

NiO계 산소공여입자의 물리적 특성 분석

이지현, 이중범, 백점인, 류청걸
한전 전력연구원

Physical properties of NiO based oxygen carrier particles

Ji-Hyun Lee, Joong Beom Lee, Jae Keun Lee, Chong Kul Ryu
Korea Electric Power Research Institute(KEPRI)

1. 서론

에너지 산업에서 대량으로 발생되는 CO₂의 회수 방법 중 비용 효과적이며, 에너지 효율적으로 저감하는 방법으로 매체순환연소(CLC, Chemical Looping Combustion) 방법이 있다. 이 기술은 금속산화물 산소공여입자를 이용한 간접연소 기술로서 NO_x 배출이 낮고, 별도의 CO₂ 분리 공정 없이 고농도(~98%)의 CO₂를 분리할 수 있는 신 개념의 연소발전 기술이다. 해당 공정에서 핵심적인 부분은 연소에 사용되는 산소공여입자의 개발로 전환율과 함께 고온의 유동층 공정에서 장기 운전이 가능한 내마모도 및 열적 안정성을 만족해야 한다. 본 연구에서는 매체순환연소 공정 적용을 위한 산소공여 입자 개발을 목표로 금속 산화 물질에 대한 열역학적 분석 및 문헌 검토를 통하여 후보 물질을 선별하고 금속 산화물의 함량, Matrix 조성 변화 실험을 거쳐 최종 NiO 계열의 산소공여입자를 개발하였다. 개발된 산소공여입자는 원료 혼합/슬러리 제조 및 분무건조, 소성공정을 거쳐 제조 후 입자형상 크기 및 분포, 마모지수(AI) 등을 포함하는 물리적 특성 분석과 반응성 분석을 통하여 상업용 유동층 또는 고속 유동층 공정 적용 가능성을 확인하였다.

2. 이론

매체순환식 가스연소 시스템의 구성은 [그림 1]에 보여주는 바와 같이 금속 연소반응이 일어나는 산화반응기(Oxidizer)와 연료의 연소반응이 이루어지는 환원반응기(Reducer)로 구성되며 두 반응기 사이를 산소공여입자라고 불리는 금속매체입자가 반복적으로 순환하게 된다. 산화반응기에서는 식(1)과 같이 금속 입자(M)가 반응기로 공급되는 공기 중에 존재하는 산소와 반응(산화)하여 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 연료연소기(환원반응기)로 순환되어 연료연소기(환원반응기)로 공급되는 연료(CH₄, H₂, CO 또는 C_nH_{2n+2})와 반응하여 식(2)와 같이 원소 금속입자를 형성하게 되며 CO₂와 H₂O만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 순환되며 이 과정은 연속적으로 반복된다.

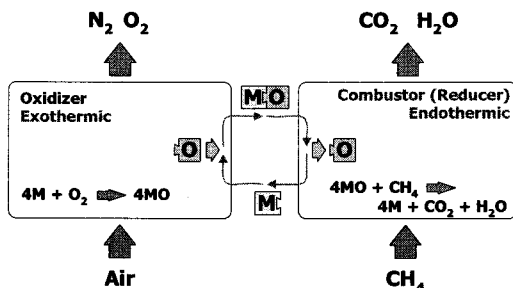
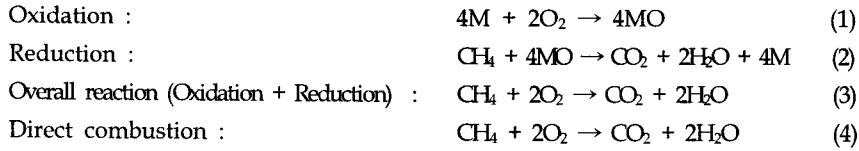


Fig.1 매체순환식 가스연소기술의 개념도

두 반응기에서 일어나는 화학 반응식은 다음과 같이 표시할 수 있으며 식(3)은 총괄 반응식으로 식(4)인 기존의 직접연소식과 비교할 경우 전체 공정의 반응식과 열 출입은 같게 된다



매체순환식 가스연소 시스템의 핵심 기술 중 하나인 산소공여입자 개발에 있어 후보 금속 산화물로는 NiO/Ni, Mn₃O₄/MnO, Fe₂O₃/Fe₃O₄, Cu₂O/Cu, CoC/Co이 가능한 것으로 알려져 있다. (Mattisson & Lyngfelt)

3. 결과 및 고찰

가. 산소공여입자 설계 및 성형

본 연구에서는 앞선 문헌 조사를 통하여 산소공여입자의 기본 활성 물질로 산화니켈 (NiO)를 선택하였다. NiO 계열은 CO₂로 전환되는 전환율이 1000℃에서 매우 높은 98.8%로 우수한 특성을 보이기 때문에 많은 문헌에서 산소공여입자로서의 잠재력이 큰 재료로 판단되고 있다. 본 연구에서는 NiO 계열의 산소공여입자 제조를 위해 활성성분과 이를 지지할 수 있는 지지체 및 무기결합제등을 혼합하였고, 분산제 및 소포제를 조절하여 슬러리 제조 시 점도를 제어하고 무기 성분의 혼합도(mixedness)를 향상시켰다. 조성에 따라 배합된 슬러리는 이후 원료 물질의 분쇄 및 균질화를 위해 Bead Mill(FrymaKoruma, MS-32)을 이용하여 1 μ m 수준 이하로 분쇄하여 슬러리 형태로 제조하였으며 구체적인 산소공여입자의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. NiO 계열 산소공여입자 조성

구분		함량
금속 산화물	NiO /wt%	60
Binder Matrix	결합제 /wt%	19
	지지체 /wt%	19
첨가제	분산제 /wt%	<1.5
	유기첨가제 /wt%	<1.2

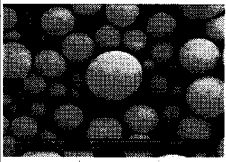
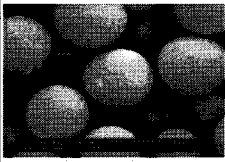
나. 흡수제 물성 평가

제조된 슬러리는 이후 분무 건조기를 이용하여 구형의 입자로 성형된다 분무 건조 방식은 가압 노즐방식을 적용하여 로터리-휠 방식 대비 평균 입경 및 크기 분포를 상업 공정에 적용 가능한 수준이 되도록 하였다. 분무 건조를 거쳐 얻어진 산소공여입자는 이후 강도를 부여하기 위해 650~800℃의 다양한 온도에서 소성하고 각각에 대한 물성을 분석하여 최적 소성온도를 선정하였다. 산소공여입자의 물리적 특성 분석을 위해 평균 입경 충전 밀도, 비표면적(BET) 및 SEM 분석을 수행하였으며 자세한 내용은 Table 2~3과 같다.

Table 2. 산소공여입자 분체 특성

구분	분체 특성			
	소성 온도	평균 입경	충진 밀도	BET
°C	μm	g/cc	m ² /g	%
650	115.1	1.02	50.53	80.88
700	114.5	1.05	47.38	83.40
750	121.1	1.04	49.39	79.07
800	106.2	1.04	42.33	83.57

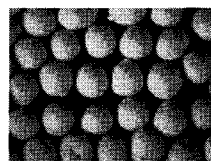
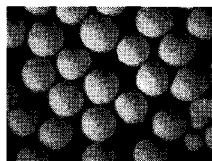
Table 3. 소성온도별 SEM 분석 (300배율)

구분	650°C 소성	800°C 소성
OCN60-8M		

분석 결과 개발된 NiO계 산소공여입자는 전체 소성온도 영역에서 평균 입경 100μm 이상 구형의 형상으로, 상업화된 유동층 공정에 적용가능한 수준이며 충진 밀도의 경우에도 1.0 g/cc 이상으로 연속적으로 고체를 순환시키기에 좋은 고밀도를 나타내었다. 또한 BET 분석에서도 40 m²/g 이상으로 큰 비표면적을 가진 것으로 확인되었다. 기본 물성이 확인된 후 제조된 입자가 유동층 공정에 적합한 강도를 갖는지에 대한 분석을 ASTM D5757-95 규정에 맞추어 제작된 마모도 측정기를 통해 분석하였으며, 상대적인 비교를 위해 동일 조건에서 상업용 FCC 촉매 (Fluidized Catalytic Cracking 촉매, Akzo & Davison 社)에 대한 분석을 수행하였다. (Table 4)

Table 4. 내마모도 분석

구분	소성 온도	내마모도 분석		
		AI / %	CAI / %	CAI*
OCN60-8M	650°C 소성	17.0	13.5	14.0
	800°C 소성	38.3	32.3	34.4
FCC	Akzo & Davison社	22.5		



a) 마모도 Test 전

b) 마모도 Test 후 (5hr 후)

Fig. 2 마모도 Test 전/후 입자 형상 비교

마모도 테스트 전/후 광학현미경 분석 결과 입자 표면의 마모는 관찰되지 않았으며(Fig.2), 정량적 상대 비교가 가능한 마모지수 분석에서 상용 촉매인 FCC와 비교하여 동등 이상의 결과를 보이고 있어 상용급 유동층 공정에 대한 적용 가능성을 확인하였다 산소공여입자의

물리적 특성 및 소성온도별 마모도 실험을 거친 입자 중 상대적으로 마모도가 우수한 650°C 소성 샘플에 대해 CO₂/H₂O 전환율을 분석하였다. 해당 분석은 에너지기술연구원의 도움으로 진행되었으며, 분석 결과 기존 대비 우수한 반응성과 마모 특성을 확인 하였다.

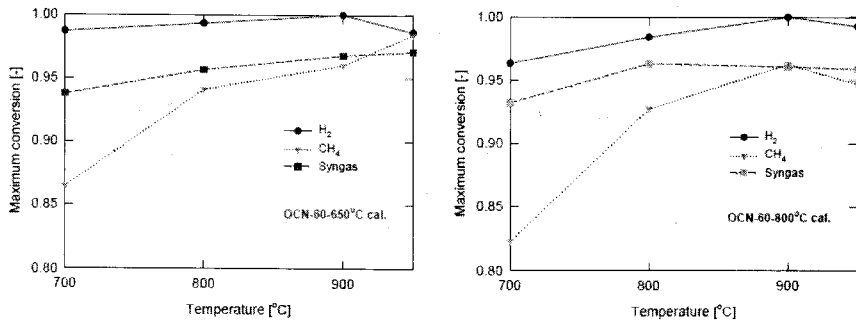


Fig.3 반응온도에 따른 전환율

4. 결론

본 연구에서는 매체순환연소 공정 적용을 위한 산소공여 입자 개발을 목표로 금속 산화물질에 대한 열역학적 분석 및 문헌 검토를 통하여 후보 물질을 선별하고 금속 산화물의 함량, Matrix 조성 변화 실험을 거쳐 최종 NiO 계열의 산소공여입자를 개발하였다. 분석 결과 제조된 산소공여입자는 모두 구형으로, 100 μm 이상의 평균 입경과 40 m²/g 이상의 BET 값을 가지며 마모도 분석 및 반응성 분석을 통해 상용급 유동층 공정의 적용 가능성을 확인하였다. 향후 NiO 계열 외 Cu, Mn, Co계열에 대해서도 추가적인 연구를 진행하여 보다 향상된 산소공여입자를 개발하고자한다.

5. 감사의 글

본 과제를 후원한 전력기반조성사업센터와 참여기업인 한국전력공사 및 발전사[남동, 중부, 서부, 남부 및 동서 발전(주)]의 지원에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. Chong Kul Ryu, Joong Beom Lee, Tae Hyoung Eom, Je Myung Oh, Chang Keun Yi, "Development of Na and K-based Sorbents for CO₂ Capture from Flue Gas," 4th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Virginia, USA, 2005
2. Mattison, T. and Lyngfelt, A., "Capture of CO₂ Using Chemical-Looping Combustion", First Biennial Meeting of scandinavian-Nordic Section of the Combustion Institute, 163-168(2001).
3. 류호정, 배달희, 조성호, 진경태, "매체순환식 가스연소기 적용을 위한 Ni계 및 NiO계 산소공여입자의 반응특성", 화학공학, 제42권 제 1호, 2004