

## 매체순환식 가스연소기용 산소공여입자들의 연료별 연소특성

류호정<sup>†</sup>, 김경수<sup>\*,\*\*</sup>, 박영성<sup>\*,\*\*</sup>, 박문희<sup>\*\*\*</sup>

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

## Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor with Different Fuels

HOJUNG RYU<sup>†</sup>, KYUNGSU KIM<sup>\*,\*\*</sup>, YEONGSEONG PARK<sup>\*,\*\*</sup>, MOONHEE PARK<sup>\*\*\*</sup>

*\*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 three oxygen carrier particles(OCN01, OCN02, OCN03) have been investigated by using hydrogen, methane, syngas, and natural gas as fuels. For all particles, the maximum conversion, the oxygen transfer capacity, and the degree of carbon deposition increased as the reactive carbon contents increased. The reduction rate and the oxygen transfer rate increased as the moles of required oxygen per input gas increased. The change of maximum conversion, reduction rate, oxygen transfer capacity, oxygen transfer rate and degree of carbon deposition for different fuels can be explained consistently by using parameters such as the reactive carbon contents and the moles of require oxygen per input gas.

**KEY WORDS** : Chemical-looping combustion(매체순환연소), Oxygen carrier(산소공여입자), Reduction reactivity(환원반응성), Carbon deposition(탄소침적)

### Nomenclature

$W_{\text{oxi}}$  : weight of oxygen carrier at fully oxidized state, mg

$W_{\text{red}}$  : weight of oxygen carrier at fully reduced state, mg

$W$  : weight of oxygen carrier measured at instantaneous time, mg

$X$  : conversion of oxygen carrier, -

$C$  : oxygen transfer capacity, -

$W_{\text{min}}$  : minimum weight of oxygen carrier at maximum conversion, mg

$t$  : time, sec

$R$  : oxygen transfer rate, 1/sec

$D_c$  : degree of carbon deposition, -

$W_0$  : initial weight of oxygen carrier, mg

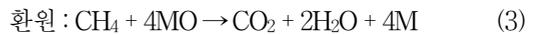
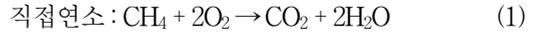
<sup>†</sup>Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

# 1. 서 론

기후변화협약과 관련하여, 기존 연소/발전기술에 이산화탄소 회수기술을 적용하는 방법과 함께 공정 내에서 이산화탄소를 원천적으로 분리할 수 있는 새로운 개념의 연소/발전 시스템에 대한 연구가 전세계적으로 진행되고 있다. 이산화탄소 회수기술은 크게 연소전, 연소중, 연소후 회수기술로 분류할 수 있으며, 이산화탄소의 원천분리 기술로는 연소전 CO<sub>2</sub> 회수기술, 순산소연소 기술, 매체순환연소 기술 등이 있다<sup>1)</sup>. 이 기술들 중에서 새로운 천연가스, 합성가스 및 탄화수소계 기체연료의 연소 기술인 매체순환식 가스연소(CLC, chemical-looping combustion)기술은 공정 내에서 별도의 분리설비 없이 CO<sub>2</sub>를 원천적으로 분리할 수 있고 thermal NO<sub>x</sub>의 발생이 없으며 발전효율이 높아 차세대 저공해-고효율 가스 발전기술로 관심을 얻고 있다<sup>2)</sup>.

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 금속 매체입자(산소공여입자)가 순환하면서 산화반응기에서 얻은 산소를 환원반응기로 전달하게 된다. 매체순환식 가스연소기기술은 식 (1)에 표시된 기체연

료(메탄)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<sup>3)</sup>.



매체순환식 가스연소기는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서 CO<sub>2</sub>를 분리, 회수하여 공업적으로 이용할 수 있을 정도의 고농도로 농축할 경우 발전효율이 9-27 % 정도 감소하고 발전단가가 1.3-2.3 배 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>4,5)</sup>. 그러나 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고<sup>6-8)</sup>, CO<sub>2</sub> 발생량이 적으며, 매체순환식 가스연소기의 환원반응기에서는 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>8)</sup>. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO<sub>x</sub>의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다<sup>9)</sup>.

현재 매체순환식 가스연소기기술에 대한 연구는 일본, 스웨덴, 미국, 노르웨이, 오스트리아 및 우리나라에서 활발하게 이루어지고 있으며 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 산소공여입자 개발, 공정개발 및 경제성평가 및 공정설계 등의 분야에서 중점적인 연구가 이루어지고 있다<sup>2)</sup>.

매체순환식 가스연소기에서 산소공여입자(금속 또는 금속산화물)는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소전달매체 역할과 함께 산화반응기에서 얻은 열을 환원반응기로 전달하는 열전달

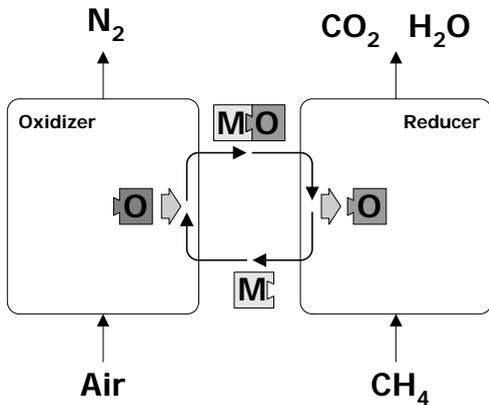


Fig. 1 Conceptual diagram of chemical-looping combustion

매체의 역할도 함께 하고 있어 전체 시스템을 제어하는데 가장 중요한 인자라고 할 수 있다. 하지만 지금까지 산소공여입자 제조기술개발은 주로 소형 반응실험장치(TGA, 고정층)에 적용하기 위한 입자제조에 주력하였으므로 산소공여입자의 대량생산이 불가능하였다<sup>2)</sup>. 한편 Ryu 등<sup>10)</sup>은 50kW 규모의 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위해 100 kg의 산소공여입자를 대량으로 제조하여 반응 실험을 수행한 바 있다. 그들이 제조한 NiO/bentonite 입자의 경우 기존 연구들과는 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 Baek 등<sup>11)</sup>은 분무건조법(spray drying method)을 이용하여 구형 산소공여입자(OCN01)를 대량생산한 바 있다.

한편 산소공여입자의 반응성에 대한 기존 연구들을 살펴보면 대부분의 연구가 수소 또는 메탄을 환원반응기체로 이용하였으며 합성가스 또는 천연가스를 이용한 연구결과는 제한적이다<sup>12)</sup>. 또한 대부분의 연구들이 하나의 연료에 대해 반응성을 측정하였으며 다양한 연료에 대한 반응성 변화를 일관성 있게 해석할 수 있는 해석방법이 미흡하였다. 최근에 Ryu 등<sup>13)</sup>은 OCN01 입자(금속산화물 함량 60%, 소성온도 650°C)에 대해 수소, 메탄, 합성가스 및 천연가스를 이용하여 온도별 환원실험을 수행하였으며 최적반응온도로 900°C를 선정하였고 다양한 연료에 대한 환원반응성의 변화를 해석할 수 있는 새로운 변수로 1) 단위 몰의 연료에 포함된 탄소의 몰수, 2) 단위부피의 연료와 반응하기 위해 필요한 산소몰수를 제시하였다.

본 연구에서는 전력연구원에서 분무건조법에 의해 대량생산된 새로운 산소공여입자들(OCN02, OCN03)에 대해 환원반응기체로 수소, 메탄, 모사 합성가스, 천연가스를 이용하여 환원반응성 및 탄소침적특성을 측정 및 해석하였으며 기존 OCN01 입자와 비교하여 우수한 산소공여입자를 선정하였

고 Ryu 등<sup>13)</sup>이 사용했던 변수를 사용하여 연료 변화에 따른 반응성 변화경향의 해석 가능성을 재확인 하였다.

## 2. 이론적 배경

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

공여입자가 완전히 환원되었을 때의 입자의 무게 및 열중량분석기에서 최대전환율에 도달하였을 때 측정된 산소공여입자의 무게를 의미한다.

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

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-산화반응 사이의 고체순환속도가 높아야 하기 때문에 공정유지가 어렵고 마모에 의한 손실도 커지게 된다.

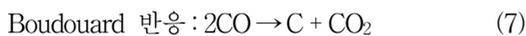
### 2.3 산소전달속도

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

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

### 2.4 탄소침적특성

기체연료에 탄소가 포함된 경우(CO, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, 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 CH<sub>4</sub>의 분해 반응에 의해 일어나는 것으로 파악되고 있다<sup>14)</sup>.



이러한 탄소침적 현상을 저감하기 위해 기존 연

구자들은 다음의 식 (9)와 같은 수성가스화반응(water gas shift reaction)을 적용하는 방법을 제안하였으며 탄소침적을 최소화하기 위한 H<sub>2</sub>O/CO 또는 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>의 최적 몰비에 대한 실험을 수행한 바 있다<sup>14)</sup>.

Water gas shift reaction



하지만 환원반응기에 H<sub>2</sub>O를 주입하면 반응기의 열효율이 저하되고 전체 공정을 복잡하게 만드는 원인이 되며 공정의 유지, 운전이 어렵게 된다. 따라서 탄소저감을 위해 H<sub>2</sub>O를 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 조업조건을 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<sub>c</sub>는 탄소침적이 발생한 이후 시간에 따라 측정된 무게, W<sub>min</sub>은 입자의 최소무게(전환율이 최대일 때의 입자무게)를 의미하며 W<sub>0</sub>은 산소공여입자의 초기무게를 의미한다. 결과적으로 탄소침적속도가 높으면 환원반응에서 산소공여입자에 다량의 탄소가 침적되기 때문에 공정유지가 어렵다.

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

일반적으로 산소공여입자에 탄소가 침적되는 현상은 산소공여입자에 포함된 산소가 대부분 소모된 경우, 즉 산소공여입자의 전환율이 높은 경우

에 일어나는 것으로 보고되고 있다. 따라서 두 반응기 사이를 산소공여입자가 연속적으로 순환하면서 환원-산화가 반복되는 시스템의 경우에는 탄소침적이 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 산소공여입자들은 전력연구원에서 분무건조법에 의해 대량으로 생산되었다. 산소공여입자 OCN01, OCN20, OCN03 입자는 각각 금속산화물로 60, 70, 70%의 NiO를 포함하고 있으며 소성온도를 650, 1100, 1250°C로 다르게 제조되었다. 각 산소공여입자의 물성을 요약하여 Table 1에 나타내었다. 세 가지 산소공여입자에 대해 내마모도 표준시험법인 ASTM D5757-95에 의해 측정된 내마모도(attrition resistance)의 경우 AI(attrition index)는 각각 17.0, 28.9, 12.0으로 나타나 우수한 내마모도를 가지고 있는 것으로 평가되었다.

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 100ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게측정범위는 시료와 시료접시를 합한 무게 0.1µg~100mg 또는 1µg~1000mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1µg까지이다. 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 보고<sup>12,13)</sup>에 자세히 나타나 있다.

환원반응기체로는 1) 수소(H<sub>2</sub> 13%, N<sub>2</sub> balance), 2) 메탄(CH<sub>4</sub> 5%, N<sub>2</sub> balance), 3) 모사합성가스(H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:CO = 30:10:60%), 4) 천연가스(5%, N<sub>2</sub> balance)를 사용하였다. 환원반응성 실험은 900°C

Table 1 Summary of oxygen carrier properties

Particles	Metal oxide content [%]	Calcination temperature [°C]	Average diameter [µm]	Attrition index, AI [%]
OCN01	60	650	159.0	17.0
OCN02	70	1100	84.8	28.9
OCN03	70	1250	82.3	12.0

Table 2 Summary of operating conditions and variables

Heating /Purge	Gases		Total flow rate [ml/min]	Reaction temp. [°C]
	Reduction	Oxidation		
N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (13%) CH <sub>4</sub> (5%) Syngas(100%) (H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :CO=30:10:60%) LNG(5%)	Air	100	900

Table 3 Composition of natural gas

Components	Content [vol. %]
CH <sub>4</sub>	88.4857
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.8617
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.9631
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.6991
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.7222
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0337
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0089
N <sub>2</sub>	0.2256

에서 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 2에는 본 연구의

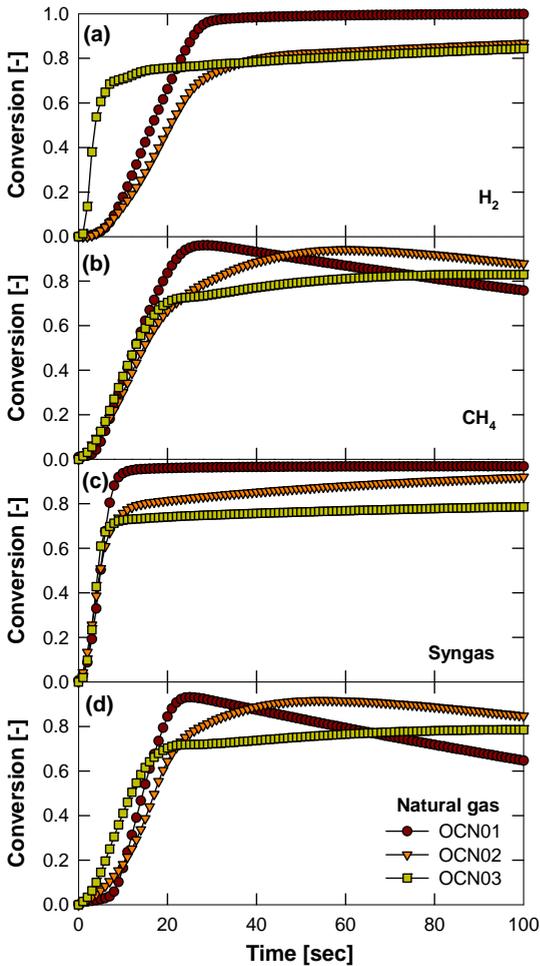


Fig. 2 Conversion versus time for three different oxygen carrier particles and four different fuels

실험조건 및 변수를 요약하여 나타내었으며, Table 3에는 천연가스의 조성을 나타내었다.

#### 4. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)부터 (d)까지는 OCN01, OCN02, OCN03 입자 각각에 대해 환원반응기체로 수소, 메탄, 모사합성가스, 천연가스를 사용하였을 때, 900°C에서 시간에 따른 전환율(conversion, X)의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 산소공여입자와 환원반응 기체에 따라 시간변화에 따른 전환율의 변화가 다르게 나타났다. 한편, 세 가지 입자 모두 환원반응기체가 메탄, 천연가스인 경우 시간이 증

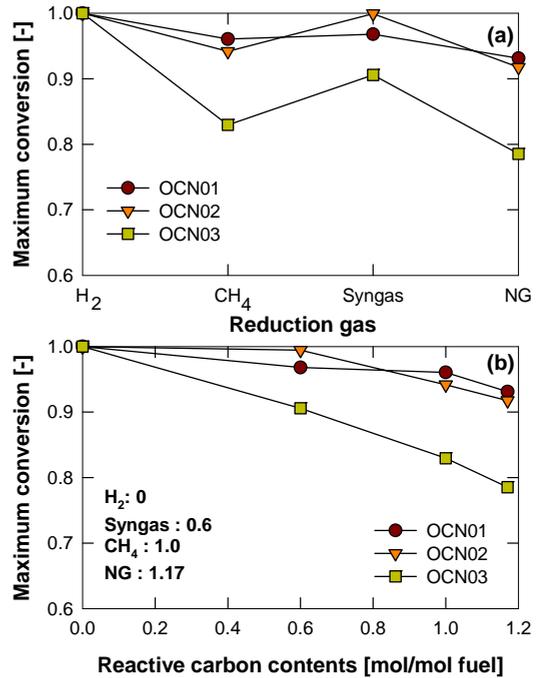


Fig. 3 Effects of (a) reduction gases and (b) reactive carbon contents on maximum conversion

가함에 따라 전환율이 증가한 후 다소 감소하는 경향을 나타내었는데(OCN03 입자의 경우 100초 이후에 이러한 현상이 나타나, Fig. 2에는 표시되지 않았음), 이는 주어진 조건에서 초기에는 산소공여입자의 환원에 의해 무게가 감소하여 전환율이 증가하다가 산소공여입자에 탄소가 침적하기 시작하면 산소공여입자의 무게가 증가하여 식 (4)에서 전환율이 감소하는 것처럼 계산되기 때문이다. Fig. 2(a)부터 (d)까지를 종합적으로 고려하면, 환원반응기체에 따라, 산소공여입자에 따라 서로 다른 반응성을 나타내므로 일관성 있는 해석이 어려운 상황이다. 본 연구에서는 이러한 실험결과를 Ryu 등<sup>13)</sup>이 사용한 변수를 적용하여 일관성 있게 해석하여 대량생산입자 중에서 적합한 후보군을 선정하고자 하였다.

Fig. 3(a)에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체(수소, 메탄, 합성가스, 천연가스) 변화에 따른 최대전환율의 변화를 나타내었다. 최대전환율은

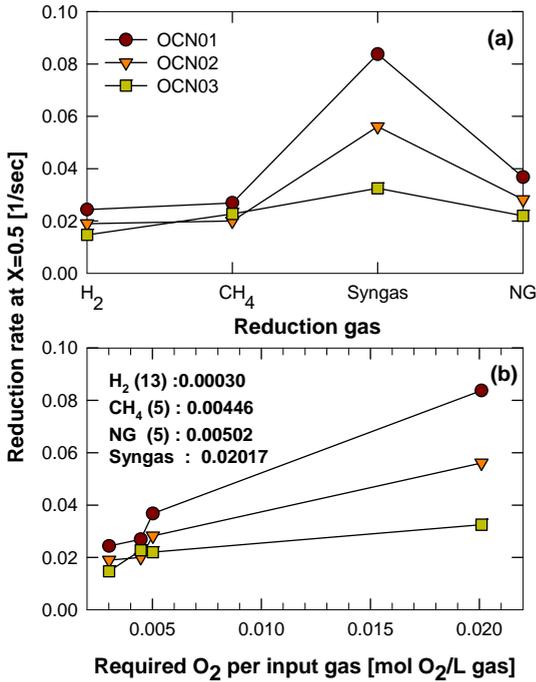


Fig. 4 Effects of (a) reduction gases and (b) required O<sub>2</sub> per input gas on reduction rate at X=0.5

각 조건에서 산소공여입자가 탄소침적 없이 반응할 수 있는 상한값을 의미한다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 각 산소공여입자의 최대전환율은 환원 반응기체가 달라지면 서로 다른 경향을 나타내었다. 한편 Fig. 3(b)에는 Fig. 3(a)의 x축을, Ryu 등<sup>13)</sup>의 보고에서 사용한 변수인 단위 몰의 연료에 포함된 환원반응성 기체 중 탄소의 몰수 순서대로 도시한 결과를 나타내었다. 이 값은 수소, 합성가스, 메탄, 천연가스 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(더 낮은 전환율에서) 발생되므로 최대전환율이 감소되는 것을 의미한다. 결과적으로 환원반응기체 변화에 따른 최대전환율의 변화는 단위 몰의 연료에 포함된 환원반응성 기체 중 탄소의 몰수로 해석할 수 있었으며 연료에 포함된 탄소가 증가할수록 탄소

침적을 피하기 위해서는 더 낮은 고체전환율 범위에서 조업해야 한다는 것을 의미한다. Fig. 3(b)에서 산소공여입자별 최대전환율을 비교하면, 환원반응기체가 수소인 경우 대부분의 산소공여입자가 높은 최대전환율을 나타내었으며, 합성가스, 메탄, 천연가스에 대해 OCN03 입자는 다른 입자에 비해 최대전환율이 낮게 나타났다.

Fig. 4(a)에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체(수소, 메탄, 합성가스, 천연가스) 변화에 따른 환원반응속도의 변화를 나타내었다. 그림에서 환원반응속도는 전환율이 0.5일 때의 값을 기준으로 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 각 산소공여입자의 환원반응속도는 환원반응기체가 달라지면 서로 다른 경향을 나타내었으며 세 가지 입자 모두에 대해 합성가스의 경우가 가장 높은 환원반응속도를 나타내었는데 이는 Ryu 등<sup>13)</sup>의 보고와 마찬가지로 단위부피의 연료가 산화되기 위해 필요한 산소의 양으로 설명할 수 있다. 본 연구에서 수소의 경우 13%(N<sub>2</sub> balance), 메탄, 천연가스의 경우에는 5%(N<sub>2</sub> balance)의 기체를 사용하였으나 합성가스의 경우 질소로 희석되지 않은 모사 합성가스(H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : CO = 30 : 10 : 60)를 사용하였으므로 연료기체 농도의 영향이 포함될 수 있다. 따라서 Fig. 4(b)에는 단위부피의 연료가 환원되기 위해 필요한 산소의 양에 대해 환원반응속도를 도시하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 산소공여입자에 대해 필요 산소몰수가 증가함에 따라 환원반응속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, 산소공여입자별 환원반응속도를 살펴보면 OCN03 < OCN02 < OCN01 순으로 증가하였다.

Fig. 5(a)에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체(수소, 메탄, 합성가스, 천연가스) 변화에 따른 산소전달능력의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 각 산소공여입자의 산소전달능력은 환원반응기체가 달라지면 서로 다른 경향을 나타내었다. 한편 Fig. 5(b)에는 Fig. 5(a)의 x축을, Ryu 등<sup>13)</sup>의 보고에서 사용한 변수인 단위 몰의 연료에 포함된 환원반응성 기체 중 탄소의 몰수로 도시한 결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같

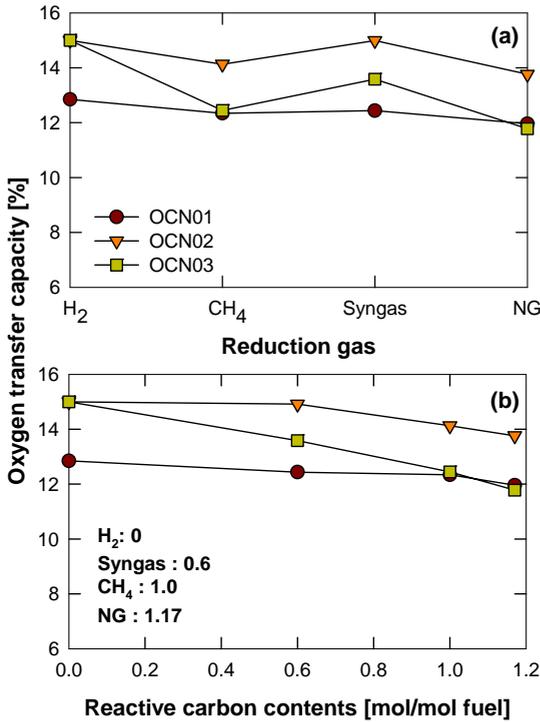


Fig. 5 Effects of (a) reduction gases and (b) reactive carbon contents on oxygen transfer capacity

이 연료에 포함된 탄소가 증가할수록 탄소침적이 쉽게 발생되므로 더 낮은 전환율에서 탄소침적이 시작(최대전환율이 감소)되며 이로 인해 산소전달 능력이 감소하는 경향을 나타내었다. 산소공여입자별 산소전달능력을 비교하면 산소공여입자에 포함된 금속산화물의 함량이 60%인 OCN01 입자가 70%인 OCN02, OCN03 입자에 비해 낮게 나타났으며 같은 금속함량을 갖는 OCN02, OCN03 입자를 비교하면, Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 최대전환율이 높은 OCN02 입자가 산소전달능력이 높게 나타났다. 결과적으로 산소전달능력은 산소공여입자에 포함된 금속산화물의 함량이 높고, 최대전환율이 높은 조건에서 높게 나타났다.

Fig. 6(a)에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체(수소, 메탄, 합성가스, 천연가스) 변화에 따른 산소전달속도의 변화를 나타내었다. 그림에서 산소전달속도는 전환율이 0.5일 때의 값을 표시하였

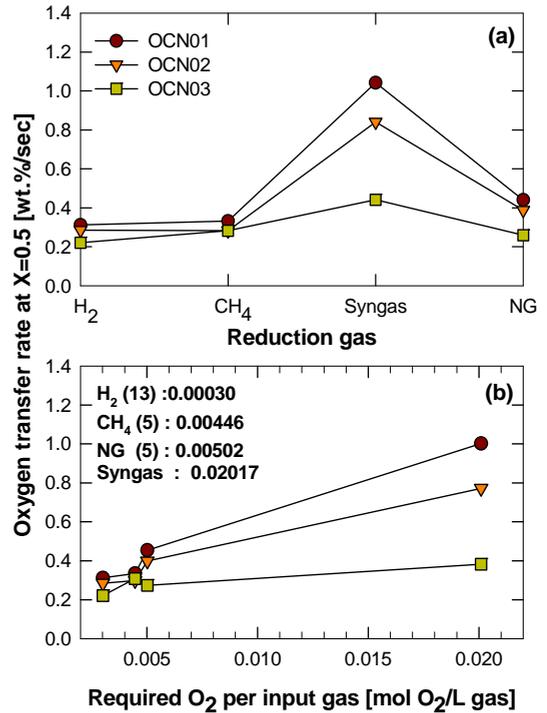


Fig. 6 Effects of (a) reduction gases and (b) required O<sub>2</sub> per input gas on oxygen transfer rate

다. Fig. 4(a)에 나타난 환원반응속도의 변화경향과 마찬가지로 세 가지 입자 모두에 대해 환원반응기체로 합성가스를 사용한 경우에 산소전달속도가 최대값을 나타내었다. 한편 연료변화에 따른 산소전달속도의 변화경향은 Fig. 4(b)와 마찬가지로 단위부피의 연료가 환원되기 위해 필요한 산소의 양으로 해석할 수 있으며, Fig. 6(b)와 같이 필요 산소몰수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 산소공여입자별 산소전달능력을 비교하면 모든 환원반응기체에 대해 OCN03 < OCN02 < OCN01 순으로 증가하였는데, 이는 산소전달능력의 변화 보다는 환원반응속도의 변화폭이 더 크기 때문에 환원반응속도가 높게 나타난 입자가 산소전달속도 또한 높게 나타나는 것으로 사료되었다.

Fig. 7(a)에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체변화에 따른 탄소침적도의 변화를 나타내었다. 그림에서 탄소침적도는 탄소침적 시작 후 5분 동안에 침적된 탄소를 비교하였다. 그림에 나타난

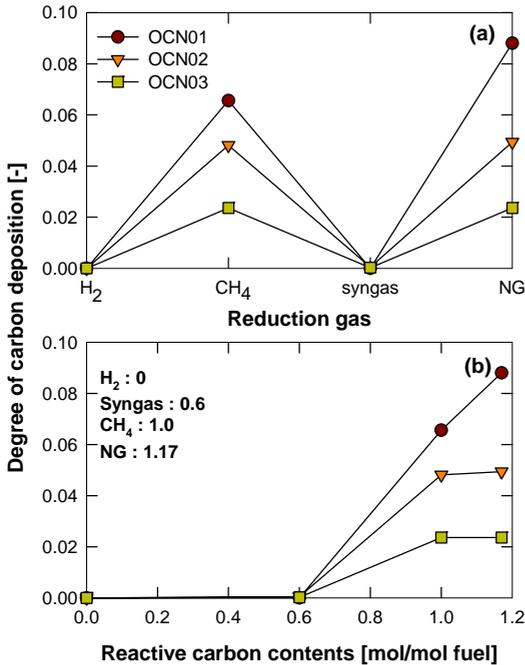


Fig. 7 Effect of (a) reduction gases and (b) reactive carbon contents on degree of carbon deposition

바와 같이 환원반응기체로 수소를 사용한 경우 탄소성분이 없으므로 탄소침적이 일어나지 않았으며 합성가스의 경우에도 탄소침적이 많지 않았다. 한편 메탄과 천연가스를 사용한 경우 세 가지 산소공여입자 모두에 대해 탄소침적이 발생하였다. Fig. 7(b)에는 연료에 포함된 탄소성분의 변화에 따른 탄소침적도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 탄소성분이 증가할수록 탄소침적도가 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다. 산소공여입자별 탄소침적도를 비교하면 OCN03 < OCN02 < OCN01 순으로 증가하였으며 결과적으로 탄소침적도가 높은 입자의 경우 환원반응기체로 메탄 또는 천연가스를 사용하는 경우에는 탄소침적이 발생하지 않도록 주의가 필요하다.

Fig. 3부터 Fig. 7까지를 종합적으로 고려하면 최대전환율, 환원반응속도, 산소전달속도 측면에서 OCN01 입자가 가장 우수한 성능을 나타내었으며, OCN02 입자의 경우 산소전달능력 측면에서 가장 우수하였고 최대전환율, 환원반응속도, 산소

전달속도 측면에서도 OCN03 입자에 비해 좋은 성능을 나타내었다. 결과적으로 OCN01 입자와 OCN02 입자가 대량생산을 위한 후보입자로 선정되었다. 한편 본 연구에서의 반응성은 고체전환율을 기준으로 평가한 결과이므로, 보다 정확한 입자선정기준 마련을 위해서는 배출기체 분석을 통해 기체전환율을 함께 고려할 수 있는 추가적인 실험이 필요하다.

## 5. 결 론

매체순환식 가스연소 시스템에 적용하기 위해 개발된 세 가지 산소공여입자에 대해 수소, 메탄, 합성가스, 천연가스를 연료로 이용하여 환원반응성 및 탄소침적특성을 측정 및 해석하였으며 우수한 산소공여입자를 선정하였다. 본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 최대전환율과 산소전달능력은 천연가스<메탄<합성가스<수소의 순으로 증가하였으며 환원반응속도와 산소전달속도는 수소<메탄<천연가스<합성가스의 순으로 증가하였다.
- 2) 연료변화에 따른 최대전환율, 산소전달능력의 변화는 단위 몰의 연료에 포함된 탄소 몰수의 변화경향으로, 환원반응속도 및 산소전달속도의 변화는 단위 부피의 연료와 반응하기 위해 필요한 산소몰수의 변화경향으로 일관성있는 해석이 가능하였다.
- 3) 새로 개발된 OCN02, OCN03 입자들 중에서 OCN02 입자가 우수하였으나, OCN01 입자에 비해서는 다소 낮은 성능을 나타내었다. 결과적으로 OCN01, OCN02 입자가 대량생산을 위한 후보입자로 선정되었다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivasrava: "Advanced in CO<sub>2</sub> Capture Technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", Int. J. of Greenhouse Gas Controls, Vol. 2, 2008, pp. 9-20.
- 2) H. J. Ryu : "CO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> free chemical- looping combustion technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Greenhouse Gas Emissions from Power Stations", (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr1p.htm>.
- 7) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Carbon Dioxide Capture from the Power Stations", (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm>.
- 8) J. Wolf, M. Anheden and J. Yan : "Comparison of Nickel- and Iron-based Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion for CO<sub>2</sub> Capture in Power Generation", Fuel, Vol. 84, 2005, pp. 993-1006.
- 9) M. Ishida and H. Jin : "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", Energy, Vol. 19, No. 4, 1994, pp. 415-422.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) H. J. Ryu, K. S. Kim, S. Y. Lee, Y. S. Park and M. H. Park: "Reduction Characteristics of Mass Produced Particle for Chemical-Looping Combustor with Different Fuels", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 19, No. 4, 2008, pp. 348-358.
- 14) 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.