유동층반응기에서 왕겨 탄화를 이용한 탄소체 제조

팽메이메이*, 한승동*,**, 이주보*, 이성용*, 정의민*, 장현태*
*한서대학교 화학공학과, **㈜씨에스글로벌
e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

Production of Carbon Using Carbonization of Rice Husk in a Fluidized Bed Reactor.

Meimei Peng*, Seung Dong Han*,**, Joo Bo Lee*, Sung Yong Lee*,
Ui Min Jeong*, Hyun Tae Jang*
*Dept of Chem. Eng., Hanseo University, **CS Global Co., Ltd.

요 약

본 연구에서는 유동층반응기를 이용하여 왕겨의 탄화반응을 수행하였다. 탄화반응은 내경 40mm, 높이 1.8m의 유동층을 사용하였으며, 분산판은 다공성 스테인레스스틸을 사용하였다. 탄화반응은 질소를 이용하여 수행하였다. 왕겨 주입입자 크기는 직경 2.0mm, 0.715mm, 0.359mm, 0.194mm를 각각 사용하였으며, 유동층의 온도는 400℃, 500℃, 600℃, 700℃에서 탄화특성을 측정하였다. 또한 유동층의 매질로는 직경 1.0mm의 Co-Mo-Fe/Al_2O_3 촉매를 사용하였으며, 탄화물은 유동층상부에 설치된 사이크론에 의하여 포집 분리 되었다. 탄화온도, 유속, 입자크기 등 조업변수에 따른 생성 탄소체의 물성을 규명하여 최적 조업조건을 제시하였다.

주제어 : Fluidized Bed Reactor, Carbon, Rice Husk, Pore Size distribution

1. 서 론

베조포러스 분자체는 다양한 용도로 사용될 수 있으며 균일한 기공분포와 유효면적이 타 분자체에 비하여 크며, 큰 기오으로 인하여 표면에 다양한 금속을 담지 할 수 잇으며, 유기작용기의 담지 또한 가능하므로 매우 큰 활용성을 지니고 있다. 또한 유효비표면적이 종래의 흡착제 또는 담지체에 비하여 10배 이상을 나타내므로 최근 메조포러스분자체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

또한 최근 탄소체 활용방안이 증대되고 있으며, 특히 메조탄소체와 카본나노튜브의 경우 다양한 적용처와 에너지 절감의 효과로 인하여 연구개발이 집중되고 있다. 카본나노튜브의 경우 메탄, 에탄올 등을 이용하여 탄화시켜 얻고 있으며, 메조포러스 탄소체의 경우 고분자화합물을 부분 산화 및 탄화시켜 생산하는 방법이 발표되었으며, 메조포러스 분자체를 이용한 합성법이 발표되었다. 이 두 방법의 경우 석유 또는 바이오매스로부터 생산된 유기화합물을 사용하게 되며, 합성방법이 복잡하고 높은 생산 비용이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 막대한 양이 생산되고 대부분 생물학적 분해과정을 거쳐 순환되는 왕겨를 이용하여 메조포러스 탄소체를 생산할 수 있는 기술을 개발하고자 연구를 수행하였다. 탄소체 탄화과정과 표면 활성화 과정에서 유동층반응기를 사용하였다. 유동층반응기는 고체가 액체와 같은 거동을 하므로써 연속조업이 가능하고 열 및 물질전달이 우수하므로써 많은 고체 활용분야에서 사용되고 있다. 유동층을 탄화반응에 이용하므로써 연속적 조업이 가능하고, 높은 열전달과 물질전달 특성으로 인하여 균일한 특성의 메조포러스 탄소체 제조방법을 제시하고자 하였다.

왕겨의 활용방안이 다각적으로 검토되고 있으나 유동층반응기를 이용한 메조포러스 탄소체의 연속적 생산에 대한 보고는 미비하다(1). 유동층반응기에서 왕겨의 탄화반응은 유동층반응기의 특성인 기체-고체간의 접촉효율이 우수하므로 왕겨로 탄화에 필요한 에너지의 전달이 빠르고 생성되는 휘발분의 분해도 층내에 존재하는 유동화매질인 촉매에 의하여 일어나므로 부산물의 배출이 용이하다. 유동층반응기의 열전달계수가 높으므로 인하여 다른 반응기보다 열회수율이 높아 장치의 소형화가 가능하고, 한 탄

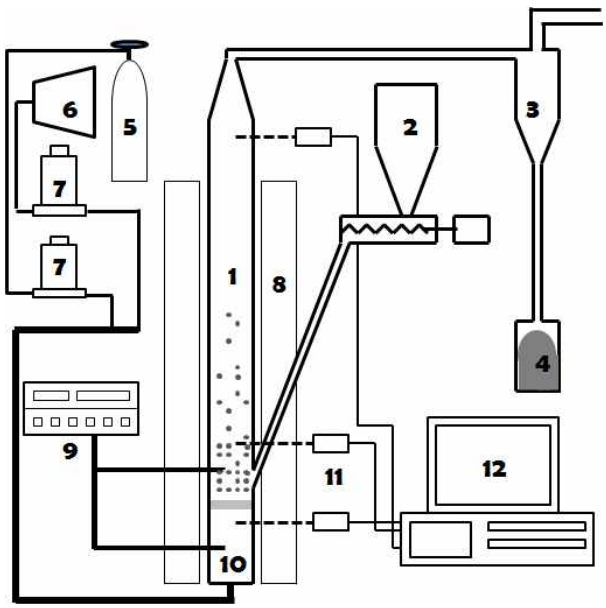
화반응시 생성되는 탄소는 유동층반응기에서는 높은 이동성 및 운동성으로 인하여 많은 마찰이 발생되고 마찰의 결과로 입자들이 분쇄되어 층 상부를 통하여 배출되게 된다.

따라서 본 연구에서는 유동층의 다양한 조업조건에서 탄소체를 제조하고 질소흡,탈착 특성을 통하여 비표면적, 기공분포, 기공크기 등을 분석하여 탄소체 특성을 도출하고하여 메조포러스 탄소체 제조의 최적조건을 제시하고자 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 유동층 반응기는 Lab. scale 이며, 개략도는 <그림 1>과 같다.



[그림 1] 왕겨 탄화용 유동층반응기 개략도

반응기는 크게 유동층반응기, 왕겨공급부, 생성탄소 배출부 및 탄화가스공급부와 측정부로 구성되어 있다. 유동층부는 내경 40mm, 높이 1.2m의 원통형 stainless steel(sus 316)로 제작하였으며, 유동층부 하부에 stainless steel로 된 sintered metal의 분산판을 설치하였다. 유동층 상부에는 탄화 배출되는 왕겨 탄화입자를 포집하기 위하여여 cyclone을 설치하였다. 유동층반응기 온도는 plenum과 유동층 in-bed 영역 및 splash 영역에 전기히터를 설치하여 조절하였으며, 외부는 ceramic wool로 단열 하였다. 유동화기체의 공급은 공기압축기와 질소를 사용하며 안정된 공기의 공급을 위하여 냉각기, 제습기, 정압기, 공기정화기를 설치한다. 유동화 기체인 공기와 질소의 유량 조절은 MFC를 사용하였다.

측정부는 유동층 동특성과 탄화반응 진행도를 외부 진단할 수 있는 압력요동신호 측정부와 반응기 온도 측정부, 가스농도 측정부로 구성된다. 압력요동신호 측정부는 압력전달기, 압력전달기를 시동시키는 직류전원공급기, A/D 전환기, 측정된 신호를 계산, 기록하는 컴퓨터 부분으로 구성된다. 온도측정부는 유동층 각 높이에 따라 K-type 열전대를 사용하여 탄화반응 중의 온도 변화를 측정한다. 반응기에서 발생되는 탄화수소류의 농도는 분산판으로 부터 층내영역과 splash 영역, freeboard영역 등에 축방향 높이로 설치된 시료 채취관으로부터 채취하여 수분 제거를 위한 제습기, 미분 제거용 filter를 거쳐 G.C.로 분석 측정하였다(1).

2.2. 실험방법

유동층반응기에서 일어나는 탄화반응은 조업변수에 의하여 영향을 받게 된다. 조업조건에 따라 유동층을 형성하는 탄화촉매제 입자의 혼합 및 분리, 이동성 및 반응가스의 흐름형태가 변하게 되며 이는 탄화반응율과 입경분포 및 생성부산물 종류와 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 유동층에서의 탄화반응 특성을 고찰하기 위해서는 층내 현상에 대한 이해와 고찰이 동시에 수행되어야 하므로 층내에서 압력요동신호를 측정하여 이로부터 층내현상을 관측하였다. 또한 측정된 압력요동신호 중의 압력요동의 표준편차와 유속간 선형관계를 이용하여 유동화 매질인 촉매입자의 최소유동화속도를 측정하였다.

이러한 유동층의 층내 동특성자료를 바탕으로 실제 생성 배출되는 탄화입자의 특성을 분석하여 유동층반응기의 탄화반응특성과 동특성을 조사하여 온도, 유속, 입자크기, 종횡비 등이 탄화반응 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 실험의 조건은 <표 1>에 나타내었다. 또한 유동층반응기에서 탄화된 입자는 화학산화제를 이용하여 활성화시키며, 이대 활성화반응의 조업조건은 다음 <표 2>에 나타내었다.

[표 1] 유동층 탄화반응기 조업조건.

조업변수	조업 조건
공탑속도(m/sec)	0.504, 0.567, 0.630, 0.692
유동층 온도(℃)	400, 450, 500, 600, 700, 800
촉매입자입경(mm)	1.00
Aspect ratio(L/D)	0.5, 1.0, 1.5
왕겨공급속도(kg/hr)	0.168, 0.300, 0.408, 0.480

[표 2] 활성화반응기 조업조건.

조업변수	조업 조건
활성화 온도(℃)	700, 750, 800, 850, 900, 950
화학산화제	NaOH, Na_2CO_3
산화제 혼합비(Na/Si)	1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0
왕겨공급속도(kg/hr)	0.168, 0.300, 0.408, 0.480

2.3. 시료

본 연구에서 탄화원료물질로 사용한 왕겨는 78%가 리그닌과 셀롤로오스로 구성되어 있으며, 이외는 회분으로써 분석치는 <표 3>와 같으며 대부분이 SiO_2이며, 미량의 Al_2O_3, K_2O, CaO, MgO가 포함되어 있다. 왕겨를 유동층에서 사용하기 위해서는 일정한 크기로 분쇄하여야 한다. 이를 위해 cutter mill을 사용하여 분쇄한 후 표준망체를 이용하여 일정한 크기의 입자로 준비하여 사용하였다.

메조포러스 형태의 고비표면적의 탄소체의 생성은 왕겨에 포함된 규소성분에 의하여 발생되며, 왕겨에 고르게 분포되어있는 규소가 Na와 반응하여 제거되고 주변의 탄소가 산화되어 고기공을 형성하게 되는 반응기구에 의하여 일어나게 된다.

[표 3] 왕겨회분의 화학적 분석.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Ignition loss
93.2	0.13	0.07	1.23	0.25	0.78	0.08	0.006	0.33	0.15	3.66

2.3. 압력요동특성치응 이용한 조업

유동층내 거동을 관측할 수 있는 방법은 압력요동, 온도 데이터로써 매우 제한적이다. 따라서 제한적인 특성치를 이용하여 유동층 거동을 해석하고 이로부터 유동층 동특성을 파악하고 조업조건을 유지하여야 한다.

따라서 조업중 압력신호로부터 다음의 값을 계산하여 조업을 수행하였다.

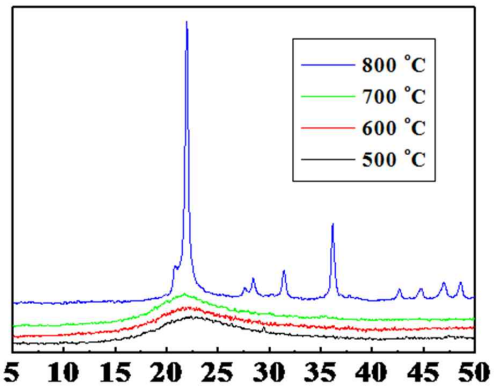
$$\mu_x = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t)\,dt \qquad (1)$$

$$S.D. = \left[\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T (X(t) - \mu_x)^2 dt \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

특히, 압력요동특성칭의 평균값으모부터 층내 입자체류량을 계산하여 정상상태를 유지하고, 압력요동의 표준편차로부터 탄화반응진행도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

왕경에 분산된 규소성분은 고분산된 형태를 나타내며, 탄화또는 연소시 온도에 의하여 결정의 변화가 발생된다. 무정형인 상태에서 화학산화젱의 의한 산화반응이 용이하며, 결정성으 증가됨에 따라 화학산화반응율이 감소된다. 따라서 연소반응에서 온도에 따른 결정성을 <그림 2>에 나타내었다. 그림에서 800℃에서 결정성이 증가됨을 알수 있다. 따라서 탄화온도는 800℃이하에서 수행되어야 하며, 본연구에서는 500℃를 최적 탄화온도로 설정하였다.



[그림 2] 탄화온도에 따른 왕겨회분의 결정화도

유동층 온도에 따라 탈휘발분도와 탄화도가 증대되고, 이는 규소 제거과정에서 발생되는 일부 산화제에 의한 탄소 및 비방출 휘발분의 산화 반응에 의하여기공 크기를 조절할 수 있음을 제시한다. 규소를 제거하는 공정에서 사용된 화학산화제 종류와 반응물 혼합비에 따른 생성 기공 크기와 표면적을 제어할 수있었다. 본 연구에서 평균기공크기 4 nm, 1,700m^2/g 이상의 메조포러스 탄소체를 왕겨로 부터 제조할 수 있는 조건을 도출하였으며, 기공의 크기 및 비표면적은 유동층의 조업온도, 규소 제거과정의 온도 및 반응물의 혼합비로써 제어가 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

연속식 유동층 탄화 반응기에서 왕겨를 이용한 탄화반응을 수행한 후 화학활성화를 통하여 생성된 탄소체의 제조과정에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유동층의 높은 기계적 강도와 우수한 물질전달

및 열전달로 인하여 고정층에서 탄화된 왕겨와 달리 유동층에서 탄화된 왕겨에서는 메조포러스 탄소체를 제조할 수 있었다.

2. 화학활성화시 900℃에서 가장 우수한 비표면적과 균일한 기공분포를 얻을 수 있었으며, 최적의 Na/Si 비는 2로 나타났다.

참고문헌

[1] 한승동외 5인, “유동층반응기에서압력요동을 이용한 왕겨탄화반응특성 해석”, 2010년 한국산학기술학회 춘계학술발표논문집11권 1호, 1237-1240 (2010)

[1] Geldart, D., "The Effect of Particle Size and Size Distribution on the Behaviour of Gas-Fluidised Beds", Powder Tech., Vol. 6, 201-214(1972)

[2] Arena, U., *et al.,* "Evaluation of Attrition Rate Constants of Char Burning in Fluidized Beds by Means of laboratory-Scale Combustors", AIChE J., Vol. 32, 869-871(1986)

[3] Shanlou, P. A., liu, Z. and Yates, J.G., "Hydrodynamic Influences on Particle Breakage in Fluidized Bed", AIChE J., Vol. 45, 809-817(1991)

[4] Bendart, J. S. and Piersol, A. G. : "Random Data", John Wiley, New York(1971).

[5] Cooper, G. R. and McGillem, C. D. : "Probabilistic Methods of Signals and System Analysis", Holt, Rinehart and Winston Inc.(1971).

[6] Muradov, N., CO_2-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel. Energy & Fuels, **12**, 41～48(1998).