

## 매체순환식 가스연소기용 산소공여입자들의 환원반응성에 미치는 CO<sub>2</sub> 농도의 영향

류호정<sup>†</sup>, 이승용<sup>\*</sup>, 김홍기<sup>\*,\*\*</sup>, 박문희<sup>\*\*\*</sup>

\*한국에너지기술연구원, \*\*충북대학교 공업화학과, \*\*\*호서대학교 통계학과

## Effect of CO<sub>2</sub> Concentration on Reduction Reactivity of Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustor

HOJUNG RYU<sup>†</sup>, SEUNGYONG LEE<sup>\*</sup>, HONGKI KIM<sup>\*,\*\*</sup>, MOONHEE PARK<sup>\*\*\*</sup>

*\*Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea*

*\*\*Department of Industrial Engineering Chemistry,*

*Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea*

*\*\*\*Department of Informational Statistics, Hoseo University, Asan 336-795, Korea*

### ABSTRACT

Effect of CO<sub>2</sub> concentration on reduction reactivity of oxygen carrier particles for chemical-looping combustor were investigated. Four particles, NiO/bentonite, OCN601-650, OCN702-1100, OCN702-1250, were used as oxygen carrier particles and two kinds of gases (CH<sub>4</sub> 5%, N<sub>2</sub> balance and CH<sub>4</sub> 5%, CO<sub>2</sub> balance) were used as reactants for reduction. For all oxygen carrier particles, higher maximum conversion, reduction rate, oxygen transfer capacity, and oxygen transfer rate were achieved when we used N<sub>2</sub> balance gas. OCN601-650 particle showed higher oxygen transfer rate for all gases than other particles, and therefore we selected OCN601-650 particle as the best candidate. For all particles, lower carbon depositions were observed when we used CO<sub>2</sub> balance gas.

**KEY WORDS** : Chemical-looping combustion(매체순환연소), Oxygen carrier(산소공여입자), CO<sub>2</sub>(이산화탄소), Reduction reactivity(환원반응성)

### 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

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

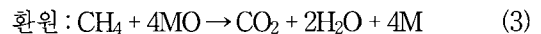
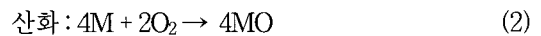
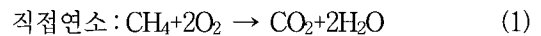
D<sub>c</sub> : degree of carbon deposition, -  
 W<sub>0</sub> : initial weight of oxygen carrier, mg

## 1. 서 론

지구온난화와 관련하여 국내의 온실기체 배출 현황을 살펴보면 CO<sub>2</sub> 배출량이 전체 온실기체의 80% 이상을 차지하며 대부분이 화력발전소에서 배출되는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 지금까지 여러 연구자들에 의해 화력발전소에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 회수하기 위한 다양한 공정들이 제시되었으나 대부분의 공정들이 매우 고비용 공정이며 에너지 손실도 많은 실정이다<sup>2,3)</sup>. 이러한 문제를 극복하기 위해 개발되고 있는 기술 중 공정 내에서 이산화탄소를 원천적으로 분리하는 기술로는 연소전 CO<sub>2</sub> 회수기술, 순산소연소 기술, 매체순환연소 기술 등이 있다<sup>4)</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>5)</sup>.

Fig. 1은 매체순환식 가스연소기의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환

식 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 기체연료(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>7)</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>6,7)</sup>. 그러나 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고<sup>8-10)</sup>, 동일한 전력 생산 과정에서 발생하는 CO<sub>2</sub>가 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>10)</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>11)</sup>.

매체순환식 가스연소기에서 산소공여입자(금속 또는 금속산화물)는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소전달매체 역할과 함께 산화반응

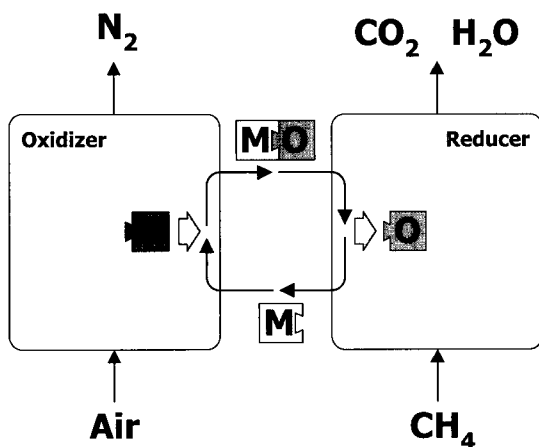


Fig. 1 Conceptual diagram of chemical-looping combustion.

기에서 얻은 열을 환원반응기로 전달하는 열전달 매체의 역할도 함께 하고 있어 전체 시스템을 제어하는 가장 중요한 인자라고 할 수 있다.

지금까지 산소공여입자의 반응성 해석 방법은 주로 열중량분석기에서 수행되었으며, 연료기체로 수소, 메탄, 천연가스, 합성가스를 사용하여 환원 반응을 수행하였다<sup>5)</sup>. 기존 연구들을 종합적으로 살펴보면 대부분의 연구에서 환원반응기체로 순수한 연료 또는 불활성 기체에 연료가 혼합된 기체 (inert gas balanced)를 사용하였으며, 식 (3)과 같은 환원반응에 의해 생성되는 CO<sub>2</sub>의 영향에 대해서는 고려된바가 없다<sup>5)</sup>.

Fig. 2에는 환원반응기 연료로 메탄을 사용하였을 때 연료전환율 변화에 따른 기체농도분포의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 연료전환율이 증가함에 따라 기체중의 CH<sub>4</sub> 농도는 감소하는 반면 CO<sub>2</sub>의 농도는 증가하게 된다. 일반적으로 매체순환식 가스연소기의 환원반응기로 사용되는 기체유동층의 경우, 반응기 하부에서 연료기체가 주입되므로 반응기 상부로 갈수록 연료전환율이 증가하게 되며 고체층의 최상부에서는 반응이 거의 종료되어야 하므로 CH<sub>4</sub> 보다는 CO<sub>2</sub>가 주로 존재하는 조건이 된다. 이와 같이 높이(연료전환

율)증가에 따라 CO<sub>2</sub> 농도가 증가하면 식 (3)에 표시된 바와 같은 환원반응에서 기체 중 CO<sub>2</sub>의 분압이 높아지므로 르-샤틀리에의 원리에 의해 평형이 이동하여 환원반응속도가 낮아지게 된다. 즉, 유동층 반응기의 상부로 갈수록 연료기체의 농도는 감소하고, 생성물의 농도는 증가하므로 환원반응속도가 감소하게 된다. 하지만 기존의 연구들은 주로 순수한 연료기체 또는 불활성 기체에 연료가 혼합된 기체를 사용하였으며, 이와 같은 경우는 연료전환율이 낮은 조건, 즉 CO<sub>2</sub> 농도가 낮은 조건에서 측정된 환원반응속도를 나타내게 되고, 비교적 높은 환원반응속도 결과값을 얻게 된다. 따라서 이와 같은 조건에서 얻어진 최대 환원반응속도를 기준으로 대형장치를 설계할 경우 대형장치 실험조건에서 원하는 반응속도를 얻지 못하게 되며, 이로 인해 원활한 조업이 불가능해 진다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고, 고농도 CO<sub>2</sub> 조건에서의 환원반응성 변화를 해석하기 위해 네 종류의 산소공여입자(NiO/bentonite, OCN 601-650, OCN702-1100, OCN702-1250)에 대해 환원반응기체로 1) CH<sub>4</sub> 5%, N<sub>2</sub> balance, 2) CH<sub>4</sub> 5%, CO<sub>2</sub> balance의 두 가지 조건을 고려하여 환원반응성에 미치는 CO<sub>2</sub>의 영향을 측정 및 고찰하였다. 환원반응성을 나타내는 특성값으로는 최대전환율, 환원반응속도, 산소전달능력, 산소전달속도 및 탄소침적도를 고려하였다.

## 2. 이론적 배경

열중량분석기(TGA)는 온도 또는 시간의 변화에 따른 고체시료의 무게변화를 측정하여 시료의 반응성을 분석할 수 있는 실험장치이다. 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

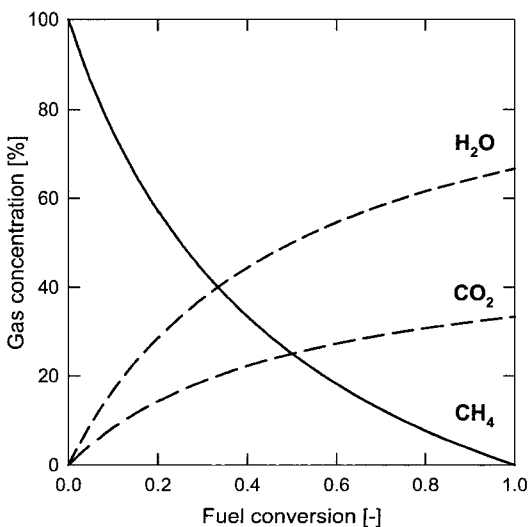


Fig. 2 Gas concentration profiles versus fuel conversion.

있으며, 시간에 따른 전환율 변화 그래프의 기울기는 산소공여입자의 반응속도를 의미한다. 산소공여입자의 전환율 X는 식 (4)에 의해 계산하였다. 식에서 W<sub>oxi</sub>, W<sub>red</sub> 및 W는 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 산소전달능력 C는 식 (5)에 의해 계산하였다. 식에서 W<sub>oxi</sub> 및 W<sub>min</sub>는 각각 산소공여입자가 완전히 산화되었을 때의 입자의 무게와 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 입자마모에 의한 손실도 커지게 된다.

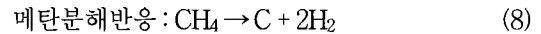
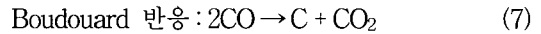
## 2.3 산소전달속도

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

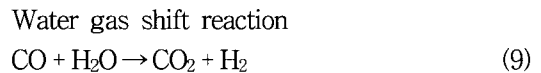
$$R = \frac{dx}{dt} \cdot C \quad (6)$$

## 2.4 탄소침적특성

기체연료에 탄소가 포함된 경우에는 탄소침적 현상이 일어나 전체 공정유지에 바람직하지 않은 영향을 나타낸다. 환원반응에서 탄소침적현상은 식 (7)과 같이 산소공여입자에 포함된 산소가 거의 소모된 경우(산소공여입자의 전환율이 높은 경우), 산소가 부족하므로 연료에 포함된 탄소가 주로 CO 형태로 전환되고, 이렇게 생성된 CO들의 반응에 의해 일어나는 경우와 식 (8)과 같은 CH<sub>4</sub>의 분해 반응에 의해 일어나는 것으로 파악되고 있다<sup>11)</sup>.



이러한 탄소침적 현상을 저감하기 위해 기존 연구자들은 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>12)</sup>.



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(Dc, degree of carbon deposition)의 정의를 나타내고 있다. 탄소침적도는 산소공여입자의 초기무게와 침적된 탄소무게의 비를 의미하며 시간에 따른 탄소침적도 변화 그래프의 기울기는 탄소침적속도를 의미한다. 식에서  $W_c$ 는 탄소침적이 발생한 이후 시간에 따라 측정된 무게,  $W_{min}$ 은 입자의 최소무게(전환율이 최대일 때의 입자무게)를 의미하며  $W_0$ 은 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 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

환원반응기체 변화에 따른 산소공여입자의 환원반응성은 TA instrument사의 TGA 2950 열중량분석기를 이용하여 측정하였다. 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>13,14)</sup>에 자세히 나타나 있다.

환원반응기체로는 1) CH<sub>4</sub> 5%, N<sub>2</sub> balance, 2)

Table 1 Summary of experimental conditions and methods

Particle	NiO/bentonite, OCN601-650, OCN702-1100, OCN702-1250
Temp. [°C]	900 Isothermal
Purge gas	N <sub>2</sub> (100 ml/min)
Reactant gas (reduction)	1) CH <sub>4</sub> 5% (N <sub>2</sub> balance) 2) CH <sub>4</sub> 5% (CO <sub>2</sub> balance)
Method	Initial : 50°C Ramp. : 20°C/min to target temperature Isothermal : 30 min

CH<sub>4</sub> 5%, CO<sub>2</sub> balance를 사용하였다. 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 900°C까지 20°C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰으며 원하는 온도에도달한 후 무게가 안정화 되면 환원반응을 수행하기 위해 질소를 연료기체로 교환하였으며 시간 변화에 따른 산소공여입자의 무게변화를 측정하였다. Table 1에는 본 연구의 실험조건 및 변수를 요약하여 나타내었다. 본 연구에서 환원반응은 기존 연구들<sup>12-14)</sup>에서 최적의 반응성을 나타내었던 900°C에서 수행하였다.

본 연구에 사용된 산소공여입자들 중에서 NiO/bentonite 입자는 무게함량 60%의 NiO를 포함하고 있으며 공업용 원료를 이용하여 혼합법에 의해 대량으로 제조하였고 50kW급 매체순환식 가스연소기의 장기연속운전 실증실험<sup>15-18)</sup>에 사용한 입자로서 새롭게 대량생산된 다른 입자들과의 비교를 위한 대조군으로 사용하였다. 한편 전력연구원에서 분무건조법에 의해 제조된 세 종류의 산소공여입자(OCN601-650, OCN702-1100, OCN702-1250)들은 각각 입자에 포함된 NiO의 무게분율, 결합체 또는 지지체의 조성, 소성온도가 다르며, 산소공여입자의 이름은 OCNXXY-TTT의 형태로 이름이 어졌다. OCN은 니켈계통의 산소공여입자(Oxygen Carrier Nickel based)를 의미하고, XX는 NiO의

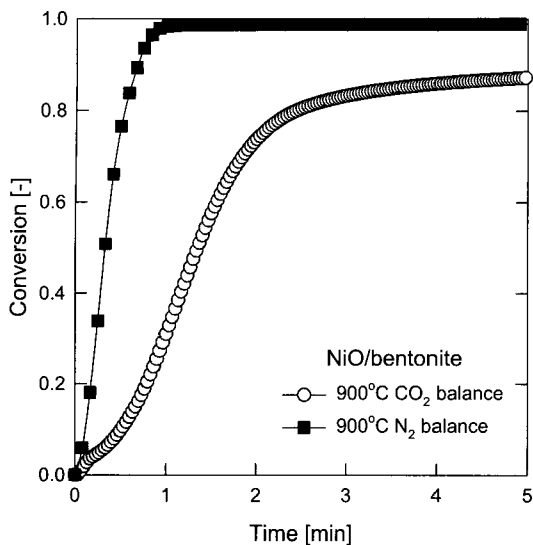


Fig. 3 Conversion versus time for four different conditions.

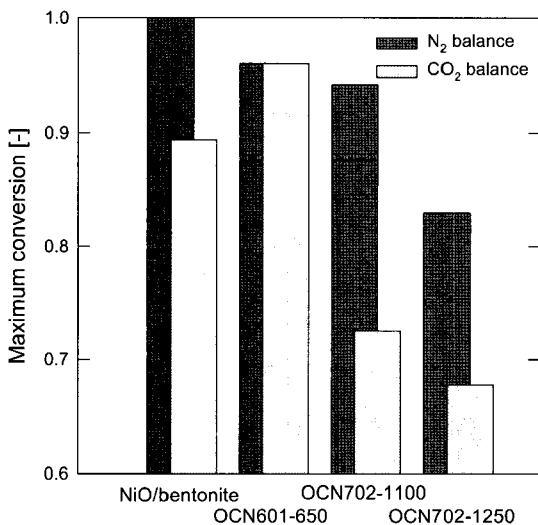


Fig. 4 Comparison of maximum conversion of four oxygen carriers at different balance gases.

무계분율, Y는 지지체와 결합체를 달리하면서 제조된 순서, TTT는 소성온도를 의미한다. 즉 OCN 702-1100 입자의 경우, NiO 무계분율이 70%인 니켈계 산소공여입자 중 2번째로 제조되었으며, 소성온도가 1100°C임을 의미한다. 각 산소공여입자는 동일한 입도분포(106~212 μm)를 갖도록 선정하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 대표적으로 NiO/bentonite 입자에 대해 900°C에서 환원반응기체로 N<sub>2</sub> 분위기의 5% CH<sub>4</sub> 기체를 사용한 경우와 CO<sub>2</sub> 분위기의 5% CH<sub>4</sub> 기체를 사용하였을 때 시간변화에 따른 산소공여입자의 전환율 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 조건에서 반응시간이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다. 한편 환원반응기체의 영향을 살펴보면, N<sub>2</sub> 분위기의 경우가 CO<sub>2</sub> 분위기의 경우보다 같은 시간에서 전환율이 높게 나타났으며, 시간에 따른 전환율 변화의 기울기, 즉 환원반응속도도 높게 나타났다. 이와 같은 경향은 앞서 서론에서 설명한 바와 같이 CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응 기체를 사용한 경우 식 (3)에 표시된 바와 같은 환원반응에서 기체 중 CO<sub>2</sub>의 분압이 높으므로 르-샤틀리에의 원리에 의해 평형이 이동하여 환원반응속도가 낮아지기 때문으로 사료된다.

Fig. 4에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체 변화에 따른 최대전환율의 변화를 비교하여 나타내었다. 최대전환율은 각 조건에서 산소공여입자가 탄소침적 없이 반응할 수 있는 최대값을 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 입자에 대해 같은 온도에서 N<sub>2</sub> 분위기의 경우가 CO<sub>2</sub> 분위기의 경우보다 최대전환율이 높게 나타났으며 Fig. 3의 경우와 마찬가지로 CO<sub>2</sub> 분압 변화에 의한 평형이동에 의한 결과로 사료되었다. 한편 N<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우 NiO/bentonite 입자가 가장 높은 최대전환율을 나타낸 반면, CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우에는 OCN601-650 입자가 가장 높은 최대전환율을 나타내었다. 이와 같은 경향은 환원반응기체 조성 변화에 따라 각 산소공여입자의 반응성이 달라지며, 특히 여러 종류의 산소공여입자들 중에서 최적의 산소공여입자를 선정하는 연구에서는 환원반응기체의 영향을 반드시 고려해야 한다는 것을 나타내고 있다.

Fig. 5에는 네 가지 산소공여입자에 대해 환원반응기체 변화에 따른 환원반응속도의 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에서 환원반응속도는 전환

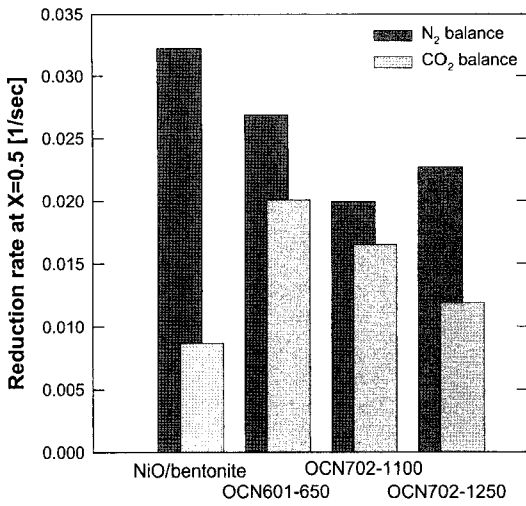


Fig. 5 Comparison of reduction rate of four oxygen carriers at different balance gases.

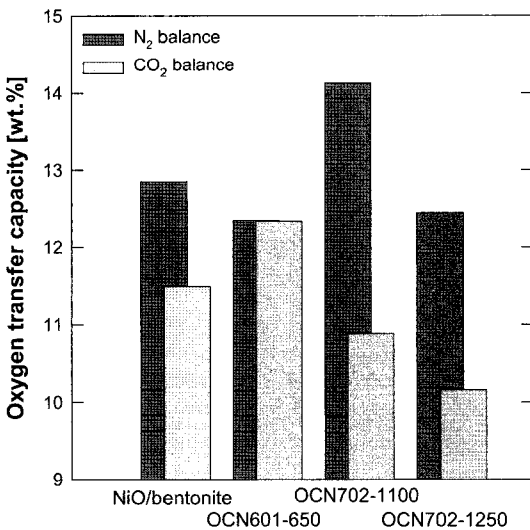


Fig. 6 Comparison of oxygen transfer capacity of four oxygen carriers at different balance gases.

율이 0.5일 때의 값을 기준으로 나타내었다. Fig. 4에 나타난 최대전환율의 경우와 마찬가지로 모든 입자에 대해 N<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우가 CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우보다 환원반응속도가 높게 나타났으며, 최대전환율의 경우와 마찬가지로 CO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 평형

이동의 영향으로 해석할 수 있다. 또한 Fig. 4에 나타난 최대전환율의 경우와 마찬가지로 N<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우 NiO/bentonite 입자가 가장 높은 환원반응속도를 나타낸 반면, CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우에는 OCN601-650 입자가 가장 높은 환원반응속도를 나타내었다.

Fig. 6에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체 변화에 따른 산소전달능력의 변화를 비교하여 나타내었다. Fig. 4에 나타난 최대전환율 및 Fig. 5에 나타난 환원반응속도의 경우와 마찬가지로, 모든 입자에 대해 N<sub>2</sub> 분위기의 경우가 CO<sub>2</sub> 분위기의 경우보다 산소전달능력이 높게 나타났다. 한편 각 입자의 산소전달능력을 비교하면, 환원반응기체의 종류와 입자별로 서로 다른 경향을 나타내었는데, 이에 대해서는 보다 세밀한 검토가 필요하다. 본 연구에 사용한 산소공여입자들 중 NiO/bentonite, OCN601-650 입자의 경우 60 wt.%의 NiO를 포함하고 있는 반면 OCN702-1100, OCN702-1250 입자의 경우 70 wt.%의 NiO를 포함하고 있다. 따라서 이론적인 산소전달능력은 NiO/bentonite, OCN601-650 입자의 경우 12.85%, OCN702-1100, OCN702-1250 입자의 경우 15.00%이며 결과적으로 모든 입자가 고체전환율 1까지 반응할 경우 NiO/bentonite, OCN601-650 입자에 비해 OCN702-1100, OCN702-1250 입자의 산소전달능력이 높게 나타나야 한다. 하지만 Fig. 4에 나타난 바와 같이 NiO/bentonite 입자 이외의 다른 세 가지 산소공여입자들은 최대전환율이 1에 미치지 못하였으며 결과적으로 Fig. 6에 나타난 바와 같이 N<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용할 경우에 OCN702-1100 입자는 NiO/bentonite, OCN601-650 입자에 비해 산소전달능력이 높게 나타났으나, OCN702-1250 입자의 경우에는 NiO 함량이 60%인 입자에 비해 산소전달능력이 낮게 나타나는 결과를 나타내었다. 또한 CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용할 경우, NiO 함량이 70%인 OCN702-1100, OCN702-1250 입자 모두 Fig. 4에 나타난 바와 같이 최대전환율이 다른 입자들에 비해 매우 낮게 나타났으며, 결과적으로 NiO 함량이 60%인 NiO/bentonite, OCN

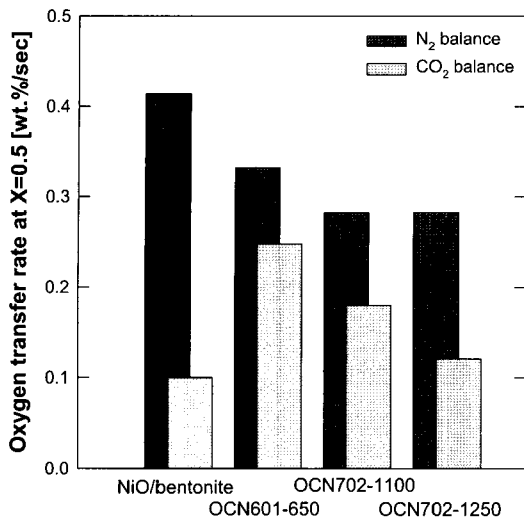


Fig. 7 Comparison of oxygen transfer rate of four oxygen carriers at different balance gases.

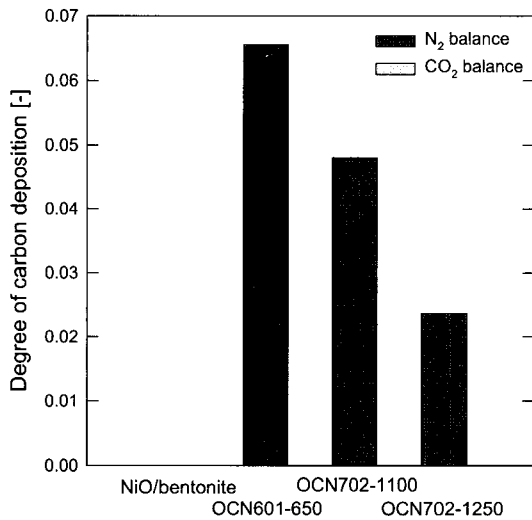


Fig. 8 Comparison of degree of carbon deposition of four oxygen carriers at different balance gases.

601-650 입자에 비해 산소전달능력이 낮게 나타나는 결과를 나타내었다. 결과적으로 각 입자의 산소전달능력을 높이기 위해서는 각 입자에 포함된 금속산화물의 함량과 최대전환율이 모두 높아야 한다.

Fig. 7에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체 변화에 따른 산소전달속도의 변화를 비교하여

나타내었다. 산소전달속도는 산소전달능력과 환원반응속도를 모두 고려한 매개변수이며, 이 값이 높을수록 환원반응에 의해 산소를 빠르게, 많이 전달할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 Fig. 4부터 6까지에 나타난 최대전환율, 환원반응속도, 산소전달능력의 경우와 마찬가지로, 모든 입자에 대해 N<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우가 CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우보다 산소전달속도가 높게 나타났다. 한편 입자별 산소전달속도를 비교하면 N<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우 NiO/bentonite 입자의 산소전달속도가 가장 높게 나타난 반면, CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우 OCN601-650 입자의 산소전달속도가 가장 높게 나타났다.

실제 매체순환식 가스연소기 조업조건을 고려하면, 반응기 하부는 생성물인 CO<sub>2</sub>의 분압이 낮은 조건이고 반응기 상부는 CO<sub>2</sub>의 분압이 높은 조건이므로 반응기 하부는 N<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우의 실험결과를 고려할 수 있으며, 반응기 상부는 CO<sub>2</sub> 분위기의 환원반응기체를 사용한 경우의 실험결과를 고려할 수 있다. 네 가지 산소공여입자를 종합적으로 비교하면 OCN601-650 입자의 경우가 N<sub>2</sub> 분위기와 CO<sub>2</sub> 분위기 모두에 대해 비교적 높은 산소전달속도를 나타내며 환원반응기체 변화에 따른 반응성 차이가 적게 나타나 실제 조업조건에 적용할 수 있는 최적의 산소공여입자로 선정되었다. 한편, NiO/bentonite 입자의 경우 N<sub>2</sub> 분위기에서는 반응속도가 가장 높게 나타났으나 CO<sub>2</sub> 분위기에서는 가장 낮은 반응속도를 나타내어 실제 조건에 적용하기에는 적합하지 않은 것으로 사료되었다.

한편, Fig. 7에 나타난 산소전달속도의 변화경향은 Fig. 5에 나타난 환원반응속도의 변화경향과 유사하였으며 결과적으로 본 연구에서 고려한 산소공여입자들의 반응성 차이는 산소전달능력의 차이보다는 환원반응속도 차이에 주로 영향을 받는 것으로 사료되었다.

Fig. 8에는 각 산소공여입자에 대해 환원반응기체 변화에 따른 탄소침적도의 변화를 비교하여 나



타내었다. 그림에서 탄소침적도는 탄소침적이 시작된 후 5분 동안에 침적된 탄소를 비교하였다. 그림에 나타난 바와 같이 NiO/bentonite 입자의 경우에는  $N_2$  분위기와  $CO_2$  분위기의 환원반응기체 모두에 대해 탄소침적이 발생하지 않았으며 다른 세 가지 산소공여입자의 경우  $N_2$  분위기의 경우 탄소침적이 일어나는 반면,  $CO_2$  분위기의 경우 탄소침적이 발생하지 않았다. 이와 같이  $CO_2$  분위기의 환원반응기체를 사용할 때 탄소침적이 감소하는 것은 식 (7) 및 (8)과 관련하여 해석할 수 있다. 본 실험에서 탄소침적은 주로 산소공여입자에 포함된 산소가 대부분 소모되었을 때, 즉 산소공여입자의 전환율이 높은 경우에 발생하였으므로 탄소침적이 발생할 수 있는 반응인 식 (7)과 (8) 중에서 주로 식 (7)의 반응에 의해 일어나는 것으로 고려할 수 있다. 이와 같은 반응에서  $CO_2$  분위기의 환원반응기체를 사용할 경우 식 (7)에 나타난 boudouard 반응에 의한 생성물( $CO_2$ )의 분압이 높은 조건이므로 평형이동에 의해  $N_2$  분위기인 경우에 비해 탄소침적이 감소하는 것으로 사료된다.

한편, 이와 같은 결과로 미루어 실제 매체순환식 가스연소기 조업조건에서는 탄소침적이 적게 일어날 것을 예측할 수 있다. 즉, 실제 매체순환식 가스연소기의 조업조건에서 유동층 반응기 하부에 존재하는 산소공여입자는 고체전환율이 낮은 조건(즉, 산소공여입자에 포함된 산소가 충분한 조건)이므로 탄소침적이 거의 발생하지 않으며, 상부에 존재하는 산소공여입자의 경우 기체중의  $CO_2$  농도가 높은 조건에 해당하므로 탄소침적이 거의 발생하지 않게 된다. 결과적으로 실제 매체순환식 가스연소기 조업조건은 탄소침적이 발생하기 어려운 조건에서 반응이 진행된다고 할 수 있다.

## 5. 결 론

매체순환식 가스연소기에서 환원반응성에 미치는  $CO_2$ 의 영향을 고찰하기 위해 기존에 보유하고 있던 산소공여입자(NiO/bentonite)와 분무건조법에 의해 대량생산된 세 종류의 산소공여입자들(OCN

601-650, OCN702-1100, OCN702-1250)을 이용하고 환원반응기체로  $N_2$  분위기 및  $CO_2$  분위기의 기체를 이용하여 환원반응 동안의 최대전환율, 환원반응속도, 산소전달능력, 산소전달속도 및 탄소침적도를 측정 및 고찰하였다. 본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 모든 산소공여입자에 대해  $N_2$  분위기의 환원반응기체를 사용한 경우가  $CO_2$  분위기의 환원반응기체를 사용한 경우보다 최대전환율, 환원반응속도, 산소전달능력 및 산소전달속도가 높게 나타났으며 이러한 경향은 기체중  $CO_2$  분압 변화에 따른 평형이동 때문으로 사료되었다.
- 2) 네 가지 산소공여입자들 중에서 OCN601-650 입자의 경우가  $N_2$  분위기와  $CO_2$  분위기 모두에 대해 비교적 높은 산소전달속도를 나타내며 환원반응기체 변화에 따른 반응성 차이가 적게 나타나 실제 조업조건에 적용할 수 있는 최적의 산소공여입자로 선정되었다.
- 3)  $CO_2$  분위기의 환원반응기체를 사용한 경우가  $N_2$  분위기의 환원반응기체를 사용한 경우에 비해 탄소침적이 적게 나타났다.
- 4) 실제 매체순환식 가스연소기 조업조건에서 유동층 반응기 하부는 고체전환율이 낮은 조건이며 상부는  $CO_2$  농도가 높은 조건이므로 탄소침적이 적을 것으로 예상되었다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 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> 2003.

- 2) 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, 1997, pp. S57-S62.
- 3) H. J. Herzog and E. M. Drake, "Long-Term Advanced CO<sub>2</sub> Capture Options", IEA/93/0E6, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK, 1993.
- 4) J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivastava: "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.
- 5) H. J. Ryu : "CO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> free chemical- looping combustion technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Greenhouse Gas Emissions from Power Stations", available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr1p.htm>, 2000.
- 9) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Carbon Dioxide Capture from the Power Stations", available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm>, 2000.
- 10) 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.
- 11) M. Ishida and H. Jin : "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", *Energy*, Vol. 19, No. 4, 1994, pp. 415-422.
- 12) 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.
- 13) 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*, Vol. 20, No. 1, 2009, pp. 45-54.
- 14) 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.
- 15) 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.
- 16) 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.
- 17) 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.
- 18) H. J. Ryu, G. T. Jin and C. K. Yi : “Demonstration of Inherent CO<sub>2</sub> separation and No NO<sub>x</sub> 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.