

CaSO₄ 기반 산소전달입자의 환원과 분해특성

류호정^{1†} · 김하나¹ · 이동호¹ · 진경태¹ · 백점인²

¹한국에너지기술연구원, ²한국전력공사전력연구원

Reduction and Decomposition Characteristics of CaSO₄ Based Oxygen Carrier Particles

HOJUNG RYU^{1†}, HANA KIM¹, DONGHO LEE¹, GYOUNGTAE JIN¹, JEOMIN BAEK²

¹Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea

²Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon, 34056, Korea

Abstract >> As a candidate for cheap oxygen carrier, CaSO₄ based oxygen carriers have been developing. However, research on reaction characteristics and side reaction of CaSO₄ based oxygen carrier is very limited. There are many possible reactions for main components of syngas from coal. In this study, we prepared three CaSO₄ based oxygen carriers (CaSO₄-Fe₂O₃/bentonite, CaSO₄-K₂CO₃/bentonite, CaSO₄-CaO/bentonite) and performed reduction tests by hydrogen. Cyclic reduction-oxidation tests up to 5th cycle are also conducted using hydrogen as fuel. Reduction reactivity of those CaSO₄ based oxygen carriers were compared with that of NiO based oxygen carrier (OCN703-1100). Real weight change fractions of CaSO₄ based oxygen carriers were higher than theoretical oxygen transfer capacity and reactivity of these particles decreased with the number of cycle increased. To check possible side reaction of CaSO₄ based oxygen carriers, CaSO₄ decomposition tests were carried out and SO₂ was detected even at 700°C. Consequently, we could conclude that CaSO₄ based oxygen carriers decompose and release SO₂ and this reaction lead reactivity decay of CaSO₄ based oxygen carries.

Key words : CLC(매체순환연소), Oxygen carrier particle(산소전달입자), Reduction(환원), Decomposition(분해), SO₂(이산화황)

1. 서 론

매체순환식연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 연료를 공기와 직접 접촉시켜 연소하는 기존의 연소방식에 비해 NO_x 저감 및 CO₂ 원천분리가 가능한 장점을 갖고 있어 대기오염저감 및 CO₂ 배출규제에 대응할 수 있는 혁신적 연소/발전 기술로 인정받고

있다¹⁾.

Fig. 1에는 매체순환연소기술의 기본 개념을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 전체 시스템은 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 금속산화물(산소전달입자)이 순환하면서 산화반응기에서 얻은 산소를 환원반응기로 전달하게 된다. 산화반응기(공기반응기)에서는 식 (1)과 같이 금속입자(M)가 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 이

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

Received : 2015.11.6 in revised form : 2015.11.25 Accepted : 2015.12.30

Copyright © 2015 KHNES

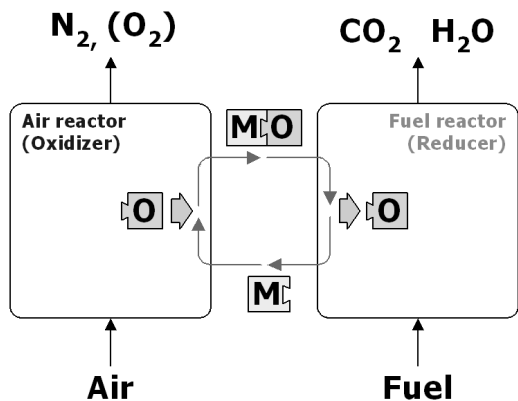


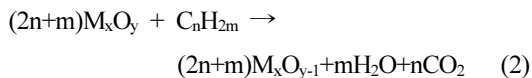
Fig. 1 Conceptual diagram of chemical-looping combustor

동되며, 환원반응기(연료연소기)에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO) 입자가 연료(CH₄, H₂, CO, C_nH_{2n+2}, 천연가스, 석탄, 바이오매스 등)와 반응하여 다시 금속입자를 형성하고 CO₂, H₂O만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 산화반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다²⁾.

산화반응:



환원반응



(여기서, M은 금속을 의미)

이와 같은 별개의 환원-산화반응에 의하면 직접 연소에 비해 여러 가지 장점을 얻을 수 있다. 산화반응은 기체-고체 반응이며 화염이 없는 조건에서 비교적 낮은 온도에서 반응이 일어나기 때문에 저 NO_x 연소가 가능하다. 한편, 환원반응에 의한 기체 생성물은 CO₂와 수증기(H₂O)뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 고농도의 CO₂를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다³⁾.

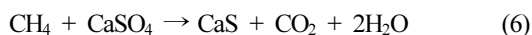
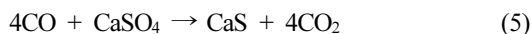
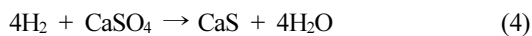
최근에는 고가의 기체연료 대신 저가 연료인 석탄을 이용하는 고체연료 매체순환 연소기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나^{4,10)} 석탄에 포함된 황성분에 의한 반응성 저하가 문제가 되고 있으며, 특히 고체연료에 포함된 회재(ash)가 환원반응기에 축적되는 문제도 해결해야 한다. 고체연료를 연료로 사용할 경우 산소전달입자와 회재를 분리하기 어려우며, 이에 따라 환원반응기에 체류하는 산소전달입자와 회재를 주기적 또는 연속적으로 제거해주어야 한다. 따라서 고체연료 매체순환연소기의 경우 Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Ce 등 고가의 금속성분을 함유한 산소전달입자를 사용하기 보다는 회재와 함께 폐기할 수 있는 (disposable) 저가의 산소전달입자(iron ore, ilmenite, oxide scale, bauxite, CaSO₄ 등)를 사용하고 있다¹¹⁾. 특히 CaSO₄의 경우 1 몰의 입자가 전달할 수 있는 산소(O₂)의 몰수가 2몰이므로 다른 산소전달입자에 비해 많으며¹⁰⁾ Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Ce 등에 비해 원료비가 적게 들기 때문에 경제성 있는 산소전달입자로 주목을 받고 있다.

CaSO₄ 기반 산소전달입자의 반응식을 보다 상세하게 살펴보기 위해 기체연료 중 합성가스에 포함된 가연성 기체인 H₂, CO, CH₄와의 반응을 살펴보면 다음과 같다⁹⁾.

산화반응:

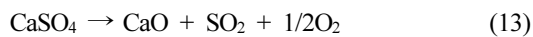
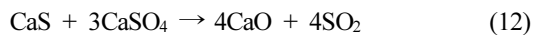
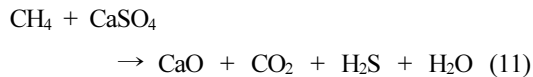
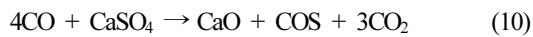
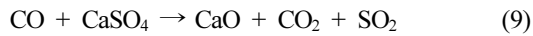
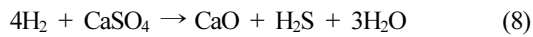
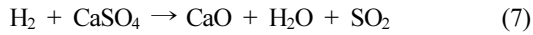


환원반응



그러나 CaSO₄ 기반 산소전달입자는 환원 과정에서 식 (7)부터 (13)에 나타낸 부반응이 일어날 수 있으며

이러한 부반응이 일어날 경우 산화·환원 반복횟수가 증가할수록 산소전달입자의 산소전달능력이 감소하게 되며⁹⁾ 부반응에 의해 배출되는 SO₂, H₂S, COS 등의 추가적인 처리가 필요하게 된다. 최근에는 CaSO₄계 산소전달입자의 부반응을 억제하고 반응성을 향상시키기 위해서 CaSO₄에 다른 성분을 추가하는 연구가 진행되고 있다^{7,9)}.



본 연구에서는 세 가지 CaSO₄ 기반 산소전달입자에 수소를 반응기체로 사용하여 환원반응특성을 측정 및 해석하였으며, 5회까지 환원-산화 cycle 반응 특성도 측

정 및 해석하였다. 또한 기존 연구에서 최적의 산소전달입자로 선정된 Ni 기반 산소전달입자¹¹⁻¹³⁾와 반응성을 비교하였으며 CaSO₄계 산소전달입자의 반응성 저하 원인을 실험적으로 규명하였다.

2. 실험

2.1 산소전달입자

본 연구에서는 CaSO₄를 기초물질로 사용하여 제조한 세 가지 산소전달입자(CaSO₄-Fe₂O₃/bentonite, CaSO₄-K₂CO₃/bentonite, CaSO₄-CuO/bentonite 입자와 기존 연구^{12,13)}에서 최적 산소전달입자로 선정된 NiO를 기초물질로 제조한 OCN703-1100 입자를 사용하였다. 세 가지 CaSO₄ 기반 산소전달입자는 QUST (Qingdao University of Science and Technology)에서 제조되었으며 입자의 형상이 불균일하다. 한편 OCN703-1100 입자는 한전전력연구원에서 분무건조법에 의해 제조되었으며 입자의 형상이 구형으로 이루어져있다.

네 가지 산소전달입자는 체(sieve) 분리를 통해 입자크기 106~212 μm인 입자를 분리하여 사용하였으며, OCN703-1100, CaSO₄-Fe₂O₃/bentonite, CaSO₄-K₂CO₃/bentonite, CaSO₄-CuO/bentonite 입자의 벌크밀도는 각각 1450, 754, 948, 746 kg/m³이다. Table 1에는 네 가지 산소전달입자의 금속산화물 종류 및 함량, 지지체의 종류, 이론적 산소전달능력(theoretical oxygen transfer

Table 1 Summary of oxygen carrier characteristics

Particle name	Raw materials			Theoretical oxygen transfer capacity [g-O ₂ /g-particle]
	Metal oxide [wt.%]	Additive [wt.%]	Supporter [wt.%]	
OCN703-1100	NiO [70%]	-	Confidential [30%]	0.150
CaSO ₄ -Fe ₂ O ₃ /bentonite	CaSO ₄ [56.6%]	Fe ₂ O ₃ [5.7%]	bentonite [37.7%]	0.272
CaSO ₄ -K ₂ CO ₃ /bentonite	CaSO ₄ [56.6%]	K ₂ CO ₃ [5.7%]	bentonite [37.7%]	0.266
CaSO ₄ -CaO/bentonite	CaSO ₄ [28.3%]	CaO [11.7%]	bentonite [60%]	0.133

capacity) 값을 요약하여 나타내었다. 이론적 산소전달 능력은 1 g의 산소전달입자가 전달할 수 있는 산소의 무게를 의미하며 각 입자에 포함된 금속산화물이 환원 되면서 소모되는 산소량을 의미한다.

2.2 실험장치

산소전달입자의 수소에 의한 환원반응 특성 실험 및 환원-산화 반복실험에는 TA instrument사의 SDT Q600 열중량분석기를 사용하였다. 열중량분석기는 수평형 반응기 형태이며 사용 온도범위는 25~1500°C, 승온속도 변화범위는 0.1~100 °C/min, 반응기체는 최대 1 L/min 까지 주입할 수 있다. 시료 최대량은 200 mg까지이며 천칭감도는 0.1 µg이다. 열중량분석기에 주입되는 balance purge 및 furnace purge 기체는 각각의 flow meter로 조절되었으며 열중량분석기에서 시간에 따라 측정된 온도와 무게 데이터는 SDT Q600 module interface를 거쳐 PC에 실시간 저장되었다.

CaSO₄ 기반 산소전달입자의 부반응에 의해 배출되는 기체의 농도분석을 위해서는 소형 유동층 반응기가 사용되었다. 주 반응기는 기포 유동층 형태이며 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체 주입장치, 반응기의 온도제어를 위한 전기히터 및 온도 조절기, 반응기 내부온도를 측정하기 위한 열전대와 온도표시기, 유동층의 압력강하 측정을 위한 2개의 차압형 압력변환기와 압력표시기, 반응기로부터 배출된 기체에 포함된 수분을 응축 제거하기 위한 냉각장치, 배출된 기체의 농도를 분석하기 위한 기체분석기 등으로 구성되어 있다.

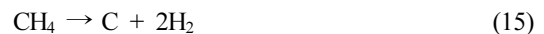
주 반응기인 기포유동층은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.7 m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였다. 유동화기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E & 5850i, Brooks Instrument)와 MFC controller (GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 반응기 하부로부터 0.015m 높이에 설치된 기체분산관(sparger, 0.004m I.D.)으로 주입하였다. 유동층 내

부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 기체분산관으로부터 높이 0.1 m에서 측정하였다. 유동층 반응기의 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 유리제 냉각기를 응축기로 사용하였다. 반응기에서 배출되는 기체의 농도를 분석하기 위해 전용 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 사용하였으며 분해반응에 의해 배출되는 SO₂의 농도를 측정 및 기록하였다. 회분식 반응기의 온도, 압력강하 및 기체분석기에서 분석되는 기체의 농도 값은 실시간으로 PC에 저장되었다.

실험에 사용된 열중량분석기와 회분식 유동층 반응기에 대한 보다 자세한 설명은 기존 문헌^{11,12)}에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

네 가지 산소전달입자에 대해 열중량분석기에서 환원반응기체로 수소(H₂ 5 vol.%, N₂ balance)를 사용하여 환원반응 특성을 측정 및 고찰하였다. 석탄합성가스의 주성분은 H₂, CO, CH₄ 등이 고려될 수 있으나 CO와 CH₄의 경우에는 다음의 식 (14) 및 (15)와 같은 반응에 의해 탄소침적(carbon deposition)이 일어날 수 있어 산소전달입자의 환원반응에 의한 무게감소 뿐 아니라 탄소침적에 의한 무게증가 경향이 함께 나타날 수 있으므로 각 산소전달입자의 환원반응성 측정 실험에서는 탄소침적이 일어나지 않는 기체연료인 수소(H₂)를 사용하였다.



먼저 산소전달입자 약 10 mg을 열중량분석기의 sample pan에 올려놓고 N₂ 100 ml/min을 흘려주면서 상온부터 900°C까지 5°C/min의 속도로 승온하여 900°C에 도달한 후 등온조건에서 기체를 질소에서 수소로 교환하여 환

원반응을 수행하였다.

Fig. 2에는 시간변화에 따른 네 가지 산소전달입자의 무게변화분율(weight change fraction)과 단위시간당 무게변화량(derivative weight change, 즉 환원반응속도)을 비교하여 나타내었다. 무게변화분율과 단위시간당 무게변화량은 각각 다음 식 (16)과 (17)에 의해 계산하였다.

$$\text{Weight change fraction} = \frac{W}{W_0} \quad [-] \quad (16)$$

$$\text{Derivative weight change} = -\frac{dW}{dt} = -\frac{W_n - W_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \quad (17)$$

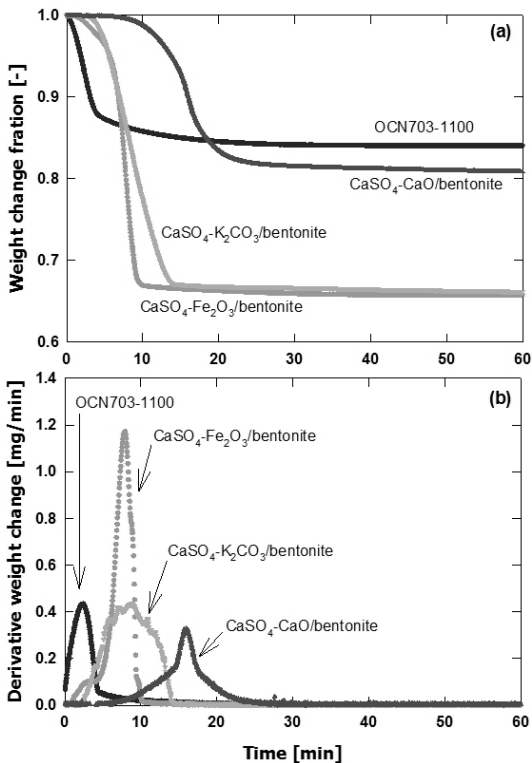


Fig. 2 Comparison of weight change fraction and derivative weight change of four oxygen carriers during reduction with hydrogen at 900°C

식에서 W_0 는 산소전달입자의 초기 무게를, W 는 시간에 따라 측정된 무게를, W_n 은 시간 t_n 에서 측정된 무게, W_{n-1} 은 시간 t_{n-1} 에서 측정된 무게를 의미한다¹²⁾.

Fig. 2(a)에 나타난 바와 네 가지 산소전달입자 모두에 대해 시간이 경과함에 따라 환원반응에 의해 산소가 소모되면서 무게가 감소한 후 일정해지는 경향을 나타내었다. 최대무게 감소량(무게변화분율의 변화량)은 OCN703-1100 입자가 가장 작게 나타났으며, CaSO₄-CaO/bentonite, CaSO₄-K₂CO₃/bentonite, CaSO₄-Fe₂O₃/bentonite 입자 순으로 증가하였다. 이와 같은 경향은 Table 1에 나타난 산소전달입자의 산소전달능력 값과 비교하여 해석할 수 있다. 즉 이론적 산소전달능력이 높은 입자가 무게변화가 가장 많았으며 이론적인 산소전달능력이 가장 낮은 입자가 무게변화가 가장 적게 나타났다.

Table 2에는 Table 1에 나타난 이론적 산소전달능력과 Fig. 2(a)의 결과를 바탕으로 결정된 실제 무게변화분율을 비교하여 나타내었다. Table 2에서 실제 무게변화분율은 다음의 식 (18)과 같이 초기 산소전달입자 무게(W_0)와 환원반응 후 최종 산소전달입자의 무게(W_f)를 이용하여 결정한 값으로 초기 산소전달입자 무게 대비 환원반응에 의한 무게감소량의 분율을 나타낸다.

$$\text{Real weight change fraction} = \frac{W_0 - W_f}{W_0} \quad (18)$$

Table 2 Comparison between theoretical oxygen transfer capacity and real weight change fraction

Particle name	Theoretical oxygen transfer capacity [g-O ₂ /g-particle]	Real weight change fraction [-]
OCN703-1100	0.150	0.159
CaSO ₄ -Fe ₂ O ₃ /bentonite	0.272	0.342
CaSO ₄ -K ₂ CO ₃ /bentonite	0.266	0.339
CaSO ₄ -CaO/bentonite	0.133	0.192

표에 나타난 바와 같이 OCN703-1100 입자의 경우 이론적 산소전달능력과 실제 무게변화분율의 차이가 크지 않았으나 CaSO₄ 기반 산소전달입자의 경우 세 종류 모두 이론적 산소전달능력에 비해 실제 무게변화분율이 크게 나타났다. 이와 같은 결과의 원인으로 우선 실제 금속산화물의 함량이 입자 제조시에 고려된 함량과 다른 경우, 즉 Table 1에 나타난 산소전달입자의 원료 함량(즉, 금속산화물의 함량)은 대표적인 함량인 반면 열중량분석기에 사용된 시료에 대해서는 산소전달 입자에 포함된 금속산화물의 함량이 더 높은 경우를 고려할 수 있으며, 다른 원인으로서는 산소전달입자의 환원 반응 과정 동안 산소가 소모되는 반응 이외에 다른 부반응이 함께 일어나는 것을 고려할 수 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 CaSO₄ 기반 산소전달입자의 경우 이론적 산소전달능력과 실제 무게변화분율의 차이가 크게 나타나는 원인을 확인하기 위한 방법으로는 1) 열중량 분석기 실험에 사용된 산소전달입자의 금속산화물 함량을 측정하는 방법과, 2) CaSO₄ 기반 산소전달입자의 부반응을 확인하는 방법이 사용될 수 있다. 하지만 방법 1)의 경우 산소전달입자에 포함된 금속산화물의 함량을 측정하더라도 열중량분석기를 이용한 실험에 사용된 미량의 입자에도 동일한 함량의 금속산화물이 포함되어있는지 여부를 확인할 수 없는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 방법 2)와 같이 CaSO₄ 기반 산소전달 입자에서 발생할 수 있는 부반응을 실험적으로 확인하고자 하였다.

한편, Fig. 2(b)에 나타난 단위시간당 무게변화량을 비교하면 CaSO₄-Fe₂O₃/bentonite 입자가 가장 높은 반응속도를 보였으나, OCN703-1100 입자에 비해 반응이 늦게 시작되는 경향을 나타내었다.

CaSO₄ 기반 산소전달입자에서 발생할 수 있는 부반응에 대한 실험적 확인에 앞서 각 산소전달입자들의 열적 안정성을 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

Fig. 3에는 산소전달입자들의 안정성을 확인하기 위해서 열중량분석기를 이용하여 700, 800, 850, 900,

950°C의 등온조건에서, 5회까지의 환원-산화 cycle 실험을 수행한 결과를 나타내었다. 환원반응 기체로는 H₂ (5 vol.%, N₂ balance)를 사용하였으며 산화반응 기체로는 공기를 사용하였고 등온조건에서 연속적인 환원-산화 반응을 수행하였다. 그림에서 X축은 1회 환원(1R)부터 5회 산화(5O)까지의 반복실험 횟수를 의미하며, Y축은 각 사이클의 환원 또는 산화반응 과정동안의 실제 무게변화분율(식 (18))의 변화를 나타내었다.

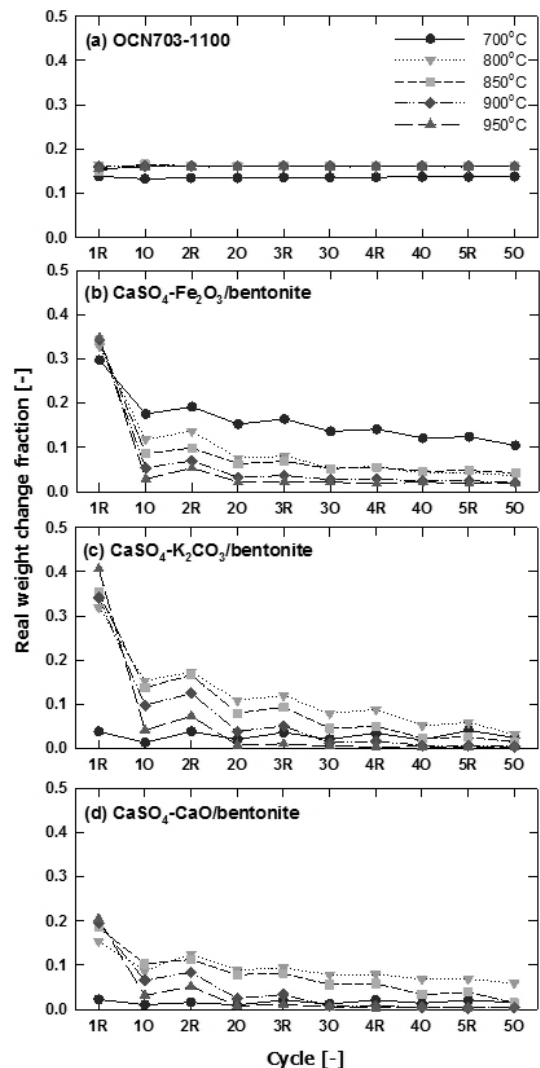


Fig. 3 Comparison of real weight change fraction with number of cycles for four oxygen carrier particles

Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 OCN703-1100 입자의 경우 700°C 조건에서 다른 온도에 비해 무게변화분율이 낮게 나타났으나 800°C부터 950°C까지 거의 유사한 값을 나타내었으며 반복횟수가 증가하는 경우에도 초기의 무게변화분율이 유지되는 경향을 나타내어 950°C까지의 온도범위 내에서 반복횟수 증가에 따른 반응성 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 한편 CaSO₄ 기반 산소전달입자들의 경우, 초기에는 OCN703-1100 입자에 비해 무게변화분율이 높게 나타난 입자도 있지만 모든 입자들이 반복횟수가 증가함에 따라 무게변화분율이 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로, NiO 기반의 OCN703-1100 입자의 경우 환원-산화 반복횟수가 증가해도 초기의 성능을 유지하는 반면, CaSO₄ 기반 산소전달입자들의 경우 반복횟수가 증가함에 따라 성능이 감소하는 결과를 나타내었다. 한편, CaSO₄-Fe₂O₃/bentonite 입자의 경우 700°C에서 무게변화분율이 높게 나타난 후 온도가 증가함에 따라 감소하는 반면, CaSO₄-K₂CO₃/bentonite 입자와 CaSO₄-CaO/bentonite 입자의 경우 800°C에서 최대 무게변화분율을 나타낸 후 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2, Table 2 및 Fig. 3을 함께 고려하면 NiO 기반 산소전달입자인 OCN703-1100 입자의 경우 이론적 산소전달능력과 실제 무게변화분율이 유사하게 나타나고, 반복횟수가 증가할 경우에도 초기의 무게변화분율이 유지되는 반면, CaSO₄ 기반 산소전달입자들의 경우 이론적 산소전달능력에 비해 1차 환원반응에서의 무게변화분율이 높게 나타났으며 반복횟수가 증가함에 따라 무게변화분율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 CaSO₄ 기반 산소전달입자들의 경우, 1차 환원반응 동안 산소가 소모되는 반응 이외에 다른 부반응이 진행되며, 이 부반응에 의해 산소전달량 이외에 추가적인 무게감소가 일어난다는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 3에 나타난 바와 같이 이와 같은 부반응은 반복횟수가 증가함에 따라(즉 시간이 경과함에 따라) 계속적으로 일어나며 이 부반응에 의해 산소를 전

달할 수 있는 물질이 지속적으로 소모되어 반복횟수가 증가함에 따라 무게변화분율이 감소한다는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 CaSO₄ 기반 산소전달입자의 경우 부반응에 의해 산소를 전달할 수 있는 물질이 시간에 따라 감소한다고 가정하면, 이 물질이 무엇인지에 대한 확인이 필요하다.

본 연구에서는 CaSO₄ 기반 산소전달입자에 대해 일어날 수 있는 부반응으로 식 (13)과 같은 CaSO₄의 분해 반응을 우선적으로 고려하였다. 즉, 고온조건에서 CaSO₄가 분해하여 SO₂가 발생하고, 이로 인해 산소가 연료에 전달되지 못하고 SO₂ 형태로 소모되므로 Table 2에 나타난 바와 같이 이론적 산소전달능력에 비해 실제 무게변화분율이 더 크게 나타나는 것으로 가정하였다. 예를 들면, CaSO₄ 기반 산소전달입자가 수소와 반응할 경우 이론적 산소전달능력은 식 (4)와 같이 CaSO₄가 환원되면서 CaS로 변화되는 조건을 고려하여 계산된 값인 반면, 식 (13)과 같이 CaSO₄의 분해반응이 일어나는 경우 CaSO₄는 SO₂를 배출하면서 CaO 형태로 변화되므로 CaS로 변화될 때에 비해 고체상태의 무게는 더 감소하게 되어 실제 무게변화분율이 이론적 산소전달능력에 비해 크게 나타날 수 있다. 또한 고온조건에서 이러한 부반응에 의해 지속적으로 SO₂가 소모되기 때문에 Fig. 3(b), (c), (d)에 나타난 바와 같이 환원-산화 반복횟수가 증가함에 따라 실제 무게변화분율이 지속적으로 감소하는 것으로 가정하였다.

이와 같은 가정을 확인하기 위한 방법으로 고온조건에서 불활성기체인 질소를 공급하는 경우에 배출기체의 농도를 분석하였으며, 이를 위해 소형 유동층 반응기를 사용하였다.

실험 전 먼저 유동층 반응기에 고체층 높이 0.4 m에 해당하는 인조규사와 산소전달입자 3 g을 투입하였으며 유동화기체로 N₂ 2 Nl/min을 흘려주면서 반응기의 온도를 상승시켰으며, 700, 800, 900°C에서 90분 동안 유지하면서 배출되는 기체중의 SO₂의 농도를 기체분석기를

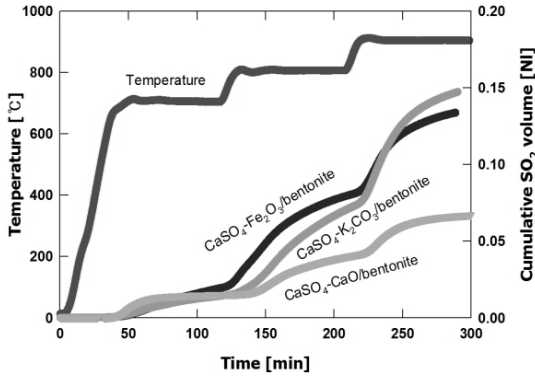


Fig. 4 Trends of temperature and cumulative SO₂ volume with time for three CaSO₄ based oxygen carrier particles

이용하여 실시간으로 측정하였다.

Fig. 4에는 세 가지 CaSO₄ 기반 산소전달입자에 대해 소형 유동층 반응기에서 시간과 온도 변화에 따라 측정된 누적 SO₂ 부피의 변화를 나타내었다. 누적 SO₂ 부피는 매 초당 측정된 SO₂ 농도 및 주입 N₂ 유량을 기준으로 물질수지 해석을 통해 결정하였다.

그림에 나타난 바와 같이 세 가지 CaSO₄ 기반 산소전달입자 모두에 대해 700°C에서도 SO₂가 배출되었으며 온도가 증가함에 따라 누적 SO₂ 부피가 증가하는 경향을 나타내는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 700°C 이상의 온도에서 CaSO₄ 기반의 산소전달입자는 식 (13)과 같은 CaSO₄의 분해반응이 일어나며, 이로 인해 SO₂가 배출될 수 있음을 실험적으로 증명하고 있다. 또한 900°C까지 온도를 증가시키는 경우 지속적으로 SO₂를 배출하는 것을 알 수 있었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 CaSO₄의 함량이 가장 적은 CaSO₄-CaO/bentonite 입자의 경우가 누적 배출 SO₂ 부피가 가장 작게 나타났으며, CaSO₄ 함량이 유사한 CaSO₄-Fe₂O₃/bentonite 입자와 CaSO₄-K₂CO₃/bentonite 입자의 경우에는 누적 배출 SO₂ 부피도 유사하게 나타났다.

결과적으로 본 연구에 사용된 CaSO₄ 기반 산소전달입자의 경우 식 (13)과 같은 CaSO₄의 분해반응에 의해 SO₂가 발생하고, 이로 인해 산소전달입자에 포함된 산

소가 연료에 전달되지 못하고 SO₂ 형태로 소모될 수 있으며, 이로 인해 환원-산화 반복횟수가 증가함에 반응성이 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

고체연료 매체순환연소기에 적용하기 위해 개발한 세 가지 CaSO₄ 기반 산소전달입자의 환원-산화 반응성을 측정 및 해석하였으며 기존 연구에서 최적의 산소공여 입자로 선정된 NiO 기반의 산소전달입자인 OCN703-1100 입자와 성능을 비교하였다. CaSO₄ 기반 산소전달입자의 경우 실제 무게변화량이 이론적 산소전달능력에 비해 높게 나타났으며, 수소에 의한 환원-산화 사이클실험 과정에서 반복횟수가 증가함에 따라 무게변화량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향의 원인으로 CaSO₄의 분해반응이 일어나는 것을 가정하였으며 N₂ 분위기에서도 SO₂가 배출되는 것을 실험적으로 확인하여 CaSO₄ 기반 산소전달입자의 반응성 저하 원인을 규명하였다. 결과적으로 CaSO₄ 기반 산소전달입자를 사용하기 위해서는 이러한 부반응을 최소화하는 노력이 필요하다.

후 기

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

References

1. H. J. Ryu, "CO₂-NO_x Free Chemical-looping Combustion Technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
2. H. J. Ryu, S. S. Park, J. H. Moon, W. K. Choi, and Y. W. Rhee, "Effects of Temperature, Pressure, and Gas Residence Time on Methane Combustion Cha-

- racteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized bed Reactor”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 173-182.
3. H. J. Ryu, and G. T. Jin, “Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 42, No. 5, 2004, pp. 588-597.
 4. Y. Liu, Q. Guo, Y. Cheng, and H. J. Ryu, “Reaction Mechanism of Coal Chemical Looping Process for Syngas Production with CaSO₄ Oxygen Carrier in the CO₂ Atmosphere”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, 2012, pp. 10364-10373.
 5. M. Zheng, L. Shen, and J. Xiao, “Reduction of CaSO₄ Oxygen Carrier with Coal in Chemical Looping Combustion : Effects of Temperature and Gasification Intermediate”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 4, 2010, pp. 716-728.
 6. Q. Guo, Y. Cheng, Y. Liu, W. Jia, and H. J. Ryu, “Coal Chemical Looping Gasification for Syngas Generation Using an Iron-Based Oxygen Carrier”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, 2014, pp. 78-86.
 7. Y. Liu, W. Jia, Q. Guo, and H. J. Ryu, “Effect of Gasifying Medium on the Coal Chemical Looping Gasification with CaSO₄ as Oxygen Carrier”, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2014.
 8. M. Zheng, L. Shen, and X. Feng, “In situ Gasification Chemical Looping Combustion of a Coal Using the Binary Oxygen Carrier Natural Anhydrite Ore and Natural Iron Ore”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 83, 2014, pp. 270-283.
 9. H. Guo, X. Hu, Y. Liu, W. Jia, M. Yang, M. Wu, H. Tian, and H. J. Ryu, “Coal Chemical -looping Gasification of Ca-based Oxygen Carriers Decorated by CaO”, *Powder Technology*, Vol. 275, 2015, pp. 60-68.
 10. S. Zhang, R. Xiao, J. and L. S. Bhattacharya, “Performance of Fe₂O₃/CaSO₄ Composite Oxygen Carrier on Inhibition of Sulfur Release in Calcium-based Chemical Looping Combustion”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 17, 2013, pp. 1-12.
 11. H. J. Ryu, C. W. Lee, D. H. Lee, D. H. Bae, S. Y. Lee, and Y. S. Park, “Direct Combustion Characteristics of Coal by Oxygen Carrier”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 25, No. 1, 2014, pp. 87-96.
 12. K. S. Kim, “Natural Gas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particles in a Batch Fluidized Bed Reactor”, Master Thesis, Daejeon University, Supervised by Yeong-Seong Park, Byun-Uk Bae and Ho-Jung Ryu, 2010, pp. 1-100.
 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 Society of Hydrogen Energy*, Vol. 19, No. 4, 2008, pp. 348-358.