

Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 32, No. 2, 2021, pp. 134~142 D0I: https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.2.134

# 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에서 대량생산 산소전달입자를 이용한 천연가스와 합성가스의 연소특성

류호정<sup>1†</sup> · 이도연<sup>1</sup> · 남형석<sup>1</sup> · 황병욱<sup>1</sup> · 김하나<sup>1</sup> · 원유섭<sup>1</sup> · 라호원<sup>1</sup> · 윤성민<sup>1</sup> · 백점인<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>한국전력공사 전력연구원

# Combustion Characteristics of Natural Gas and Syngas Using Mass Produced Oxygen Carrier Particle in a 0.5 MWth Chemical Looping Combustion System

HO-JUNG RYU<sup>1†</sup>, DOYEON LEE<sup>1</sup>, HYUNGSEOK NAM<sup>1</sup>, BYUNG WOOK HWANG<sup>1</sup>, HANA KIM<sup>1</sup>, YOOSEOB WON<sup>1</sup>, HO WON RA<sup>1</sup>, SUNG MIN YOON<sup>1</sup>, JEOM-IN BAEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
<sup>2</sup>Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, 105 Munjo-ro, Yuseong-gu, Deajeon 34056, Korea

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

Received4 February, 2021Revised24 February, 2021Accepted12 April, 2021

Abstract >> Batch type reduction-oxidation tests were performed to compare combustion characteristic of mass produced particle (N016-R4) for syngas from glycerin with natural gas in a 0.5 MWth chemical looping combustion system. Integration between the gasifier and the 0.5 MWth chemical looping combustor was successful. The measured fuel conversion and the CO<sub>2</sub> selectivity for syngas were higher than those of natural gas because the oxygen demand for complete combustion of syngas was lower than that of natural gas. For all fuels, CO<sub>2</sub> selectivity decreased as the fuel flow rate increased from 180 to 300 NI/min. Therefore continuous solid circulation and feeding the oxidized oxygen carrier particle to the fuel reactor is prerequisite to ensure high CO<sub>2</sub> selectivity.

Key words : Chemical looping combustion(케미컬루핑 연소), Oxygen carrier(산소전 달입자), Batch test(회분식 실험), Natural gas(천연가스), Syngas(합성가스)

## 1. 서 론

가스화 공정은 석탄, 중질잔사유, 석유코크스, 바 이오매스 및 폐기물 등 여러 가지 탄소계 원료를 이 용하여 합성가스를 생산하는 공정으로서 가스화 과 정에서 원료는 고온 고압 조건에서 산소 및 스팀과 반응하여 수소와 일산화탄소가 주 성분인 합성가스 (syngas)를 생산하게 된다. 생산된 합성가스는 보일 러나 가스터빈의 연료로 사용되거나 합성천연가스 (synthetic natural gas, SNG) 생산, 수소 생산, 메탄올, dimethylether (DME)를 생산하는 데 사용될 수 있다<sup>1)</sup>. 한편 합성가스의 주 성분은 일산화탄소와 수소이므 로 이를 연소하는 경우 이산화탄소가 배출되며, 이를 제거하기 위한 방법으로 연소 전 CO<sub>2</sub> 회수 및 수소 생산, 연소 중 CO<sub>2</sub> 회수, 연소 후 CO<sub>2</sub> 회수기술이 모 두 적용될 수 있다.

연소 전 CO<sub>2</sub> 회수기술의 경우 합성가스에 포함된 불순물(H<sub>2</sub>S, COS)을 제거한 후 식 (1)과 같은 수성가 스전이반응(water gas shift reaction)을 통해 CO를 CO<sub>2</sub>로 전환시키면서 수소를 생산하게 되며 CO<sub>2</sub>를 분리하여 고농도의 수소를 얻는 기술이다. 한편 최근 에는 수성가스전이반응과 CO<sub>2</sub> 흡수반응이 동시에 일어나게 하여 수소 생산 수율을 높이고 CO<sub>2</sub>를 원천 적으로 분리하는 회수증진수성가스화(sorption enhanced water gas shift, SEWGS) 기술에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다<sup>2-4</sup>.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \tag{1}$$

연소 후 CO<sub>2</sub> 회수기술은 가스터빈 또는 연소기에 서 배출되는 배기가스에 포함된 CO<sub>2</sub>를 분리하여 회 수하는 기술로서 고압 조건에서 운전되는 가스화기 에 적용 가능한 CO<sub>2</sub> 포집기술 개발이 필요하다.

연소 중 포집기술(순산소 연소기술, 케미컬루핑 연소기술)은 연소기 자체에서 이산화탄소가 고농도 로 분리되어 배출되므로 추가적인 분리설비 없이 이 산화탄소를 원천분리 할 수 있으며 주로 기존 발전 소의 retrofit 또는 신규 발전소 건설에 적용될 수 있 다.

한편 연소 중 포집기술의 하나인 케미컬루핑 연소 시스템은 공기에서 산소를 미리 분리하여 연소기에 공급하는 순산소 연소기술과는 달리 금속산화물을 포함하는 산소전달입자를 이용하여 연료에 산소를 공급하는 기술이다. 케미컬루핑 연소시스템의 공기 반응기에서는 산소전달입자가 공기에 포함된 산소를 흡수한 후 연료반응기로 이동하고, 연료반응기에서 는 연료와 접촉하면서 연료와 산소가 반응하게 된다. 이와 같이 두 개의 반응기를 이용하여 산소를 흡수 하고 내어주는 분리연소 반응이 일어나게 되므로 공 기 중의 질소와 연소에 의해 발생하는 이산화탄소의 혼합을 방지할 수 있고 산소를 분리하기 위한 별도 의 설비가 필요 없는 차세대 연소기술이다<sup>5-7)</sup>.

Fig. 1에는 케미컬루핑 연소시스템의 개념도를 나타내었다. 전체 시스템은 공기반응기와 연료반응 기로 구성되어 있다. 공기반응기에서는 산소전달입 자에 포함된 금속성분(M)이 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고(식 [2]), 산소 를 포함한 산소전달입자는 연료반응기로 이동하여 산소전달입자에 포함된 금속산화물(MO)과 연료가 반응하면서 산소가 소모되어 금속성분으로 다시 환 원되면서 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O만을 발생시킨다(식 [3]). 연료반 응기에서 산소를 소모한 산소전달입자는 공기반응기 로 재순환되어 다시 공기 중의 산소와 반응하여 금 속산화물 형태로 산화되고 위의 과정을 반복한다<sup>5-8)</sup>.

케미컬루핑 연소시스템의 공기반응기에서 일어나 는 산소전달입자의 산화반응은 기체-고체 반응이며



Fig. 1. Conceptual diagram of chemical looping combustion system

화염이 없는 조건에서 일어나므로 thermal-NOX의 발 생을 최소화할 수 있다. 또한 기존의 순산소 연소기 술과는 달리 공기를 주입하여 산소를 전달하므로 별 도의 공기분리 설비가 필요하지 않다. 특히 연료반응 기에서 배출되는 기체에 포함된 성분은 이산화탄소 와 수증기가 대부분이므로 배출기체의 온도를 낮추 어 수증기를 액체인 물로 응축하면 기체상태에는 이 산화탄소만 남게 되므로 별도의 분리설비 없이 이산 화탄소를 고농도로 원천분리 할 수 있는 장점이 있 다<sup>9-10</sup>.

이러한 장점을 가진 케미컬루핑 연소시스템의 연 료로는 천연가스와 함께 합성가스가 사용될 수 있다. 한편 천연가스와 합성가스의 경우 조성이 다르고, 이 에 따라 연소과정에서 필요한 산소량이 다르므로 연 료반응기에서의 환원반응성이 달라질 수 있으며 이 에 대한 확인이 필요하다.

본 연구팀에서는 발전효율이 높은 천연가스복합 발전 시스템으로 적용하기 위한 고압 케미컬루핑 시 스템의 개발을 위해 0.5 MWth 급 시스템을 설계 및 건설하였으며<sup>5)</sup>, 여러 가지 산소전달입자들의 상압, 고압 반응특성을 측정 및 해석하고 반응성에 미치 는 변수들의 영향을 측정 및 비교하여 최종적으로 N016-R4 입자를 최적 산소전달입자로 선정하였다<sup>9</sup>. 또한, 0.5 MWth 급 가압 케미컬루핑 연소시스템에 적용하기 위해 대량으로 생산된 N016-R4 입자를 이 용하여 고속유동층-기포유동층으로 구성된 2탑 가압 유동층 시스템에서 수력학특성 및 고체순환특성을 측정 및 해석하였으며<sup>10)</sup>, 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에서 공기반응기 내부의 고체 체유량 (solid holdup)에 미치는 조업변수의 영향을 측정 및 해석하였고,11) 상압, 회분식 반응 조건에서 환원반응 특성에 미치는 용량(연료 유량)과 산화-환원 반복횟 수의 영향을 확인한 바 있다<sup>9</sup>.

본 연구에서는 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스 템에서 기체연료 변화에 따른 환원반응특성을 확인 하기 위해 N016-R4 입자를 산소전달입자로 사용하 고 천연가스와 합성가스를 연료로 사용하여 환원반 응특성을 측정 및 비교하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 산소전달입자

0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에서 산소전 달입자로는 기존 연구<sup>9)</sup>에 의해 최적 산소전달입자로 선정된 N016-R4 입자를 사용하였다. N016-R4 입자 는 한국전력공사 전력연구원에서 분무건조법에 의해 제조되었다<sup>5)</sup>. N016-R4 입자는 NiO가 주성분이며 무 게기준 70%가 포함되어 있다.

Fig. 2에는 N016-R4 입자에 대해 산화상태에서의 광학현미경 사진을 나타내었으며 그림에 나타난 바 와 같이 구형을 나타내었다. Table 1에는 N016-R4 입자의 입자크기 범위, 평균입자크기, 벌크밀도 및 Geldart 입자분류를 나타내었다.



Fig. 2. Microscopic image of N016-R4 particle

Table 1. Summary of particle characteristics

Particle Properties	N016-R4	
Main component	NiO (70 wt.%)	
Particle size range (µm)	34-248	
Average particle size (µm)	105.0	
Bulk density (kg/m <sup>3)</sup>	2,017	
Geldart's claffification	Group B	
Supplier	KEPCO RI	

#### 2.2 0.5 MWth 가압 케미컬루핑 연소시스템

Fig. 3에는 본 연구에 사용된 0.5 MWth 급 가압 케미컬루핑 연소시스템의 배치도 및 각 부분의 명칭 을 나타내었다. 전체 시스템은 고속유동층(transport bed) 조건에서 조업되는 공기반응기(air reactor), 공 기반응기에서 비산된 입자를 포집하는 공기반응기 사이클론(air reactor cyclone), 공기반응기 사이클론 에서 포집된 입자를 연료반응기로 재순환시키는 상 부 루프실(upper loop seal), 기포유동층(bubbling bed) 조건에서 조업되는 연료반응기(fuel reactor), 산소전 달입자를 연료반응기로부터 공기반응기로 재순환시 키는 하부 루프실(lower loop seal), 전체 시스템의 구 동(start-up) 과정에서 반응기를 예열하기 위한 공기 반응기 예열기 및 연료반응기 예열기 등으로 구성되 어 있다. 전체 시스템은 고온, 고압에서 조업할 수 있 도록 하기 위해 내부는 내화물로 제작하였으며 외부 는 SUS304로 제작하였고 각 반응기 외부를 보온하 였다. 공기반응기의 하부 직경은 0.3 m, 상부직경은 0.25 m이며 공기반응기 바닥으로부터 높이 2.0 m부 터 2.5 m까지의 구간에서 직경이 변화되도록 하였고



Fig. 3. Three dimensional view of 0.5 MWth chemical looping combustion system

총 높이는 18 m이다. 연료반응기의 하부직경은 0.5 m, 상부직경은 0.85 m이며, 연료반응기 바닥으로부터 높이 1.5 m부터 1.81 m까지의 구간에서 직경이 변화 되도록 하였으며 총 높이는 3 m이다. 상부 루프실과 하부 루프실은 입자가 유입되고 배출되는 방향만 다 르게 하여 동일한 형태와 크기로 제작되었으며 직경 0.15 m의 관이 U자로 설치된 형태로 총 높이는 2.4 m 로 제작되었다.

반응기체로 환원반응 동안에는 천연가스(도시가스) 또는 합성가스를 사용하였고 산화반응 동안에는 공 기를 사용하였으며 환원반응과 산화반응 사이에 기 체 교환(purge)을 위해 질소를 사용하였다. Table 2에 는 본 실험에 사용한 천연가스의 대표적인 조성을 나타내었다.

#### 2.3 1 ton/day 급 습식 분류층 가스화기

Fig. 4에는 본 연구에 사용된 1 ton/day 급 습식 분 류층 가스화기의 개념도 및 각 부분의 사진을 나타 내었다. 전체 공정은 3층 높이로 구성되어 있으며 습식 분류층 가스화기의 설계 조건은 최대온도 1,500℃, 최대압력 25 bar이다. 가스화에 의한 합성가스 제조 원료로는 글리세린(crude glycerine 80%, 한울 엔지 니어링 공급)을 사용하였으며 59.9 kg/h의 속도로 가 스화기에 공급하였고 이 조건은 O₂/fuel raio 0.413에

Table 2. Typical composition of natural gas

Component		Content (vol. %)
CH <sub>4</sub>	Methane	91.31
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	5.48
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	2.03
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-butane	0.46
n-C4H10	n-butane	0.51
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-pentane	0.02
n-C5H12	n-pentane	0.01
N <sub>2</sub>	Nitrogen	0.18
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	0.00
Total		100.00

해당한다. 가스화기에서 생산된 합성가스의 일부는 0.5 MWth 케미컬루핑 연소시스템으로 공급하였으 며, 나머지 합성가스는 flare stack에서 연소시켜 처 리하였다.

#### 2.4 실험 방법 및 반응성 해석 방법

0.5 MWth 급 가압 케미컬루핑 연소시스템에서 N016-R4 입자의 환원반응성을 확인하기 위해 공기 반응기와 연료반응기 사이의 고체순환이 없는 회분 식 반응 조건에서 실험을 수행하였다. 이를 위해 상 부 루프실과 연료반응기 사이, 연료반응기와 하부 루 프실 사이의 배관에 blind flange를 설치하여 공기반 응기와 연료반응기를 분리하였다.

연료반응기에 약 453 kg (고체층 높이 0.80 m)의 산소전달입자를 장입하였으며 공기를 주입하면서 온 도를 상승시켜 반응기의 온도가 880℃ 이상이 되면, 주입되는 기체를 공기에서 질소로 교체하여 반응기

하여 760℃ 이하가 되면 기체를 질소로 교체하였으 며, 기체가 치환된 후 다시 공기를 주입하여 산소전 달입자의 산화반응을 수행하였다. 이때 산소전달입 자의 산화반응은 발열반응이므로 연료반응기 내부의 온도가 다시 증가하게 되며 원하는 초기 반응온도에 도달하면 공기량과 질소량을 변화시켜 급격한 온도 상승이 일어나지 않도록 제어하였다. 0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템의 연료반응 기에서 환원반응특성을 해석하기 위한 특성값으로 연

> 15 3" integration integration integration 1200 10 (a) 1000 800 Femperature [°C] Pressure [bar 600 400 200 Pressure 100 200 300 500 600 Time [min] 1st 3rd 2<sup>nd</sup> integration integratio integration 50 (b) 40 Concentration [%] 30 20 CO CH 02 10 100 200 300 400 500 600 Time [min]

내부의 기체를 치환하였다. 기체가 질소로 치환되었

는지의 여부는 기체분석기에서 측정된 산소농도가

0이 되었는지를 확인하여 결정하였다. 기체의 치환

이 완료되면 천연가스 또는 합성가스를 주입하여 산 소전달입자의 환원반응을 수행하였다. 산소전달입자

의 환원반응에 의해 연료반응기 내부의 온도가 감소

료전환율(fuel conversion)과 CO2 선택도(CO2 selectivity)

Fig. 5. Trends of (a) temperature and pressure during gasification, (b) gas composition during gasification





를 고려하였다. 연료전환율은 주입된 연료의 몰수 중 반응한 연료의 몰수를 의미하며 식 (4)와 같이 정의 된다. 주입된 연료의 몰수는 각 실험 조건에서 주입 되는 기체의 유량과 농도를 이용하여 결정하였고, 반 응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO<sub>2</sub>와 CO의 농도 를 이용하여 계산하였다. 연료전환율을 통해 연료반 응기에 주입된 연료기체가 산소전달입자와 어느 정 도 반응하였는지를 확인할 수 있다<sup>5)</sup>.

CO<sub>2</sub> 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 CO<sub>2</sub> 의 형태로 배출되는 기체의 백분율을 의미하며 식 (5)와 같이 정의된다. CO<sub>2</sub> 선택도가 높을수록 고농도 로 CO<sub>2</sub>를 원천분리 할 수 있음을 의미한다<sup>5)</sup>.

Fuel conversion= 
$$\frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100$$
 (4)  
CO<sub>2</sub> selectivity=  $\frac{\text{CO}_2 \text{ in output gas}}{\text{Total carbon in output gas}} \times 100$  (5)

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 5(a)에는 글리세린의 가스화 조건에서 가스화 기와 0.5 MWth 케미컬루핑 연소시스템 연료반응기 와의 연계운전 중 시간 변화에 따른 가스화기의 온 도와 압력의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와

 
 Table 3. Input flow rae and average gas concentration during integration between gasifier and chemical looping combustion (CLC) system

Trial	1st integration	2nd integration	3rd integration
Flow rate to CLC system (Nl/min)	240	300	180
Component	Concentration (vol. %)		
H <sub>2</sub>	38.47	39.19	39.70
СО	30.30	31.26	31.22
CO <sub>2</sub>	27.17	25.60	25.54
CH <sub>4</sub>	3.76	3.73	3.54
$H_2S^*$	20	50	120

Measured by gas detector tube

같이 온도는 900-1,000℃ 범위에서 유지되었으며, 압 력의 경우 7-8 bar 사이에서 유지되었다. 특히 1차, 2차, 3차 연계운전으로 표시된 케미컬루핑 시스템과 의 연계운전 중에는 온도와 압력이 거의 일정하게 유지되도록 하였다.

Fig. 5(b)에는 가스화기와 0.5 MWth 케미컬루핑 연소시스템 연료반응기와의 연계운전 중 가스화로부 터 생산되는 합성가스의 농도변화를 나타내었으며 Table 3에는 연계운전 동안 0.5 MWth 케미컬루핑



**Fig. 6.** Trends of (a) flow rate, (b) temperature, (c) relative concentration, (d) fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity during reduction reaction using syngas

연소시스템에 공급된 합성가스의 유량과 각 연계운 전 시간 동안 합성가스의 평균 조성을 나타내었다. Fig. 5(b) 및 Table 3에 나타난 바와 같이 합성가 스 농도는 비교적 일정한 값을 유지하였으며, H<sub>2</sub> 38.47-39.70%, CO 30.30-31.26%, CO<sub>2</sub> 25.54-27.17%, CH<sub>4</sub> 3.54-3.76%의 범위를 나타내었다. 한편, 글리세 린의 가스화에 의한 합성가스 생산 과정에서 글리세 린에 포함된 황(S) 성분은 황화수소(H<sub>2</sub>S) 형태로 배 출되었으며, 각 연계운전 조건에서 가스 검지관(gas detector tube)을 이용하여 H<sub>2</sub>S 농도를 측정하였고, Table 3에 나타난 바와 같이 가스화기의 운전 시간이 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6에는 1 bar 조건에서 합성가스의 유량이 240 Nl/min인 경우(1차 연계운전), 유량 조건이 안정된 이후부터 시간 변화에 따른 합성가스의 유량, 연료반

Fig. 7. Trends of (a) air flow rate, (b) temperature, (c)  $O_2$  concentration during oxidation reaction

응기 내부 온도, CO, CH4, CO<sub>2</sub>의 상대농도(CO, CH4, CO<sub>2</sub> 전체 농도 중 각 성분의 농도), 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도의 변화를 나타내었다. Fig. 6(a)와 같이 전체 반응 시간 동안 합성가스의 유량은 일정하게 유지되었다. 연료반응기 내부 온도는 Fig. 6(b)와 같 이 주입된 연료와 산소전달입자의 흡열반응에 의해 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 Fig. 6(c)에 나타 난 바와 같이 합성가스가 주입된 후 산소전달입자와 합성가스의 반응에 의해 CO<sub>2</sub> 상대농도는 급격히 증 가한 후 일정한 값을 나타내었다. Fig. 6(d)에 나타난 바와 같이 환원반응 실험 동안 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선 택도 모두 증가한 후 일정한 값을 나타내었다. 향후 각 조업 조건에서 측정된 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도



**Fig. 8.** Comparison of (a) fuel conversion and (b) CO<sub>2</sub> selectivity for syngas and natural gas combustion conditions

의 비교에서는 연료(합성가스 또는 천연가스) 주입 후 5분 이후의 분석값을 사용하여 계산한 값들을 사 용하였다.

Fig. 7에는 3차 연계운전(합성가스 유량 180 Nl/min) 에 의한 환원반응 후 반응기에 공기 300 Nl/min을 주 입하면서 산화반응을 수행하는 동안 유량 조건이 안 정된 이후부터 시간 변화에 따른 공기 유량, 반응기 내부 온도, 산소농도의 변화를 나타내었다. Fig. 7(a) 와 같이 전체 반응 시간 동안 공기 유량은 일정하게 유지되었다. 반응기 내부 온도는 Fig. 7(b)와 같이 주 입된 공기 중의 산소와 산소전달입자의 발열반응에 의해 증가한 후 산화반응이 종료되어감에 따라 반응 기의 열손실에 의해 다소 감소하는 경향을 나타내었 다. 한편 Fig. 7(c)에 나타난 바와 같이 공기가 주입 되면 초기에는 공기 중에 포함된 산소가 모두 산소 전달입자와 반응하여 소모되었으며 산화반응이 종료 되어가면서 산소농도가 다시 증가하는 경향을 나타 내었다.

Fig. 8에는 1 bar, 환원반응 평균온도 795℃ 조건 에서 케미컬루핑 연소시스템의 연료로 합성가스를 사용한 경우와 천연가스를 사용한 경우에 대해 연료 유량 변화에 따른 연료전환율 및 CO2 선택도의 변화 를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 연료로 합성가스를 사용하였을 경우가 천연가스를 사용하였을 경우에 비해 연료전환율과 CO2 선택도 가 높게 나타났으며 이와 같은 결과는 연료의 연소 에 필요한 산소량 비교를 통해 해석할 수 있다. 식(6) 부터 (8)까지에는 CH<sub>4</sub> CO, H<sub>2</sub>의 완전연소에 필요한 산소전달입자(NiO를 주성분으로 고려)의 몰수를 비 교하여 나타내었다. 식(6)부터 (8)에 나타난 바와 같 이 기체연료가 CH4인 경우 1 몰의 연료를 완전연소 하기 위해 NiO 4 몰이 필요한 반면, CO와 H2를 완전 연소하기 위해 필요한 NiO는 1 몰이다. 따라서 Table 3에 나타난 바와 같이 주성분이 H2, CO인 합성가스의 경 우가 주성분이 CH4인 천연가스에 비해 연소를 위한 산소필요량이 적기 때문에 적은 산소전달입자로도 충분한 산소를 전달할 수 있으므로 동일한 유량 조 건에서 연료전환율과 CO2 선택도가 높게 나타나는 것으로 해석할 수 있었다. 결과적으로 케미컬루핑 연 소시스템의 연료로 합성가스를 사용하는 경우에는 천연가스를 사용하는 경우에 비해 더 많은 유량을 처리할 수 있으며 이 경우 유량 증가에 따른 기체유 속 증가의 영향을 최소화하기 위해 연료반응기에서 기체의 체류 시간을 확보하기 위한 방안이 필요한 것으로 사료되었다.

$CH_4$ +4NiO $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4Ni	(6)
---	-----

$$\text{CO+NiO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ni}$$
 (7)

 $H_2+NiO \rightarrow H_2O+Ni$  (8)

한편, CO<sub>2</sub> 선택도의 경우 두 연료 모두에 대해 연 료 유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었 다. 이는 주어진 산소전달입자량에 대해 연료유량이 증가함에 따라 완전연소 되지 못하고 CO 형태로 배 출되는 기체량이 증가하기 때문이며 연료유량이 증 가함에 따라 기체유속도 함께 증가하므로 고체와의 접촉 시간(고체층에서의 체류 시간)이 감소하는 영 향도 함께 작용하는 것으로 사료되었다.

## 4. 결 론

0.5 MWth 급 케미컬루핑 연소시스템에서 기체연 료 변화에 따른 환원반응특성의 변화를 확인하기 위 해 N016-R4 입자를 산소전달입자로 사용하고 합성 가스와 천연가스를 연료로 사용하여 환원반응특성을 측정 및 비교하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요 약하면 다음과 같다.

1) 1 ton/day급 가스화기와 0.5 MWth급 케미컬루 핑 연소시스템의 안정적인 연계를 통해 합성가스를 이용한 케미컬루핑 연소시스템의 가동이 가능함을 실증하였다.

2) 케미컬루핑 연소시스템의 연료로 합성가스를 사용하는 경우, 천연가스를 사용하는 경우에 비해 필 요한 산소량이 적으므로 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도 가 높게 나타났다.

3) 연료 유량이 증가함에 따라 CO2 선택도가 감소

하였으며 이는 연료 유량이 증가함에 따라 입자로부 터 공급되는 산소량에 한계가 있어 반응성이 저하되 기 때문으로 해석될 수 있었다. 결과적으로 CO<sub>2</sub> 선 택도를 높게 유지하기 위해서는 지속적인 산소공급, 즉 산화된 산소전달입자의 고체순환이 필요한 것으 로 사료되었다.

## 후 기

본 연구는 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원 으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구입니다(20208401010070, 3 MWth 매체순환연소 스팀생산 기술개발).

## References

- J. Lee, S. H. Kang, H. S. Kim, D. H. Jeon, S. J. Lee, S. W. Chung, J. W. Lee, Y. Yun, H. J. Ryu, and J. I. Baek, "Operational characteristics of the pilot-scale coal gasification with filtration and hot fuel gas desulfurization", Korean J. of Chem. Eng., Vol. 33, No. 9, 2016, pp. 2610-2621, doi: https://doi.org/10.1007/s11814-016-0100-z.
- H. N. Kim, D. H. Lee, S. Y. Lee, T. S. Hwang, and H. J. Ryu, "Reaction characteristics of WGS catalyst for SEWGS process in a pressurized fluidized bed reactor", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 23, No. 4, 2012, pp. 337-345, doi: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.4.337.
- H. Ryu, J. Park, D. Lee, D. Shun, and Y. Rhee, "Effect of pretreatment method on reactivity of WGS catalyst for SEWGS system", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 25, No. 4, 2014, pp. 355-363, doi: http://dx.doi.org/10.7316/ KHNES.2014.25.4.355.
- H. Ryu, J. Park, D. Lee, J. Park, and D. Bae, "CO conversion characteristics of WGS catalysts for SEWGS system", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 26, No. 2, 2015, pp. 96-104, doi: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2015.26.2.096.

- H. J. Ryu, S. H. Jo, S. Y. Lee, D. Lee, H. Nam, B. W. Hwang, H. Kim, and J. I. Baek, "Solid circulation and reaction characteristics of mass produced particle in a 0.5 mwth chemical looping combustion system", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 30, No. 2, 2019, pp, 170-177, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.170.
- N. Son, J. Y. Do, N. K. Park, U. S. Kim, J. I. Baek, D. Lee, H. J. Ryu, and M. Kang, "Oxygen transfer capacity of pseudobrookite particles derived from ilmenite mineral (x wt.%CuO/y wt.%red Mud-z wt.%ilmenite)", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 19, No. 10, 2019, pp. 1-11, doi: https://doi.org/10.1166/jnn.2019.17087.
- J. Kim, D. Lee, H. Nam, S. H. Jo, B. W. Hwang, J. I. Baek, and H. J. Ryu, "Reaction characteristics of new oxygen carrier for 0.5 MWth chemical looping combustion system at high temperature and high pressure conditions", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 29, No. 5, 2018, pp, 473-482, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.5.473.
- H. J. Ryu, D. Lee, H. Nam, S. H. Jo, and J. I. Baek, "Solid circulation characteristics of two oxygen carriers for chemical looping combustion system", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 29, No. 4, 2018, pp, 393-400, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.4.393.
- H. Kim, D. Lee, D. H. Bae, D. Shun, J. I. Baek, and H. J. Ryu, "Comparison of reduction reactivity of new oxygen carriers for chemical looping combustion system in a bubbling fluidized bed", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 28, No. 5, 2017, pp. 554-560, doi: https://doi.org/10.7316 /KHNES.2017.28.5.554.
- H. J. Ryu, J. Kim, B. W. Hwang, H. Nam, D. Lee, S. H. Jo, and J. I. Baek, "Hydrodynamics and solid circulation characteristics of oxygen carrier for 0.5 MWth chemical looping combustion system", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 29, No. 6, 2018, pp. 635-641, doi: https://doi.org/10.7316/ KHNES.2018.29.6.635.
- 11. H. J. Ryu, D. Lee, H. Nam, S. H. Jo, S. Y. Lee, and J. I. Baek, "Effect of operating variables on solid holdup in an air reactor of 0.5 MWth chemical looping combustion system", Journal of Energy & Climate Change, Vol. 13, No. 2, 2018, pp. 145-153, doi: https://data.doi.or.kr/10.22728/jecc.2018.13.2.145.