

기포유동층에서 케미컬루핑 연소시스템을 위한 최적 산소전달입자 선정

김하나¹, 김정환¹, 윤주영¹, 이도연¹, 백점인², 류호정^{1,*}

¹한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152
²한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지로 105

(2017년 10월 2일 접수; 2017년 11월 4일 수정본 접수; 2017년 11월 4일 채택)

Selection of the Best Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion in a Bubbling Fluidized Bed Reactor

Hana Kim¹, Jung-Hwan Kim¹, Joo-Young Yoon¹, Doyeon Lee¹, Jeom-In Baek², and Ho-Jung Ryu^{1,*}

¹Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
²Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute
105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea

(Received for review October 2, 2017; Revision received November 4, 2017; Accepted November 4, 2017)

요 약

순산소 연소 기술 중 CO₂ 회수 비용 절감 효과가 가장 우수한 케미컬루핑연소(chemical looping combustion, CLC) 기술의 핵심인 산소전달입자의 선정을 위해 환원반응 특성 및 물리화학적 특성에 대한 연구를 진행하였다. 세 종류의 산소전달입자(SDN70, N018-R2, N016-R4)를 대상으로 기포유동층 반응기에서 환원반응기체의 농도 및 환원 반응 온도 변화에 따른 산소전달입자의 연료전화율(fuel conversion)과 CO₂ 선택도(CO₂ selectivity)를 측정 및 비교 분석하였다. 또한 산소전달입자의 마모손실 정도 및 입자의 표면 특성을 분석하기 위해 내마모도(Attrition Index, AI) 및 BET surface area를 측정하였다. 결과적으로 세 종류의 산소전달입자 모두 케미컬루핑연소 시스템에 활용하기 적합함을 확인하였으며, 가장 우수한 입자는 N016-R4로 판단되었다.

주제어 : 케미컬루핑, 산소전달입자, 연료전화율, CO₂ 선택도, 기포유동층

Abstract : The reduction reaction characteristics and physicochemical properties were studied for the selection of oxygen carrier, which is the core of the chemical looping combustion (CLC) technology. Fuel conversion and CO₂ selectivity of oxygen carrier according to the concentration of reducing gas and the reduction temperature using three kinds of oxygen carrier (SDN70, N018-R2, N016-R4) were measured and compared. In addition, Attrition Index (AI) and BET surface area were measured to analyze the attrition resistance and the surface characteristics of the oxygen carrier. As a result, it was confirmed that all three kinds of oxygen carrier were suitable for use in chemical roofing combustion system, and the best particle was determined to be N016-R4.

Keywords : Chemical looping, Oxygen carrier, Fuel conversion, CO₂ selectivity, Bubbling fluidized bed

1. 서 론

지구온난화 문제가 국제 사회의 주요 문제로 대두되면서 기

후 변화 대응을 위한 산업 및 발전 분야 이산화탄소 감축 기술 개발 필요성이 높아지고 있다. CO₂ 회수 및 감축 기술은 연소 후(post-combustion), 연소 전(pre-combustion), 연소 중(순산소

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjryu@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3794; Fax: +82-42-860-3134

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.063 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

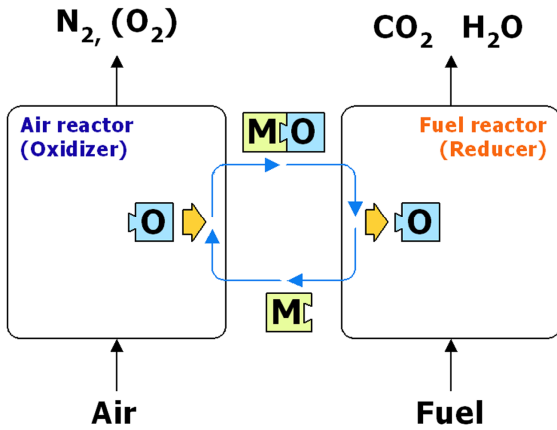
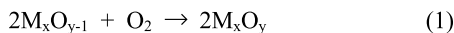


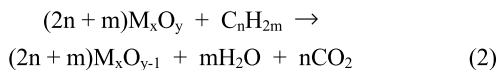
Figure 1. Conceptual diagram of chemical looping combustion system.

연소(oxy-combustion) 또는 케미컬루핑연소(chemical looping combustion, CLC) 기술로 구분되며 이 중 케미컬루핑연소 기술의 CO₂ 회수 비용 절감 효과가 가장 큰 것으로 보고되었다[1]. 케미컬루핑연소 기술은 연료를 연소시키기 위해 공기를 주입하는 기존 연소 기술과는 달리 연소반응기를 공기반응기와 연료반응기로 분리하여 간접적으로 산소를 전달하는 연소 기술이다. 금속 산화물 형태의 산소전달입자(oxygen carrier)가 두 반응기를 순환하면서 연료반응기에 순산소를 공급하게 되며, 그 결과 NO_x 발생을 저감시키고 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있다[2]. Figure 1에 케미컬루핑 연소 기술의 개념을 나타내었으며 Equation (1)과 (2)에 공기반응기와 연료반응기에서 일어나는 반응식을 각각 표시하였다. 공기반응기에서는 산소전달입자가 공기 중의 산소와 반응하여 산화 상태(M_xO_y)로 전환되며(Equation (1)), 비기계적 밸브에 의해 연료반응기로 이송된 후 산화 상태의 산소전달입자(M_xO_y)가 연료와 반응하면서 환원 상태(M_xO_{y-1})로 전환된다(Equation (2)). 연료반응기에 주입된 연료에 의해 산화 상태의 산소전달입자가 환원되면서 생성물로 CO₂와 H₂O만 발생된다. 산소전달입자가 공기반응기와 연료반응기를 순환하면서 공기반응기에 주입된 공기에서 산소만 선택적으로 연료반응기로 공급하여 지속적인 순산소 연소 반응을 가능하게 한다[3].

산화반응:



환원반응:



케미컬루핑 연소시스템의 공기반응기에서의 반응은 화염이 없는 조건에서 일어나는 기체-고체 반응이므로 thermal NO_x의 발생을 최소화할 수 있으며, 주입되는 기체인 공기에서 산소만 소모되므로 배출되는 기체는 질소와 소량의 산소만을 포함하게 된다. 또한 연료반응기에서 배출되는 기체는 CO₂와

H₂O만을 포함하고 있으므로 H₂O를 응축하면 고농도의 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있으므로 별도의 이산화탄소 포집 설비가 필요 없는 장점이 있다[4]. 기존 순산소 연소기술에서 순산소 제조를 위한 공기분리설비(air separation unit, ASU)를 사용하게 되면 CO₂ 포집 효율이 약 6.6% 감소하는 반면[5], 케미컬루핑 시스템은 공기분리설비 없이 연료반응기에 산소를 공급할 수 있는 장점이 있다[6].

케미컬루핑 시스템의 성능을 결정하는 가장 중요한 인자는 두 반응기 사이를 순환하면서 산소를 전달하는 산소전달입자 반응 특성이다. 케미컬루핑 시스템의 효율을 높이기 위해서는 산소전달입자가 다량의 산소를 빠른 속도로 전달함과 동시에 강도, 응집 등의 입자의 물리적 특성도 유지되어야 한다[7]. 특히 산화반응속도에 비해 환원반응속도가 느리기 때문에 주로 환원반응성의 비교를 통해 산소전달입자의 성능을 비교한다.

Kim et al. [8]은 케미컬루핑 연소시스템에 적용하기 위해 개발한 일곱 가지 산소전달입자 중 적합한 후보군을 선정하기 위해 열중량분석기를 이용하여 네 가지 환원 가스 조건에서 산소전달량 비교 및 표준 시험방법인 ASTM D5757-95 방법에 의해 측정된 마모손실을 비교를 통해 SDN70, OC-1, OC-2 입자를 후보군으로 선정한 바 있다. 또한 Ryu et al. [9]은 기포 유동층에서 환원반응을 통해 배출되는 기체의 농도를 분석하여 각 산소전달입자들의 연료전환율과 CO₂ 선택도를 비교하였으며, Kim et al. [8]의 결과와 유사하게 SDN70, OC-1, OC-2 입자를 우수한 산소전달입자로 선정한 바 있다. 이와 같은 연구의 후속 연구로 Yoon et al. [10]은 SDN70, OC-1, OC-2 입자에 대해 가압 기포 유동층 반응기에서 환원반응기체로 메탄을 사용하여 압력, 온도, 기체유속, 연료기체의 유량 변화에 따른 연료전환율, CO₂ 선택도를 비교 및 분석하였으며 세 가지 입자 모두 고압조건에서도 높은 연료전환율과 CO₂ 선택도를 나타내는 것으로 보고하였다. 최근 Kim et al. [11]은 기존연구 [8-10]에서 후보군으로 선정된 SDN70 입자와 새로 개발된 일곱 가지 산소전달입자의 연료전환율, CO₂ 선택도, 마모손실 등을 비교하여 두 가지의 우수한 산소전달입자를 선정하였으며, 환원 반응 온도에 따른 두 입자의 연료전환율과 CO₂ 선택도를 비교 및 분석하였다.

본 연구에서는 기존 연구[8-11]의 후속 연구로서 우수한 산소전달입자 후보군으로 선정된 SDN70, N018-R2 입자 및 새로 제조된 Ni계 산소전달입자(N016-R4)의 연료전환율, CO₂ 선택도, 온도변화에 따른 환원반응성 변화, 물리화학적 특성 등을 비교하여 최종적으로 가장 우수한 산소전달입자를 선정하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 산소전달입자

본 연구에서는 총 3 종의 산소전달입자를 사용하였으며 각 입자의 광학현미경 사진을 Figure 2에 나타내었고, 각 입자의 주요 금속 산화물, 겉보기 밀도, 입도분포를 Table 1에 나타내었다. SDN70, N018-R2 입자는 기존 연구[8-11]에서 우수한

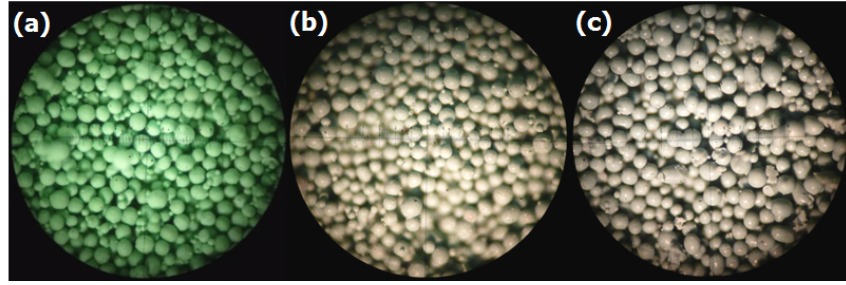


Figure 2. Microscopic image of (a) SDN70, (b) N018-R2, (c) N016-R4.

Table 1. Summary of oxygen carrier properties

Particle name	Metal oxide [wt%]	Bulk density [kg m ⁻³]	Particle size [μm]
SDN70	NiO [70%]	2285	106 ~ 212
N018 - R2	NiO [70%]	2036	40 ~ 209
N016 - R4	NiO [70%]	1533	47 ~ 352

산소전달입자로 선정된 입자이며, N016-R4 입자는 개선된 방법으로 제조된 Ni계 산소전달입자이다. 세 가지 입자 모두 금속 산화물로는 NiO를 함유하고 있으며, 지지체로 알루미늄을 사용하였으며, 첨가제의 종류와 함량을 다소 변경시켜가며 제조하였다. 세 종류의 산소전달입자 모두 한국전력공사 전력 연구원에서 분무건조법(spray drying method) [12]에 의해 제조되었으며 Figure 2에 나타난 바와 같이 입자의 모양은 구형을 나타내었다.

산소전달입자 제조과정은 다음과 같다. Table 1에 나타난 금속산화물과 지지체 및 첨가제를 분말 형태로 증류수에 투입 후 믹서로 혼합하고 볼밀을 이용하여 원료입자크기를 균질하게 분쇄함으로써 전체적으로 물성이 균일한 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 분무건조기 내부 고온 영역에 위치한 노즐을 통해 일정 압력으로 분무하였다. 분무건조기 하단 입자 포집부까지 떨어지는 동안 입자내 수분이 증발되고 소성 단계 전 산소전달입자 생소지체(green body) 성형이 완료된다. 성형된 산소전달입자 생소지체를 120 °C에서 12시간 이상 건조시킨 후 여러 단계의 승온과정을 거쳐 목표하는 최종 소성온도(1100 내지 1400 °C)까지 올린 다음 목표 온도에서 5시간 소성함으로써 원료물질간의 결합에 의한 강도가 부여된 최종 산소전달입자를 얻었다[13].

2.2. 실험장치

Figure 3에 기포유동층 반응기의 개략도를 나타내었다. 내경 0.05 m, 총 높이 0.8 m인 기포유동층 반응기는 SUS310S로 제작되었으며, 유동화 기체는 질량유량계를 이용하여 반응기 하부에서 0.005 m 높이에 삽입된 스파저(sparger)를 통해 주입하였다. 유동층 내부 차압을 측정하기 위해 반응기 바닥으로부터 0.05 m와 0.65 m에 위치한 압력탭에 압력변환기(차압형)를 연결하였으며, 반응기 상부로부터 K-type의 열전대를 삽

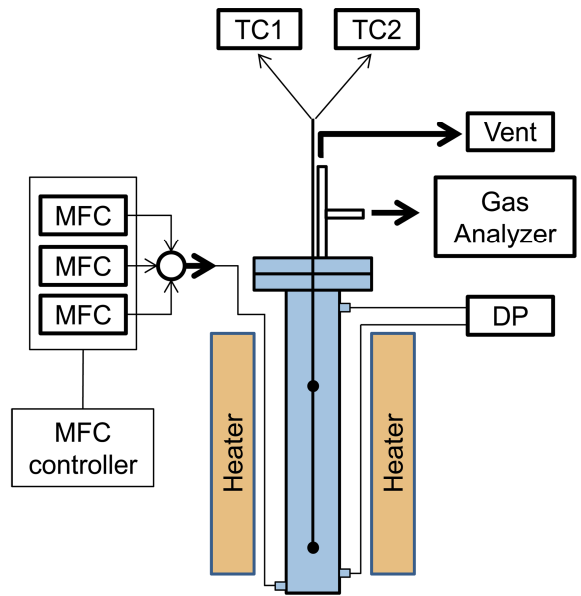


Figure 3. Schematic diagram of bubbling fluidized bed reactor.

입하여 반응기 바닥으로부터 높이 0.1, 0.5 m의 두 지점에서 유동층 내부온도를 측정하였다. 반응기 내부 온도 제어의 정확성을 높이기 위해 반응기 내부 두 지점의 온도 또는 히터 분위기 온도를 설정 온도로 선택하여 운전할 수 있게 하였다. 반응기에서 배출되는 기체의 농도(CH₄, CO₂, CO, H₂, O₂)를 실시간으로 분석하기 위해 온라인 기체분석기(Advanced Oprima, Hartmann & Braun Co.)를 사용하였다.

산소전달입자의 마모손실 정도를 측정하기 위해 ASTM 표준 시험방법인 D5757-95 방법을 사용하였다. ASTM D5757-95 방법에 사용되는 마모시험장치의 사양 및 측정방법은 기존 보고[14]에 자세히 나타나 있다. 입자의 마모 시험 결과의 비교를 위해 표준 내마모도 지수인 attrition index (AI)를 결정하였으며, AI는 초기입자의 무게 대비 5시간 동안 마모에 의해 손실된 입자 무게의 백분율을 의미한다.

입자의 물리적 특성은 질소 물리 흡착법을 이용하여 분석하였다. 분석 전 입자의 불순물을 제거하기 위해 300 °C에서 4시간 동안 전처리 후 ASAP 2420 (Micromeritics, USA)를 이용하여 흡착 등온선을 측정하였고, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 이용하여 촉매의 비표면적을 계산하였다.

2.3. 실험조건 및 방법

세 종류의 산소전달입자에 대한 환원반응성 측정을 위해 환원반응기체로 메탄(CH₄)을 사용하였으며 산화반응기체로 공기(air)를 사용하였다. 먼저 고체층 높이 0.3 m에 해당하는 산소전달입자를 유동층반응기에 장입한 후 2 NL min⁻¹의 공기를 흘려주면서 900 °C까지 온도를 상승시켰다. 온도가 상승한 후 질소를 주입하여 내부 기체를 교환하였으며 반응기 내부 온도가 900 °C를 유지하고 기체분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0임을 확인한 후 질소를 메탄(또는 메탄과 질소 혼합기체)으로 전환하여 환원반응을 수행하였다. 환원반응은 약 10분 동안 진행하였고 환원반응 종료 후에는 반응기 내부를 질소를 이용하여 purging 하였으며 측정되는 모든 기체의 농도가 0이 되면 기체교환이 종료된 것으로 판단하고 기체를 다시 공기로 전환하여 산화반응을 수행하였다. 반응기에 공기를 주입 후 분석기에서 측정되는 산소농도가 공기 중의 산소농도인 21%에 도달하면 산화반응이 종료된 것으로 고려하였으며, 산화반응이 종료된 후에는 다시 질소를 사용하여 반응기 내부 기체를 교환하였다. 이와 같이 환원-purge-산화-purge의 단계를 거친 후 다른 농도의 메탄을 주입하여 실험하였다. 산소전달입자의 환원반응에 미치는 메탄농도의 영향을 살펴보기 위해 25, 50, 75, 100% (N₂ balance)의 메탄을 사용하였으며 환원반응과 산화반응 동안 기체 유량은 2 NL min⁻¹(기체 유속 0.072 m s⁻¹)으로 유지하였다.

2.4. 연료전환율 및 CO₂ 선택도

산소전달입자의 환원반응성을 비교하기 위해 연료전환율(fuel conversion)과 CO₂ 선택도(CO₂ selectivity)를 측정 및 분석하였다. 연료전환율은 주입된 연료기체 중 반응한 연료의 몰수를 의미하며 Equation (3)과 같이 계산하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도를 이용하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO₂와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전환율을 통해 반응기에 주입된 연료기체가 산소공여입자와 어느 정도 반응하였는지를 확인할 수 있다[9,10]. CO₂ 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 CO₂의 형태로 배출되는 기체의 분율을 의미하며 Equation (4)와 같이 계산하였고, CO₂ 선택도가 높을수록 CO₂의 원천분리가 용이함을 의미한다[9,10].

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

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

3. 결과 및 고찰

산소전달입자 N016-R4에 대해 25% CH₄ (2 NL min⁻¹, N₂ balance)를 주입하는 경우 상압 900 °C에서 환원반응 동안 시간에 따라 측정된 반응기 내부 온도, 차압 및 CO₂, CH₄, CO, H₂ 농도의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 산소전달입자의 환

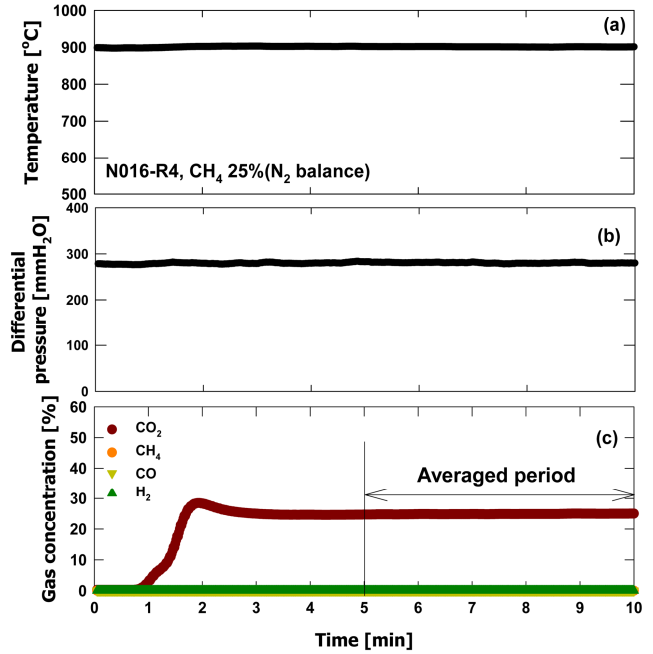


Figure 4. Trends of (a) temperature, (b) differential pressure, and (c) gas concentration during reduction of oxygen carrier (N016-R4, CH₄ 25%).

원 반응 동안 반응기 내부온도는 약 900 °C를 유지하였으며, 반응기 내부 고체층 높이에 비례하는 차압도 거의 일정하게 유지되었다. 가스 교환 시 반응기 내 차압 변화를 억제하기 위해 메탄 주입과 동시에 동일한 양의 질소를 서서히 감소시켰다. Figure 4(c)에 나타난 바와 같이 반응 후 배출된 CO₂ 농도는 서서히 증가한 후 일정한 값을 유지하였으며, CH₄, CO, H₂는 발생되지 않았다. 산소전달입자의 환원반응성을 보다 정밀하게 비교하기 위해 Figure 4(c)에 나타난 바와 같이 연료전환율과 CO₂ 선택도는 CO₂ 농도가 증가한 후 일정하게 유지되는 기간의 분석 값을 사용하여 계산하였다.

Figure 4에 나타난 환원반응 후 질소에 의한 purge 과정 또한 거친 후 2 NL min⁻¹의 공기를 주입하여 산소전달입자를 산화시키는 동안 시간에 따라 측정된 배출 기체의 농도변화를 Figure 5에 나타내었다. 산화반응 초기에 소량의 CO₂가 측정

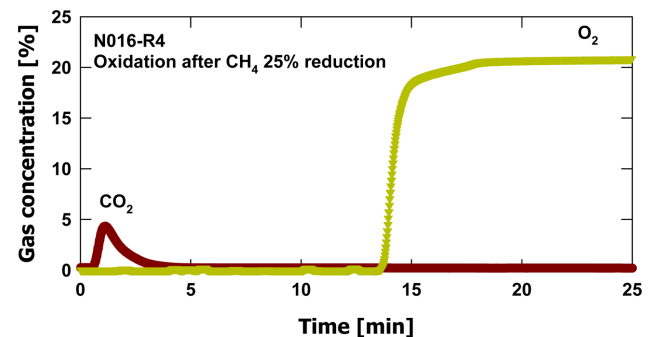


Figure 5. Trends of CO₂ and O₂ concentration during oxidation of oxygen carrier (N016-R4, after CH₄ 25% reduction).

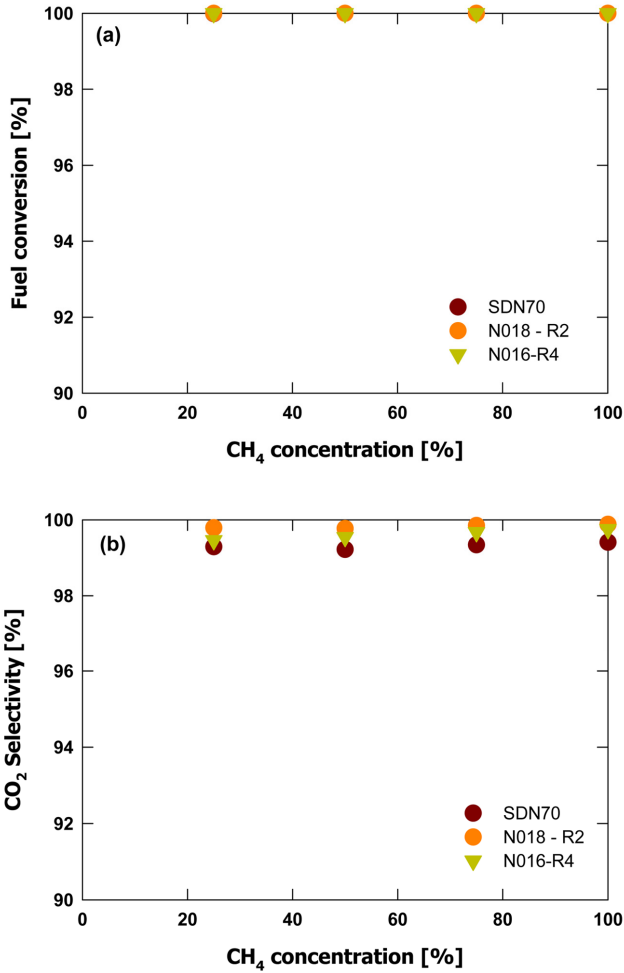


Figure 6. Effect of CH₄ concentration on (a) fuel conversion and (b) CO₂ selectivity.

되었는데 이는 메탄이 주입되는 환원반응 동안 기체주입라인 또는 산소전달입자에 침적된 탄소가 주입한 공기 중의 산소에 의해 연소되어 배출된 것으로 생각된다. 산화 반응이 진행되면서 CO₂는 더 이상 검출되지 않았으며 분석기에서 측정된 O₂의 농도가 공기 중의 O₂ 농도와 동일해지는 시점이 산소전달입자의 산화가 종료된 시점으로 사료된다. 본 연구에서는 각 환원반응 후에 산화반응을 수행하여 환원반응 동안 소모된 산소전달입자의 산소를 재공급 한 후 다른 조건에서의 환원반응을 수행하였다.

CO₂ 포집을 위한 순산소 연소 기술 중 하나인 케미컬루핑 연소 기술을 실증하기 위해서는 고순도의 메탄, 합성가스 또는 혼합가스의 사용이 필요하므로, 다양한 농도의 환원반응기체 주입 시 산소전달입자의 반응 특성을 살펴보았다. 세 종류의 산소전달입자(SDN70, N018-R2, N016-R4)를 대상으로 환원반응기체(CH₄)의 농도를 25, 50, 75, 100% (N₂ balance)로 변화시켰을 때 연료전화율과 CO₂ 선택도의 변화를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에 나타난 바와 같이 25%에서 100% 사이의 CH₄ 농도조건에서 세 종류의 산소전달입자 모두 99.7% 이상의 높은 연료전화율을 나타내었다. CO₂ 선택도를 비교해

Table 2. Comparison of AI (Attrition Index) for oxygen carriers

Oxygen carrier particle	AI
OCN703 - 1100 [8]	29.1
SDN70	5.3
N018 - R2	6.0
N016 - R4	5.4

보면 Figure 6(b)에 나타난 바와 같이 N018-R2가 N016-R4, SDN70 보다 다소 높은 CO₂ 선택도를 보였으나, 그 차이가 미미하며 세 종류의 입자 모두 99% 이상의 높은 CO₂ 선택도를 나타내었다.

앞서 언급한 바와 같이 케미컬루핑연소 시스템의 효율을 높이기 위해서 산소전달입자의 환원반응성 뿐만 아니라 강도, 비응집성 등 입자의 물리적 특성도 확보되어야 한다. 산소전달입자가 두 반응기 사이를 비기계적 밸브(loop-seal) 및 기고분리기(cyclone)를 통해 이동하며, 공기반응기의 경우 유속이 빠른 고속유동층 형태가 주로 사용되기 때문에 입자의 물리적 강도가 약하면 입자의 마모손실로 인해 다량의 산소전달입자를 보충해야하며 입자 보충에 의해 입도분포가 달라지므로 반응기 내부의 유동 특성 제어에 어려움을 겪을 수 있다. 또한 산소전달입자의 마모 시 금속 활성 성분의 손실 및 그에 의한 연소 효율 저하를 예상할 수 있으며, 발생한 미세 분말 제거 시 집진장치의 막힘 등 부수적인 문제를 유발할 수 있다 [13]. 그러므로 우수한 환원반응성을 보인 세 종류의 산소전달입자에 대해 ASTM D5757-95 방법에 의한 내마모도를 측정하였으며 내마모도 지수(AI)를 비교하여 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서는 기존연구[8]에서 반응성이 우수한 산소전달입자로 선정된 OCN703-1100 입자에 대한 AI 값도 함께 측정하여 Table 2에 함께 나타내었다. OCN703-1100 입자와 비교하면, 세 종류의 산소전달입자 모두 낮은 AI 값을 나타내었다. 또한 순환 입자의 높은 물리적 강도를 요구하는 유동 접촉 분해(fluid catalytic cracking, FCC)에 사용되는 촉매[15] 및 외국에서 0.5 kW_{th} 급 케미컬루핑연소기 연속운전에 사용된 산소전달입자[16]의 AI는 각각 1.6~8.2%, 4.7%이며, 본 연구에서 사용된 세 종류의 산소전달입자의 AI와 비교 결과 향후 실증 공정에 적용 시 입자 강도에 대한 우려는 없다고 판단된다.

케미컬루핑연소 시스템의 운전 온도에 대한 안정성을 확인하기 위해 900 °C 보다 낮은 온도 조건에서도 높은 환원반응성을 나타내는지 확인할 필요가 있다. 따라서 750 °C부터 900 °C 까지 온도를 변화시키면서 CH₄ 100% 조건에서 환원반응 실험을 수행하였으며, 온도변화에 따른 연료전화율 및 CO₂ 선택도의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 750~900 °C의 온도범위에서 세 가지 산소전달입자 모두 반응 온도가 증가함에 따라 연료전화율과 CO₂ 선택도가 증가하는 경향을 보였다. N016-R4 입자가 N018-R2, SDN70 입자에 비해 모든 온도조건에서 다른 산소전달입자들에 비해 높은 연료전화율과 CO₂ 선택도를 나타내었으며, 특히 낮은 온도에서 월등히 높은 CO₂ 선택도를 나타내었다. 운전 온도

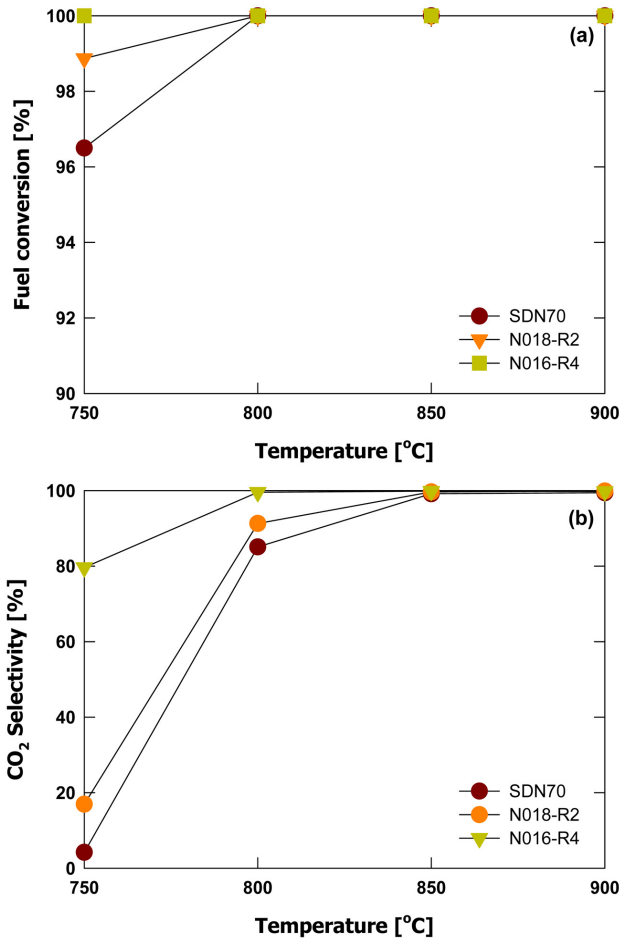


Figure 7. Effect of temperature on (a) fuel conversion and (b) CO₂ selectivity.

Table 3. Comparison of BET surface area for oxygen carriers

Oxygen carrier particle	BET surface area [m ² g ⁻¹]
SDN70	1.2676
N018 - R2	10.8148
N016 - R4	17.8843

가 연료전화율과 CO₂ 선택도에 미치는 영향을 살펴보면 환원 반응기의 온도는 850 °C 이상을 유지하는 것이 바람직하다고 판단되며 운전 온도에 대한 시스템 안정성은 N016-R4 입자 사용 시 가장 우수할 것으로 사료된다.

산소전달입자의 또 다른 물리적 특성을 알아보기 위해 BET를 측정하였으며 Table 3에 세 종류 산소전달입자의 BET 비표적을 비교하여 나타내었다. 입자의 BET 비표면적은 N016-R4, N018-R2, SDN70 입자 순으로 감소하였으며, 입자의 표면적이 높을수록 입자의 반응성이 높아지므로 Figure 7에 나타난 온도별 실험 결과에서 낮은 온도조건인 경우 N016-R4, N018-R2, SDN70 입자 순으로 반응성이 감소하는 결과를 설명할 수 있었다.

4. 결론

케미컬루핑연소시스템 실증을 위해 개발된 세 종류의 산소전달입자(SDN70, N018-R2, N016-R4) 중 최적의 산소전달입자 선정을 위해 기포유동층 반응기에서 환원반응특성을 측정 및 비교하였으며 입자의 물리적 특성을 함께 비교하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

10%에서 100% 사이의 CH₄ 농도 조건에서 세 종류의 산소전달입자 모두 각각 99.7%, 99% 이상의 높은 연료전화율 및 CO₂ 선택도를 나타내었으며 입자 간 반응성 차이는 미미하였다. 환원반응온도를 750 °C에서 900 °C까지 변화시켰을 시 N016-R4 입자의 연료전화율과 CO₂ 선택도가 다른 입자의 비해 우수했으며, 특히 낮은 온도에서 CO₂ 선택도가 월등히 높게 나타내었다. 입자의 물리적 특성을 비교하기 위해 내마모도, BET surface area를 측정하였으며, 세 종류의 산소전달입자 모두 기존에 개발된 산소전달입자 보다 물리적 강도가 우수하여 향후 실증 공정에 적용 시 입자 강도에 대한 우려는 없다고 판단된다. 입자의 비표면적 측정 결과 신규 개발된 N016-R4의 비표면적이 가장 우수하였으며 낮은 온도에서도 높은 CO₂ 선택도를 보이는 이유라 판단된다. 환원반응기체(CH₄) 농도와 환원반응 온도에 대한 산소전달입자의 연료전화율과 CO₂ 선택도 등의 반응 특성 및 산소전달입자의 내마모도, BET surface area 등의 물리적 특성을 고려했을 때 N016-R4 입자를 케미컬루핑연소시스템 적용에 가장 적합한 산소전달입자로 선정하였으며, 향후 선정된 입자를 사용한 파일럿 규모 케미컬루핑연소시스템 실증 연구가 진행될 예정이다.

감사

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

References

- DOE/NETL, "Carbon Dioxide Capture and Storage RD&D Roadmap," (2010).
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan. P., and Diego, L. F., "Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technology," *Prog. Energy Combust.*, **38**(2), 215-282 (2012).
- Guo, Q., Hu, X., Liu, Y., Jia, W., Yang, M., Wu, M., Tian, H., and Ryu, H. J., "Coal Chemical-looping Gasification of Ca-based Oxygen Carriers Decorated by CaO," *Powder Technol.*, **275**, 60-68 (2015).
- Ryu, H. J., Kim, K. S., Park, Y. S., and Park, M. H., "Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical looping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor," *Trans. Korean Soc. Hydro. Energy*, **20**(2), 151-160 (2009).

5. Fu, C., and Gundersen, T., "Using Exergy Analysis to Reduce Power Consumption in Air Separation Units for Oxy-Combustion Processes," *Energy*, **44**, 60-68 (2012).
6. Ryu, H. J., Lim, N. Y., Bae, D. H., and Jin, G. T., "Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical Looping Combustor," *Hwahak Konghak*, **41**(5), 624-631 (2003).
7. Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., and Johansson, M., "The use of Iron Oxide as Oxygen Carrier in a Chemical-Looping Reactor," *Fuel*, **86**, 1021-1035 (2007).
8. Kim, H., Lee, D. H., Baek, J. I., and Ryu, H. J., "Selection of Oxygen Carrier Candidates for Chemical Looping Combustion by Measurement of Oxygen Transfer Capacity and Attrition Loss," *Trans. Korean Soc. Hydro. Energy*, **27**(4), 404-411 (2016).
9. Ryu, H. J., Park, Y., Lee, S. Y., Jo, S. H., Shun. D., and Baek, J. I., "CH₄ Combustion Characteristics of Oxygen Carriers in a Bubbling Fluidized Bed," *Trans. Korean Soc. Hydro. Energy*, **27**(5), 581-588 (2016).
10. Yoon, J. Y., Bae, D. H., Baek, J. I., and Ryu, H. J., "Reduction Characteristics of Oxygen Carriers in a Pressurized Bubbling Fluidized Bed," *Trans. Korean Soc. Hydro. Energy*, **27**(5), 589-596 (2016).
11. Kim, H., Lee, D. H., Bae, D. H., Shun. D., Baek, J. I., and Ryu, H. J., "Comparison of Reduction Reactivity of New Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion System in a Bubbling Fluidized Bed," *Trans. Korean Soc. Hydro. Energy*, **28**(5), 554-560 (2017).
12. Baek, J. I., Yang, S. R., Eom, T. H., Lee, J. B., and Ryu, C. K., "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*, **144**, 317-326 (2015).
13. Baek, J. I., Jo, H. G., Eom, T. H., Lee, J. B., and Ryu, H. J., "The Effect of CBB (CaO·BaO·Ba₂O₃) Addition on the Physical Properties and Oxygen Transfer Reactivity of NiO-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion," *Trans. Korean Soc. Hydro. Energy*, **27**(1), 95-105 (2016).
14. Ryu, H. J., Lee, D. H., Lee, S. Y., and Jin, G. T., "Attrition Characteristics of WGS Catalysts for SEWGS System," *Trans. Korean Soc. Hydro. Energy*, **25**(2), 122-130 (2014).
15. Kukade, S., Kumar, P., Rao, P., and Choudary, N., "Comparative Study of Attrition Measurements of Commercial FCC Catalysts by ASTM Fluidized Bed and Jet Cup Test Methods," *Powder Technol.*, **301**, 472-477 (2016).
16. Cabello, A., Dueso, C., Garcia-Labiano, F., Gayan P., Abad, A., Diego, L. F., and Adanez, J., "Performance of a Highly Reactive Impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ Oxygen Carrier with CH₄ and H₂S in a 500 Wth CLC Unit," *Fuel*, **121**, 117-125 (2014).