

CBB를 첨가한 NiO 산소전달입자의 물성 및 반응 특성

백점인^{1†} · 조현근¹ · 엄태형¹ · 이종범¹ · 류호정²

¹한국전력공사 전력연구원, ²한국에너지기술연구원

The Effect of CBB(CaO·BaO·B₂O₃) Addition on the Physical Properties and Oxygen Transfer Reactivity of NiO-based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion

JEOM-IN BAEK^{1†}, HYUNGEUN JO¹, TAEHYOUNG EOM¹, JOONGBEOM LEE¹, HO-JUNG RYU²

¹Korea Electric Power Corporation Research Institute, 105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34056, Korea

²Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

Abstract >> Spray-dried NiO-based oxygen carriers developed for chemical looping combustion required high calcination temperatures above 1300 °C to obtain high mechanical strength applicable to circulating fluidized-bed process. In this study, the effect of CBB (CaO·BaO·B₂O₃) addition, as a binder, on the physical properties and oxygen transfer reactivity of spray-dried NiO-based oxygen carriers was investigated. CBB addition resulted in several positive effects such as reduction of calcination temperature and increase in oxygen transfer capacity and porosity. However, oxygen transfer rate was considerably decreased. This was more apparent when a higher amount of CBB was added and MgO was added together. From the experimental results, it is concluded that CBB added NiO-based oxygen carriers are not suitable for chemical looping combustion and a new method to reduce calcination temperature while maintaining high oxygen transfer rate of NiO-based oxygen carriers should be found out.

Key words : CLC(케미컬루핑연소), Oxygen carrier(산소전달입자), CBB(씨비비), Nickel oxide(산화니켈), Spray drying(분무건조)

1. 서 론

지구온난화에 의한 기후변화로 인해 자연재해 피해가 더욱 빈번해지고 생태계 변화가 더욱 뚜렷해짐에 따라 온실가스 감축 기술의 보급이 시급한 상황이다. 한국은 2020년부터 새로이 시작될 신기후체제 이행 방안으로 국가온실가스감축목표를 2030년 배

출전망치(BAU: Business-As-Usual) 850.6 MtCO₂eq. 대비 37%인 314.7 MtCO₂eq.로 설정하였다¹⁾. 한국의 2012년 국가 온실가스 총 배출량은 688.3 MtCO₂eq.로 이 중 공공전기 및 열생산을 위해 석탄 및 가스 연료의 연소로부터 배출된 양은 250.7 MtCO₂eq.로 총 배출량의 36.4%를 차지하였다²⁾. 공공전기 및 열생산을 위한 화석연료의 사용은 국가 에너지 안보 차원에서 당분간 지속될 수 밖에 없는 상황이다. 이에 따라 국가 온실가스 감축목표 달성을 위한 공공전기 및 열생산 분야에서의 온실가스 감축수단으로

[†]Corresponding author : perbaek@kepco.co.kr

Received: 2016.1.19 in revised form: 2016.2.20 Accepted: 2016.2.28

Copyright © 2016 KHNES

CO₂ 포집 및 저장(CCS: Carbon Capture and Storage) 기술 적용이 고려되어야 한다. 하지만 현재 실증단계에 있는 CCS기술을 발전소에 적용할 경우 발전효율이 크게 감소되고³⁾, 이에 따라 현재 경제수준에서 감당하기 어려운 수준으로 발전원가가 상승하는 문제점이 있다. 따라서 발전효율의 감소를 최소화하고, CO₂ 포집 비용을 낮추기 위한 새로운 신기술이 요구되고 있다.

2000년대 초반부터 본격적인 기술개발이 시작된 매체순환연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 발전효율 감소폭이 낮으면서 CO₂를 원천분리할 수 있는 기술로 주목 받고 있다^{4,6)}. CLC 기술은 산소전달매체로 주성분이 금속산화물(MO)인 산소전달입자를 사용한다. CLC 공정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 식 (1)에 따라 산소전달입자에 함유된 산소가 연료로 전달되어 입자가 환원(reduction)되면서 연료연소반응이 일어나는 유동층 반응기(연료반응기) 및 식 (2)에 따라 환원된 입자가 공기로부터 산소를 받아 산화(oxidation)되는 반응이 일어나는 유동층 반응기(공기반응기)가 서로 연결된 조합으로 구성되는 순환 유동층공정(circulating fluidized-bed process)을 사용한다⁷⁾. 연료반응기에서 연료 연소 후 배출되는 가스에는 수증기와 CO₂만 포함되어 있다. 따라서, 배출 가스 중 수증기를 응축 제거하면 CO₂만 남게 되므로, CO₂ 원천분리가 가능하다. 두 반응기에서 배출되는 고온의 배가스를 이용하여 전기를 생산한다.

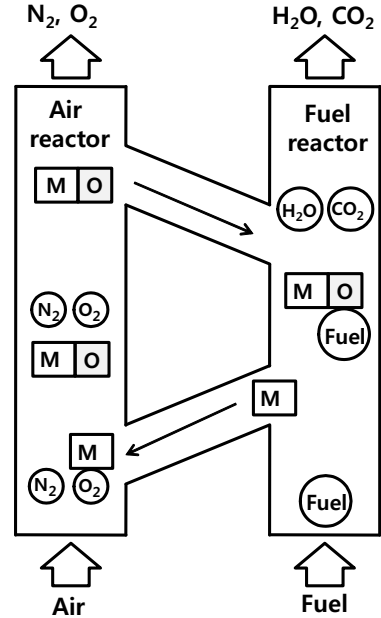
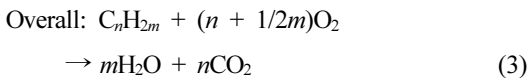
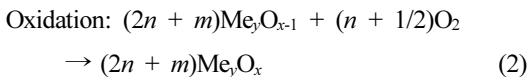
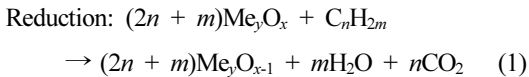


Fig. 1 Schematic of Chemical Looping Combustion process (M: metal; O: oxygen)

CLC 공정은 유동층 공정이므로 산소전달입자는 유동층 공정특성에 적합한 여러 가지 조건을 만족시켜야 한다. 우선, 유동층 공정에 적합한 물성, 즉 충분한 강도, 구형의 형상, 적절한 충전밀도(packaging density 또는 tapped density)와 평균 입자크기, 입자크기 분포를 지녀야 한다. 또한 반응성 측면에서 높은 산소전달량(oxygen transfer capacity)과 산소전달 속도(oxygen transfer rate)를 지니고 있어 연료 연소에 필요한 충분한 산소를 연료반응기 체류시간 내에 공급할 수 있어야 한다.

산소를 주고받는 산소전달입자의 성형 방법으로 함침법(impregnation), 공침법(coprecipitation), 원료물질을 물에 혼합하여 반죽하고 건조 및 소성한 후 분쇄하여 입자를 성형하는 물리적 혼합법(physical mixing method) 및 동결 건조법(freeze granulation) 등이 주로 이용되고 있다. 하지만 이들 방법들로 제조된 산소전달입자는 성형 후 형상을 비롯한 충전밀도, 입자크기 및 강도 등의 물성이 유동층 공정에 부적합하

거나 또는 금속산화물의 함량이 낮아 산소전달량이 낮거나, 대량생산에 부적합하다.

유동층 공정에 적합한 물성을 갖는 산소전달입자를 대량으로 생산하기 위한 방법으로 분무건조법(spray-drying method)이 사용되고 있다. 원료를 물에 혼합한 슬러리를 노즐로 분무하여 수십 내지 수백 마이크론의 입자크기 분포를 갖는 구형 입자로 성형하기 위해서는, 슬러리가 균질하고 안정된 유동 특성을 갖도록 하는 제조 과정이 매우 중요하다. 슬러리 특성 제어가 잘못된 경우, 구형이 아닌 타원형, 도우넛형 또는 흠이 파인 형태의 입자가 만들어져, 유동층 공정에 적용 시 입자의 마모손실이 커지는 원인이 된다. 기존 문헌^{7,8)}에 보고된 분무건조법으로 제조된 산소전달입자는, 제조된 입자의 상당 부분이 도우넛형 또는 흠이 파인 형태를 보이고 있어, 이에 대한 개선이 필요하다.

일반적으로, 산소전달입자는 활성물질인 금속산화물과 지지체로 구성된다. 여기서, 지지체는 금속산화물의 분산도(dispersion)를 높이고, 입자에 강도를 부여하며, CLC 과정에서 발생할 수 있는 금속산화물의 소결(sintering)현상을 억제하는 역할을 한다. 즉, 지지체의 종류에 따라 최종 제조된 산소전달입자의 반응성 및 물성은 차이를 나타낸다.

산소전달입자의 활성물질로는 니켈(Ni), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu)의 산화물이 주로 고려되고 있으며 이 중 NiO는 산소전달량과 반응성, 성형 후 물성 측면에서 우수한 특성을 나타내고 있어 CLC 공정에 가장 적합한 금속산화물로 연구되어 왔다⁹⁾.

NiO를 활성물질로 사용하는 경우 지지체 원료로는 알루미나(Al_2O_3)가 주로 사용된다^{10,11)}. 알루미나를 사용한 NiO 산소전달입자는 벤토나이트 같은 다른 지지체 원료를 사용한 경우보다 높은 강도를 지닌다. 한편, NiO 산소전달입자의 연료 전환율을 높이고 입자의 응집현상(agglomeration)을 억제하기 위해 MgO를 첨가하고 있다^{10,11)}. 분무성형법을 이용한 산

소전달입자 제조과정에서 분무건조 후 성형된 입자(green body)는 강도 구현을 위해 고온에서 소성하여야 한다. NiO, Al_2O_3 , MgO를 원료로 사용하여 분무건조법으로 제조한 입자들은 충분한 강도를 얻기 위하여 1350 °C 이상의 고온에서 소성한다^{10,11)}. 이 때, 고온의 소성과정에서 NiO의 일부는 지지체 원료와 강하게 상호작용하여 안정한 화합물로 변형되어 산소전달량이 감소하는 문제점을 초래할 수 있다. 예로써 NiO와 Al_2O_3 를 사용하는 경우 소성과정에서 $NiAl_2O_4$ 가 생성된다¹²⁾. 또한 소성온도가 높아지면 소성 후 입자의 충전밀도가 높아져 유동화에 더 많은 에너지가 필요하고, 고온 소성으로 인한 소성비용 상승의 문제점도 있다.

본 연구에서는, NiO계 산소전달입자의 산소전달량 향상과 고온 소성에 따른 입자 제조 비용 상승을 억제하기 위해 소성온도를 낮추면서도 유동층 공정에 요구되는 충분한 강도를 확보할 수 있는 제조 방법을 강구하고자 하였다. 소성온도를 낮추기 위한 방법으로 무기결합제를 첨가하는 방법을 사용할 수 있다. 본 연구에서는 전구산업에서 형광제를 유리튜브에 부착하기 위한 접착제로 사용되는 산화칼슘(CaO)과 산화바륨(BaO) 및 산화보론(B_2O_3)의 혼합물로 된 씨비비(CBB)¹³⁾를 NiO계 산소전달입자 제조를 위한 무기결합제로 첨가하는 경우 NiO계 산소전달입자의 소성온도 강하가 가능한지, 그리고 물성 및 산소전달 성능에는 어떤 변화가 있는지를 살펴보고자 하였다. 이를 위해 씨비비(CBB)를 첨가한 NiO계 입자를 분무건조법으로 성형하고 소성한 후 소성온도에 따른 물성 및 산소전달 성능을 측정하였으며, CBB를 첨가하지 않은 입자와 성능 비교를 실시하였다.

2. 실 험

2.1 산소전달입자 제조

본 연구에서 제조한 NiO계 산소전달입자의 조성

Table 1 Composition of prepared oxygen carrier

	NiO / wt%	Al ₂ O ₃ / wt%	MgO / wt%	CBB / wt%
OC1	70	30	0	0
OC2	70	27.5	0	2.5
OC3	70	25	0	5
OC4	70	25.8	4.2	0
OC5	70	23.3	4.2	2.5
OC6	70	20.8	4.2	5

을 Table 1에 나타내었다. MgO를 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 CBB 첨가 효과를 조사하기 위하여 모두 6종의 입자 조성을 설계하였다. OC1은 NiO 70 wt%와 Al₂O₃ 30 wt%만으로 구성하였고 OC4는 OC1의 조성에서 Al₂O₃를 MgO로 일부(4.2 wt%) 대체하였다. OC2와 OC3는 OC1의 조성에 CBB를 각각 2.5, 5 wt% 첨가하였고, OC5와 OC6는 OC4의 조성에 CBB를 각각 2.5, 5 wt% 첨가하였다.

산소전달입자 제조과정은 다음과 같다. Table 1의 조성에 따른 분말 형태의 원료를 증류수에 투입 후 믹서로 혼합하고 볼밀을 이용하여 원료입자크기를 균질하게 분쇄함으로써 전체적으로 물성이 균일한 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 분무건조기 내부 고온 영역에 위치한 노즐을 통해 일정 압력으로 분무하였다. 분무건조기 하단 입자 포집부까지 떨어지는 동안 입자내 수분이 증발되고 소성 단계 전 산소전달입자 생소지체(green body) 성형이 완료된다. 성형된 산소전달입자 생소지체를 120℃에서 12시간 이상 건조시킨 후 여러 단계의 승온과정을 거쳐 목표하는 최종 소성온도(1100 내지 1400 ℃)까지 올린 다음 목표 온도에서 5시간 소성함으로써 원료물질간의 결합에 의한 강도가 부여된 최종 산소전달입자를 얻었다. 제조가 완료된 산소전달입자는 소성온도를 샘플명 뒤에 덧붙여 구분하였다. OC1-1400 입자는 OC1 입자를 1400 ℃에서 5시간동안 소성한 입자임을 의미한다.

2.2 산소전달입자 물성측정 및 분석

산소전달입자 물성이 유동층 공정에서 요구하는 조건에 부합되는지를 확인하기 위한 항목들인 형상, 충전밀도, 입자크기, 강도(또는 마모손실율)를 표준 측정방법을 이용하여 측정하였다.

분무성형된 산소전달입자의 형상은 산업용 비디오 현미경으로 확인하였으며, 소성 후 최종 형상 및 표면 상태 분석은 SEM(Scanning Electronic Microscope, JEOL JSM 6400)으로 확인하였다. 평균입경과 입도분포는 ASTM(American Society for Testing and Materials) E-11를 준용하여 표준체(sieve)와 sieve shaker (Meinzer II)를 사용하여 측정하였다. 충전밀도는 ASTM D4168-88 규정에 따라 packing volume/tap density device (Quantachrome, single autotap)를 사용하여 흡수제 약 250 g을 cylinder에 넣고 1000번 두드린 후 부피와 무게를 계량하여 산출하였다. 일반적으로 유동층에서 요구되는 입도분포는 40~300 μm 정도이며 평균입경은 약 100 μm을 추천하고 있다. 입자의 순환 특성에 크게 영향을 미치는 충전밀도는 약 0.8 g/cm³ 이상이면 양호한 것으로 알려져 있다. 산소전달입자는 주성분이 금속산화물이어서 충전밀도는 일반적으로 1 g/cm³ 이상이다. 반응가스의 입자내 통로가 되는 기공의 부피 및 기공도는 Micromeritics사 AutoPore IV 9500 Hg porosity meter로 측정하였고, Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적은 Micromeritics사의 ASAP 2420으로 측정하였다.

산소전달입자의 마모는 금속활성성분의 손실과 연료 연소효율을 낮추며, 또 발생한 미세 분말은 집진등에서 제거해야 하고, 집진장치의 막힘 등 부수적인 문제를 유발할 수 있으며, 입자의 유동화 및 고체순환 등에도 심각한 영향을 미친다. 따라서 강한 강도(내마모도)가 요구된다. 제조된 산소전달입자의 내마모도는 ASTM D 5757-95에 따른 공기 고속분사 마모시험기를 사용하여 측정하였다. 5시간 동안 마모

로 인한 마모지표(AI: Attrition Index) 또는 마모손실율은 다음과 같이 계산된다.

$$AI(5) = [\text{total fine collected for 5h/amount of initial sample}(50\text{g})] \times 100\%$$

유동층 공정에 적용 가능한 산소전달입자의 마모손실율은 통상적으로 상업용 FCC(Fluidized Catalytic Cracking) 촉매의 마모손실율을 비교기준으로 사용하고 있다. 산소전달입자의 마모손실을 측정과 동일한 조건에서 본 연구에서 사용한 마모시험기로 측정 한 상용 FCC 촉매(Akzo)의 AI값은 22.5%였다.

2.3 산소전달 반응성 측정 및 분석

내마모도 시험을 비롯한 물성 분석을 거쳐 목표로 한 물성을 만족하는 경우 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer: TGA, Cahn TherMax500)를 이용하여 산소전달량 및 산소전달속도를 측정하였다. 열중량분석기를 이용한 실험장치의 구조도를 Fig. 2에 나타내었다.

실험장치는 크게 반응가스 및 퍼지가스 공급라인, TGA furnace 반응기, 데이터 수집장치로 구성되어 있다. 실험절차는 다음과 같다. 산소전달입자 30±2 mg을 TGA furnace 반응기 내에 위치시키고 공기를 공급하면서 반응기 온도를 950 °C까지 10 °C/min의

속도로 승온 후 질소로 가스를 전환하였다. TGA 무게변화가 없을 때까지 시스템을 안정화시킨 후 CO₂ 85%와 연료가스(CH₄ 또는 CO 또는 H₂) 15%가 혼합된 반응가스를 주입하여 연료연소반응을 진행하였다. 연료연소반응이 종료되면 반응기를 질소로 퍼지시키고 공기를 주입하여 산소전달입자의 산화반응을 진행하였다. 산화반응이 종료되면 질소로 반응기 내 가스를 전환시킨 후 연료가스를 주입하여 다시 연료연소반응을 수행하였다. 반응이 느리게 진행되어 반응시간이 30분을 초과하는 경우 30분 경과 시점에서 연료가스 또는 공기를 질소로 전환하였다. 가스유량은 실험 전과정동안 0.3 slpm으로 유지하였고, 질량유량계(MFC: Mass Flow Controller, Brooks 5850E)를 이용하여 정량 공급하였다. 열중량분석기에서 시간에 따라 측정된 온도와 무게데이터는 PC에 실시간 저장되었다.

반복사이클 실험을 통해 산소전달량이 안정화되면 이 때의 무게변화 데이터 값으로부터 산소전달량과 산소전달속도를 계산하였다. 산소전달량(C_o)은 단위질량의 산소전달입자가 임의의 반응조건에서 전달할 수 있는 산소의 최대 질량 비율이며 이는 다음의 식 (4)로 표현된다. 여기에서 m_0 , m_f 은 각각 산소전달입자 초기 질량, 환원반응 종료 시점에서 측정된 입자 질량을 의미한다.

$$C_o = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (4)$$

한편 이론적으로 전달가능한 최대 산소량인 산소비율 Ro (Oxygen Ratio)은 식 (5)로 표현된다. 여기에서 m_{red} 는 산소전달입자가 이론적으로 완전히 환원되었을 경우의 질량을 의미한다. NiO 중의 산소 질량비율이 0.214이므로 70 wt%의 NiO를 함유하고 있는 본 연구에서의 산소전달입자들의 Ro (Oxygen Ratio) 값은 0.1498이다.

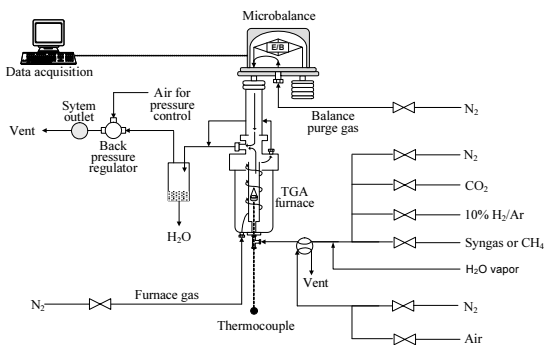


Fig. 2 Schematic of TGA experimental apparatus

$$Ro = \frac{m_0 - m_{red}}{m_0} \quad (5)$$

산소 이용율(U_o)은 이론적으로 전달가능한 최대 산소량 대비 임의 반응조건에서 전달된 최대 산소량의 비율을 의미한다. 즉 금속산화물 중의 산소가 연료연소반응에 의해 100% 연료로 전달되면 산소전달입자의 산소이용율은 1.0이 된다.

전환율(X)는 식 (6)으로 표현되며 금속산화물이 완전 산화된 상태에서의 산소량을 기준으로 반응에 의해 사라진 산소량의 비율을 나타낸다. 즉 전환율이 1.0이면 금속산화물 중의 산소가 반응에 의해 모두 전달되고 없음을 의미한다. 여기서 m 은 반응이 진행되는 동안 임의 상태에서 TGA로 측정된 산소전달입자의 질량이다.

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{red}} \quad (6)$$

또한 질량을 기준으로 한 전환율(ω : mass-based conversion)은 식 (7)과 같이 계산하였다.

$$\omega = \frac{m}{m_0} \quad (7)$$

산소전달속도는 산소공여입자 단위질량당, 단위 시간당 전달되는 산소의 양(mol O/kg-oc/s)으로 분석하였다. 여기서 oc는 oxygen carrier(산소전달입자)를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소전달입자 물성

제조된 산소전달입자에 대해 2.2에서 제시한 물성 측정법에 따른 물성측정결과를 Table 2에 정리하여

Table 2 Physical properties of oxygen carrier

OC name	OC1		OC2		OC3	
Cacination temperature /	1300	1400	1100	1200	1000	1100
Average particle size / μm	75	74	109	96	106	95
Tap density / (g/cm^3)	2.4	2.5	1.6	2.1	1.6	2.1
BET surface area / (m^2/g)	2.3	0.8	-	0.9	-	0.6
Porosity / %	20.1	9.5	-	18.2	-	15.2
Attrition index (AI) / %	18.2	1.1	41.5	12.3	48.9	1.2
OC name	OC4		OC5		OC6	
Cacination temperature /	1350	1400	1100	1200	1000	1100
Average particle size / μm	91	90	118	103	122	101
Tap density / (g/cm^3)	2.6	2.8	1.8	2.3	2.0	2.4
BET surface area / (m^2/g)	1.3	0.07	-	0.5	-	1.1
Porosity / %	15.5	1.2	-	13.5	-	14.0
Attrition index (AI) / %	16.7	0.4	23.3	2.5	39.5	4.8

나타내었다. 입자 소성 후 가장 먼저 측정하는 물성은 강도(마모손실율)이다. 상용 FCC 촉매 대비 우수한 강도를 가진 입자에 대해 기타 물성 및 반응성 분석을 진행하였다. Table 2에 제시된 바와 같이 CBB를 첨가하지 않은 OC1과 OC4 입자는 모두 1300 °C 이상에서 상용 FCC 촉매보다 강한 강도를 나타내었다. 마모손실율 5% 이하의 고강도를 얻기 위해서는 OC1, OC4 입자는 소성온도를 1400 °C까지 올려야 했다. OC1 및 OC4 조성에 CBB를 첨가한 경우 1200 °C 이하에서도 FCC 촉매 대비 훨씬 강한 강도를 얻을 수 있었다. CBB 첨가량이 5 wt%인 OC3와 OC6는 1100 °C 소성에서도 마모손실율 5% 이하의 매우 우수한 강도를 얻을 수 있었다.

OC1 입자를 제외한 나머지 입자의 평균입자크기는 90 내지 120 μm 범위에 있었으며 충전밀도는 1.6 내지 2.8 g/cm^3 로 유동층 공정에 사용하기에 적합한

크기 및 충전밀도를 나타내었다. 평균입자크기는 슬러리 점도, 슬러리 내 고체농도, 분무압력 등에 의해 조절이 가능하므로 OC1의 경우도 평균입자크기가 100~120 μm 가 되도록 제어할 수 있을 것으로 본다. 제조된 모든 산소전달입자는 전체 입자 중 최소 90 wt%가 58~196 μm 크기범위 이내에 있었다. 입자크기분포가 좁을수록 유동층 공정의 고체순환 제어가 더 용이하다. 예상대로 모든 입자에서 소성온도가 높은 경우 평균입자크기는 줄어들고 충전밀도는 높아지는 경향을 나타내었다. CBB 첨가로 충분한 강도를 얻기 위한 소성온도의 감소로 OC2-1200, OC3-1100, OC5-1200, OC6-1100 입자는 OC1이나 OC4 입자에 비해 더 낮은 충전 밀도를 나타내었다. 충전밀도가 너무 크면 입자 유동화에 더 많은 에너지가 소모될 수 있으므로 CBB 첨가가 밀도 측면에서도 긍정적인 효과를 유도하였다.

분무성형한 산소전달입자를 100배 확대한 형상을 Fig. 3에 보여주었다. 모든 입자가 구형의 형상을 나타내고 있어 CBB가 첨가 시에도 분무성형하기 위한 슬러리 특성제어를 통해 최종적으로 구형의 형상을 구현할 수 있음을 알 수 있다. OC3-1100 및 OC6-1100 그림에서 보는 바와 같이 CBB 첨가 시 큰 입자에 작은 입자가 붙어 있는 형태가 많이 발견되었으며 이는 공정 초기 운전시 작은 입자가 배가스와 함께 배출될 수 있음을 의미하므로 슬러리 특성 제어와 분무기술 향상을 통해 개선되어야 할 사항이다. 산소전달입자의 표면형상을 관찰하기 위하여 10,000배로 확대 촬영한 SEM 이미지(Fig. 4)로부터 고온 소성후 입자내 원료물질 알갱이들이 서로 결합하면서 결정이 성장했고 성장된 결정끼리 상호결합되어 있음을 확인할 수 있었다. MgO가 첨가된 입자들은 같은 소성온도에서 결정 성장이 더 많이 진행되어 더 큰 결정들이 관찰되었다. CBB를 5 wt% 첨가한 OC3, OC6 입자의 경우 막대모양의 길이 방향으로 성장한 결정들이 관찰되었다.

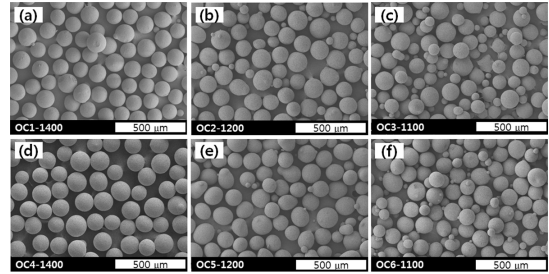


Fig. 3 Shape of oxygen carriers: (a) OC1-1400; (b) OC2-1200; (c) OC3-1100; (d) OC4-1400; (e) OC5-1200; (f) OC6-1100

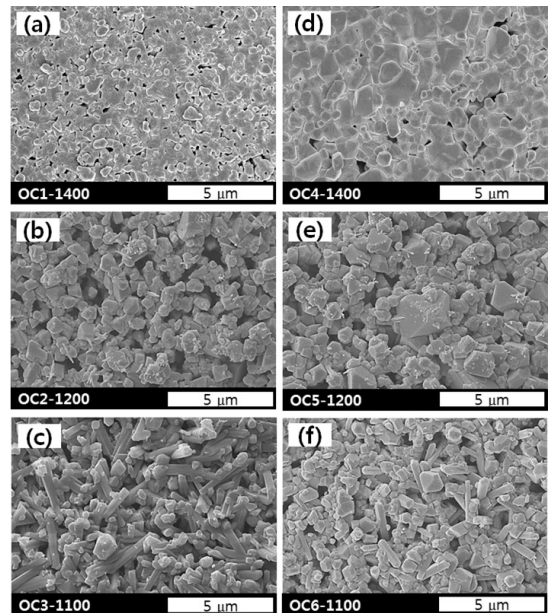


Fig. 4 Surface morphology of oxygen carriers: (a) OC1-1400; (b) OC2-1200; (c) OC3-1100; (d) OC4-1400; (e) OC5-1200; (f) OC6-1100

Fig. 4의 표면 형상으로부터 CBB 첨가 입자는 상대적으로 낮은 소성온도로 인해 입자내 원료물질 알갱이들 간의 결합에 의한 결정성장 및 뭉침 현상이 OC1, OC4보다 약해 상대적으로 더 많은 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Table 2의 Hg intrusion 방법으로 측정된 porosity 값은 이를 잘 설명해주고 있다. 마모손실을 5% 이하의 고강도 입자들에서 CBB 첨가 입자들은 기공도가 13 내지 15%로 OC1과 OC4의 10% 이하값보다 높게 나타났다. 마모손실을 5%

이하의 모든 고강도 입자들의 비표면적은 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하로 CBB 첨가에 따른 큰 변화는 없었다.

강도 및 기공도 등의 물성 측면에서는 CBB 첨가가 긍정적인 결과를 가져왔지만 일반적으로 강도가 증가하는 경우 산소전달 반응성능이 감소하는 경향을 나타내므로 산소전달 반응성능까지 종합적으로 고려하여 CBB 첨가 효과를 분석하여야 한다.

3.2 산소전달 반응성능

상용 FCC 촉매 대비 강도가 우수한 산소전달입자 (OC1-1400, OC2-1200, OC3-1100, OC4-1350, OC5-1200, OC6-1100)들에 대해 H_2 , CO , CH_4 를 연료 가스로 사용한 산소전달 반응성능 실험을 진행하였다. OC1-1400의 산소전달성능과 강도가 충분히 우수하여 OC1-1300은 반응실험에서 제외하였다. 그리고 OC4-1400은 강도는 우수하나 고온 소성으로 인해 활성물질과 지지체간의 상호작용이 너무 강하여 첫 번째 사이클 환원 실험 후 재생과정에서 초기 산화상태로 복원되지 않는 문제점이 있어 분석에서 제외하였다. OC1 및 OC4 입자에 대한 물성 및 반응실험 분석결과는 본 연구진의 이전 발표 문헌¹¹⁾에 상세히 기술되어 있다.

Fig. 5에 반응시간 경과에 따른 mass based conversion (ω)을, Fig. 6에 전환율(X)에 따른 반응 속도를 나타내었다. H_2 , CO , CH_4 모든 연료가스에 대해 OC1-1400과 OC4-1350은 빠르게 산소를 전달하였고, CH_4 와의 반응 시 무게 감소가 가장 가파르게 진행되었다. 이는 H_2 나 CO 한 분자 연소에는 산소(O)가 하나만 필요하지만 CH_4 는 CH_4 한 분자에 O 네 개가 반응하기 때문이다. 즉 OC1-1400과 OC4-1350은 입자의 물성 및 구조 특성에 큰 영향을 받지 않고 연료가스와 반응이 매우 잘 진행된다고 할 수 있다. Fig. 6의 OC1-1400과 OC4-1350의 CH_4 와의 반응속도가 H_2 나 CO 와의 반응속도보다 2배 이상이라는 사

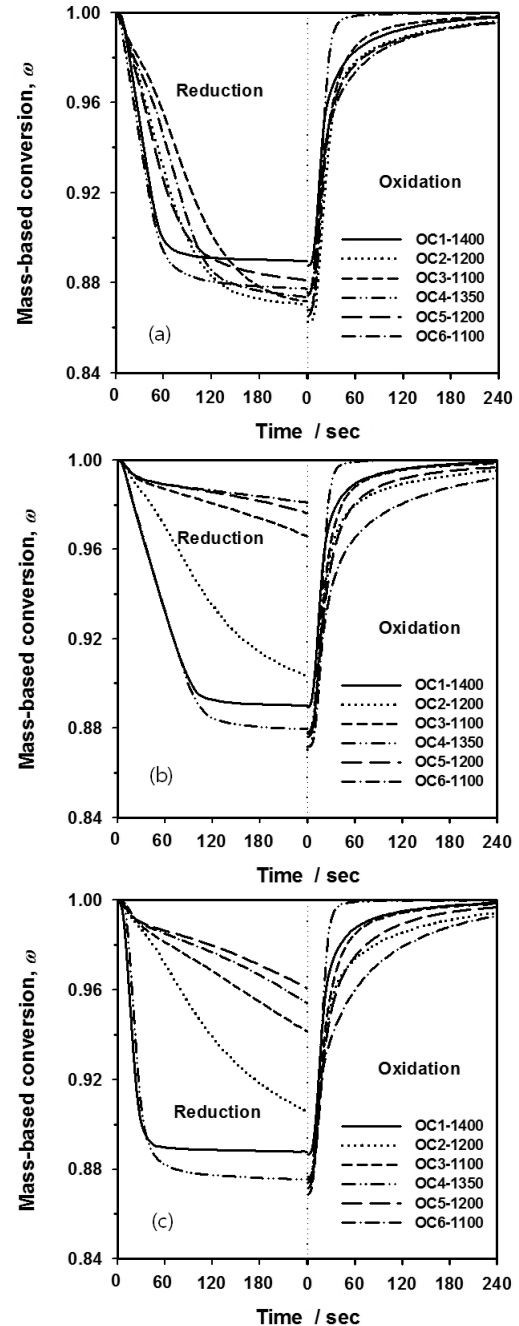


Fig. 5 Mass-based conversion as a function of reaction time at 950°C for the fuel gas of (a) 15% H_2 ; (b) 15% CO ; (c) 15% CH_4 balanced with CO_2

실이 이를 뒷받침하고 있다. 반응속도 데이터로부터 OC1-1400과 OC4-1350은 CH_4 , H_2 , CO 순으로 반응

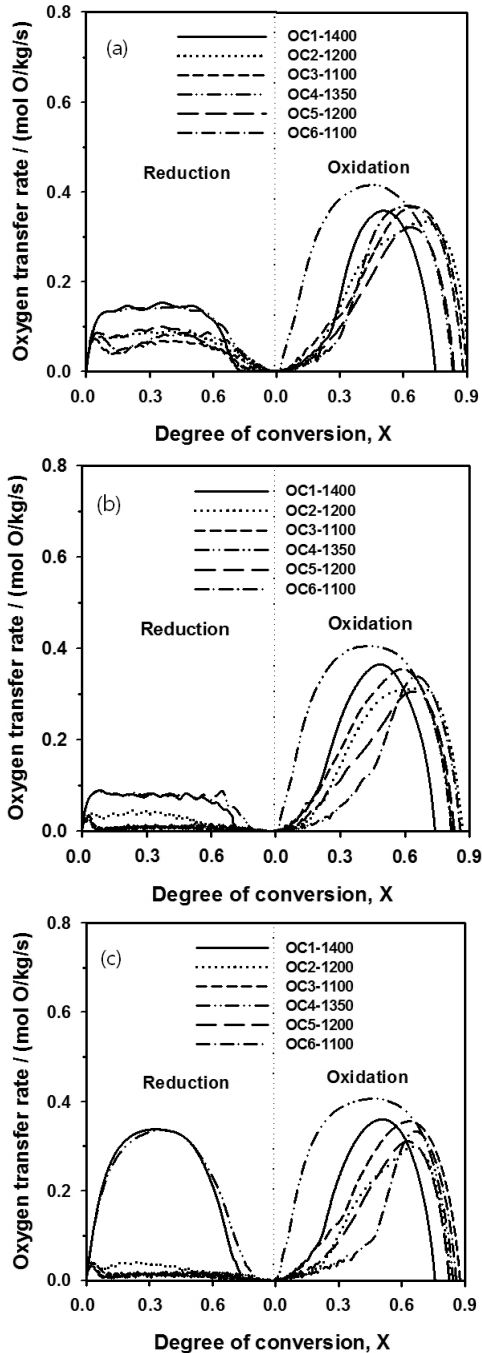


Fig. 6 Oxygen transfer rate as a function of degree of conversion at 950 °C for the fuel gas of (a) 15% H₂; (b) 15% CO; (c) 15% CH₄ balanced with CO₂

이 우수함을 알 수 있었다. OC1-1400과 OC4-1350의 CH₄와의 반응속도는 전환율 약 0.35를 정점으로 포

Table 3 Comparison of oxygen transfer performance

	Fuel gas (H ₂ 15%, CO ₂ 85%)			
	Oxygen transfer capacity, <i>C_o</i> [g-O ₂ /g-oc]	Oxygen utilization, <i>U_o</i> [%]	The highest oxygen transfer rate (at <i>X</i>) [mol O/kg-oc/s]	
			Reduction	Oxidation
OC1-1400	0.1124	75.0	0.153 (0.37)	0.358 (0.50)
OC2-1200	0.1372	91.6	0.091 (0.39)	0.334 (0.68)
OC3-1100	0.1349	90.0	0.073 (0.04)	0.367 (0.66)
OC4-1350	0.1248	83.3	0.144 (0.43)	0.416 (0.45)
OC5-1200	0.1257	83.9	0.100 (0.35)	0.321 (0.63)
OC6-1100	0.1322	88.3	0.089 (0.50)	0.369 (0.60)
	Fuel gas (CO 15%, CO ₂ 85%)			
	Oxygen transfer capacity, <i>C_o</i> [g-O ₂ /g-oc]	Oxygen utilization, <i>U_o</i> [%]	The highest oxygen transfer rate (at <i>X</i>) [mol O/kg-oc/s]	
			Reduction	Oxidation
OC1-1400	0.1106	73.8	0.089 (0.08)	0.365 (0.48)
OC2-1200	0.1297	86.6	0.045 (0.23)	0.313 (0.66)
OC3-1100	0.1225	81.8	0.035 (0.03)	0.355 (0.59)
OC4-1350	0.1219	81.4	0.088 (0.07)	0.405 (0.41)
OC5-1200	0.1241	82.8	0.027 (0.03)	0.306 (0.65)
OC6-1100	0.1284	85.7	0.027 (0.03)	0.339 (0.65)
	Fuel gas (CH ₄ 15%, CO ₂ 85%)			
	Oxygen transfer capacity, <i>C_o</i> [g-O ₂ /g-oc]	Oxygen utilization, <i>U_o</i> [%]	The highest oxygen transfer rate (at <i>X</i>) [mol O/kg-oc/s]	
			Reduction	Oxidation
OC1-1400	0.1134	75.7	0.338 (0.31)	0.361 (0.50)
OC2-1200	0.1245	83.1	0.042 (0.03)	0.299 (0.65)
OC3-1100	0.1312	87.6	0.039 (0.04)	0.356 (0.63)
OC4-1350	0.1261	84.2	0.336 (0.35)	0.407 (0.47)
OC5-1200	0.1235	82.4	0.032 (0.02)	0.311 (0.63)
OC6-1100	0.1285	85.8	0.037 (0.03)	0.332 (0.65)

물선 형태를 나타내었지만 H₂, CO와의 반응은 전환율 약 0.1부터 0.6 사이에서 유사한 값을 유지하고 있었다. 이러한 데이터는 공정에서 본 입자들이 유지해야할 전환율 상태 범위를 제시해주고 있다.

한편 CBB를 첨가한 입자의 경우 그렇지 않은 경우에 비해 환원반응속도가 훨씬 느려졌으며 H₂와의 반응이 가장 빠르게 진행되었고 CO와의 반응이 가장 느리게 진행되어 CBB를 첨가하지 않은 입자와는 다른 반응특성을 나타내었다. CBB 첨가 입자의 경

우 대체적으로 반응개시 초기에 가장 높은 반응 속도를 보이고 그 이후는 비슷한 반응속도를 유지하였다. 이는 외부에 드러난 입자 표면에 있는 NiO가 반응개시 후 빠르게 연료로 산소를 전달하고 그 이후로는 입자 내부로부터 표면으로 산소가 천천히 이동하기 때문인 것으로 사료된다. Table 3에 제시한대로 CBB 첨가 입자의 산소전달량 및 산소이용율은 CBB를 첨가하지 않은 입자에 비해 동등 이상으로 높게 나타났다. 즉 장시간 반응을 시킬 경우 CBB 첨가 입자도 충분한 산소를 제공할 수 있음을 의미하나 CLC 공정은 고체순환속도가 비교적 빠른 순환유동층 공정이어서 CBB 첨가 입자의 CLC 공정 적용은 부적합한 것으로 판단된다. CBB 첨가 입자는 CBB를 첨가하지 않은 입자에 비해 비슷한 강도 조건에서 더 높은 기공도를 보유하고 있음에도 불구하고 환원 반응이 느리게 진행되었다. 이는 CBB 성분의 산소와의 친화성, CBB 성분과 NiO 간의 강한 상호작용, 또는 산소전달입자 내부로부터 표면으로의 산소 이온의 이동을 CBB 성분이 방해하고 있기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 CBB 함량이 상대적으로 더 많은 OC3-1100과 OC6-1100의 환원 및 산화 반응이 각각 OC2-1200 입자와 OC5-1200 입자의 환원 및 산화 반응에 비해 대체적으로 더 느리게 진행된 결과는 CBB 성분이 산소전달을 방해하고 있음을 나타낸다.

Fig. 5, Fig. 6, Table 3의 OC1-1400과 OC4-1400 실험 데이터로부터 CBB를 첨가하지 않은 경우 MgO 첨가는 반응성 향상 결과를 가져왔음을 알 수 있다. 하지만 MgO 첨가 입자에 CBB를 첨가한 경우 반응 성능은 오히려 더 감소하여 MgO 첨가 효과가 CBB 첨가 시에는 유효하지 않음을 알 수 있었다. 공기를 이용한 환원된 입자의 산화반응 실험결과 CBB 입자도 비교적 빠르게 재생이 되는 것으로 나타났다. CBB가 5 wt% 첨가되고 MgO도 함께 첨가된 OC6-1100 입자는 세 가지 연료 모두에서 산화반응도 가장 느

리게 진행되었다. CBB 첨가 입자의 경우 전환율 0.6 부근에서 가장 빠른 산화반응속도를 나타내었으며 CBB를 첨가하지 않은 입자는 전환율 0.5 부근에서 가장 높은 산화반응속도를 나타내었다. 이로부터 CBB를 첨가한 입자의 산화반응은 입자 외곽에서부터 내부로 진행되고 있으며 이 현상은 CBB를 첨가하지 않은 입자에 비해 더 뚜렷하다고 할 수 있다. OC4-1400 입자는 연료 종류에 상관없이 가장 높은 산화속도를 나타내었다.

4. 결 론

NiO계 산소전달입자의 산소전달량 향상과 소성온도를 낮추면서도 유동층 공정에서 요구되는 충분한 강도를 확보할 수 있는 방법을 강구하고자 산화칼슘(CaO)과 산화바륨(BaO) 및 산화보론(B_2O_3)의 혼합물로 된 씨비비(CBB)를 결합제로 첨가하여 분무건조법으로 산소전달입자를 제조하고 CBB첨가에 따른 물성 및 산소전달 반응특성을 분석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) NiO계 산소전달입자에 CBB를 첨가하는 경우 그렇지 않은 경우에 비해 더 낮은 소성온도에서도 우수한 강도 특성을 나타내었으며 낮은 소성온도로 인해 충전밀도 감소, 기공도 향상 등의 긍정적인 효과가 나타났다.
- 2) CBB 첨가량이 많을수록 소성온도 강하 효과가 더 크게 나타났으며, CBB 첨가시 산소전달량 및 산소이용율도 증가하였다. 하지만 입자 환원 및 산화 반응이 CBB를 첨가하지 않은 입자에 비해 훨씬 느리게 진행되었다. 이는 CBB 성분과 NiO와의 강한 상호작용, CBB 성분의 산소와의 친화성, 또는 입자 내부로부터 외부 표면으로의 산소 이온 이동을 CBB 성분이 방해하기 때문인 것으로 사료된다.

- 3) CBB를 첨가하지 않은 입자의 경우 MgO 첨가는 산소전달 반응성을 향상시키는 결과를 가져왔지만 CBB를 첨가한 입자는 MgO 첨가시 반응속도가 더욱 느려지는 현상을 나타내었다.
- 4) 결론적으로 CBB를 첨가한 NiO계 산소전달입자는 기공도 증가 및 충분한 강도를 얻기 위한 소성 온도 강화, 산소전달량 상승이라는 효과는 있으나 산소전달 반응속도가 크게 저하되는 문제점으로 인해 CLC 공정 적용에는 부적합한 것으로 나타났다. 따라서 NiO계 산소전달입자의 높은 산소전달 반응성능을 유지하면서도 소성 온도 강화 및 강도 향상을 위한 새로운 조성개발이 필요한 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(20152010201840) 결과입니다.

References

1. UNFCCC, "Republic of Korea's INDC", 2015.
2. Greenhouse Gas Inventory & Research Center of Korea, "2014 National Greenhouse Gas Inventory Report of Korea", 2014.
3. M. Finkenrath, "Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation", International Energy Agency, 2011.
4. M. Ishida and H. Jin, "A Novel Chemical-Looping Combustor without NO_x Formation". Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, 1996, pp. 2469-2472.
5. A. Lyngfelt, B. Leckner and T. Mattisson, "A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion", Chem. Eng. Sci., Vol. 56, 2001, pp. 3101-3113.
6. B. Kronberger, E. Johansson, G. Löffler, T. Mattisson, A. Lyngfelt and H. Hofbauer, "A Two-Compartment Fluidized Bed Reactor for CO₂ Capture by Chemical-Looping Combustion", Chem. Eng. Technol., Vol. 27, 2004, pp. 1318-1326.
7. T. Mattisson, J. Adanez, T. Proell, R. Kuusik, C. Beal, J. Assink, F. Sniijkers and A. Lyngfelt, "Chemical-Looping Combustion CO₂ Ready Gas Power", Energy Procedia, Vol. 1, 2009, pp. 1557-1564.
8. M. Ishida, M. Yamamoto and T. Ohba, "Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200°C", Energy Conversion and Management, Vol. 43, 2002, pp. 1469-1478.
9. H.-J. Ryu and G.-T. Jin, "Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 42, 2004, pp. 588-597.
10. A. Shulman, C. Linderholm, T. Mattisson and A. Lyngfelt, "High Reactivity and Mechanical Durability of NiO/NiAl₂O₄ and NiO/NiAl₂O₄/MgAl₂O₄ Oxygen Carrier Particles Used for more than 1000 h in a 10 kW CLC Reactor", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, 2009, pp. 7400-7405.
11. J.-I. Baek, S.-R. Yang, T. H. Eom, J. B. Lee and C. K. Ryu, "Effect of MgO addition on the physical properties and reactivity of the spray-dried oxygen carriers prepared with a high content of NiO and Al₂O₃", Fuel, Vol. 144, 2015, pp. 317-326.
12. J.-I. Baek, C. K. Ryu, J. H. Lee, T. H. Eom, J. B. Lee, H.-J. Ryu, J. Ryu and J. Yi, "The effects of using structurally less-stable raw materials for the support of a spray-dried oxygen carrier with high NiO content", Fuel, Vol. 102, 2012, pp. 106-114.
13. N. Uchiyama, "Cold cathode fluorescent lamp", United States Patent, US20090121612 A1, 2009.