

매체순환식 가스연소기 적용을 위한 세 가지 산소공여입자들의 반응성 및 내마모성

류호정[†], 진경태

한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터

Reactivity and Attrition Resistance of Three Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor

Ho-Jung Ryu[†], Gyoung-Tae Jin

Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

To find a suitable oxygen carrier particle for a 50kW chemical-looping combustor, which was designed and installed to demonstrate continuous oxidation and reduction, three oxygen carrier particles(NiO/bentonite, NiO/NiAl₂O₄, CoO_x/CoAl₂O₄) were prepared. The reactivity and the attrition resistance of particles were measured and investigated by a thermo-gravimetical analyzer and an attrition test apparatus respectively. From the viewpoints of oxygen transfer capacity, optimum reaction temperature(operating temperature range), reaction rate, carbon deposition rate, and attrition resistance, NiO/bentonite particle showed better performance than the other particles, therefore we selected NiO/bentonite particle as an optimum oxygen carrier particle.

주요기술용어 : Chemical-Looping Combustor (매체순환식 가스연소기), Carbon dioxide (이산화탄소), Nitrogen oxides (질소산화물), Power generation (발전), Oxygen Carrier Particles (산소공여입자)

1. 서 론

새로운 천연가스연소, 합성가스 및 탄화수소

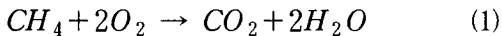
[†] Corresponding author : hiryu@kier.re.kr

계 기체연료의 연소 기술인 매체순환식 가스연소(CLC, Chemical-Looping Combustion) 기술은 공정 내에서 별도의 분리설비 없이 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있다. 그리고 thermal NO_x의 발생이 없으며 발전효율이 높아 차세대 저공해-고효율 천연가스 발전

기술로 관심을 얻고 있다¹⁾.

매체순환식 가스연소기기술은 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. 이와 같은 별개의 산화-환원반응에 의하면 직접적인 연소반응에 비해 여러 가지 장점을 얻을 수 있다. 식(2)의 산화반응은 기체-고체 반응이며 화염(flame)이 없는 상태에서 일어나기 때문에 thermal NO_x의 발생을 원천적으로 차단할 수 있으며²⁾, 식(3)의 환원반응에 의한 기체생성물은 CO₂와 수증기뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 고농도의 CO₂를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다. 식(2)와 식(3)을 더하면 식(1)과 같아지게 되며, 전체 공정의 열출입은 직접연소의 경우와 같아지게 된다.

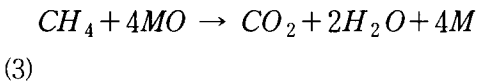
Direct combustion :



Oxidation :



Reduction :



매체순환식 가스연소기기술 개발은 크게 시스템 해석 및 경제성 평가, 산소공여입자 개발, 공정 개발의 세 분야로 나눌 수 있다. 매체순환식 가스연소기에 대한 시스템 해석 및 경제성 평가 분야의 연구동향을 살펴보면 Ishida 등³⁾, Ishida와 Jin⁴⁾, Anhedenen과 Svedeberg^{5, 6)}, Jin과 Ishida⁷⁾ 등은 엑서지 분석(exergy analysis)을 통해 매체순환식 가스연소기의 발전효율이 기존의 석탄가스화 복합발전(IGCC, Integrated gasification combined cycle), 순산소 수소연소 스팀사이클(HTSC, H₂/O₂ fired high temperature steam cycle)의 경우와 유사하거나 더 높은 것으로 발표하였으며, Wolf 등⁸⁾, Copeland 등⁹⁾은 ASPEN

PLUS를 이용한 공정모사를 통해 매체순환식 가스연소기의 발전효율이 천연가스 복합발전(NGCC, Natural Gas Combined Cycle), 고체산화물 연료전지-가스터빈 시스템(SOFC-GT, Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine)과 유사하거나 더 높은 것으로 발표하였다. 한편 Ryu 등¹⁰⁾은 열용량 기준 50kW 매체순환식 가스연소기에 대한 개념설계 및 변수해석을 통해 매체순환식 가스연소기에 적합한 공정구성, 조업조건 등을 선정하였으며 고속유동층-기포유동층 조건에서 매체순환식 가스연소기의 조업조건이 기존의 순환유동층 조업조건과 유사하며 현재의 산소공여입자 제조기술 수준에서 매체순환식 가스연소기의 조업이 가능하다고 발표한 바 있다. 시스템 해석 및 경제성 평가에 대한 기존의 연구결과를 종합하면 매체순환식 가스연소기기술은 기존의 발전방식과 발전효율이 유사하거나 더 높으며 NO_x 저감, CO₂ 원천분리가 가능하기 때문에 대기오염물질 규제 강화에 대응하고 온실가스를 감축할 수 있는 신기술로 평가받고 있다.

매체순환식 가스연소기에 대한 공정개발 연구동향을 살펴보면 일본 Tokyo Institute of Technology의 Ishida 교수 연구팀^{3,4)}과 Advanced Industrial Science and Technology의 Hatano 박사 연구팀²⁾은 TGA, 고정층, 순환유동층 조건에서 반응실험을 수행한 바 있으며, 스웨덴 Chalmers University of Technology의 Lyngfelt 교수 연구팀¹¹⁾의 경우 고정층, 기포유동층에서 반응실험을, 순환유동층에서 수력학특성에 대한 실험을 수행한 바 있다. 미국 TDA Research Institute의 Copeland 등⁹⁾은 가압기포유동층 조건에서 반응실험을 수행한 바 있으며, 노르웨이 Norwegian University of Science and Technology의 Bolland 교수 연구팀¹²⁾은 고정층과 기포유동층 조건에서 반응실험을 수행한 바 있다. 한편 국내의 경우 한국에너지기술연구원에서 TGA, 고정층, 기포유동층, 순환유동층, 가압유동층에서 반응실험이 수행되었으며 체계적인 scale-up 과정을 통해 가압순환유동층 형태의

50kW급 매체순환식 가스연소기의 실증이 진행 중이다. 매체순환식 가스연소기에 대한 공정개발 연구동향을 종합하면 국내의 기술수준이 선진국에 비해 앞서 있으며 관련기술을 선도하고 있다¹⁾.

매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 산소공여입자 개발과 관련한 연구동향을 살펴보면 금속산화물로는 Co, Fe, Ni, Cu계 물질들이 사용되었으며 지지체로는 bentonite 또는 clay, YSZ(Yttria-Stabilized Zirconia), Al₂O₃, MgO, TiO₂, NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ 등이 사용되었다. 매체순환식 가스연소기 관련 연구팀들의 기술수준을 비교하면 일본 Tokyo Institute of Technology의 Ishida 교수 연구팀²⁾이 다른 연구팀에 비해 여러 종류의 금속산화물 및 지지체를 이용한 산소공여입자를 개발하였다. 최근 한국에너지기술연구원에서도 5종류의 산소공여입자가 개발된 바 있으며 산소공여입자의 반응성과 입자제조기술에 대해 일본의 기술수준에 근접한 결과를 보고한 바 있다¹⁾. 지금까지의 산소공여입자 제조기술개발은 주로 소형 반응실험장치(TGA, 고정층)를 이용한 실험결과를 기준으로, 반응속도의 개선에 대한 연구가 진행되었기 때문에 실제공정에 적용하기 위해 필수적으로 고려해야하는 산소전달능력에 따라 요구되는 반응속도, 고체순환속도 및 내마모성에 대한 고려는 이루어지지 않았다. 또한 개발된 산소공여입자의 경제성에 대한 분석도 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 열용량 기준 50kW급 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위해 개발된 세 종류의 산소공여입자(NiO/bentonite, NiO/NiAl₂O₄, CoOx/CoAl₂O₄)에 대해 최적반응온도, 산소전달능력, 산화-환원 반응속도, 탄소침적속도 등의 반응성을 측정하였으며, 내마모성도 함께 측정하여 산소공여입자의 반응성과 내구성을 비교하여 최적의 산소공여입자를 선정하였다. 본 연구에서 고려된 선정기준은 추후 산소공여입자의 성능개선을 위한 기준으로 사용될 수 있으며 본 연구를 통해 선정된 최적의 산소공여입자는 50kW급 매체순환식 가스연소기를 이용한 산화-환원 연속반

응 실험실험에 이용된다.

2. 실험

2.1 산소공여입자

본 연구에 사용된 산소공여입자는 한국에너지기술연구원의 세 연구팀에서 2년 동안의 연구를 통해 선정한 다양한 조성 및 제조방법을 사용하여 대량생산한 산소공여입자로 NiO/bentonite, NiO/NiAl₂O₄, CoOx/CoAl₂O₄ 입자를 사용하였다. 각각의 입자들은 서로 다른 원료물질과 제조방법으로 생산되었으며 각각 혼합법, 용해법, 공침법 및 합침법에 의해 제조되었으며 각 입자들의 자세한 제조방법은 기존의 보고^{13, 14)}에 나타나 있다. Table 1에는 각 산소공여입자들의 원료물질, 제조방법 및 물성을 요약하여 나타내고 있다. 각 산소공여입자의 특성 중에서 중요하게 고려할 값은 산소공여입자 중의 금속산화물 함량으로 NiO/bentonite 입자의 경우 60%의 NiO가 포함되어 있으며 NiO/NiAl₂O₄, CoOx/CoAl₂O₄ 입자의 경우 금속산화물과 지지체 모두 산소를 주고받을 수 있으므로 정확한 산소전달능력을 예측할 수 없다. 결과적으로 NiO/NiAl₂O₄, CoOx/CoAl₂O₄ 입자들의 경우에는 수소에 의한 환원실험을 통해 산소전달능력을 결정해야 한다. 세 가지 산소공여입자들 중에서 NiO/bentonite 입자는 금속산화물과 지지체 모두 공업용 원료를 사용하여 제조하였으므로 화학용 원료를 사용한 다른 입자들에 비해 매우 경제적이다.

2.2 반응성 실험

세 가지 산소공여입자들의 반응성은 TA instrument사의 TGA 2950 열중량분석기를 이용하여 측정하였다. TGA 2950은 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도범위는 25~1000 °C, 승온속도(heating rate) 변화범위는 0.1~100 °C/min이며 반응기체는 최대 100 ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게측정범위는 시료와 시료접시를 합한 무

Table 1 Raw materials, preparation methods and physical properties of oxygen carrier particles

Particle Name	Raw material		Preparation method	Bulk density [kg/cm ³]	Apparent density [kg/m ³]	Porosity [%]
	Metal oxide	Binder/Support				
NiO/Bentonite	Nickel oxide NiO Nippon Chem. 90%, commercial grade	Bentonite DC-B1,G.B Donghae Commercial grade	Mixing	1130	4010	68.6
NiO/NiAl ₂ O ₄	Nickel nitrate hexahydrate NiO(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Dong Yang Chem 99%	Aluminium isopropoxide [(CH ₃) ₂ CHO] ₃ Al Aldrich >98%	Dissolution	1490	4920	76.2
Co ₃ O ₄ /CoAl ₂ O ₄	Cobalt(II) nitrate hexahydrate Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Junsei Chemical Co. >97%	Cobalt(II) nitrate hexahydrate Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Junsei Chemical Co. >97% Aluminum nitrate nonahydrate Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O Junsei Chemical Co. >98	Coprecipitation Impregnation	1180	3970	67.7

계 0.1 µg ~ 100 mg 또는 1 µg ~ 1000 mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1 µg까지이다. 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 보고¹⁵⁾에 자세히 나타나 있다.

반응성 실험은 1) 비 등은 수소 환원실험, 2) 비 등은 공기 산화실험, 3) 등은 메탄 환원실험, 4) 등은 공기 산화실험을 수행하였다. 비 등은 수소 환원실험은 세 가지 산소공여입자에 대해 환원 반응의 최적온도와 산소전달능력을 측정하기 위해, 비 등은 공기산화실험은 산화반응의 최적온도와 산소전달능력을 측정하기 위해, 등은 메탄 환원실험은 환원반응에서 온도변화에 따른 반응속도 변화 및 탄소침적속도 비교를 위해, 등은 공기 산화실험은 산화반응에서 온도변화에 따른 반응속도 변화를 비교하기 위해 수행하였다. 비 등은 수소 환원실험에서 환원반응기체로 천연가스의 주성분인 메탄 대신 수소를 사용한 이유는 메탄을 사용하면 탄소침적이 발생하여, 환원반응이 종결되기 전에 산소공여입자에 탄소가 침적되면서

무게가 증가하기 때문에 산소전달능력을 정확하게 측정하기 어렵기 때문이다.

비 등은 수소 환원실험과 비 등은 공기 산화실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 먼저 약 10 mg의 산소공여입자를 TGA sample platform 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 기체를 수소 또는 공기로 교환하고 50 °C부터 1000 °C까지 2 °C/min의 승온속도로 온도를 상승시키면서 시간(온도) 변화에 따른 산소공여입자의 무게변화를 측정하였다. 등은 메탄 환원실험과 등은 공기 산화실험은 800, 900°C의 등은조건에서 수행하였다. 먼저 약 10 mg의 산소공여입자를 TGA sample platform에 올려놓은 후 30분 동안 질소를 흘려주면서 기체를 교환하고, TGA의 가열을 시작하여 원하는 온도까지 가열한다. TGA 내부온도가 원하는 온도에 도달하면 10분 정도의 정상상태를 유지한 후 기체를 질소에서 메탄 또는 공기로 교환하여 시간 변화에 따른 산소공여입자의 무게변화를 측정하였다. 각각의 실

Table 2 Summary of experimental conditions

Experiment	Gas	Flow rate [ml/min]	Temperature condition	Particle diameter
Non-isothermal reduction by hydrogen	H ₂ , 13% N ₂ balance	100	Heating from 50 to 1000 °C at 2°C/min	128 μm (-150+106 μm)
Non-isothermal oxidation by air	Air 100%	100	Heating from 50 to 1000 °C at 2°C/min	128 μm (-150+106 μm)
Isothermal reduction by methane	CH ₄ , 5% N ₂ balance	100	Isothermal at 800, 900 °C	128 μm (-150+106 μm)
Isothermal oxidation by air	Air 100%	100	Isothermal at 800, 900 °C	128 μm (-150+106 μm)

험조건을 요약하면 Table 2와 같으며 모든 실험에서 입자크기와 기체유량의 영향을 배제하기 위해 평균입경 128 μm의 산소공여입자를 사용하였으며 기체유량은 100 ml/min의 동일한 조건으로 주입하였다.

2.3 내마모성 실험

매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 산소공여입자의 중요한 물리적 요구조건은 내마모성이다. 매체순환식 가스연소기의 산화반응기와 환원반응기는 유동층 반응기로 구성되며 특히 산화반응기의 경우 고속유동층 조건에서 조업되기 때문에 내마모성이 낮은 입자를 사용하면 마모손실에 의해 층내 고체량이 감소하여 주입된 기체의 체류시간이 감소하므로 반응성이 저하된다. 또한 손실된 입자를 보충해야 하므로 경제적인 손실도 매우 크다. 본 연구에서는 산소공여입자들의 내마모성 측정을 위해 ASTM(American Society for Testing and Material) D5757-95 장치¹⁶⁾를 사용하였다.

산소공여입자들의 내마모성 측정방법은 다음과 같다. 먼저 입자가 분산판 하부로 통과되는 것을 막기 위해 내마모성 측정 장치 하부로 미량의 공기를 주입하면서 50 g의 산소공여입자를 장입한 후 10 Nl/min의 공기를 주입하면서 시간을 측정하였다. 1시간 후 공기주입을 멈추고, 마모되어

비산된 입자의 무게를 측정된 후, 삼각플라스크를 교체하고 다시 공기를 주입하여 계속적으로 마모 실험을 수행하였다. 처음 공기를 주입한 후 1시간, 5시간, 10시간 후 마모되어 비산된 입자의 무게를 측정하여 입자의 마모정도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적반응온도 및 산소전달능력

Fig. 1에는 2 °C/min의 승온속도로 50 °C부터 1000 °C까지 온도를 상승시키면서 환원반응기체로 수소(13%, N₂ balance) 100 ml/min을 주입하면서 시간(온도)의 변화에 따라 측정된 산소공여입자의 무게변화(실선)와 단위시간당 무게변화(점선)를 나타내었다. 산소공여입자의 무게는 식 (3)의 반응과 같이 금속산화물이 금속으로 환원되면서 감소하는 일반적인 경향을 나타내었다. 각 입자의 무게감량 정도는 단위질량의 금속산화물에서 환원반응기체로 전달할 수 있는 산소의 질량, 즉 산소전달능력을 의미한다. 각 입자의 산소전달능력은 NiO/bentonite가 12.46 %, NiO/NiAl₂O₄가 12.73 %, CoO_x/CoAl₂O₄는 14.87 %를 나타내었다. 이 값은 NiO/bentonite 입자의 경우 전체 산소공여입자 중에서 NiO의 무게함량이 58.2%인 경우에 해당하는 것으로 산소공여입

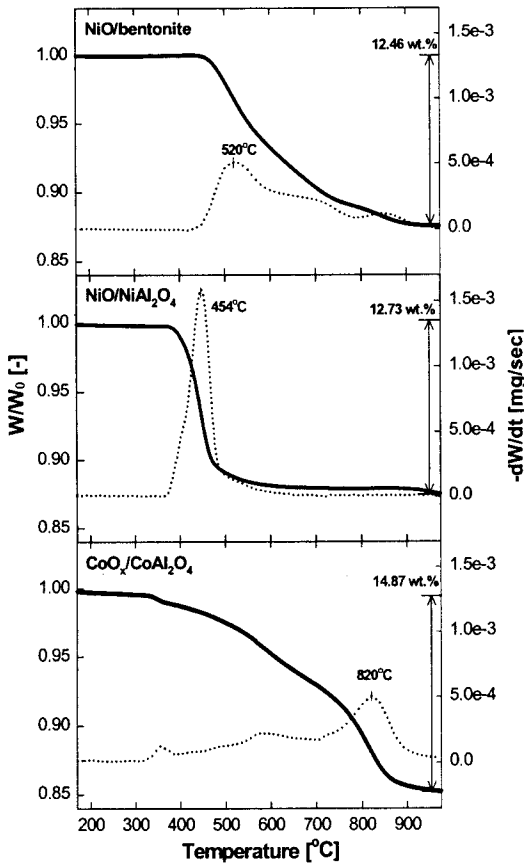


Fig. 1. Thermograms and the derivatives of weight change of three oxygen carrier particles during reduction by hydrogen.

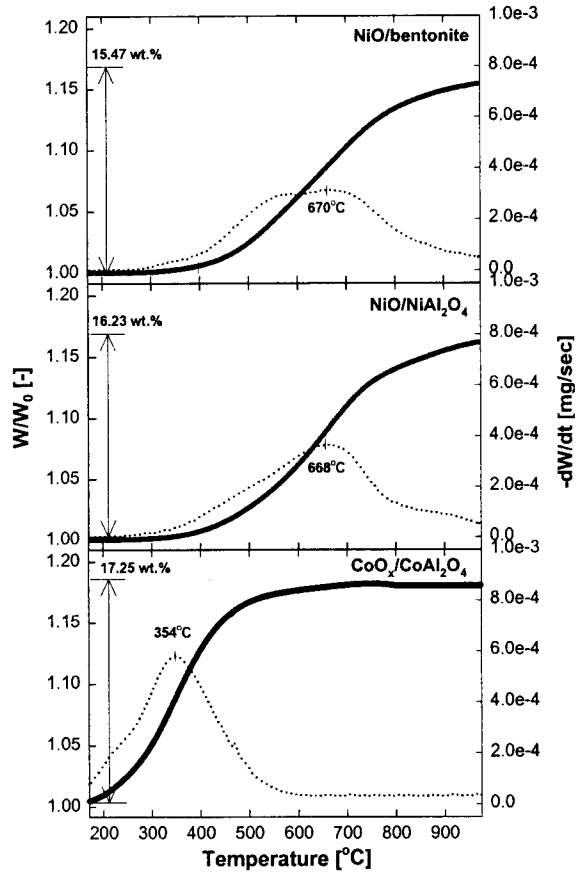


Fig. 2. Thermograms and the derivatives of weight change of three oxygen carrier particles during oxidation by air.

자 제조과정에서 NiO 60 %, bentonite 40%를 혼합한 것과 비교하면 거의 유사한 값이다.

Fig. 1에 온도에 따른 단위시간당 무게 변화(반응속도)의 변화도 함께 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 특정 온도에서 최대 반응속도를 나타냈으며 NiO/bentonite는 520 °C, NiO/NiAl₂O₄는 454 °C, CoO_x/CoAl₂O₄는 820 °C에서 최대반응속도를 나타내었다. 세 가지 입자를 비교하면 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 경우 비교적 고온에서 환원반응기를 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 2 °C/min의 승온속도로 50 °C부터

1000 °C까지 온도를 상승시키면서 산화반응기체로 공기 100 ml/min을 주입하면서 시간(온도)의 변화에 따라 측정된 산소공여입자의 무게변화(실선)와 단위시간당 무게변화(점선)를 나타내었다. 산소공여입자의 무게는 식(2)의 반응과 같이 금속이 금속산화물로 산화되면서 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다. 각 입자의 무게증가 정도는 산화반응에서의 산소전달능력을 의미하며 NiO/bentonite가 15.47 %, NiO/NiAl₂O₄가 16.23 %, CoO_x/CoAl₂O₄는 17.25 %를 나타내었다. Fig. 2에는 온도에 따른 단위시간당 무게변화(반응속도)의 변화도 함께 나타내고 있으며 환원반

응과 마찬가지로 특정 온도에서 최대반응속도를 나타냈으며 NiO/bentonite는 670 °C, NiO/NiAl₂O₄는 668 °C, CoO_x/CoAl₂O₄는 354 °C에서 최대반응속도를 나타내었다. 세 가지 입자를 비교하면 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 경우 낮은 온도에서도 산화반응이 활발하게 일어나는 것으로 나타났다.

Fig. 1과 2에 나타난 각 입자의 산소전달능력을 비교하면 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자가 다른 입자에 비해 환원반응과 산화반응의 산소전달능력이 높게 나타나 단위질량의 산소공여입자가 전달할 수 있는 산소의 질량이 높은 것으로 나타났다. 산소전달능력이 높은 경우에는 반응기 내부에 필요한 고체량이 감소하여 층내 압력강하가 감소하므로 기체주입을 위한 동력비가 절감되며, 두 반응기 사이의 고체순환속도가 감소하므로 운전조건이 개선되고 입자마모가 감소한다.

Fig. 3에는 Fig. 1과 2에 나타난 최적반응온도를 비교하여 나타내고 있다. Ni계 및 Co계 산소공여입자를 사용한 매체순환식 가스연소 시스템의 경우 산화반응은 발열반응이고, 환원반응은 흡열반응이므로 산화반응기의 온도가 환원반응기의 온도보다 높아지게 된다. 그림에 나타난 바와 같이 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 경우 환원반응의 최적온도가 산화반응의 최적온도에 비해 매우 높게 나타났으므로 매체순환식 가스연소기에 적용할 경우 환원반응기는 820 °C 이상에서 조업해야만 원하는 반응성을 얻을 수 있으며 산화반응기는 더 높은 온도에서 조업해야 한다. 결과적으로 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 경우 조업온도 범위가 매우 제한적이다.

3.2 환원-산화 반응속도

Fig. 4에는 세 가지 산소공여입자에 대해 800, 900 °C의 등온조건에서 메탄(5 %, N₂ balance)에 의한 환원반응 결과를 나타내고 있다. 그림의 종축은 시간변화에 따라 측정된 입자무게를 초기무게로 나눈 값(W/W₀)으로 표시하였다. 환원반응의 경우 산소공여입자에 포함된 산소가 메탄과

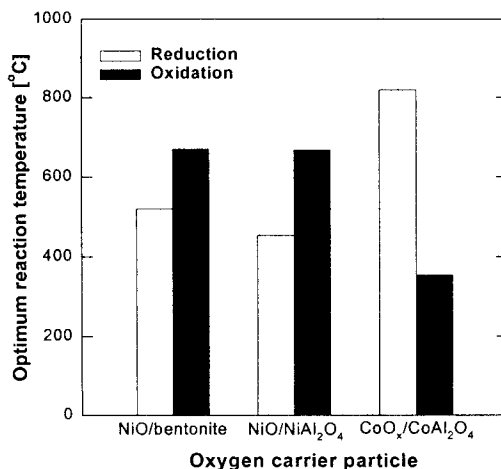


Fig. 3. Optimum reaction temperature of three oxygen carrier particles.

반응하여 소모되므로 시간이 지남에 따라 산소공여입자의 무게가 감소하는 일반적인 경향을 나타내었다. 반응이 계속적으로 진행되어 산소공여입자에 포함된 산소가 거의 소모되면 식(4) 또는 식(5)와 같은 탄소침적반응¹⁷⁾에 의해 산소공여입자의 무게가 다시 증가한다. 그림에서 각각의 선은 산소공여입자의 무게가 다시 증가하기 직전까지, 즉 탄소침적이 일어나기 전까지의 무게변화를 표시하였다.

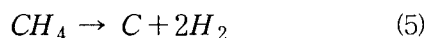
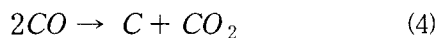


Fig. 4에서 시간변화에 따른 W/W₀의 변화, 즉 기울기는 반응속도로 고려할 수 있으며, 두 온도 조건 모두에서 NiO/bentonite 입자의 반응속도가 가장 높게 나타났고 NiO/NiAl₂O₄, CoO_x/CoAl₂O₄의 순서로 감소하였다. 한편 800 °C에서 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 경우 약 50초까지의 실험 결과만 표시되었는데, 이는 이 시간 이후에는 탄소침적에 의해 산소공여입자의 무게가 증가하기 때문이며, 이와 같이 800 °C에서 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 반응성이 다른 입자들에 비해 현저히 낮

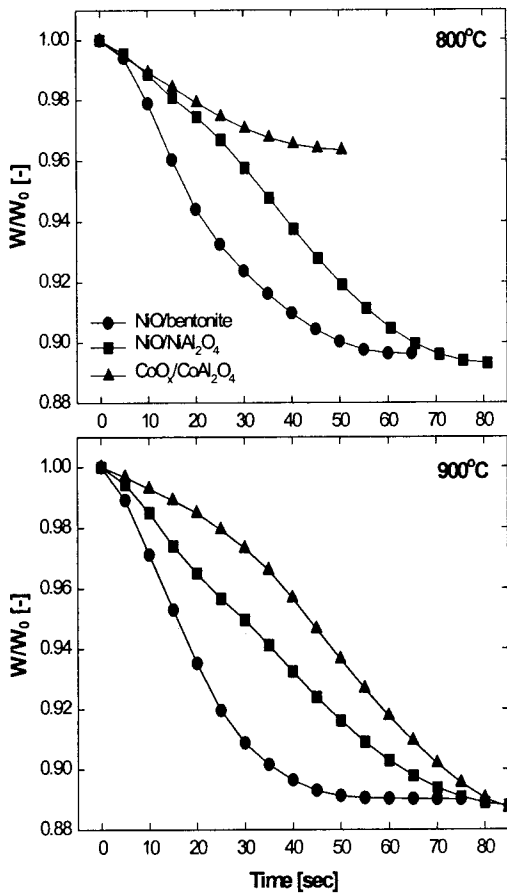


Fig. 4. Weight change of three oxygen carrier particles during reduction at 800, 900 °C.

은 이유는 반응온도가 Fig. 1에 표시된 $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자의 최적반응온도인 820 °C보다 낮기 때문으로 생각된다. 각 실험조건에서 최종 W/W_0 값은 각 입자의 산소전달량과 관련이 있다. 예를 들면 800 °C에서 NiO/bentonite

입자는 W/W_0 값이 0.8963까지 감소하였는데 이는 전체입자 질량 중에서 0.1037, 즉 10.37%가 산소의 형태로 메탄과의 반응에 사용되었다는 것을 의미한다. 이와 같은 관점에서, 900 °C에서 각 입자의 최종 W/W_0 값이 800 °C에 비해 낮게 나타났으며 결과적으로 고온에서 탄소침적이 늦게 일어나고 산소전달량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

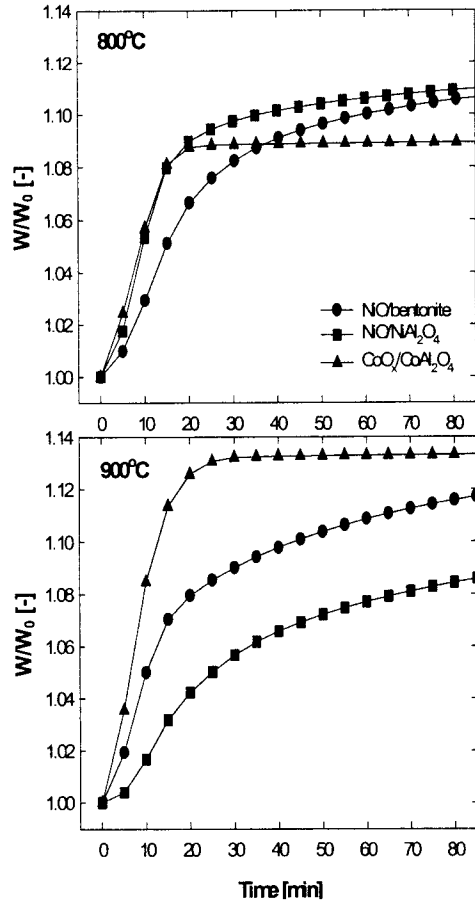


Fig. 5. Weight change of three oxygen carrier particles during oxidation at 800, 900 °C.

Fig. 5는 세 가지 산소공여입자에 대해 800, 900 °C의 등온조건에서 공기에 의한 산화반응 결과를 나타내고 있다. 800 °C에서는 NiO/NiAl₂O₄ 입자와 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 반응속도가 유사하고, NiO/bentonite 입자의 반응속도가 다소 낮게 나타났다. 900 °C에서는 CoO_x/CoAl₂O₄, NiO/bentonite, NiO/NiAl₂O₄ 입자의 순서로 반응속도가 감소하였다. 산화반응속도 측면에서 고려하면 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 반응속도가 가장 빠르게 나타났으나 800 °C에서 산소전달능력이 낮게 나타났다. NiO/NiAl₂O₄ 입자의 경우 800 °C에서는 반응속도가 높게 나타났으나, 900 °C에서는 반응속도가 가장 낮게 나타났다. 결과적으로 산

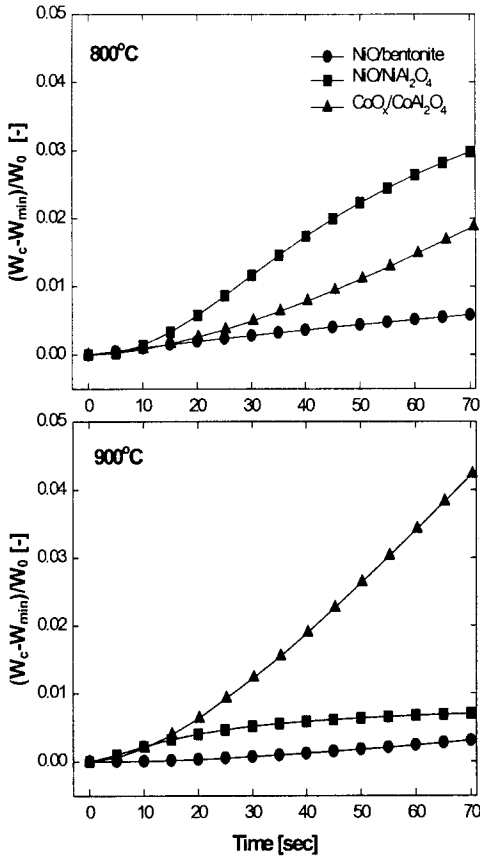


Fig. 6. Degree of carbon deposition of three oxygen carrier particles at 800, 900 °C.

화반응에서 반응속도와 산소전달능력을 함께 고려하면 NiO/bentonite 입자가 적합한 것으로 생각된다.

3.3 탄소침적속도

Fig. 6에는 800, 900 °C에서 환원반응기체로 메탄(5%, N₂ balance)을 주입하였을 때 세 가지 산소공여입자에 대한 탄소침적도(degree of carbon deposition)를 비교하여 나타내고 있다. 탄소침적도는 식(6)에 의해 계산하였으며 W₀는 산소공여입자의 초기무게, W_{min}은 탄소가 침적되기 직전의 최소무게, W_c는 탄소가 침적된 후 임의 시간에서 산소공여입자의 무게를 의미한다. 결과적으로 탄소침적도는 침적된 탄소량을 산소공여입자

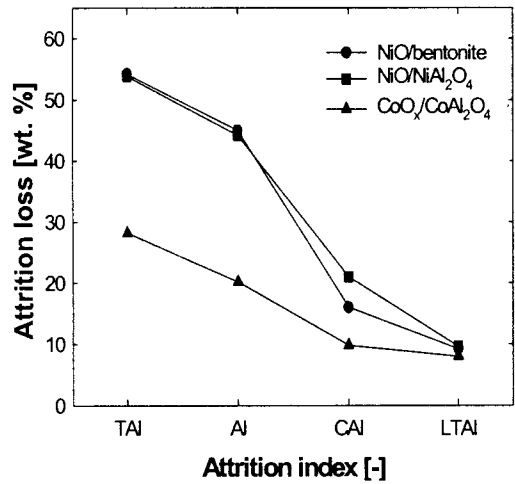


Fig. 7. Attrition loss of three oxygen carrier particles.

의 초기무게로 나눈 값을 의미한다. 한편 그림에서 각 선의 기울기는 탄소침적속도를 의미한다.

$$D_c = \frac{W_c - W_{min}}{W_0} \quad (6)$$

그림에 나타난 바와 같이 800 °C에서는 NiO/NiAl₂O₄ 입자가, 900 °C에서는 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 탄소침적속도가 높게 나타났다. 한편 NiO/bentonite 입자의 경우에는 두 온도 모두에서 다른 입자들에 비해 탄소침적속도가 낮게 나타났다. 결과적으로 탄소침적 측면에서 NiO/bentonite 입자가 다른 입자들에 비해 적합한 것으로 나타났다.

3.4 내마모성

Fig. 7에는 ASTM D5757-95 마모시험장치¹⁶⁾를 이용하여 세 가지 산소공여입자에 대해 측정된 4가지 마모지수를 비교하여 나타내었다. 그림에서 TAI(Total Attrition Index)는 처음부터 10시간 동안의 마모손실, AI(Attrition Index)는 처음부터 5시간까지의 마모손실을 나타낸다. CAI(Corrected Attrition Index)는 1시간 이후부터 5시간까지의 마모손실, 즉 AI에서 초기 1시간 동안

Table 3 Comparison between required reaction rates and measured maximum reaction rates

Particles	Required reduction rate [%/sec]*	Measured maximum reduction rate [%/sec]		Required oxidation rate [%/sec]*	Measured maximum oxidation rate [%/sec]	
		at 800 °C	at 900 °C		at 800 °C	at 900 °C
NiO/bentonite	0.498	2.95	2.93	2.23	3.25	5.68
NiO/NiAl ₂ O ₄	0.488	1.57	1.72	2.18	2.78	1.95
CoO _x /CoAl ₂ O ₄	0.417	0.73	1.37	1.88	3.73	5.68

* 50kWth capacity, operating pressure 10 atm basis

마모된 미분량을 제외한 값을 의미한다. LTAI (Long Term Attrition Index)는 5시간부터 10시간 사이의 마모손실을 의미한다. 일반적으로 입자의 마모정도를 표시하기 위해서는 AI와 CAI 값이 사용된다. 그러나 본 연구에서는 보다 긴 시간동안의 마모정도를 비교하기 위해 TAI와 LTAI 값을 추가적으로 고려하였다. 그림에 나타난 바와 같이 TAI, AI, CAI 값은 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자가 낮게 나타나 다른 입자들에 비해 내마모성이 우수하였으며 LTAI 값은 세 입자에 대해 거의 유사하게 나타났다.

3.5 세 가지 입자의 성능비교

Table 3에는 Fig. 1에 표시된 환원반응의 산소 전달능력을 기준으로 50kW 용량의 매체순환식 가스연소기를 안정적으로 운전하기 위해 요구되는 산화반응속도와 환원반응속도와 Fig. 4 및 5에 나타난 800, 900 °C에서의 산화-환원 반응실험결과에서의 최대산화반응속도, 최대환원반응속도를 비교하여 나타내고 있다. 50kW 용량의 매체순환식 가스연소기는 고속유동층 형태의 산화반응기와 기포유동층 형태의 환원반응기로 구성되어 있으며 10 atm에서 조업되는 조건을 고려하였다. 50kW 매체순환식 가스연소기의 안정적인 조업을 위해 필요한 산화-환원 반응속도는 물질수지 및 에너지수지에 의해 계산하였으며 자세한 계산방법은 기존 보고¹⁰⁾에 자세히 나타나 있다. 표에 나

타난 바와 같이 800 °C 또는 900 °C에서 측정된 최대반응속도는 필요한 반응속도에 비해 높게 나타나 공정을 운전하기에 무리가 없는 것으로 나타났다. 또한 산소전달능력 차이에 따라 필요한 산화-환원반응속도의 차이는 크지 않았기 때문에 세 입자 모두 50kW 매체순환식 가스연소기에 적용할 수 있는 것으로 사료되었다.

최적반응온도 측면에서 고려하면 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자의 경우 환원반응의 최적반응온도가 매우 높게 나타나 산화-환원반응의 조업가능 온도범위가 매우 제한적이며 Fig. 4에 나타난 바와 같이 800 °C에서는 반응속도가 매우 낮았고 다른 입자에 비해 낮은 전환율에서 탄소침적이 시작되었다. 결과적으로 최적반응온도 측면에서는 NiO/bentonite, NiO/NiAl₂O₄ 입자가 적합한 입자로 선정되었다.

반응속도 측면에서 고려하면 NiO/bentonite 입자가 온도변화에 따른 반응속도, 산소전달능력의 변화가 적게 나타나 다른 입자들에 비해 유리한 것으로 사료되었다. 또한 탄소침적속도 면에서도 다른 입자들에 비해 탄소침적속도가 낮게 나타나 부반응이 적을 것으로 사료되었다.

내마모성 측면에서 고려하면 초기 마모속도 (AI, CAI)를 고려하면 CoO_x/CoAl₂O₄ 입자가 내마모성이 우수하였으나 장기적인 마모속도 (LTAI)를 고려하면 세 가지 입자의 마모속도 차이가 크지 않았다. 한편 마모속도가 비슷할 경우

에 마모된 입자의 보충을 위한 입자의 경제성을 고려하면 NiO/bentonite 입자의 경우 저렴한 공업용 원료를 사용하였기 때문에 다른 입자들에 비해 입자의 경제성이 우수할 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합적으로 고려하면 NiO/bentonite 입자가 다른 입자들에 비해 우수한 성능을 나타내었으며 최적의 산소공여입자로 선정되었다.

4. 결론

매체순환식 가스연소 시스템의 산화-환원 연속 반응 실증을 위해 설계-제작된 50kW 용량의 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 산소공여 입자를 선정하기 위해 기존 연구를 통해 개발된 NiO/bentonite, NiO/NiAl₂O₄, CoO_x/CoAl₂O₄ 입자를 사용하여 반응성 및 내마모성을 측정 및 해석하였으며 실험결과와 종합적인 비교를 통해 최적의 산소공여입자를 선정하였다. 본 연구의 실험 범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위해서는 산소전달능력, 최적반응온도, 반응속위한 산소공여입자를 개발하기 위해서도, 탄소 침적속도 및 내마모성에 대한 종합적인 검토가 필요하다.
- 2) 환원반응과 산화반응에서의 산소전달능력, 최적반응온도, 반응속도, 환원반응에서의 탄소침적속도, 내마모성 실험결과와 종합적인 비교를 통해 최적의 산소공여입자로 NiO/bentonite 입자를 선정할 수 있었다.
- 3) 산소공여입자의 성능개선 및 보다 세밀한 성능평가를 위해서는 반응에 의해 배출되는 기체의 분석이 필요하며 산화-환원 반복실험에 의한 재생성 비교와 보다 장시간 동안의 입자마모특성 실험이 필요한 것으로 사료되었다.

후 기

본 연구는 에너지·자원기술개발 청정선행연구사업과 공공기술연구회 기본사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Ryu, H. J. : "CO₂-NO_x free chemical-looping combustion technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
- 2) Hatanaka, T, Matsuda, S. and H. Hatano : "A New-Concept Gas-Solid Combustion System MERIT for High Combustion Efficiency and Low Emissions", Proceedings of the Thirty Second IECEC, vol. 1, 1997, pp. 944-948.
- 3) Ishida, M., Zheng, D. and T. Akehata : "Evaluation of a Chemical-Looping Combustion Power-Generation System by Graphical Exergy Analysis", Energy-The Int. Journal, Vol. 12, 1987, pp. 147-154.
- 4) Ishida, M. and Jin, H. : "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical -Looping Combustion", Energy, Vol. 19, No. 4, 1994, pp. 415-422.
- 5) Ahheden, M. and Svedberg, G. : "Chemical-Looping Combustion in Combination with Integrated Coal Gasification", IECEC' 96, 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington, D.C., USA, Vol. 4, 1996, pp. 2045-2050.
- 6) Ahheden, M. and Svedberg, G. : "Exergy Analysis of Chemical-Looping Combustion Systems", Energy Convers.

- Mgmt., Vol. 39, No. 16-18, 1998, pp. 1967-1980.
- 7) Jin, H. and Ishida, M. : "A Novel Gas Turbine Cycle with Hydrogen-Fueled Chemical-Looping Combustion", Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 25, 2000, pp. 1209-1215.
 - 8) Wolf, J., Anheden, M. and Yan, J. : "Performance Analysis of Combined Cycles with Chemical Looping Combustion for CO₂ Capture", Proceedings of 18th Pittsburg Coal Conference, December 3-7, newcastle, NSW, Australia, session 23, CD-ROM, 2001.
 - 9) Copeland, R. J., Alptekin, G., Cesario, M., Gebhard, S., Gershanovich, Y. : "A Novel CO₂ Separation System", Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, DOE/NETL 2001.
 - 10) Ryu, H. J. and Jin, G. T. : "Conceptual Design of 50kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables", Energy Eng., Vol. 12, No. 4, 2003, pp. 289-301.
 - 11) Cho, P., Mattisson, T. and Lyngfelt, A. : "Reactivity of Iron Oxide with Methane in a Laboratory Fluidized Bed-Application of Chemical Looping Combustion", 7th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Niagara Falls, Ontario, May 5-7, 2002, pp. 599-606.
 - 12) Brandvoll Ø. and Bolland O. : "Inherent CO₂ capture using Chemical Looping Combustion in a natural gas fired cycle", paper presented at ASME TURBO EXPO 2002, Amsterdam, Netherlands, Accepted for publication in "Journal of Engineering for Gas Turbines and Power", 2002.
 - 13) Ryu, H. J., Jin, G. T., Lim, N. Y. and Bae, S. Y. : "Reaction Characteristics of Five Kinds of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", Trans. of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 14, No. 1, 2003, pp. 24-34.
 - 14) Jeong, J. H., Park, J. W., Yoon, W. L. : "Redox Characteristics of CoO_x/CoAl₂O₄ as a Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 14, No. 4, 2003, pp. 411-417.
 - 15) Ryu, H.J., Bae, D.H., Han, K.H., Lee, S.Y. and Jin, G.T. : "Oxidation and Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles and Reaction Kinetics by Unreacted Core Model", KJChE, Vol. 18, No. 6, 2001, pp. 831-837.
 - 16) ASTM D 5757-95, "Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets".
 - 17) Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T. : "Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-Looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in reduction", Energy & Fuels, Vol. 12, 1998, pp. 223-229.