

기포유동층에서 케미컬루핑 연소시스템을 위한 신규 산소전달입자들의 환원반응성 비교

김하나¹ · 이도연¹ · 배달희¹ · 선도원¹ · 백점인² · 류호정^{1,†}

¹한국에너지기술연구원, ²한국전력공사 전력연구원

Comparison of Reduction Reactivity of New Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion System in a Bubbling Fluidized Bed

HANA KIM¹, DOYEON LEE¹, DAL-HEE BAE¹, DOWON SHUN¹, JEOM-IN BAEK², HO-JUNG RYU^{1,†}

¹Korea Institute of Energy Reserach, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

²Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, 105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea

†Corresponding author :
hjryu@kier.re.kr

Received 29 July, 2017
Revised 22 August, 2017
Accepted 30 August, 2017

Abstract >> Reduction reactivity of new oxygen carriers for chemical looping combustion system were investigated using CH₄ as a reduction gas in a bubbling fluidized bed reactor and compared with that of former SDN70 oxygen carrier. New oxygen carriers showed good reduction reactivity at different CH₄ concentration. N018-R2 particle represented better reactivity than SDN70 at high CH₄ concentration. N018-R2 particle showed higher fuel conversion and CO₂ selectivity than those of SDN70 particle within the temperature range of 750-900 °C. Moreover, attrition loss of N018-R2 particle was almost same with that of SDN70 particle. Consequently, we could select N018-R2 particle as the best oxygen carrier.

Key words : Chemical Looping(케미컬루핑), Oxygen Carrier(산소전달입자), Fuel conversion(연료전환율), CO₂ selectivity (CO₂ 선택도), Bubbling fluidized bed(기포유동층)

1. 서론

케미컬루핑연소(chemical looping combustion, CLC) 기술은 별도의 분리설비 없이 이산화탄소를 고농도로 원천분리할 수 있는 차세대 청정 발전기술로서 연료와 공기를 함께 혼합하여 연소시키는 기존 연소 방식과는 달리 기존의 연소기를 공기반응기와 연료반응기로 분리하여 두 반응기 사이를 지속적으로 순

환하는 산소전달입자(oxygen carrier)에 의해 간접적으로 산소를 전달하는 연소기술이다. 기존의 연소방식에 비해 NO_x를 저감할 수 있고 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있으며, 이로 인해 CO₂ 포집비용을 저감할 수 있는 기술이다¹⁾.

Fig. 1에는 케미컬루핑 연소기술의 개념을 나타내었으며 식 (1)과 (2)에는 각각 공기반응기와 연료반응기에서 일어나는 대표적인 반응식을 표시하였다.

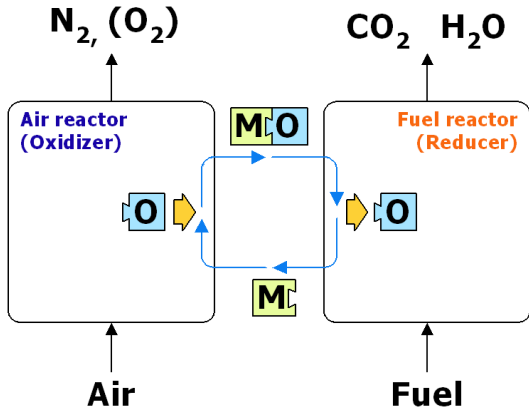


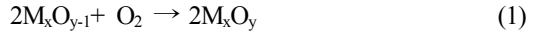
Fig. 1. Conceptual diagram of chemical looping combustion system

공기반응기에서는 산소전달입자와 공기 중의 산소가 반응하면서 산소전달입자의 산화반응이, 연료반응기에서는 산소전달입자와 연료가 반응하면서 산소전달입자의 환원반응이 일어나며 산소전달입자가 두 반응기 사이를 순환하면서 공기반응기에서 얻은 산소를 연료반응기로 전달하게 된다. Fig. 1에서 M과 MO는 각각 금속과 금속산화물을 의미한다. 공기반응기에서는 식 (1)과 같이 공기 중의 산소에 의해 금속입자가 산화되어 금속산화물을 형성하고, 이 금속산화물은 연료반응기로 이동되며, 연료반응기에서는 식 (2)와 같이 금속산화물 입자가 연료와 반응하여 다시 금속입자를 형성하고 CO₂, H₂O만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 금속입자는 공기반응기로 다시 순환되어 위의 과정을 반복한다²⁾.

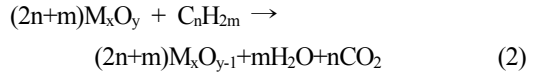
케미컬루핑 연소시스템의 공기반응기에서의 반응은 화염이 없는 조건에서 일어나는 기체-고체 반응이므로 thermal NO_x의 발생을 최소화할 수 있으며, 배출되는 기체는 주입되는 기체인 공기에서 산소가 소모되므로 질소와 소량의 산소만을 포함하게 된다. 또한 연료반응기에서 배출되는 기체는 CO₂와 H₂O만을 포함하고 있으므로 H₂O를 응축하여 제거하면 고농도의 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있으므로 별도의 이산화탄소 포집설비가 필요 없는 장점이 있다³⁾. 또한 기존의 순수산소 연소기술과는 달리 공기분리설비(air separation unit, ASU) 없이 연료반응기에 산소

를 공급할 수 있는 장점이 있다⁴⁾.

산화반응:



환원반응:



케미컬루핑 시스템의 성능을 좌우하는 가장 중요한 인자는 두 반응기 사이를 순환하면서 산소를 전달하는 산소전달입자의 성능이며, 특히 산화반응속도에 비해 환원반응속도가 느리기 때문에 주로 환원반응성의 비교를 통해 산소전달입자의 성능을 비교한다.

최근에 Kim 등⁵⁾은 케미컬루핑 시스템에 적용하기 위해 개발한 일곱 가지 산소전달입자 중 적합한 후보군을 선정하기 위해 열중량분석기를 이용하여 네 가지 환원반응기체를 이용하여 산소전달량을 비교하였으며 표준 시험방법인 ASTM D5757-95 방법에 의해 마모손실률을 측정 및 비교하여 SDN70, OC-1, OC-2 입자를 후보군으로 선정한 바 있다. 또한 Ryu 등⁶⁾은 기포유동층에서 환원반응을 통해 배출되는 기체의 농도분석을 통해 각 산소전달입자들의 연료전화율과 CO₂ 선택도를 비교하였으며 Kim 등⁵⁾의 결과와 유사하게 SDN70, OC-1, OC-2 입자를 우수한 산소전달입자로 선정한 바 있다. 이와 같은 연구의 후속 연구로 Yoon 등⁷⁾은 SDN70, OC-1, OC-2 입자에 대해 가압 기포유동층 반응기에서 환원반응기체로 메탄을 사용하여 압력, 온도, 기체유속, 연료기체의 유량 변화에 따른 연료전화율, CO₂ 선택도를 비교 및 해석하였으며 세 가지 입자 모두 고압조건에서도 높은 연료전화율과 CO₂ 선택도를 나타내는 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 기존 연구의 후속 연구로서 기존 연구⁵⁻⁷⁾에서 우수한 산소전달입자로 선정된 SDN70 입자와 새로 제조된 네 종류의 Ni계 산소전달입자 및 세 종류의 저가 산소전달입자에 대해 기포유동층

반응기에서 메탄을 연료로 사용하여 환원반응 동안 배출되는 기체 농도 분석을 통해 연료전화율, CO₂ 선택도를 측정 및 비교하였다. 또한 각 산소전달입자의 내마모성을 측정 및 비교하였으며, 이를 바탕으로 두 가지 산소전달입자를 선정한 후 온도변화에 따른 환원반응성 변화를 비교하여 최종적으로 가장 우수한 산소전달입자를 선정하였다.

2. 실험

2.1 산소전달입자

본 연구에서는 총 8종의 산소전달입자를 사용하였으며 각 입자의 광학현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었고, 각 입자의 주요 금속산화물 성분과 조성, 벌크 밀도(bulk density) 및 입도분포를 Table 1에 나타내었다.

SDN70 입자는 기존 연구⁵⁻⁷⁾에서 우수한 입자로 선정된 산소전달입자이며, N010, N002-R1, N016-R1, N018-R2 입자의 경우 새로 제조된 Ni계 산소전달입자들이고, LOC-023, LOC-031, LOC-032 입자의 경우는 저가 산소전달입자 개발을 위해 금속산화물로 CuO, Mn₃O₄ 및 Fe₂O₃를 사용한 입자들이다. 8종의 산소전달입자 모두 한전전력연구원에서 분무건조법⁸⁾에 의해 제조되었으며 Fig. 2에 나타난 바와 같이 입자의 모양은 구형을 나타내었다.

2.2 실험장치

기포유동층 반응기의 주 반응기는 내경 0.05 m, 총 높이 0.8 m이며 SUS310S로 제작되었고 Fig. 3에 기포유동층 반응기의 개략도를 나타내었다. 유동화 기체는 질량유량계를 통해 반응기 하부에서 0.005 m 높이에 삽입된 스파저(sparger)를 통해 주입하였다. 반응기 바닥으로부터 0.05 m와 0.65 m에 위치한 압력탭에 압력변환기(차압형)를 연결하여 유동층 내부 차압을 측정하였다. 반응기 상부로부터 K-type의 열전대를 삽입하여 반응기 바닥으로부터 높이 0.1, 0.5 m의 두 지점에서 유동층 내부 온도를 측정하였다. 반응

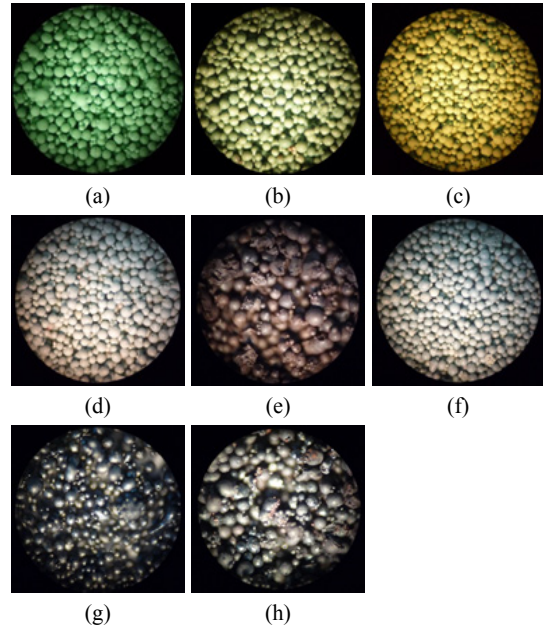


Fig. 2. Photos of oxygen carrier particle, (a) SDN70, (b) N010, (c) N002-R1, (d) N016-R1, (e) N018-R2, (f) LOC-023, (g) LOC-031, (h) LOC-032

Table 1. Summary of oxygen carrier properties

Particle name	Matal oxide (wt. %)	Bulk density (kg/m ³)	Particle size (μm)
SDN70	NiO (70%)	2,285	106-212
N010	NiO (70%)	1,949	23-176
N002-R1	NiO (70%)	2,218	31-124
N016-R1	NiO (70%)	2,122	28-176
N018-R2	NiO (70%)	2,036	40-209
LOC-023	CuO (36.5%) Mn ₃ O ₄ (19.5%)	2,017	28-176
LOC-031	CuO (30%) Fe ₂ O ₃ (30%)	1,809	47-352
LOC-032	CuO (35%) Fe ₂ O ₃ (35%)	2,110	47-418

기 내부 온도는 반응기 내부 2곳과 히터 외부 온도 중 선택하여 운전할 수 있다. 반응기에서 배출되는 기체의 농도분석을 위해 온라인 기체분석기(Advanced Op-prima, Hartmann & Braun Co.)를 사용하였으며 CH₄, CO₂, CO, H₂, O₂의 농도를 실시간으로 분석하였다. 산소전달입자의 마모손실 정도를 측정하기 위한

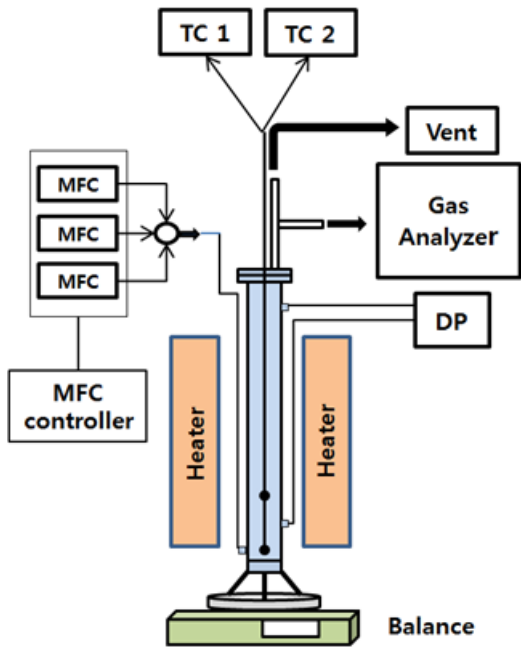


Fig. 3. Bubbling fluidized bed reactor

방법으로는 ASTM 표준시험방법인 D5757-95 방법을 사용하였다. ASTM D5757-95 방법에 사용되는 마모시험장치의 사양 및 측정방법은 기존 보고에 자세히 나타나 있다⁹⁾. 실험 결과의 비교를 위해 표준 내마모도 지수인 attrition index (AI)를 결정하였으며, 초기입자 대비 마모실험 시작부터 5시간까지 마모에 의해 손실된 입자의 백분율을 의미한다⁹⁾.

2.3 실험방법

여덟 종류의 산소전달입자에 대한 환원반응성 측정을 위해 환원반응기체로 메탄(CH₄)을 사용하였으며 산화반응기체로 공기(air)를 사용하였다. 먼저 고체층 높이 0.3 m에 해당하는 산소전달입자를 유동층 반응기에 장입한 후 공기 2 Nl/min을 흘려주면서 900℃까지 온도를 상승시켰다. 온도가 상승한 후 질소를 주입하여 내부 기체를 교환하였으며 반응기 내부 온도가 900℃를 유지하고 기체분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0임을 확인한 후 질소를 메탄(또는 메탄과 질소 혼합기체)으로 전환하여 환원반응을 수행하였다. 환원반응을 약 10분 동안 진행하였

고 환원반응 실험 후에는 반응기 내부 기체를 교환하기 위해 질소에 의한 purge 과정을 수행하였으며 기체분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0이 되면 기체교환이 종료된 것으로 고려하였으며 기체를 다시 공기로 전환하여 산화반응을 수행하였다. 산화반응은 분석기에서 측정되는 산소농도가 증가하여 공기 중의 산소농도인 21%에 도달한 경우 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 CH₄ 10, 25, 50, 75, 100% (N₂ balance)의 기체를 사용하였다. 환원반응과 산화반응 동안 기체 유량은 2 Nl/min으로 유지하였으며 기체 유속 0.072 m/s에 해당한다.

2.4 연료전화를 및 CO₂ 선택도

산소전달입자의 환원 반응성을 비교하기 위해 연료전화율(fuel conversion)과 CO₂ 선택도를 측정 및 해석하였다. 연료전화율은 주입된 연료기체 중 반응한 연료의 몰수를 의미하여 식 (3)과 같이 계산하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도를 이용하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO₂와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전화율을 통해 반응기에 주입된 연료기체가 산소공여입자와 어느 정도 반응하였는지를 확인할 수 있다^{6,7)}.

CO₂ 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 CO₂의 형태로 배출되는 기체의 백분율을 의미하며 식 (4)와 같이 계산하였고, CO₂ 선택도가 높을수록 CO₂의 원천분리가 용이함을 의미한다^{6,7)}.

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

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

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 여덟 종류의 산소전달입자에 대해 환원반응기체(CH₄)의 농도를 10, 25, 50, 75, 100% (N₂ balance)로 변화시켰을 때 연료전화율의 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에서 다른 모든 입자들의 경우 900℃에서 환원반응을 수행한 결과를 나타내며, LOC-023 입자의 경우 온도를 900℃로 상승한 후 질소에 의한 purge 과정에서 O₂가 발생하였으며 반응기 내부 온도 및 차압을 유지하지 못하여 800℃에서 실험을 수행하였다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 Ni계 산소전달입자인

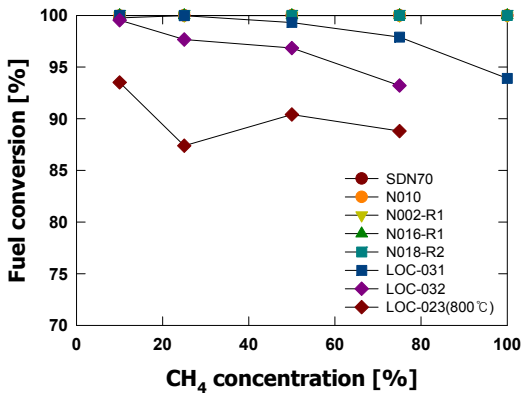


Fig. 4. Trends of fuel conversion as the CH₄ concentration increased for eight oxygen carrier particles at 900 °C except for LOC-023 particle (800 °C)

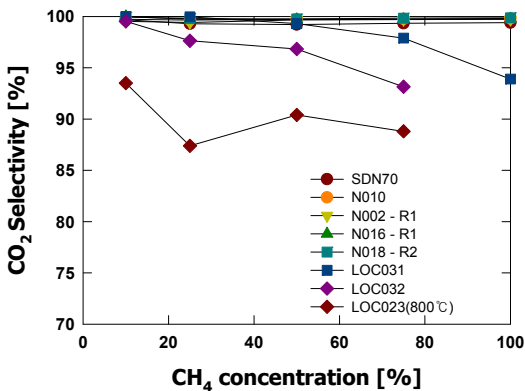


Fig. 5. Trends of CO₂ selectivity as the CH₄ concentration increased for eight oxygen carrier particles at 900 °C except for LOC-023 particle (800 °C)

SDN70, N010, N002-R1, N016-R1, N018-R2 입자의 경우 모든 CH₄ 농도조건에서 높은 연료전화율을 나타내는 반면 저가 산소전달입자인 LOC-023, LOC-031, LOC-032 입자의 경우 CH₄ 농도가 증가함에 따라 연료전화율이 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 LOC-023, LOC-031 입자들의 경우 CH₄ 농도가 높은 조건에서는 주입된 연료의 연소 반응이 원활하게 일어나지 않는 것으로 사료되었다.

Fig. 5에는 Fig. 4에 나타난 조건에서 측정된 CO₂ 선택도의 변화를 나타내었다. Fig 4와 마찬가지로 저가 산소전달입자인 LOC-023, LOC-031, LOC-032 입자의 경우 CH₄ 농도가 증가함에 따라 CO₂ 선택도가 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 저가 산소전달입자의 경우, 연료의 농도가 높으면 원활한 연소반응이 일어나지 않으며 CH₄이 CO₂로 전환되기 보다는 불완전연소에 의해 CH₄ 또는 CO의 형태로 검출되는 것으로 나타났다.

Fig. 6에는 Fig. 5에서 CO₂ 선택도가 높게 나타난 다섯 종류의 산소전달입자, 즉 Ni계 산소전달입자인 SDN70, N010, N002-R1, N016-R1, N018-R2 입자에 대해, 실제 케미컬루핑 연소시스템의 운전조건과 유사한 조건인 100% CH₄ 조건에서 측정된 CO₂ 선택도를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 기존의 SDN70 입자에 비해 새로 제조된 Ni계 산소전달입자들 모두가 높은 CO₂ 선택도를 나타내었으

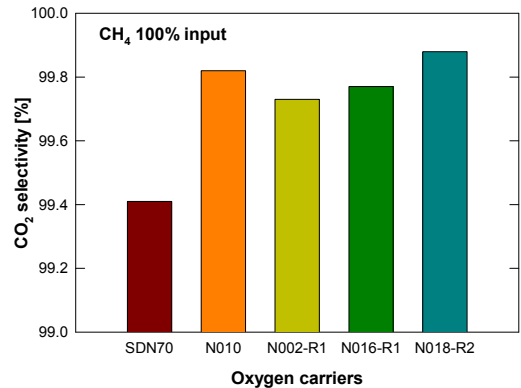


Fig. 6. Comparison of CO₂ selectivity of five Ni-based oxygen carrier particles at 100% CH₄ condition at 900 °C

Table 2. Comparison of attrition index (AI) for eight oxygen carriers

Oxygen carrier particles	AI
SDN70	5.3
N010	3.9
N002-R1	20.8
N016-R1	5.4
N018-R2	5.3
LOC-023	4.6
LOC-031	8.0
LOC-032	2.5

며 그중 N018-R2 입자가 가장 높은 CO₂ 선택도를 나타내었다.

다음으로 여덟 종류의 산소전달입자에 대해 ASTM D5757-95 방법에 의해 측정된 표준 내마모도 지수 (AI)를 비교하여 Table 2에 나타내었다. 앞서 Figs. 4-6에서 높은 연료전화율과 CO₂ 선택도를 나타낸 Ni계 산소전달입자들(SDN70, N010, N002-R1, N016-R1, N018-R2) 중에서 N002-R1 입자의 경우 입자의 마모 손실률이 높게 나타나 실제 공정에 적용할 경우 입자의 손실에 의해 경제성에 문제가 있는 것으로 예측되었다.

한편, Fig. 4-6에 나타난 결과에서 Ni계 입자에 대한 결과는 모두 900°C에서 실험한 조건이며 900°C이외의 조건에서도 환원반응성을 비교해볼 필요가 있다. 따라서 기존 연구에서 우수한 입자로 선정된 SDN70 입자와 본 연구에서 가장 우수한 입자로 선정된 N018-R2 입자에 대해 750°C부터 900°C까지 온도를 변화시켜가며 CH₄ 100% 조건에서 환원반응실험을 추가적으로 수행하였으며, 온도변화에 따른 연료전화율 및 CO₂ 선택도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 750-900°C의 온도범위에서 두 입자 모두 반응온도가 증가함에 따라 연료전화율과 CO₂ 선택도가 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 N018-R2 입자가 SDN70 입자에 비해 모든 온도조건에서 높은 연료전화율과 CO₂ 선택도를 나타내어 SDN70 입자에 비해 환원반응성이 우수한 입자로 선정할 수 있었다.

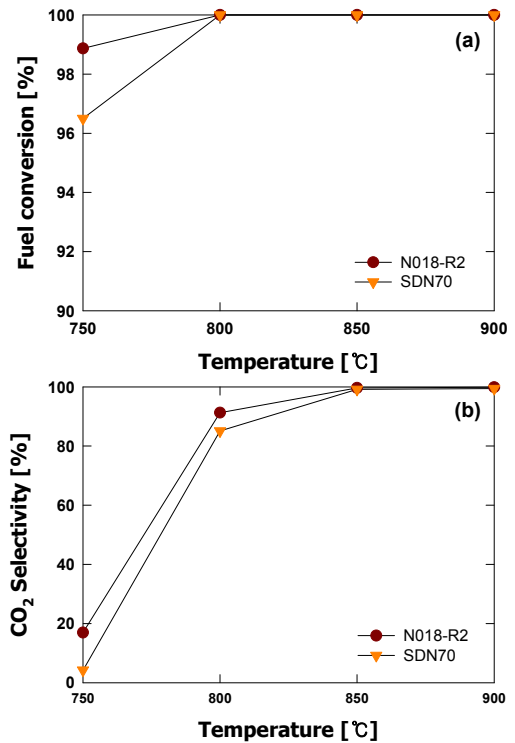


Fig. 7. Effect of temperature on (a) fuel conversion and (b) CO₂ selectivity of N018-R2 and SDN70 particles (input CH₄ 100%)

4. 결론

기존 연구⁵⁻⁷⁾에서 우수한 산소전달입자로 선정된 입자와 새로 제조된 산소전달입자들에 대해 기포유동층 반응기에서 환원반응성을 측정 및 비교하였으며 각 산소전달입자의 내마모성도 함께 비교하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 여덟 종류의 산소전달입자 중, 저가 산소전달입자인 LOC-031, LOC-032, LOC-023 입자는 CH₄ 농도가 증가함에 따라 연료전화율과 CO₂ 선택도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며 낮은 반응성을 해결하기 위해서는 반응기에 입자 충전량을 증가시키는 방법 등 공정운영 측면에서의 접근이 필요할 것으로 사료되었다.

2) Ni계 산소전달입자들의 경우, 모든 CH₄ 농도 조건에서 높은 연료전화율과 CO₂ 선택도를 나타내

었으며, 특히 새로 제조된 Ni계 산소전달입자 중에서 N018-R2 입자가 다른 입자들에 비해 CH₄ 100% 조건에서 높은 CO₂ 선택도를 나타내었다.

3) Ni계 산소전달입자들 중 N002-R1 입자의 경우 마모손실률이 높게 나타나 실제 공정에 적용하기에는 무리가 있을 것으로 예상되었다.

4) 기존 연구에서 우수한 입자로 선정된 SDN70 입자와 본 연구에서 우수한 입자로 선정된 N018-R2 입자에 대해 반응온도 변화에 따른 연료전환율과 CO₂ 선택도를 비교하였으며, 750-900°C의 온도조건에서 N018-R2 입자의 반응성이 높게 나타나 최적의 산소전달입자로 선정할 수 있었다.

후 기

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

References

1. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and L. F. de Diego, "Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technology", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 38, 2012, pp. 215-282.
2. Q. 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.
3. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, "Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemicallooping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
4. H. J. Ryu, N. Y. Lim, D. H. Bae, and G. T. Jin, "Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical Looping Combustor", *HWAHAK KONGHAK*, Vol. 41, No. 5, 2003, pp. 624-631.
5. H. Kim, D. H. Lee, J. I. Baek, and 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, pp. 404-411.
6. H. J. Ryu, Y. Park, S. Y. Lee, S. H. Jo, D. Shun, and J. I. Baek, "CH₄ Combustion Characteristics of Oxygen Carriers in a Bubbling Fluidized Bed", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 5, 2016, pp. 581-588.
7. J. Y. Yoon, D. H. Bae, J. I. Baek, and H. J. Ryu, "Reduction Characteristics of Oxygen Carriers in a Pressurized Bubbling Fluidized Bed", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 5, 2016, pp. 589-596.
8. 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 Al₂O₃", *Fuel*, Vol. 144, 2015, pp. 317-326.
9. H. J. Ryu, D. H. Lee, S. Y. Lee, and G. T. Jin, "Attrition Characteristics of WGS Catalysts for SEWGS System", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 25, No. 2, 2014, pp. 122-130.