

회분식 유동층 반응기에서 매체순환식 가스연소기용 대량생산 산소공여입자들의 천연가스 연소특성

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

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

Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor

HOJUNG RYU[†], KYUNGSU KIM^{*,**}, 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

Natural gas combustion characteristics of mass produced oxygen carrier particles were investigated in a batch type bubbling fluidized bed reactor. Five particles, NiO/bentonite, OCN601-650, OCN702-1100, OCN703-950, OCN703-1100 were used as oxygen carrier particles. Natural gas and air were used as reactants for reduction and oxidation, respectively. During reduction reaction, high fuel conversion and high CO₂ selectivity were achieved for most of oxygen carriers. During oxidation, NO emission was very low. These results indicate that inherent CO₂ separation and low NO_x combustion are feasible for the natural gas fueled chemical-looping combustion system. Among the five oxygen carriers, OCN703-1100 particle was selected as the best candidate for demonstration of long-term operation in large-scale chemical-looping combustor from the viewpoints of fuel conversion, CO₂ selectivity, CH₄ concentration, and CO concentration.

KEY WORDS : Chemical-looping combustion(매체순환연소), Oxygen carrier(산소공여입자), CO₂(이산화탄소), Natural gas(천연가스)

1. 서 론

이산화탄소는 전체 온실효과에 대한 기여도가 높으며 주로 화석연료에 의한 전력생산 과정에서 생성된다¹⁾. 국내의 산업구조는 에너지 집약적인

산업의 비중이 높은 에너지 다소비형의 구조로, 이산화탄소를 비롯한 온실기체 배출량이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 국내의 온실기체 배출현황을 살펴보면 CO₂ 배출량이 전체 온실기체의 80% 이상을 차지하며 대부분이 화력발전소에서 배출되는 것으로 알려져 있다²⁾. 지금까지 여러 연

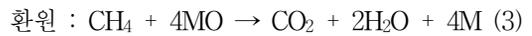
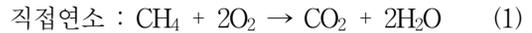
[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

구자들에 의해 화력발전소에서 배출되는 CO₂를 회수하기 위한 다양한 공정들이 제시되었으나 대부분의 공정들이 매우 고비용 공정이며 에너지 손실도 많은 실정이다^{3,4)}. 이러한 문제를 극복하기 위한 방법으로 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 CO₂ 회수기술, 순산소 연소 기술, 매체순환연소 기술 등이 있다⁵⁾. 이 기술들 중에서 새로운 천연가스, 합성가스 및 탄화수소계 기체연료의 연소 기술인 매체순환식 가스연소(CLC, chemical-looping combustion)기술은 공정 내에서 별도의 분리설비 없이 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있고 thermal NO_x의 발생이 없으며 발전효율이 높아 차세대 저공해-고효율 가스 발전 기술로 관심을 얻고 있다⁶⁾.

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 산화반응기에서 얻은 산소를 환원반응기로 전달하게 된다. 매체순환식 가스연소기술은 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 된다⁷⁾.



매체순환식 가스연소기는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서 CO₂를 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^{8,9)}. 그러나 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고¹⁰⁻¹²⁾, CO₂ 발생량이 적으며, 매체순환식 가스연소기의 환원반응기에서는 CO₂와 H₂O만이 배출되므로 H₂O를 응축하여 제거하면 CO₂를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인 CO₂의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다¹²⁾. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO_x의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다¹³⁾.

현재 매체순환식 가스연소기술에 대한 연구는 일본, 스웨덴, 미국, 노르웨이, 오스트리아 및 우리나라에서 활발하게 이루어지고 있으며 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 산소공여입자 개발, 공정개발 및 경제성평가와 공정설계 등의 분야에서 중점적인 연구가 이루어지고 있다⁶⁾.

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

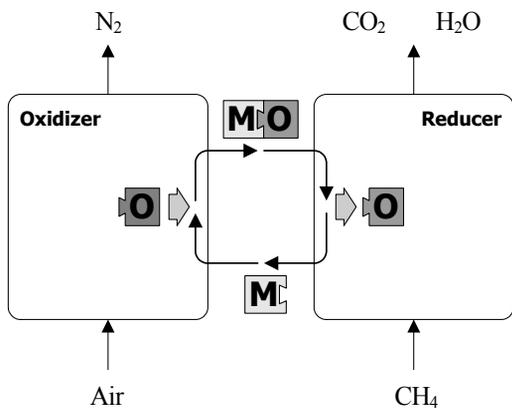


Fig. 1 Conceptual diagram of chemical-looping combustion

매체의 역할도 함께 하고 있어 전체 시스템을 제어하는 가장 중요한 인자라고 할 수 있다. 하지만 지금까지 산소공여입자 제조기술개발은 주로 소형 반응실험장치(TGA, 고정층)에 적용하기 위한 입자제조에 주력하였으므로 산소공여입자의 대량생산이 불가능하였다⁶⁾. 한편 Ryu 등¹⁴⁾은 50kW 규모의 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위해 100 kg의 산소공여입자를 대량으로 제조하여 반응실험을 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 등¹⁵⁾은 분무건조법(spray drying method)을 이용하여 구형 산소공여입자를 대량생산한 바 있다. 한편 최근에 Ryu 등¹⁶⁾은 Baek 등¹⁵⁾이 제조한 세 종류의 구형 산소공여입자들에 대해 열중량분석기를 이용하여 네 가지 연료기체(수소, 메탄, 천연가스, 합성가스)에 대한 환원반응특성을 측정 및 해석한 바 있다.

한편 산소공여입자의 반응성에 대한 기존 연구들을 살펴보면 대부분의 연구가 수소 또는 메탄을 환원반응기체로 이용하였으며 매체순환식 가스연소기의 주된 연료로 고려되고 있는 천연가스에 대한 반응성 연구는 제한적이다¹⁷⁾. 또한 대부분의 연구들이 열중량분석기에서 산소공여입자의 질량변화에 의해 반응성을 해석하였으며, 환원반응동안 기체전환율, CO₂ 선택도 및 CH₄와 CO 농도, 부반응에 의한 수소배출농도 등에 대한 연구와 산화반응동안 질소산화물 배출특성에 대한 연구는 매우 제한적이다¹⁷⁾.

본 연구에서는 Ryu 등¹⁴⁾과 Baek 등¹⁵⁾에 의해 대량으로 생산된 다섯 종류의 산소공여입자들(NiO/bentonite, OCN601-650, OCN702-1100, OCN703-950, OCN703-1100)에 대해 회분식 유동층 반응기에서, 환원반응기체로 천연가스, 산화반응기체로

공기를 사용하여 환원반응과 산화반응에서 배출되는 기체의 농도를 분석하였으며, 이를 통해 환원반응 동안의 연료전환율, CO₂ 선택도, CH₄, CO, H₂ 배출농도를, 산화반응 동안의 NO 배출농도를 측정 및 비교하였다. 이와 같은 과정을 통해 다섯 종류의 산소공여입자들 중 최적의 산소공여입자를 선정하였으며, 선정된 최적 입자를 사용하여 50kW급 매체순환식 가스연소기의 장기연속운전 실증실험에 사용하고자 하였다.

2. 이론적 배경

열중량분석기는 소량의 산소공여입자를 이용하여 산소전달능력, 산소전달속도, 탄소침적특성 및 재생성을 측정할 수 있으나 배출되는 기체의 농도를 알기 어려우므로 연료전환율, CO₂선택도 및 CH₄, CO, H₂, NO 배출특성에 대한 분석이 어렵다. 따라서, 회분식 유동층 반응기를 이용하여 배출되는 기체의 농도분석을 통해 연료전환율, CO₂ 선택도 및 CH₄, CO, H₂, NO 배출특성을 측정 및 고찰하였으며 10회까지의 산화-환원 반복실험을 통해 각 산소공여입자의 재생성을 확인하였다. 산소공여입자의 반응성 해석 과정에서 사용된 특성값들은 다음과 같다.

2.1 연료전환율

환원반응에서 연료전환율은 주입된 연료기체 중 반응한 연료의 몰수를 의미하며 식 (4)와 같이 계산하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도를 측정하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO₂와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전환율을 통해 반응기에 주입된 연료기체가 산소공여입자와 어느 정도 반응하였는지를 확인 할 수 있다.

$$\text{Fuel conversion} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (4)$$

2.2 CO₂ 선택도

매체순환식 가스연소기의 환원반응에서 배출될 수 있는 기체는 기체연료에 따라 달라질 수 있으며, 주로 연료기체 중 미반응 기체, 산소공여입자와 기체연료의 반응에 의해 생성되는 CO₂와 H₂O, 산소공여입자에 포함된 산소의 양이 부족하거나 환원반응이 충분하게 일어나지 않았을 때 발생하는 CO, CH₄의 분해반응에 의해 발생하는 H₂ 등을 들 수 있다. 별도의 분리설비 없이 매체순환식 가스연소기에서 배출되는 기체 중에서 수증기를 응축하여 CO₂를 고농도로 얻기 위해서는 전체 배출 기체 중에서 CO₂가 차지하는 비율(CO₂ 선택도)이 높아야 한다. CO₂ 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 CO₂의 형태로 배출되는 기체의 분율을 의미하며 식 (5)와 같이 계산하였다.

한다([CO₂]/[carbon in input fuel]). CO₂ 선택도는 공정의 조업조건(반응기체의 체류시간, 반응온도, 반응압력, 고체순환속도)에 의해서도 변하지만 산소공여입자의 반응성에 의해서도 변하기 때문에 CO₂ 선택도가 높은 산소공여입자의 개발이 매우 중요하다.

$$\text{CO}_2 \text{ selectivity} = \frac{\text{concentration of CO}_2 \text{ in output gas}}{\text{carbon in input fuel}} \times 100 \quad (5)$$

3. 실험

3.1 실험장치

Fig. 2에는 본 연구에서 사용된 회분식 유동층 반응기를 개략적으로 나타내었다. 유동층 반응기는 기포유동층 형태의 주 반응기, 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체주입장치, 반응기 온도제어를 위한 전기히터 및 온도조절기, 반응기 내부의 온도측정을 위한 열전대(thermocouple, K-type)와 온도표시기(temperature indicator), 유동층의 압력강하 측정을 위한 2개의 차압형 압력변환기와 압력표시기, 반응기로부터

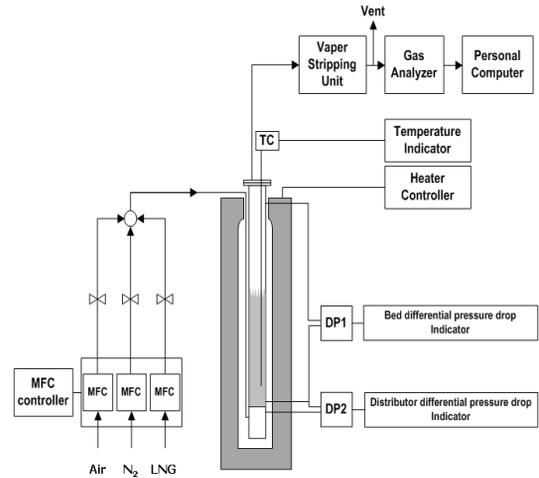


Fig. 2 Schematic diagram of a batch type fluidized bed

배출된 기체에 포함된 수분의 응축을 위한 냉각장치, 마모입자의 포집을 위한 필터(filter), 배출기체의 농도분석을 위한 기체분석기 등으로 구성되어 있다.

주 반응기인 기포유동층은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.7 m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였으며, 같은 재질로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.07 m이다. 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E & 5850i, brooks instrument)와 MFC controller (GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.03 m 아래에 위치한 수평관(0.004 m I.D.)으로 주입하였다. 기체분배기(gas distributor)는 0.5 mm의 구멍이 사각피치로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 설치하였으며 입자의 통과를 방지하기 위해 분산판 위에 400 mesh의 체를 용접하였다. 분산판을 통한 압력강하는 분산판 하부 0.01 m와 상부 0.01 m에 위치한 압력탭을 이용하여 측정하였으며 유동층의 압력강하는 분산판으로부터 높이 0.01 m와 0.58 m에 설치된 압력탭을 이용하여 측정하였다. 압력탭을 통한 고체입자의 유출을 막기 위해 압력탭의 끝부분에 400 mesh의 체를 설치하였다. 분산판과 유동층의 압력강하는 차압형 압력변환기(differential pressure

transducer, 600T series, ABB Co.)를 이용하여 측정하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 분산판으로부터 높이 0.03 m에서 측정하였다. 회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 유리제 냉각기를 응축기로 사용하였다. 회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 마모미분의 포집을 위해 필터가 설치되었으며, 필터케이스 내부에는 상업용 백필터(bag filter)를 장착하였다.

회분식 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 전용기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 사용하였으며 각 성분의 농도를 측정 및 기록하였다. 회분식 유동층 반응기의 온도, 압력강하 및 기체분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도 값은 실시간으로 PC에 저장되었다.

3.2 실험방법

회분식 유동층에서의 실험은 먼저 고체층 높이 0.4 m까지 산소공여입자를 장입한 후 공기를 주입하면서 반응기의 온도를 원하는 반응온도까지 상승시킨다. 온도가 상승하는 동안에 주입되는 공기는 유동화기체의 역할과 반응기내 산소공여입자를 완전히 산화시키는 역할을 함께 하게 된다. 반응기 내부의 온도가 반응온도에 도달하면 유동화기체인 공기를 N₂로 교체하여 반응기 내의 산소공여입자

를 안정화시키고 반응기 내부의 다른 기체를 제거한다. 반응기의 배출기체농도가 안정화되면 N₂를 환원기체(천연가스+N₂)로 교체하여 10분간 환원반응을 수행하였다. 환원반응 후 유동화기체를 N₂로 교체하여 10분간 반응기내 기체를 교환하고 N₂를 공기로 교체하여 30분간 산화반응을 수행하였다. 산화반응 후에도 유동화기체인 공기를 N₂로 교체하여 반응기내 기체를 교환하였다. 이와 같은 과정을 10회까지 반복하여 실험을 수행하였다. 환원-산화 반응온도는 기존 연구^{16,17)}에서 최적의 반응성을 나타내었던 900°C로 선정하였으며 반응기체로는 환원반응의 경우 천연가스(10%, N₂ balance)를, 산화반응의 경우 공기를 사용하였다. 회분식 유동층을 이용한 실험조건 및 변수는 Table 1에 나타내었으며, 천연가스의 조성은 Table 2에 나타내었다.

3.3 산소공여입자

Table 1 Summary of experimental conditions and methods

Particle	NiO/bentonite, OCN601-650, OCN702-1100, OCN703-950, OCN703-1100
Static bed height [m]	0.4
Temp. [°C]	900, Isothermal
Method	(Red./Pur./Oxi./Pur.=10/10/30/10min) × 10 cycle
Purge gas	N ₂ (2.0 ℓ /min)
Reactant gas (reduction)	Natural gas (0.2 ℓ /min) + N ₂ (1.8 ℓ /min)
Reactant gas (oxidation)	Air (2.0 ℓ /min)

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 ₅ H ₁₂	0.0337
n-C ₅ H ₁₂	0.0089
N ₂	0.2256

Table 3 Properties of five oxygen carrier particles

Particle	Average particle diameter [μm]	Nickel oxide wt. %	Bulk density [g/cm ³]
NiO/bentonite	159	60	1.2372
OCN601-650	115		0.9654
OCN702-1100	84	70	1.3054
OCN703-950	110		1.2773
OCN703-1100	159		1.3942

회분식 유동층 반응기에서 매체순환식 가스연소기용
대량생산 산소공여입자들의 천연가스 연소특성

산소공여입자의 환원-산화반응에서 배출되는 기체의 농도분석을 통한 반응성 비교와 산소공여입자의 연료전환율, CO₂ 선택도, CO, H₂, CH₄, NO 배출특성 및 산소공여입자의 재생성을 고찰하기 위해 다섯 종류의 산소공여입자(NiO/bentonite, OCN601-650, OCN702-1100, OCN703-950, OCN703-1100)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 다섯 종류 산소공여입자의 특성은 Table 3에 나타내었다.

본 연구에 사용된 산소공여입자들 중에서 NiO/bentonite 입자는 공업용 원료를 이용하여 혼합법에 의해 대량으로 제조하였으며 50kW급 매체순환식 가스연소기의 장기연속운전 실증실험¹⁸⁻²⁰⁾에 사용한 입자로서 새롭게 대량생산된 다른 입자들과의 비교를 위한 대조군으로 사용하였다. 한편 전력 연구원에서 분무건조법에 의해 제조된 네 종류의 산소공여입자(OCN601-650, OCN702-1100, OCN703-950, OCN703-1100)들은 각각 입자에 포함된 NiO의 무게분율, 결합제 또는 지지체의 조성, 소성온도가 다르며, 산소공여입자의 이름은 OCNXXY-TTT의 형태로 이름이 붙여졌으며, OCN은 니켈계통의 산소공여입자(Oxygen Carrier Nickel based)를 의미하고, XX는 NiO의 무게분율, Y는 지지체와 결합제를 달리하면서 제조된 순서, TTT는 소성온도를 의미한다. 즉 OCN703-1100 입자의 경우, NiO 무게분율이 70%인 니켈계 산소공여입자중 3번째로 제조되었으며, 소성온도가 1100°C임을 의미한다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 다섯 종류의 산소공여입자에 대해 환원반응 동안 반복횟수 변화에 따른 연료전환율의 변화를 나타내었으며 10회 반복실험 동안 각 입자에 대한 평균 연료전환율도 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 10회까지의 반복횟수 동안 대부분의 산소공여입자에 대해 높은 연료전환율을 나타내는 반면, OCN601-650 입자의 경우 초기 사이클에서 연료전환율이 낮게 나타난 후 다시

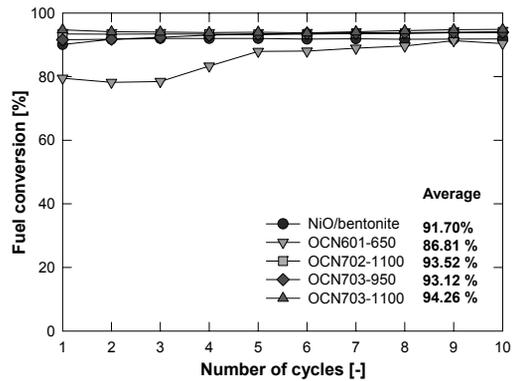


Fig. 3 Fuel conversion as a function of the number of cycles

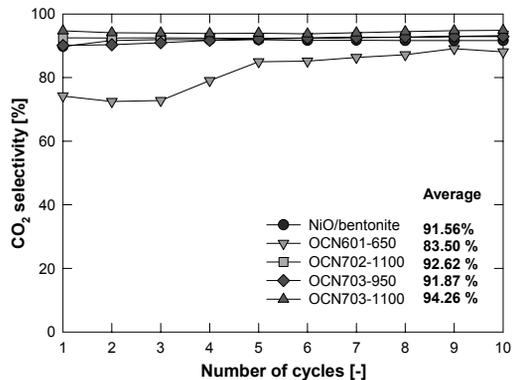


Fig. 4 CO₂ selectivity as a function of the number of cycles

증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 OCN601-650 입자의 경우 소성온도가 650°C이므로, 소성온도보다 높은 900°C에서 환원-산화 반응을 거치는 동안 입자 내부의 기공분포가 재배치되기 때문으로 사료되었으며 10회 반복실험 전·후 입자의 mercury porosimeter 측정결과에 의하면 실험 후 입자의 기공도(porosity)가 더 높게 측정되어(실험 전 68.6%, 실험 후 75.3%), 이와 같은 가정을 입증할 수 있었다. 한편 OCN601-650 입자 이외의 다른 네 종류의 산소공여입자들은 10회 반복실험동안 거의 일정한 연료전환율을 나타내었으며 환원-산화 반복실험에 의한 반응성 저하는 거의 없는 것으로 나타났다. 10회 반복실험 동안 각 산소공여입자의 평균 연료전환율을 비교하면, OCN

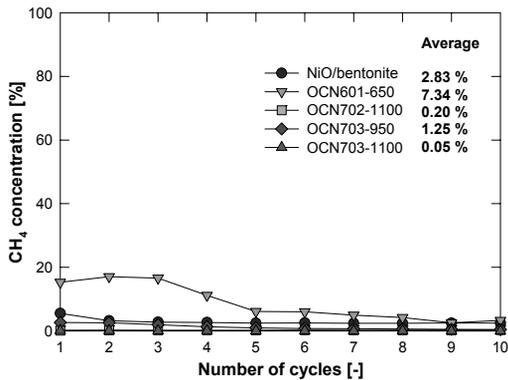


Fig. 5 CH₄ concentration as a function of the number of cycles

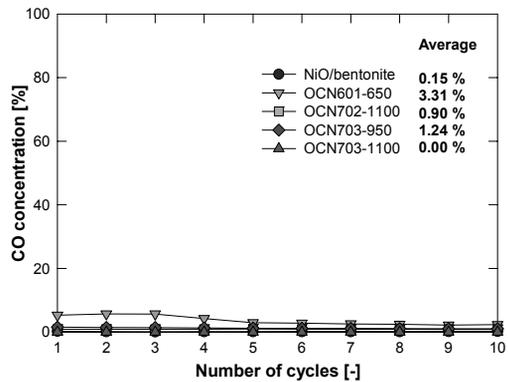


Fig. 6 CO concentration as a function of the number of cycles

703-1100 입자가 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 4에는 다섯 종류의 산소공여입자에 대해 환원반응 동안 반복횟수 변화에 따른 CO₂ 선택도의 변화를 나타내었으며 10회 반복실험 동안 각 입자에 대한 평균 CO₂ 선택도도 함께 나타내었다. Fig. 3에 나타난 연료전환율의 경우와 마찬가지로 10회까지의 반복횟수 동안 대부분의 산소공여입자에 대해 높은 CO₂ 선택도를 나타내는 반면, OCN601-650 입자의 경우 초기 사이클에서 CO₂ 선택도가 낮게 나타난 후 다시 증가하는 경향을 나타내었으며 마찬가지로 낮은 소성온도 때문으로 해석할 수 있다. 한편 다른 네 종류의 산소공여입자들은 10회 반복실험동안 거의 일정한 CO₂ 선택

도를 나타내었으며 환원-산화 반복실험에 의한 반응성 저하는 거의 없는 것으로 나타났다. 10회 반복실험 동안 각 산소공여입자의 평균 CO₂ 선택도를 비교하면, 연료전환율의 경우와 마찬가지로 OCN703-1100 입자가 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 5에는 다섯 종류의 산소공여입자에 대해 환원반응 동안 반복횟수 변화에 따라 배출되는 CH₄ 농도의 변화를 나타내었으며 10회 반복실험 동안 각 입자에 대한 평균값도 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Fig. 3과 4에서 초기 반복횟수동안 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 낮게 나타났던 OCN601-650 입자의 경우, 환원반응동안 반응이 충분히 일어나지 않기 때문에 배출되는 CH₄ 농도가 높게 나타났으며, 반복횟수가 증가하면서 감소하는 경향을 나타내었으나 다른 산소공여입자들에 비해서는 여전히 높은 CH₄ 농도를 나타내었다. 한편 다른 네 종류의 산소공여입자들은 10회 반복실험동안 거의 일정한 CH₄ 배출농도를 나타내었으며 환원-산화 반복실험에 의한 반응성 저하는 거의 없는 것으로 나타났다. 10회 반복실험 동안 각 산소공여입자의 평균 CH₄ 배출농도를 비교하면, 평균 연료전환율과 평균 CO₂ 선택도가 높게 나타난 OCN703-1100 입자가 가장 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 6에는 다섯 종류의 산소공여입자에 대해 환원반응 동안 반복횟수 변화에 따라 배출되는 CO 농도의 변화를 나타내었으며 10회 반복실험 동안 각 입자에 대한 평균 CO 농도도 함께 나타내었다. Fig. 5에 나타난 CH₄ 배출농도의 경우와 마찬가지로 초기 반복횟수동안 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 낮게 나타났던 OCN601-650 입자의 경우, 환원반응동안 반응이 충분히 일어나지 않기 때문에 배출되는 CO 농도가 높게 나타났으며, 반복횟수가 증가하면서 감소하는 경향을 나타내었으나 다른 산소공여입자들에 비해서는 여전히 높은 CO 농도를 나타내었다. 한편 다른 네 종류의 산소공여입자들은 10회 반복실험동안 거의 일정한 CO 배출농도를 나타내었으며 환원-산화 반복실험에 의한 반응성 저하는 거의 없는 것으로 나타났다.

회분식 유동층 반응기에서 매체순환식 가스연소기용
대량생산 산소공여입자들의 천연가스 연소특성

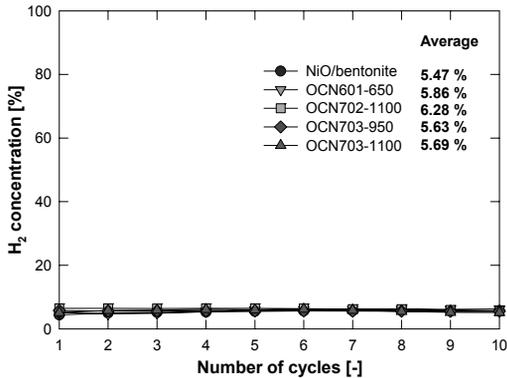


Fig. 7 CO concentration as a function of the number of cycles

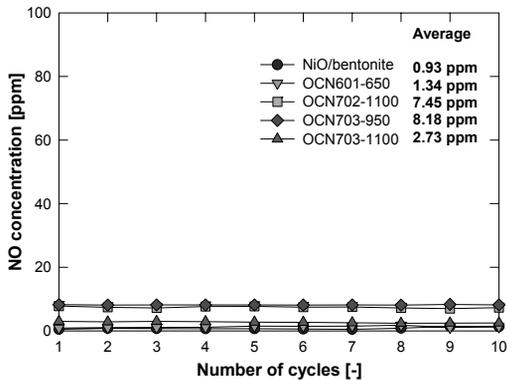


Fig. 8 NO concentration as a function of the number of cycles

10회 반복실험 동안 각 산소공여입자의 평균 CO 배출농도를 비교하면, 평균 연료전환율과 평균 CO₂ 선택도가 높게 나타난 OCN703-1100 입자의 경우 CO가 거의 배출되지 않았다. 즉, 다른 산소공여입자들의 경우 연소된 연료가 주로 CO₂로 전환되고 일부는 CO로 전환되는 반면, OCN703-1100 입자의 경우 연소된 연료가 모두 CO₂로 전환되는 것을 의미한다.

Fig. 7에는 다섯 종류의 산소공여입자에 대해 환원반응 동안 반복횟수 변화에 따라 배출되는 H₂ 농도의 변화를 나타내었으며 10회 반복실험 동안 각 입자에 대한 평균 H₂ 농도도 함께 나타내었다. H₂ 배출농도는 Fig. 5와 Fig. 6에 나타난 CH₄ 및 CO 농도와는 다르게 모든 입자에 대해, 반복횟수

에 따른 변화가 거의 없었으며, 10회 반복횟수 동안의 평균 H₂ 배출농도도 거의 유사한 값을 나타내었다. 본 연구에서 측정된 평균 H₂ 배출농도는 다섯 종류의 입자에 대해 5.47~6.28%의 값을 나타내었으며, 이와 같은 H₂ 배출농도는 다른 실험 조건에서 측정한 실험결과와 상이한 결과이다. Ryu 등²¹⁾은 50kW급 매체순환식 가스연소기에서 본 실험의 고체층 높이인 0.4 m보다 높은 0.6~0.8 m의 고체층 높이 및 유사한 유속조건에서 환원반응을 수행한 바 있으며, 본 실험에서 사용한 NiO/bentonite 입자를 사용하였을 경우에도 수소가 거의 배출되지 않았다. 이와 같은 결과로 미루어, 본 실험에서 선정된 고체층높이, 즉 기체체류시간은 연료의 완전한 연소를 위해서는 충분하지 않은 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서 사용한 산소공여입자들에 대해 고체층 높이(기체체류시간)를 증가시키면 연료전환율과 CO₂ 선택도의 증가 및 CO, CH₄, H₂ 배출농도의 감소를 예상할 수 있다.

Fig. 8에는 다섯 종류의 산소공여입자에 대해 산화반응 동안 반복횟수 변화에 따라 배출되는 NO 농도의 변화를 나타내었으며 10회 반복실험 동안의 평균 NO 농도도 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 산소공여입자에 대해 10 ppm 이하의 낮은 NO농도를 나타내었으며 반복횟수변화에 따른 NO 배출농도의 변화는 크지 않았고, 10회 반복실험 동안 평균 NO 배출농도도 매우 낮게 나타났다. 결과적으로 다섯 종류의 산소공여입자에 대해 저 NOx 연소가 가능한 것을 확인하였다.

5. 결 론

50kWth 매체순환식 가스연소기에서 천연가스 연소 장기연속운전 실증실험에 앞서 최적 산소공여입자를 선정하기 위해 기존에 보유하고 있던 산소공여입자(NiO/bentonite)와 전력연구원에서 분무건조법에 의해 대량생산된 네 종류의 산소공여입자들(OCN601-650, OCN702-1100, OCN703-950, OCN703-1100)을 이용하여 회분식 유동층 반응기에서 천연가스 연소특성을 측정 및 해석하였으며,

재생성 확인을 위해 환원-산화 반응을 10회까지 반복하여 수행하였다. 본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 다섯 종류의 산소공여입자들 중 10회까지 반복 횟수 동안 연료전환율, CO₂ 선택도가 높고 CH₄, CO 배출농도가 낮은 OCN703-1100 입자가 최적의 산소공여입자로 선정되었다.
- 2) 산소공여입자 제조과정에서 소성온도가 낮았던 OCN601-650 입자의 경우 900℃의 반응조건에서 반복횟수 변화에 따른 환원반응성 변화가 크게 나타났다.
- 3) OCN601-650 입자를 제외한 네 종류의 산소공여입자들의 경우 환원-산화 반복실험에 의한 반응성 변화는 크지 않았으며 장기운전실험에 적용해도 무리가 없는 것으로 사료되었다.
- 4) 각 산소공여입자들의 연료전환율과 CO₂ 선택도를 증가시키기 위해서는 CH₄, CO 및 H₂ 배출농도를 감소시켜야 하며, 이를 위해서는 고체층 높이 증가에 의해 기체체류시간을 증가시키는 것이 적합하다.
- 5) 산화반응 동안 배출되는 NO 농도는 모든 산소공여입자에 대해 10 ppm 이하의 낮은 값을 나타내었으며, 저 NO_x 연소가 가능한 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. H. Yoon and H. M. Eum, "A Study on Development of Disposal Technology of Carbon Dioxide from Flue Gas of Thermal Power Plants", 제2회 온실가스저감기술 종합 심포지움, 49-52 (2000).
- 2) H. J. Ryu, "Greenhouse Gas Emissions from

Power Stations Carbon Dioxide Capture from Power Stations", KOSEN Advanced Technology Report, available on <http://www.kosen21.org> (2002).

- 3) T. H. Mimura, H. Shimayoshi, T. Suda, M. Iijima and S. Mituoka, "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).
- 4) H. J. Herzog and E. M. Drake, "Long-Term Advanced COS Capture Options", IEA/93/0E6, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK (1993).
- 5) J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivasrava: "Advanced in CO₂ Capture Technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", Int. J. of Greenhouse Gas Controls, Vol. 2, 2008, pp. 9-20.
- 6) H. J. Ryu : "CO₂-NO_x free chemical- looping combustion technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Greenhouse Gas Emissions from Power Stations",

- (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr1p.htm>.
- 11) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Carbon Dioxide Capture from the Power Stations", (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm>.
 - 12) 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.
 - 13) M. Ishida and H. Jin : "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", *Energy*, Vol. 19, No. 4, 1994, pp. 415-422.
 - 14) 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.
 - 15) 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.
 - 16) H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park and M. H. Park : "Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor with Different Fuels", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, accepted, 2009.
 - 17) 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.
 - 18) H. J. Ryu, G. T. Jin, D. H. Bae and M. H. Park : "Continuous Long-term Operation of Syngas-fueled 50kWth Chemical-Looping Combustor", *5th International Conference on Incineration, Pyrolysis and Emission Control (i-CIPEC 2008)*, Dec. 16-19. Chiang Mai, Thailand, 2008, pp. 205-209.
 - 19) H. J. Ryu, S. Y. Lee, D. H. Bae and M. H. Park : "Long-term Operation of Syngas-fueled 50kWth Chemical-looping Combustor", *1st Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering*, Aug. 31-Sep 3, Sapporo, Japan, 2008, pp. 239-244.
 - 20) H. J. Ryu, C. K. Yi, D. Shun and M. H. Park : "Operating Experience of the Second Generation Chemical-Looping Combustor", *7th International Symposium on High Temperature Air Combustion and Gasification*, Phuket, Thailand, Jan. 13-17, full paper is available in CD-Rom, 2008.
 - 21) H. J. Ryu, G. T. Jin and C. K. Yi : "Demonstration of Inherent CO₂ separation and No NO_x Emission in a 50kWth Chemical-Looping Combustor : Continuous Reduction and Oxidation Experiment", *Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7)*, Vancouver Convention and Exhibition Center, Vancouver, BC, Canada, 5th-9th September, 2004, pp. 1907-1911.