

열플라즈마를 이용한 탄화수소의 분해로부터 카본블랙의 생성

양혜민, 이태욱, 박동화*
 인하대학교 화학공학과
 (dwpark@inha.ac.kr*)

Production of Carbon Black from the Decomposition of Hydrocarbon by a Thermal Plasma

Hye-Min Yang, Tae-Uk Lee, Dong-Wha Park*
 Department of Chemical Engineering, INHA University
 (dwpark@inha.ac.kr*)

서론

산업적으로 카본블랙은 자동차, 항공기 및 산업용 타이어 등 고무 관련 제품의 필수 보강제로서 널리 사용되고 특수적으로 흑색착색제로서 산업용 페인트, 코팅, 플라스틱 및 섬유용 착색제, 각종 인쇄물 및 신문 인쇄용 잉크 및 토너용 잉크의 원료로 주로 사용된다. 또한 전도성소재 및 2차 전지용 conductor로 활용되고, 전지블랙으로서 고부가가치를 창출하고 있다.

본 실험에서는 고온, 고효율성 및 급냉각의 특성을 갖는 대기압 DC 플라즈마제트를 이용하여 산화제(물, 산소 등)와의 반응 없이 탄화수소를 직접 열분해하여 산업적으로 널리 이용될 수 있는 카본블랙을 고품질로서 제조하였고 더불어 고순도의 수소를 생산하여 연구를 수행하였다.

이론

본 실험은 고온, 고효율성 및 급냉각의 특성을 갖는 대기압 D.C 플라즈마 제트를 이용하여 산화제(물, 산소 등)와 반응 없이 탄화계수소인 아세틸렌, 메탄을 직접 열분해 하여 고품질의 카본블랙을 제조함과 동시에 2차 대기오염원의 생성을 막는 친환경적인 공정이다. 즉, 이 플라즈마 시스템의 주된 장점은 CO₂와 다른 오염 물질들(NO_x, SO_x, 등)을 방출하지 않은 청정공정이라는 것이다[1-2]. 또한 이온화도가 높은 열플라즈마는 열역학적으로 유리한 화학 반응을 가속하거나 흡열 개질 공정에서 요구되는 에너지를 제공하는데 이용될 수 있다[3-4].

실험

본 실험의 공정에서는 두 가지의 생성물이 생성되는데 하나는 카본블랙이며 다른 하나는 수소이다. 이중 산업적으로 널리 사용되는 카본블랙의 재사용에 대한 연구 및 실험을 수행하였다.

플라즈마 발생장치를 기준으로 하여 전원 공급 장치, 반응부, 이중 수냉관을 이용한 냉각부 등을 연결하였다. 플라즈마 발생 가스 및 반응가스들은 유량계를 이용하여 최종적으로 플라즈마 발생부 및 반응부에 들어가는 유량을 조절하였다. 냉각 공정을 통하여 안정화된 최종 생성물은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 실험에 사용된 열플라즈마 발생 장치에 대한 구성도를 아래의 Fig. 1 에 나타내었다.

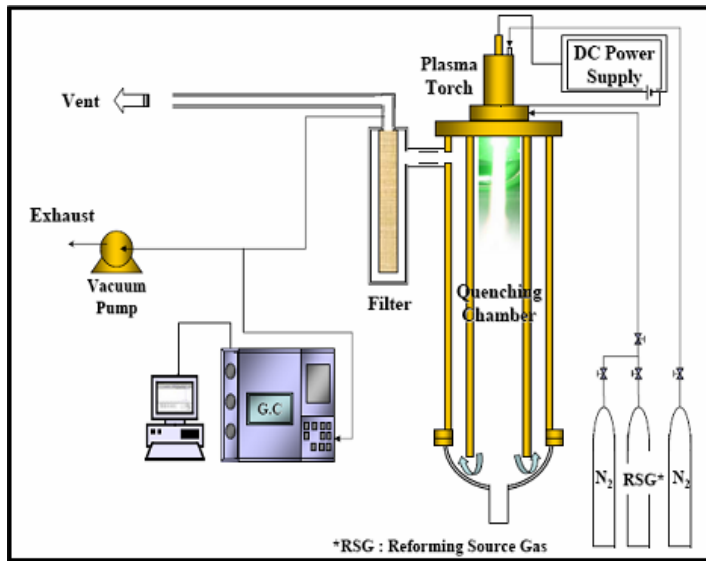


Fig1. Schematic diagram for the production of hydrogen and carbon black

Table. 1 Experimental conditions

plasma formation gas	Nitrogen (13 LPM)
source gas	Methane (99.9%) (3 LPM)
	Acetylene (98%) (3LPM)
Plasma input power	4~4.3 kW

플라즈마 발생 장치는 음극으로 텅스텐 봉을 사용하였으며, 양극으로는 구리 노즐을 이용하였다. 플라즈마 발생 전력은 약 4.3kW로 플라즈마 발생가스로는 질소(99%)를 사용하였다. 질소의 유입유량은 13LPM으로 실험하였다.

실험 조건은 소스가스로서 메탄과 아세틸렌 3LPM으로 총 5분동안의 반응을 수행하였고 위의 Table 1에 플라즈마 발생 조건 및 실험 수행의 내용을 나타내었다. 이때 생성된 카본블랙에 대한 분석은 SEM과 TEM을 이용하여 입자의 크기와 형상을 관찰하였고 그 외에 XRD, RAMAN, PSA, BET, EA 등을 통하여 분석하였다.

결과 및 토론

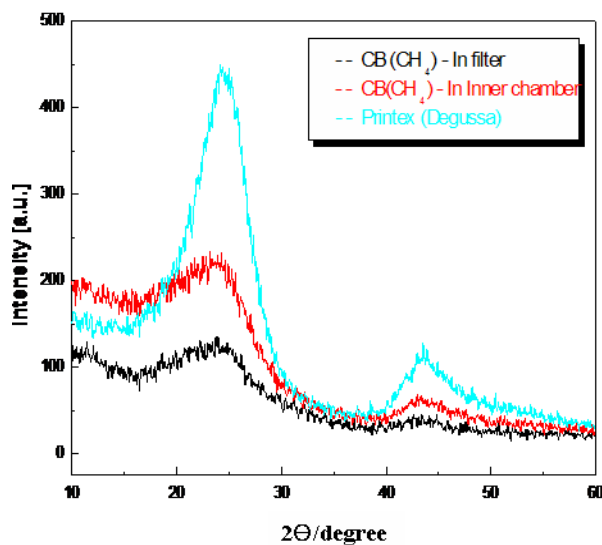


Fig. 2 XRD spectra of the produced Carbon Black (Methane)

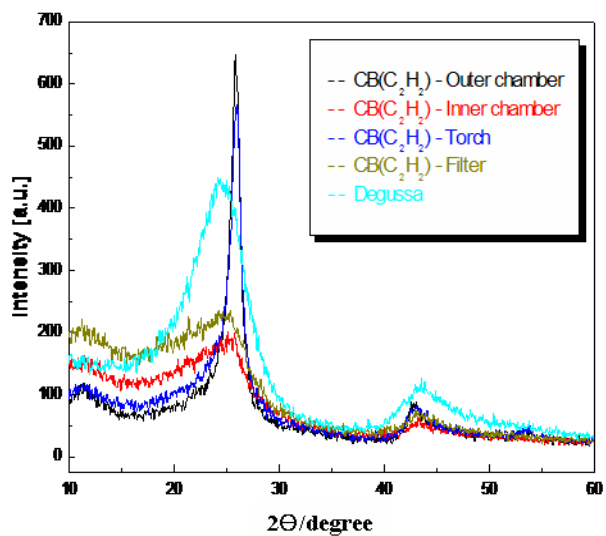


Fig. 3 XRD spectra of the produced Carbon Black (Acetylene)

Fig. 2 와 Fig. 3 의 XRD Spectra에는 상용화되는 카본 블랙의 피크와 함께 생성된 카본 블랙의 피크를 나타내었다. Fig. 2. 는 메탄분해시의 XRD spectra로 포집위치에 따라 그 정도의 차이는 있지만 무정형의 카본블랙이 생성되었다. Fig. 3에서는 아세틸렌분해시의 피크로 포집위치에 따라 결정성을 띤 것과 무정형의 카본블랙이 얻어짐을 확인 할 수 있었다. 플라즈마 토치와 Outer Chamber에서 포집된 것의 경우에는 상용화된 카본블랙의 경우보다 좋은 결정성을 띠고 그 외의 위치에서 포집된 것의 경우에는 메탄의 경우와 비슷한 무정형의 피크를 보였다.

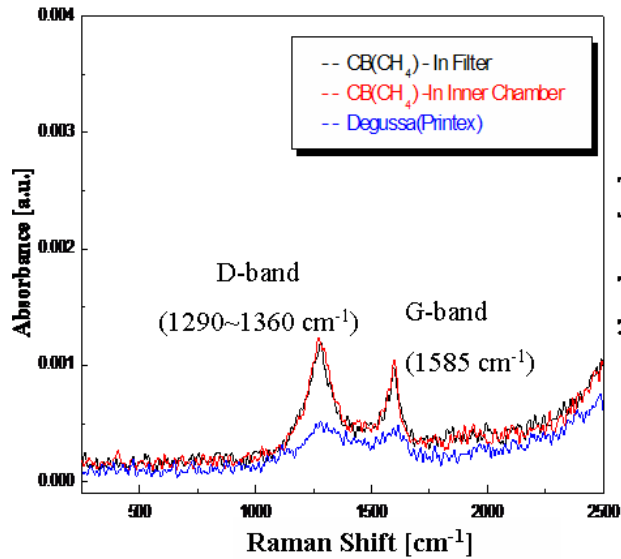


Fig. 4 Raman spectra of the produced Carbon Black (Methane)

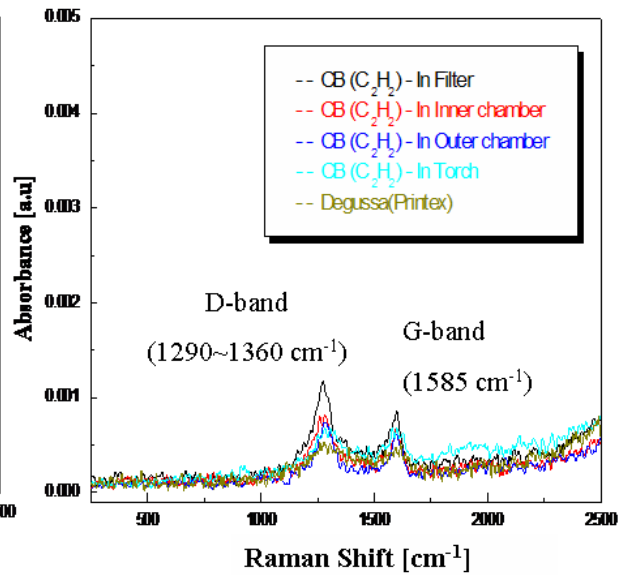


Fig. 5 Raman spectra of the produced Carbon Black (Acetylene)

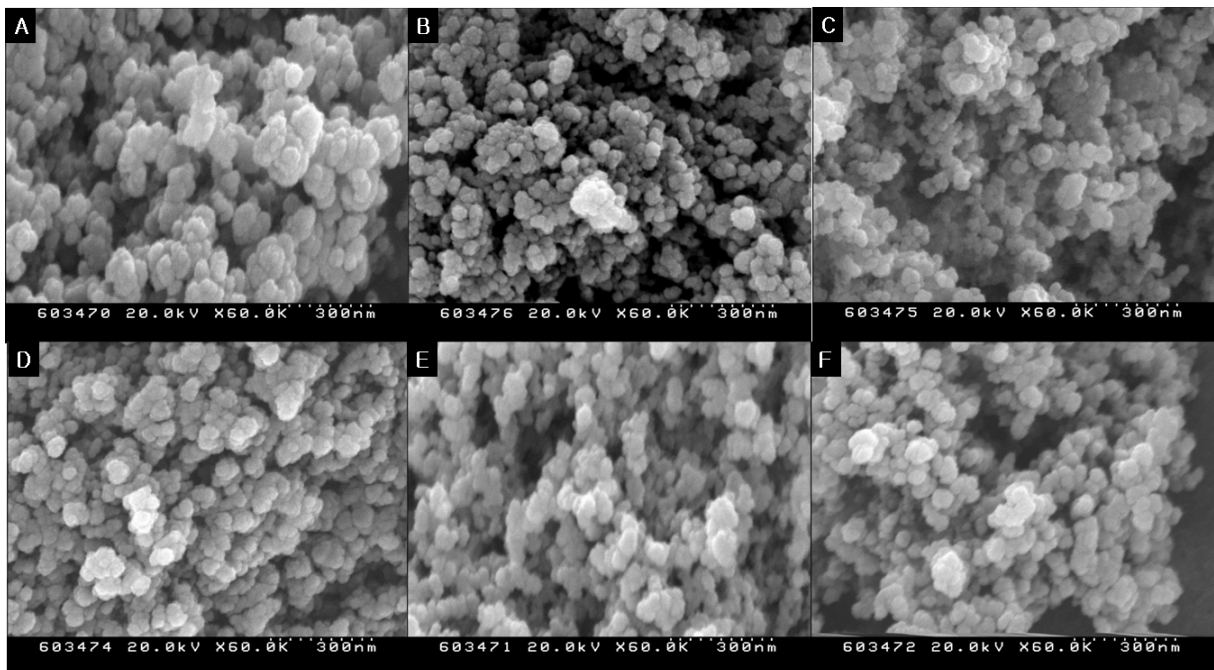


Fig. 6 SEM images of the carbon black (CB)

Fig. 4 와 Fig. 5 는 생성된 카본 블랙과 상용화된 카본블랙의 Raman peak를 비교한 것이다. 첫 번째 피크는 D-band (defective graphite)를 그 오른쪽의 피크는 G-band를 나타내는 피크로서 메탄과 아세틸렌 분해 실험에서 얻어진 카본블랙과 상용화된 카본블랙과 유사한 흑연 구조를 나타내는 피크를 확인할 수 있었다[5].

Fig. 6은 메탄과 아세틸렌의 분해 시 생성된 입자들의 SEM 이미지를 보여주고 있다. A는 상용화된 카본블랙의 이미지이며, B와 C는 메탄분해시 생성된 카본블랙의 이미지로 B는 필터에서 C는 Inner chamber에서 포집된 카본블랙의 이미지이다. D~F는 아세틸렌 분해시의 반응기 내 포집 위치에 따른 이미지들이다. D는 필터에서 E는 Inner chamber, F는 Outer chamber에서 각각 포집된 카본블랙 이미지이다. 입자의 크기는 메탄과 아세틸렌에서 생성된 카본 블랙의 입자크기의 분포가 20~50 nm로 비교적 균일한 사이즈로 형성되어 있고 포도송이와 같이 입자들이 뭉쳐져 있는 형상을 보인다.

본 연구의 수행 후 메탄분해실험에서는 무정형의 카본블랙이 얻어졌으며, 아세틸렌의 경우에는 반응기내의 포집 위치에 따라 결정성을 띠는 카본블랙과 무정형의 크게 두 종류의 카본블랙을 얻을 수 있었다. 열 플라즈마를 이용한 공정에 의한 카본블랙의 생성은 기존 furnace방법으로 생성하는 것보다 시간을 크게 단축시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 생성된 카본블랙의 입자크기가 상용화된 토너용 카본블랙의 사이즈와 유사하게 수십 나노사이즈로 매우 작게 측정되어 토너용 카본블랙으로의 응용에 연구 가능성을 보였다.

참고문헌

- [1] N.Muradov / International Journal of Hydrogen Energy 26(2001), P.1165-1175
- [2] Osuka,K.,Kobayyashi,S., and Takenaka,S. Journal of Catalysis 200 (2000),p.4-9
- [3] S. Abanades, G. Flamant, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005), p.843-853
- [4] L. Bromberg, and R. Ramprasad, International J. of Hydrogen Energy 25 (2000) 1157-1161
- [5] T.C. Chieu, M.S.Dresselhaus and M. 뚜애. Phys. Rev. B 26 (1982), p.5867-5877