

## 유동층 반응기 프리보드 내 높이에 따른 CNT 응집체 형상 변화

김성원<sup>†</sup>

한국교통대학교 화공신소재고분자공학부  
27469 충청북도 충주시 대학로 50  
(2018년 11월 1일 접수, 2018년 11월 20일 채택)

### Effect of Height on CNT Aggregates Size and Shape in Freeboard Region of a Fluidized Bed

Sung Won Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Material Engineering, Korea National University of Transportation,  
50, Daehak-ro, Chungju-si, Chungcheongbuk-do, 27469 Korea  
(Received 1 November 2018; accepted 20 November 2018)

#### 요 약

CNT 유동층 반응기(내경 0.15 m, 높이 2.6 m) 프리보드 내 미세 CNT 입자(평균입도 46  $\mu\text{m}$ , 벌크밀도 93.2  $\text{kg/m}^3$ )의 높이 별 거동을 확인하기 위해 레이저 슬릿광 형상 측정법을 이용하여, CNT 응집체의 크기 및 형태를 측정하였다. 기체 유속 증가에 대해, 비산되는 CNT 응집체의 Feret 직경과 Heywood 직경이 증가하였다. 프리보드 내 높이가 증가할수록 평균 직경은 작아졌고, 응집체 내 CNT 입자수가 감소하였다. 기체 유속 증가에 대해, 응집체의 종횡비는 농후상에 가까울수록 증가하였으나, 높은 높이에서는 감소하였다. 그러나, 견고도는 큰 변화를 보이지 않았다. 응집체의 형상 분석 정보에 기반하여, 높이 별 CNT 입자의 응집과정이 서로 다름을 확인하였다. 유동층 프리보드 내 CNT 응집체의 Heywood 직경을 예측할 수 있는 상관관계식을 제안하였다.

**Abstract** – Effect of height on the size and shape of carbon nanotube (CNT) aggregates in the freeboard region of a bubbling fluidized bed (0.15 m i.d.  $\times$  2.6 m high) has been determined. Feret diameter and Heywood diameter of the CNT aggregates in the freeboard region of fluidized bed increased with increasing gas velocity. The average aggregate diameters and CNT particle number in the aggregates decreased with increasing of height in the freeboard. Aspect ratio increased as the location was closer to the surface of the dense phase, but decreased at the highest location. Solidity did not show any significant changes with height. The results showed the aggregates formation process is affected by the height in the freeboard. A correlation was proposed to predict the Heywood diameter of the CNT aggregates.

Key words: Carbon nanotube, Fluidized bed, Aggregates, Shape, Height effect

#### 1. 서 론

탄소나노튜브(Carbon Nanotubes; CNT)는 전자재료 및 에너지 등 다양한 분야에 응용 가능성이 매우 높은 차세대 핵심 신소재로 큰 기대를 받고 있다[1,2]. CNT 합성기술에는 electric arc discharge, laser ablation, Chemical vapor deposition (CVD) 등의 방법들이 있다[3]. 다양한 CNT 합성기술 중, 유동층을 활용한 catalytic chemical vapor deposition (CCVD) 방법은 분말상태의 촉매입자를 사용하여 반응 비표면적이 상당히 큰 장점이 있어, 일반 촉매기판을 이용한

CCVD 대비 상업화에 유리한 면이 있다. 또한, 유동층 반응기는 열 전달 및 물질전달 효율이 크므로, 균일한 품질의 CNT 합성에 유리하며 연소공정이 가능하여 대량생산이 가능한 방법으로 평가된다[1,2].

일반적인 유동층 반응기 대비 CNT 유동층 반응기의 가장 큰 특징은 촉매에서 CNT가 성장함에 따라 내부 유동입자의 크기가 증가하고 밀도는 급격히 감소하므로, 기존에 알려진 일정한 물성의 입자로 반응기 내부 유동 상태를 예측하여 반응기의 운전조건을 결정하는 것이 매우 어렵다[2,4]. 특히 CNT 입자는 입자 표면 위에 성장된 나노튜브들이 매우 큰 표면적을 갖고 있어, 입자간 응집화 현상이 유발된다[5-7]. 특히, 이러한 입자간 응집력은 유동층 반응기 내 유체에 의한 기계적 힘보다 더욱 강하여 반응기 내 입자의 취급을 어렵게 만들며, 궁극적으로 CNT 개별 입자가 응집체로 형상이 변화되는 현상을 유발한다[2,8].

CNT 유동층 반응기의 설계 및 운전 최적화, Scale-up을 위해서는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kswcfb@ut.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

CNT 응집체 형성에 따른 반응기 내 수력학적 특성 변화가 고려되어야 하나, 이에 대한 연구는 매우 부족한 상황이다[2,4,6]. 따라서, CNT 합성용 유동층 반응기의 설계 및 Scale-up 및 운전 최적화에 필요한 기초 자료 확보를 위해 CNT 유동층 반응기 내 입자의 거동 및 수력학적 특성에 대한 연구가 필요하다. 이와 관련하여, CNT 유동층 반응기에 대한 주요 연구는 CNT 합성이 주로 일어나는 유동층 농후상 내 CNT 입자거동 측정 및 해석에 집중되어 왔다[1,3,4]. 그러나, 반응기 상부 영역의 설계, 상부 열전달 및 사이클론의 설계를 위해 CNT 유동층 상부 프리보드(freeboard) 영역에 대한 입자 거동 정보는 설계 및 모델링을 위한 기초 자료를 제공하므로, 프리보드 내 CNT 입자의 수력학적 특성 및 거동에 대한 연구 또한, 매우 중요하다. 이를 위해, 최근 유동층 희박상 내 레이저 슬릿광을 이용한 형상 측정법(Laser sheet technique for visualization)[8]을 이용한 CNT 입자 형상 측정에 대한 다양한 연구가 이루어졌다. Jeong and Lee [9]는 유동층 농후상 표면 상부에서 CNT 응집체의 크기를 측정하여 농후상 내 입자의 크기를 유추하고자 하였고, Kim [2,6]과 Park and Kim [5]는 유동층 프리보드 영역 내 완전발달 흐름 영역에서 CNT 응집체의 크기와 형상을 측정하였다. 그러나, 이들의 연구 결과는 기체유속 범위가 상대적으로 좁거나, 프리보드 영역 내 높이에 따른 응집체의 형상 변화를 다루지 못하였다. 특히, CNT 입자의 합성 반응에 있어, 반응 초기 미세 CNT 입자의 거동은 성장된 CNT 입자의 물성을 지배하고, 열전달 모델링[10] 및 사이클론 설계[11] 등 반응기 설계, 운전 자료 도출에 매우 중요하므로[4], 미세 CNT 입자를 대상으로 다양한 기체유속에서 유동층 반응기 프리보드 내 높이 변화에 따른 거동 및 형상 변화에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 CNT 유동층 반응기 희박상 내 미세 CNT 입자의 높이 변화에 따른 거동을 확인하기 위해, 반응기 내 입자의 수력학적 거동에 영향을 주지 않는 in-situ 방법으로서 레이저 슬릿광을 이용한 형상 측정법을 이용하여, 프리보드 영역 내 기체 유속 및 높이 변화에 따른 미세 CNT 입자의 크기 및 형태를 정의하고 이로부터 입자 및 응집체의 거동 변이를 고찰하고자 하였다. 또한, 운전조건 변화에 따른 CNT 응집체의 크기를 예측할 수 있는 상관관계식을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 CNT 유동층 반응기의 개략도는 Fig. 1과 같다. 전체 장치는 반응기, 윈드박스(windbox), 분산판, 사이클론 등으로 구성되어 있다. 반응기의 내경은 0.15 m이고 기체 분산판 위로 높이가 2.6 m인 아크릴 관으로 구성되어 있다. 높은 유속에서 장치에서 배출되는 CNT 미립자를 포집하기 위하여 사이클론(cyclone)을 설치하였다. 포집된 CNT 입자를 저장하기 위한 포집관을 설치하였다. 유동화를 위한 기체로서 공기를 사용하였고, 공기의 유속 조절을 위해 질량 유량 제어기(mass flow controller; MFC)를 설치하였다. 기체 분산판으로 노즐 형태의 tuyer 분산판을 사용하였다. 아크릴 관에는 유동층의 압력분포 및 고체체류량을 측정하기 위하여 일정 간격으로 압력 탭이 설치되어 있다. 압력탭의 위치는 분산판 상단 1 m 지점까지 0.05 m 간격이고, 그 이상의 위치에 대해서는 0.10 m의 간격으로 탭이 설치되었다.

본 연구에서는 CNT 입자의 수력학적 특성을 파악하기 위한 층

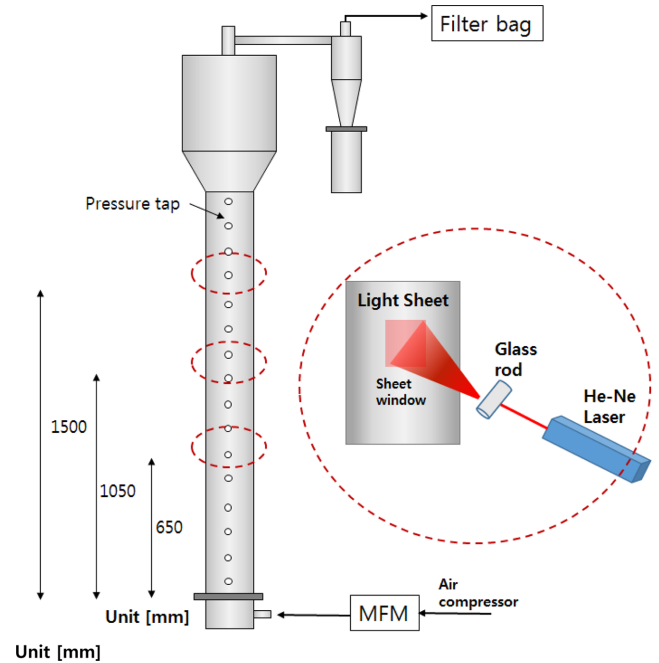


Fig. 1. Experimental apparatus and schematic diagram of laser light sheet method.

물질로서, C-Nano 사의 FT9000 다중벽 CNT 입자의 미세분말을 사용하였다. CNT 입자의 평균 입도는  $46 \mu\text{m}$  (Particle size analyzer, la-950 V2, Horiba)이고  $7 \mu\text{m}$ 에서  $100 \mu\text{m}$ 까지의 입도 분포를 보인다. CNT 입자의 벌크밀도(bulk density)는  $93.2 \text{ kg/m}^3$ 이다.

CNT 입자의 기체유속 변화에 따른 희박상 내 유동특성을 파악하기 위하여 다음과 같은 방법으로 실험을 수행하였다. 각각의 CNT 입자 정량하여 반응기에 넣고 유동화 기체인 공기를 기체 분산판의 하단 윈드박스에 주입하였다. 주입된 공기는 기체 분산판을 통하여 입자 층으로 이동한다. 입자의 기체유속에서 층이 정상상태(steady state)에 도달하면 관 벽면에 설치된 압력탭들을 이용하여 두 지점 사이의 차압을 측정하였다. 압력변이 측정을 위해 마노미터와 압력계(Pressure transducer)를 사용하였으며, 압력계의 경우 압력 강하 신호를 60 Hz로 측정하여 A/D 변환기를 이용하여 컴퓨터에 저장하였다. 초기 층 물질량은  $0.47 \text{ kg}$ 으로서, 층 높이는  $0.49 \text{ m}$ 에 해당한다. 본 연구의 기체 유속 범위는  $0.07 \text{ m/s}$ 부터  $0.11 \text{ m/s}$ 로서, 이는 유동층 농후상으로부터 CNT 입자 비산이 시작되어 프리보드 내 형상 측정 높이에 입자 도달 및 측정이 가능한 유속 영역부터 입자의 비산량이 높아 레이저 광 투과가 어려운 영역 도달 이전까지에 해당된다.

### 2-2. 응집체 크기 및 형상 측정

CNT 유동층 반응기의 희박상에서 비발동반된 CNT 입자 거동 연구를 위해 Fig. 1에 나타난 비접촉식 형상 측정법인 레이저 슬릿광을 이용한 형상 측정법을 사용하였다. 높이에 따른 입자 거동 측정을 위해 기체 분산판으로부터 0.65, 1.05 및 1.5 m의 위치에서 고속 카메라(RX100M4, Sony, Japan)를 설치하였다. 22.5 mW의 출력을 갖는 He-Ne 레이저(Model 1145, Lumentum, US) 광원에서 나오는 빛을 slit을 통과시켜 반응기 중앙에 레이저 광평면( $0.08 \text{ m}$  width X  $0.18 \text{ m}$  high)을 형성시켰다. 고속 카메라의 해상도, 샘플링 속도

(sample rate), 노출 시간(exposure time)은 350 dpi, 480 frame/s, 1000  $\mu$ s로 설정하였다. 촬영한 영상 또는 사진은 광 평면의 두께 영향 및 주변 반사된 빛의 간섭현상을 제거하기 위해 미국 국립표준 연구소(National Institute of Standards and Technology: NIST)의 공개 소프트웨어인 Image-J [12]를 이용하여 촬영된 사진 및 동영상 처리하였고, 이를 통해 CNT 응집체 크기 및 형상을 측정하였다. 구체적인 방법 및 그 예시는 Kim [2,6]의 연구에 상세히 나타나 있다.

본 연구에서는 응집체의 형상 분석을 위해 형상을 정량화하기 위한 인자를 적용하였다[2,8,13]. 응집체의 직경으로서 Heywood 직경과 Feret 직경을 사용하였고, 형상을 정량화하기 위해, 종횡비 (Aspect ratio)와 견고도(Solidity)를 사용하였다[14]. Heywood 직경은 2차원으로 측정된 입자의 면적을 원의 면적으로 전환하여 계산된 직경을 의미하고, Feret 직경은 캘리퍼(Caliper) 직경이라고도 불리며, 입자들 사이에 둔 일정방향 평행선 간격을 의미한다. 종횡비는 입자의 장축 길이와 단축 길이의 상대비로서 1에 가까울수록 원형에 가깝고, 값이 낮아질수록 장축이 긴 타원형 형태임을 의미한다. 견고도는 어떠한 형체에 대해 오목면이 없는 정도로, 1에 가까울수록 볼록 면으로만 구성되어 있음을 뜻하며, 대상체의 거칠기를 대변 한다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 기체 유속변화에 따른 CNT 입자의 축방향 압력강하 변이를 각각의 높이에서 나타내었다. 유동층 반응기 내 두 지점 사이

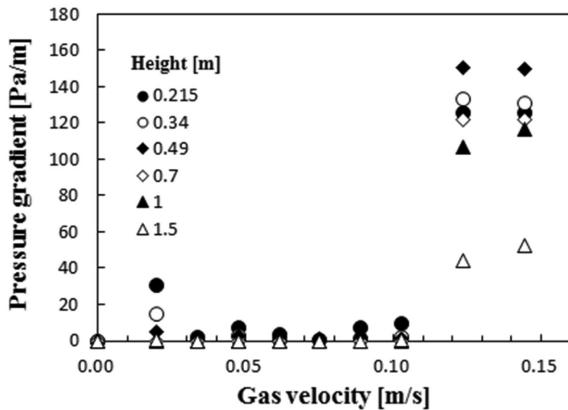


Fig. 2. Effect of gas velocity on axial pressure gradient of CNT particles.

( $\Delta L$ )에서의 압력강하( $\Delta P$ )로부터 얻을 수 있는 압력강하 변이( $\Delta P / \Delta L$ )는 반응기 내 층물질이 유동화 되었을 때, 식 (1)과 같이 표현 될 수 있다[15].

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \rho_{bulk} g \tag{1}$$

즉 압력강하 변이는 두 지점 사이의 벌크밀도( $\rho_{bulk}$ )를 지시하여, 층 물질 분포를 예측하게 한다. 그러나, 본 연구 대상인 미세 CNT 입자의 경우, 그림과 같이 낮은 유속 영역(0.02m/s)에서 입자층이 존재하는 0.5 m 이하의 압력강하가 일차적으로 최고점에 도달하는 층 물질 내 작은 입자의 부분 유동화가 나타난 이후[3], 기체흐름의 채널링(channeling)이 형성되고, 이후 0.05 m/s 이상에서, 국부적으로 유동화 영역이 확산한다. 또한, 0.10 m/s 이상에서 압력강하 변이가 급상승하면서 층물질 전체가 완전히 유동하는 현상이 관측된다. 이는 Geldart C 입자와 같이, 응집력이 강한 미립자 유동화의 대표적 현상이다. 특히, 채널링은 층 표면에서 기포와 유사하게 층 표면의 터짐(bursting) 현상을 나타내어 입자의 비산을 본격적으로 증가시키는 결과를 나타내었다. 본 연구에서는 0.05 m/s 이후, 프리보드 영역으로의 CNT 입자의 비산과 묻혀진 입자의 현상이 관측되어, 국부적 유동화 현상이 일어나는 0.07 m/s 이후에 대해 응집체 형상을 측정 하였다.

Fig. 3은 기체유속 0.10 m/s 에서 프리보드 내 0.65, 1.05 및 1.50 m 에서 관측되는 CNT 응집체의 Image-J 프로그램으로 처리된 사진을 나타내었다. 높이가 증가할수록 큰 크기의 응집체의 고체분율이 감소하였다. 각 높이 별로 나타나는 응집체의 크기와 형태는 달랐으며, 이는 프리보드 내 농후상으로부터의 거리가 응집체의 형상 및 크기에 영향을 줄을 의미한다. 특히, 0.65 m 지점에서는 최대 1 mm에 가까운 넓은 분포의 Feret 직경과 입자간 서로 붙어있는 형태의 응집체는 물론, 다양한 형태의 응집체를 관찰할 수 있었다. 이는 평균 0.045 mm의 초기 입자 크기를 고려할 때, 응집체 형성에 있어, 다양한 응집체 형성 메커니즘이 있음을 의미한다[2].

Fig. 4는 기체 유속변화에 따라 비산되는 CNT 응집체의 Feret 직경, Heywood 직경과 응집체를 형성하는 입자 개수의 변화를 프리보드 내 높이 별로 나타내었다. 응집체 내 CNT 입자의 개수는 응집체 내 반사되는 점(spot)의 개수로서 파악했으며, 이는 CNT 입자가 주로 철 촉매 상에 탄소나노튜브가 성장되는 형태로[6], 레이저 광을 조사할 경우, 철 촉매와 탄소나노튜브의 반사 정도는 다르게 나타내는 현상을 이용한 것이다. 본 연구의 기체유속 범위에 있어 모든 측정

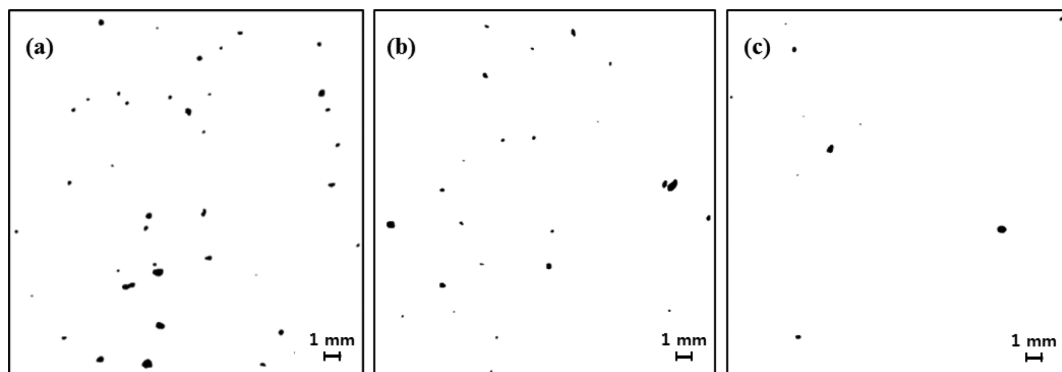


Fig. 3. Processed images of aggregates of CNT particles at each height at  $U_g = 0.10$  m/s: (a) height = 0.65 m; (b) height = 1.05 m; (c) height = 1.50 m.

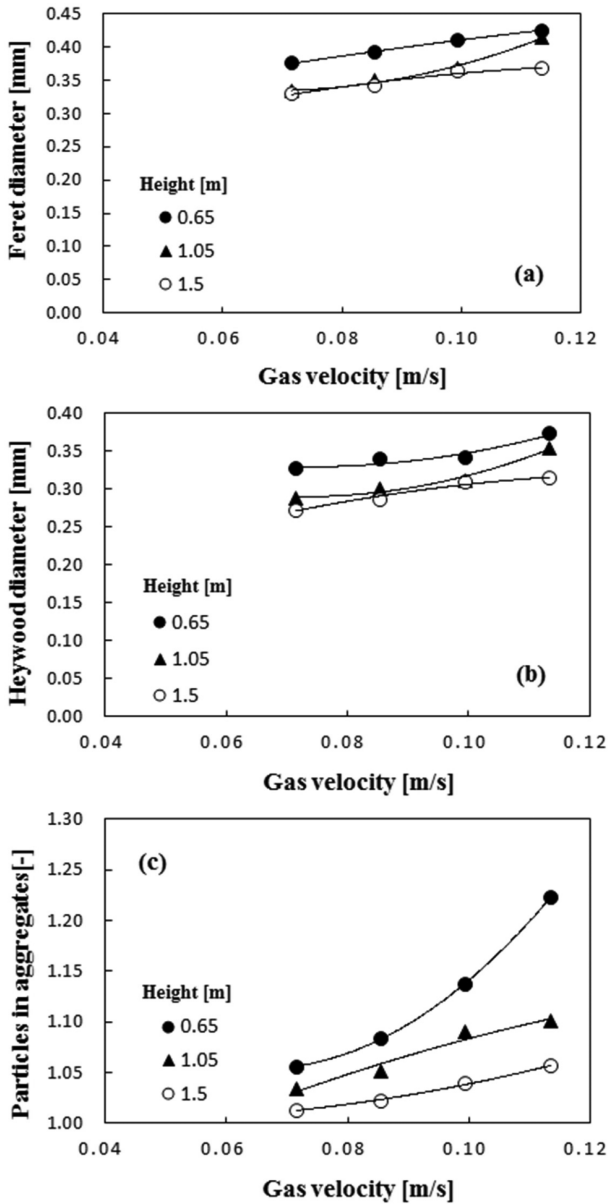


Fig. 4. Effect of gas velocity on (a) Feret diameter and (b) Heywood diameter and (c) CNT particle number in aggregates on each height.

높이에서 평균 Feret 및 Heywood 직경은 입자의 초기 평균 직경 (46  $\mu\text{m}$ )보다 5배 이상의 큰 직경을 나타내었다. 이는 CNT 입자들이 유동층 내 희박상 영역에서 본질적으로 응집체를 형성함을 의미한다. 특히, 농후상 표면에서 가까운 0.65 m 높이의 경우, 평균 직경이 상대적으로 높았는데, 이들의 대부분이 농후상에서 기포 등에 의한 비산에 영향을 받았음을 고려하면, 농후상 내에서 CNT 입자의 상당부분이 응집체를 형성하고 있음을 유추할 수 있다[9]. CNT 입자들은 개별 입자 표면 위에 수백 마이크로 길이를 갖는 수천개의 나노튜브 다발을 갖고 있고, 이들은 물리적으로 서로 얽혀있거나, 반데르발스(van der Waals) 인력에 의해 쉽게 응집된다[16]. 이러한 현상은 입자간 응집체 형성에 영향을 주고 프리보드 내 CNT 입자의 직경을 크게 만든다. 응집체의 평균 직경은 프리보드 내 높이 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 농후상 근처인 0.65 m 지점에서의

Feret 및 Heywood 직경은 상대적으로 높은 값을 나타내었는데, 이는 농후상에서 상승하는 입자량이 많아, 입자간 상호 응집할 수 있는 기회가 높기 때문이다. 그러나, 직경이 큰 응집체는 중력이 기체에 의한 항력대비 더 큼에 따라 쉽게 하강흐름을 가짐으로써, 높이가 더 높은 1.05 m 지점 이상으로 상승하지 못할 가능성이 높다. 이에 따라 작은 입자들만이 1.05 m 지점 이상으로 비산되고, 이는 높이 증가에 따라 평균직경이 작아지는 결과를 낳는다. 그러나, 가장 높은 유속인 0.11 m/s 에서 1.05 m/s 에서의 평균 직경이 0.65 m 지점의 평균 직경에 근접하는데, 이는 유속이 증가할수록 입자 및 응집체에 대한 항력이 증가하여, 큰 직경의 응집체 상승 높이가 증가하기 때문이다. 응집체 내 CNT 입자의 개수는 기체유속이 증가할수록 증가하였고, 높이가 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다. 응집체 형성 CNT 입자의 개수의 증가 경향을 보면, 0.65 m의 경우, 급격한 증가를 보인 반면, 1.05 m 이상에서는 완만한 증가를 보였다. 이는 각 높이에서 평균 직경의 증가 정도가 유사한 것에 비교할 때, 특이할 만 하다. 이는 농후상 근처(0.65 m)와 프리보드의 상부 영역(1.05 m 이상)에서의 응집체 형성 과정이 상호간 차이가 있다는 것을 의미한다. Kim[2]의 연구에서 보고되었듯이, 희박상 내 응집체 형성 원인은 CNT 입자간 상호 뭉침과 농후상 내 입자간 마모에 의해 입자로부터 이탈된 나노튜브가 CNT 입자 또는 응집체와의 얽힘에 의한다. 농후상 표면 근처 영역의 경우, 농후상에서 비산된 CNT 입자간 응집체 형성이 지배적이거나, 높이 증가할수록, 비말동반되는 입자량이 작은 반면, 입자로부터 이탈된 나노튜브들의 비산된 상대 비율이 증가하여, 이들이 강한 반데르발스 힘 및 물리적 얽힘에 의해 CNT 입자 또는 응집체와의 얽힘으로써 응집체 크기 증가에 크게 기여하기 때문이다[2].

Fig. 5에 기체유속 0.10 m/s 조건에서 각 높이에서 측정된 Heywood 직경의 분포를 비교하였다. 그림에서와 같이 0.65 m 지점의 경우 200~300  $\mu\text{m}$  부근의 입자들이 주를 이루었으며, 최대 크기가 약 1100  $\mu\text{m}$ 에 이를 정도로 상대적으로 넓은 분포를 나타내었다. 그러나, 상부 영역의 경우, 200  $\mu\text{m}$  이하의 입자가 주를 이루었다. 흥미로운 것은 1.05 m 부근에서 200  $\mu\text{m}$  부근의 입자량이 상대적으로 작았다가, 1.5 m 부근에서 이들의 상대량이 증가한 부분으로, 이는 상부 영역에서 비산된 작은 입자 및 응집체와 단락된 나노튜브들이 상부로 상승하며 활발하게 응집과정을 진행하고 있으며, 반응기 최상단 확관된 부분(1.8 m 이상 영역)에서 직경이 증가된 응집체들이 다시

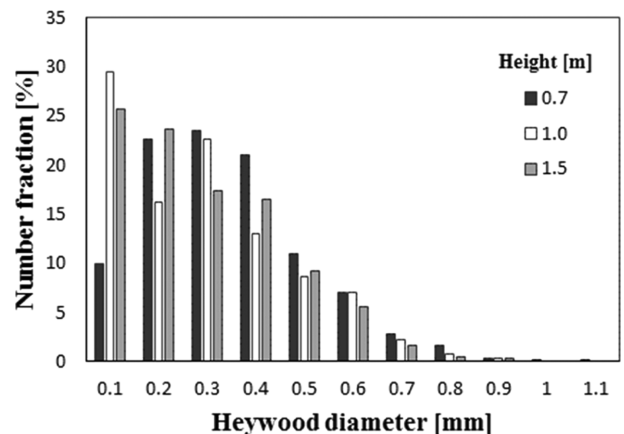


Fig. 5. Histogram of number fraction of Heywood diameter at  $U_g = 0.10$  m/s.

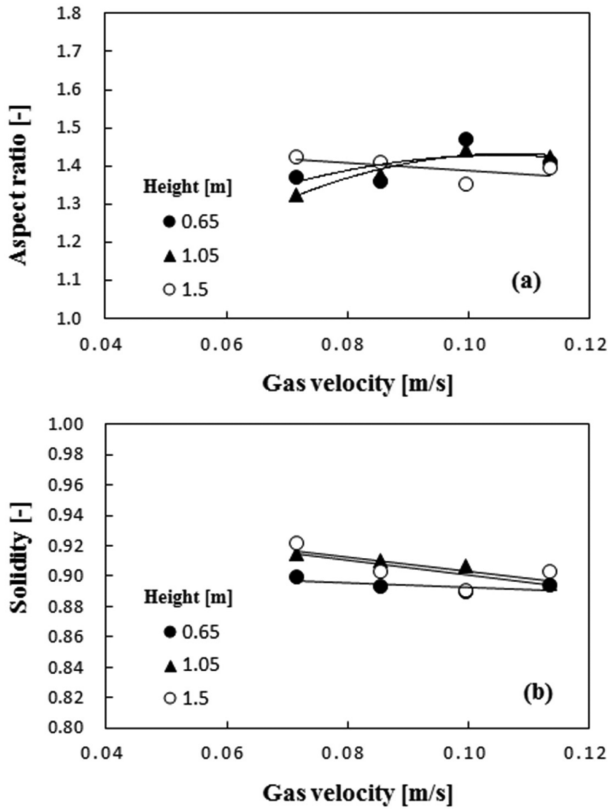


Fig. 6. Effect of gas velocity on (a) aspect ratio and (b) solidity of CNT aggregates on each height.

하강함으로써 1.5 m 부근에서 상대적으로 200 μm 부근의 입자량이 증가되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 기체유속 변화에 따른 CNT 응집체의 형상 변화를 각각의 높이에 대해 나타낸 것이다. 기체의 유속이 증가할수록 종횡비는 높이에 따라 서로 다른 경향을 나타내었다. 1.05 m 이하의 경우, 기체 유속이 증가할수록 증가하였으나, 1.50 m의 경우 감소하였다. 종횡비는 CNT 입자간 결합에 의해 응집체를 형성할 경우 증가하나, 이탈된 나노튜브나 미세입자가 붙을 경우, 대상 입자 또는 응집체 표면에 균질하게 들러 붙음으로써 종횡비를 상대적으로 낮아지게 하는 경향을 보이게 한다. 이는 Fig. 5에서 설명하였듯이, 높이에 따라 응집체 형성에 기여하는 응집과정이 서로 다름을 의미한다. 높이에 따른 견고도 비교에 있어, 기체유속 증가에 대해 약간의 감소를 보였으나, 상대적으로 감소 정도는 적으며, 이는 높이 변화에 대해 큰 차이를 보이지 않았다. 견고도는 응집체의 오목면이 없는 정도에 대한 지표로서 응집체의 거칠기를 나타낸다[14]. 일반적으로 CNT 입자간의 결합에 의한 응집체 형성 시, 형성된 응집체의 오목면 증가로 인해 견고도는 감소한다. 그러나, 미세 CNT 입자의 경우, 표면적이 상대적으로 커서 미세입자 상호 간 및 단락된 나노튜브와 입자간 응집력이 더 높아 형성된 오목면을 단락된 나노튜브들이 들러 붙음에 의해 견고도 감소 정도가 낮아지는 것으로 판단된다.

지금까지의 응집체 형상 분석 정보로부터 CNT 기포유동층의 농후상으로부터 희박상으로 비산되는 CNT 입자는 응집체를 형성하며, 직경은 높이의 영향을 받을 수 있다. 따라서, 희박상 내 고체 입자의 평균 입도 및 형상인자가 요구되는 기체-고체 흐름 simulation 및 cyclone 설계는 물론, packet 이론[10]에 기반한 열전달 모델 등을

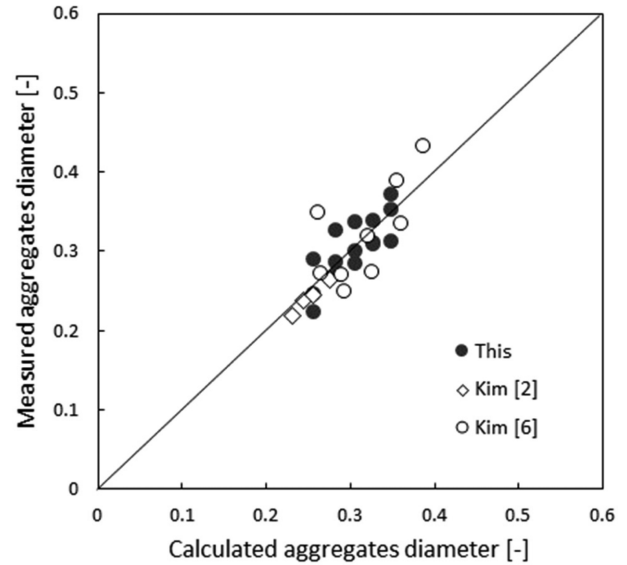


Fig. 7. Comparison of the calculated Heywood diameter of aggregates and the experimental data.

위해 응집체 크기를 예측이 필요하다. 현재까지 유동층 프리보드 영역에서 응집체 크기 예측에 대한 상관관계식은 FCC 입자의 경우 많이 제안되고 있으나, CNT 입자의 경우 많지 않다[6]. 본 연구에서는 현재 및 기존의 연구결과 [2,6]를 바탕으로 CNT 입자 직경 ( $d_p$ )과 운전조건 변화에 따른 유동층 프리보드 또는 희박상 영역 내 CNT 응집체의 Heywood diameter ( $d_H$ )를 예측할 수 있는 상관관계식을 식 (2)와 같이 제안하였다.

$$(d_H/d_p) = 2.86Ar^{-0.26}Re^{-0.07}Fr_p^{0.52} \quad (2)$$

식 (2)에서 Ar은 Archimedes 수를 의미하며, Re는 Reynolds수,  $Fr_p$ 는 입자 Froude 수( $=U_g/(gd_p)^{0.5}$ )를 의미한다. 식 (2)의 결정계수는 0.98이며, 적용 범위는 다음과 같다:  $0.54 \leq Ar \leq 159.76$ ,  $1.18 \leq Re \leq 5.93$ ,  $1.08 \leq Fr_p \leq 5.34$ . Fig. 7에 나타낸 것과 같이, 식 (2)에 의해 예측된 응집체의  $d_H$ 는 측정된 값과 잘 일치하는 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

미세 CNT 유동층 반응기 프리보드 내 높이에 따른 응집체 형상 변화 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 기체 유속 증가에 대해, 비산되는 CNT 응집체의 Heywood 직경과 Feret 직경이 증가하였고, 높이가 증가할수록 평균 직경은 작아졌고, 응집체 내 CNT 입자수가 감소하였다.
- (2) 기체 유속 증가에 대해, 응집체의 종횡비는 농후상에 가까운 경우, 증가하였으나, 높은 높이에서는 감소하였다. 그러나, 견고도는 큰 변화를 보이지 않았다.
- (3) 높이 별 응집체의 형상 분석 정보에 기반하여, 프리보드 내 응집체 형성 과정은 CNT 입자간 상호 뭉침과 입자로부터 이탈된 나노튜브가 CNT 입자 또는 응집체와의 얽힘 두 가지에 의하며, 높이 별 두 응집과정의 기여 정도가 다름을 알 수 있었다.
- (4) 유동층 프리보드 내 CNT 응집체의 Heywood 직경을 예측할

수 있는 상관관계식을 제안하였고, 이는 본 결과 및 이전 보고된 연구결과와 잘 일치 하였다.

## 감 사

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2017R1D1A3B03029917).

## References

1. Wang, Y., Wei, F., Luo, G., Yu, H. and Gu, G., "The Large-scale Production of Carbon Nanotubes in a Nano-agglomerate Fluidized-bed Reactor," *Chem. Physics Letters*, **364**, 568-572(2002).
2. Kim, S. W., "Measurement of Carbon Nanotube Agglomerates Size and Shape in Dilute Phase of a Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 646-651(2017).
3. Jeong, S. W., Lee, J. H., Kim, J. and Lee, D. H., "Fluidization Behaviors of Different Types of Multi-walled Carbon Nanotubes in Gas-solid Fluidized Beds," *J. Ind. Eng. Chem.*, **35**, 217-223(2016).
4. Son, S. Y., Lee, D. H., Kim, S. D., Sung, S. W., Park, Y. S. and Han, J. H., "Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotube in a Gas-solid Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(5), 838-841(2006).
5. Park, S. H. and Kim, S. W., "Visualization of Carbon Nanotube Aggregates in Dilute Phase of a Fluidized Bed," *Int. J. Eng. Technol. (UAE)*, **7**(3.34), 534-538(2018).
6. Kim, S. W., "Effect of Particle Size on Carbon Nanotube aggregates Behavior in Dilute Phase of a Fluidized Bed," *Processes*, **6**, 121(2018).
7. Yu, H., Zhang, Q., Gu, G., Wang, Y., Luo, G. and Wei, F., "Hydrodynamics and Gas Mixing in a Carbon Nanotube Agglomerate Fluidized Bed," *AIChE J.*, **52**(12), 4110-4123(2006).
8. Hakim, L. F., Portman, J. L., Casper, M. D. and Weimer, A. W., "Aggregation Behavior of Nanoparticles in Fluidized Beds," *Powder Technol.*, **160**, 149-160(2005).
9. Jeong, S. W. and Lee, D. H., "Estimation of Agglomerate Size of Multi-walled Carbon Nanotubes in Fluidized Beds," *Adv. Powder Technol.*, **28**, 2706-2712(2017).
10. Kim, S. W., Ahn, J. Y., Kim, S. D. and Lee, D. H., "Heat Transfer and Bubble Characteristics in a Fluidized Bed Heat Exchanger," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **46**, 399-409(2003).
11. Kim, S. W., Lee, J. W., Koh, J. S., Kim, G. R., Choi, S. and Yoo, I. K., "Formation and Characterization of Deposits in Cyclone Dipleg of a Commercial RFCC Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14279-14288(2012).
12. Rasband, W. W., ImageJ, U.S. National Institute of Health, Bethesda, Maryland, US.(1997) (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>).
13. Wang, X. S., Palero, V., Soria, J. and Rhodes, M. J., "Laser-based Planar Imaging of Nano-particle Fluidization: Part I-Determination of Aggregate Size and Shape," *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 5476-5486(2006).
14. Arai, Y., Chemistry of Powder Production, Springer Science & Business Media, US., 215-217(2012).
15. Kim, S. W. and Kim, S. D., "Void Properties in Dense Bed of Cold-Flow Fluid Catalytic Cracking Regenerator," *Processes*, **6**, 80(2018).
16. de Luna, M. S., Pellaegrino, L., Dagheta, M., Mazzocchia, C. V., Aciermo, D. and Filippone, G., "Importance of the Morphology and Structure of the Primary Aggregates for the Dispersibility of Carbon Nanotubes in Polymer Melts," *Compos. Sci. Technol.*, **85**, 17-22(2013).