnation
NiO/bentonite	60	Commercial NiO powder	bentonite powder	Mixing
NiO/YSZ	60	Nickel(II) nitrate	(Zirconium nitrate hydrate)+(yttrium nitrate hexahydrate)	Dissolution
(NiO+Fe ₂ O ₃)/YSZ	60*	Nickel(II) nitrate Fe ₂ O ₃	(Zirconium nitrate hydrate)+(yttrium nitrate hexahydrate)	Dissolution
Co _x O _y /CoAl ₂ O ₄	60	Cobalt(II) nitrate hexahydrate	aluminum nitrate nonahydrate	Coprecipitation Impregnation

*NiO : Fe₂O₃ mole ratio= 7:3

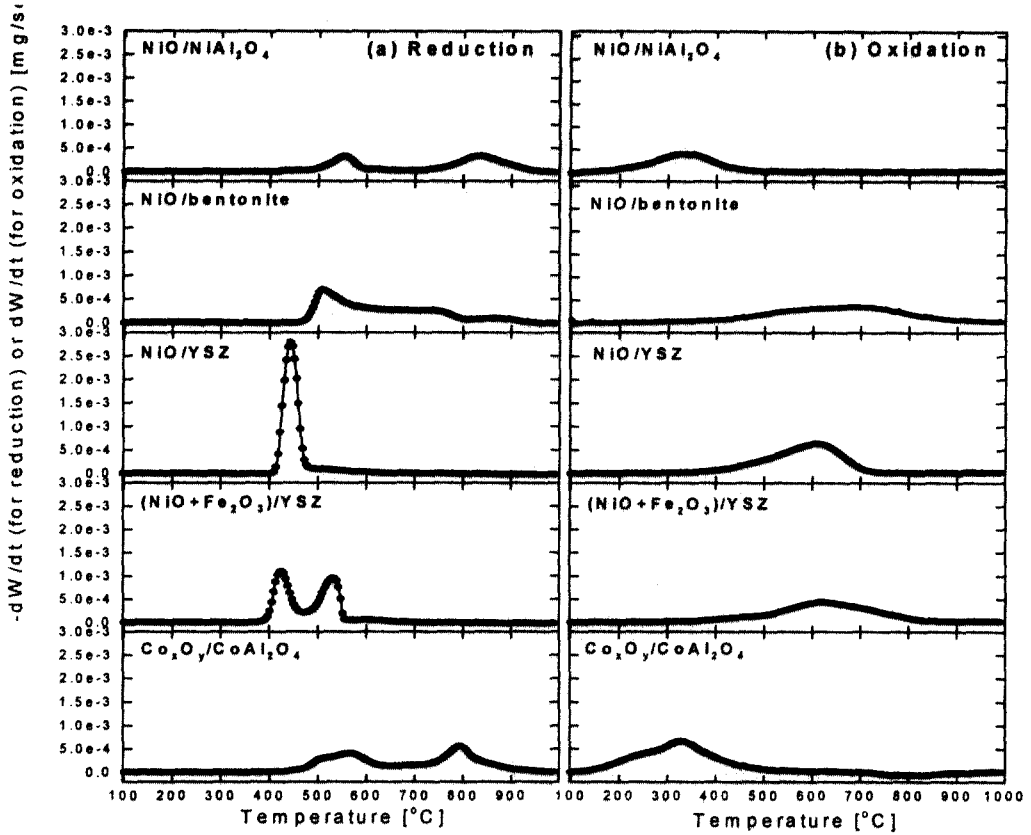


Fig. 4. $-dw/dt$ (or dw/dt) versus temperature (H_2 reduction).

적 반응온도)는 $Co_xO_y/CoAl_2O_4$, $NiO/NiAl_2O_4$, NiO/YSZ , $(NiO+Fe_2O_3)/YSZ$, $NiO/bentonite$ 의 순서대로 증가하였다.

Fig. 5는 Fig. 4에서 dw/dt (또는 $-dw/dt$)값이 최대를 나타내는 온도를 환원반응과 산화반응의 최적반응온도로 고려하였을 때 5가지 산소공여 입자에 대해 산화반응과 환원반응에서의 최적반응온도를 비교하여 나타내고 있다. 앞서 살펴본 바와 같이 두 가지 금속물질을 금속매체로 사용한 입자와 지지체에도 금속산화물이 포함된 입자의 경우에는 환원반응에서 두 개의 최적반응온도를 갖게 된다. 매체순환식 가스연소 시스템의 경우 산화반응은 발열반응이고 환원반응은 흡열반응이므로 산화반응기의 온도가 환원반응기의 온도보다 높게되며 두 반응기 사이의 온도 차이가 적을수록 공정유지가 쉽고 열충격에 의

한 매체입자의 마모손실이 줄어든다. 그림에 나타난 바와 같이 $NiO/NiAl_2O_4$, $Co_xO_y/CoAl_2O_4$ 입자의 경우 환원반응의 최적온도가 산화반응의 최적온도에 비해 높게 나타나 매체순환식 가스연소기에 적용할 경우 산화반응기는 최적의 반응온도보다 매우 높은 온도에서 조업해야만 원하는 반응성을 얻을 수 있게된다. 또한 두 입자는 산화반응과 환원반응의 최적온도 차이가 크게 나타났다. 결과적으로 최적반응온도 측면에서 살펴보면 $NiO/NiAl_2O_4$, $Co_xO_y/CoAl_2O_4$ 입자는 다른 입자에 비해 실제 공정에 적용하기 어려운 것으로 사료되었다.

Fig. 6은 환원반응과 산화반응에서 단위무게의 산소공여입자에서 전달(흡수 또는 배출)될 수 있는 산소의 무게를 온도변화에 따라 나타내고 있다. 환원반응과 산화반응에서 산소전달능력은

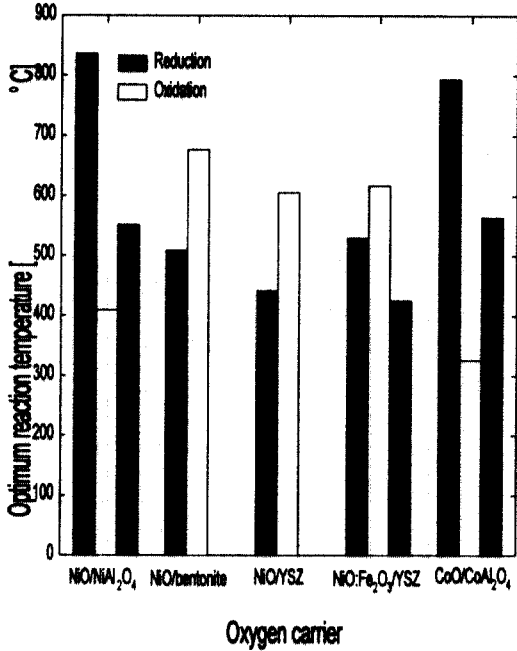


Fig. 5. Optimum reaction temperatures of five oxygen carrier particles (H₂ reduction).

각각 다음의 식(6)과 (7)에 의해 계산하였다. 식 (6)과 (7)에서 W_{oxi} , W_{red} , W 는 각각 산소공여입자가 완전히 산화되었을 때의 입자무게, 산소공여입자가 완전히 환원되었을 때의 입자무게, 시간에 따라 측정된 입자무게를 의미한다.

$$C_{red} = \frac{\text{weight of desorbed oxygen}}{\text{weight of oxygen carrier particles}} = \frac{W_{oxi} - W}{W_{oxi}} \quad (6)$$

$$C_{oxi} = \frac{\text{weight of absorbed oxygen}}{\text{weight of oxygen carrier particles}} = \frac{W - W_{red}}{W_{red}} \quad (7)$$

산소공여입자의 산소전달능력은 전체 공정을 유지하는데 중요한 인자로서 산소전달능력이 작을 경우에는 더 많은 산소공여입자가 필요하므로 반응기 내부의 고체보유량이 높아야 하고, 이

로 인해 반응기의 압력강하가 증가되며, 산화반응기와 환원반응기 사이의 고체순환속도가 높아야 하기 때문에 공정유지가 어렵고 마모에 의한 입자손실도 커지게 된다. 그림에 나타난 바와 같이 환원반응의 경우 700°C까지는 NiO/YSZ, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ 입자가 산소전달능력이 크게 나타난 반면, 800°C 이상에서는 NiO/bentonite, Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자가 산소전달능력이 크게 나타났다. 산화반응의 경우에는 500°C까지는 Co_xO_y/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄ 입자가 같은 온도에서 산소전달능력이 크게 나타난 반면 800°C 이상에서는 NiO/bentonite, NiO/YSZ 입자가 산소전달능력이 크게 나타났다. 또한 높은 온도에서 산소공여입자가 완전히 반응하였을 경우의 총괄산소전달능력이 산화, 환원 반응 모두에 대해 높게 나타난 입자는 NiO/bentonite, NiO/YSZ 입자였다. 한편 NiO/NiAl₂O₄ 입자의 경우에는 입자에 포함된 금속산화물 성분이 다른 입자들에 비해서 적기 때문에 산소전달능력이 매우 낮게 나타났다. 결과적으로 산소전달능력 면에서 살펴보면 NiO/NiAl₂O₄ 입자의 경우에는 공정 유지를 위해 필요한 반응기 내부의 고체보유량과 고체순환량이 높아야 하기 때문에 실제 공정에 적용하기에는 어려운 것으로 사료되었다.

Fig. 6에 나타난 결과는 주어진 온도에서 산소전달능력을 직접적으로 비교하는데 이용될 수 있으며 원하는 산소전달능력을 얻기 위해 필요한 조업온도를 결정하는 데에도 이용할 수 있다.

Fig. 7은 환원반응기체로 수소와 메탄을 사용하였을 경우에 온도변화에 따른 산소공여입자의 무게변화를 비교하여 나타내고 있다. 그림의 종축은 W/W_0 로 표시하였으며 시간(온도) 변화에 따라 측정된 입자무게를 초기의 입자무게로 나눈 값을 의미한다. 그림에서 메탄에 의한 환원반응의 경우 산소공여입자의 질량이 감소한 후 다시 증가하였는데 이는 환원반응이 시작되면 산소공여입자가 메탄과 반응하여 산소가 소모되면서 무게가 감소한 후 산소공여입자에 포함된 산소가 적어지면 식(3)과 같은 탄소침적 반응이

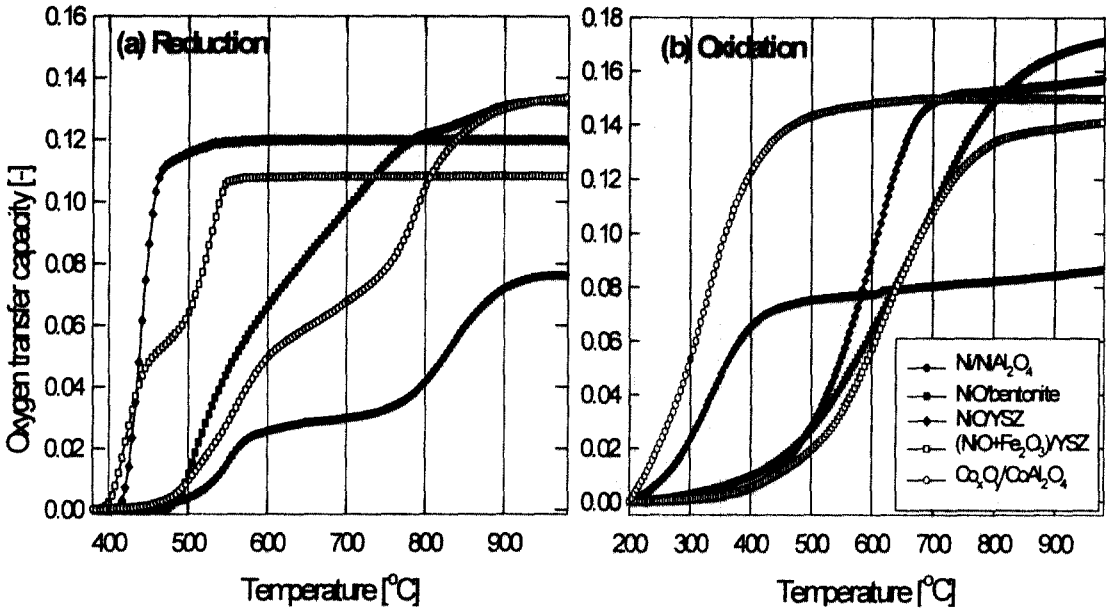
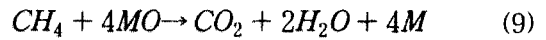
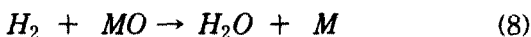


Fig. 6. Oxygen transfer capacities of five oxygen carrier particles.

일어나 입자표면에 탄소가 침적되면서 무게가 증가하기 때문으로 사료되었다.

수소와 메탄에 의한 환원반응을 비교하면 모든 산소공여입자에 대해 메탄에 의한 반응개시 온도가 높게 나타났는데, 이는 다음의 식(8)과 같은 수소에 의한 환원반응과, 식(9)와 같은 메탄에 의한 환원반응에 대한 Gibbs free energy 계산에 의해 해석될 수 있다. 즉, 5종류의 입자 모두에 대해 식(8)과 (9)에 표시된 반응이 자발적으로 일어나기 위한 온도($\Delta G < 0$ 인 온도)를 계산하면 메탄에 의한 환원반응의 경우가 높기 때문에 반응개시온도가 높은 것으로 사료되었다. 반응속도(무게 감소의 기울기)의 경우 메탄에 의한 환원반응의 경우가 수소에 의한 환원반응에 비해 높게 나타났는데 이는 식(8)과 (9)에 표시된 바와 같이 1몰의 환원반응기체와 반응하는 금속산화물의 몰수가 산소의 경우에는 1몰인데 비해 메탄의 경우에는 4몰이기 때문(산소가 빨리 소모되기 때문)으로 사료되었다.



메탄에 의한 환원반응에서 NiO/bentonite, NiO/YSZ, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ, NiO/NiAl₂O₄ 입자의 경우에는 반응이 시작되는 온도가 600°C 부근으로 거의 비슷하였으나 Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자의 경우에는 720°C 정도로 다른 입자에 비해 높은 온도에서 반응이 시작되었다. 메탄에 의한 환원반응에서 W/W₀ 값이 감소한 정도(산소전달능력)를 비교하면 NiO/YSZ, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ 입자가 다른 입자들에 비해 높은 산소전달능력을 나타내었다. 하지만 환원반응속도(W/W₀가 감소하는 기울기)를 비교하면 (NiO+Fe₂O₃)/YSZ 입자의 반응속도가 다른 입자들에 비해 느린 것으로 나타났다.

메탄에 의한 환원반응에서 탄소침적특성을 살펴보면 모든 입자에 대해 메탄에 의한 환원반응에서 측정된 W/W₀ 값이 그 온도에서 수소에 의한 환원반응에 의해 측정된 W/W₀ 값과 거의 유사한 값까지 감소한 후 탄소침적이 발생하였음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 탄소침적이,

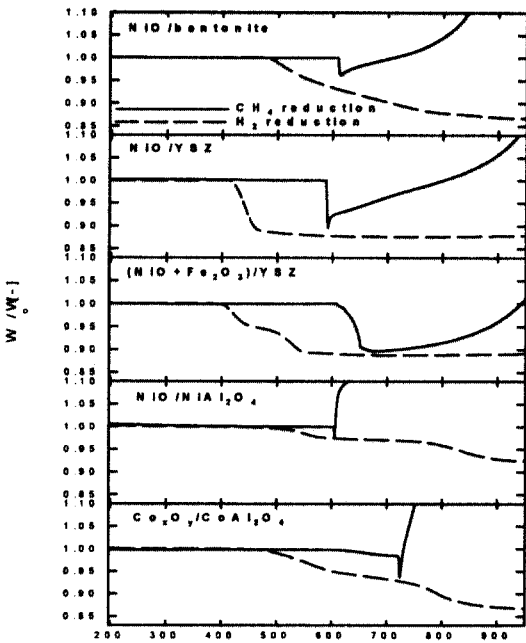


Fig. 7. Weight change of five oxygen carrier particles in reduction.

산소공여입자에 포함된 산소의 대부분이 사용되었을 때, 즉 고체입자중에 산소의 전환율이 높은 영역에서 일어난다는 것을 의미한다. 따라서 실제 공정에서 탄소침적을 저감하기 위해서는 산화반응기와 환원반응기 사이를 순환하는 산소공여입자의 전환율을 비교적 낮은 범위에서 유지시켜야 한다. 한편, 탄소침적속도(W/W_0 가 다시 증가하는 기울기)를 비교하면 NiO/NiAl₂O₄, Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자의 경우가 다른 산소공여입자에 비해 높게 나타나 탄소침적이 많은 것으로 사료되었다.

수소와 메탄에 의한 5종류의 산소공여입자에 대한 환원실험 결과를 종합적으로 고려하면 NiO/NiAl₂O₄, Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자의 경우에는 산소전달능력이 다른 입자들에 비해 낮게 나타났으며, 산화반응과 환원반응의 최적반응온도 차이가 크고, 탄소침적속도도 높게 나타나 실제 매체순환식 가스연소기에 적용할 경우 다른 산소공여입자들에 비해 불리한 것으로 사료된다. 한

편 (NiO+Fe₂O₃)/YSZ 입자의 경우에는 산소전달능력이 높고, 탄소침적속도가 낮은 장점이 있으나 환원반응속도가 다른 입자들에 비해 낮기 때문에 최적의 산소공여입자로 선정하기에는 어려움이 있다. 결과적으로 산화-환원 반응온도, 산소전달능력, 탄소침적특성, 환원반응속도 등의 여러 가지 측면에서 가장 좋은 성능을 나타낸 입자는 NiO/YSZ 입자였으며 NiO/bentonite 입자의 경우에는 비교적 높은 온도(900℃ 이상)에서 조업할 경우에 NiO/YSZ 입자와 비슷한 성능을 나타낼 수 있는 것으로 나타났다. 한편 NiO/bentonite 입자는 공업용 원료들을 이용하여 제조하였기 때문에 NiO/YSZ에 비해 매우 저렴한 장점을 지니고 있다. 따라서 최적의 산소공여입자 선정을 위해서는 산소공여입자 대량생산시의 경제성에 대한 분석과 함께 내마모성에 대한 분석도 수행되어야 한다.

4. 결 론

기존 연구에서 개발된 5종류의 산소공여입자에 대한 반응특성을 측정 및 해석하고, 실제 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 최적의 입자를 선정하기 위해 수소와 메탄을 이용한 산화-환원 반응실험을 수행하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 산소공여입자를 실제 공정에 적용하기 위해서는 적절한 산화-환원 반응온도에서 조업이 가능해야 하며, 산소전달능력이 높고, 반응속도가 빠르며, 탄소침적이 적어야 한다. 기존에 개발된 NiO/bentonite, NiO/YSZ, NiO+Fe₂O₃, NiO/NiAl₂O₄, Co_xO_y/CoAl₂O₄ 입자에 대한 실험결과 NiO/YSZ 입자가 가장 우수한 성능을 나타내었으며 매체순환식 가스연소기가 고온(900℃ 이상)에서 조업될 경우에는 NiO/bentonite 입자도 우수한 성능을 나타낼 수 있는 것으로 사료되었다.

- 2) 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 최적의 산소공여입자를 선정하기 위해서는 반응특성에 대한 비교뿐만아니라 내마모성과 경제성에 대한 분석도 함께 이루어져야한다.

참 고 문 헌

- 1) Yoon, J. H. and Eum, H. M., "A Study on Development of Disposal Technology of Carbon Dioxide from Flue Gas of Thermal Power Plants," 제2회 온실가스저감기술 종합심포지움, 2000, pp. 49-52.
- 2) 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., Vol. 38, S57-S62, 1997.
- 3) 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.
- 4) Akai, M., Kagajo, T. and Inoue, M., "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO₂ Recovery and Sequestering System", Energy Convers. Mgmt., Vol. 36, 1995, pp. 801-804.
- 5) Kimura, N., Omata, K., Kiga, T., Takano, S. and S. Shikisma, "The Characteristics of Pulverized Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixture for CO₂ Recovery", Energy Convers. Mgmt., Vol. 36, 1995, pp. 805-808.
- 6) Ishida, M. and H. Jin, "A Novel Chemical-Looping Combustor without NOx Formation", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, 1996, pp. 2469-2472.
- 7) Hatanaka, T, Matsuda, S. 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.
- 8) Ryu, H. J., "CO₂-NOx free Chemical-Looping Combustion Technology", KOSEN Report, in print, 2003.
- 9) Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T., "Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-Looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in reduction", Energy & Fuels, Vol. 12, 1998, pp. 223-229.