

## 열중량분석기에서 석탄과 산소공여입자의 반응 특성

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

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

## Reaction Characteristics of Coal and Oxygen Carrier Particle in a Thermogravimetric Analyzer

HOJUNG RYU\*, YOUNGJOO KIM\*, YEONGSEONG PARK\*\*, 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

To check adaptability of low ash coal(hyper coal) to chemical looping combustion, reaction characteristics of two coals (Roto and Hyper coal) with two oxygen carriers (NiO/bentonite, OCN703-1100) have been investigated in a thermogravimetric analyzer. Hyper coal represented low combustion rate and high ignition temperature, high volatile content and high devolatilization rate, and therefore, showed worse oxygen transfer during successive 10 cycle reduction-oxidation test than Roto coal. Finally we selected Roto coal as the candidate coal for chemical looping combustion. For Roto coal, OCN703-1100 particle showed better oxygen transfer than NiO/bentonite particle. During 10 cycle reduction oxidation test, change of the extent of oxidation ( $W_o$ ) was negligible and we could conclude that both oxygen carriers have sufficient regeneration ability.

**KEY WORDS** : Chemical-looping combustion(매체순환연소), Oxygen carrier particle(산소공여입자), Coal (석탄), Hyper coal(하이퍼 석탄), Regeneration ability(재생성)

### Nomenclature

$t$  : time, min

$W$  : weight at time  $t$ , mg

$W_c$  : final weight after coal combustion and re-duction, mg

$W_f$  : final weight after oxidation, mg

$W_i$  : initial weight, mg

$W_n$  : weight at  $n$ th cycle, mg

$W_o$  : extent of oxidation, mg

$W_1$  : weight at 1st cycle, mg

### 1. 서 론

매체순환연소(CLC, chemical looping combustion)

<sup>†</sup>Corresponding author : mhpark@hoseo.edu

[ 접수일 : 2011.2.15 수정일 : 2011.4.11 게재확정일 : 2011.4.22 ]

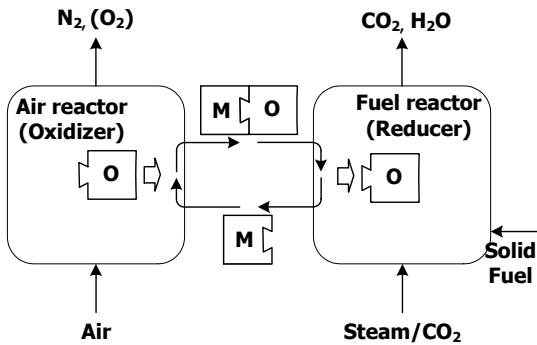


Fig. 1 Conceptual diagram of solid fuel chemical-looping combustion.

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>1)</sup>.

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

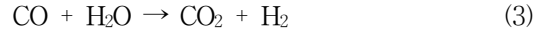
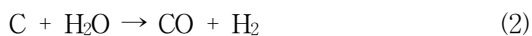
산화반응기에서는 식 (1)과 같이 금속입자(Me<sub>x</sub>O<sub>y-1</sub>)가 공기 중의 산소와 반응하여 금속산화물(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)로 산화된 후 환원반응기로 순환되고 환원반응기에서 유동화기체로 주입되는 H<sub>2</sub>O 또는 CO<sub>2</sub>와 반응하여 식 (2)부터 (4)에 나타난 바와 같은 가스화반응이 일어나며, 이때 생성된 기체들과 금속산화물(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)이 반응하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성하고 금속산화물은 금속으로 환원되어 다시 산화반응기로 재순환되는 과정을 반복하게 된다<sup>2-6)</sup>.

산화반응 :

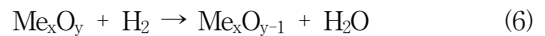
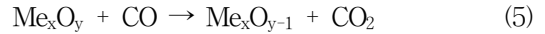


환원반응 :

주요 가스화 반응



산소공여입자와의 반응



이와 같은 별개의 환원-산화반응에 의하면 직접 연소에 비해 여러 가지 장점을 얻을 수 있다.

산화반응은 기체-고체 반응이며 연료와 공기가 섞이지 않고 비교적 낮은 온도에서 반응이 일어나기 때문에 저 NO<sub>x</sub> 연소가 가능하다. 한편, 환원반응에 의한 기체 생성물은 CO<sub>2</sub>와 수증기(H<sub>2</sub>O)뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 고농도의 CO<sub>2</sub>를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다.

매체순환식연소기에서 산소공여입자는 산화반응기와 환원반응기 사이에서 산소전달의 역할 뿐 아니라 열을 전달하는 에너지전달 역할도 함께 하고 있다.

매체순환연소방식의 다양한 이점으로 인해 전 세계적으로 매체순환연소기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>7-9)</sup>. 매체순환연소기술에 대한 세계적인 연구동향을 살펴보면 2000년부터 기체연료를 이용한 매체순환 가스연소기술에 대한 연구가 진행되어오고 있으며 현재 공정실증 및 상용화단계에 진입하였고, 2008년부터는 천연가스보다 풍부하고 값싼 연료인 석탄을 매체순환연소기의 연료로 이용하기 위한 연구가 시작되었다<sup>7)</sup>. 석탄을 연료로 이용하는 매체순환연소에 대한 연구는 스웨덴, 미국, 스페인, 중국 등에서 수행되어 오고 있으며 아직 초기단계(조업조건 선정, 공정개선, 산소공여입자 개발)에 머물러 있는 실정이며 석탄에 포함된 회분과 황성분에 의한 반응성 저하, 고체연료의 연소 후 남는 회의 처리 문제 등 해결해야 할 애로사항이 남아있다. 연소 후 발생하는 회는 연속 운전시 시간이

경과함에 따라 누적되어 환원반응기의 층 물질 중에 회가 증가하고, 산소공여입자와 혼합되면서 산소공여입자와 고체연료의 접촉효율을 저하시킬 수 있으며 산소공여입자의 반응성에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 환원반응기에서 회를 제거시켜주어야 하는데 그 방법으로는 저가의 산소공여입자를 사용하여 단기간 사용하고 회분과 함께 폐기하는 방법, 환원반응기에서 회를 직접 제거하는 방법, 저회분 석탄을 사용하는 방법 등이 고려될 수 있다. 저가 산소공여입자를 사용할 경우에는 회분과 산소공여입자를 연속적 또는 주기적으로 환원반응기로부터 제거해 주어야하며, 제거된 산소공여입자 만큼 새로운 산소공여입자를 공급해야 하고, 제거된 산소공여입자가 또 다른 폐기물이 되는 단점이 있다. 다음으로 환원반응기에서 회를 직접 제거하는 방법의 경우 산소공여입자와 회 사이의 물리적 특성치(입자크기, 입자밀도) 차이를 이용하여 환원반응기로부터 연속적으로 회를 분리하여야 하며 사이클론 또는 입도분리(segregation) 현상을 이용하는 방법이 고려되고 있으나 완벽한 분리가 어려워 산소공여입자가 함께 배출되는 단점이 있다<sup>10)</sup>. 한편 회 함량이 적은 석탄을 사용할 경우, 회에 의해 발생하는 여러 가지 단점을 원천적으로 극복할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 매체순환연소시스템의 연료로 일반 석탄과 고-액 분리와 용매에 의해 석탄에 포함되어 있는 회분을 제거하여 유효성분인 탄소를 주로 추출하여 만든 hyper coal<sup>11,12)</sup>을 사용하여 저회분 석탄의 매체순환연소 적용 가능성을 검토하고, 고체연료 매체순환연소 시스템에 적용하기 위한 산소공여입자를 선정하기 위해 NiO/bentonite 입자와 OCN703-1100 입자를 산소공여입자 후보군으로 선정하여 고체연료와의 반응성을 측정 및 비교하였다.

## 2. 실 험

본 연구에서 산소공여입자로써는 기존 연구<sup>45)</sup>에서 최대전환율, 산소전달능력, 산소전달속도가 높게 나타난 NiO/bentonite 입자와 OCN703-1100 입자를

Table 1 Analytical results of solid fuels

| Content [%] \ Solid fuel | Roto coal | Hyper coal |
|--------------------------|-----------|------------|
| Moisture                 | 15.36     | 0.02       |
| Volatile                 | 43.09     | 48.93      |
| Ash                      | 6.77      | 0.1        |
| Fixed carbon             | 34.79     | 50.95      |
| C                        | 66.65     | 91.95      |
| H                        | 4.72      | 5.32       |
| N                        | 0.31      | 0.18       |
| S                        | 0.05      | 0.01       |
| HHV [kcal/kg]            | 6,200     | 8,870      |

사용하였다. NiO/bentonite 입자의 경우 금속산화물(NiO)이 60%를 차지하며, 공업용 원료를 사용하여 제조하였다. 입자의 평균입경은 159 $\mu$ m이며 벌크 밀도는 1270kg/m<sup>3</sup>이다. 한편 OCN703-1100 입자는 금속산화물(NiO)이 70%를 차지하고 분무건조법에 의해 제조되었으며, 입자의 평균입경은 159 $\mu$ m이고 벌크밀도는 1450kg/m<sup>3</sup>이다.

고체연료로는 국내에 수입되어 이용되고 있는 인도네시아산 Roto coal을 기본 석탄으로 선정하였으며, 저회분 석탄은 Roto coal을 추출하여 재와 황성분을 제거한 hyper coal을 사용하였다. Table 1에는 Roto coal과 hyper coal의 공업분석 및 원소분석 결과를 나타내었다.

두 가지 석탄과 산소공여입자의 반응특성은 TA instrument사의 TGA 2950 열중량분석기를 사용하여 측정하였다. 열중량분석기는 수직형 반응기 형태이며 사용 온도범위는 25~1000 $^{\circ}$ C, heating rate 변화범위는 0.1~100 $^{\circ}$ C/min, 반응기체는 최대 100 ml/min까지 흘러보낼 수 있다. 무게측정범위는 시료와 sample pan을 합해서 0.1 $\mu$ g~100mg 또는 1  $\mu$ g~1000mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1 $\mu$ g까지이다. 열중량분석기에 주입되는 balance purge 기체와 furnace purge 기체는 각각 flow meter로 조절되었으며 TGA 2950에 의해 측정된 데이터는 TGA 2950 module interface를 거쳐서 PC에 실시간으로 저장되었다.

Table 2 Summary of experimental conditions

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Solid mixture                  | A : (NiO/bentonite + Roto coal)<br>B : (NiO/bentonite + hyper coal)<br>C : (OCN703-1100 + Roto coal)<br>D : (OCN703-1100 + hyper coal) |
| Mixing ratio (O.C.+ Fuel)      | 60 mg + 10 mg (6:1)  |
| Temperature                    | Heating from ambient temperature to 900°C (15°C/min)<br>Isothermal 60 min at 900°C   |
| Method                         | (Reduction/oxidation/purge) × 10 cycles  |
| Purge gas                      | N <sub>2</sub> (100 mL/min)  |
| Input gas (heating, reduction) | N <sub>2</sub> (100 mL/min)  |
| Input gas (oxidation)          | Air (100 mL/min)   |

두 가지 석탄에 대한 연소 및 탈휘발 특성을 고찰하기 위해 먼저 열중량분석기의 sample pan에 10 mg 내외의 고체연료를 올려놓은 후 purge하여 장치 내에 있는 공기 또는 기타 반응성 기체를 질소로 교환하였다. 이후 질소를 각 반응기체(연소실험의 경우 공기, 탈휘발 실험의 경우 질소)로 전환하여 100mL/min를 주입하는 상태에서 상온부터 900°C까지 15°C/min으로 온도를 올려가면서 시간과 온도변화에 따른 고체연료의 무게변화를 측정하였다.

석탄과 산소공여입자의 반응특성 실험을 위해서는 먼저 산소공여입자와 고체연료를 6:1의 비율로 혼합(산소공여입자 60mg, 고체연료 10mg)한 후 열중량분석기의 sample pan에 올려놓았다. 상온에서 purge하여 장치 내에 있는 공기 또는 기타 반응성 기체를 질소로 교환하였으며, 이후 15°C/min으로 승온하여 900°C에 도달 한 후에 등온조건을 유지시켰다. 승온 및 등온 과정에서 고체연료가 산소공여입자와 반응하여 질량이 감소하게 되며 더 이상 무게변화가 없으면 환원반응의 종료시점으로 고려하였다. 환원반응이 종료되면 같은 온도에서 기체를 공기로 교체하여 산화반응을 수행하였으며 공기 중의 산소가 산소공여입자와 반응하여 무게가 증가한 후 더 이상 무게변화가 없으면 산화반응의 종료시점으로 고려하였다. 산화반응이 종결되면 온도를

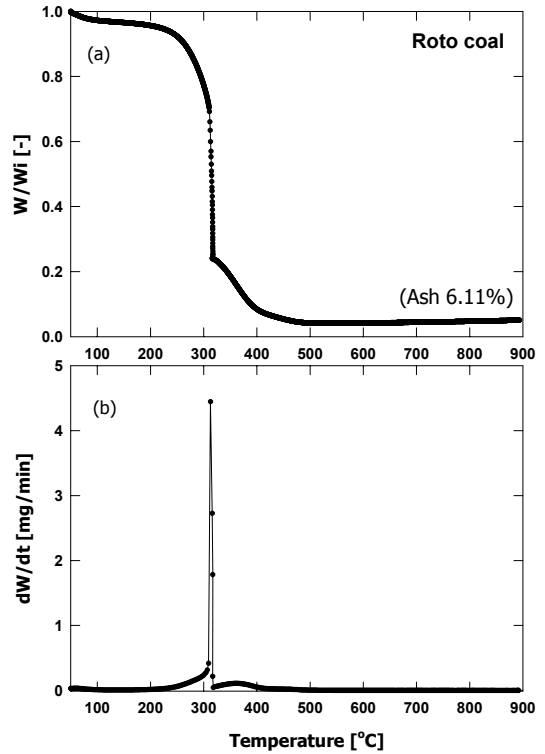


Fig. 2 Trend of W/Wi and dW/dt with temperature during air combustion (Roto coal)

상온까지 하강시켰으며 고체연료를 10mg 추가하고 기존의 산소공여입자와 혼합한 후 같은 실험(환원-산화)을 10회 반복실험 하여 산소공여입자의 재생성을 측정하였다. Table 2에는 고체연료의 반응성 비교 및 재생성 실험의 실험조건 및 변수를 요약하여 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 공기연소 및 탈휘발 특성

본 연구에서 사용된 Roto coal과 hyper coal에 대해 산소공여입자와의 반응실험을 수행하기에 앞서 연소 및 탈휘발 특성을 고찰하기 위해 공기연소 조건에서 연소개시온도, 연소 후 회분의 함량, 연소속도를 측정 및 해석하였으며 불활성 기체인 질소를 사

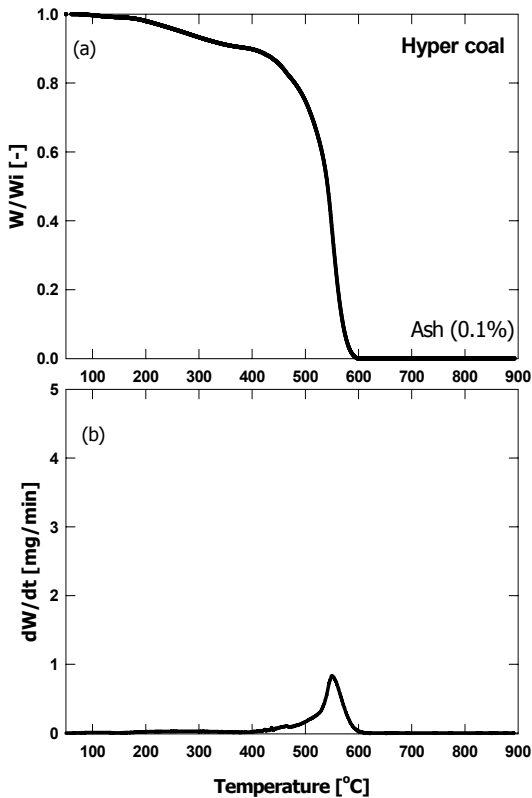


Fig. 3 Trend of  $W/W_i$  and  $dW/dt$  with temperature during air combustion (hyper coal)

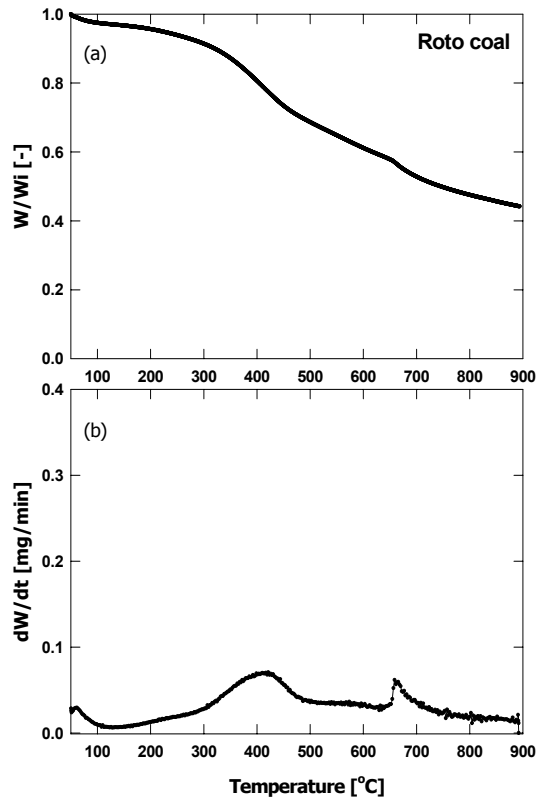


Fig. 4 Trend of  $W/W_i$  and  $dW/dt$  with temperature during devolatilization (Roto coal)

용하여 탈휘발 특성을 확인하였다. Fig. 2와 Fig. 3에는 두 가지 석탄에 대해 공기연소조건에서 온도 변화에 따른 무게( $W/W_i$ ) 및 무게감소속도( $dW/dt$ )의 변화를 나타내었다. 여기에서  $W_i$ ,  $W$ ,  $t$ 는 각각 고체연료의 초기무게, 임의 시간에서 고체연료의 무게, 시간을 의미한다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 Roto coal은 대부분의 연소가 300°C 부근에서 일어났으며, 연소 후에 남은 회(ash)는 초기무게의 6.11%로 나타나 Table 1에 나타난 Roto coal의 공업분석 결과와 유사한 값을 나타내었다. 또한 최대 무게감소속도는 4.4mg/s였다. 한편 hyper coal의 경우 Fig. 3에 나타난 바와 같이 본격적인 연소는 500~600°C 범위에서 일어났으며 연소 후에 남은 회(ash)는 초기무게의 0.1%로 Table 1에 나타난

hyper coal의 공업분석 결과와 유사한 값을 나타내었다. 또한 최대 무게감소속도는 0.8mg/s였다. Fig. 2와 Fig. 3을 비교하면 hyper coal의 경우 회분의 함량이 적어서 연소 후 남은 질량이 거의 없는 반면 주 연소온도가 Roto coal에 비해 200°C 이상 높고 연소속도도 상당히 느린 것으로 나타나 Roto coal에 비해 낮은 반응성이 예상되었다.

Fig. 4와 Fig. 5에는 두 가지 고체연료(Roto coal, hyper coal)에 대해 주입기체로 질소를 사용하여 탈휘발조건에서 온도변화에 따른 무게( $W/W_i$ ) 및 무게감소속도( $dW/dt$ )의 변화를 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 Roto coal은 지속적인 수분증발 및 탈휘발이 일어났으며 400°C 부근과 660°C 부근에서 두 개의 피크가 나타나 탈휘발 온도가 다른 성분들

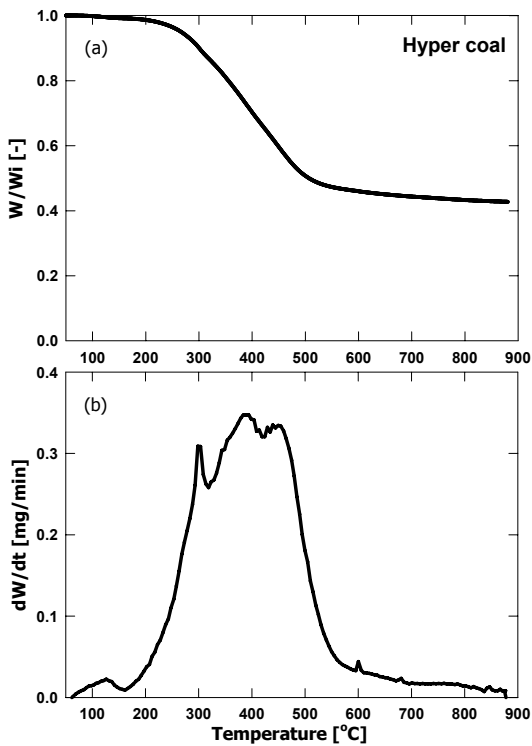


Fig. 5 Trend of  $W/W_i$  and  $dW/dt$  with temperature during devolatilization (hyper coal)

이 함께 존재하는 것을 알 수 있었다. 최대 탈휘발속도는 400°C 부근에서 관찰되었으며 0.07mg/s의 값을 나타내었다. 한편 hyper coal의 경우 Fig. 5에 나타난 바와 같이 본격적인 탈휘발은 200~600°C 범위에서 일어났으며 최대 탈휘발속도는 0.34mg/s의 값을 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5를 비교해보면 hyper coal이 Roto coal에 비해 탈휘발속도가 매우 높게 나타났으며 이와 같은 경향으로 미루어 매체 순환연소에 hyper coal을 적용할 경우 연료주입과정에서 탈휘발에 의한 공정상의 문제점(fuel chute 막힘, 탈휘발에 의한 가연성분 손실, 연료전환율 감소, CO<sub>2</sub> 상대농도 감소 등)이 야기될 수 있음을 짐작할 수 있다.

Fig. 2부터 Fig. 5까지를 종합적으로 비교하면 hyper coal의 경우 회분의 함량이 적은 장점이 있으나 연

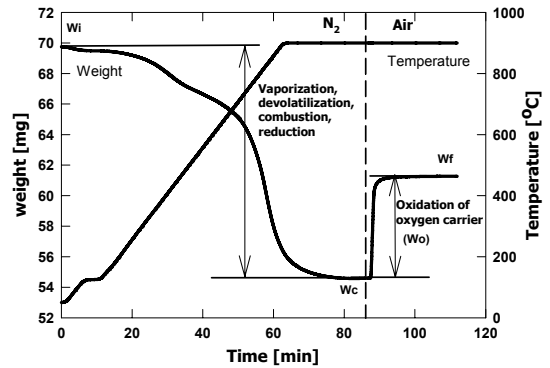


Fig. 6 Typical trends of weight and temperature during reduction and oxidation cycle (Roto coal+NiO/bentonite, 5th cycle)

소개시온도가 높고 연소속도가 낮으며 휘발분 함량과 탈휘발속도가 높아 산소공여입자와의 반응성이 Roto coal에 비해 낮을 것으로 예상되었다.

### 3.2 산소공여입자와의 반응특성

Fig. 6에는 고체연료와 산소공여입자의 환원-산화반응 실험 중 고체연료로 Roto coal을 사용하고 산소공여입자로 NiO/bentonite 입자를 사용하였을 때 5번째 환원-산화반응 동안 측정된 시간/온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 대표적으로 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 질소가 주입되고 온도가 상승함에 따라 환원반응 동안 시료(Roto coal + NiO/bentonite)의 무게가 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 환원반응 동안의 무게감량에는 수분증발, 탈휘발, 연소, 산소공여입자에 포함된 산소소모의 영향이 함께 포함되어 있으므로 산소공여입자의 무게감소 정도 및 고체연료의 연소정도를 직접적으로 계산하기는 어렵다. 환원반응이 종료되면 시료의 무게는 더 이상 변화하지 않으며 이때를 환원반응의 종결시점으로 고려하였다. 계속적으로 산화반응을 수행하기 위해 등온조건에서 주입기체를 질소에서 공기로 교체하면, 산소공여입자는 원래의 산화상태로 되돌아가기 위해 공기중의 산소와 반응하므로 무게가 증가하게 되며 산화반응이 종결되면

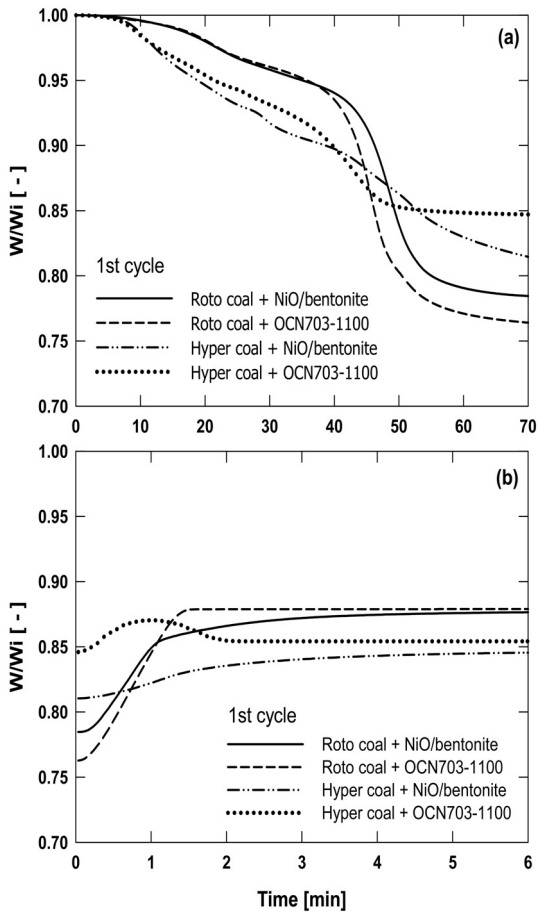


Fig. 7 Typical trends of weight during (a) reduction and (b) oxidation (1st cycle)

더 이상 무게가 증가하지 않고 일정하게 유지된다.

열중량분석기를 이용한 실험에서 얻을 수 있는 정확한 무게 값들은 1) 산소공여입자와 고체연료 혼합물의 초기무게(Wi), 2) 환원반응이 종료되어 더 이상 무게감소가 없을 때의 무게(Wc), 3) 산화반응이 종료되어 더 이상 무게증가가 없을 때의 무게(Wf)의 세 가지로 나눌 수 있으며 환원반응동안 감소한 무게(Wi-Wc)에는 수분증발, 탈휘발, 연소 및 산소공여입자에서 공급된 산소무게가 포함되어 있다. 한편, 산화반응동안 증가한 무게(Wf-Wc)는 산화반응 동안 산소공여입자와 반응한 산소의 순수한 무게를 의미하며, 본 연구에서는 이 값을 산화량(Wo)

으로 정의하였다. 결과적으로 열중량분석기에 의해 측정된 무게변화값 중에서 환원반응동안의 무게감소량에는 수분증발, 탈휘발, 연소 및 산소공여입자에 포함된 산소의 감소량이 함께 포함되어 있으므로 개별적으로 해석하기는 어려우며, 산화반응동안 증가한 무게(즉, 산소공여입자의 산화량, Wo)를 바탕으로 환원반응동안 산소공여입자에서 어느 정도의 산소가 고체연료의 연소에 사용되었는지를 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 7에는 대표적으로 첫 번째 사이클에서 두 가지 산소공여입자와 두 가지 석탄에 대해 반응기체로 질소를 사용하여 Wc까지 반응시킨 구간 및 반응기체로 공기를 사용하여 Wf까지 반응시킨 구간동안의 무게변화를 비교하여 나타내고 있다. Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 hyper coal인 경우에 비해 Roto coal인 경우가 무게감소 기울기가 크게 나타났으며 무게감소량은 OCN703-1100인 경우가 크게 나타났다. 또한 Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 산화반응동안의 무게증가 기울기도 Roto coal의 경우가 높게 나타났으며 무게증가량도 OCN703-1100 입자가 크게 나타났다.

Fig. 8에는 고체연료로 Roto coal을 사용하고 산소공여입자를 OCN703-1100 입자와 NiO/bentonite 입자로 변화시켰을 때 환원-산화 10회 반복실험 동안 초기질량(Wi), 연소 후 질량(Wc), 최종질량(Wf) 및 산화량(Wo)의 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 두 가지 산소공여입자 모두에 대해 반복횟수가 증가함에 따라 초기질량(Wi), 연소후 질량(Wc) 및 최종질량(Wf)이 다소 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 반복횟수가 증가함에 따라 Roto coal에 함유된 회가 누적되기 때문으로 해석할 수 있다. 한편 반복횟수 증가에 따른 산화량(Wo)의 변화는 매우 적었으며, 이와 같은 결과를 바탕으로 산소공여입자의 재생성을 확인할 수 있었다. Fig. 7(a)와 (b)를 비교하면 NiO/bentonite 입자에 비해 OCN703-1100 입자의 산화량이 평균 1.5mg 이상 높게 나타났으며 이와 같은 결과를 바탕으로 Roto coal에 대해 두 가지 산소공여입자 중에서 OCN703-1100 입자의 반응성이 NiO/bentonite 입자

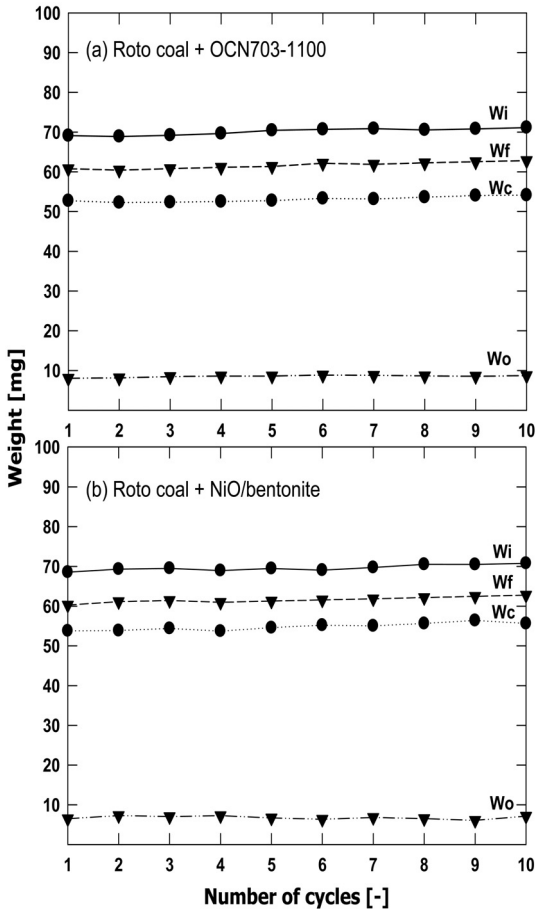


Fig. 8 Trend of  $W_i$ ,  $W_c$ ,  $W_f$  and  $W_o$  during successive 10 cycles reduction-oxidation test using Roto coal as fuel

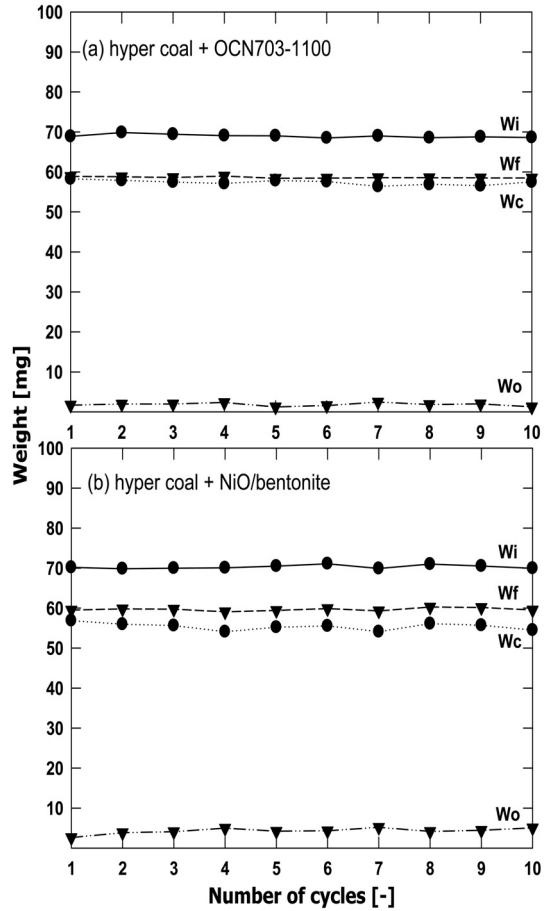


Fig. 9 Trend of  $W_i$ ,  $W_c$ ,  $W_f$  and  $W_o$  during successive 10 cycles reduction-oxidation test using hyper coal as fuel

에 비해 우수한 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 9에는 고체연료로 hyper coal을 사용하고 산소공여입자를 OCN703-1100 입자와 NiO/bentonite 입자로 변화시켰을 때 환원-산화 10회 반복실험 동안 초기질량( $W_i$ ), 연소 후 질량( $W_c$ ), 최종질량( $W_f$ ) 및 산화량( $W_o$ )의 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Roto coal을 사용했을 때의 결과인 Fig. 7과는 달리 두 가지 산소공여입자 모두에 대해 반복횟수 증가에 따른 초기질량( $W_i$ ), 연소 후 질량( $W_c$ ) 및 최종질량( $W_f$ )의 변화가 적게 나타났는데 이는 Table 1과 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타난 바와 같이 hyper coal이 Roto coal에 비해 회의 함량이 적

어 반복횟수 증가에 따른 회의 누적량이 적기 때문으로 사료되었다. 한편 Roto coal을 사용했을 때의 결과인 Fig. 8과 마찬가지로 반복횟수 증가에 따른 산화량( $W_o$ )의 변화는 매우 적었으며, 이와 같은 결과를 바탕으로 산소공여입자의 재생성을 확인할 수 있었다. Fig. 9(a)와 (b)를 비교하면 Fig. 8의 결과와는 달리 OCN703-1100 입자에 비해 NiO/bentonite 입자의 산화량이 높게 나타났으며 이와 같은 결과를 바탕으로 hyper coal에 대해서는 두 가지 산소공여입자 중에서 NiO/bentonite 입자의 반응성이 OCN703-1100 입자에 비해 우수한 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 10에는 Fig. 8과 Fig. 9에 나타난  $W_i$ ,  $W_f$ ,



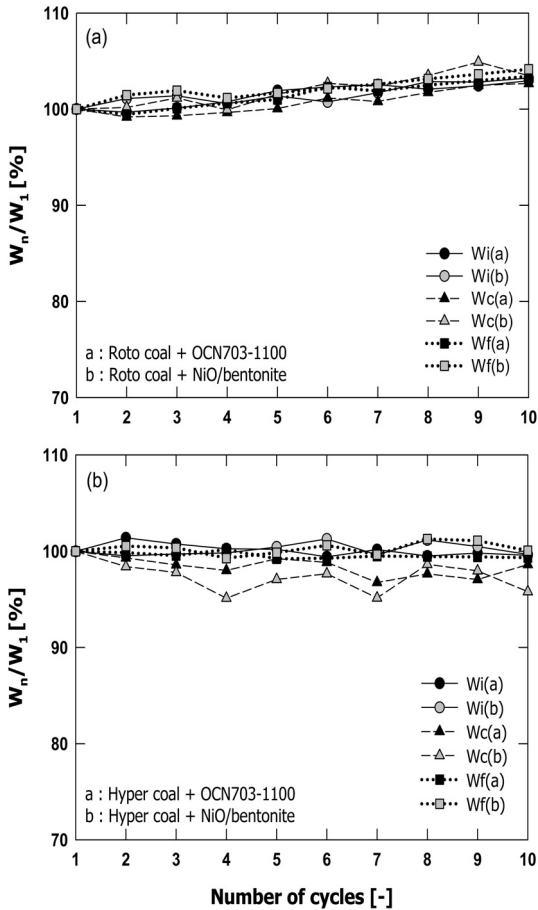


Fig. 10 Trend of  $W_i$ ,  $W_c$ ,  $W_f$  variation during successive 10 cycles reduction-oxidation test

$W_c$  값에 대해 반복횟수 변화의 영향을 보다 세밀하게 비교하기 위해 첫 사이클에서의 값( $W_1$ )을 기준으로 각 사이클에서 측정된 값( $W_n$ )의 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Roto coal의 경우 반복횟수가 증가함에 따라 회의 누적에 의해  $W_i$ ,  $W_c$  및  $W_f$ 가 증가하는 경향을 나타내었으며, hyper coal의 경우 증가하는 경향이 나타나지 않았다.

Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10을 종합적으로 비교하면, 고체연료로 hyper coal을 사용한 경우 Roto coal을 사용한 경우에 비해 산소공여입자의 산화량( $W_o$ )이 매우 적게 나타나 산소공여입자가 연료에 공급하는

산소의 양이 매우 제한적임을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 hyper coal에 포함된 다량의 휘발분(석탄 자체의 휘발분 및 추출 용매 잔류물)에 의한 영향으로 추측되었다. 결과적으로 고체연료 측면에서 hyper coal은 회분의 함량이 적어 연속공정 운전에 장점이 있으나 휘발분이 많고 탈휘발속도가 높아 직접적인 연소에 의한 반응보다는 탈휘발반응이 주로 일어나 가연성 성분의 이용이 낮으며, 산소공여입자를 이용한 산소전달이 원활하지 못하므로 매체순환연소에는 적용하기 어려운 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 두 가지 석탄 중 Roto coal을 매체순환연소를 위한 고체연료로 선정하였다. 한편 hyper coal의 산화량이 적게 나타난 원인이 석탄 자체의 휘발분의 영향인지 충분히 건조되지 않은 추출용매에 의한 것인지에 대해서는 추가적인 연구를 통한 확인이 필요하다.

#### 4. 결 론

두 가지 석탄에 대한 매체순환연소 특성 실험을 통해 저회분 석탄(hyper coal)의 적용 가능성을 확인하였고, 두 가지 산소공여입자 중 적합한 입자를 선정하였으며 10회 환원-산화 반복실험을 통해 산소공여입자의 재생성을 확인하였다. 본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 두 가지 석탄에 대한 연소 및 탈휘발 특성을 고찰한 결과, hyper coal의 경우 회분의 함량이 적은 장점이 있으나 Roto coal에 비해 연소속도가 낮고 연소개시온도, 휘발분 함량 및 탈휘발속도가 높아 산소공여입자와의 반응성이 낮을 것으로 예상되었다.
- 2) 두 가지 석탄에 대해 두 가지 산소공여입자 모두 10회 환원-산화 반복실험 동안 반응성의 저하(산화량의 변화)는 크지 않아 재생성을 확인할 수 있었으며 hyper coal의 경우 산소공여입자의 산화량이 매우 적게 나타나 연소성이 좋지 않으므로 매체순환연소에 적용하기 어려운 것으로 사료되었다.

3) Hyper coal에 비해 Roto coal이 우수한 반응성을 나타내었으므로, Roto coal에 대해 반응성이 우수한 OCN703-1100 입자를 사용하는 것이 적합한 것으로 나타났다.

## 후 기

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2009101010010A).

## 참 고 문 헌

- 1) H. J. Ryu, "CO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> free chemical-looping combustion technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
- 2) H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, "Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particle for Chemical-looping Combustor with Different Fuels", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 1, 2009, pp. 45-54.
- 3) H. J. Ryu, Y. C. Park, S. Y. Lee, and H. K. Kim, "Development of Solid Separator for Selective Solid Circulation in Two-interconnected Fluidized Beds System", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, No. 2, 2009, pp. 195-202.
- 4) 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.
- 5) H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, "Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
- 6) H. J. Ryu, S. Y. Lee, H. K. Kim, and M. H. Park, "Effect of CO<sub>2</sub> concentration on Reduction Reactivity of Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 245-255.
- 7) A. Lyngfelt, "Oxygen Carriers For Chemical-Looping Combustion-Operational Experience", 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
- 8) L. S. Fan, "Chemical Looping Processes", 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
- 9) J. Adanez, "Oxygen Carrier Materials for Chemical-looping Processes-Fundamentals", 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
- 10) H. J. Ryu, G. T. Jin, D. H. Bae, and H. K. Kim, "Effects of Operating Variables on Solid Separation Rate in Two-interconnected Fluidized Beds System for Selective Solid Circulation", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, No. 3, 2009, pp. 355-361.
- 11) S. D. Kim, K. J. Woo, S. K. Jeong, Y. J. Rhim, and S. H. Lee, "Production of Low Ash Coal by Thermal Extraction with N-methyl-2-pyrrolidinone", Korean J. Chem. Eng., Vol. 25, No. 4, 2008, pp. 758-763.
- 12) S. D. Kim and S. H. Lee, "Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal(LRC)", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 3, 2008, pp. 443-450.