

TGA를 이용한 매체순환식 가스연소기 산소공여입자의 반응성 비교

임 남 윤, 류 호 정\*, 진 경 태\*, 배 성 렬  
한양대학교 화학공학과

\*한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터

Comparison of Reactivity of Oxygen Carrier Particles by TGA

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

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

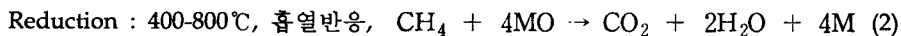
\*Advanced Clean Energy Process Research Center,

Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

최근 지구온난화 문제와 관련하여 국제적으로 이슈가 되고 있는 CO<sub>2</sub> 저감 및 처리기술 중에서 연소 후 처리가 아닌 신개념 연소기술로서 NO<sub>x</sub>가 배출되지 않고 CO<sub>2</sub>의 고농도 원천분리가 가능하여 새로운 연소 및 발전기술로 부상하고 있는 매체순환식 가스연소기술(Chemical-Looping Combustion Technology, CLC)에 대한 연구가 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다.

매체순환식 가스연소기는 두 개의 유동층 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지며 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하게 된다. 공기반응기(산화반응기)에서는 식(1)과 같이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성한다. 이 금속산화물은 연료연소기(환원반응기)로 순환되며, 환원반응기에서는 식(2)과 같이 금속산화물(MO)입자가 기체연료(H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 또는 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)와 반응하여 다시 금속 입자를 형성하고, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다.



매체순환식 가스연소기의 경우에는 기존의 가스연소기에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 열효율이 60% 이상(LHV 기준)으로 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고 CO<sub>2</sub>의 발생량이 적으며(0.33kg-CO<sub>2</sub>/kWh), 환원반응기에서 기체

연료의 연소에 의해 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O만이 배출되므로 H<sub>2</sub>O를 응축하여 제거하면 CO<sub>2</sub>가 쉽게 고농도로 분리될 수 있어 온실가스인 CO<sub>2</sub>의 분리를 위한 에너지소모량이 매우 작다[1-2]. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(frame)이 없는 상태에서 일어나므로 thermal NO<sub>x</sub> 발생을 원천적으로 차단할 수 있다[3].

매체순환식 가스연소기에서 산소공여입자는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소 carrier 역할과 함께 산화반응기에서 얻은 열을 환원반응기로 전달하는 열전달매체의 역할도 함께 하고 있어서 전체 시스템을 제어하는데 가장 중요한 인자라고 할 수 있다. 현재는 50kWh 매체순환식 가스연소기가 제작됨에 따라 이 시스템에 실제로 적용하게 될 최적의 산소공여입자를 선정하는 과정이 필수적이다. 따라서 이를 위한 산소공여입자의 성능평가 과정에서 메탄에 의한 환원반응실험은 매체순환식 가스연소기의 기체연료가 LNG로 가장 중요하게 인식되어 있고, LNG의 성분은 메탄이기 때문에 천연가스연소 매체순환식 가스연소기를 모사하기 위해서는 필수적이다. 하지만 메탄에 의한 환원반응에서는 반응이 완결되기 전에 탄소침적반응이 일어날 수 있기 때문에 정확한 산소전달능력을 측정할 수 없으므로 이것의 비교를 위해서는 수소에 의한 환원반응실험이 먼저 이루어져야 한다. 하지만 지금까지 대부분의 연구들은 수소나 메탄 중의 한가지 성분을 환원반응기체로 사용하였기 때문에 산소공여입자들의 종합적인 성능비교가 어려웠으며 명확한 해석이 부족하였다.

따라서 본 연구에서는 기존 연구에서 개발된 5종류의 산소공여입자에 대해 수소와 메탄을 환원반응기체로 사용하여 700, 800, 900℃의 온도에서 환원반응특성을 측정 및 분석하고 산소전달능력, 최대전환율, 반응속도 등을 해석하여 실제 매체순환식 가스연소기에 적용하기 위한 최적의 입자를 선정하고자 한다.

## 2. 실험

본 실험은 열중량 천칭(TGA 2950, TA Instrument)을 이용하였으며 자세한 사양은 기존보고[4]에 나타나 있다. 산소공여입자들의 반응성 비교를 위해 NiO/bentonite, NiO/YSZ, (NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ, NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 의 5가지 입자가 사용되었으며 입자크기는 128 μm(150+106 μm)로 동일하게 준비하였다. 각 산소공여입자의 원료 물질 및 자세한 제조 방법은 기존 연구보고에 나타나 있다[5]. 5개의 입자들 중 NiO/bentonite 입자는 공업용 NiO(NiO>90%) 분말과 Wyoming산 공업용 sodium bentonite를 이용하여 제조한 것으로 높은 순도의 화학용 시료로 제조된 다른 4가지 입자들에 비해 입자제조 비용이 매우 저렴하고 제조방법도 간단한 특징이 있다. 반응기체로는 수소(13.0%, N<sub>2</sub> balance)와 메탄(5.02%, N<sub>2</sub> balance)을 사용하였으며, 산소공여입자들의 반응성은 700, 800, 900℃의 등온 조건에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 토론

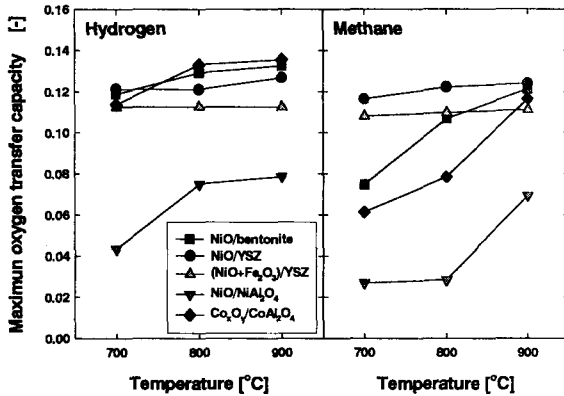


Fig. 1. Maximum oxygen transfer capacity in the reduction by H<sub>2</sub> & CH<sub>4</sub>

입자의 무게를 의미하며 최대산소전달능력은 각각의 온도에서 산소전달능력의 최대값을 의미한다.

$$C_{red} = \frac{\text{Weight of transferred oxygen}}{\text{Initial weight of oxygen carrier particles}} = \frac{W_{oxi} - W}{W_{oxi}} \quad (3)$$

산소공여입자의 산소전달능력은 전체공정을 유지하는데 중요한 인자로서 산소전달능력이 작을 경우에는 더 많은 산소공여입자가 필요하므로 반응기 내부의 고체보유량이 높아야 하고, 이로 인해 반응기의 압력강하가 증가되며, 산화반응기와 환원반응기 사이의 고체순환속도가 높아야 하기 때문에 공정유지가 어렵고 마모에 의한 입자손실도 커지게 된다. 그림에 나타난 바와 같이 수소에 의한 환원반응의 경우에는 낮은 온도(700°C)에서 NiO/YSZ, NiO/bentonite의 입자가 우수하였으며, 높은 온도(900°C)에서 NiO/bentonite, Co<sub>3</sub>O<sub>y</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자가 우수하게 나타났다. 메탄에 의한 환원반응의 경우에는 모든 온도에서 NiO/YSZ의 입자가 우수하게 나타났다. 또한 수소와 메탄에 의한 환원반응의 두 가지 경우 모두 온도가 증가함에 따라 최대산소전달능력이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 5가지 산소공여입자에 대해 이론적으로 전달할 수 있는 산소무게당 반응에 의해 전달된 산소무게를 전환율로 정의하여, 각 온도에서의 최대값(최대전환율)을 도시한 것이다. 최대전환율은 산소공여입자들의 최대반응가능량을 의미하며 식(4)에 의해 계산하였다. 식(4)에서 W<sub>oxi</sub>, W<sub>red</sub>, W는 각각 산소공여입자의 초기무게, 완전히 환원된 입자의 무게, 시간에 따라 측정된 입자의 무게를 의

Fig. 3은 5가지 산소공여입자들에 대하여 700, 800, 900°C의 온도에서 환원반응기체로 수소와 메탄을 주입하였을 경우 각각의 온도에 대한 최대산소전달능력을 나타내고 있다. 산소전달능력은 단위무게의 산소공여입자에서 전달될 수 있는 산소의 무게로 정의하였으며, 식(3)에 의해 계산하였다. 식(3)에서 W<sub>oxi</sub>, W는 각각 산소공여입자의 초기무게, 시간에 따라 측정된

미한다.

$$X_{\text{red}} = \frac{\text{Weight of transferred oxygen}}{\text{Oxygen weight in the particles}} = \frac{W_{\text{oxi}} - W}{W_{\text{oxi}} - W_{\text{red}}} \quad (3)$$

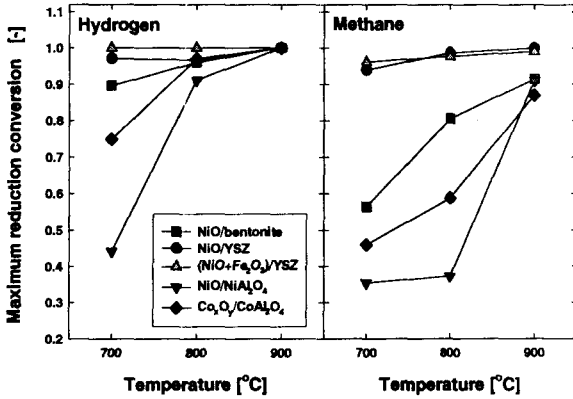


Fig. 2. Maximum reduction conversion by H<sub>2</sub> & CH<sub>4</sub>

그림에서 나타난 바와 같이 수소에 의한 환원반응의 경우에는 (NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ의 입자가 가장 우수하였으며 고온(900℃)조건에서는 산소공여입자들의 최대전환율이 거의 비슷하게 나타났다. 한편, 메탄에 의한 환원반응의 경우에는 반응과정에서 부반응에 의해 탄소가 침적되는 현상이 발생하게 되는데, 이때 입자별 탄소침적(Carbon deposition) 특성의 차이로 고온조건에서 입자들의 최대전환율이 달라지는 것으로 사료되며, NiO/YSZ, (NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ의 입자가 우수하게 나타났다.

Fig. 5와 Fig. 6은 시간변화에 따른 산소공여입자의 무게변화를 비교하여 나타내고 있다. 그림의 종축은 W/W<sub>0</sub>로 표시하였으며 시간 변화에 따라 측정된 입자무게를 초기의 입자무게로 나눈 값을 의미한다. Fig. 5에서 수소에 의한 환원반응의 경우에 W/W<sub>0</sub> 값이 감소한 정도(산소전달능력)와 감소하는 기울기(반응속도)를 비교하면 낮은 온도(700, 800℃)에서는 (NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ 입자가 우수하고, 높은 온도(900℃)에서는 NiO/YSZ, NiO/bentonite 입자가 우수하게 나타났으며, 온도가 증가함에 따라 전달되는 산소량과 반응속도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 6의 메탄에 의한 환원반응의 경우에는 대부분의 온도에서 NiO/YSZ, NiO/bentonite의 입자가 산소전달능력과 반응속도가 우수하게 나타났으며, 수소에 의한 환원반응의 경우와 같이 온도가 증가함에 따라 전달되는 산소량과 반응속도가 증가함을 알 수 있다. 한편 수소와 메탄에 의한 환원반응 모두 NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 입자가 다른 입자들에 비해 산소전달능력이 매우 낮게 나타났다. 결과적으로 산소전달능력의 면에서 살펴보면 공정 유지를 위해 필요한 반응기 내부의 고체유량과 고체순환량이 높아야 하기 때문에 NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자의 경우에 실제 공정에 적용하기에는 어려운 것으로 사료된다.

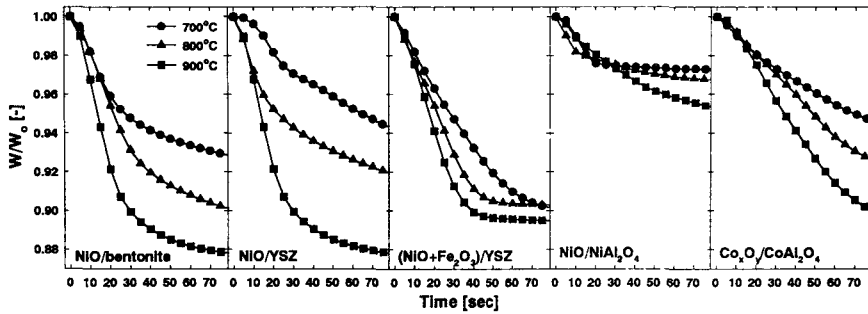


Fig. 3. Weight change of five oxygen carrier particles in reduction by H<sub>2</sub>

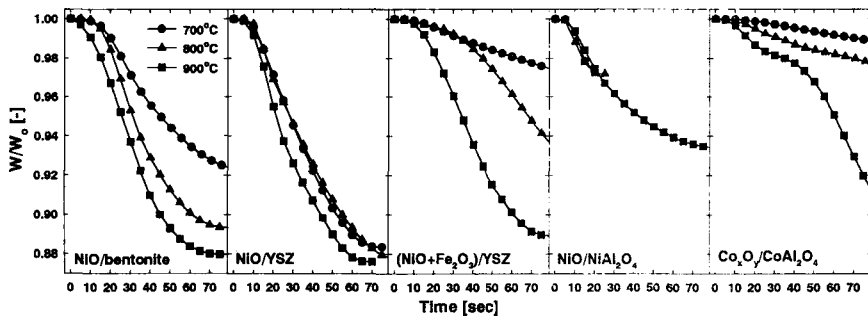


Fig. 4. Weight change of five oxygen carrier particles in reduction by CH<sub>4</sub>

#### 4. 결 론

TGA를 이용하여 수소와 메탄에 의한 환원반응특성을 측정 및 고찰하였다. 수소와 메탄에 의한 환원반응결과가 다소 달랐으나 실제 조업조건(천연가스연소)과 유사한 조건인 메탄에 의한 실험결과를 우선적으로 고려해야하며, 그 결과 다른 입자들에 비해 NiO/YSZ와 NiO/bentonite 입자의 산소전달능력과 반응속도가 우수하게 나타났으며 5가지 산소공여입자들에 대한 내마모성, 경제성 등에 대한 종합적인 검토가 필요한 것으로 사료된다.

#### 5. 참고문헌

1. Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T : *Energy & Fuels*, **10**(4), 958(1996).
2. Ishida, M. and Jin, H. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(7), 2469(1996).
3. 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).
4. Ryu, H.J., Bae, D.H., Han, K.H., Lee, S.Y. and Jin, G.T., *Korean J. of Chemical Engineering*, **18**, 831 (2001).
5. 진경태 외 56명, *매체순환식 NOx-free 가스연소기술 개발(1)*, 연구보고서, 한국에너지기술연구원, KIER-A12203, 131(2001).