

## 기포유동층에서 산소전달입자들의 메탄 연소특성

류호정<sup>1†</sup> · 박영철<sup>1</sup> · 이승용<sup>1</sup> · 조성호<sup>1</sup> · 선도원<sup>1</sup> · 백점인<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>한국전력공사전력연구원

### CH<sub>4</sub> Combustion Characteristics of Oxygen Carriers in a Bubbling Fluidized Bed

HO-JUNG RYU<sup>1†</sup>, YOUNGCHEOL PARK<sup>1</sup>, SEUNG-YONG LEE<sup>1</sup>, SUNG-HO JO<sup>1</sup>,  
DOWON SHUN<sup>1</sup>, JEOM-IN BAEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea

<sup>2</sup>Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon, 34056, Korea

**Abstract** >> To compare reduction reactivity of oxygen carrier particles, CH<sub>4</sub> combustion characteristics were measured and investigated in a bubbling fluidized bed reactor with increasing CH<sub>4</sub> concentration from 10 to 100 %. Among five oxygen carriers (OC-1, OC-2, SDN70, C14, C28), OC-1, OC-2, SDN70 particles were selected as better oxygen carriers from the viewpoints of fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity. However, some oxygen carriers showed lower fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity even though they have high oxygen transfer capacity. Therefore, we could conclude that not only TGA tests to measure the oxygen transfer capacity but also fluidized bed tests to analyze exhaust gas concentration should be performed to select better oxygen carrier without misunderstanding of carriers reactivity.

**Key words** : CLC(매체순환연소), Oxygen carrier particle(산소전달입자), Reduction(환원), Fluidized bed(유동층), CH<sub>4</sub>(메탄), Oxygen transfer capacity(산소전달량)

## 1. 서 론

새로운 CO<sub>2</sub> 포집기술의 하나인 매체순환연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 기존 연소 방식과는 달리 하나의 연소기를 공기반응기와 연료반응기로 분리하여 두 반응기 사이를 순환하는 산소전달입자(oxygen transfer particle)에 의해 산소를 전달하는 연소기술로서 기존 연소방식에 비해 NO<sub>x</sub> 저감

및 CO<sub>2</sub> 원천분리가 가능하고 순산소 연소기술과는 달리 공기분리설비(ASU, Air Separation Unit)가 필요하지 않은 장점이 있다<sup>1)</sup>.

Fig. 1에는 매체순환연소 기술의 개념을 나타내었다. 전체 공정은 공기반응기와 연료반응기로 구성되어 있으며 공기반응기에서는 산화반응이, 연료반응기에서는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 산소전달입자가 순환하면서 공기반응기에서 얻은 산소를 연료반응기로 전달하게 된다. 공기반응기에서는 식 (1)과 같이 금속입자(M)가 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속

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

Received: 2016.7.16 in revised form: 2016.8.9 Accepted: 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

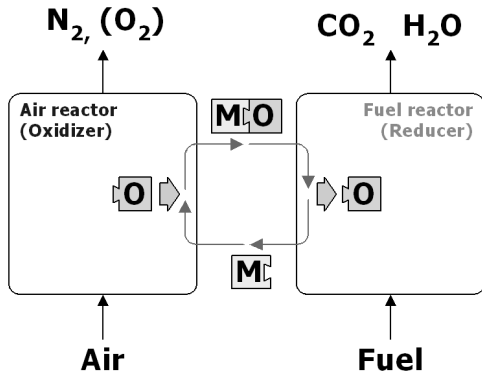


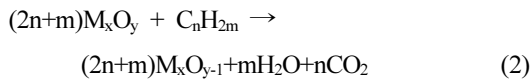
Fig. 1 Basic concept of chemical-looping combustion

산화물은 연료반응기로 이동되며, 연료반응기에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO) 입자가 연료(CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, 천연가스, 석탄, 바이오매스 등)와 반응하여 다시 금속입자를 형성하고 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 금속입자는 공기반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다<sup>2)</sup>.

산화반응:



환원반응:



이와 같이 별도의 반응기에서 산화-환원 반응을 수행할 경우 저 NO<sub>x</sub> 연소가 가능하고, 고농도의 CO<sub>2</sub>를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다<sup>3)</sup>.

매체순환식 연소기에서 산소전달입자는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소전달매체 역할과 함께 공기반응기에서 얻은 열을 연료반응기로 전달하는 열전달매체의 역할도 함께 하고 있어 전체 시스템을 제어하는 가장 중요한 인자라고 할 수 있다. 이러한 산소전달입자의 성능을 해석 및 비교하기 위한 가장 간단한 방법으로 열중량분석기를 이용하여 산소전달입자와 연료와의 반응에 의한 무게감소량을

측정하는 방법이 널리 사용되고 있으며, 최대 무게감소량 및 무게감소속도를 이용하여 산소전달량 및 산소전달속도를 측정할 수 있다. 하지만 열중량분석기에 의한 측정 방법은 고체입자의 전화를 측정하는 방법이며, 환원반응 동안 기체전화를 변화에 따른 연료전환율(fuel conversion), CO<sub>2</sub> 선택도(CO<sub>2</sub> selectivity) 및 CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> 배출농도 등에 대해서는 고려할 수 없는 단점이 있다<sup>4)</sup>.

최근에 Kim 등<sup>5)</sup>은 매체순환연소에 적용하기 위해 개발한 일곱 가지 산소전달입자 중 적절한 후보군을 선정하기 위해 열중량분석기에서 네 종류의 환원반응기체를 이용하여 산소전달량을 측정 및 해석하였으며 입자의 마모손실율을 비교하기 위해 ASTM D5757-95 방법에 의해 마모손실율을 측정하였고 결과를 종합적으로 비교하여 마모손실율이 높은 두 종류의 산소전달입자(NiO/bentonite, OCN703-1100)와 산소전달능력이 낮은 두 종류의 산소전달입자(C14, C28)를 제외한 SDN70, OC-1, OC-2 입자를 후보군으로 선정한 바 있다. 본 연구에서는 기존 연구의 후속 연구로서 기존 연구에서 선정된 SND70, OC-1, OC-2 입자와 함께 유럽에서 개발된 저가 산소전달입자인 C14, C28 입자를 사용하여 기포유동층 반응기에서 환원반응기체로 천연가스의 주 성분인 메탄을 사용하여 환원반응 과정에서 배출되는 기체의 농도를 분석하였고, 이를 통해 환원반응 동안의 연료전환율, CO<sub>2</sub> 선택도, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> 배출농도를 측정 및 비교하였으며 이와 같은 과정을 통해 다섯 종류의 산소공여입자들 중 우수한 산소전달입자를 선정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 산소전달입자

본 연구에서는 기존 연구<sup>5)</sup>에서 우수한 산소전달입자 후보군으로 선정된 세 종류의 산소전달입자(SDN70, OC-1, OC-2)와 유럽에서 개발된 저가 산소전달입자

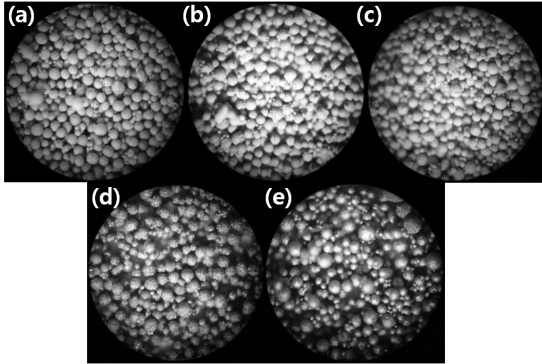


Fig. 2 Photos of oxygen carrier particles, (a) SDN70, (b) OC-1, (c) OC-2, (d) C14, (e) C28

인 C14, C28 입자를 함께 사용하여 총 다섯 종류의 산소전달입자를 사용하였다. Fig. 2 및 Table 1에는 본 연구에 사용된 산소전달입자의 사진 및 특성을 나타내었다. 다섯 종류의 산소전달입자 모두 한전전력연구원에서 분무건조법<sup>6,7)</sup>에 의해 제조되었으며 구형을 나타내었다. SDN70, OC-1, OC-2 입자의 경우 NiO가 주성분인 반면 C14 및 C28 입자의 경우 유럽에서 개발된 조성<sup>8,9)</sup>으로, 저가 소재인 Ca, Mn, Mg가 주성분인 특징이 있다. 각 입자의 원료물질, 벌크밀도 및 입자크기는 Table 1에 함께 나타내었다.

Table 1 Summary of oxygen carrier properties

Particle name	Raw materials		Bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]	Particle size [μm]
	Metal oxide [wt.%]	Support /Promoter [wt.%]		
SDN70	NiO [70%]	Alumina/Magnesia	2285	75~212
OC-1	NiO [70%]	Mainly alumina	2075	75~212
OC-2	NiO [70%]	Alumina/Magnesia	2341	75~212
C14	CaMn <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3.5</sub> [100%]	-	1555	75~212
C28	CaMn <sub>0.775</sub> Mg <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.125</sub> O <sub>3.5</sub> [100%]	-	1841	75~212

## 2.2 실험장치

주 반응기는 기포유동층 형태이며 내경 0.05 m, 총 높이 0.8 m의 SUS310S로 제작하였다. 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계를 통해 반응기 하부에서 0.005 m 높이에 삽입된 기체분사관(sparger)을 통해 주입하였다. 반응기 바닥을 기준으로 상부방향으로 0.05 m와 0.65 m에 위치한 압력탭에 차압형 압력변환기를 연결하여 유동층 내부의 차압을 측정하였다. 유동층 내부 온도는 반응기 상부로부터 열전대(K-type)를 삽입하여 반응기 바닥으로부터 높이 0.1, 0.5 m의 두 지점에서 측정하였다. 전기히터는 최대 950°C까지 승온 시킬 수 있도록 설계 되었으며, 온도제어는 반응기 내부 2곳과 히터 외부온도 중 선택하여 운전할 수 있다. 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 온라인 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advaned Optima)를 사용하였으며 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>의 농도를 실시간으로 측정 및 기록하였다. 반응기의 온도, 기체 유량, 차압 및 기체 분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도 값은 PLC를 거쳐 실시간으로 PC에 저장되었다. Fig. 3에는 본 연구에서 사용된 기포유동층 반응기의 개략도를 나타내었다.

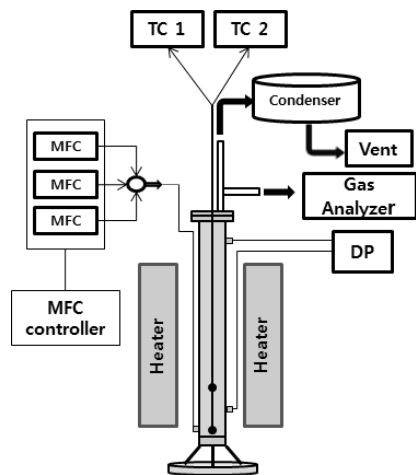


Fig. 3 Schematic of a bubbling fluidized bed reactor

### 2.3 실험조건 및 방법

환원반응기체로는 메탄(CH<sub>4</sub>)을 사용하였으며 산화반응기체로는 공기(air)를 사용하였다. 먼저 상압 기포유동층 반응기에 고체층 높이 0.3 m에 해당하는 산소전달입자를 장입한 후 공기 2 Nl/min을 흘려주면서 900°C까지 온도를 상승시켰다. 온도가 상승한 후 질소에 의한 purge 과정을 수행하였다. 반응기 내부 온도가 900°C를 유지하고 기체분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0임을 확인한 후 질소를 메탄(또는 메탄과 질소 혼합기체)으로 전환하여 환원 반응을 수행하였다. 기체를 전환하는 과정에서 반응기 내부 온도 변화와 유동층의 차압변화를 최소화하기 위해 질소의 유량을 감소시키면서 메탄의 유량을 서서히 증가시켰다. 기체를 전환하는 과정을 포함하여 환원반응을 약 10분 동안 진행하였으며 환원반응 실험 후에는 반응기 내부 기체를 교환하기 위해 질소를 주입하였고 기체분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0이 되면 기체교환이 종료된 것으로 고려하였으며 기체를 공기로 전환하여 산화반응을 수행하였다. 산화반응은 분석기에서 측정되는 산소농도가 증가하여 공기 중의 산소농도인 21%에 도달한 경우에 산화반응이 종료된 것으로 고려하였다. 산화반응이 종료된 후에는 다시 질소를 사용하여 반응기 내부 기체를 교환하였으며 마찬가지로 분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0이 될 때까지 진행하였다. 이와 같이 환원-purge-산화-purge의 단계를 거친 후 다른 농도의 메탄기체를 주입하여 실험하였다. 산소전달입자의 환원반응에 미치는 메탄농도의 영향을 살펴보기 위해 CH<sub>4</sub> 10, 25, 50, 75, 100 %(N<sub>2</sub> balance)의 기체를 사용하였다. 환원반응과 산화반응 동안 기체 유량은 2 Nl/min으로 유지하였으며 기체 유속 0.06 m/s에 해당한다.

### 2.4 연료전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도

산소전달입자의 환원 반응성을 비교하기 위해 연

료전환율(fuel conversion)과 CO<sub>2</sub> 선택도(CO<sub>2</sub> selectivity)를 측정 및 해석하였다. 연료전환율은 주입된 연료기체 중 반응한 연료의 몰수를 의미하며 식 (3)과 같이 계산하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도를 이용하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO<sub>2</sub>와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전환율을 통해 반응기에 주입된 연료기체가 산소공여입자와 어느 정도 반응하였는지를 확인 할 수 있다<sup>2,4)</sup>.

CO<sub>2</sub> 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 CO<sub>2</sub>의 형태로 배출되는 기체의 분율을 의미하며 식(4)와 같이 계산하였으며 CO<sub>2</sub> 선택도가 높을수록 CO<sub>2</sub>의 원천분리가 용이함을 의미한다<sup>2,4)</sup>.

$$\text{Fuel conversion} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{CO}_2 \text{ selectivity} = \frac{\text{CO}_2 \text{ in output gas}}{\text{Total carbon in output gas}} \times 100 \quad (4)$$

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 대표적으로 상압 900°C에서 CH<sub>4</sub> 25% (N<sub>2</sub> balance) 2 Nl/min을 주입하면서 시간에 따라 측정한 반응기 내부 온도, 차압 및 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> 농도의 변화를 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 환원반응 실험 동안 반응기 내부온도는 900 °C에서 유지되었으며 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 반응기 내부의 고체높이에 비례하는 차압 값도 거의 일정하게 유지되었다. Fig. 4(c)에 나타난 기체농도분석 결과, 연료기체가 주입되면 산소전달입자와 반응하여 CO<sub>2</sub>가 배출되기 시작하였으며 1 몰의 CH<sub>4</sub>가 산소전달입자와 반응하면 1몰의 CO<sub>2</sub>를 배출하므로 배출되는 CO<sub>2</sub> 농도는 주입되는 CH<sub>4</sub>의 농도(25%)와 유사한 값까지 증가한 후 일정한 값을 유지하였다. Fig. 4(c)에서 초기에 CO<sub>2</sub> 농도가 서서히 증가하는 이유는 유동층 반응기에 주입되는 기체를 질소에서

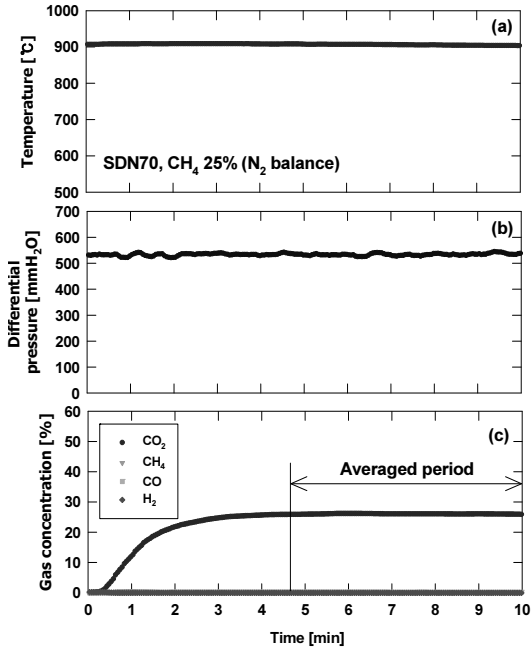


Fig. 4 Trends of temperature, differential pressure, and gas concentration during reduction of oxygen carrier (SND70, CH<sub>4</sub> 25%)

(질소+메탄)으로 교체하는 과정에서 반응기 내부 온도와 차압 변화를 최소화하기 위해 질소의 유량을 서서히 감소시키면서 메탄의 유량을 서서히 증가시키는 방법을 사용하였으며, 이로 인해 반응기에 주입되는 메탄의 농도가 서서히 증가하고 메탄이 산소전달입자와 반응하여 CO<sub>2</sub>로 전환되어서 검출되는 CO<sub>2</sub>의 농도 또한 서서히 증가하기 때문이다. 환원반응 동안 CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>는 매우 낮은 값을 나타내었다. 본 연구에서 환원반응 동안의 연료전환율, CO<sub>2</sub> 선택도 및 배출기체의 상대농도(relative concentration)를 계산하기 위한 데이터는 Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이 전체 환원반응 기간 중 CO<sub>2</sub> 농도가 증가한 후 일정하게 유지되는 기간 동안의 데이터를 사용하였다.

Fig. 5에는 Fig. 4에 나타난 환원반응과 질소에 의한 purge 과정을 거친 후 산화반응 동안 공기 2 Nl/min을 주입하면서 시간에 따라 측정된 배출기체의 농도변화를 나타내었다. 산화반응 동안 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 기체만이 검출되었으며 그림에 나타난 바와 같이 산

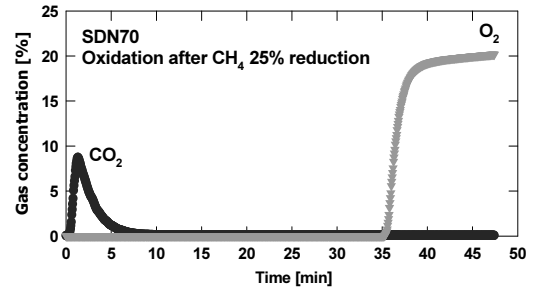


Fig. 5 Trends of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentration during oxidation of oxygen carrier (SND70, after CH<sub>4</sub> 25% reduction)

화반응 초기에는 환원반응 동안 기체주입라인 또는 산소전달입자에 침적된 탄소가 주입되는 공기중의 산소와 반응하여 연소하면서 CO<sub>2</sub>가 배출되었으며, 이후 산소전달입자가 산화되면서 주입된 산소가 모두 소모되어 산소가 배출되지 않는 구간이 존재하였다. 결과적으로 주입되는 산소는 초기에 침적된 탄소의 연소에 주로 사용되며 이후 산소전달입자의 산화반응에 사용되는 것으로 사료되었다. 이후 산소전달입자의 산화반응이 종료되어감에 따라 산소농도가 증가하여 공기 중의 농도(21%)와 같아질 때 까지 증가하는 경향을 나타내었다. 본 연구에서는 각 환원반응 후에 산화반응을 수행하여 환원반응 동안 소모된 산소를 다시 보충(재생)하는 과정을 거친 후 다른 조건에서의 환원반응을 수행하였다.

Fig. 6에는 다섯 종류의 산소전달입자에 대해 CH<sub>4</sub>

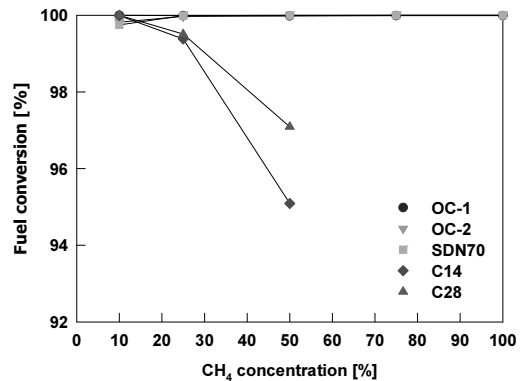


Fig. 6 Fuel conversion versus CH<sub>4</sub> concentration during reduction of oxygen carriers

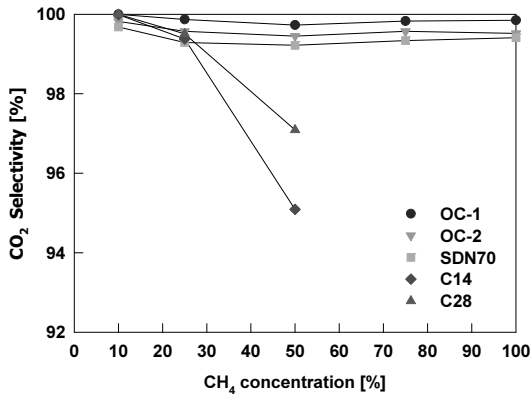


Fig. 7 CO<sub>2</sub> selectivity versus CH<sub>4</sub> concentration during reduction of oxygen carriers

농도를 10, 25, 50, 75, 100% (N<sub>2</sub> balance)로 변화시켜가며 환원반응을 수행하였을 때 연료전화율의 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 OC-1, OC-2, SDN70 입자의 경우 모든 CH<sub>4</sub> 농도조건에서 높은 연료전화율을 나타내었다. 한편 C14, C28 입자의 경우 CH<sub>4</sub> 농도가 증가함에 따라 연료전화율이 감소하는 경향을 나타내었다. C14, C28 입자의 경우 CH<sub>4</sub> 농도 75, 100% 조건에서 Fig. 4(c)와 같이 CO<sub>2</sub> 농도가 수평인 구간이 존재하지 않고 시간이 경과함에 따라 CH<sub>4</sub> 농도가 증가하고 CO<sub>2</sub> 농도가 증가한 후 지속적으로 감소하는 경향을 나타내어 Fig. 6에 표시하지 않았다. 결과적으로 C14, C28 입자의 경우 CH<sub>4</sub> 농도가 높은 조건에서는 주입된 CH<sub>4</sub>의 연소반응이 원활하게 일어나지 않는 것으로 사료되었다.

Fig. 7에는 Fig. 6에 나타난 조건에서 측정된 CO<sub>2</sub> 선택도의 변화를 나타내었다. Fig. 6과 마찬가지로 C14, C28 입자의 경우 CH<sub>4</sub> 농도가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 선택도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. OC-1, OC-2, SDN70 입자 중에서는 OC-1 입자의 CO<sub>2</sub> 선택도가 가장 높게 나타났으며 OC-2, SDN70 입자 순으로 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 2에는 Kim 등<sup>5)</sup>의 보고에서 각 산소전달입자들에 대해 열중량분석기에서 CH<sub>4</sub> 5%(N<sub>2</sub> balance) 기체를 이용하여 측정된 최대 산소전달량과 본 연구

Table 2 Comparison of measured oxygen transfer capacity, CO<sub>2</sub> selectivity, and relative concentration

Particle name	Measured maximum oxygen transfer capacity <sup>5)</sup> [%]	CO <sub>2</sub> selectivity @50% CH <sub>4</sub> input	Relative concentration [%] @ 50% CH <sub>4</sub> input		
			CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
SDN70	9.9	99.2	0.77	99.23	0.00
OC-1	12.2	99.7	0.00	99.73	0.02
OC-2	9.7	99.5	0.54	99.45	0.00
C14	9.2	95.1	0.00	95.10	4.90
C28	7.6	97.1	0.00	97.10	2.90

에서 CH<sub>4</sub> 50% (N<sub>2</sub> balance) 조건에서 측정된 CO<sub>2</sub> 선택도 및 상대농도 값을 비교하여 나타내었다. 표에서 최대 산소전달량은 단위 질량의 산소전달입자가 환원반응 과정에서 전달할 수 있는 최대 산소무게를 의미하며 열중량분석기에 의한 환원반응 실험에서 무게감소량을 기준으로 결정될 수 있다. 또한 각 성분의 상대농도는 전체 배출기체 중에서 H<sub>2</sub>O와 N<sub>2</sub>를 제외한 기체의 농도 백분율을 의미한다. 표에 나타난 바와 같이 CH<sub>4</sub>에 대한 최대 산소전달량이 높은 입자가 CO<sub>2</sub> 선택도도 높게 나타나지는 않았으며 OC-2 입자의 경우 SDN70 입자에 비해 최대 산소전달량이 낮음에도 불구하고 높은 CO<sub>2</sub> 선택도를 나타내었다. 또한 C28 입자의 경우 C14 입자에 비해 최대 산소전달량은 낮음에도 불구하고 C14 입자에 비해 높은 CO<sub>2</sub> 선택도를 나타내었다. 이와 같이 열중량분석기를 이용한 실험결과와 유동층을 이용한 실험결과가 다른 이유는 열중량분석기를 이용한 실험은 소량의 고체입자에 비해 기체반응물이 과량으로 주입되는 조건인 반면, 유동층을 이용한 실험은 과량의 고체입자에 대해 기체반응물이 소량으로 주입되는 조건인 차이가 있으며, 산소전달능력은 고체의 전화율을 고려한 것인 반면, Fig. 6과 Fig. 7에 나타난 연료전화율 및 CO<sub>2</sub> 선택도는 기체의 전화율을 고려한 것이므로 서로 차이를 나타내기 때문으로 사료된다. 또한 C14, C28 입자의 경우, Table 2에 나타난 바와 같이

열중량분석기에서 측정된 산소전달능력은 다른 입자들과 큰 차이가 없으나, Fig. 6 및 Fig. 7에 나타난 바와 같이 메탄 농도가 증가함에 따라 연료전화율 및 CO<sub>2</sub> 선택도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 산소전달능력은 큰 차이가 없지만 기체연료와의 반응속도가 낮아서 주입된 기체연료를 주어진 기체 체류시간 동안 완전하게 연소할 수 없기 때문으로 사료되었다. 결과적으로 열중량분석기를 이용한 환원반응 실험만으로 산소전달입자의 성능을 비교하여 최적 입자를 선정하는 것은 무리가 있으며, 열중량분석기에 의한 실험과 함께 환원반응 동안 배출되는 기체의 농도분석을 통해 기체의 반응성을 함께 고려하는 것이 필요하다.

한편, Table 2에 나타난 조건에서 SDN70, OC-2 입자의 경우 주입되는 CH<sub>4</sub>가 모두 연소되어 CO 또는 CO<sub>2</sub>로 전환되는 반면 OC-1, C14, C28 입자의 경우 주입되는 연료가 일부 연소되지 않고 배출되는 것으로 나타났다. 이와 같은 경우 Fig. 6에 나타난 연료전화율을 감소시키는 원인이 될 수 있다. 또한 OC-1, C14, C28 입자의 경우 CH<sub>4</sub> 일부가 연소되지 않고 배출되는 반면 CO 배출량은 0%를 나타내었다. 결과적으로 CO 및 CH<sub>4</sub> 배출량이 모두 작게 나타난 OC-1 입자가 가장 높은 CO<sub>2</sub> 선택도를 나타내었다.

최종적으로 연료전화율과 CO<sub>2</sub> 선택도를 함께 고려하면 본 연구에서 고려한 다섯 종류의 산소전달입자 중에서는 OC-1, OC-2, SDN70 입자를 우수한 산소전달입자로 선정할 수 있었으며 후속 연구(가압 반응성 해석 및 연속운전)를 통해 최적 산소전달입자를 선정하고자 한다.

#### 4. 결 론

기포유동층 반응기에서 환원반응기체로 메탄을 사용하여 환원반응 과정에서 배출되는 기체의 농도 분석을 통해 다섯 종류의 산소전달입자에 대한 환원

반응성을 측정 및 비교하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) OC-1, OC-2, SDN70 입자가 다른 입자들에 비해 높은 연료전화율과 CO<sub>2</sub> 선택도를 나타내어 우수한 산소전달입자로 선정되었다.
- 2) 열중량분석기에 의해 측정된 최대 산소전달량 값만으로 산소전달입자의 성능을 비교하기에는 무리가 있으며 환원반응 동안 배출되는 기체의 농도분석을 통해 기체의 반응성을 함께 고려하는 것이 필수적이다.
- 3) 최적 산소전달입자 선정을 위해서는 실제 조업조건인 고온-고압 조건에서의 반응성 해석과 함께 산화-환원 장기연속운전을 통해 반응성의 지속 여부를 추가적으로 확인하는 것이 필요하다.

#### 후 기

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

#### References

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, S. S. Park, J. H. Moon, W. K. Choi, Y. W. Rhee, "Effects of Temperature, Pressure, and Gas Residence Time on Methane Combustion Characteristics 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, 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. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, 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 Society of Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
  5. H. Kim, J. Park, J. I. Baek, H. J. Ryu, "Selection of Oxygen Carrier Candidates for Chemical Looping Combustion by Measurement of Oxygen Transfer Capacity and Attrition Loss", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 4, 2016, in print.
  6. J. I. Baek, S. R. Yang, T. H. Eom, J. B. Lee and C. K. Ryu, "Effect of MgO addition on the physical properties and reactivity of the spray dried oxygen carriers prepared with a high content of NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Fuel*, Vol. 144, 2015, pp. 317-326.
  7. J. I. Baek, C. K. Ryu, J. H. Lee, T. H. Eom, J. B. Lee, H. J. Ryu, J. Ryu, J. Yi, "The effects of using structurally less-stable raw materials for the support of a spray-dried oxygen carrier with high NiO content", *Fuel*, Vol. 102, 2012, pp. 106-114.
  8. N. Galinsky, M. Sendi, L. Bowers, F. Li, "CaMn<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (B=Al, V, Fe, CO, and Ni) Perovskite Based Oxygen Carriers for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)", *Applied Energy*, Vol. 174, 2016, pp. 80-87.
  9. M. Schmitz, C. J. Linderholm, "Performance of Calcium Manganate as Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion of Biochar in a 10 kW Pilot", *Applied Energy*, Vol. 169, 2016, pp. 729-737.