

수소에 의한 CLC용 산소공여입자들의 반응특성연구

류 호 정, 임 남 윤*, 진 경 태, 배 성 털*
한국에너지기술연구원, *한양대학교 화학공학과

A Study on Reaction Characteristics of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor by Hydrogen

Ho-Jung Ryu, Nam-Yun Lim*, Gyoung-Tae Jin and Seong-Youl Bae*

Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University

서론

매체순환식 가스연소기(CLC, Chemical-Looping Combustor)는 공기와 기체연료(H_2 , CO , CH_4 등)가 직접 접촉하여 연소하는 기존의 연소-발전 시스템에 비해 많은 장점들을 가지고 있다. 매체순환식 유동층 가스연소기는 두 개의 반응기에서 금속매체인 산소공여입자의 산화반응과 연료의 연소반응이 연속적으로 이뤄지는 공정으로, 산화반응기에서는 식(1)과 같이 금속입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물을 형성하고, 생성된 금속산화물은 환원반응기로 이동한다. 또한 환원반응기에서 금속산화물은 식(2)와 같이 기체연료와 반응하여 이산화탄소와 수증기를 생성하고 금속의 형태로 환원되어 산화반응기로 재순환된다. 매체순환식 가스연소기의 산화반응기에서 산소공여입자의 산화반응은 화염이 없는 상태에서 일어나므로 NO_x 의 발생을 원천적으로 차단할 수 있고, 환원반응기에서는 기체연료의 연소에 의해 CO_2 와 H_2O 만이 발생하므로 추가적인 비용 없이 고농도의 CO_2 를 분리할 수 있는 고효율 에너지 회수가 가능한 발전 시스템이다[1].

Oxidation reaction : 800-1300°C, exothermic reaction



Reduction reaction : 400-800°C, endothermic



매체순환식 가스연소 시스템에서 금속 또는 금속산화물의 형태로 산화반응기와 환원반응기를 순환하는 매체입자는 산화반응기에서 얻은 산소와 열을 환원반응기로 전달하는 두 가지 역할을 함께 하고 있어서 전체 시스템을 제어하는데 중요한 영향을 미친다. 지금까지 여러 연구자들에 의해 금속산화물로 NiO , Fe_2O_3 , CoO , CuO , MnO 등에 대한 적용 가능성이 시험되었으며 주로 NiO , Fe_2O_3 및 CoO 등을 금속산화물로 이용한 산소공여입자에 대해 반응실험이 진행되었다. 국내에서는 2000년부터 한국에너지기술연구원에서 매체순환식 가스연소기에 대한 기초연구가 시작되었으며 2001년도에는 5개 연구팀의 협동연구로 공정개발, 산소공여입자 개발 및 집진기술 개발에 대한 연구가 진행되었다. 본 연구에서는 2001년도에 4개 연구팀에서 개발된 5종류의 산소공여입자에 대해 비등온 실험을 통해 입자의 반응성, 반응개시속도, 최대 반응온도 등을 비교하였다.

실험

실험에 사용한 열중량천칭(TGA 2950, TA Instrumint)에 대한 자세한 사양은 기존 보고 [2]에 나타나 있다. 산소공여입자들의 반응특성 비교를 위해 $NiO/NiAl_2O_4$, $NiO/bentonite$, NiO/YSZ , $(NiO+Fe_2O_3)/YSZ$, $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 의 5가지 입자가 사용되었으며 입자크기는 128

μm (-150+106 μm)로 동일하게 준비하였다. 각 산소공여입자의 원료물질 및 제조 방법은 Table 1에 나타내었으며 자세한 제조방법은 기존 연구보고에 나타나 있다[3]. 5개의 입자들 중에서 NiO/bentonite 입자는 NiO(NiO>90%)분말과 공업용 bentonite를 이용하여 제조한 것으로 순도가 높은 화학용 시료를 이용하여 제조된 다른 입자들에 비해 입자제조 비용이 매우 저렴하다.

반응기체로는 수소(13.0%, N₂ balance)와 공기를 사용하였으며 유량은 환원-산화반응 모두 100m/min으로 유지하였다. 5가지 산소공여입자의 반응시작온도와 최적반응온도를 측정하기 위해 50°C부터 1000°C까지 승온속도 10°C/min으로 온도를 변화시켜가며 산소공여입자의 무게변화를 측정하였다. 승온속도가 너무 높을 경우에는 입자온도에 비해 주위의 온도가 높아서 정확한 반응온도를 해석하지 못할 수도 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 승온속도를 5°C/min으로 낮추어 다시 실험하였으며 승온속도 10°C/min일 경우의 실험결과와 비교하였다. 온도변화에 따른 산소공여입자의 무게변화 경향은 승온속도가 변화할 경우에도 유사한 값을 나타내었으며 실험결과의 분석에서는 승온속도 5°C/min일 경우의 실험자료를 사용하였다.

Table 1. Raw materials and preparation methods of five oxygen carrier particles

Particle name	Metal oxide wt. %	Raw material		Preparation method
		Metal oxide	Substrate	
NiO/NiAl ₂ O ₄	30	Nickel(II) nitrate	aluminum nitrate nonahydrate	Coprecipitation Impregnation
NiO/bentonite	60	Commercial NiO powder	bentonite powder	Mixing
NiO/YSZ	60	Nickel(II) nitrate	(Zirconium nitrate hydrate)+(yttrium nitrate hexahydrate)	Dissolution
(NiO+Fe ₂ O ₃)/YSZ	60 NiO:Fe ₂ O ₃ = 3:2	Nickel(II) nitrate Fe ₂ O ₃	(Zirconium nitrate hydrate)+(yttrium nitrate hexahydrate)	Dissolution
Co ₃ O ₄ /CoAl ₂ O ₄	60	Cobalt(II) nitrate hexahydrate	aluminum nitrate nonahydrate	Coprecipitation Impregnation

결과 및 고찰

Fig. 1은 5가지 산소공여입자들에 대하여 승온속도 5°C/min으로 50°C부터 1000°C까지 온도를 상승시키면서 환원반응기체로 수소를, 산화반응기체로 공기를 주입하였을 경우 각 온도에서 단위시간당 무게변화(반응속도)를 나타내고 있다. Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 환원반응에서 NiO/NiAl₂O₄, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ, Co₃O₄/CoAl₂O₄ 입자들의 경우에는 두 온도범위에서 피크(peak)가 관찰되었는데, 이는 각 온도에서 서로 다른 금속산화물이 반응하는 것을 의미한다. Double metal인 (NiO+Fe₂O₃)/YSZ 입자의 경우에는 두 가지 금속산화물의 혼합물이기 때문에 서로 다른 두 온도에서 각각 NiO(425°C)와 Fe₂O₃(529°C)가 반응하게 된다. 한편 NiO/NiAl₂O₄, Co₃O₄/CoAl₂O₄ 입자와 같이 금속산화물과 결합제(binder)에 Ni 또는 Co가 함께 포함된 입자의 경우에는 한 온도에서는 금속산화물이 반응하고, 다른 온도에서는 결합제에 포함된 금속산화물 성분이 반응하는 것으로 사료되었다. 이와 같은 경향은 NiO/NiAl₂O₄ 입자의 X선 회절분석에서 니켈이 NiO와 NiAl₂O₄(spinel)의 두가지 형태로 대부분 존재하는 결과와 관련하여 해석할 수 있다. 한편 공업용 원료를 이용하여 제조된 NiO/bentonite 입자는 넓은 온도범위에서 환원반응이 일어났으며 해석하기에 따라 두 온도에서 반응이 일어나는 것으로 고려할 수 있으나 피크의 구분이 확인하지 않았으며 원료의 순도가 높지 않기 때문에 불순물로 존재하는 다른 금속산화물의 영향으로 사료되었다. 산화반응의 경우에는 5가지 입자 모두에 대해 한 온도에서 피크가 나타났으며 최대반응속도를 나타내는 온도는 Co₃O₄/CoAl₂O₄ < NiO/NiAl₂O₄ < NiO/YSZ < (NiO+Fe₂O₃)/YSZ < NiO/bentonite 순으로 증가하였다.

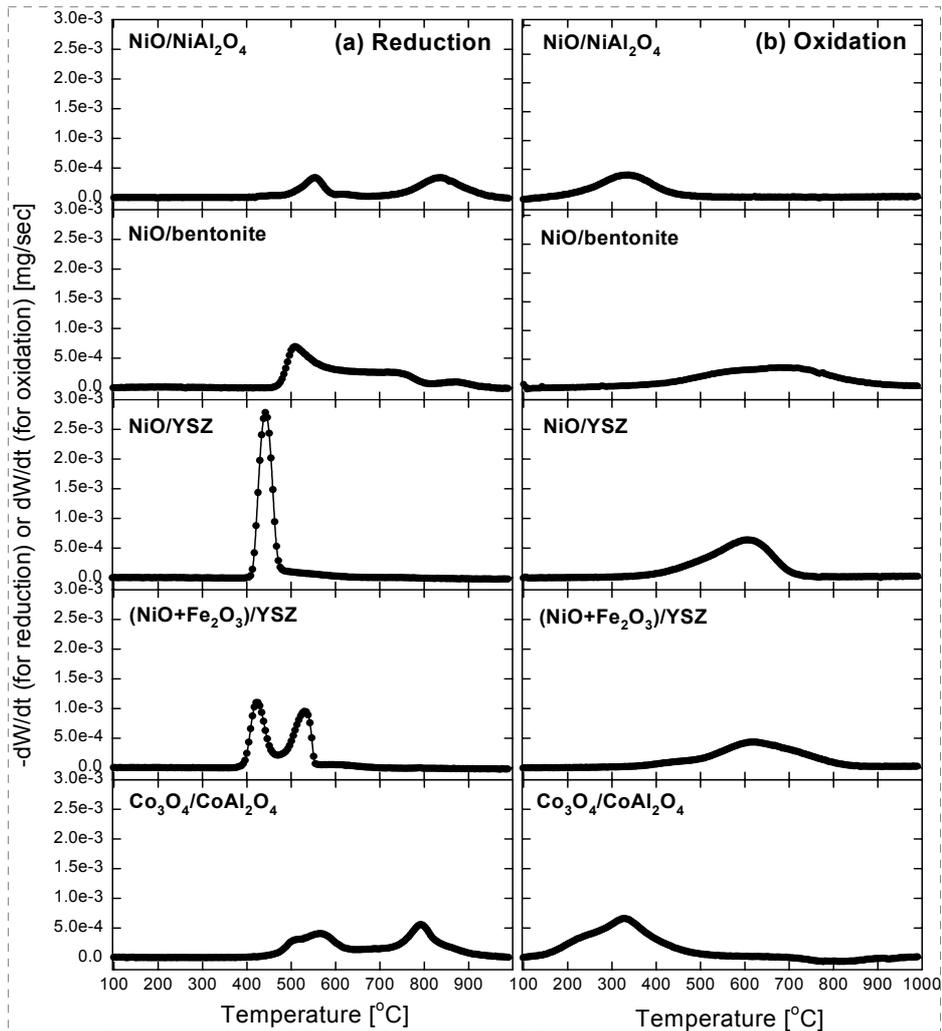


Fig. 1. $-dw/dt$ (or dw/dt) versus temperature.

Fig. 2는 Fig. 1에서 dw/dt (또는 $-dw/dt$)값이 최대를 나타내는 온도를 최적반응온도로 고려하였을 때 5가지 산소공여입자에 대해 산화반응과 환원반응에서의 최적반응온도를 비교하여 나타내고 있다. 매체순환식 가스연소 시스템의 경우 산화반응은 발열반응이고 환원반응은 흡열반응이므로 산화반응기의 온도가 환원반응기의 온도보다 높아야 하며 두 반응기 사이의 온도차이가 적을수록 공정유지가 쉽고 열충격에 의한 매체입자의 손실이 줄어든다. 그림에 나타난 바와 같이 NiO/NiAl₂O₄, CoO/CoAl₂O₄ 입자의 경우 환원반응의 최적온도가 산화반응의 최적온도에 비해 높게 나타나 매체순환식 가스연소기에 적용할 경우 최적의 반응온도보다 높은 온도에서 조업해야만 원하는 반응성을 얻을 수 있게 된다. 또한 두 입자는 산화반응과 환원반응의 최적온도 차이가 크게 나타났다.

Fig. 3은 환원반응과 산화반응에서 단위무게의 산소공여입자에서 전달될 수 있는 산소의 무게를 온도변화에 따라 나타내고 있다. 산소공여입자의 산소전달능력은 전체 공정을 유지하는데 중요한 인자로서 산소전달능력이 작을 경우에는 산화반응기와 환원반응기 사이의 교체순환속도가 높아야 하기 때문에 공정유지가 어렵고 입자마모에 의한 손실도 커지게 된다. 그림에 나타난 바와 같이 환원반응의 경우 700°C까지는 NiO/YSZ, (NiO+Fe₂O₃)/YSZ 입자가 같은 온도에서 산소전달능력이 크게 나타난 반면, 800°C 이상에서는 NiO/bentonite, CoO/CoAl₂O₄ 입자가 산소전달능력이 크게 나타났다. 산화반응의 경우

에는 500°C까지는 CoO/CoAl₂O₄, NiO/NiAl₂O₄ 입자가 같은 온도에서 산소전달능력이 크게 타나난 반면 800°C 이상에서는 NiO/bentonite, NiO/YSZ 입자가 산소전달능력이 크게 나타났다. 또한 산소공여입자가 완전히 반응하였을 경우의 총괄산소전달능력이 산화, 환원 반응 모두에 대해 높게 나타난 입자는 NiO/bentonite, NiO/YSZ 입자였다. 한편 NiO/NiAl₂O₄ 입자의 경우에는 입자에 포함된 금속산화물 성분이 다른 입자들에 비해서 적기 때문에 산소전달능력이 매우 낮게 나타났다.

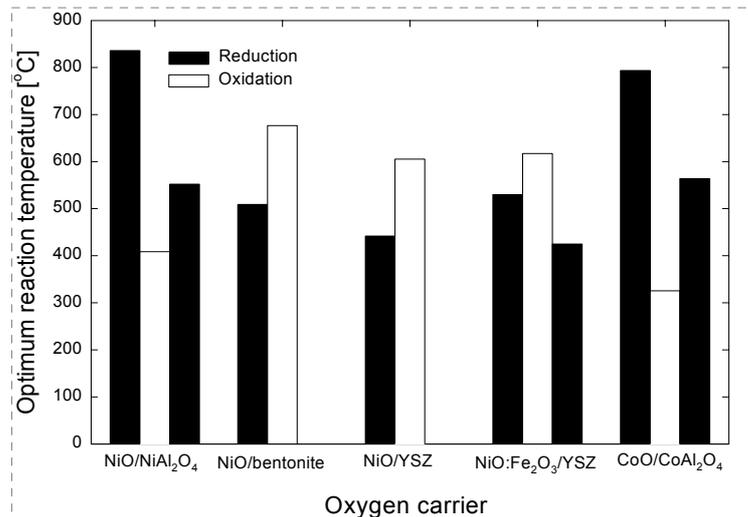


Fig. 2. Optimum reaction temperatures of five oxygen carrier particles.

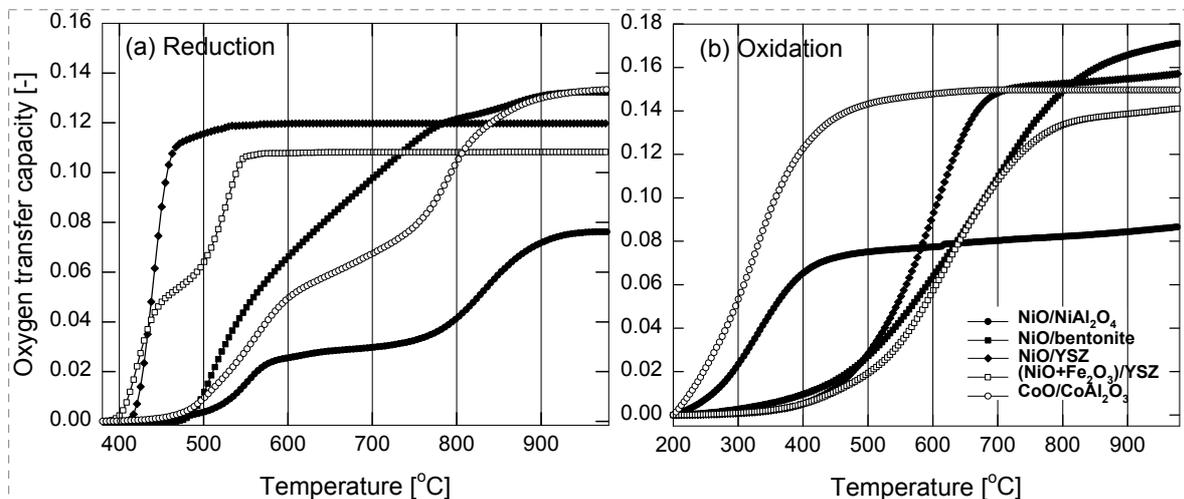


Fig. 3. Comparison of oxygen transfer capacities of five oxygen carrier particles.

참고문헌

1. Ryu, H. J., Lim, N. Y., Bae, D. H., Jin, G. T. and Bae, S. Y.: *Theor. and Appl. in Chem. Eng.*, **8**(1), 1653(2002).
2. Ryu, H. J., Bae, D. H., Han, K. H., Lee, S. Y., Jin, G. T. and Choi, J. H.: *KJChE*, **18**(6), 831(2001).
3. 진경태 외 56명, 매체순환식 NO_x-free 가스연소기술 개발(I), 연구보고서, 한국에너지기술연구원, KIER-A12203, 131(2001).