

섬유성 기질 입자에서 황산의 확산계수 측정

김성배

경상대학교 응용화학공학부

Experimental Determination of Sulfuric Acid Diffusivity for Lignocellulosic Biomass Particles

Sung Bae Kim

Division of Applied Chemical Engineering, Gyeongsang National University

서론

뭍은 황산을 사용한 바이오매스의 처리는 섬유성 기질을 가수분해하기 위한 수단으로 사용될 뿐만 아니라 셀룰로오스의 효소 가수분해를 위한 전처리 방법으로 널리 사용되고 있다. 이 방법을 screw형 연속반응기에 적용시키면 비교적 짧은 시간내 섬유성 기질을 전처리할 수 있다. 그러므로 산 촉매가 어떻게 반응기 내 분산되느냐 그리고 어느 정도 바이오매스 기질 내 침투되느냐 하는 것은 전체 반응에 상당한 영향을 주고 결과적으로 반응기 성능에도 영향을 준다.

물에 젖은 기질에 산을 주입시키는 것은 확산공정이라고 할 수 있고 이 경우 확산은 다공성 구조의 기질을 통해 일어나므로 복잡한 양상을 나타낸다. 이 분야에 관한 연구는 극히 제한적이어서 발표된 논문은 거의 없다. 선행 연구로는 물에 포화된 나무를 통한 비 전해질(1), boric acid(2), 그리고 황산(3)의 확산에 관한 연구가 발표되어 있는데 이들 연구는 나무의 비대칭성 구조로 인한 확산 속도의 변화를 강조하고 있다. 이들은 나무 내부에서 일어나는 세 종류의 확산 방향 (즉 longitudinal, tangential, radial) 중 longitudinal 방향의 확산이 전체 확산 속도를 지배한다고 주장하였다.

이 연구의 주요 목적은 바이오매스 입자내에서 황산의 유효 확산 계수를 실험적으로 결정하는데 있다. 사용된 기질은 초본류인 sugarcane bagasse, corn stover, rice straw와 목질계인 yellow poplar를 사용하였다.

재료 및 방법

재료

Bagasse와 rice straw는 BC International (Jennings, LA), corn stover와 yellow poplar는 NREL (National Renewable Energy Laboratory)에서 각각 얻었다. 이들 원료들은 먼지와 흙 등 이물질들을 포함하고 있기 때문에 이들을 제거하기 위해 물로 씻고 건조하여 3 mm sieve insert가 장착된 IKA Laboratory cutting mill (MF10)을 사용하여 원하는 기질 크기로 분쇄하였다. 이 sieve insert를 사용하여 얻을 수 있는 최대 입자 크기는 14 mesh였다. 그리고 체를 사용하여 원하는 입자 크기로 분류한 후 이들을 실온에서 공기에 포함

된 수분과 평형을 이루도록 며칠간 실내에 둔 후 밀폐된 용기에 보관하였다. 사용한 황산은 Fisher Scientific의 0.1N 용액이었다.

확산실험

황산의 유효확산계수를 측정하기 위해 사용한 장치는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 three-neck flask, 항온수조, conductivity meter (Suntex SC 170)와 컴퓨터를 연결하는 data acquisition system (Omega TDA4)으로 구성되어 있다. Conductivity meter는 glass cell과 자동 온도보정 probe가 연결되어 있다. 실험 온도인 25, 50, 75°C에서 황산농도와 conductivity사이 관계가 직선이 되는 부분을 찾기 위해 농도에 따른 conductivity meter를 시험하였다.

확산실험에서는 250 mL의 DI water에 0.5g 시료를 미리 플라스크에 넣어 침지시키고 잘 교반하였다. 이 내용물이 항온수조에서 열적 평형관계에 도달한 후 플라스크의 주입구를 통해 1 mL의 황산을 순간적으로 주입하였다. 플라스크 내에서 용액의 황산농도는 시료내 황산의 확산으로 인하여 계속 변하기 때문에 이 농도를 1초 간격으로 측정하여 컴퓨터에 저장하였다. Data acquisition은 12분 동안 수행하였고 30분 후 측정된 산 농도를 Crank(4)에 의해 주어진 uptake식에 나타난 C_{∞} 로 채택하였다.

결과 및 토론

확산 실험에서는 conductivity와 산 농도사이 직선적인 관계를 얻기 위해 황산 농도가 0.001N 이하 범위에서 실험하였다. 확산실험에서 얻은 시간에 따른 전형적인 conductivity 모양은 Fig. 2와 같다. 응답곡선에서 황산 주입 후 conductivity가 2초 후에 최대에 도달한다는 것을 알 수 있고, 이 같이 빠른 응답 때문에 probe lag로 인한 오차는 발생하지 않을 것으로 생각할 수 있다. 그리고 Fig. 2에 나타난 것처럼 측정된 conductivity 값에 상당한 signal noise가 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 noise는 기기보다 플라스크 내 혼잡으로 인한 turbulence 때문에 생기는 것으로 생각되고 이 noise를 실험적으로 제거할 수 없었다.

교반속도와 침지시간(presoaking time)의 영향

교반속도와 침지시간은 시료 내부에 황산의 확산속도에 크게 영향을 미칠 수 있는 주요 매개변수라고 생각되었기 때문에 각 시료의 확산 실험에 앞서 이들 영향을 조사하였다. 그러나 각 조건에서 측정된 conductivity 값들이 signal noise 범위 내에 들었기 때문에 직접 비교할 수 없었다. 그래서 측정된 conductivity 값들을 Sigma Plot 프로그램을 사용하여 선형회귀법으로 곡선을 만들어 비교하였다. 최대 conductivity에 도달하는 시간을 0으로 두고 시간을 보정한 결과 Fig. 3과 같은 그림을 얻었다. Fig. 3에서 교반속도가 400~700 rpm 범위 내에서 교반속도가 conductivity 곡선 모양에 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 이것은 이 교반속도 범위에서 외부 film저항은 무시될 수 있다는 것을 뜻한다. 여기서는 구체적인 자료를 제시하지 않았지만 시료를 물에 10분, 2시간, 하룻밤 동안 침지해 두었을 때도 비슷한 결과를 얻었다. 그래서 교반이 잘 되고 균일하게 시료가 침지되도록 수행한 실험조건의 중간에 해당하는 조건인 교반속도를 600 rpm, 침지시간을 2시간으로 선택하여 모든 확산실험을 수행하였다.

유효확산계수

유효확산계수를 측정하기 위하여 앞에서 설명한 바와 같이 noise를 보정하여 conductivity 곡선을 얻었다. Fig. 4는 황산의 실험적인 fractional uptake $F(t)$ 와 Crank(4)가 제시한 식으로 계산한 이론적인 $F(t)$ 를 비교한 그림이다. 이론 값과 실험 값이 비교적 잘 일치하여 선택한 모델이 타당한 것을 알 수 있다. 유효확산계수는 SAS NLIN 프로그램을 사용하여 계산하였다. 이 유효확산계수로부터 Arrhenius 그림을 그려 bagasse, corn stover, rice straw, yellow poplar의 Arrhenius 상수 값들을 결정하여 Table 1에 수록하였다. Rice straw에 대한 활성화에너지가 가장 높았는데 이것은 온도에 가장 민감하다는 것을 뜻한다. Bagasse의 활성화에너지가 가장 작았다. 그리고 이 연구에서 구한 yellow poplar의 활성화에너지는 같은 목질계인 aspen의 활성화에너지보다 약 50% 작았다(3).

참고문헌

1. M. Fukuyama and H. Urakami, Mokuzai Gakkaishi, 28, 147(1986).
2. S. Kumar and V. K. Jain, Holsforsh Holzvertwert, 25, 21(1973).
3. L. M. Tillman, Y. Y. Lee and R. Torget, Appl. Biochem. Biotech., 24/25, 103(1990).
4. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Chap. 6, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.

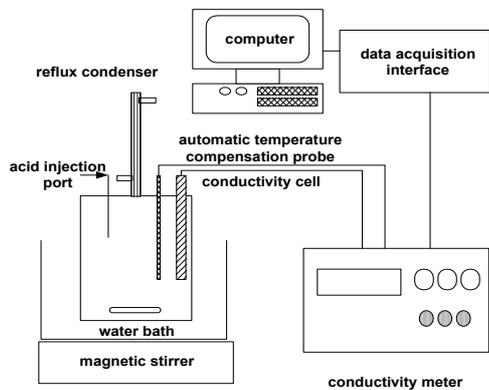


Fig. 1. Experimental apparatus.

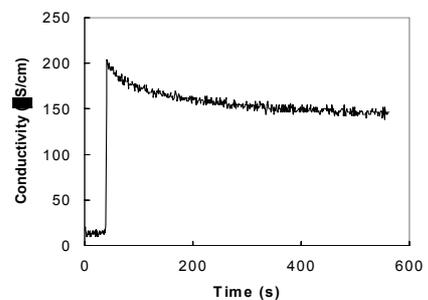


Fig. 2. Typical conductivity profile.

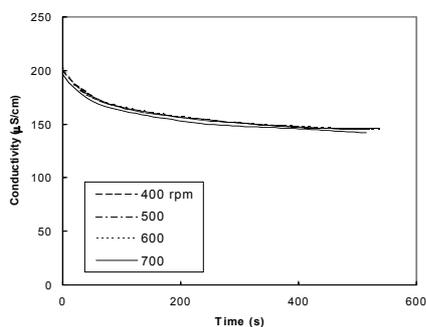


Fig. 3. Effect of stirring speed.

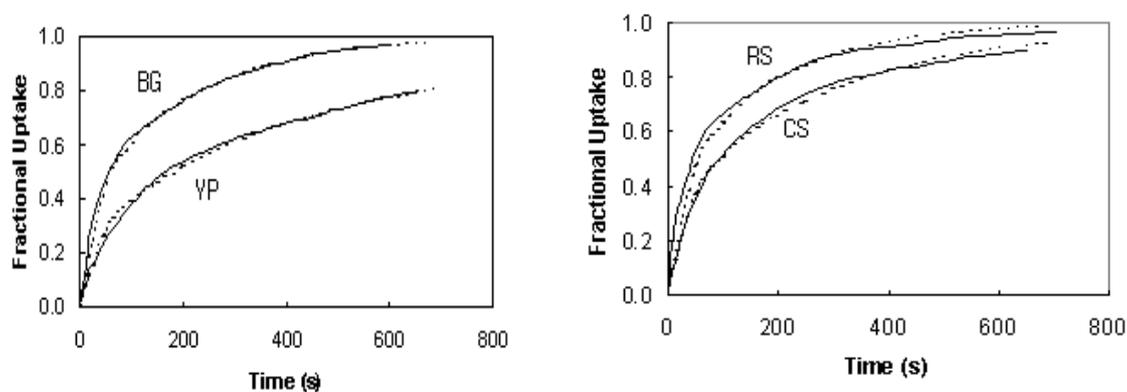


Fig.4. Fractional uptake of acid by various biomass feedstocks: BG(bagasse), YP(yellow poplar), RS(rice straw), CS(corn stover), -: best fit from experimental data, --: theoretical values.

Table 1. Arrhenius constants for acid diffusion $D_e = D_o \exp(-E/RT)$

Biomass	D_o (cm^2/s)	E (cal/mol)
Bagasse	2.69×10^{-4}	2,610
Corn stover	1.16×10^{-3}	3,540
Rice straw	2.46×10^{-2}	5,000
Yellow poplar	6.08×10^{-4}	3,500