

매체순환연소공정용 CaSnO_3 산소전달입자의 산화·환원 특성 연구

손은남 · 백승훈* · 이루세* · 손정민*,†

전북대학교 에너지 저장·변환공학과, *전북대학교 자원·에너지공학과,
(2018년 10월 5일 접수, 2018년 10월 25일 심사, 2018년 11월 9일 채택)

A Study on Redox Properties of CaSnO_3 Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion Process

Eun Nam Son, Seung Hun Baek*, Roose Lee*, and Jung Min Sohn*,†

Department of Energy Storage & conversion Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Jeollabuk-do 54896, Republic of Korea

*Department of Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Jeollabuk-do 54896, Republic of Korea

(Received October 5, 2018; Revised October 25, 2018; Accepted November 9, 2018)

초 록

본 연구는 매체순환연소공정용 산소전달입자로서 CaSnO_3 입자의 타당성을 조사하기 위해 수행하였다. CaSnO_3 은 페로브스카이트 구조를 가지고, 반복되는 환원-산화 반응 후에도 구조적안정성을 보였다. 산소전달량은 환원 반응 시 결정 구조 변화를 통해 계산된 이론 수치와 거의 동일한 15.4 wt%를 가졌다. 10번의 환원과 산화 반응 후에, 산소전달량과 산소전달속도는 작동 온도에서 일정하게 유지되었다. 결론적으로, CaSnO_3 입자는 CLC의 산소 운반체로서 좋은 대체 물질이 될 수 있다고 판단하였다.

Abstract

This study investigated the feasibility of CaSnO_3 particles as an oxygen carrier in chemical looping combustion (CLC). CaSnO_3 particles had a perovskite crystal structure and showed the structural stability after repeated reduction-oxidation reactions. The oxygen transfer capacity was 15.4 wt% almost the same as the calculated theoretical value from the crystal structure transformation during reduction. After 10th cycles of reduction and oxidation, the oxygen transfer capacity and rate were still maintained constantly at an operating temperature. In conclusion, CaSnO_3 particles could be a good alternative material as an oxygen carrier in CLC.

Keywords: Chemical looping combustion, CaSnO_3 , Oxygen carrier, Oxygen transfer rate, Oxygen transfer capacity

1. 서 론

전 세계적으로 에너지사용량은 증가하고 있고, 전체 에너지사용량 중 화석연료가 차지하는 비중은 매우 크다[1]. 에너지원으로서 절대적인 비중을 차지하는 화석연료의 사용은 다량의 이산화탄소를 배출하기 때문에 지구온난화문제를 더욱 심화시키는 문제점이 있다. 이에 전 세계는 이산화탄소 배출량을 줄이기 위해 노력하고 있다[2-4]. 이산화탄소 배출량을 줄이기 위한 여러 기술 중 최근 주목을 받고 있는 기술이 매체순환연소(CLC, chemical looping combustion)기술이다. 매체순환연소기술은 이산화탄소 포집 및 저장 기술에 속한다. 매체순환

연소기술은 산화반응기 또는 공기반응기로 불리는 반응기와 환원반응기 또는 연료반응기로 불리는 두 반응기로 구성된다. 이 두 반응기를 순환하며 열과 산소를 전달하는 매체로 이용되는 것이 산소전달 입자이다. 산화반응기에서는 산화반응의 결과물로서 금속산화물이 발생하고, 환원반응기에서는 환원반응의 결과물로서 물과 CO_2 가 발생한다. 이와 같이 산소전달입자가 산화반응기와 환원반응기를 순환하면서 열과 산소를 전달하는 것이 매체순환연소공정의 기본원리이다[5-9]. 매체순환연소기술에서는 환원반응기에서 환원반응 후에 물과 CO_2 만이 발생하기 때문에 별도의 CO_2 포집장비를 설치하지 않아도 되는 경제적 이점이 있다. 또한 산성비의 원인이 되는 NO_x 발생이 없다는 환경적 이점이 있다. 이러한 이유로 매체순환연소기술에 대한 전 세계적인 관심이 증가하고 있다[10-14].

매체순환연소공정에서 산소전달입자는 열과 산소를 전달하는 매체로서 전체적인 공정을 설계하는데 있어서 중요한 고려요소이다. 산소전달입자는 높은 산소전달량과 산소전달속도를 장시간의 운전시간 동안 유지할 수 있어야 한다. 또한 산소전달입자는 장시간의 운전시

† Corresponding Author: Chonbuk National University,
Department of Mineral Resources & Energy Engineering, Jeonju, Jeollabuk-do
54896, Republic of Korea
Tel: +82-63-270-2361 e-mail: jmsohn@chonbuk.ac.kr

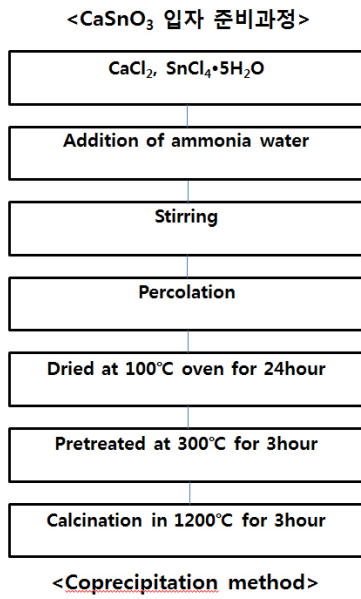


Figure 1. CaSnO₃ particle synthesis process.

간동안 결정구조를 안정적으로 유지할 수 있어야 한다. 매체순환연소 공정용 산소전달입자로서 사용되는 대표적인 혼합금속산화물로서 CaMnO_{3-δ}[15], CaMg_{0.1}Ti_{0.125}Mn_{0.775}O_{2.9-δ}[16] 등과 같이 CaMn을 기반으로 하는 입자들이 있다. 이번 연구에서는 Ca를 기반으로 하고 Mn의 자리에 산소전달성능 향상을 이끌어 낼 수 있을 것으로 판단되는 다른 금속성분인 Sn을 선정하였다. Sn의 경우 고온에서도 안정한 물질로 알려져 있다[17]. 또한 CaSnO₃ 입자는 페롭스카이트 구조를 가지게 되는데, 페롭스카이트 구조는 열적 안정성이 높아 높은 온도에서도 결정을 잘 유지하는 것으로 알려져 있다[18-24]. 페롭스카이트 구조의 장점을 고온에서 운전되는 매체순환연소공정에서도 CaSnO₃ 입자가 우수한 산소전달성능을 나타낼 것으로 판단되어 Sn을 선택하였다. 따라서 이번 연구에서는 CaSnO₃ 입자가 매체순환연소공정에서 산소전달입자로서 적당한 성능을 갖는지 판단하기 위해 여러 분석을 수행하였다.

먼저 적합한 산소전달량과 산소전달속도를 갖는지 확인하기 위해 TGA를 이용한 실험을 통해 분석을 하였다. 또한 CaSnO₃ 입자가 장시간의 운전시간동안 결정구조가 유지될 수 있는지를 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. 이외에도 CaSnO₃ 입자의 온도에 따른 산화·환원특성을 확인하기 위해 temperature programmed reduction (TPR) & temperature programmed oxidation (TPO) 실험을 진행하였으며, 산화환원반응이 반복되었을 때의 형상변화를 관찰하기 위해 FE-SEM 분석을 진행하였다.

2. 실험

2.1. CaSnO₃ 산소전달입자 합성

CaSnO₃ 입자는 공침법으로 합성되었으며 전구체로서 CaCl₂ (Sigma-Aldrich)와 SnCl₄ · 5H₂O (Sigma-Aldrich)를 사용하였다. CaSnO₃ 입자의 합성과정은 Figure 1에 나타내었다. CaCl₂ 1.11 g (0.01 mol)과 SnCl₄ · 5H₂O 3.51 g (0.01 mol)을 비커에 담은 후 탈이온수(deionized water) 30 mL와 암모니아수 40 mL를 넣어주어 PH 9에서 10 사이로 용액을 만들고 4 h 동안 260 rpm의 속도로 교반하였다. 다음, 여과지

(직경 55 mm)로 여과시킨 후에 알코올로 2번에서 3번 정도 세척하고 오븐에서 100 °C로 24 h 동안 건조하였다. 건조된 시료를 3 h 동안 1,200 °C에서 소성하였다. 이때 소성기 승온 속도는 20 °C/min이다.

2.2. X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD)

산화·환원반응이 반복되었을 때 CaSnO₃ 입자의 결정구조 변화를 관찰하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. XRD 분석에는 X'pert Powder (PANalytical)를 사용하였다. 전류는 40 mA이며, 전압은 40 kV이다. 또한 이 장치에는 Cu K α 이 사용되었다. 이번 XRD 분석에서는 5 °/min으로 측정하였으며, 스캔범위는 10°부터 90°까지 측정하였다.

2.3. 주사형 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

산화·환원 반응의 반복에 따른 CaSnO₃ 입자의 형상변화를 분석하기 위해 FE-SEM 실험을 진행하였다. 이용한 장치는 SUPRA 40VP (Carl zeiss)이다. 분석에 사용된 배율은 1,000배에서 20,000배까지 다양한 배율로 촬영하였다.

2.4. 열중량 분석(Thermal Gravity Analyzer, TGA)

2.4.1. TGA 조건

CaSnO₃ 입자의 산소전달량과 산소전달속도의 변화를 관찰하기 위해 TGA 실험을 하였다. 산화구간에서는 산화성가스로서 공기를 사용하였으며, 환원구간에서는 환원성가스로서 15% H₂/N₂가스를 사용하였다. 이외에도 산화성가스와 환원성가스가 혼합되는 것을 막기 위해 산화성가스와 환원성가스 주입 사이에 3 min 동안 질소를 흘려주었다. 이때 모든 가스는 150 mL/min으로 흘려주었다. 산화성가스를 주입 후 질량이 증가하기 시작하여 질량 변화가 없을 때까지의 구간이 산화구간이며, 환원성가스 주입 후 질량이 감소하기 시작하여 질량 변화가 없을 때까지의 구간이 환원구간이라고 할 수 있다. 산화반응과 환원반응을 10회 반복하였다. TGA 실험에서는 30 mg의 시료를 사용하였으며, 상온에서 900 °C까지 구간에서는 공기를 흘려주면서 50 °C/min로 올려주었으며, 900 °C로 온도가 안정된 후에는 900 °C로 고정하여 실험을 진행하였다.

2.4.2. TGA 결과 분석

TGA 실험 결과들은 다음의 식들로 분석되었다.

다음의 식들에서 m_{ox}는 완전히 산화되어 질량 변화가 없었을 때 질량이며, m_{red}는 완전히 환원되어 질량 변화가 없었을 때의 질량이다.

$$\text{최대산소전달량}(R_0) = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (1)$$

식 (1)은 산화·환원 반응 시에 산소전달입자가 산소를 최대한 얼마나 전달할 수 있는지 파악할 수 있는 지표이다.

$$\text{질량전환율} = \frac{m}{m_{ox}} \quad (2)$$

식 (2)는 질량전환율을 계산할 때 쓰이는 식이다. 질량전환율은 m_{ox} 값을 1로 놓았을 때 질량이 얼마만큼 변화하는지를 나타낸다. 또한 각 사이클에서 시간에 따른 질량전환율 그래프에서 따른 산화반응이 완

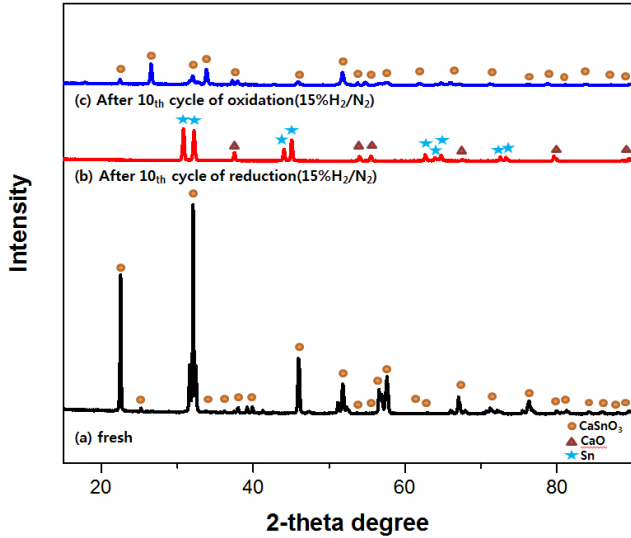


Figure 2. XRD patterns of CaSnO₃ oxygen carriers in various states under 15% H₂/N₂ reducing gas and air oxidizing gas conditions.

료되었을 때의 질량전환을 값과 환원반응이 완료되었을 때의 질량전환을 값 차이는 산소전달량을 의미한다.

$$\text{환원구간에서의 전환율, } X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (3)$$

$$\text{산화구간에서의 전환율, } X_{ox} = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad (4)$$

식 (3)과 식 (4)는 환원구간과 산화구간에서 전환율을 계산할 때 사용되는 식들이다.

$$\text{산소전달속도} [mmol O_2 / g \cdot \text{sec}] = \frac{dm}{dt} \times \frac{1000mmol}{32g \times m_{ox}} \quad (5)$$

식 (5)는 산소전달속도를 구하는 식이다. 산소전달속도는 시간에 따른 질량전환을 그래프에서 접선기술기에 해당한다.

2.5. Temperature Programmed Reduction (TPR) & Temperature Programmed Oxidation (TPO)

CaSnO₃ 입자의 온도변화에 대한 산화·환원특성을 분석하기 위해 TPR 실험과 TPO 실험을 하였다. TPR & TPO 실험에는 BELCAT-M (BEL Japan, Inc.)을 사용하였다. 50 mg의 시료를 sample cell에 넣어 주었으며, 불순물 제거를 위해 전처리를 해주었다. TPR 실험 시에는 전처리구간에서 200 °C에서 아르곤을 1 h 동안 흘려준 후 100 °C로 낮춰 주었고, TPO 실험 시에는 200 °C에서 헬륨을 1 h 동안 흘려준 후 100 °C로 낮춰주었다. 전처리 완료 후에는 5 °C/min로 900 °C까지 올려주며 실험을 진행하였다. 승온 구간에서 가스는 30 mL/min이었다. 승온 구간에서 가스조건은 TPR 실험 시에는 5% H₂/Ar 가스를 흘려주었고, TPO 실험 시에는 5% O₂/He 가스를 흘려주었다. 또한 TPO 실험에 사용한 CaSnO₃ 입자는 실험 전에 TGA 장비를 이용하여 15% H₂/N₂ 가스를 흘려주어 완전 환원시킨 후 TPO 실험을 진행하였다.

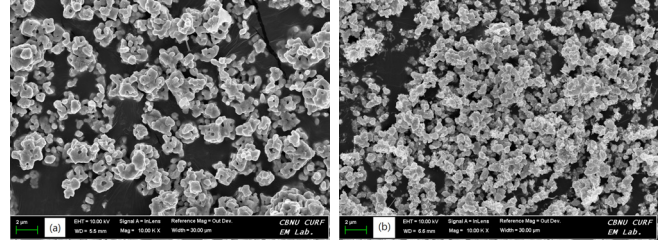


Figure 3. FE-SEM photograph : (a) fresh state of CaSnO₃ oxygen carrier, (b) CaSnO₃ oxygen carrier after 10 cycles of oxidation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 분석

산화·환원반응이 반복되었을 때 CaSnO₃ 입자의 결정구조 변화를 관찰하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. Figure 2는 CaSnO₃ 입자의 반응 전 상태와 10번째 사이클에서 환원반응 후와 10번째 사이클에서 산화반응 후의 XRD 분석 결과이다. Figure 2(a)는 CaSnO₃ 입자의 반응 전 상태에서 XRD 분석 결과이다. 초기상태일 때 CaSnO₃ 입자는 다른 불순물이 없는 CaSnO₃ 단일 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 Figure 2(b)는 10번째 사이클에서 환원반응 완료 후 회수한 CaSnO₃ 입자의 XRD 분석 결과이다. 이 결과를 통해 환원구간에서 15% H₂/N₂ 가스와 반응한 후 CaSnO₃ 입자는 CaO와 Sn으로 환원된 상태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 Figure 2(c)는 10번째 사이클에서 산화반응 완료 후 회수한 CaSnO₃ 입자의 XRD 분석 결과이다. 이 결과를 통해 CaSnO₃ 입자는 10번의 산화·환원반응이 반복된 후에도 반응 전 상태와 동일하였고, CaSnO₃ 단일 상으로 존재하였다. 이를 통해서 산화·환원반응이 반복되어도 CaSnO₃ 입자는 초기의 결정구조를 유지하는 구조적 안정성을 확인할 수 있었다. 그러나, 반복된 환원-산화반응 후에 결정상의 peak는 감소하였다. 초기에 CaSnO₃는 1200 °C에서 3 h 동안 소성하였으나, 반응은 900 °C에서 30 min의 환원과 4 min의 산화를 10회 반복하게 되어 반응조건이 소성조건보다 낮은 온도였고, 산화시간이 매우 짧으므로 결정구조를 형성하기에는 충분한 조건이 되지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 주사형 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 결과 분석

산화·환원 사이클의 반복에 따른 CaSnO₃ 입자의 형상변화를 분석하기 위해 FE-SEM 실험을 진행하였다. Figure 3(a)는 CaSnO₃ 입자의 초기형상이고, Figure 3(b)는 10번째 사이클에서 산화반응 후 회수한 CaSnO₃ 입자의 형상을 촬영한 사진이다. CaSnO₃ 입자 초기 형상과 10번의 산화반응 후의 형상을 비교해보면, 10번의 산화반응 후에 입자의 크기가 작아졌으며, 이 입자들끼리 약간의 응집현상이 발생한 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 열중량 분석(Thermal Gravimetric Analysis, TGA) 결과 분석

Figure 4는 시간에 따른 질량전환을 변화를 나타낸 그래프이다. Figure 4에서 왼쪽은 환원반응이 일어나는 구간에서 시간 대 질량전환을 그래프이고, 오른쪽은 산화반응이 일어나는 구간에서 시간 대 질량전환을 그래프이다.

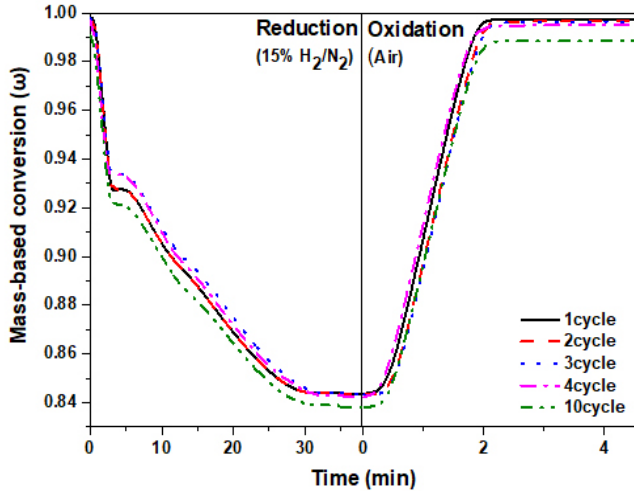


Figure 4. Mass-based conversion versus time in 15% H_2/N_2 reducing gas conditions and air oxidizing gas conditions of $CaSnO_3$ oxygen carrier.

$CaSnO_3$ 입자는 환원반응은 초기 4 min 동안 매우 빠른 환원반응이 일어나면서 약 7 wt%의 질량감소를 보인 후, 완만하게 질량감소를 보 이면서 환원가스 주입 후 약 30 min 정도 지난 후에 환원반응이 완료 되는 두 단계 구분되는 환원 특성을 보였다. $CaMg_{0.1}Ti_{0.125}Mn_{0.775}O_{2.9-\delta}$ 입자의 환원반응 완료 시간은 약 10 min 정도이며 약 wt%의 산소전 달량을 보였다[16]. 전체적으로 $CaSnO_3$ 의 환원반응은 다른 산소전달 입자와 비교하여 환원반응 완료 시간은 느렸으나 산소전달량은 약 15.4 wt%의 높은 산소전달량을 보였다. 환원반응이 완료될 때까지 시간은 오래 걸리지만 산소전달량 측면에서 우수한 성능을 보임을 확인 할 수 있었다. 그리고 10번의 산화·환원 반응이 반복되어도 산소전 달량이 15.4 wt%로 일정한 것을 확인할 수 있었다. 이론적 $CaSnO_3$ 환 원 반응식은 $CaSnO_3 \rightarrow CaO + Sn + O_2$ 이다. 위 반응식에서 발생하는 산소의 질량은 $CaSnO_3$ 의 15.5 wt%이다. TGA 결과에서 얻은 산소전 달량 15.4 wt%는 이론 산소전달량과 거의 동일하므로 위 반응식을 통 해 산소가 발생하였음을 확인할 수 있다. XRD 결과 분석에서도 환원 반응 후 CaO 와 Sn 의 생성을 확인하였다. 이를 통하여 $CaSnO_3$ 입자는 900 °C에서 반복되는 산화·환원 반응에도 산소전달성능이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 산화반응이 일어나는 구간에서 시간 대 질량전환율 그래 프를 살펴보면 산화성가스인 공기 주입 후, 2 min이 경과한 시점에서 산화반응이 완료되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해서 $CaSnO_3$ 입 자는 환원반응이 일어나는 구간에서 느린 반응완료시간을 보였지만, 산화반응이 일어나는 구간에서 상당히 우수한 반응완료시간을 확인 할 수 있었다. 또한 환원구간과 마찬가지로 10사이클의 산화·환원반 응이 반복되어도 사이클에 따른 시간 대 질량전환율 그래프가 비교적 일정하게 유지되는 모습을 보이면서 산화구간에서도 성능이 안정적 으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

결과적으로 $CaSnO_3$ 입자는 반복되는 환원과 산화 반응에서 약 15.4 wt%의 높은 산소전달량을 유지하였다. 따라서 $CaSnO_3$ 입자는 환원반 응 시작점에서 환원반응완료까지 걸리는 시간을 줄일 수 있다면 매체 순환연소공정용 산소전달입자로서 잠재성을 지닌 좋은 후보물질이 될 수 있을 것이라고 판단된다.

그러나 산화반응과 환원반응의 반복에 따른 입자들의 크기변화와

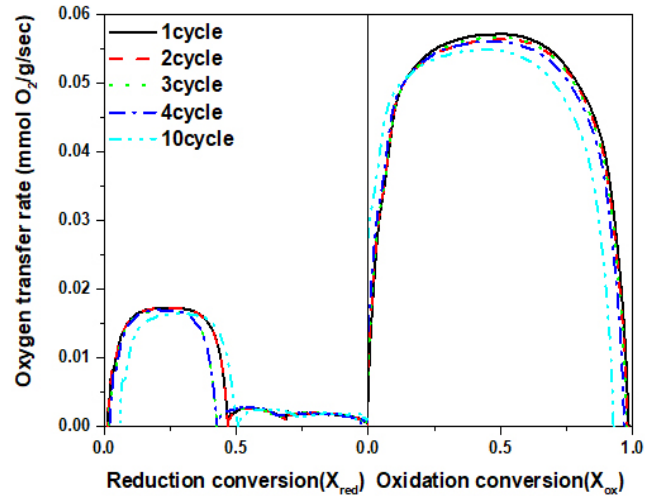


Figure 5. The oxygen transfer rate versus conversion of $CaSnO_3$ oxygen carrier under 15% H_2/N_2 reducing gas and air oxidizing gas conditions.

응집현상이 $CaSnO_3$ 입자의 산소전달성능에는 크게 영향을 미치지 않 는 것을 TGA 실험 결과를 통해 알 수 있었다.

TGA 실험결과를 살펴보면 첫 번째 사이클부터 열 번째 사이클까지 비교적 일정한 산소전달량과 산소전달속도를 유지하는 모습을 통해 FE-SEM 분석을 통해 확인된 형상변화가 $CaSnO_3$ 입자의 산소전달성 능에는 크게 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

Figure 5는 반복되는 산화·환원 사이클에 따른 각 사이클별 전환 율 대 산소전달속도의 그래프이다. 시간에 따른 질량전환율 그래프에서와 마찬가지로 왼쪽은 환원반응이 일어나는 구간에서 성능을 나타 낸 것이고, 오른쪽은 산화반응이 일어나는 구간에서 성능을 나타낸 것이다.

먼저 환원반응이 일어나는 구간에서 전환율에 따른 산소전달속도 의 변화를 살펴보면, 전환율 0.25 부근에서 최대산소전달속도 0.018 $mmol O_2/g \cdot sec$ 를 보임을 확인할 수 있었다. 시간에 따른 질량전환율 그래프에서와 마찬가지로 환원반응이 일어나는 구간에서는 저조한 산소전달속도를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 산화반응이 일어나는 구간에서 전환율에 따른 산소전달 속도의 변화를 살펴보면, 전환율 0.5 부근에서 최대산소전달속도 0.057 $mmol O_2/g \cdot sec$ 를 보임을 확인할 수 있었다. 이는 시간에 따른 질량전환율 그래프에서와 마찬가지로 산화반응이 일어나는 구간에서 성능이 우수함을 의미한다.

결과적으로 환원반응이 일어나는 구간에서 산소전달속도는 낮게 나타났지만, 산화반응이 일어나는 구간에서 산소전달속도가 상당히 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한 산화·환원반응이 반복되 어도 산소전달속도가 비교적 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있 었다.

3.4. Temperature Programmed Reduction & Oxidation (TPR & TPO) 결과 분석

$CaSnO_3$ 입자의 온도변화에 대한 산화·환원특성을 분석하기 위해 TPR 실험과 TPO 실험을 하였다.

Figure 6은 $CaSnO_3$ 입자의 TPR 결과이다. $CaSnO_3$ 입자의 TPR 결 과를 살펴보면 환원반응이 약 380 °C에서 일어나기 시작하여 세 구간

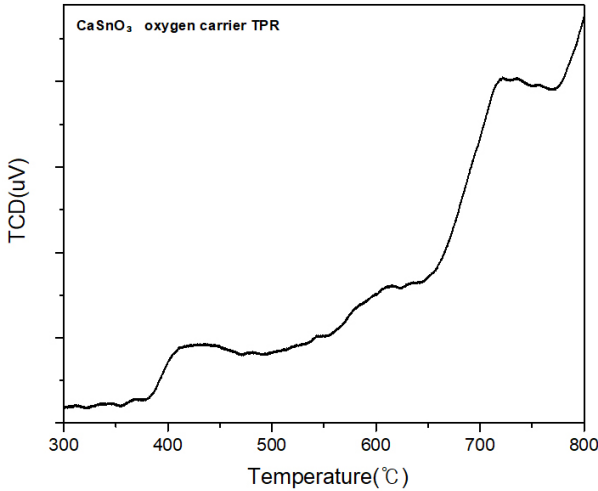


Figure 6. Temperature programmed reduction (TPR) results of the CaSnO₃ oxygen carrier.

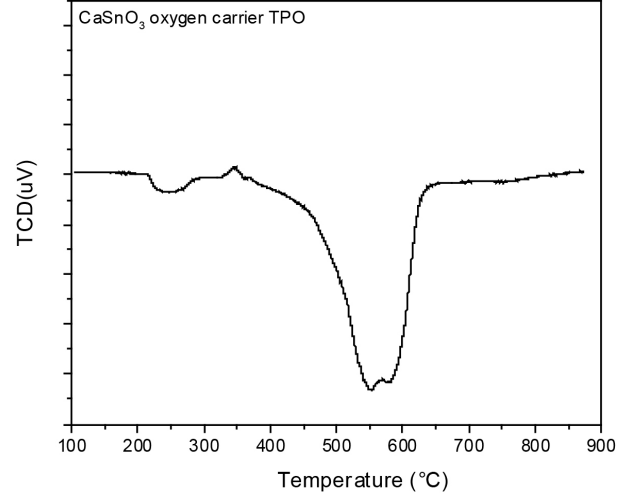


Figure 7. Temperature programmed oxidation (TPO) results of the CaSnO₃ oxygen carrier.

에서 발생하는데 380 °C에서 450 °C까지, 450 °C에서 720 °C까지, 그리고 720 °C 이상에서 환원반응이 진행되는 것을 확인할 수 있다.

Kocemba 등[25]이 보고한 내용에 따르면 첫 환원 구간은 Sn⁴⁺ 이온들의 표면 환원이 발생하고, 두 번째 환원 구간에서는 표면층 내부에서 Sn⁴⁺에서 Sn²⁺로 환원이 일어난다고 할 수 있다. 마지막으로 720 °C 이상 온도에서 수소를 소비하는 것이 Sn⁰으로 환원되는 것에 영향을 미칠 수 있다고 볼 수 있다.

CaCoO₃ 입자의 경우 환원반응 시작 온도는 218.1 °C이고 마지막 온도는 663.4 °C이고 환원 반응은 몇 분이 걸렸다[26]. 두 입자의 환원 온도 차이가 CaSnO₃ 입자의 환원반응 산소전달속도에 상대적으로 영향을 끼친다는 것을 확인할 수 있었다. 환원반응 초기의 빠른 질량감소는 720 °C 이하에서 일어나는 Sn⁴⁺에서 Sn²⁺의 환원반응 때문인 것으로 보이며, 이후의 완만한 질량감소는 Sn²⁺의 Sn⁰으로의 환원으로 판단된다. 빠른 질량감소구간과 완만한 질량감소구간의 질량감소율이 비슷한 것도 Sn⁴⁺ → Sn²⁺ → Sn⁰으로의 순차적인 환원때문인 것으로 판단된다.

다음으로 Figure 7은 CaSnO₃ 입자의 TPO 결과이다. 또한 CaSnO₃ 입자의 TPO 결과 그래프를 살펴보면, TPR 결과와 달리 CaCoO₃ 입자의 TPO 시작 온도는 326.1 °C이고 CaSnO₃ 입자는 200 °C의 낮은 온도에서부터 산화반응이 시작되어 850 °C까지 지속되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 비교적 낮은 온도에서부터 산화반응이 시작되기 때문에 TGA 결과에서 산화반응 구간 산소전달속도가 빠르다는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 환원반응이 일어나는 구간과 비교해봤을 때 산소전달속도가 더 높게 측정되었다고 할 수 있다.

4. 결 론

이번 연구에서는 CaSnO₃ 입자가 매체순환연소공정용 산소전달입자로서 적용이 가능한지를 알아보기 위해 성능분석을 진행하였다.

XRD 분석에서 초기상태에는 CaSnO₃ 단일 상으로 존재하였으며, 10번의 산화반응 후에도 결정구조가 변하지 않고 초기와 동일하게 CaSnO₃ 단일 상으로 존재하는 것을 확인하였다. 또한 환원반응 후에는 CaO와 Sn으로 존재하는 것을 통해 반응식을 세울 수 있었고, 이 반응식을 통해 구한 이론적 산소전달량 값은 15.5 wt%였다. FE-SEM

결과, 초기에 응집되어있는 형상으로 존재하던 입자들이 10번의 산화·환원반응 후에는 분산되었다. 하지만 TGA로 얻어진 산소전달량과 산소전달속도의 변화를 알 수 있는 데이터를 통해 FE-SEM에서 관찰된 형상변화가 산소전달성능에는 크게 영향을 미치지 않은 것을 확인할 수 있었다. TGA 결과 10번의 산화·환원반응이 지속적으로 반복되어도 CaSnO₃ 입자는 산소전달량과 산소전달속도를 일정하게 유지하였다. 특히 산소전달량은 약 15.4 wt%로 유지되었고, 이 값은 반응식으로부터 구한 이론적 산소전달량인 15.5 wt%와 유사한 결과를 보였다. TPR 결과 CaSnO₃ 입자는 380 °C의 비교적 높은 온도에서부터 환원반응이 시작되기 때문에 환원구간에서 성능이 떨어진다는 것을 확인할 수 있었으며, TPO 결과 그래프를 통해 200 °C의 낮은 온도에서부터 산화반응이 시작되어 850 °C에 이르기까지 넓은 온도범위에서 산화반응이 지속적으로 일어나는 것을 통해 CaSnO₃ 입자의 산화 성능이 우수함을 확인하였다.

결과적으로 CaSnO₃ 입자는 산화·환원이 반복되어도 결정구조가 깨지지 않고 안정적으로 유지되는 구조적안정성을 보였으며, 900 °C의 높은 온도에서도 산소전달량과 산소전달속도와 같은 산소전달 성능이 안정적으로 유지되는 열적 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 환원구간에서 산소전달속도가 낮게 측정되는 문제점 또한 확인하였다. 따라서 CaSnO₃ 입자를 매체순환연소공정용 산소전달 입자로서 적용하기 위해서는 환원구간에서 성능개선이 필요하며, 개선이 이루어진다면 산소전달입자로서 충분한 잠재성을 지닌 입자가 될 수 있을 것이라고 판단된다.

감 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(20152010201840).

References

1. J. H. Hwang, E. N. Son, R. Lee, S. H. Kim, J. I. Baek, H. J. Ryu, K. T. Lee, and J. M. Sohn, A thermogravimetric study of CoTiO₃ as oxygen carrier for chemical looping combustion, *Catal. Today*,

- 303, 13-18 (2018).
2. Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, and J. Yan, Property impacts on carbon capture and storage (CCS) processes: A review, *Energy Convers. Manag.*, **118**, 204-222 (2016).
 3. W. L. Theo, J. S. Lim, H. Hashim, A. A. Mustaffa, and W. S. Ho, Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage, *Appl. Energy*, **183**, 1633-1663 (2016).
 4. M. M. Hossain and H. I. de Lasa, Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations-are view, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 4433-4451 (2008).
 5. X. Niu, L. Shen, H. Gu, T. Song, and J. Xiao, Sewage sludge combustion in a CLC process using nickel-based oxygen carrier, *Chem. Eng. J.*, **260**, 631-641 (2015).
 6. Z. Di, Y. Cao, F. Yang, F. Cheng, and K. Zhang, Studies on steel slag as an oxygen carrier for chemical looping combustion, *Fuel*, **226**, 618-626 (2018).
 7. Y. Liu, W. Jia, Q. Guo, and H. Ryu, Effect of gasifying medium on the coal chemical looping gasification with CaSO₄ as oxygen carrier, *Chin. J. Chem. Eng.*, **22**, 1208-1214 (2014).
 8. P. Cho, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Fuel*, **83**, 1215-1225 (2004).
 9. L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, P. Gayan, A. Abad, B. M. Corbella, and J. M. Palacios, Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Fuel*, **83**, 1749-1757 (2004).
 10. T. Mendiara, A. Abad, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayán, and J. Adánez, Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **19**, 322-330 (2013).
 11. A. Tilland, J. Prieto, D. Petitjean, and E. Schaer, Study and analyses of a CLC oxygen carrier degradation mechanism in a fixed bed reactor, *Chem. Eng. J.*, **302**, 619-632 (2016).
 12. H.-J. Ryu, Y. C. Park, S.-Y. Lee, D. Shun, and J.-I. Baek, Fuel conversion and CO₂ selectivity improvement by adding other oxygen carrier for syngas chemical looping combustor at high temperature condition, *Energy Procedia.*, **114**, 407-413 (2017).
 13. A. Abad, J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayan, and J. Celaya, Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 533-549 (2007).
 14. T. Mattisson, A. Jardnas, and A. Lyngfelt, Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-Application for chemical-looping combustion, *Energy Fuels*, **17**, 643-651 (2003).
 15. P. Hallberg, M. Rydén, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, CaMnO_{3-δ} made from low cost material examined as oxygen carrier in Chemical-Looping Combustion, *Energy Procedia.*, **63**, 80-86 (2014).
 16. A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L. F. de Diego, and J. Adánez, Redox kinetics of CaMg_{0.1}Ti_{0.125}Mn_{0.775}O_{2.9d} for chemical looping combustion (CLC) and chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU), *Chem. Eng. J.*, **269**, 67-81 (2015).
 17. R. Sasikala, N. M. Gupta, and S. K. Kulshreshtha, Temperature-programmed reduction and CO oxidation studies over Ce-Sn mixed oxides, *Catal. Lett.*, **71**, 1-2 (2001).
 18. G. Valderrama, M. R. Goldwasser, C. U. de Navarro, J. M. Tatibouet, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, and F. Martinez, Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides, *Catal. Today*, **107-108**, 785-791 (2005).
 19. K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, and H. Li, Three-dimensionally ordered macroporous LaFeO₃ perovskites for chemical-looping steam reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 3243-3252 (2014).
 20. Y. Chen, N. Galinsky, Z. Wang, and F. Li, Investigation of perovskite supported composite oxides for chemical looping conversion of syngas, *Fuel*, **134**, 521-530 (2014).
 21. H. Fang, Z. Kun, Z. Huang, X. Li, G. Wei, and H. Li, Synthesis of three dimensionally ordered macroporous LaFeO₃ perovskites and their performance for chemical looping reforming of methane, *Chin. J. Catal.*, **34**, 1242-1249 (2013).
 22. M. H. Imanieh, M. H. Rad, A. Nadarajah, J. González-Platas, F. Rivera-López, and I. R. Martín, Novel perovskite ceramics for chemical looping combustion application, *J. CO₂ Util.*, **13**, 95-104 (2016).
 23. X. P. Dai, J. Li, J. T. Fan, W. S. Wei, and J. Xu, Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using perovskite LaFeO₃-based oxygen carriers, *Eng. Chem. Res.*, **51**, 11072-11082 (2012).
 24. O. Mihai, D. Chen, and A. Holmen, Chemical looping methane partial oxidation: The effect of the crystal size and O content of LaFeO₃, *J. Catal.*, **293**, 175-185 (2012).
 25. I. Kocemba, J. Długołęcka, M. Wróbel-Jędrzejewska, J. Rogowski, I. Dobrosz-Gómez, and J. Rynkowski, CO and H₂ oxidation over Pt/BaSnO₃ catalysts, *React. Kinet. Mech. Cat.*, **123**, 659-677 (2018).
 26. J. H. Hwang, *A Study of Co Containing Perovskite Oxides as Oxygen Carrier For Chemical Looping Combustion*, Master Dissertation, Chonbuk National University, Jeonju, Korea (2017).