

# 카본슬러리 연료의 분산안정성 개선 및 scale up 제조 연구

조민호\* · 양문규\*\* · 이익모\* · 조준현\*\*\* · 권태수\*\*\* · 정병훈\*\*\*\* · 한정식\*\*\*\*

## Research on the Dispersion Stability and Scale up of Carbon Slurry Fuel

Min-Ho Cho\* · Mun-Kyu Yang\*\* · Ik-Mo Lee\* · Joon-Hyun Cho\*\*\* · Tae-Soo Kwon\*\*\* ·  
Byung-Hun Jeong\*\*\*\* · Jeong-Sik Han\*\*\*\*

### ABSTRACT

For the preparation of carbon-slurry fuel, the effects of process parameters on the carbon dispersion stability in the liquid fuel have been investigated. The dispersion stability of carbon-slurry fuels could be monitored by measurements of particle size and carbon contents in the different positions, and observation of dispersion states after centrifuging. Through the application of various additives, it was found that NB463S84 based on polyolefin succinimide showed the best dispersion and longest stability life of carbon-slurry fuel. Also, PIBSI (polyisobutenyl succinimide) with the similar functional groups to NB463S84 was effectively synthesized and same dispersion stability was verified by application to carbon-slurry fuel. Finally, the possibility of practical use of carbon-slurry fuels was confirmed by application of the mixing conditions obtained from g scale to kg scale preparation.

### 초 록

카본슬러리 연료 제조 시 카본의 분산안정성에 미치는 공정변수의 영향을 조사하였다. 카본슬러리 연료의 분산안정성은 위치별 입도분석, 카본함량 분석, 그리고 원심분리 후 분산상태 관찰을 통해서 측정하였다. 여러 종류의 첨가제를 적용한 결과, NB463S84 사용시 분산성과 분산안정성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다. NB463S84와 비슷한 작용기를 가지는 PIBSI를 합성하였으며, 이를 카본슬러리 연료에 적용하여 유사한 분산안정도를 얻었다. 끝으로 g 규모에서 얻은 제조 조건을 kg 규모 제조에 적용하여 카본슬러리 연료의 실용화 가능성을 확인하였다.

Key Words: Carbon-slurry fuel (카본슬러리 연료), Stability of dispersion (분산안정성), Scale up (제조규모 증가), Dispersion additives (첨가제), Particle size analysis (입도분석), Carbon content (카본함량), Paste mixer (페이스트 혼합기)

† 2009년 3월 17일 접수 ~ 2009년 6월 17일 심사완료

\* 정회원, 인하대학교 화학과

\*\* 학생회원, 인하대학교 화학과

\*\*\* 정회원, (주)풍산 기술연구소

\*\*\*\* 정회원, 국방과학연구소 1기술연구본부 5부  
연락처, E-mail: imlee@inha.ac.kr

### 1. 서 론

일반적으로 슬러리연료는 액체연료에 고체입

자를 균일하게 분산시켜 순수 액체연료만으로는 얻을 수 없는 고밀도와 고발열량의 특성을 나타낸다. 이러한 장점을 지닌 슬러리연료 개발 시 고체입자의 균일한 분포 및 분산안정성 유지는 가장 우선적으로 해결되어야 한다[1]. 액체와 고체간의 인력과 반발력을 조절하여 분산을 유지할 수 있는 적절한 첨가제의 사용이 중요하며 [2] 특히 가속 또는 감속되는 외력하의 환경에서도 슬러리 연료 내 고체입자는 분산안정성을 유지해야 하는 것이 요구된다[3].

본 연구에서는 Jet A-1 연료에 고체 카본입자를 분산시킨 카본슬러리 연료를 제조하여 카본의 분산안정성에 미치는 첨가제 종류 및 함량, 혼합기 등의 영향을 분석하였으며, 가장 우수한 분산특성을 나타내는 상업적인 분산제와 유사한 작용기를 갖는 첨가제를 합성하고 분산특성을 확인하였다. 그리고 scale up 제조에 의한 카본슬러리의 실용화 가능성을 고찰하였다.

## 2. 실험

액체연료로 사용된 Jet A-1은 국방과학연구소로부터 제공받아 사용하였고, 카본입자로 사용한 카본블랙 N326은 (주)동양제철화학으로부터 제공받아서 사용하였다. Sodium oleate, TPAB (tetrapropylammonium bromide)는 Aldrich사에서 구입하였으며, polyolefin alkene- amide계 첨가제인 NB463S84는 국방과학연구소에서 제공받아 사용하였다[4].

소규모 혼합장치로는 Mechanical stirrer (MS-3060, TOPS), Sonicator (B3510, Branson), Ball Mill (Daewha Tech), Paste Mixer (PDM-150, Kmtech)를 그리고 kg규모의 혼합장치로는 (주)풍산의 Ball mill을 사용하였다. 카본함량 분석을 위한 위치별 시료채취 장치는 자체 제작하였고, 카본의 입도분석은 Mastersizer 2000 (Malvern)을 이용하여 측정하였다. 본문에서 사용되는 카본입자와 첨가제에 대한 백분율(%)은 액체연료 Jet A-1에 대한 상대적인 질량분

율을 의미한다.

### 2.1 위치별 카본함량 측정방법

제조한 카본슬러리 연료를 Fig. 1과 같은 보관 용기에 주입한다. 선정된 기간(예, 10일) 동안 보관 후 상, 중, 하 위치별로 시료를 각각 10mL씩 채취하고 정량한다. 채취된 시료에 hexane을 10mL 주입하고 원심분리 후, 상부의 액체를 제거하는 과정을 3회 반복하고 오븐 (106°C)에서 24 시간 건조 후 무게를 측정하여 카본 함량을 산출한다.



Fig. 1 Home-made Glassware for carbon content analysis

### 2.2 원심 분리 후 위치별 카본함량 측정

제조한 카본슬러리 연료를 원심분리 용 튜브에 넣어 준 후 선정된 시간 동안 원심분리기에서 2,000 RPM으로 회전시킨다. 그 후 액체질소를 이용하여 튜브를 얼린 후 그라인더를 사용하여 튜브를 삼등분하여 절단한다. 절단된 튜브를 각각 비이커에 넣어 무게를 측정한다. 다음, 오븐 (106°C)에서 4일간 건조시킨 후 무게를 측정하여 카본 함량을 산출한다.

### 2.3 PIBSI (polyisobutenyl succinimide) 합성

PIB (polyisobutene) (750g, 1 mol)과 maleic anhydride (98g, 1 mol)를 고압반응기에 넣고 200°C에서 20시간 동안 반응시킨다. 반응 후 hexane에 녹는 물질만 추출하고 감압증류 하면 PIBSA (polyisobutenyl succinic anhydride)가 얻어진다 (수득률 97%). 합성한 PIBSA (460g, 0.54 mol)와 TEPA (tetraethylene pentamine) (102g, 0.54 mol)를 고압반응기에 넣고 200°C에

서 20시간 동안 반응시킨다. Hexane에 녹는 물질만 추출하면 최종적으로 PIBSI가 얻어진다 (수득률 95%).

### 3. 결과 및 고찰

카본슬러리 연료에서 카본입자의 분산에 영향을 주는 요인을 파악하기 위해서 첨가제의 종류와 양, 혼합 장치, 그리고 혼합 시간을 변화시켰으며, 가장 우수한 특성의 첨가제와 유사한 작용기를 갖는 첨가제를 합성하여 슬러리연료의 분산 분산안정성을 확인하였다. 분산안정성은 위치별 카본함량과 입도분석으로 평가하였으며, 또한 kg 규모 scale up 제조 시 분산특성을 분석하여 g scale의 제조결과와 비교하였다.

#### 3.1 첨가제 종류의 영향

Sodium oleate, NB463S84, 또는 TPAB를 첨가제로 사용시 함량변화에 따라 제조한 카본슬러리 연료의 입도분석을 실시하였다.

TPAB 또는 NB463S84를 첨가제로 사용한 경우, 첨가제 함량이 증가할수록 카본입자의 평균입도가 작아지는 경향을 보였다 (Fig. 2). 첨가제의 함량이 증가할수록 카본입자 표면에 흡착되어지는 첨가제의 양이 늘어나므로 카본입자의 응집을 막아준다. 즉, 첨가제를 많이 사용하여 카본슬러리 연료를 제조하면 카본입자의 평균입도가 작아지고 카본슬러리 연료의 분산안정성은 좋아질 것으로 예상된다.

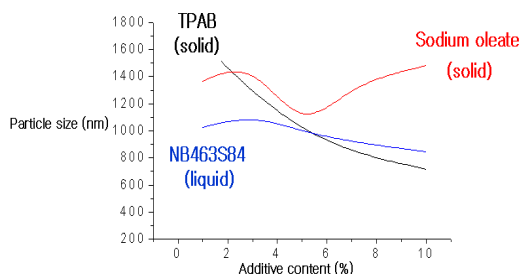


Fig. 2 Variation of the carbon particle size of carbon-slurry fuels with the change of additive content

그러나 sodium oleate를 첨가제로 사용한 경우, 특정한 농도 이상에서는 첨가제 함량이 증가할수록 카본입자의 평균입도가 오히려 증가하였다. Sodium oleate를 첨가제로 사용하면 다른 첨가제들을 사용한 경우보다 카본슬러리 연료의 점도가 크게 증가한다. 이러한 특성 때문에 sodium oleate의 함량이 증가할수록 카본입자의 평균입도가 증가하는 것으로 판단되어진다.

#### 3.2 카본 함량의 영향

카본슬러리 연료에서 카본 함량이 증가할수록 밀도와 단위 부피당 발열량이 증가한다[5]. 카본함량의 변화에 따른 카본슬러리 연료의 분산특성을 조사함으로써 고에너지 밀도의 슬러리연료를 제조할 수 있는지 살펴보았다.

Figure 3에서 보는 것 같이 sodium oleate를 첨가제로 사용한 경우, 카본 함량이 증가함에 따라 카본입자의 평균입도가 조금씩 증가함을 관찰하였다.

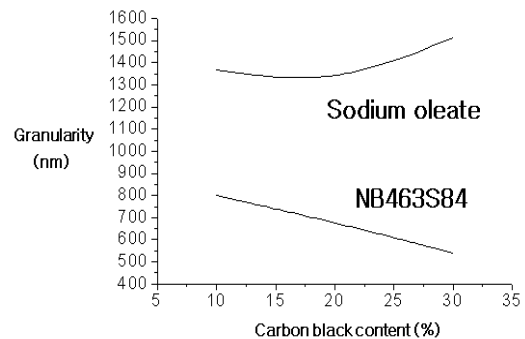


Fig. 3 Variation of the carbon particle size of carbon-slurry fuels with the change of carbon contents (sodium oleate (1 %) or NB463S84 (1 %))

반면에 NB463S84를 첨가제로 사용한 경우에는 카본 함량이 증가함에도 불구하고 카본입자의 평균입도가 감소하는 결과를 얻었다. 이는 NB463S84가 고분자형태의 첨가제이므로 카본함량이 증가함에 따라 작용기뿐만 아니라 사슬 전체가 카본입자의 응집을 막아주기 때문으로 사료된다.

### 3.3 혼합장치의 영향

카본슬러리 연료를 제조하기 위해서 Mechanical Stirrer, Sonicator, Ball Mill, 그리고 Paste Mixer 등을 혼합장치로 사용하였다. N326 30 %와 NB463S84 1 %를 혼합하여 카본슬러리 연료를 제조하였으며, 혼합장치별 혼합시간은 Mechanical Stirrer (800 RPM) 1시간, Ball Mill (300 RPM) 36시간, Paste Mixer (공, 자전 1000 RPM) 1시간, 그리고 Sonicator (25℃) 1시간 이다.

각각의 혼합장치로 제조한 카본슬러리 연료에서 채취된 카본의 평균입도는 Mechanical Stirrer (1,463nm) > Sonicator (1,014nm) > Ball Mill (763 nm) > Paste Mixer (540nm) 순으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Effect of mixing devices on carbon particle size of carbon-slurry fuel

	N326	NB463S84	Mixer type	Avg. Particle size
1	30%	1%	Paste Mixer	540 nm
2	30%	1%	Ball Mill	976 nm
3	30%	1%	Sonicator	1,014 nm
4	30%	1%	Mech. stirrer	1,463 nm

\* Paste Mixer - revolution and rotation: 1000RPM, 1 hr.

\* Mechanical Stirrer - 800 RPM, 1 hr.

\* Ball Mill - 300 RPM, ball size: 4 mm, volume of ball: 1/2 of the Jet A-1, 24 hr.

\* Sonicator - 25 °C, 1 hr.

이러한 결과를 통해 반응용기가 공전과 자전이 동시에 진행되면서 혼합해 주는 Paste Mixer를 혼합장치로 사용하면 위에서 언급한 다른 혼합장치에 비해 보다 효과적으로 카본입자 덩어리를 분리시켜주고, 이를 통해 카본입자를 액체연료에 잘 분산시킬 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.4 카본슬러리 연료의 분산안정성

카본슬러리 연료의 입도분석을 통해서 NB463S84를 첨가제로 사용하면 다른 첨가제를 사용한 경우보다 카본슬러리 연료의 분산안정성이 좋아지는 것을 알 수 있었다. 이것을 보다 정량적으로 측정하기 위해서 입도분석과 더불어

위치별 카본함량 분석과 시료의 원심분리 후 상태 변화를 관찰하였다.

N326 10%와 NB463S84 1%를 혼합하여 제조한 카본슬러리 연료의 경우 제조일로부터 1일 경과 후 측정된 위치별 카본함량은 상 (9.24%), 중 (9.13%), 하 (9.82%)에 상관없이 이론함량 (초기함량, 9.0%)과 큰 차이를 보이지 않았다. 즉, 카본입자의 분산이 아주 잘 되어 있는 것으로 분석되어진다. 그러나 10일 보관 후 측정된 위치별 카본함량은 상 (5.5%), 중 (12.4%), 하 (12.4%) 위치별로 차이를 보였으며 상층부의 카본함량이 이론함량보다 감소하고 중, 하층부의 카본함량은 이론함량보다 증가하였다(Table 2).

Table 2. Carbon content analysis

	NB463S84	N326	Top (%)	Middle (%)	Low (%)	Calcd. <sup>a</sup> (%)	Standing time(day)
1	1 %	10 %	9.2	9.1	9.8	9.0	1
2	1 %		5.5	12.4	12.4	9.0	10
3	2 %		11.1	11.0	9.4	8.9	10
4	3 %		15.1	16.6	18.6	8.8	10
5	5 %		11.4	13.0	14.8	8.7	10
6	7 %		9.4	11.3	12.8	8.5	10

\* Paste Mixer - revolution and rotation: 1000RPM, 1hr.

a. Calcd. = (carbon black)/(Jet A-1 + carbon black + NB463S84)\*100

N326 10%와 NB463S84 2% 이상을 사용하여 제조한 카본슬러리 연료의 경우, NB463S84 1%를 혼합하여 제조한 카본슬러리 연료와 다르게 상, 중, 하 위치별로 얻어진 카본함량이 초기에 넣어준 카본 함량보다 높게 측정되었다.

이러한 현상이 관찰되어지는 가장 큰 원인은 카본 입자와 액체연료의 원심분리에서도 층 분리가 어려워 hexane으로 세척하는 과정 없이 바로 106℃ 오븐에서 건조 후 카본함량을 측정한 결과 건조 후에도 휘발되지 않은 첨가제와 액체연료가 남아 있기 때문이다.

원심분리에 의해서도 층 분리가 되지 않는 카본슬러리 연료의 분산안정성을 조사하기 위해 N326 10%와 NB463S84 함량별로 혼합하여 제조된 시료를 200RPM(100배의 중력가속도(G) 조건)

으로 원심분리 후 카본입자의 침전유무를 육안으로 관찰하였다. NB463S84 1% 또는 2%를 사용하여 제조한 카본슬러리 연료의 경우, 100G 조건 하에서 5분 안에 카본입자의 침전이 관찰되었다. 그러나 NB463S84 3% 사용하여 제조한 카본슬러리 연료는 100G 하에서도 분산을 유지하는 것을 육안으로 확인하였다 (Table 3, Fig. 4).

	Carbon black	NB463S84	Sedimentation
A	10%	0%	Found
B	10%	3%	Not found

\* Paste Mixer - revolution and rotation: 1000 RPM, 1 hr.  
\* centrifuging rate 1000 RPM (over 100 G)

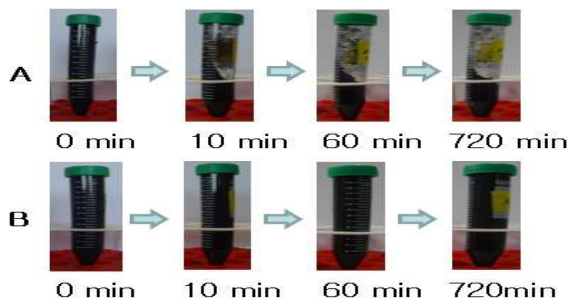


Fig. 4 The progress of sedimentation in the carbon-slurry fuels after centrifuging. (A: without NB463S84, B: with NB463S84)

Table 3. Optimal contents of NB463S84 with the change of N326

	NB463S84	N326	Sedimentation
1	1%	10%	Found
2	2%	10%	Found
3	3%	10%	Not found
4	3%	20%	Found
5	4%	20%	Not found
6	4%	30%	Found
7	5%	30%	Not found

\* Paste Mixer - revolution and rotation: 1000RPM, 1 hr.  
\* centrifuging rate 1000 RPM (over 100 G)

또한 카본슬러리 연료의 제조 시, 카본함량이 10%씩 증가할수록 NB463S84 첨가제의 양도 1%씩 증가되어야 100G 하에서 카본의 분산안정성이 유지되는 것을 실험을 통해 알 수 있었다 (Table 3).

그러나 분산안정성을 보다 정량적으로 측정하

기 위해서 원심분리 시간에 따라 위치별 카본함량 측정을 실시한 결과, 육안으로는 카본입자의 침전을 관찰할 수는 없었지만 원심분리 시간 증가에 따라 상부의 카본함량은 감소하고 하부의 카본함량은 증가하였다(Fig. 5). 이 실험결과로부터 NB463S84를 첨가제로 사용하면 정적에서 분산안정성이 우수한 카본슬러리 연료를 제조할 수 있지만 2000RPM으로 3시간 이상 원심분리되는 100G의 동적조건에서는 카본입자가 상당히 침전되는 것을 알 수 있었다.

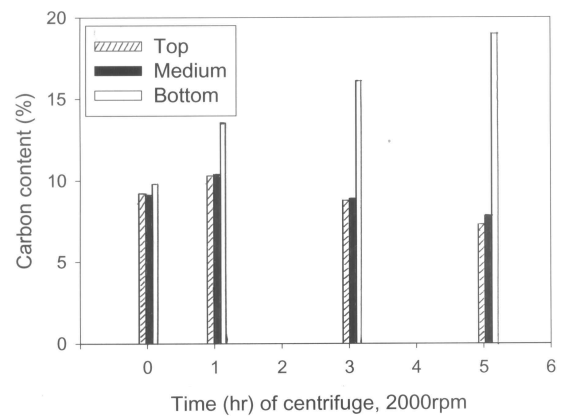


Fig. 5 Effect of centrifuge time on the carbon content at top, medium and bottom position (N326 10%, NB463S84 3%)

### 3.5 Scale up 제조

카본슬러리 연료개발이 실용화되기 위해서는 실험실 규모의 수십 g 단위 제조에서 나타나는 특성이 kg 단위로 scale up 제조에서도 관찰되어야 한다. 본 연구에서 사용한 Paste Mixer는 kg 단위로 카본슬러리 연료의 제조가 불가하여 (주)풍산이 보유하고 있는 최대 용량 2L의 Ball Mill을 사용하여 카본슬러리 연료를 제조하였다.

혼합용량을 kg 단위로 하여 N326 10%와 NB463S84 3%를 Ball Mill로 7일간 혼합하여 제조한 카본슬러리 연료의 위치별 카본함량 측정 결과, 10일 경과 후에도 상, 중, 하 위치별 카본함량의 변화가 거의 없었다(Table 4). 이는 50mL 단위로 제조한 동일 조성의 카본슬러리 연료와 유사한 결과로서, 카본슬러리 연료의 실용화 가능성을 보여주는 결과이다.

Table 4. Carbon content analysis of carbon-slurry fuel in scale-up preparation

Jet A-1	N326	NB463S84	Top	Medium	Low
1,500 g	150 g (10 %)	45 g (3 %)	14.5 %	14.5 %	14.4 %

\* Ball Mill: 60 RPM, 120 hr.

\* Measurement after 10 days storage.

## 3.6 첨가제 PIBSI 이용한 카본슬러리 연료의 분산안정성

위 실험을 통해 NB463S84를 첨가제로 사용하면 분산안정성이 우수한 카본슬러리 연료를 제조할 수 있다는 것을 알았다. 이 결과를 바탕으로 NB463S84와 비슷한 작용기를 가진 새로운 첨가제를 합성하고 이를 적용한 카본슬러리 연료의 분산안정성을 측정하였다.

NB463S84의 특성조사결과 정확한 첨가제의 구조는 알 수 없었지만 NB463S84를 합성할 때 사용되는 반응물이 poly(isobutene), maleic anhydride, 그리고 tetraethylene pentamine 이라는 것을 알 수 있었다. 이 자료를 기초로 하여 Fig. 6과 같은 방법으로 PIBSI를 합성하였다[6].

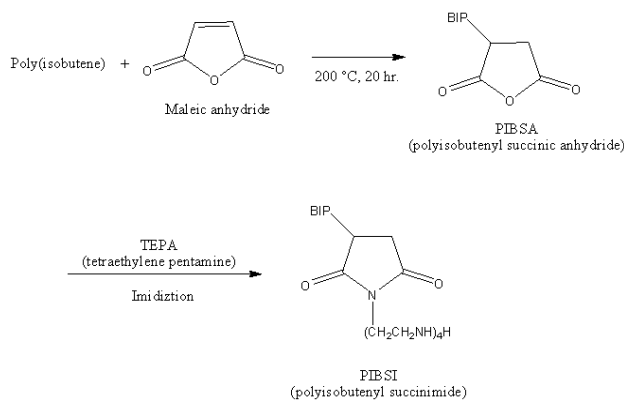
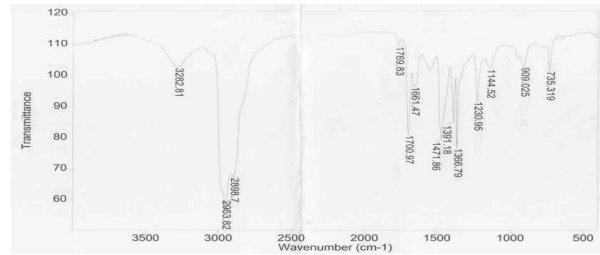
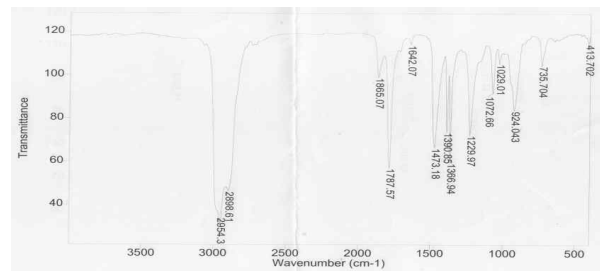


Fig. 6 Preparation routes of PIBSI

분석결과 Fig. 7과 같이 합성 중간체인 PIBSA(수율 97%)에서 관찰되었던 C-O (1072  $\text{cm}^{-1}$ ) peak이 사라지고 최종생성물인 PIBSI(수율 95%)에서는 N-H (3282  $\text{cm}^{-1}$ ) peak과 C-N (1144  $\text{cm}^{-1}$ ) peak이 관찰되었다. 한편, PIBSI의  $^1\text{H}$  NMR 측정 결과, PIB의 backbone peak 때문에



(a)



(b)

Fig. 7 FT-IR data of (a) the PIBSA and (b) PIBSI

TEPA의 ethylene group의 peak 여부를 확인하기가 어려웠다.

합성한 PIBSI의 적용성을 확인하기 위해 Paste Mixer (공·자전 1000 RPM, 1시간)를 혼합장치로 사용하여 조성이 Jet A-1과 Jet A-1 대비 N326 10%, 그리고 PIBSI 3%인 카본슬러리 연료를 제조하였다. 제조한 카본슬러리 연료의 분산안정성은 원심분리 후 상태 변화를 통해서 측정하였다.

2000 RPM으로 5시간 동안 원심분리 후, 상태 변화를 관찰한 결과, 육안으로 액체연료와 카본의 층 분리가 관찰되지 않았다 (Fig. 8).

즉, PIBSI를 첨가제로 사용해도 NB463S84를 첨가제로 사용했을 경우와 같이 분산안정성이 우수한 카본슬러리 연료를 제조할 수 있었다. 이 결과를 통해서 NB463S84와 PIBSI에 공통적으로 존재하는 succinimide group이 카본입자의 분산에 크게 영향을 미치는 것으로 짐작할 수 있었다.

그러나 첨가제의 구조에 의한 카본 입자의 분산효과를 명확하게 이해하기 위해서는 다양한 작용기와 치환체의 도입 등과 같은 추가적인 연구가 진행되어야 할 것이며, 현재 진행 중에 있다.



Mixing condition	
N326A	10 %
PIBSI	3 %
Mixing device	Paste Mixer
Mixing time	1 hr
Centrifuging time	300 min

Fig. 8 The pictures of carbon-slurry fuel after centrifuging

#### 4. 결 론

본 연구에서는 단위 부피당 발열량이 높고 분산안정성이 우수한 카본슬러리 연료를 제조하기 위한 연구를 진행하였다.

액체연료 Jet A-1, 카본블랙 N326, 그리고 다양한 첨가제를 사용하여 카본슬러리 연료를 제조하고 카본의 분산안정성은 입도분석, 위치별 카본함량 측정, 그리고 원심분리 후 상태변화 등으로 측정하였다.

그 결과, NB463S84를 첨가제로 사용시 분산안정성이 우수한 카본슬러리 연료를 제조할 수 있었으며, NB463S84와 비슷한 작용기를 가진 PIBSI를 합성하고 첨가제로 사용하여 카본의 분산안정성이 동일한 것을 확인하였다.

이 결과를 통해서 NB463S84와 PIBSI에 공통적으로 존재하는 succinimide group이 카본입자의

분산에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, kg 단위의 scale up 실험 결과를 통해서 카본슬러리 연료의 실용화 가능성을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 방위사업청지원 고에너지물질 특화센터 연구결과 중의 일부입니다.

#### 참 고 문 헌

1. R.H. Salvesen et al, "Carbon Slurry Fuels for Volume Limited Missiles", AFAPL-TR-79-2122, AFWAL, 1979
2. 조민호, 이대엽, 한정식, 이익모 "Carbon - slurry 연료의 제조에 있어서 첨가제의 효과", 공업화학(J. KOREAN IND. ENG. CHEM.), 18권 1호, 2007, pp.64-70
3. K.L. Fullerton, et al, "Laboratory-scale dynamic stability testing for coal slurry fuel development", coal utilization and fuel systems, vol V, 1993, 799-808
4. L.E. Fink, "Slurry fuels and associated methods", USP 20070056212A1, 2007
5. H.S. Chung et al, "Recent developments in high energy density liquid hydrocarbon fuels", Energy & Fuels, 13, 1999, 641-649
6. BASF Technical information, "Glissopal 1000, 1300 and 2300", 2005