

카본슬러리 연료의 분산안정성 개선 및 scale up 제조연구

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

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

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

ABSTRACT

In manufacture of slurry fuel, the effects of process parameters on the carbon dispersion stability have been investigated. The particle size and contents of the carbon slurry taken from 3 (top, medium, bottom) positions in fuel reservoir were analyzed to estimate the dispersion of the carbon in Jet A-1. Through the application of various additives, it was found that NB463S84 additive showed the best dispersion and stability of carbon at accelerated gravity condition. The mixer performance was compared by the observation of height change of carbon-containing layer and measurement of particle sizes at the same conditions. Application of the mixing conditions obtained from the lab-scale to bench scale manufacture confirmed the practical feasibility of our research.

슬러리 연료 제조 시 카본의 분산안정성에 미치는 공정변수의 영향을 조사하였다. 슬러리연료 저장용기의 세균데(위, 중간, 아래) 위치별로 채취된 시료에서 평균입도와 탄소함량을 분석하여 Jet A-1에서 카본의 분산안정성을 측정하였다. 여러 종류의 첨가제를 적용한 결과, NB463S84 사용 시 분산성과 증가된 중력 가속도하에서 안정성이 가장 우수하였다. 동일 조건에서 카본층 높이 변화와 카본의 평균입도 측정을 통하여 혼합장비의 성능을 비교하였고, 실험실 규모에서 얻은 제조조건을 bench 규모 제조에 적용하여 본 연구의 실용 가능성을 확인하였다.

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

* 인하대학교 화학과
** (주)풍산
*** 국방과학연구소
이익모, imlee@inha.ac.kr;
정병훈, myoungoh@unitel.co.kr

1. 서 론

일반적으로 슬러리연료는 액체연료에 고체입자를 균일하게 분산시켜 순수 액체연료로 만드려는 얻을 수 없는 고밀도와 고발열량의 특성을

나타낸다. 이러한 장점을 지닌 슬러리연료 개발 시 고체입자의 균일한 분포 및 분산안정성 유지 는 가장 우선적으로 해결되어야 한다. 액체와 고체간의 인력과 반발력을 조절하여 분산을 유지할 수 있는 적절한 첨가제의 사용이 중요하며 특히 가속 또는 감속되는 외력하의 환경에서도 슬러리 연료 내 고체입자는 분산안정성을 유지 해야 하는 것이 요구된다[1].

본 연구에서는 Jet A-1 연료에 고체 카본입자 를 분산시킨 카본슬러리 연료제조 시 분산안정 성에 미치는 첨가제 종류 및 함량, 혼합기기의 영향을 실험하여 조건을 선정하였고, scale up 제조된 결과와 비교하여 실용화 가능성을 고찰 하였다.

2. 실험

액체연료로 사용된 Jet A-1은 국방과학연구소 로부터 제공받아 사용하였고, 카본(carbon black) N326는 (주)동양제철화학으로부터 제공받아서 사용하였다. Sodium oleate, TPAB (tetraethylammonium bromide)는 Aldrich 사에서 구입하였으며, polyolefin alkeneamide계 첨 가제인 NB463S84는 국방과학연구소에서 제공받 아 사용하였다.

혼합장치로는 Mechanical stirrer (MS-3060, TOPS), Sonicator (B3510, Branson), Ball Mill(Ball mill table, Daewhatech), Paste Mixer (PDM-150, Kmtech)를 사용하였으며 위치별 시 료 채취 장치는 자체 제작하여 사용하였다. 각 연료의 입도분석은 Mastersizer 2000 (Malvern) 를 이용하여 측정하였다. 본문에서 사용되는 탄 소입자와 첨가제에 대한 백분율(%)은 액체연료 Jet A-1에 대한 상대적인 질량분율을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

카본의 함량이 10%인 슬러리연료에서 탄소 입자의 분산에 영향을 주는 요인을 파악하기 위 해서 첨가제의 종류와 양, 혼합 장치, 혼합 시간 을 변화시키면서 슬러리연료를 제조하고 저장용

기에 보관시 상, 중, 하로 채취하여 카본함량과 입도분석을 실시하였다. 또한 bench scale로 제 조시 분산 특성을 분석하여 lab scale 결과와 비 교하였다.

3.1. 첨가제 종류의 영향

첨가제의 종류로 Sodium oleate, NB463S84, TPAB를 사용하였다. 각 첨가제별로 1%, 5%, 10%를 사용하여 첨가 후 입자 크기의 변화를 살 펴본 결과, Fig. 1에서 TPAB는 첨가한 양이 증 가할수록 작아지는 경향을 보였고 Sodium oleate는 작아지다 5% 이후에서 다시 증가하는 것이 관찰 되었다. 또한 NB463S84는 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 특히 두 첨가제는 특정 한 함량에서 최대 평균입도와 최소 평균입도가 존재하는 결과를 얻었다. 그 중에서 NB463S84 사용 시, 다른 첨가제와 비교할 때 전체적으로 평균입도가 작아짐을 확인하였다.

일반적으로 첨가제의 함량이 증가할수록 카본 슬러리 연료의 분산안정성은 좋아지는 것으로 예상할 수 있으며, 이 실험 결과들은 분산안정성 이 우수한 카본슬러리 연료제조 시, 첨가제별 최 적함량이 존재하는 것을 나타내고 있다.

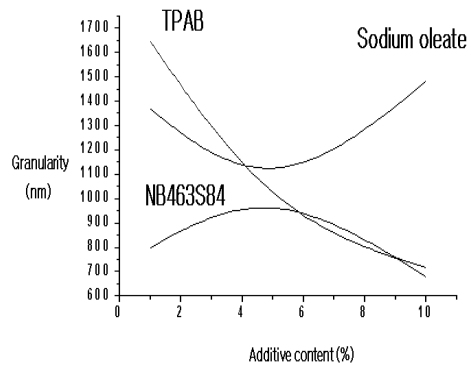


Fig. 1 The Effect of Additive Contents on Granularity

3.2. 카본 함량의 영향

카본슬러리 연료에서 카본의 함량이 증가할수 록 밀도와 부피당 발열량이 증가하므로 첨가제 별 로 카본의 함량을 증가시켜 분산특성을 조사 함으로써 고에너지 밀도의 슬러리연료를 제조할

수 있는지 살펴보았다.

Fig. 2에서 보는 것 같이 Sodium oleate는 카본의 함량이 증가함에 따라 입자의 크기가 작아졌다 다시 증가함을 관찰하였다.

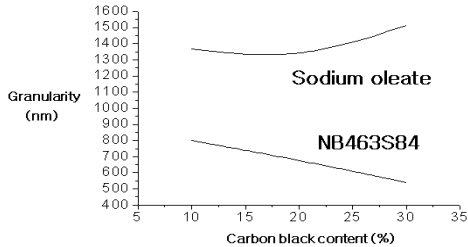


Fig. 2. The Effect of Carbon Black Content on Granularity

반면, NB463S84는 카본의 함량이 증가할수록 입자의 크기가 작아지는 것을 관찰하였다. 분산안정성을 위해서는 입자의 뭉침 현상이 적어 입자 크기가 작게 나타난 NB463S84 첨가제가 가장 좋은 것으로 확인되었다.

3.3. 카본입자의 분산안정성

3.2에서 NB463S84 첨가제 사용 시 작은 입자로 분산되어 분산안정성 면에서 가장 적당한 것을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 위치별로 분산안정성을 확인하기 위해 보관용기에서 5cm간격으로 상, 중, 하 세 위치별로 시료를 채취하여 측정된 탄소함량을 Table 1에 나타내었다. 이론적으로 분산이 잘 된 경우 위치별로 탄소함량은 유사하여야 하나 다소 차이가 있는 것으로 파악되었다.

Table 1. The Effect of NB463S84 Contents on the Carbon Contents of Samples

	NB463S84	N326	Top ^a	Medium ^a	Low ^a
1	1%	10%	5.50%	12.40%	12.40%
2	2%	10%	11.10%	11.00%	9.37%
3	3%	10%	15.11%	16.63%	18.63%
4	5%	10%	11.37%	13.03%	14.82%
5	7%	10%	9.35%	11.34%	12.79%

* Paste Mixer - revolution and rotation: 1000RPM, 1hr.
 * Measurement after 10days
 * A=(carbon black)/(Jet A-1 + carbon black + NB463S84)*100

그리고, 카본과 NB463S84 함량별로 제조된 시료를 100배로 증가된 중력가속도(G) 조건이 형성된 원심분리기에서 분산안정성 시험 시 침전 유무를 관찰하여 Table 2에 나타내었다. 이 결과로부터 첨가제가 1%, 2%일 때는 100G 조건하에서 5분 안에 침전이 일어나는 것을 알 수 있으나, 카본 10% 사용 시 첨가제를 3% 적용하면 100G하에서도 분산을 유지하는 것을 Fig. 3에서 확인하였다.

Table 2. Optimal Contents of NB463S84 with the Change of Carbon black

	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, 1hr.
 * centrifuge rate 1000RPM(over 100G)

또한 Table 2에서는 카본함량이 10%씩 증가할수록 NB463S84 첨가제의 양도 1%씩 증가되어야 100G하에서 카본의 분산안정성이 유지되는 것을 관찰할 수 있었다.

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

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

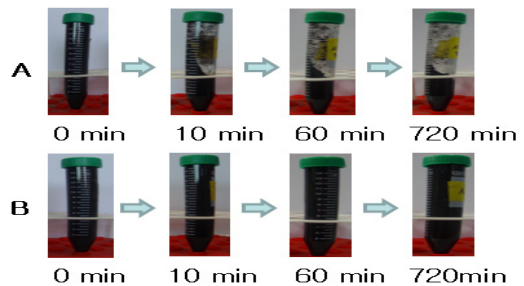


Fig. 3. The Effect of NB463S84 Content on Dispersion Stability

3.4. 혼합장치의 영향

혼합 장치로는 Mechanical Stirrer, Sonicator, Ball Mill, 그리고 Paste Mixer 등을 사용하였다. 혼합 장치에 따른 카본슬러리 연료의 분산안정성을 알아보기 위해 제조 후 입도분석을 한 결과, Table 3 에서와 같이 Mechanical stirrer > Sonicator > Ball Mill > Paste Mixer 순으로 입자의 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다.

입자가 크면 일반적으로 질량이 증가하여 침전이 잘 되고 입자가 작으면 질량이 작아져 침전이 적게 일어난다. 이 연구를 통해 Paste Mixer 사용 시 분산안정성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. Effect of Mixing Methods on Granularity

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

* Paste Mixer - revolution and rotation: 1000RPM, 1hr.
 * Mechanical Stirrer - 800RPM, 1hr.
 * Ball area - 300RPM, ball size: 4mm, Volume of ball: Jet A-1 1/2, 24hr.
 * Sonicator - 25°C, 1hr.

3.5. Scale up 제조의 영향

실제로 연료로 개발되기 위해서는 실험실규모의 수십 g 단위 제조에서 나타나는 특성이 scale up에 의해 bench 규모의 kg 단위 제조에서도 관찰되어야 한다. 실험실용 혼합장치인 Paste Mixer는 bench scale 제조에 적용이 불가하여 혼합장비로 (주)풍산에서 보유한 Ball Mill을 사용하여 scale up제조하였다.

Ball mill을 사용하여 제조한 카본 10%의 슬러리연료(NB463S84 3%사용)의 분산특성 측정 결과는 동일조성으로 실험실에서 paste mixer로 제조한 것과 같이 육안으로도 침전이 관찰되지 않았으며, 카본의 입도도 유사하였다. 또한 Table 4의 카본함량분석에서 알 수 있는 바와 같이 실험실단위의 실험결과(Table 1)보다 위치별 카본함량의 균일성이 향상되어 실용화 가능성이 확인되었다.

Table 4. Process Parameters and Test Results in Scale-up Manufacture of Carbon Slurry Fuel

Jet A-1	N326	NB463S84	Top ^a	Medium ^a	Low ^a
1,500g	150g(10%)	45g(3%)	14.55%	14.50%	14.36%

* Ball mill: 60RPM, 120hrs.
 * Measurement after 10days storage
 * A=(carbon black)/(Jet A-1 + carbon black + NB463S84)*100*

4. 결 론

밀도와 발열량이 증가되는 슬러리연료 제조시 분산 안정성과 scale up제조에 관한 연구를 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분산안정성을 향상시키기 위한 첨가제 종류변화 실험을 통하여 polyolefin alkeneamide계 첨가제인 NB463S84가 가장 우수하였고, 100G하에서도 침전이 발생하지 않는 것을 확인하였다.
- 2) 카본함량이 10%일 때 NB463S84 첨가제의 양은 3%가 적당하며, 카본함량이 10%씩 증가할수록 NB463S84 첨가제의 양도 1%씩 증가되어야 100G하에서도 카본의 분산안정성이 유지되는 것을 확인하였다.
- 3) 혼합 장치에 따라 제조된 카본슬러리 연료의 입도분석 결과 Mechanical stirrer > Sonicator > Ball Mill > Paste Mixer 순으로 입자의 크기가 작아져 Paste Mixer사용시 분산안정성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.
- 4) Ball mill을 사용하여 bench 규모로 제조된 슬러리연료의 입도 및 분산안정성은 lab scale 제조결과와 유사하여 실용화 가능성을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청지원 고에너지물질 특화센터 연구결과 중의 일부입니다.

참 고 문 헌

1. 조민호, 이대엽, 한정식, 이익모 "Carbon - slurry연료의 제조에 있어서 첨가제의 효과", 공업화학(J. KOREAN IND. ENG. CHEM.), 18권 1호, pp64~70, 2007.