

매체순환식 가스연소기 적용을 위한 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 산소공여입자의 성능평가유종현, 류호정^{1,*}, 진경태¹, 배성렬

한양대학교 화학공학과

¹한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터

(hjryu@kier.re.kr*)

Performance Estimation of NiO/LaAl₁₁O₁₈ Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping CombustorJong-Hyun Ryu, Ho-Jung Ryu^{1,*}, Gyoung-Tae Jin¹, Seong-Yeol Bae

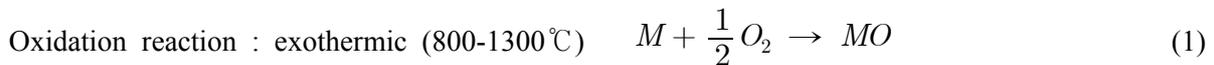
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

¹Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research

(hjryu@kier.re.kr*)

서론

매체순환식 가스연소기(Chemical-looping combustor)는 두 개의 산화, 환원 반응기 사이를 순환하며 산소를 주고받는 금속매체(metal or metal oxide)를 이용하여 공기에 의한 금속매체의 산화와 기체연료(H₂, CH₄, CO, C_nH_{2n+2} 등)에 의한 금속산화물의 환원반응이 별개의 반응기에서 일어나게 하여 산화반응(식 (1))에서 NO_x의 발생이 없고 환원반응(식(2))에서는 CO₂와 H₂O만을 발생시킴으로써 별도의 CO₂ 분리설비 없이 배출가스 중의 H₂O 응축만으로 고농도의 CO₂를 분리회수 할 수 있는 새로운 개념의 친환경적인 연소-발전기술이다. 매체순환식 가스연소기를 이용한 발전시설은 높은 발전 효율의 가능성과 온실가스인 CO₂의 분리라는 두 가지의 장점을 가지고 있다[1-2].



M : Metal MO : Metal Oxide

매체순환식 가스연소기에서 환원반응은 400-800°C에서 일어나는 흡열반응이며 산화반응은 800-1300°C에서 일어나는 발열반응으로 고온의 산화반응기에서는 연료를 직접 연소하는 기존 가스연소방식에 비해 높은 열에너지가 방출된다(니켈 산화시 발열량 : 958.8 kJ/mol-Ni, 메탄의 연소열 : 890.4 kJ/mol-CH₄). 방출된 열에너지는 두 반응기를 순환하는 산소공여입자에 의해 흡수되어 흡열반응인 환원반응에 사용된다[3]. 따라서 매체순환식 가스연소기에서 산소공여입자는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소운반 역할 뿐 아니라 산화반응기에서 얻은 열을 환원반응기로 전달하는 열전달매체의 역할도 함께 함으로써 전체 공정에서 매우 중요한 인자라고 할 수 있다[4].

지금까지 본 연구팀에서는 NiO/bentonite, NiO/NiAl₂O₄, Co_xO_y/CoAl₂O₄ 등의 산소공여입자를 개발하여 50kWth 매체순환식 가스연소기를 이용한 산화-환원 연속반응을 실증하였으며 이 과정에서, 공정성능 개선을 위해 산소공여입자의 내마모성과 산소전달능력 개선이 필요하게 되었다[5]. 본 연구에서는 산소공여입자의 내마모성 및 반응성 개선을 위해 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자를 새로 제조하였다. 제조된 산소공여입자는 금속산화물로 NiO를 사용하였으며, 지지체로 LaAl₁₁O₁₈(La-hexaaluminate)를 사용하였고 금속산화물의 무게분율이 각각 60, 70, 80, 90 wt.%를 갖도록 제조되었다. 본 연구에서는 새로 제조된 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자와 기존에 개발된, NiO의 무게분율이 각각 60, 70, 80, 90wt%인,

NiO/bentonite 입자의 산소전달능력, 반응성 및 내마모성을 측정하여 비교평가 하였다.

실험

산소공여입자의 산소전달능력은 열중량분석기(TGA-2950, TA Instrument)를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 열중량분석기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 수직형 반응기의 형태이며 온도범위는 25-100°C, heating rate 변화범위는 0.1-100°C/min이며 반응기체는 최대 100ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게 특정범위는 sample pan을 포함하여 0.1 μ g-100mg 또는 1 μ g-1000mg이고 측정 한계범위는 0.1 μ g이다. 실험결과는 TGA 2950 module interface를 거쳐 PC에 저장된다. 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

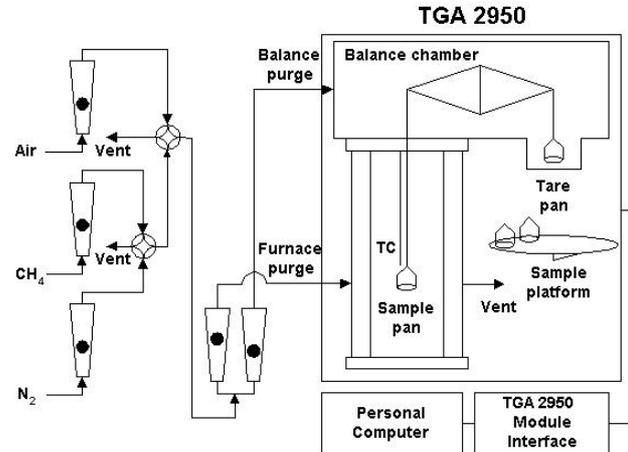


Fig. 1. Schematic diagram of TGA-2950

Table 1. Experiment condition

| Particles | NiO/LaAl ₁₁ O ₁₈ |
|---------------|---|
| Method | Isothermal H ₂ reduction and oxidation |
| | Isothermal CH ₄ reduction |
| Inert gas | N ₂ |
| Reduction gas | H ₂ (13.0%, 100ml/min), CH ₄ (5.02%, 100ml/min) |
| Oxidation gas | Air (100ml/min) |
| Temperature | 900°C |

산소공여입자의 내마모성은 내마모도 측정을 위한 표준방법인 ASTM(American Society for Testing and material) D5757-95장치를 사용하여 측정하였다. 내마모도 실험은 총 10시간 동안 시행하였고, 여러 가지 마모지수 중에서 1시간부터 5시간까지의 4시간동안의 마모손실인 CAI(Corrected Attrition Index)를 기준으로 비교평가 하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2에는 900°C에서 시간변화에 따른 산소공여입자의 무게변화(W/W₀)를 나타내었다. W₀는 산소공여입자의 초기무게, W는 시간에 따라 열중량분석기에서 측정된 무게를 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 환원기체가 CH₄와 H₂일 때 모두에 대해서 산소공여입자에 포함된 NiO의 무게분율이 증가할수록 무게변화가 증가하였다. 결과적으로 산소전달능력측면에서 산소공여입자에 포함된 NiO의 무게분율이 높을수록 매체순환식 가스연소기 조업에 유리할 것으로 사료되어진다. 한편 Fig. 2에서 CH₄에 의한 환원반응의 경우에는 반응이 진행됨에 따라 무게가 감소한 후 다시 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 산소공여입자에 포함된 산소가 대부분 소모되었을 때 탄소침적현상이 나타나기 때문이다.

Table 2에는 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 와 NiO/bentonite 입자에 대해 900°C 환원반응에서 환원기체의 종류에 따라 무게변화가 최대인 지점에서의 산소전달능력을 비교하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 수소를 사용한 경우와 메탄을 사용한 경우의 산소전달능력의 차이가 적게 나타났으며 이를 통해 환원반응이 거의 종결되는(전환율이 높은) 경우에 탄소침적이 적어 발생함을 알 수 있었다.

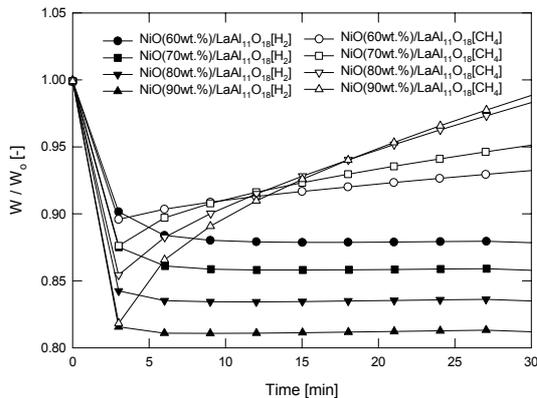


Fig. 2. Typical weight change with time (NiO/LaAl₁₁O₁₈ at 900 °C).

Table 2. Comparison of two type oxygen carrier particles on Oxygen transfer capacity

| NiO content [%] | Oxygen transfer capacity [%] | | | |
|-----------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| | NiO / LaAl ₁₁ O ₁₈ | | NiO / bentonite | |
| | H ₂ | CH ₄ | H ₂ | CH ₄ |
| 60 | 12.16 | 10.51 | 13.60 | 13.07 |
| 70 | 14.21 | 12.76 | 14.91 | 14.33 |
| 80 | 16.57 | 15.25 | 18.27 | 16.47 |
| 90 | 19.93 | 18.37 | 19.25 | 18.47 |

Fig. 3은 900 °C에서 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자와 NiO/bentonite 입자에 대해 시간에 따른 탄소 침적도의 변화를 비교하여 나타내고 있다. 탄소침적도는 식(3)과 같이 탄소침적량을 산소공여입자의 초기무게로 나눈 값을 의미하며 그래프의 기울기는 탄소침적속도를 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자의 경우 산소공여입자에 포함된 NiO의 무게분율이 높을수록 탄소침적량과 탄소침적속도가 높게 나타난 반면, NiO/bentonite 입자의 경우 산소공여입자에 포함된 NiO의 무게분율이 60, 70, 80%인 경우에는 탄소침적량과 탄소침적속도가 유사하였으나, 90%인 경우에는 비교적 낮게 나타났다. NiO/bentonite 입자와 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자를 비교하면 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자의 경우가 탄소침적속도(기울기)가 낮아 탄소침적 측면에서는 유리한 것으로 나타났다. 하지만 Table 2에 나타난 바와 같이 탄소침적은 환원반응이 종료되는 시점에서 발생하기 때문에 환원반응기 내에서의 전환을 제어(고체전환율을 낮게 유지)를 통해 탄소침적이 일어나지 않는 조건에서 조업할 수 있다.

$$\text{Degree of carbon deposition} = \frac{\text{Deposited carbon mass}}{\text{Initial particle mass}} = \frac{W_c - W_{\min}}{W_o} \quad (3)$$

Fig. 4에는 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자와 NiO/bentonite 입자에 대한 내마모성을 비교하기 위해 1시간부터 5시간까지의 마모량인 CAI 값을 비교하여 나타내었다. 두 산소공여입자 모두 산소공여입자에 포함된 NiO 무게분율이 증가함에 따라 마모손실이 증가하는 경향을 나타내었으며 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자의 경우 NiO/bentonite 입자에 비해 마모손실이 현저하게 적게 나타나 내마모성 면에서는 NiO/LaAl₁₁O₁₈ 입자가 유리하였으며 NiO 함량이 낮은 경우가 유리한 것으로 나타났다.

Table 3는 NiO(60wt.)/bentonite 입자를 기준으로 각각의 산소공여입자의 반응속도가 동일하다고 가정하고 매체순환식 가스연소기에 적용했을 때 매체순환식 가스연소기에서의 고체순환속도, 초기 필요 입자량 및 마모손실 보충을 위한 입자량을 비교하여 나타내고 있다. 표에 나타난 바와 같이 두 입자 모두에 대해 산소공여입자에 포함된 NiO 함량이 증가함에 따라 산소전달능력의 증가로 고체순환속도가 감소하였으며 초기 필요 입자량이 감소하였다. 하지만 NiO 함량이 증가함에 따라 마모손실에 의한 입자 보충량은 증가하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 공정성능과 경제성을 종합적으로 고려하여 산소공여입자를 선정하기 위해서는 산소공여입자의 반응속도, 산소전달능력, 고체순환속도, 초기 필요 입자량, 마모 손실 보충량 등이 종합적으로 고려되어야 한다.

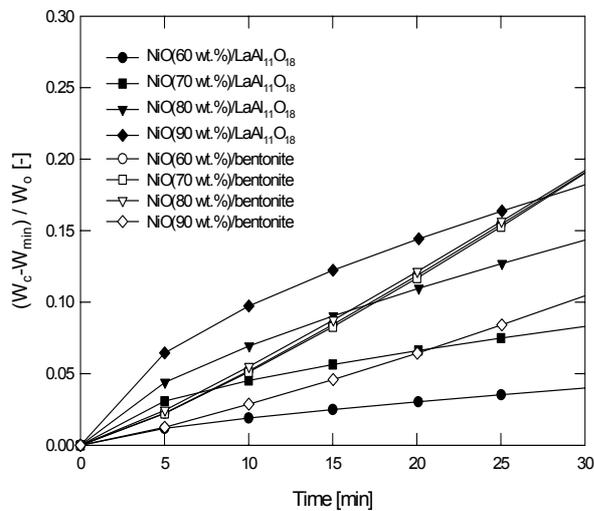


Fig. 3. Degree of carbon deposition for NiO/LaAl₁₁O₁₈ and NiO/bentonite particles at 900°C.

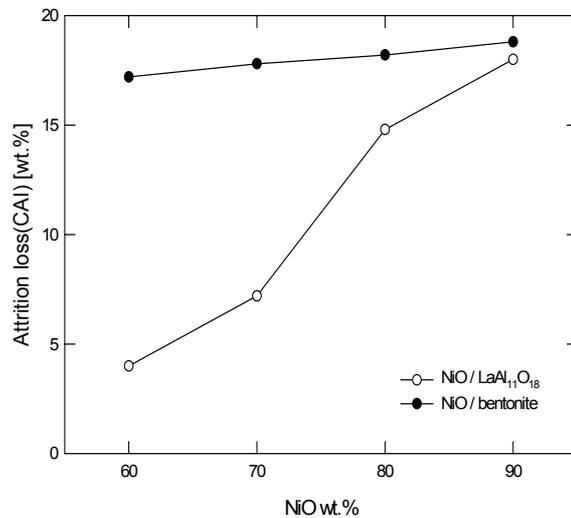


Fig. 4. Attrition loss(CAI) for NiO/LaAl₁₁O₁₈ and NiO/bentonite particles.

Table 3. Comparison of two type oxygen carrier particles on circulation rate and amount

| NiO wt.% | Item | Solid circulation rate | | Initial solid inventory | | Additional amount of particle (based on CAI) | |
|----------|------|------------------------|------|-------------------------|------|--|------|
| | | A | B | A | B | A | B |
| 60 | | 1 | 0.99 | 1 | 1.12 | 1 | 0.23 |
| 70 | | 0.85 | 0.85 | 0.91 | 0.96 | 1.03 | 0.42 |
| 80 | | 0.73 | 0.73 | 0.74 | 0.82 | 1.06 | 0.86 |
| 90 | | 0.63 | 0.65 | 0.73 | 0.68 | 1.09 | 1.05 |

A : NiO/bentonite, B : NiO/LaAl₁₁O₁₈

감사

본 연구는 에너지·자원기술개발 청정선행연구사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ishida, M. and H. Jin, "CO₂ Recovery in a Power Plant With Chemical Looping Combustion", *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S187-S192(1996).
2. Ishida, M. and Jin, H., "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", *Energy*, **19**(4), 415-422(1994).
3. Ishida, M. and H. Jin, "A Novel Chemical-Looping Combustor without NO_x Formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2469-2472(1996).
4. Ahheden, M. and Svedberg, G., "Exergy Analysis of Chemical-Looping Combustion System", *Energy Convers. Mgmt.*, **39**(16-18), 1967-1980(1998).
5. Ryu, H.J., Jin, G.T., Jo, S.H and Yi, C.K., "Demonstration of Continuous Oxidation and Reduction in a 50kWth Chemical-Looping Combustor", *Theories and Application of Chem. Eng.*, KICChE, **10**(1), 786(2004).