

매체순환식 가스연소기용 대량생산입자의 연료별 환원반응특성

류호정[†], 김경수^{**}, 이승용^{*}, 박영성^{**}, 박문희^{***}

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

Reduction Characteristics of Mass Produced Particle for Chemical-Looping Combustor with Different Fuels

HOJUNG RYU[†]*, KYUNGSU KIM^{**}, SEUNGYONG LEE, 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

Reduction reactivity and carbon deposition characteristics of mass produced oxygen carrier particle(OCN-650) have been investigated by using hydrogen, methane, syngas, and natural gas as fuels. For all fuels, the maximum conversion and oxygen transfer capacity increased as the temperature increase. The reduction rate and the oxygen transfer rate increased as the temperature increase for methane. However, those values showed maximum at 900°C for hydrogen, syngas, and natural gas. To explain consistently the change of maximum conversion, reduction rate, oxygen transfer capacity, oxygen transfer rate and degree of carbon deposition for different fuels, new parameters such as reactive carbon contents and require oxygen per input gas were adopted.

KEY WORDS : chemical-looping combustion(매체순환연소), oxygen carrier(산소공여입자), mass produced particle(대량생산입자), reduction reactivity (환원반응성), carbon deposition(탄소침적)

Nomenclature

W_{oxi}	: weight of oxygen carrier at fully oxidized state, mg	W	: weight of oxygen carrier measured at instantaneous time, mg
W_{red}	: weight of oxygen carrier at fully reduced state, mg	X	: conversion of oxygen carrier, -
		C	: oxygen transfer capacity, -
		W_{min}	: minimum weight of oxygen carrier at maximum conversion, mg
		t	: time, sec
		R	: oxygen transfer rate, 1/sec

[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

D_c : degree of carbon deposition, -
 W_0 : initial weight of oxygen carrier, mg

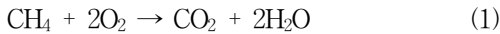
1. 서 론

새로운 천연가스, 합성가스 및 탄화수소계 기체 연료의 연소 기술인 매체순환식 가스연소(CLC, chemical-looping combustion)기술은 공정 내에서 별도의 분리설비 없이 CO_2 를 원천적으로 분리할 수 있고 thermal NO_x 의 발생이 없으며 발전효율이 높아 차세대 저공해-고효율 가스 발전기술로 관심을 얻고 있다¹⁾.

Fig. 1은 매체순환식 가스연소기의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환식 가스연소기는 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하면서 산소를 전달하게 된다.

매체순환식 가스연소기기술은 식(1)에 표시된 기체연료(매탄)와 공기 중 산소의 직접적인 연소반응을 산소공여입자(금속매체입자)를 이용하여 식(2)의 산화반응과 식(3)의 환원반응으로 나누어 반응시키는 기술이다. 식(2)와 식(3)을 더하면 식(1)과 같아지게 되며, 전체 공정의 열 출입은 직접연소의 경우와 같아지게 된다.

Direct combustion :



Oxidation : exothermic



Reduction : endothermic



매체순환식 가스연소기는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서 CO_2 를 분리, 회수하여

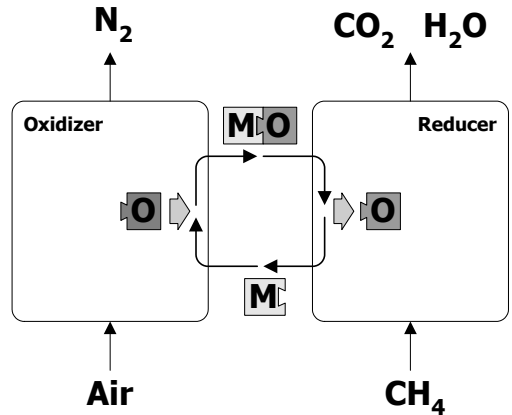


Fig. 1 Conceptual diagram of chemical-looping combustion

공업적으로 이용할 수 있을 정도의 고농도로 농축할 경우 효율이 9-27 % 정도 감소하고 발전단가가 1.3-2.3 배 증가하는 것으로 알려져 있다^{3,4)}. 그러나 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고⁵⁻⁷⁾, CO_2 발생량이 적으며, 일반적인 보일러 배가스 중에는 CO_2 이외에도 N_2 , O_2 , CO , H_2O , NO_x , SO_x 등이 포함되어 있는 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 작다⁸⁾. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO_x 의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다²⁾.

현재 매체순환식 가스연소기기술에 대한 연구는 일본, 스웨덴, 미국 노르웨이 및 우리나라에서 활발하게 이루어지고 있으며 기존에 발표된 문헌들을 바탕으로 한 각국의 연구동향에 대해서는 Ryu¹⁾의 보고에 자세히 정리되어 있다. 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 산소공여입자 개발과 관련한 연구동향을 살펴보면 금속산화물로는 Co, Fe, Ni, Cu계 물질들이 사용되었으며 지지체로는 bentonite 또는 clay, YSZ(Yttria-Stabilized Zirconia), Al_2O_3 , MgO, TiO_2 , $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ 등

이 사용되었다. 지금까지의 산소공여입자 제조기술개발은 주로 소형 반응실험장치(TGA, 고정층)에 적용하기 위해 입자를 제조하였기 때문에 대량생산이 불가능하였다. 한편 Ryu⁹⁾ 등은 50kW 규모의 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위해 100 kg의 산소공여입자를 대량으로 제조하여 반응실험을 수행한 바 있다. 그들이 제조한 NiO/bentonite 입자의 경우 기존 연구결과와는 달리 공업용 원료를 이용하였기 때문에 저가의 산소공여입자 제조가 가능하였으며, 시약급 원료로 제조한 산소공여입자들과 유사한 반응성을 나타내었다. 하지만 그들의 연구에서 제조한 산소공여입자는 입자의 모양이 불규칙하며 마모에 의한 손실량이 많은 단점이 있다. 이와 같은 단점을 극복하기 위해 최근에 Baek¹⁰⁾ 등은 분무건조법(spray drying method)을 이용하여 구형 산소공여입자(OCN-650)를 대량생산한 바 있다.

한편 산소공여입자의 반응성에 대한 기존 연구들을 살펴보면 대부분의 연구가 수소 또는 메탄을 환원반응기체로 이용하였으며 합성가스 또는 천연가스를 이용한 연구결과는 제한적이다¹¹⁾. 또한 대부분의 연구들이 하나의 연료에 대해 반응성을 측정하였으며 다양한 연료에 대한 반응성 변화의 해석은 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 전력연구원에서 분무건조법에 의해 대량생산된 새로운 산소공여입자(OCN-650)에 대해 환원반응기체로 수소, 메탄, 모사 합성가스, 천연가스를 이용하여 환원반응성 및 탄소침적특성을 측정 및 해석하였으며 연료 변화에 따른 반응성의 변화경향을 해석할 수 있는 방법을 제안하였다.

2. 이론적 배경

열중량분석기(TGA)는 온도 또는 시간의 변화에 따른 고체시료의 무게변화를 측정하여 시료의 반응성을 분석할 수 있는 실험장치이다. 먼저 탄소침적이 없는 조건에서 각 산소공여입자의 산소

전달능력을 측정하기 위해 반응기체로 수소를 사용하였으며 메탄, 모사 합성가스, 천연가스를 환원반응기체로 사용하여 전환율, 환원반응속도, 산소전달능력, 산소전달속도, 탄소침적특성을 측정 및 고찰하였다. 산소공여입자의 반응성 해석 과정에서 사용된 특성값들은 다음과 같다.

2.1 전환율

산소공여입자의 전환율은 환원-산화 반응을 통해 이론적으로 전달할 수 있는 산소무게 중에서 반응에 의해 실제로 전달된 산소무게로 정의할 수 있으며, 시간에 따른 전환율 변화 그래프의 기울기는 산소공여입자의 반응속도를 의미한다. 산소공여입자의 전환율은 식 (4)에 의해 계산하였다. 식에서 W_{oxi} , W_{red} 및 W 는 각각 산소공여입자가 완전히 산화되었을 때의 입자 무게, 산소공여입자가 완전히 환원되었을 때의 입자 무게 및 열중량분석기에서 시간에 따라 측정된 산소공여입자의 무게를 의미한다.

$$X = \frac{W_{oxi} - W}{W_{oxi} - W_{red}} \quad (4)$$

2.2 산소전달능력

산소전달능력은 산소공여입자의 단위무게 당 전달할 수 있는 산소의 양으로 정의할 수 있다. 환원반응에서 산소전달능력은 식 (5)에 의해 계산하였다. 식에서 W_{oxi} , W_{red} 및 W_{min} 는 각각 산소공여입자가 완전히 산화되었을 때의 입자의 무게, 산소공여입자가 완전히 환원되었을 때의 입자의 무게 및 열중량분석기에서 최대전환율에 도달하였을 때 측정된 산소공여입자의 무게를 의미한다.

$$C = \frac{W_{oxi} - W_{min}}{W_{oxi}} \quad (5)$$

산소공여입자의 산소전달능력은 전체 공정을

유지하는데 중요한 인자로서 산소전달능력이 작을 경우에는 반응기 내부에 더 많은 산소공여입자가 필요하므로 반응기 내부의 산소공여입자 보유량이 많아야 하며, 이로 인해 반응기의 압력강하가 증가하고, 환원-산화반응기 사이의 고체순환속도가 높아야 하기 때문에 공정유지가 어렵고 마모에 의한 손실도 커지게 된다.

2.3 산소전달속도

산소공여입자의 산소전달속도는 단위시간당 단위질량의 산소공여입자가 전달하는 산소의 질량을 의미한다. 산소전달속도는 식 (6)과 같이 환원반응속도와 산소전달능력의 곱으로 표현된다.

$$R = \frac{dx}{dt} \cdot C \quad (6)$$

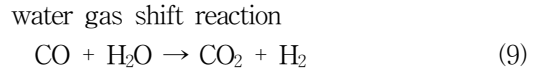
2.4 탄소침적특성

기체연료에 탄소가 포함된 경우(CO, C_nH_{2n+2}, syngas, natural gas)에는 탄소침적현상이 일어나 전체 공정유지에 바람직하지 않은 영향을 나타낸다. 환원반응에서 탄소침적현상은 식 (7)과 같이 부반응에 의해 생성된 CO 또는 연료에 포함된 CO의 반응에 의해 일어나거나 식 (8)과 같은 CH₄의 분해 반응에 의해 일어나는 것으로 파악되고 있다¹²⁾.



이러한 탄소침적 현상을 저감하기 위해 기존 연구자들은 다음의 식 (9)와 같은 water gas shift reaction을 적용하는 방법을 제안하였으며 탄소침적을 최소화하기 위한 H₂O/CO 또는 H₂O/CO₂의

최적 몰비에 대한 실험을 수행한 바 있다¹²⁾.



하지만 환원반응기에 H₂O를 주입하면 반응기의 열효율이 저하되고 전체 공정을 복잡하게 만드는 원인이 되며 공정의 유지, 운전이 어렵게 된다. 따라서 탄소저감을 위해 H₂O를 주입하는 방법보다는 탄소침적이 발생하지 않는 전환율 범위를 결정하고, 그 범위 내에서 산소공여입자가 두 반응기를 순환할 수 있도록 제어하는 것이 보다 유리하다. 결과적으로 탄소침적을 최소화할 수 있는 최적 작업조건의 선정과 함께 탄소침적이 적은 산소공여입자를 개발하는 것이 무엇보다 원천적인 해결방안이 될 수 있다.

식 (10)은 산소공여입자에 침적된 탄소의 양을 의미하는 탄소침적도(degree of carbon deposition)의 정의를 나타내고 있다. 탄소침적도는 산소공여입자의 초기무게와 침적된 탄소무게의 비를 의미하며 시간에 따른 탄소침적도 변화 그래프의 기울기는 탄소침적속도를 의미한다. 식에서 W_c는 탄소침적이 발생한 이후 시간에 따라 측정된 무게, W_{min}은 입자의 최소무게(전환율이 최대일 때의 입자무게)를 의미하며 W₀는 산소공여입자의 초기무게를 의미한다. 결과적으로 탄소침적속도가 높으면 환원반응에서 산소공여입자에 다량의 탄소가 침적되기 때문에 공정유지가 어렵다.

$$D_c = \frac{W_c - W_{min}}{W_0} \quad (10)$$

일반적으로 산소공여입자에 탄소가 침적되는 현상은 산소공여입자에 포함된 산소가 대부분 소모된 경우, 즉 산소공여입자의 전환율이 높은 경우에 일어나는 것으로 보고되고 있다. 따라서 두 반응기 사이를 산소공여입자가 연속적으로 순환하면서 환원-산화가 반복되는 시스템의 경우에는 탄소

Table 1 Summary of operating condition and variables

Gas			Total flow rate [ml/min]	Reaction temp. [°C]
Heating /Purge	Reduction	Oxidation		
N ₂	H ₂ (5%)	Air	100	600
	CH ₄ (5%)			650
	Syngas(100%) (H ₂ :CO ₂ :CO=30:10:60%)			700
				800
	LNG(5%)			950

Table 2 Composition of natural gas

Components	Content [vol. %]
CH ₄	88.4857
C ₂ H ₆	6.8617
C ₃ H ₈	2.9631
i-C ₄ H ₁₀	0.6991
n-C ₄ H ₁₀	0.7222
i-C ₃ H ₁₂	0.0337
n-C ₃ H ₁₂	0.0089
N ₂	0.2256

침적이 일어나는 전환율보다 낮은 전환율을 유지하면서 조업하는 방법으로 탄소침적을 막을 수 있다. 결과적으로 산소공여입자를 제조한 후에는 반응성 측정 뿐 아니라 탄소침적을 피할 수 있는 전환율 범위에 대한 실험적인 해석도 함께 필요하다.

3. 실험

본 연구에 사용된 산소공여입자는 전력연구원에서 분무건조법에 의해 대량으로 생산하였다. 산소공여입자(OCN-650)는 금속산화물(NiO) 61.2%, 지지체 26.6%, 결합제 12.2%를 포함하고 있으며 650°C에서 소성하였다. 내마모도 표준시험법인 ASTM D5757-95에 의해 측정된 내마모도(attribution resistance)의 경우 AI(attribution index)는 17.0, CAI(Corrected Attribution Index)는 14.0으로 나타나 상용 FCC(fluid cracking catalyst)에 비해 우수한 내마모도를 가지고 있다. 입자의 평균입경은 115 μm이며 벌크밀도는 1020 kg/m³이다.

연료변화에 따른 산소공여입자의 환원반응성은 TA instrument사의 TGA 2950 열중량분석기를 이용하여 측정하였다. TGA 2950은 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도범위는 25~1000°C, 승온속도(heating rate) 변화범위는 0.1~100°C/min이며 반응기체는 최대 100 ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게측정범위는 시료와 시료접시를 합한 무게 0.1 μg~100 mg 또는 1 μg~1000 mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1 μg까지이다. 주입되는

기체는 가스미터로 보정된 유량계로 조절되며 온도(시간) 변화에 따른 무게변화는 TGA-2950 module interface를 거쳐 PC에 저장된다. TGA-2950의 자세한 사양 및 형태는 기존 보고¹¹⁾에 자세히 나타나 있다.

환원반응기체로는 1) 수소(H₂ 5%, N₂ balance), 2) 메탄(CH₄ 5%, N₂ balance), 3) 모사합성가스(H₂:CO₂:CO = 30:10:60%), 천연가스(5%, N₂ balance)를 사용하였다. 환원반응성 실험은 600, 650, 700, 800, 900, 950°C에서 등온실험으로 수행하였다. 먼저 약 10 mg의 산소공여입자를 TGA sample platform에 올려놓은 후 30분 동안 질소를 흘려주면서 장치 내에 있는 공기 또는 기타 반응성 기체를 질소로 교환한다. TGA의 가열을 시작하여 50°C까지 온도를 올려준다. TGA 내부온도가 50°C가 되면 원하는 온도까지 20°C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰으며 원하는 온도에 도달한 후 무게가 안정화 되면 환원반응을 수행하기 위해 질소를 연료기체로 교환하였으며 시간 변화에 따른 산소공여입자의 무게변화를 측정하였다. Table 1에는 본 연구의 실험조건 및 변수를 요약하여 나타내었으며, Table 2에는 천연가스의 조성을 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 대표적으로 환원반응기체로 천연가

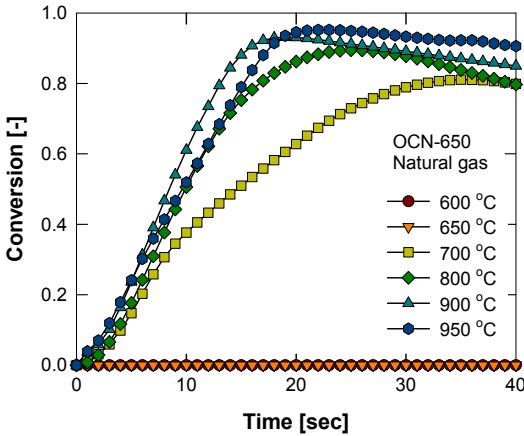


Fig. 2 Effect of temperature on reduction conversion

스를 사용하였을 때 OCN-650 입자에 대해 주어진 환원반응온도에서 시간에 따른 전환율 (conversion, X)의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 600, 650°C에서는 환원반응이 일어나지 않았으며 그 외의 온도에서는 반응온도가 증가함에 따라 최종전환율(최대전환율)이 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, 700~950°C의 반응온도에서 시간이 증가함에 따라 전환율이 증가한 후 다시 감소하는 경향을 나타내는데 이는 주어진 반응온도에서 초기에는 산소공여입자의 환원에 의해 무게가 감소하여 전환율이 증가하다가 산소공여입자에 탄소가 침적하기 시작하면 산소공여입자의 무게가 증가함에 따라 식(3)에서 전환율이 감소하는 것처럼 계산되기 때문이다.

Fig. 3에는 대표적으로 환원반응기체로 천연가스를 사용하였을 때 OCN-650 입자에 대해 환원반응온도 변화에 따른 최대전환율의 변화를 나타내었다. 본 연구에서 탄소침적이 나타나는 경우에는 전환율의 최대값(탄소침적에 의해 산소공여입자의 무게가 증가하기 시작하는 점)을 최대전환율로 고려하였다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 최대전환율이 증가하는 경향을 나타내었으며 각 온도에서 최대전환율의 연결선을 기준으로 최대전환율 이상의 조건에서는 탄소침적

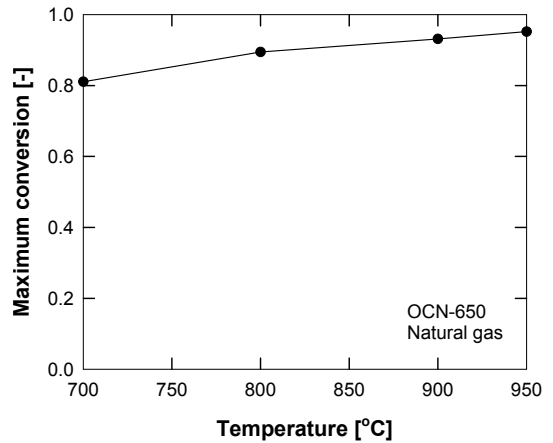


Fig. 3 Effect of temperature on maximum conversion

이 발생하고, 이하에서는 탄소침적을 피할 수 있다는 것을 대략적으로 결정할 수 있었다. 실제로로는 최대전환을 이전에 탄소침적이 시작되며 환원에 의한 무게감소와 탄소침적에 의한 무게증가의 영향이 복합적으로 작용하여 최대전환을 이전에는 환원에 의한 무게감소가, 최대전환을 이후에는 탄소침적에 의한 무게증가가 우세하게 나타나는 것을 예상할 수 있다. 결과적으로 환원반응조건에서 탄소침적을 최소화하기 위해서는 높은 환원반응온도와 낮은 전환율 범위에서 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다. 본 연구의 실험조건은 산소공여입자가 계속적으로 환원되는 조건이지만 실제 공정에서는 산화반응기와 환원반응기 사이를 산소공여입자가 순환하면서 산화-환원이 반복적으로 일어난다. 이와 같은 연속반응의 경우에는 두 반응기 사이의 전환율 차이 및 각 반응기에서 산소공여입자의 전환율 범위를 제어할 수 있으므로 탄소침적을 최소화 할 수 있는 전환율 범위에서 조업할 수 있다. 즉 Fig. 3은 각 온도조건에서 두 반응기 사이의 전환율 차이 범위와 각 반응기에서 전환율 범위를 결정하는데 유용하게 이용할 수 있다.

Fig. 4(a)에는 환원반응기체로 수소, 메탄, 천연가스, 합성가스를 사용하였을 때 OCN-650 입자에

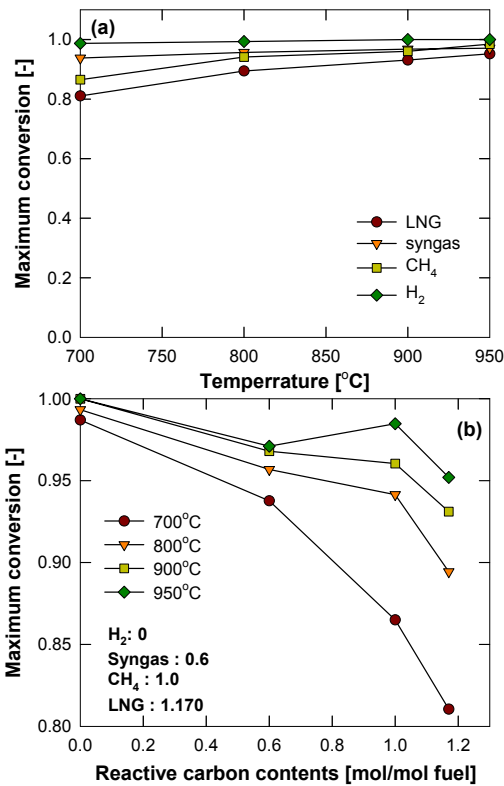


Fig. 4 Effects of (a) reduction temperature and (b) reactive carbon contents on maximum conversion of OCN-650 particle for four kinds of fuels

대해 환원반응온도 변화에 따른 최대전환율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 환원반응기체에 대해 온도가 증가함에 따라 최대 전환율이 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 측정된 최대전환율은 천연가스 < 메탄 < 합성가스 < 수소의 순으로 증가하였는데 이는 Fig. 4(b)와 같이 설명할 수 있다. Fig. 4(b)의 x축은 단위 몰의 연료에 포함된 환원반응성 기체 중 탄소의 몰수를 의미하며 수소, 합성가스, 메탄, 천연가스의 순으로 0, 0.6, 1.0, 1.17의 값을 갖게 된다. 그림에 나타난 바와 같이 연료에 포함된 탄소가 증가할수록 최대전환율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 이와 같은 경향은 연료에 포함된 탄소가 증가할수록 탄소침적이 쉽게 발생되므로 더 낮은 전환율에서

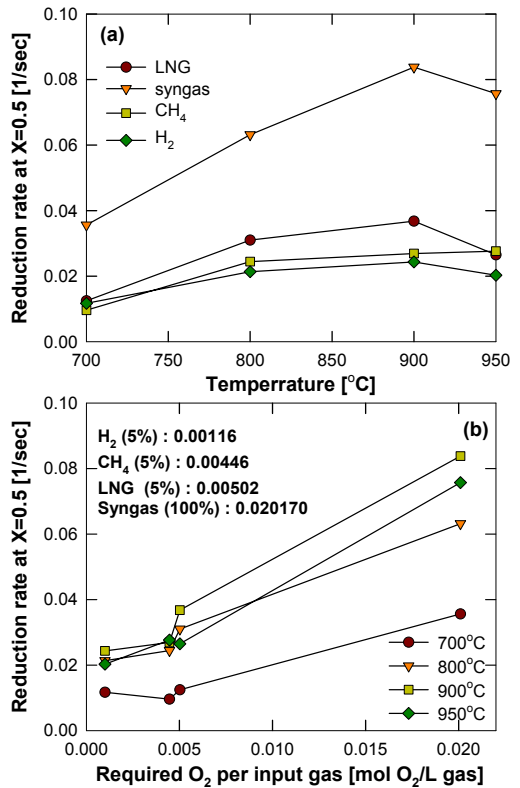


Fig. 5 Effects of (a) reduction temperature and (b) required O₂ per input gas on reduction rate of OCN-650 particle for four kinds of fuels

탄소침적이 시작(최대전환율이 감소)되는 것을 의미한다.

Fig. 5(a)에는 환원반응기체로 수소, 메탄, 천연가스, 합성가스를 사용하였을 때 OCN-650 입자에 대해 환원반응온도 변화에 따른 환원반응속도의 변화를 나타내었다. 그림에서 환원반응속도는 X=0.5일 때의 값을 표시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 환원반응기체가 수소, 합성가스, 천연가스인 경우에는 온도가 증가함에 따라 환원반응속도가 증가하여 900°C에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 나타내었으나, 환원반응기체가 메탄인 경우에는 환원반응온도가 증가함에 따라 환원반응속도가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 측정된 환원반응속도는 수소 < 메탄 < 천연

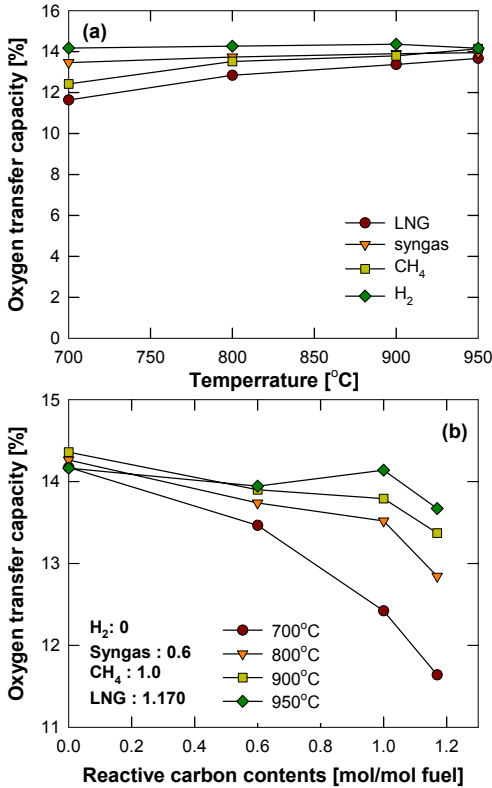


Fig. 6 Effects of (a) reduction temperature and (b) reactive carbon contents on oxygen transfer capacity of OCN-650 particle for four kinds of fuels

가스 < 합성가스의 순으로 증가하였는데 이는 단위부피의 연료가 산화되기 위해 필요한 산소의 양으로 설명할 수 있다. 본 연구에서 수소, 메탄, 천연가스의 경우에는 5%(N₂ balance)의 기체를 사용하였으나 합성가스의 경우 질소로 희석되지 않은 모사 합성가스(H₂:CO₂:CO=30:10:60)를 사용하였으므로 연료기체 농도의 영향이 포함될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 연료기체의 농도영향을 나타낼 수 있는 새로운 항목인 “단위부피의 연료가 산화되기 위해 필요한 산소의 양”에 대해 환원반응속도를 도시하여 Fig. 5(b)에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 대부분의 온도범위에서 필요 산소몰수가 증가함에 따라 환원반응속도가 증가하

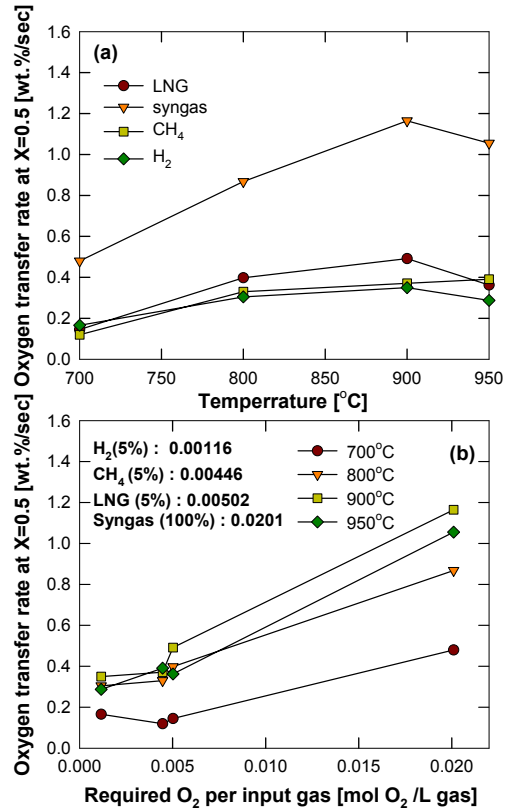


Fig. 7 Effects of (a) reduction temperature and (b) required O₂ per input gas on oxygen transfer rate of OCN-650 particle for four kinds of fuels

는 경향을 나타내었다.

Fig. 6(a)에는 환원반응온도 변화에 따른 산소전달능력의 변화를 나타내었다. 대부분의 환원반응기체에 대해 온도가 증가함에 따라 산소전달능력이 증가하는 경향을 나타내었으며 Fig. 4(a)에 나타난 최대전환율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 한편 측정된 산소전달능력은 천연가스 < 메탄 < 합성가스 < 수소의 순으로 증가하였는데 이는 최대전환율의 경우와 마찬가지로 Fig. 6(b)에 나타난 연료에 포함된 탄소의 양으로 설명할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 연료에 포함된 탄소량이 증가할수록 탄소침적이 쉽게 발생되므로 더 낮은 전환율에서 탄소침적이 시작(최대전환율

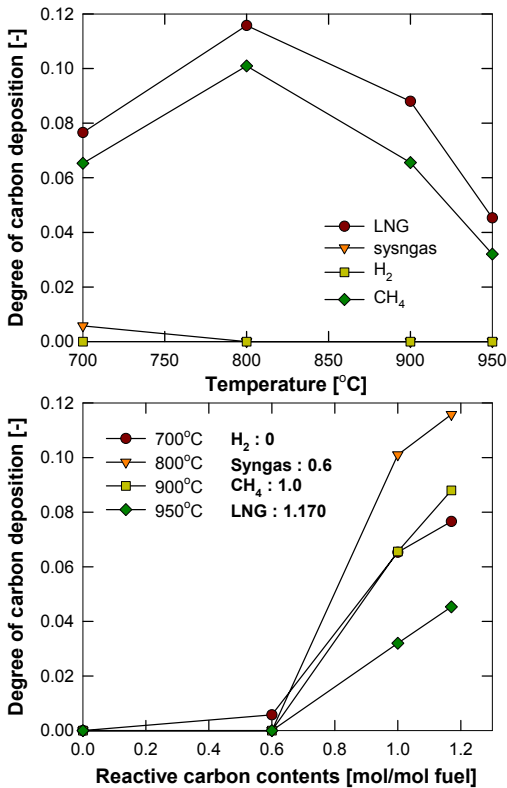


Fig. 8 Effect of (a) reduction temperature and (b) reactive carbon contents on degree of carbon deposition of OCN-650 particle for four kinds of fuels

이 감소)되며 이로 인해 산소전달능력이 감소하는 것을 의미한다.

Fig. 7(a)에는 환원반응온도 변화에 따른 산소전달속도의 변화를 나타내었다. 그림에서 산소전달속도는 X=0.5일 때의 값을 표시하였다. Fig. 5(a)에 나타난 환원반응속도의 변화경향과 마찬가지로 수소, 합성가스, 천연가스인 경우에는 900°C에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 나타내었으나, 메탄의 경우에는 환원반응온도가 증가함에 따라 산소전달속도가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 온도변화에 따른 산소전달능력의 변화 보다는 환원반응속도의 변화폭이 더 크기 때문에 산소전달속도의 변화경향이 환원반응속도의 변화경향과 유사하게 나타나는 것으로

사료되었다. 한편 연료변화에 따른 산소전달속도의 변화경향은 Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 대부분의 온도범위에서 필요 산소몰수가 증가함에 따라 산소전달속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8(a)에는 환원반응기체로 수소, 메탄, 천연가스, 합성가스를 사용하였을 때 OCN-650 입자에 대해 환원반응온도 변화에 따른 탄소침적도의 변화를 나타내었다. 그림에서 탄소침적도는 탄소침적 시작 후 5분 동안에 침적된 탄소를 비교하였다. 그림에 나타난 바와 같이 환원반응기체로 수소를 사용한 경우에는 연료기체 중에 포함된 탄소성분이 없으므로 탄소침적이 일어나지 않았으며 합성가스의 경우에도 낮은 온도인 700°C에서 소량의 탄소가 침적되었을 뿐 높은 온도에서는 탄소침적이 발생하지 않았다. 한편 연료기체로 메탄과 천연가스를 사용한 경우에는 온도가 증가함에 따라 탄소침적이 증가하여 800°C에서 최대값을 보인 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 8(b)에는 연료에 포함된 탄소성분의 변화에 따른 탄소침적도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 연료 중에 탄소성분이 증가할수록 탄소침적도가 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 8을 종합적으로 고려하면 수소, 합성가스, 천연가스를 연료로 이용할 경우에 최적 환원반응성을 얻기 위해서는 산소전달속도가 최대값을 나타내는 900°C에서 환원반응을 수행하는 것이 유리하며, 탄소침적을 최소화하기 위해서는 Fig. 4에 나타난 최대전환율 이하에서 조업하는 것이 적합하다. 한편 연료로 메탄을 사용하는 경우에는 산소전달속도와 탄소침적도 면에서 모두 고온에서 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

5. 결 론

매체순환식 가스연소 시스템에 적용하기 위해 대량생산된 산소공여입자에 대해 수소, 메탄, 합성가스, 천연가스를 연료로 이용하여 환원반응성 및 탄소침적특성을 측정 및 해석하였다. 본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 모든 연료에 대해 온도가 증가함에 따라 최대 전환율과 산소전달능력이 증가하는 경향을 나타내었으며 최대전환율 이하의 범위에서 고체 전환율 제어를 통해 탄소침적 없이 환원반응이 일어날 수 있는 가능성을 확인하였다.
- 2) 최대전환율과 산소전달능력은 천연가스<메탄<합성가스<수소의 순으로 증가하였으며 환원 반응속도와 산소전달속도는 수소<메탄<천연 가스<합성가스의 순으로 증가하였다.
- 3) 연료변화에 따른 최대전환율, 산소전달능력의 변화를 일관성 있게 해석할 수 있는 새로운 변수로 단위 몰의 연료에 포함된 탄소의 몰수를 제시하였으며 이 값이 증가함에 따라 최대전환율과 산소전달능력이 감소하는 경향을 나타내었다.
- 4) 온도변화에 따른 환원반응속도의 변화는 연료에 따라 다르게 나타났으며 수소, 합성가스, 천연가스의 경우 900℃에서 최대 환원반응속도를 나타낸 반면 메탄의 경우 온도가 증가함에 따라 환원반응속도가 지속적으로 증가하였다.
- 5) 산소전달능력과 환원반응속도를 함께 고려한 산소전달속도는 환원반응속도와 유사한 경향을 나타내었으며 연료변화에 따른 환원반응속도, 산소전달속도의 변화를 일관성 있게 해석할 수 있는 새로운 변수로 단위 부피의 연료와 반응하기 위해 필요한 산소몰수를 제시하였으며 이 값이 증가함에 따라 환원반응속도와 산소전달속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다. 또한, 산소공여입자를 제조해 주신 전력연구원 환경구조연구소 지구환경그룹 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) H. J. Ryu : "CO₂-NO_x free chemical- looping combustion technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
- 2) 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.
- 3) M. Akai, T. Kagajo and M. Inoue : "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO₂ 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 O₂/CO₂ Mixture for CO₂ Recovery", Energy Convers. Mgmt., Vol. 36, 1995, pp. 805-808.
- 5) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Greenhouse Gas Emissions from Power Stations", (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr1p.htm>.
- 6) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Carbon Dioxide Capture from the Power Stations", (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm>.
- 7) J. Wolf, M. Anheden and J. Yan : "Comparison of Nickel- and Iron-based Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion for CO₂ Capture in Power Generation", Fuel, Vol. 84, 2005, pp. 993-1006.
- 8) M. Ishida and H. Jin : "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", Energy, Vol. 19, No. 4, 1994, pp. 415-422.
- 9) 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.
- 10) J. I. Baek, J. H. Lee, J. B. Lee, T. H. Eom, W. S. Jeon and C. K. Ryu : "Physical Properties of Spray-dried NiO-based Oxygen Carrier for Chemical-looping Combustion", The 7th China-Korea Workshop on Clean Energy Technology, June 25-28, Taiyuan, China, 2008, pp. 49-50.
- 11) H. J. Ryu, J. W. Kim, W. K. Jo and M. H. Park : "Selection of the Best Oxygen Carrier Particle for Syngas Fueled Chemical-looping Combustor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 45, No. 5, 2007, pp. 506-514.
- 12) M. Ishida, H. Jin and T. Okamoto : "Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-Looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in reduction", Energy & Fuels, Vol. 12, 1998, pp. 223-229.