

합성가스 연소 매체순환식 가스연소기 적용을 위한 최적 산소공여입자 선정

류호정[†] · 김지웅* · 조원근* · 박문희**

한국에너지기술연구원 청정시스템연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*경북대학교 환경공학과
702-701 대구시 북구 산격동 1370
**호서대학교 정보통계학과
336-795 충남 아산시 배방면 세출리 165
(2007년 2월 9일 접수, 2007년 5월 29일 채택)

Selection of the Best Oxygen Carrier Particle for Syngas Fueled Chemical-Looping Combustor

Ho-Jung Ryu[†], Ji-Woong Kim*, Wan-Kuen Jo* and Moon-Hee Park**

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

*Department of Environment Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

**Department of Informational Statistics, Hoseo University, 165 Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Chungnam 336-795, Korea

(Received 9 February 2007; accepted 29 May 2007)

요 약

합성가스 연소 매체순환식 가스연소기 적용을 위한 최적 산소공여입자를 선정하기 위해 네 가지 산소공여입자(NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈, Co_xO_y/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄)에 대해 환원반응기체로 모사 합성가스(H₂, CO₂, CO 각각 30, 10, 60%)를 사용하여 열중량 분석기(TGA)에서 환원반응특성 및 탄소침적특성을 측정 및 해석하였다. 환원반응온도가 증가함에 따라 최대전환율, 산소전달능력이 증가하였고 산소전달속도 측면에서 900 °C가 합성가스 연소반응에 적합한 조건으로 나타났으며 높은 환원반응온도(≥800 °C)에서는 네 가지 입자 모두에 대해 탄소침적현상이 나타나지 않았다. 네 가지 산소공여입자 중 NiO 계 산소공여입자가 CoO 계 산소공여입자에 비해 반응성이 높게 나타났으며 NiO/bentonite 입자가 산소전달속도, 탄소침적도 면에서 가장 좋은 반응성을 나타내었다. NiO/bentonite 입자에 포함된 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 산소전달능력과 산소전달속도가 증가하는 것으로 나타나 금속산화물의 함량이 높은 산소공여입자가 매체순환식 가스연소기의 안정적인 조업에 유리한 것으로 나타났다.

Abstract – To select the best oxygen carrier particle for syngas fueled chemical-looping combustor, the reduction reactivity and carbon deposition characteristics were determined in a thermogravimetric analyzer. Four kinds of oxygen carrier particles (NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈, Co_xO_y/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄) were tested with the simulated syngas (30% H₂, 10% CO₂, 60% CO) as a reduction gas. With each of these particles, the maximum conversion and oxygen transfer capacity increase with increasing the reduction temperature. At the given experimental range, the optimum operating temperature to maximize oxygen transfer rate is found to be 900 °C and carbon deposition on the particles could avoid at the temperature above 800 °C. Among four kinds of oxygen carrier particles, the NiO-based particles exhibits better reactivity than the CoO-based particle. Moreover, the NiO/bentonite particle produces the best reactivity based on the oxygen transfer rate and the degree of carbon deposition. The measured oxygen transfer rate increases as the metal oxide content in NiO/bentonite particle is increased thereby higher metal oxide contents could provide stable operation of chemical-looping combustor.

Key words: Chemical-looping Combustion, Oxygen Carrier Particle, Nickel Oxide, Syngas

1. 서 론

새로운 천연가스발전 개념인 매체순환식 가스연소기(CLC, chemical-looping combustor)는 공기와 기체연료가 직접 접촉하여

연소하는 기존의 연소-발전 시스템에 비해 많은 장점들을 가지고 있어 일본, 미국, 스웨덴, 노르웨이는 물론 국내에서도 활발한 연구가 진행되고 있다[1].

Fig. 1은 매체순환식 가스연소기의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환식 가스연소기는 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjryu@kier.re.kr

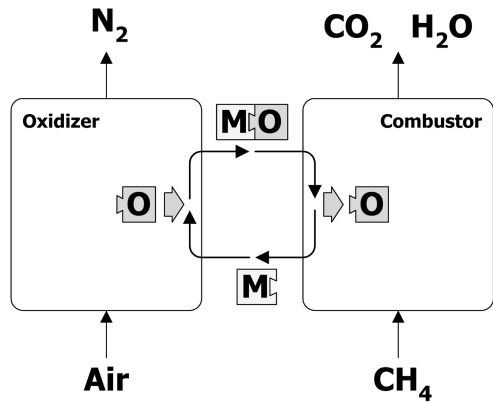
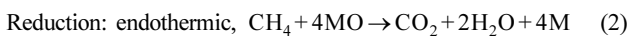
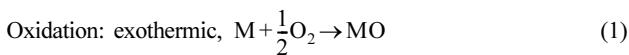


Fig. 1. Simplified schematic of chemical-looping combustion system.

는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하면서 산소를 전달하게 된다. 공기반응기(산화반응기)에서는 식 (1)과 같이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 이동되며, 환원반응기(연료연소기)에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO) 입자가 기체연료(CH₄, H₂, CO, C_nH_{2n+2}, LNG, syngas 등)와 반응하여 다시 금속 입자를 형성하고, CO₂와 H₂O만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다.

매체순환식 가스연소기는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 천연가스연소 발전설비에서 CO₂를 분리, 회수하여 공업적으로 이용할 수 있을 정도의 고농도로 농축할 경우 효율이 9~27% 정도 감소하고 발전단가가 1.3~2.3배 증가하는 것으로 알려져 있다[2, 3]. 그러나 매체순환식 가스연소기의 경우 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고, CO₂ 발생량이 적다[4-6]. 또한 일반적인 보일러 배가스 중에는 CO₂ 이외에도 N₂, O₂, CO, H₂O, NO_x, SO_x 등이 포함되어 있는 반면 매체순환식 가스연소기의 환원반응기에서는 CO₂와 H₂O만이 배출되므로 H₂O를 응축하여 제거하면 CO₂를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인 CO₂의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다[7]. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO_x의 발생을 원천적으로 차단할 수 있다[8].



산소공여입자의 산화-환원 반응에서 전체 공정을 좌우하는 중요한 반응은 환원반응으로, 산화반응기에서는 주입된 공기와 산소공여입자가 완전히 반응하지 않아도 N₂와 O₂만이 배출되므로 큰 문제점이 발생하지 않지만 환원반응의 경우에는 배출기체 중에 미반응 기체연료가 소량이나마 포함될 경우에는 응축에 의한 CO₂ 분리가 어려우며 추가적인 분리설비가 필요하다[9]. 이와 같은 중요성 때문에 산소공여입자의 반응성에 대한 기존 연구들은 주로 환원반응에 대해 이루어졌다. 한편 기체연료 중에 탄소가 포함된 경우에는 고체의 전환율이 높을 때(반응이 종결되는 시점)에는 탄소침적 현상이 일어날 수 있다. 환원반응에서 탄소침적현상은 다음의 식 (3)

과 같이 부반응에 의해 생성된 CO의 반응에 의해 일어나는 것으로 파악되고 있다[10].



이러한 탄소침적 현상을 저감하기 위해 기존 연구자들은 다음의 식 (4), (5)와 같이 수성가스반응을 적용하는 방법을 제안하였으며 탄소침적을 최소화하기 위한 H₂O/CO 또는 H₂O/CO₂의 최적 몰비에 대한 실험을 수행한 바 있다[10].



매체순환식 가스연소기의 연료로, 지금까지는 천연가스가 주로 고려되어 왔으나 최근 유가가 급등하면서 값싼 저가 탄화수소(석탄, 중질잔사유, 코크스, 바이오매스)의 가스화에 의한 합성가스를 이용하는 방안이 검토되고 있다[11].

천연가스에 비해 합성가스는 CH₄ 농도가 낮고 CO와 H₂ 농도가 높기 때문에 발열량이 낮으며 연소를 위한 산소필요량이 적다. 한편 매체순환식 가스연소기 환원반응기에서 금속산화물과 CH₄의 반응은 흡열반응인 반면, CO 및 H₂와의 반응은 발열반응이므로 합성가스를 연료로 사용할 경우 환원반응기에 추가적인 열 공급 없이 공정을 유지할 수 있는 장점이 있다. 이러한 천연가스와 합성가스의 차이에 의해 공정의 출력, 산소공여입자 필요량, 반응속도, 고체순환속도, 기체유량 등이 변화하므로 천연가스연소의 경우와는 전혀 다른 공정성능을 나타내게 된다[11]. 결과적으로 합성가스를 연료로 사용하는 매체순환식 가스연소기의 개발을 위해서는 산소공여입자의 합성가스 연소특성에 대한 해석이 필수적이며 합성가스 연소에 적합한 최적 산소공여입자의 선정이 필요하다. 또한 합성가스는 탄소를 포함하고 있는 연료이므로 탄소침적특성에 대한 해석 또한 필요하다.

본 연구에서는 합성가스 연소 매체순환식 가스연소기 적용을 위한 최적 산소공여입자를 선정하기 위해 열중량 분석기(TGA)에서 환원반응기체로 모사 합성가스(H₂, CO₂, CO 각각 30, 10, 60%)를, 산화반응기체로 공기를 사용하여 네 가지 산소공여입자(NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈, Co_xO_y/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄)에 대해 환원-산화 반응을 수행하였다. 이를 통해 산소공여입자의 합성가스 연소반응에 미치는 온도의 영향, 금속산화물 함량의 영향, 금속산화물 및 지지체 종류에 따른 반응성 차이 및 각 입자들의 탄소침적특성을 측정 및 비교분석 하였으며 이를 바탕으로 최적의 산소공여입자를 선정하였다.

2. 실험

2-1. 산소공여입자

산소공여입자의 조성을 선정하는 과정에서 시행오차를 최소화하기 위해 금속물질로는 수소, 메탄 및 천연가스 연소 실험[12-16]에서 산소전달능력, 재생성 및 반응성이 높게 나타난 Ni를 선정하였으며, 금속성분 변화의 영향을 비교하기 위해 Co도 함께 고려하였다. 지지체로는 bentonite, LaAl₁₁O₁₈, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄를 사용하였으며 결과적으로 네 가지 산소공여입자(NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈ (haxaaluminumate), NiO/NiAl₂O₄, Co_xO_y/CoAl₂O₄)를 사용하였다. 네 가지 산소공여입자 중에서 NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자의 경

Table 1. Summary of oxygen carrier particle's characteristics

Particle name	Metal oxide wt. %	Raw materials		Preparation methods	Bulk density [g/cm ³]
		Metal oxide	Supporter		
NiO/bentonite	60	NiO (commercial grade)	Bentonite (Donghae, commercial grade)	Mixing	1.1645
	70				1.2650
	80				1.4238
	90				1.5756
NiO/LaAl ₁₁ O ₁₈	60	Ni(NO ₃) ₂	LaAl ₁₁ O ₁₈	Impregnation	0.8086
	70				0.7243
NiO/NiAl ₂ O ₄	70	Ni(NO ₃) ₂	[(CH ₃) ₂ CHO] ₃ Al	Dissolution	1.0969
Co _x O _y /CoAl ₂ O ₄	70	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Al(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Coprecipitation, Impregnation	0.9704

우에는 합성가스 연소특성에 미치는 금속산화물 함량의 영향을 함께 고려하기 위해 각각 60, 70, 80, 90 wt.%, 60, 70 wt.%의 금속산화물 함량을 갖는 산소공여입자를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 각 산소공여입자의 금속산화물 함량, 원료물질, 제조방법 및 벌크밀도를 Table 1에 요약하여 나타내었다. 합성가스를 이용한 환원반응 실험 전에 수소를 이용한 환원반응을 통해 단위질량당 전달할 수 있는 산소의 질량을 측정하여 각 산소공여입자에 포함된 금속산화물의 함량을 확인하였다. 수소를 이용한 이유는 메탄, 천연가스, 일산화탄소 등과 같이 탄소성분을 포함한 연료를 이용할 경우 최대전환율에 도달하기 전에 탄소침적이 발생할 수 있기 때문이다.

2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 2에는 제조된 금속산화물의 환원반응특성 및 탄소침적특성을 측정하기 위해 사용된 열중량분석기(TGA 2950, TA Instrument)의 개략도를 나타내었다. TGA 2950은 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도범위는 25~1,000 °C, heating rate의 변화범위는 0.1~100 °C/min이며 반응기체는 최대 100 ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게 측정 범위는 시료와 시료접시를 합한 무게 0.1 µg~100 mg 또는 1 µg~1,000 mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1 µg까지이다. TGA 2950에 의해 측정된 온도(시간) 변화에 따른 질량변화는 TGA-2950 module interface를 거쳐서 PC에 저장된다.

각 산소공여입자에 대해 온도변화에 따른 산소공여입자의 반응성 변화를 측정하기 위해 600°C부터 950 °C까지 반응온도를 변화시키면서 등온조건에서 환원반응특성을 측정하였다. 자세한 실험조건 및 반응온도는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Summary of experimental conditions

Item	Description or condition
Particles	NiO/bentonite, NiO/LaAl ₁₁ O ₁₈ , Co _x O _y /CoAl ₂ O ₄ , NiO/NiAl ₂ O ₄
Metal oxide weight percent [%]	NiO/bentonite(60, 70, 80, 90%) NiO/LaAl ₁₁ O ₁₈ (60, 70%) Co _x O _y /CoAl ₂ O ₄ (70%) NiO/NiAl ₂ O ₄ (70%)
Temperature [°C]	600, 700, 800, 900, 950 °C
Method	Isothermal
Inert gas	N ₂
Reactant gas (Reduction)	Simulated syngas(H ₂ (30), CO ₂ (10), CO(60%), 100 ml/min)
Reactant gas (Oxidation)	Air(100 ml/min)

산소공여입자의 반응성 측정을 위해 먼저 산소공여입자(10 mg 내외)를 시료접시에 올려놓은 후 원하는 온도에 이를 때까지 시료의 안정화와 반응기에 존재하는 다른 기체의 제거를 위해 N₂를 100 ml/min의 유속으로 흘려보냈다. 반응기 내부온도가 원하는 온도에 도달하면 기체를 모사 합성가스(H₂, CO₂, CO 각각 30, 10, 60%)로 교체하여 환원반응을 수행하고 환원반응이 종결된 것을 확인한 후 기체를 N₂로 교체하여 10분간 흘려준 후 산화반응기체인 공기로 교체하여 산화반응을 수행하였다. 본 연구에서 합성가스의 조성은 국외에서 상용급으로 운전되고 있는 IGCC 시스템인 순산소를 이용한 Shell 사와 Texaco 사의 석탄가스화기에서 배출되는 합성가스의 조성(Shell: H₂:CO₂:CO=31.6:0.8:64.0; Texaco: H₂:CO₂:CO=27.8:12.5:40.0)과 유사한 값으로 선정하였다[17].

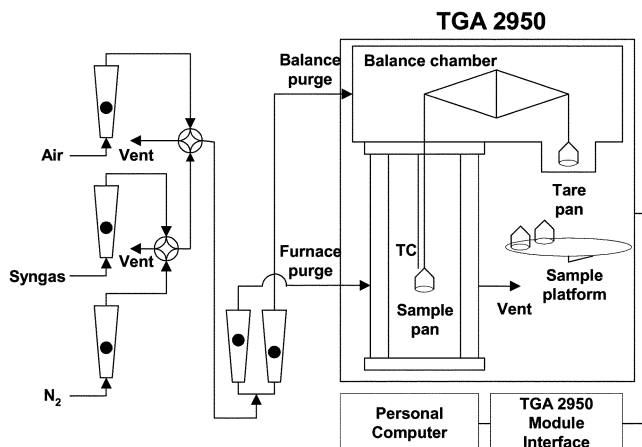
3. 결과 및 고찰

3-1. 반응온도의 영향

Fig. 3에는 NiO/LaAl₁₁O₁₈(60%) 입자에 대해 주어진 환원반응온도에서 시간에 따른 전환율(conversion, X)의 변화를 나타내었다. 각 산소공여입자의 전환율은 다음의 식 (6)과 같이 계산하였다. 여기에서 W_{NiO}, W_{Ni}, W는 각각 완전히 산화되었을 때의 입자무게, 완전히 환원되었을 때의 입자무게, 임의 시간에서 열중량 분석기에 의해 측정된 입자무게를 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 최종전환율(최대전환율)이 증가하는 경향을 나타내었다.

$$X = \frac{W_{NiO} - W}{W_{NiO} - W_{Ni}} \quad (6)$$

한편, 반응온도 600, 700 °C에서는 시간이 증가함에 따라 전환율

**Fig. 2. Schematic of TGA reactor.**

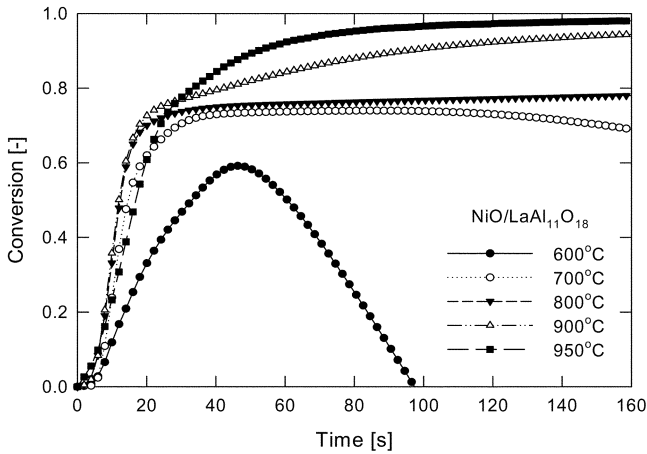


Fig. 3. Effect of temperature on reduction conversion (NiO/LaAl₁₁O₁₈ particle).

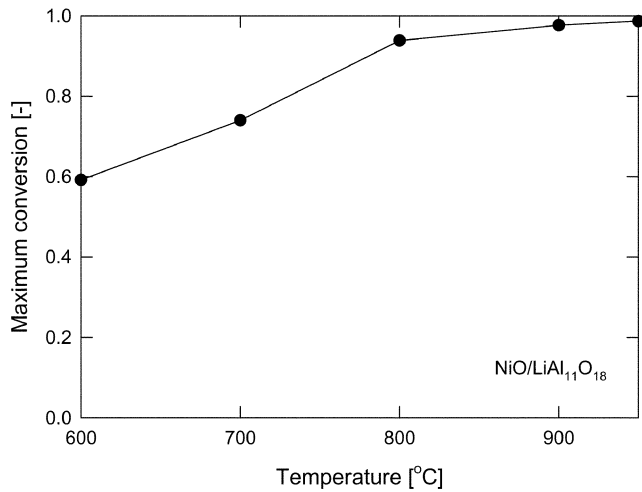


Fig. 4. Effect of temperature on maximum conversion (NiO/LaAl₁₁O₁₈ particle).

이 증가한 후 다시 감소하는 경향을 나타내는데 이는 주어진 반응 온도에서 초기에는 산소공여입자의 환원에 의해 무게가 감소하여 전환율이 증가하다가 산소공여입자에 탄소가 침적하기 시작하면(식 (3)) 산소공여입자의 무게가 증가함에 따라 식 (6)에서 전환율이 감소하는 것처럼 계산되기 때문이다.

Fig. 4에는 NiO/LaAl₁₁O₁₈(60%) 입자에 대해 환원반응 온도 변화에 따른 최대전환율의 변화를 나타내었다. 본 연구에서 각 산소공여입자에 대해 탄소침적이 나타나는 경우에는 전환율의 최대값(탄소침적에 의해 산소공여입자의 무게가 증가하기 시작하는 점)을 최대전환율로 고려하였다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 최대전환율이 증가하는 경향을 나타내었으며 각 온도에서 최대전환율의 연결선을 기준으로 최대전환율 이상의 조건에서는 탄소침적이 발생하고, 이하에서는 탄소침적을 피할 수 있다는 것을 대략적으로 결정할 수 있었다. 실제적으로는 최대전환율 이전에 탄소침적이 시작되며 환원에 의한 무게감소와 탄소침적에 의한 무게증가의 영향이 복합적으로 작용하여 최대전환율 이전에는 환원에 의한 무게감소가, 최대전환율 이후에는 탄소침적에 의한 무게증가가 우세하게 나타나는 것을 예상할 수 있다. 결과적으로 환원반응조건

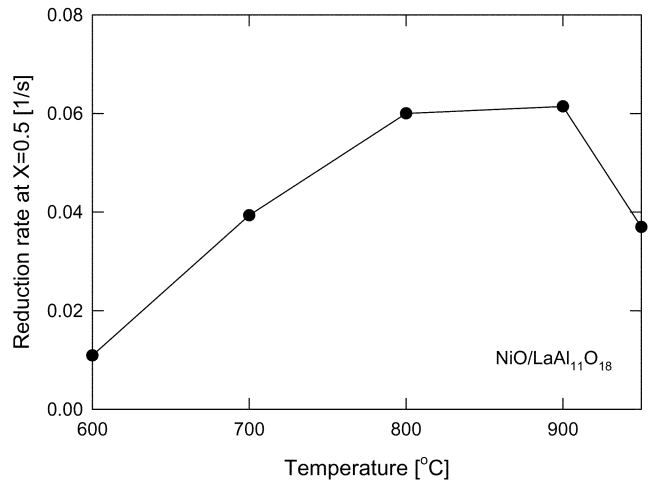


Fig. 5. Effect of temperature on reduction rate at X=0.5 (NiO/LaAl₁₁O₁₈ particle).

에서 탄소침적을 최소화하기 위해서는 높은 환원반응온도와 낮은 전환율 범위에서 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다. 본 연구의 실험조건은 산소공여입자가 계속적으로 환원되는 조건이지만 실제 공정에서는 산화반응기와 환원반응기 사이를 산소공여입자가 순환하면서 산화-환원이 반복적으로 일어난다. 이와 같은 연속반응의 경우에는 두 반응기 사이의 전환율 차이 및 각 반응기에서 산소공여입자의 전환율 범위를 제어할 수 있으므로 탄소침적을 최소화할 수 있는 전환율 범위에서 조업할 수 있다. 즉 Fig. 4는 각 온도조건에서 두 반응기 사이의 전환율 차이 범위와 각 반응기에서 전환율 범위를 결정하는데 유용하게 이용할 수 있다.

Fig. 5에는 NiO/LaAl₁₁O₁₈(60%) 입자에 대해 반응온도에 따른 환원반응속도의 변화를 나타내었다. 그림에서 환원반응속도는 반응속도가 가장 높은 전환율 범위인 0.5일 때의 값을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하여 900 °C에서 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 산소공여입자의 능력은 반응속도뿐 아니라 산소전달능력(oxygen transfer capacity), 산소전달속도(oxygen transfer rate)를 함께 고려해야 한다. 산소공여입자의 반응속도가 높은 경우에도 단위 질량당 전달할 수 있는 산소의 절대량(산소전달능력)이 적을 경우에는 공정 유지를 위해 필요한 산소공여입자의 양이 증가하고 두 반응기 사이의 고체순환속도가 증가하므로 반응속도와 함께 산소전달능력을 함께 고려한 산소전달속도에 대한 고려가 필요하다.

Fig. 6(a)와 (b)에는 NiO/LaAl₁₁O₁₈(60%) 입자에 대해 환원반응 온도변화에 따른 산소전달능력과 산소전달속도의 변화를 나타내었다. 입자의 산소전달능력(C_{red})은 단위질량의 산소공여입자가 전달할 수 있는 산소의 질량을 의미하며, 산소전달속도(R_{ox})는 단위시간당 단위질량의 산소공여입자가 전달하는 산소의 질량을 의미한다. 본 연구에서 산소전달능력과 산소전달속도는 각각 다음의 식 (7) 및 (8)과 같이 계산하였다. 식 (7)에서 W_{ox} , $W_{max,x}$ 는 각각 완전히 환원되었을 때의 입자무게, 최대전환율 조건에서 열중량 분석기에 의해 측정된 입자무게를 의미하며, 식 (8)에서 X는 전환율, t는 시간을 의미한다. 그림에서 산소전달속도는 전환율이 0.5일 때의 값을 나타내었다.

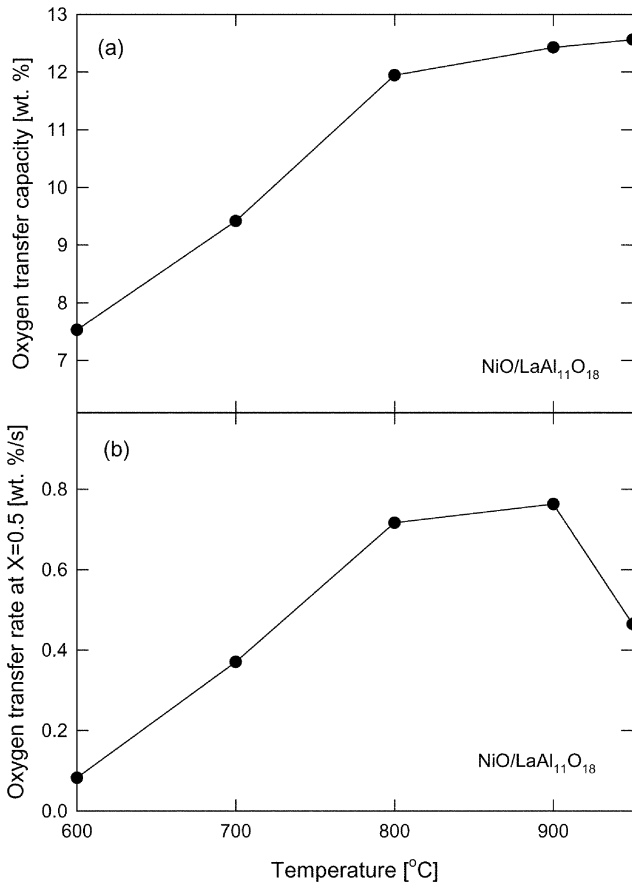


Fig. 6. Effect of temperature on (a) oxygen transfer capacity and (b) oxygen transfer rate (NiO/LaAl₁₁O₁₈ particle).

$$C_{red} = \frac{W_{oxi} - W_{max,x}}{W_{oxi}} \quad (7)$$

$$R_{ot} = \frac{dX}{dt} \times C_{red} \quad (8)$$

Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 최대전환율이 증가하므로, 단위질량의 산소공여입자가 전달할 수 있는 산소의 질량인 산소전달능력이 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 그림(b)에 나타난 바와 같이 반응속도가 증가함에 따라 산소전달속도가 900 °C에서 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 5와 Fig. 6(a), (b)를 비교하면 반응속도의 경우에는 800 °C와 900 °C의 차이가 크게 나타나지 않았으나(Fig. 5) 산소전달능력에서는 900 °C의 경우가 높게 나타났으며(Fig. 6(a)) 이로 인해 산소전달속도에서 900 °C의 경우가 높게 나타났었다(Fig. 6(b)). 한편 Fig. 4와 Fig. 6(b)를 비교하면 탄소침적을 피할 수 있는 전환율 범위가 넓으며 최대전환율과 산소전달속도가 높은 900 °C의 경우가 안정적인 조업에 유리한 것으로 사료된다. 산소전달속도가 증가하면 공정 유지를 위해 필요한 산소공여입자의 양이 감소하고, 두 반응기 사이의 고체순환속도가 감소하므로 두 반응기에서의 압력강하 감소는 물론 산소공여입자의 마모손실 저감을 기대할 수 있으며 두 반응기 사이에서 산소공여입자의 이용률을 증가시킬 수 있으므로 산소공여입자의 성능저하에 의한 입자 보충량도 감소하여 공정의 안정적인 조업에 도움을 줄 수 있다.

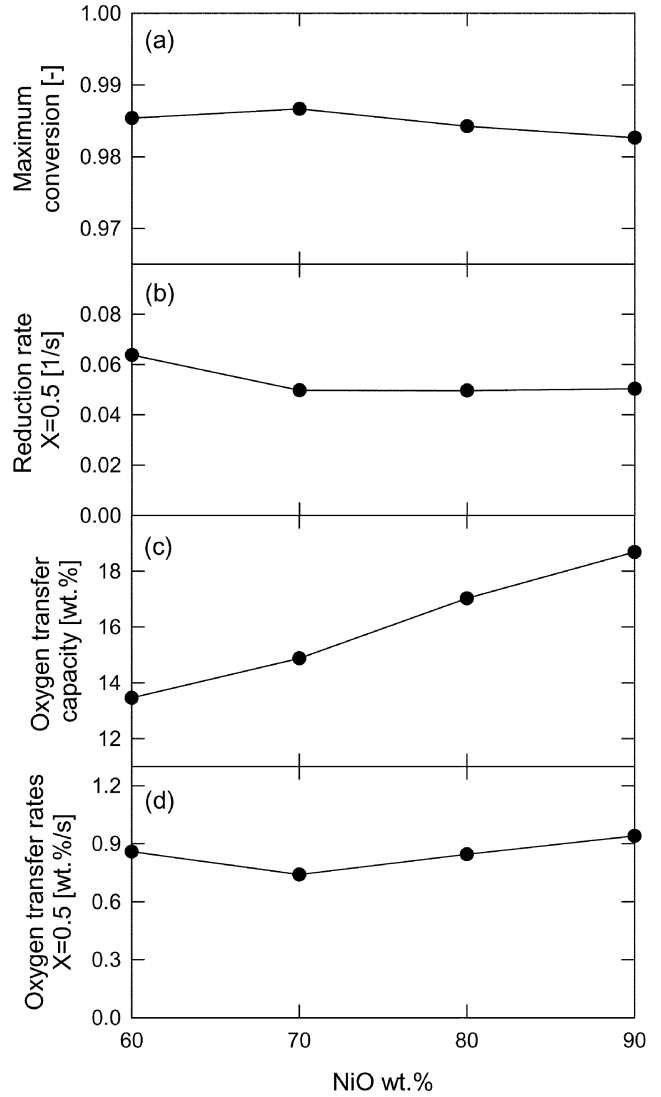


Fig. 7. Effect of NiO weight percent on (a) maximum conversion, (b) reduction rate at X=0.5, (c) oxygen transfer capacity, and (d) oxygen transfer rate (NiO/bentonite particle).

3-2. 금속산화물 함량의 영향

Fig. 7에는 NiO/bentonite 입자에 대해 산소공여입자에 포함된 금속산화물(NiO) 함량변화(60, 70, 80, 90 wt.%)에 따른 최대전환율, 환원반응속도, 산소전달능력 및 산소전달속도의 변화를 나타내었다. 그림에는 앞서 최적 반응온도로 선정된 900 °C에서의 값을 나타내었으며 환원반응속도의 경우 전환율이 0.5일 때의 값을 나타내었다. Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 환원반응에서 최대전환율은 금속산화물 함량이 증가함에 따라 다소 증가한 후 다시 감소하였으나 그 변화는 크지 않았다. 한편 환원반응속도의 경우(Fig. 7(b)) 금속산화물 함량이 증가함에 따라 감소한 후 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 산소전달능력의 경우 Fig. 7(c)와 같이 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다. 한편 환원반응속도와 산소전달능력을 함께 고려한 산소전달속도(Fig. 7(d))는 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 다소 감소한 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 7의 결과를 종합적으로 고려하면 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 최대전환율의 변화는 크게 나타나지 않았

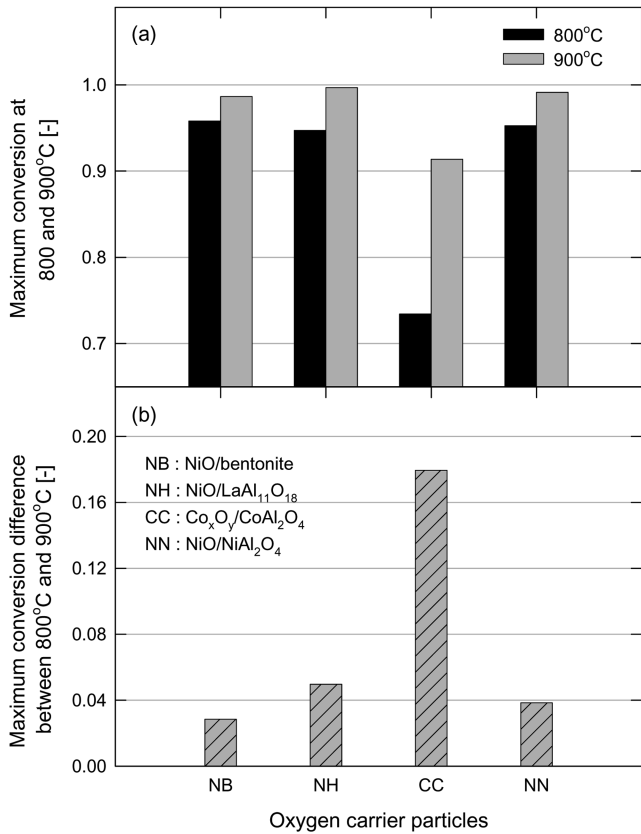


Fig. 8. Maximum conversion and maximum conversion difference of four oxygen carrier particles.

며 실제 전달되는 절대산소량을 의미하는 산소전달속도가 증가하는 것으로 나타났다. 결과적으로 매체순환식 가스연소기의 안정적인 조업을 위해서는 금속산화물의 함량이 높은 경우가 유리한 것으로 나타났다. 한편, 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 산소전달속도가 증가하는 경향을 나타내므로 NiO 100%의 경우를 고려할 수 있으나 NiO 100% 입자의 경우 고온에서 산화반응 동안 소결(sintering) 현상이 일어나 입자의 뭉침현상이 일어나므로 입자크기가 증가하고 반응성이 급격히 감소한다[13]. 따라서 소결현상이 일어나지 않는 범위에서 금속산화물 함량을 증가시킬 수 있는 산소공여입자 제조 방법의 개발이 필요하다.

3-3. 금속산화물 및 지지체 종류에 따른 반응성 비교

Fig. 8(a)에는 네 가지 산소공여입자에 대해 반응온도가 800 °C와 900 °C인 경우의 최대전환율을 비교하여 나타내었으며 Fig. 8(b)에는 800 °C와 900 °C에서 측정된 최대전환율의 차이를 비교하여 나타내었다. 그림에서 NB, NH, CC, NN은 각각 NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈, Co_xO_y/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄를 의미하며, 네 가지 산소공여입자 모두 금속산화물의 함량이 70%인 입자를 사용한 경우를 비교하였다. 그림에 나타난 바와 같이 CoO 계 산소공여입자는 금속산화물이 NiO인 산소공여입자들(NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈, NiO/NiAl₂O₄)에 비해 800 °C와 900 °C 모두에 대해 최대전환율이 낮게 나타났으며(Fig. 8(a)), 온도변화에 따른 최대전환율 변화가 크게 나타나(Fig. 8(b)) 매체순환식 가스연소기 적용에 불리할 것으로 사료되었다. 한편 Fig. 8(b)에 나타난 바와 같이 NB로 표시된 NiO/

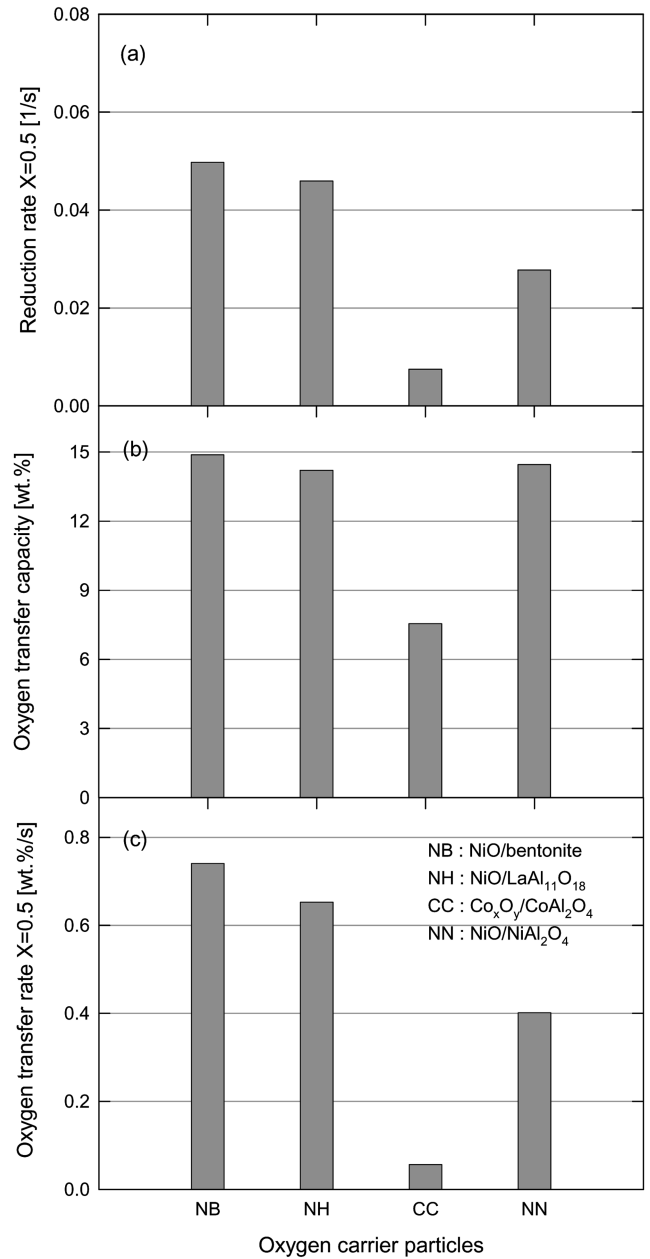


Fig. 9. Reduction rate at X=0.5, oxygen transfer capacity and oxygen transfer rate of four oxygen carrier particles.

bentonite 입자가 온도변화에 따른 최대전환율 차이가 적어서 넓은 온도범위에서 조업하기에 적합한 입자로 사료되었다.

Fig. 9(a), (b), (c)에는 네 가지 산소공여입자에 대한 환원반응속도, 산소전달능력 및 최대 산소전달속도를 비교하여 나타내었다. 그림에는 환원반응온도가 900 °C일 때의 값을 나타내었으며 환원반응속도의 경우 전환율이 0.5 일때의 값을 나타내었다. Fig. 9(a)에 나타난 바와 같이 금속산화물이 NiO인 입자들이 CoO 입자에 비해 환원반응속도, 산소전달능력 및 산소전달속도가 높게 나타났으며 이 중 NiO/bentonite, NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자가 Co_xO_y/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄ 입자에 비해 산소전달속도가 높게 나타나 안정적인 조업에 유리한 것으로 사료되었다.

Fig. 10에는 네 가지 산소공여입자에 대해 환원반응온도 변화에 따른 탄소침적도(degree of carbon deposition)를 비교하여 나타내었

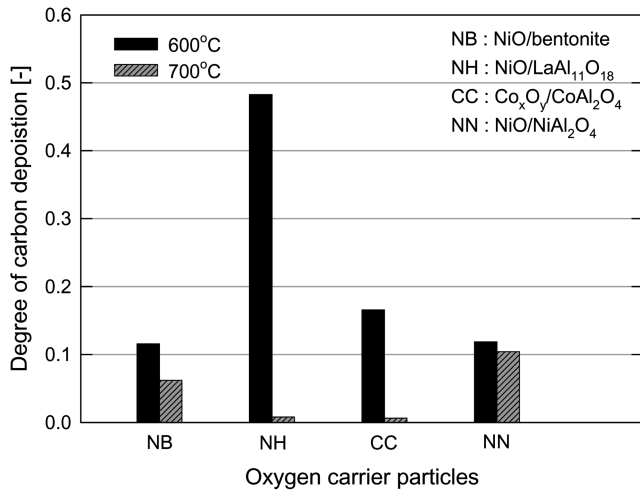


Fig. 10. Degree of carbon deposition at different temperature for four oxygen carrier particles.

다. 그림에서 탄소침적도는 탄소침적 시작 5분 후의 값을 나타내었으며, 탄소침적의 시작은 열중량분석기에서 환원반응에 의해 입자의 질량이 감소하다가 다시 증가하는 시작점(최대전환율을 나타내는 점)으로 결정하였다. 탄소침적도는 다음의 식 (9)와 같이 계산하였다. 식 (9)에서 W_c , W_{min} , W_o 는 각각 탄소침적이 발생한 이후 시간에 따라 측정된 무게, 입자의 최소무게(전환율이 최대일 때의 입자무게), 산소공여입자의 초기무게를 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 네 가지 산소공여입자 모두에 대해 800 °C 이상의 온도에서는 탄소침적이 발생하지 않았으며 결과적으로 합성가스 연소 매체순환식 가스연소기에서는 환원반응온도를 800 °C 이상으로 유지하는 것이 유리할 것으로 사료되었다. 한편 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자의 경우 700 °C에서는 다른 입자들에 비해 탄소침적이 적게 나타났으나

600 °C에서는 매우 높게 나타나 비교적 낮은 온도에 적용하기에는 무리가 있는 것으로 나타났다.

$$\text{degree of carbon deposition} = \frac{W_c - W_{min}}{W_o} \quad (9)$$

Fig. 8, 9 및 10을 종합적으로 고려하면 CoO 계 입자에 비해 NiO 계 입자가 반응성이 높게 나타났으며 반응온도변화에 따른 최대전환율 차이가 적고 환원반응속도가 높으며 산소전달속도가 높고 탄소침적도가 낮은 NiO/bentonite 입자가 최적의 산소공여입자로 선정되었다. 본 연구에서 고려된 네 가지 산소공여입자의 원료물질을 살펴보면(Table 1), NiO/bentonite 입자의 경우 시약용 원료가 아닌 공업용 원료로 제조하였으며 다른 입자들에 비해 매우 저가로 제조할 수 있으므로 경제성 측면에서도 유리하다. 한편 Fig. 7에 나타난 바와 같이 NiO/bentonite 입자에 대해 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 산소전달속도가 증가하므로 NiO/bentonite 입자에 포함된 금속산화물의 함량이 높을수록 공정유지에 유리한 것으로 사료되었다. 하지만 금속산화물 함량의 변화는 산소공여입자의 마모손실(attrition loss), 재생성 등에 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

Table 3에는 매체순환식 가스연소기 산소공여입자의 반응성에 대한 기존의 연구들 중 시간에 따른 전환율 변화에 대한 자료가 나타나 있는 문헌들을 대상으로, 각 연구자들이 사용한 산소공여입자에 대해 금속산화물의 함량, 전환율 변화범위(최대전환율), 평균 환원반응속도, 환원기체의 종류 및 농도, 반응온도 및 입자크기를 요약하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 본 연구에서 가장 좋은 환원반응성을 나타낸 NiO/bentonite 입자의 결과를 기존의 연구결과와 비교하면 다른 산소공여입자들에 비해 넓은 전환율 변화범위(즉, 높은 최대전환율)를 나타내었으며, 평균 환원반응속도 또한 비교적 높게 나타났다.

Table 3. Selected literature data on conversion rates

Reference	Particle	Metal oxide content [wt. %]	Conversion range	Average reduction rate [%/min]	Reduction gas	T [°C]	Particle diameter [mm]
Nakano et al. [19]	Fe ₂ O ₃	Iron ore	0 → 0.6	60	H ₂	900	0.007
Jin et al. [20]	NiO/YSZ	60	0 → 0.77	60	CH ₄	600	1.8
Jin et al. [21]	NiO/Al ₂ O ₃	60	0 → 0.8	16	CH ₄ (33.3%)+H ₂ O(66.7%)	700	2.1
Ishida et al. [22]	NiO/Al ₂ O ₃	60	0.2 → 0.8	210	H ₂	900	0.07
Adanez et al. [23]	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	80	0 → 0.85	170	CH ₄ (70%)+H ₂ O(30%)	950	Pellet
	Mn ₂ O ₄ /ZrO ₂	60	0 → 1.0	200	CH ₄ (70%)+H ₂ O(30%)	950	
	NiO/TiO ₂	60	0 → 0.85	>300	CH ₄ (70%)+H ₂ O(30%)	950	
Jin and Ishida [24]	NiO	100	0 → 1.0	< 6		600	Pellet
	NiO/YSZ	60	0 → 1.0	13	H ₂	600	
	NiO/NiAl ₂ O ₄	60	0 → 1.0	27		600	
Ishida and Jin [18]	CoO/Al ₂ O ₃	60	0 → 0.58	45			1.8
	NiO/Al ₂ O ₃	60	0 → 0.53	20			
	Fe ₂ O ₃ /MgO	60	0 → 0.60	4	H ₂	600	
	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	60	0 → 0.27	1.6			
Ryu et al. [13]	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	60	0 → 0.12	0.7			0.091
	NiO/bentonite	60	0 → 0.95	95	CH ₄ (5.04%, N ₂ balance)	900	
	NiO/bentonite	30	0 → 1.0	180			
Ryu et al. [15]	NiO/NiAl ₂ O ₄	60	0 → 1.0	103	H ₂ (13%, N ₂ balance)	900	0.091
	Co _x O _y /CoAl ₂ O ₄	60	0 → 1.0	44			
This study	NiO/bentonite	90	0 → 0.98	150	H ₂ :CO ₂ :CO=30:10:60%	900	0.091

revised Lyngfelt et al. [25]

4. 결 론

합성가스 연소 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 최적의 산소공여입자를 선정하고자 네 가지 종류의 산소공여입자를 이용하여 합성가스 연소반응에 미치는 반응온도와 금속산화물 함량의 영향을 측정 및 해석하였으며 금속산화물 및 지지체의 종류에 따른 반응성 차이 및 탄소침적특성을 비교하였다. 본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 환원반응온도가 증가함에 따라 최대전환율과 산소전달능력이 증가하는 경향을 나타내었으며 환원반응속도와 산소전달속도를 함께 고려하면 900 °C가 합성가스 연소반응에 적합한 조건으로 사료되었다.
- (2) 산소공여입자에 포함된 금속산화물의 함량이 증가함에 따라 산소전달능력과 산소전달속도가 증가하여 안정적인 조업에 유리한 것으로 나타났다.
- (3) 본 연구에서 비교된 금속산화물 중 NiO 계가 CoO 계 금속산화물에 비해 최대전환율, 환원반응속도, 산소전달속도가 높게 나타났다. NiO/bentonite 입자가 다른 입자들에 비해 우수한 반응성을 나타내었다.
- (4) 합성가스 연소 매체순환식 가스연소기에서 탄소침적을 피하기 위해서는 800 °C 이상에서 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

- C_{red} : oxygen transfer capacity [wt.%]
- R_{ot} : oxygen transfer rates [wt.%/s]
- t : time [s]
- W : instantaneous weight of particles [mg]
- W_c : instantaneous weight of particle after onset of carbon deposition [mg]
- $W_{max,x}$: particle weight at maximum conversion [mg]
- W_{min} : minimum weight of particle before onset of carbon deposition [mg]
- W_{Ni} : completely reduced weight of particles [mg]
- W_{NiO} : completely oxidized weight of particles [mg]
- W_o : initial mass of particle [mg]
- W_{oxi} : weight of oxygen carrier particles [mg]
- X : reduction conversion [-]

참고문헌

1. Ryu, H. J., "CO₂-NO_x Free Chemical-looping Combustion Technology," KOSEN report, <http://www.kosen21.org>(2003).
2. Akai, M., Kagajo, T. and Inoue, M., "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO₂ Recovery and Sequestering Sys-

- tem," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 801-804(1995).
3. Kimura, N., Omata, K., Kiga, T., Takano, S. and Shikisma, S., "The Characteristics of Pulverized Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixture for CO₂ Recovery," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 805-808(1995).
4. IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Greenhouse Gas Emissions from Power Stations," (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr1p.htm>.
5. IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Carbon Dioxide Capture from the Power Stations," (2000), available on <http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm>.
6. 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).
7. Ishida, M. and Jin, H., "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion," *Energy*, **19**(4), 415-422(1994).
8. Hatanaka, T, Matsuda, S. and Hatano, H., "A New-Concept Gas-Solid Combustion System MERIT for High Combustion Efficiency and Low Emissions," *Proceedings of the Thirty Second IECEC*, **1**, 944-948(1997).
9. Ryu, H. J., Lim, N. Y., Bae, D. H. and Jin, G. T., "Carbon Deposition Characteristics and Regenerative Ability of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(1), 157-162(2003).
10. Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T., "Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-Looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in reduction," *Energy & Fuels*, **12**, 223-229(1998).
11. Ryu, H. J., Jin, G. T., Jo, S. H. and Bae, D. H., "Comparison of Operating Conditions for Natural Gas Combustion and Syngas Combustion in a 50kWth Chemical-Looping Combustor," *Theories and Applications Chem. Eng.*, **12**(2), 259(2006).
12. Ryu, H. J., Seo, Y. and Jin, G. T., "Natural Gas Combustion Characteristics in a Chemical-Looping Combustor with Three Different Oxygen Carrier Particles," 10th Asian Conference on Fluidized Bed and Three-Phase Reactors, Busan, Korea, November 26-29, 174-179(2006).
13. Ryu, H. J., Bae, D. H., Jo, S. H. and Jin, G. T., "Reaction Characteristics of Ni and NiO based Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 107-114(2004).
14. Ryu, H. J. and Jin, G. T., "Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **42**(5) 588-597(2004).
15. Ryu, H. J., Jin, G. T., Lee, S. Y. and Park, J., "Reactivity and Attrition Resistance of Three Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor," *Trans. Korean Hydrogen Energy Society*, **15**(3), 208-219(2004).
16. Ryu, H. J., Lim, N. Y., Jin, G. T. and Bae, S. Y., "A Study on Reaction Characteristics of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor by Hydrogen," *Theories and Applications Chem. Eng.*, **8**(2), 4609-4612(2002).
17. Han, G. B., Park, N. K., Ryu, S. O. and Lee, T. J., "The Reactivity for the SO₂ Reduction with CO and H₂ over Sn-Zr Based Catalysts," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **44**(4), 356-362(2006).
18. Ishida, M. and Jin, H., "Fundamental Study on a Novel Gas Tur-

- bine Cycle," *J. Energy Resources Tehcnology*, **23**, 10-14(2001).
19. Nakano, Y., Iwamoto, S., Maeda, T., Ishida, M. and Akehata, T., "Characterization of Reduction and Oxidation Cyclic Process by use of aFe₂O₃ Medium," *Iron & Steel J. Japan*, **72**, 1521-1527 (1986).
 20. Jin, H., Okamoto, T. and Ishida, M., "Development of a Novel Chemical-looping Combustion: Synthesis of a Looping Material With a Double Metal Oxide of CoO-NiO," *Energy & Fuels*, **12**, 1272-1277(1998)
 21. Jin, H., Okamoto, T. and Ishida, M., "Development of a Novel Chemical-looping Combustion: Synthesis of a Looping Material of NiO/NiAl₂O₄," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**, 126-132(1999).
 22. Ihida, M., Yamamoto, M. and Saito, Y., "Experimental Works on Innovative Chemical-Looping Combustor," *ECOS'99, International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy System*, Tokyo, June 8-10, 306-310(1999).
 23. Adanez, J., Diego, L. F., Garcia-Labiano, F., Gayan, P. and Abad, A., "Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, **18**, 371-377(2004).
 24. Jin, H. and Ishida, M., "Reactivity Study pn a Novel Hydrogen Fueled Chemical-Looping Combustion," *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 889-894(2001).
 25. Lyngfelt, A., Leckner, B. and Mattisson, T., "A Fluidized Bed Combustion Process with Inherent CO₂ Separation; Application of Chemical-Looping Combustion," *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3101-3113 (2001).