

태양열 유동층 입자흡열기를 위한 탄소나노튜브 마이크로비드의 성형

김수영* · 손하은* · 김성원*[†] · 박성희**[†]

*한국교통대학교 화공생물공학과, 교통에너지융합학과
27469 충청북도 충주시 대학로 50

**우석대학교 에너지전기공학과
27841 충청북도 진천군 진천읍 대학로 66

(2025년 1월 3일 접수, 2025년 1월 22일 수정본 접수, 2025년 2월 3일 채택)

Fabrication of Carbon Nanotube Microbeads for Solar Fluidized Bed Particle Receiver

Suyoung Kim*, Haeun Son*, Sung Won Kim*[†] and Sung Hee Park**[†]

*Department of Chemical and Biological Engineering, Department of IT-Energy Convergence,
Korea National University of Transportation, Chungju-si, Chungbuk, 27469, Korea

**Department of Energy Engineering, Woosuk University, 66, Daehak-ro, Jincheon-eup, Jincheon, Chungbuk, 27841, Korea
(Received 3 January 2025; Received in revised form 22 January 2025; Accepted 3 February 2025)

요 약

유동층 적용이 어려운 탄소나노튜브 분말을 태양광 유동층 흡열기에 적용가능하기 위한 마이크로 비드 제조법이 제안되었다. 이 방법은 *m*-cresol을 분산제로 이용하고, 마이크로 수준의 입자 성형을 위한 교반기에 의한 분쇄 및 1차 응집체 표면의 잔류 *m*-cresol을 세척하여 재응집을 방지하는 것을 특징으로 하였다. 다양한 방법 중, 입자 표면 물과 흡유지를 이용한 표면 분산제 제거를 통해 성형된 입자는 평균 입도 363 μm 이고, 겉보기 입자밀도는 251 kg/m^3 으로 유동성이 좋은 Geldart A 입자로 분류되었다. 제작된 입자는 높은 열용량(1,039 J/kg·K)과 태양광 에너지 흡수율(98.78%)을 나타내어, 입자 흡열기에 적용 가능성을 나타내었다. 입자 유동 특성에 있어 자유흐름 그룹에 해당하는 낮은 안식각(33.8°)을 보였다. 유동층 흡열기 냉간장치(50 mm I.D. × 1000 mm high)를 이용한 유동화 실험에서 CNT 분말 및 기존 성형법에 의한 마이크로 비드 대비, 낮은 최소유동화 속도(0.056 m/s)를 나타내어, 유동층 흡열기에 적합함을 보였다.

Abstract – Recent interest in solar fluidized bed receivers (SFBR) for preheating gases at medium to low temperatures has been growing attention toward enhancing their energy efficiency by utilizing carbon nanotubes (CNTs) as particle materials. To enable the application of CNT powders, which are challenging to fluidize, in the SFBR, a microbead fabrication method has been proposed. The method involves the use of *m*-cresol as a dispersant, mechanical agitation for micro-scale beads formation, and removing the residual *m*-cresol on the surface of primary agglomerates to prevent re-agglomeration. Among various techniques, microbeads formed by removing surface dispersants using water and cresol-absorption exhibited an average particle size of 363 μm and an apparent density of 251 kg/m^3 , classifying them as Geldart A particles with excellent fluidization properties. The fabricated microbeads demonstrated high thermal capacity (1,039 J/kg·K) and solar energy absorption efficiency (98.78%), indicating their suitability for SFBRs. The microbeads showed a low angle of repose (33.8°), corresponding to a free-flowing group. Fluidization experiments conducted using a cold-flow fluidized bed model (50 mm I.D. × 1000 mm height) revealed a lower minimum fluidization velocity (0.056 m/s) compared to CNT powders and conventionally fabricated microbeads fabricated, confirming their applicability to SFBRs.

Key words: Solar energy, Particle receiver, Fluidized bed, Carbon nanotube, Microbead

1. 서 론

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kswcfb@ut.ac.kr; drpark@woosuk.ac.kr

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.

화석 연료의 사용으로부터 오는 에너지 위기와 환경 오염의 문제가 동시에 발생함에 따라, 전세계는 재생에너지를 효율적으로 이용하고, 전환하는 시스템 개발에 지속적인 노력을 기울이고 있다. 특히, 태양열 시스템은 높은 효율과 상대적으로 낮은 투자비와 가정 난방

및 산업 가열 시스템 적용을 위해, 지난 수십년 동안 많은 관심을 받아왔다[1].

일반적으로, 공정 열은 전체 산업에너지 소비량의 50-70%를 차지하고, 이 중 45%는 저온 및 중온 열에 해당한다. 이에 따라, 이를 태양열로 보충하기 위한 산업공정용 태양열(solar heat for industrial process: SHIP) 기술은 과거 수십년 동안 매우 빠르게 개발되어 적용되고 있고, 지속적으로 전세계에서 더 많은 관심을 받고 있다[2,3]. 다양한 SHIP 기술에 있어, 태양열 기체 가열기(solar gas heater)는 300 °C 미만의 중·저온 영역의 기체 예열을 위한 에너지를 요구하는 화력발전소 및 정유 산업의 가스 예열 등에 적용 가능성이 높아짐에 따라 이 기술의 응용연구가 증가하고 있다[2,4].

태양열 기체 가열 시스템은 크게 태양광을 모으는 집광기술과 모아진 태양광을 열전달 매체에 전달하는 흡열기(receiver) 기술로 구분할 수 있다. 흡열기 시스템은 직접 조사 방식과 간접 조사 방식으로 구분될 수 있는데, 다양한 흡열 시스템 중, 흡열 매체로서 고체 입자를 이용하는 입자 흡열기(particle receiver) 기술은 높은 에너지 효율로 인하여 많은 연구가 이루어지고 있다[5]. 특히, 유동화된 고체입자의 원활한 혼합과 이에 의한 높은 열전달 특성을 갖는 유동층 운전방식을 이용하여, 고체 흡열기 내 국부적 과열에 대한 리스크를 최소화하고, 높은 열적 안정성과 열전달 계수를 제공하는 태양광 유동층 흡열기(solar fluidized bed receiver: SFBR)는 유망한 기술로 평가되고 있다[4,6].

지금까지 SFBR은 성능 향상을 위해 형태와 설계 및 유동층 입자에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다[7]. 특히, SFBR 내 입자의 물성은 흡열 효율은 물론 유동층 운전 성능에 큰 영향을 미치므로, 실리카, 지르코니아 등 무기계 입자, 코크스 및 카본 블랙과 같은 유기 탄소계 입자, 실리콘 카바이드와 같은 유기 복합입자 등에 대한 다양한 연구가 이루어져 왔다[8,9].

최근, SFBR을 위한 열흡수체 입자로서, 높은 비표면적과 열전도성, 전기전도성 및 다른 재료와의 결합특성으로 인해, 에너지는 물론 바이오, 제약 및 화장품 등 다양한 영역에서 활용되고 있는 탄소나노튜브(Carbon nanotube: CNT)에 대한 관심이 증대하고 있다[10,11]. Kim 등 [6]은 sp^2 -hybridized carbon atoms을 갖는 구조와 함께 π -밴드에 의한 광학 전이 특성에 의해 매우 우수한 광학 흡수체로 평가되는 multi-walled CNT (MWCNT) 분말을 태양에너지 흡수체로 이용하는 SFBR을 제안하였다. 그들의 연구에서 CNT 분말은 높은 열효율을 나타냈으나, 유체 항력에 의한 흐름보다 입자간 응집력이 더 커서 유동층 형성이 어렵고, 미립자의 비산량이 높아 운전 기체속도 범위가 좁은 단점을 보고하였다[6,12]. 따라서, CNT 분말을 SFBR에 적용하기 위해서는, 나노 수준의 CNT 분말을 높은 입자 밀도와 마이크로미터 수준의 입자크기를 갖는 유동층 운전 적합 입자로의 거대화(macronization) 및 고밀도화(densification)이 필요하다[13].

CNT 분말의 거대 입자화 및 고밀도화를 위한 다양한 제조 방법이 제안되었으나, 대부분의 연구는 흡착제 용도의 다공성 에어로겔 형태의 저밀도 입자를 중심으로 수행되었고, 유동층 흡열기에 적합하도록 Geldart 그룹 A 또는 B 입자군[14]에 적합한 수백 마이크로미터 이상의 입도 및 높은 입자밀도를 갖는 입자 성형 연구는 매우 드물다[15,16]. CNT 분말의 입자 성형에 있어, 일차적으로 중요한 것은 나노입자의 분산이며, 특히 고밀도화를 위해 분산제 내에 CNT를 수십 wt% 수준의 고농도로 분산시키는 것이 중요하다. Chiou and

Huang[17]은 첨가제나 복잡한 전처리 과정 없이 *m-cresol*을 분산제로 이용하여 CNT를 고농도에서 분산시켜 고밀도의 필름 형성이 가능함을 보고하였고, Lee and Kim[16]은 *m-cresol*로 분산시킨 CNT를 실린지(syringe) 사출을 통해 CNT 입자화가 가능함을 보고하였다. 보고된 제작 입자의 밀도는 352 kg/m^3 으로 10배 이상의 밀도 증가가 가능하였으나, 입자의 직경은 1.6-1.9 mm로 마이크로수준으로의 제어는 어려움에 확인하였고, 이에 대한 개선이 필요함을 제안하였다[16].

이에 본 연구에서는 태양광 유동층 흡열기(SFBR)에 적합한 CNT 마이크로 비드(microbead) 제조 및 성형의 개선된 방법을 제안하였다. 기체-고체 유동층에서 원활한 유동성을 갖는 Geldart A 그룹 수준의 고밀도 입자 성형을 위해, CNT 분산제로 *m-cresol*을 이용하고, 마이크로 미터 수준의 입도 및 구형도 제어를 위해 교반 및 세정 등의 방법을 제시하였다. 본 연구에서 성형된 입자들의 성능 검증을 위해, CNT 분말 및 기존 제작법[16]에 의한 비드들과 물질 및 유동층 내 유동화 특성을 상호 비교하였다.

2. 실험

2-1 시약 및 재료

본 연구에서 마이크로 비드 성형에 사용된 재료는 MWCNT 분말이며, 나노튜브 성장 형태 분류에 있어 수직 배열 탄소나노튜브(vertically aligned carbon nanotube: VACNT; FloTube™ 7000, C-Nano)이다. VACNT 입자는 촉매 표면에서 나노튜브가 수직적으로 길게 성장하여, 분말 상호간 물리적 얽힘 정도가 커서 입자 거대화를 위한 성형에 유리하다[3,15]. VACNT 입자의 평균 입도는 $998 \mu\text{m}$ 이며, 겉보기 밀도는 31 kg/m^3 이다. Fig. 1은 성형 전 VACNT 분말의 SEM(scanning electron microscopy) 사진이며, 각 입자간 서로 물리적 얽힘 특징이 잘 나타남을 알 수 있다. 성형을 위한 VACNT의 분산제로서 99% 순도의 *m-cresol*(Sigma-Aldrich)가 사용되었다.

2-2. 흡수체 제조 방법

CNT 분말은 상호 응집력 및 나노튜브 간 얽힘 현상에 의해 성형이 어렵다. 본 연구에서는 이러한 특성을 개선하기 위해 *m-cresol*을 분산제로 이용하는 마이크로 비드 제조법을 Fig. 2와 같이 제안하였다. 초기, Lee and Kim[16]이 제안한 실린지 노즐(syringe nozzle)을

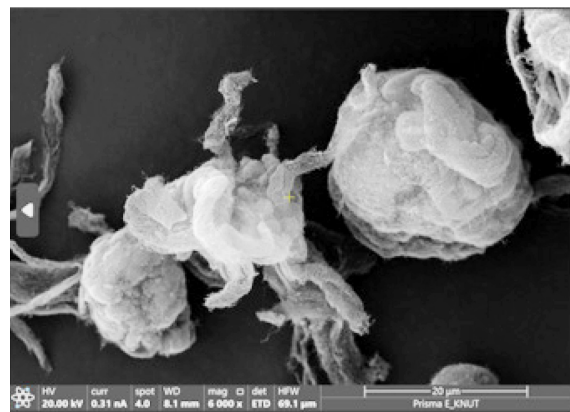


Fig. 1. Scanning electron microscopy of multi-walled carbon nanotube.

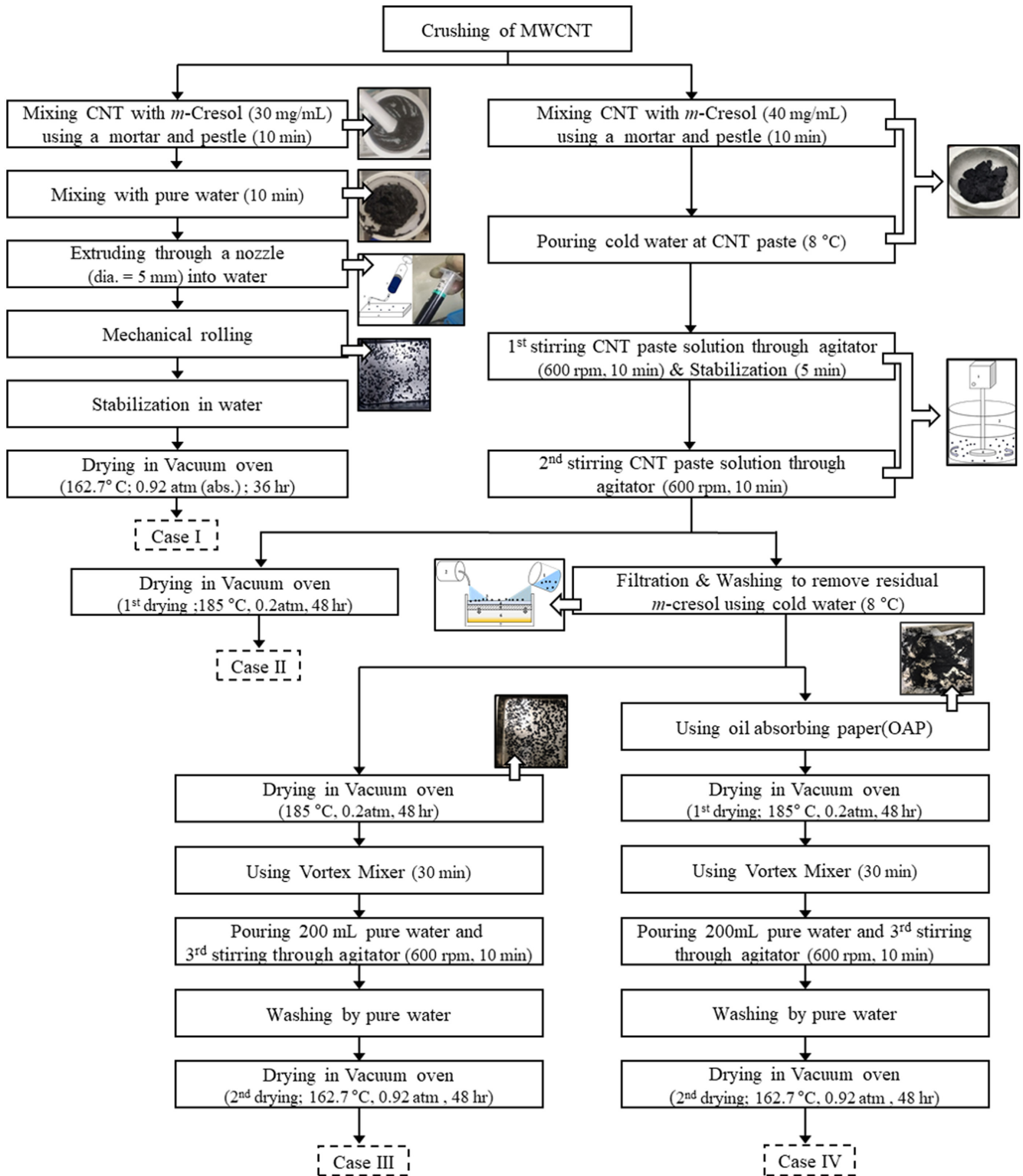


Fig. 2. Flow diagram of preparation process of CNT microbeads.

이용한 제조법(case I)을 비교군으로서 제작하였고, 이를 기준으로 구형도와 평균 입도를 낮추기 위한 다양한 방법을 적용하였다(case II – IV). 기존 체법인 case 1은 *m*-cresol과 VACNT를 30 mg CNT/mL cresol로 혼합하여 페이스트(paste) 상태로 제조한 후, 물에 실린지 노즐을 통해 일정한 크기로 압출하는 형태이다. 이는 구형 입자를 생성할 수 있으나, paste의 높은 점도에 의해 구형도가 낮아

지고, 작은 입자 직경으로 제어하기 어려웠다. 이에 본 연구에서는 실린지 없이, 초기 작은 응집체로 분쇄하기 위해 교반기를 사용하였다. 입자 응집성 향상을 위해 *m*-cresol과 VACNT 혼합농도는 40 mg CNT/mL cresol로 상향하여 페이스트를 제조한 후, 저온의 물(8 °C) 내에서 10분간 600 rpm 조건에서 교반 및 분쇄하여 마이크로 미터 단위의 초기 응집체 입자로 분산시켰다. 이 때, 1차 응집

체입자 내 *m*-cresol의 친수성 하이드록실기가 활성화되어 응집체가 높은 구형성을 띌 수 있도록 5분간 안정화 시간을 부여하였다. 이후, 1차 교반과 동일한 조건에서 2차 교반을 수행하였으며, 물이 제거된 응집체는 내부 액체 제거를 위해 진공 오븐(185 °C, 0.2atm)에서 48시간 동안 건조시켜 마이크로 비드를 수집하였다(case II). 진공 오븐에서의 건조에 있어 응집체 내 잔류 *m*-cresol의 최종 입자 성상에 대한 영향을 확인하기 위해, 건조 전 두가지 *m*-cresol 제거법을 적용하였다. 첫번째는 순수한 물로 응집체 표면을 씻어주는 것이고(case III), 두번째 방법은 1차로 물로 씻겨진 응집체에 대해 추가적으로 표면 *m*-cresol 제거를 위해 오일 흡착지를 이용하는 것이다(case IV). 각각의 경우에 대해 표면 *m*-cresol을 제거한 후, case II와 동일한 방법으로 1차 건조를 수행한 후, 일부 입자간 상호 부착된 것을 분리시키기 위해 10분간 교반기로 교반시킨 후, 진공 오븐을 통해 48시간 동안 2차 건조(162 °C; 0.92 atm)를 수행하여 최종 마이크로 비드를 얻었다.

2-3. 실험 방법 및 분석

제작된 마이크로비드의 유동성을 확인하기 위한 태양열 유동층 흡열기 냉간장치(cold model)의 형상은 Fig. 3과 같다. 수력학적 거동을 확인하기 위해 투명한 Plexi-glass column으로 제작되었다. 유동층 장치는 분산판과 주탑(main column; 50 mm I.D. × 1000 mm

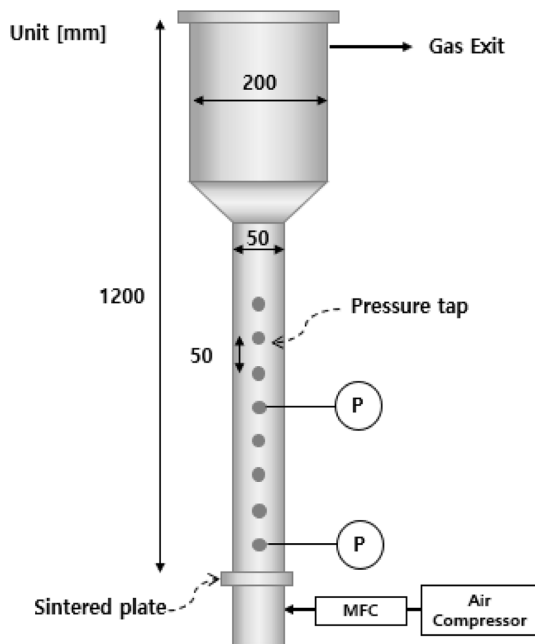


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

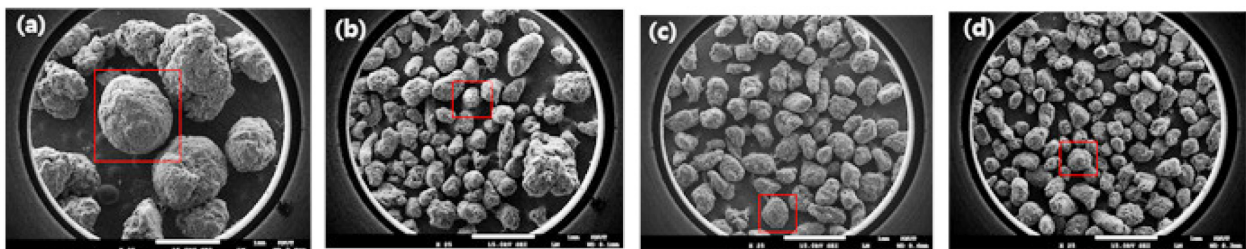


Fig. 4. Magnified images of CNT microbeads: (a) case I, (b) case II, (c) case III, (d) case IV.

high)으로 구성되어 있으며, 입자의 비말동반(carry over)을 최소화하기 위해 주탑은 200 mm 직경으로 확장되었다. 유동화 특성 연구를 위해 주탑 벽면에 압력탭이 설치되어 연결된 차압계(model 254, Setra, USA)를 통해 층 내 차압을 측정하였다. 유동화 기체를 주입하기 위해 유량계(mass flow meter, RK1150, Kojima instrument, Japan)를 사용하여 기체를 다공성 분산판(sintered stainless steel plate)을 통해 층으로 균일하게 분배하여 공급하였다.

제조된 CNT bead의 입도 분석을 위해 체 분석 법(screening analysis)을 이용하였고, 입자의 겉보기 밀도는 기공률 분석(Autopore 9605, Micromeritics, USA)을 통해 측정되었다. 입자 표면 분석을 위해 scanning electron microscopy(SEM: Quanta 400, Bruker, USA)를 사용하였으며, 입자 구형도는 3D scanning method(PartAn 3D, Microtrac, USA)를 이용하였고, 안식각 측정은 ASTM C1444-00에 따라 수행되었다. 흡수기에서의 광학적 특성을 확인하기 위해 micro-spectrometer(Lambda750, Perkin elmer, USA)를 이용하여 반사율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CNT 마이크로비드 입자 특성

Fig. 4와 5에 제작된 CNT 마이크로 비드 성형체들의 사진과 SEM 사진을 나타냈다. 전체적으로 입자들은 원형에 가까운 입자들이 형성되었으나, 기존 실린지-노즐법에 의해 제조된 case I 입자들은 약 1 mm 수준으로 교반기로 제작된 방법대비 상대적으로 큰 직경을 나타냈다. 신규 제안된 방법의 경우(cases II – IV), 구형에 가까운 작은 직경의 입자를 형성하였다. 입자 표면 비교에 있어, 페이스트 액적에 대해 기계적 굴림에 의한 case I의 표면은 매끄럽지 않고, 내부 기공이 관찰되었다. Case II-IV 입자들의 비교에 있어, 1차 입자 형성 후, 표면에서의 *m*-cresol을 유분 흡착지 등 여러 단계에서 최대한 제거한 case IV가 상대적으로 균질하고 매끄러운 표면이 관찰되었다. 이는 초기 입자 형성 후, 잔류된 *m*-cresol은 표면에서 탄소나노튜브의 응집을 방해하고, 응집된 나노튜브를 재분산시켜 입자의 균질한 표면 형성을 방해하기 때문이다[18]. 이러한 잔류 *m*-cresol에 의한 나노튜브 재분산 현상은 case I과 II에서 뚜렷이 나타나며, 표면의 균일성이 상대적으로 적게 나타나게 하였다.

Table 1에 CNT 분말과 제조된 CNT 마이크로비드들의 물성 및 열용량 값을 비교하였다. CNT 분말은 응집체 내 큰 공극을 갖는 VACNT의 특성과 큰 겉보기 부피(enveloped volume)로 인해 매우 낮은 겉보기 밀도(apparent density) 및 벌크 밀도를 갖는다. 반면에 제조된 마이크로비드 입자들은 분말대비 8.0–9.2 배 높은 겉보기 밀도를 나타내어, 고밀도화(densification)가 가능했음을 나타낸다. 이러한 CNT의 고밀도화는 CNT의 *m*-cresol 내 고농도 paste 형성

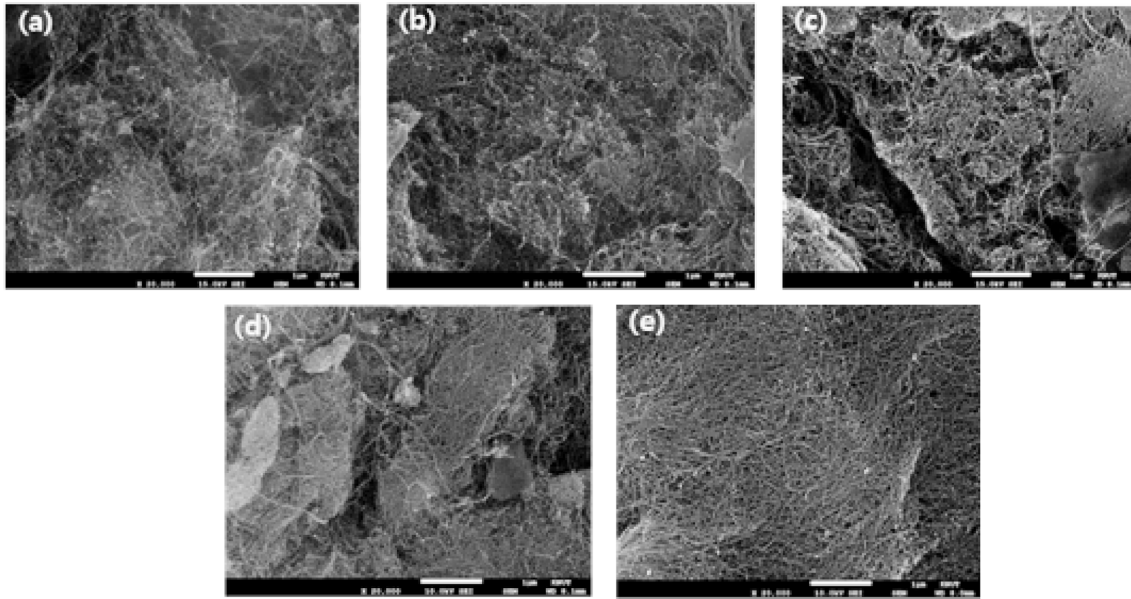


Fig. 5. Scanning electron microscopy images of CNT microbeads: (a) MWCNT, (b) case I, (c) case II, (d) case III, (e) case IV.

Table 1. Physical properties of multiwalled carbon nanotube and prepared microbeads

Type	MWCNT	Case I	Case II	Case III	Case IV
Bulk density [kg/m^3]	19	182	139.2	138	141.7
Particle apparent density, ρ_p [kg/m^3]	31	286	266	249	251
Particle diameter, d_p [μm]	998	921	440	385	362
Sphericity [-]	0.6	0.876	0.870	0.867	0.877
Solidity [-]	0.825	0.945	0.932	0.950	0.960
Heat capacity, C_{ps} [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]	721	979	1,200	957	1,039
Reflectivity ^{a)} (wavelength: 400-2000 nm) [%]	0.53	1.22	1.48	1.28	1.42

^{a)}Reflectivity = 1 - absorptivity

이 가능하기 때문이다[19]. *m*-Cresol의 페놀 하이드록시 양성자(phenolic hydroxyl proton)를 통한 전하 이동은 CNT와 *cresol*의 상호작용을 활발하게 하여 일차적으로 CNT의 *m*-*cresol* 내 분산을 원활하게 하고, 이후 CNT가 분산된 paste 액적을 물 속에 주입할 때, 친유성 CNT 응집체는 나노튜브간 적층을 통해 고밀도화 된 응집체를 형성하게 되는 것이다[17,19]. 이러한 나노튜브 적층 현상은 Fig. 5의 case II - IV의 SEM 사진에서 잘 나타난다.

비드 입자의 평균 직경에 있어, 기존 syringe-nozzle 방식의 case II 대비, 표면의 *m*-*cresol*을 제거한 case III과 IV의 직경이 크게 감소함을 나타냈다. 이러한 변화는 각 case 별 입도 분포 변화를 나타낸 Fig. 6에서 명확히 확인할 수 있다. 진공건조 전 1차 응집체 내 CNT 분산제인 *m*-*cresol*이 남아 있는 상태에서 건조를 수행한 case I과 II의 경우, 1000 μm 이상의 입자가 상대적으로 높게 존재하였으며, 이는 *m*-*cresol*이 초기 응집체 표면에서 CNT를 재분산 후, 주변 작은 입자를 재응집 시키기 때문이다. 추가적인 교반 및 표면 물세척, 유기용매 흡수를 수행한 case III과 IV는 500 μm 이하의 입도 분율이 높아, 표면 *m*-*cresol* 세정이 입도 제어에 효과적임을 확인할 수 있었다. 입자 구형도 비교에 있어, case III과 IV는 기계적 구름(mechanical rolling)에 의해 형성된 case II와 큰 차이가 없어, 분산제 농도 및 교반을 통해 구형도 제어가 가능함을 확인하였다. 열용량 비교에 있어, 생성된 마이크로 비드들은 CNT 분말 대비 높은 값을 나타내어, 태양열 흡수체로서 열저장성이 우수함을 나타

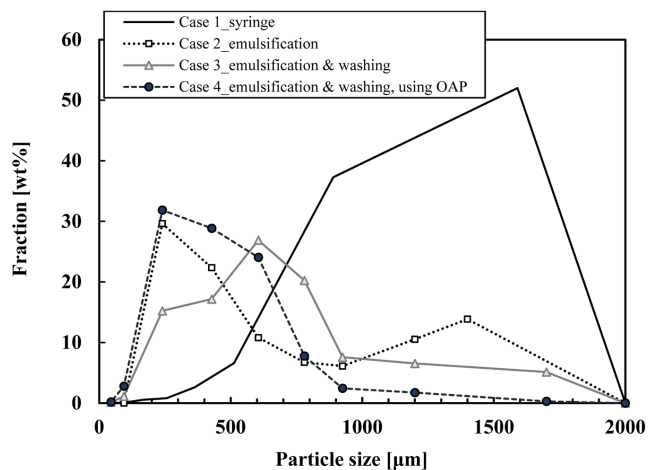


Fig. 6. Particle size distributions of prepared carbon nanotube microbeads.

낸다고 할 수 있다. 또한, 태양에너지 흡수체로서 중요한 요소인 반사율의 비교에 있어, 제조된 마이크로 비드들은 CNT 분말의 0.53% 대비 약간 높은 1.22-1.48%를 나타냈으나, 기존 태양광 열기에서 주로 사용되는 SiC 입자의 반사율(10.0-11.2%) 보다 매우 낮아, 높은 에너지 흡수율을 나타냈다[3,20]. 이에 따라, Table 1 및 Fig. 6로부터 case IV에 적용된 표면 세정 및 오일 흡수지율이

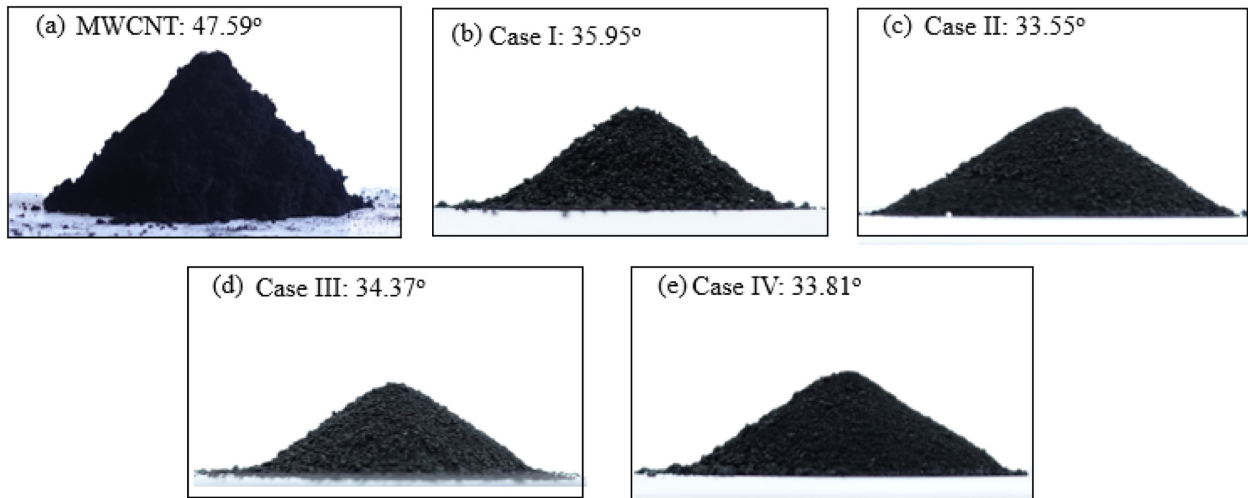


Fig. 7. Repose angles of CNT powder and prepared carbon nanotube microbeads.

용하여 제조된 CNT 마이크로 비드는 우수한 구형성과 낮은 입도, 높은 밀도를 제공함을 확인할 수 있었다.

3-2. CNT 마이크로비드 유동 특성

안식각은 분체 유변학의 본질적인 특성으로서, 입자의 유동 특성을 나타낼 수 있는 중요한 기초 정보들 중의 하나이다. CNT와 같은 큰 비표면적을 갖는 나노입자들의 낮은 흐름성은 이들의 유동층 적용을 매우 어렵게 하는 요소이다[20]. 이에 따라, CNT 분말의 태양광 유동층 적용을 위해서는 안식각의 제어가 필수적이다[21]. Fig. 7에 CNT 분말 및 본 연구에서 성형된 입자들의 안식각을 비교하였다. CNT 분말의 안식각은 높은 van der Waals 힘과 입자간 물리적 얽힘에 의해 흐름을 방해하여 47.6°의 높은 값을 나타냈고, 이는 Carr [22]이 보고한 흐름성 분류에 있어 응집성이 높은 그룹에 해당된다. 반면, 본 연구에서 제안된 방법에 의해 성형된 case II - IV 입자들은 33.6-34.4°를 나타내어, 자유흐름(free flowing) 그룹인 30°에 가까운 값을 냈다. 제작된 입자의 안식각은 기존 SFBR 입자로서 많이 사용되는 SiC 입자에 대해 Park 등[8,25]이 보고한 SiC 안식각(33.2-35.7°)과 유사한 값으로, 이는 제작된 CNT 마이크로 비드의 흐름성은 유동층에 적합함을 의미한다[16].

유동층 관점에서 입자의 유동 특성을 분류하는 또 하나의 기초 지표는 Geldart 분류이다[14]. 이는 고체 입자의 평균 직경, 입자 밀도 정보를 기준으로 유동층 적용 시, 유동화 특성을 예측할 수 있다[20]. CNT 분말과 제작된 CNT 마이크로 비드들을 표시한 Geldart 도표를 Fig. 8에 나타냈다. CNT 분말입자는 나노입자로서 기존 Geldart 분류 영역에서 분류할 수 없는 영역에 존재함을 알 수 있다. 이러한 경우, 입자의 유동성은 실험적으로 검증되어야 하며, Jeong 등[23]과 Lee 등[12]은 CNT 분말은 기존 입자와 다르게 기체속도 증가에 대해, 유동화 도달 전 Geldart C 입자의 성질을 나타내어, 높은 van der Waals 힘에 의한 입자 응집에 기인되어 채널링 현상 및 부분 유동화 영역을 거치나, 완전 유동화가 되면 Geldart B 입자와 같이 기포 유동층 현상을 나타낸다고 하였다. 이는 입자 뭉침에 의해, 입자의 물성이 변이 되기 때문으로, 기존의 Geldart 정의로 분류하기 힘들고, 유동화가 매우 어려움을 나타낸다[12]. 그러나, 본 연구에서, 제작된 case II - IV 입자들은 원활한 유동성을 갖는 Geldart A

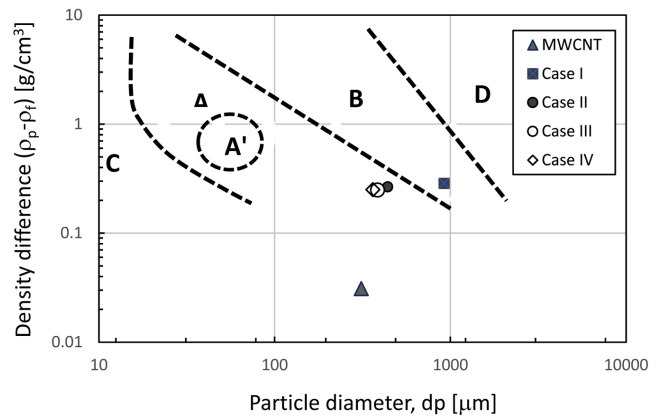


Fig. 8. CNT powder and prepared carbon nanotube microbeads on Geldart classification.

입자 영역에 포함되어, 유동층 적용에 적합한 입자로 판단된다.

상기 Geldart 입자 분류에 의한 입자 유동 특성을 검증하기 위해, CNT분말과 기존 성형법인 case I 입자, 신규 제작법인 case IV 입자에 대해 Fig. 3의 냉간 장치를 이용하여, 기체속도 변화에 따른 입자층의 압력 강하를 측정하였다. 일반적으로, 입자층으로 기체가 흐를 때, 마찰 및 운동학적 에너지 손실에 의해 압력강하는 선형적으로 증가하고, 최소 유동화 속도이상에서 입자층은 유동층으로 변화되며, 측정 범위 내 입자 무게에 비례하여 압력강하 값은 일정하게 된다[12,23]. Fig. 9(a)에 나타낸 CNT 분말은 기존 연구들[12,23]에서 보였듯이, van der Waals 힘에 의한 입자간 강한 응집력과 나노튜브간 물리적 얽힘에 의해, 유동화 속도 도달 전 특이 거동을 보이며 Geldart 도표에서의 비예측 영역 거동(Fig. 8)을 나타냈다. 또한, 낮은 입자 밀도임에도 불구하고, 높은 최소 유동화속도를 나타냈다. 특히, CNT 분말은 완전 유동화 도달 전, 기체 채널링(gas channeling) 현상과 국부적인 유동층 형성 등의 부분 유동화 흐름 영역을 거치게 되는데, 이는 유동층 반응기의 안정적인 운전 영역을 좁게 하는 문제를 일으킬 수 있다[8,24]. CNT 분말의 성형을 통해 고밀도화, 거대화 된 CNT 마이크로 비드들은 Fig. 9(b)와 (c)와 같이, Geldart A 또는 B 그룹의 일반적인 입자들과 같이, 기체속도 증가에 대해

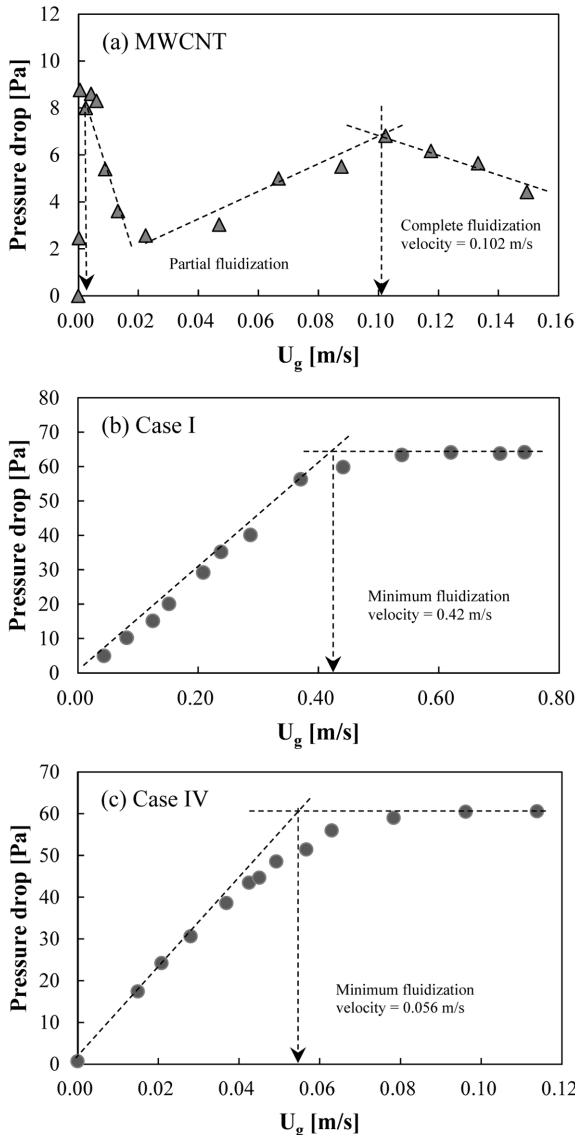


Fig. 9. Effect of gas velocity on pressure drop across beds of CNT powder and prepared carbon.

압력강하의 선형적 증가를 통해 최소유동화 조건에 도달하였다. 이러한 현상은 Fig. 8의 Geldart 도표를 통해 예측된 입자거동과도 잘 일치한다. 흥미롭게도 case IV는 case I 대비, 최소유동화 속도 지점 부근에서 완만한 변화를 나타냈는데, 이는 입도 분포가 넓기 때문에 나타나는 현상이다[8]. 실린지 노즐 사출방법에 의해 제작된 case I은 큰 평균입도로 인해 높은 최소유동화 속도(0.42 m/s)를 나타냄에 따라, 태양열 유동층 흡열기에 사용할 경우 높은 기체 유량이 필요하여 흡열기 온도를 저하시킬 수 있다[8,25]. 교반 및 응집체 표면 물세정을 이용하여 낮은 평균입도를 갖는 case IV가 상대적으로 낮은 최소 유동화 속도(0.056 m/s)를 나타냈고, 이는 case I 대비 태양열 유동층 흡열기의 넓은 운전범위와 고온의 기체를 얻을 수 있을 것으로 판단하였다[8]. 그러나, case IV의 최소유동화 속도는 Park 등[8,25]이 보고한 두 종류의 SiC 입자의 최소유동화 속도인 0.06 m/s($d_p = 52 \mu\text{m}$, $\rho_p = 2992 \text{ kg/m}^3$)와 0.017 m/s($d_p = 123 \mu\text{m}$, $\rho_p = 3015 \text{ kg/m}^3$) 보다 높은 값을 나타냈고, 이는 최소유동화 속도가 입자의 밀도보다 평균 입도에 더 지배적으로 영향을 미치기 때

문이다. 이에 따라, 흡열기 적용에 따른 운전범위 확대를 위해 Geldart A 그룹 범위 이내에서 입자의 평균 입도를 줄이기 위한 추가적인 연구가 요구된다.

4. 결 론

CNT 분말을 태양광 유동층 흡열기에 적용가능하기 위한 마이크로비드 제조법이 제안되었다. 이 방법은 *m-cresol*을 분산제로 이용하고, 마이크로 수준의 입자 성형을 위한 교반기 사용 및 1차 응집체 표면의 잔류 *m-cresol*을 세척하는 것을 특징으로 하였다. 성형된 입자는 평균 입도 $363 \mu\text{m}$ 이고, 겉보기 입자밀도는 251 kg/m^3 으로 Geldart A 로 분류되었다. 제작된 입자는 높은 열용량과 태양광 에너지 흡수율을 나타내어, 입자 흡열기에 적용 가능성을 나타냈다. 입자 유동 특성에 있어 자유흐름 그룹에 해당하는 낮은 안식각을 보였고, CNT 분말 및 기존 성형법에 의한 마이크로비드 대비, 낮은 최소유동화 속도를 나타냈다. 상기 결론으로부터, 제작된 CNT 마이크로비드 입자는 유동층 흡열기 운전에 적합함을 보였고, 현장 태양열 유동층 흡열기 적용을 통해 고온 유동화 및 열흡수 거동의 추가 연구가 요구된다.

감 사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부,교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2021M3I3A1084951; 2022R1I1A3073734).

References

- Ryu, H. and Kim, Y., "Photothermal Water Evaporation via Hollow-CuS Embedded PDMS Sponge Under UV, Visible, and IR Irradiation," *Korean J. Chem. Eng.*, **41**(4), 1001-1004(2024).
- Jia, T., Huang, J., Li, R., He, P. and Dai, Y., "Status and Prospect of Solar Heat for Industrial Processes in China," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **90**, 475-489(2018).
- Go, Y., Kim, S., Chang, Y. J., Won, G. and Kim, S. W., "Enhanced Thermal Efficiency of Solar Liquid Tin Receiver with Carbon Black-reinforced Carbon Nanotube Absorber," *Renew. Energy*, **228**, 120658(2024).
- Park, S. H., Kim, S. and Kim, S. W., "Heat Absorption Characteristics of Gas in a Directly Irradiated Solar Fluidized Bed Receiver with Tube Shaped Immersed Transmission Window," *Sol. Energy*, **232**, 388-397(2022).
- Kim, S., Won, G., Lee, M. J. and Kim, S. W., "Analysis of Hydrodynamics in a Directly-Irradiated Fluidized Bed Solar Receiver Using CPFD Simulation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(4), 535-543(2022).
- Kim, S., Park, S. H. and Kim, S. W., "Heat Absorption Characteristics of Gas in a Solar Fluidized Bed Receiver with Carbon Nanotubes," *Adv. Powder Technol.*, **33**, 103846(2022).
- Jiang, K., Du, X., Zhang, Q., Kong, Y., Xu, A. and Ju, X., "Review on Gas-solid Fluidized Bed Particle Solar Receivers Applied in Concentrated Solar Applications: Materials, Configurations and Methodologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **150**, 111479(2021).
- Park, S. H., Yeo, C. E., Lee, M. J. and Kim, S. W., "Effect of Bed

- Particle Size on Thermal Performance of a Directly-Irradiated Fluidized Bed Gas Heater,” *Processes*, **8**, 967(2020).
9. Ma, Y., “Carbon Aerogel From Waste Corrugated Cardboard: Facile Preparation, Characterization, and Application to Solar Steam Generation and Adsorption,” *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(7), 1775-1787(2022).
 10. Haghghian, F., Ghoreishi, S. M., Attaran, A., Kashani, F. Z. and Khoobi, A., “Electrochemical Study for Simultaneous Detection of Procaine Hydrochloride and Its Metabolite in Biological Samples Using a Nanostructured Strong Sensor,” *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(3), 650-656(2023).
 11. Wang, Y., Wang, H., Zhang, Q., Zhang, Y., Yan, P., Liu, M. and Zhang, H., “Strong, and Recyclable Thermosets Cross-l, Inked by MWCNT/poly(aryl ether ketone) Containing Furan Based on Diels-Alder Cycloaddition,” *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(8), 2026-2034(2023).
 12. Lee, M. J., Kim, S. and Kim, S. W., “Experimental Investigation of Wall-to-bed Heat Transfer of Carbon Nanotubes in a Fluidized Bed,” *Int. J. Heat Mass Transfer*, **204**, 123858(2023).
 13. Almendros-Ibanez, J. A., Fernandez-Torrijos, M., Diaz-Heras, M., Belmonte, J. F. and Sobrino, C., “A Review of Solar Thermal Energy Storage in Beds of Particles: Packed and Fluidized Beds,” *Sol. Energy*, **192**, 193-237(2019).
 14. Geldart, D., “Types of Gas Fluidization,” *Powder Technol.*, **7**, 285-292(1973).
 15. Shen, Y., Du, A. and Wu, X. L., “Low-cost Carbon Nanotube Aerogels with Varying and Controllable Density,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **79**, 76-82(2016).
 16. Lee, M. J. and Kim, S. W., “Preparation of MWCNT Microbeads for the Application of Bed Materials in a Fluidized Bed Heat Exchanger,” *Materials*, **13**, 1289(2020).
 17. Chiou, K. and Huang, J., “Cresol-carbon Nanotube Charge-transfer Complex: Stability in Common Solvents and Implications for Solution Processing,” *Matter* **3**(1), 302-319(2020).
 18. Chiou, K., Byun, S., Kim, J. and Huang, J., “Additive-free Carbon Nanotube Dispersions, Pastes, Gels, and Doughs in Cresols,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **115**(22), 5703-5708(2018).
 19. Go, Y., Kim, S., Chang, Y. J., Won, G. and Kim, S. W., “Carbon Nanotube Heat Absorber for Efficient Direct-heating of Liquid Tin in a Solar Receiver,” *Sol. Energy*, **282**, 112934(2024).
 20. Kim, S., Lee, M. J., Chang, Y. J., Go, Y., Won, G. and Kim, S. W., “A CPFD Simulation on Hydrodynamics of Carbon Nanotube Aggregates in a Fluidized Bed,” *Korean J. Chem. Eng.*, (2024). <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00257-4>
 21. Wei, L., Li, H., Wu, C., Lu, Y. and Luo, K., “Effect of Cohesive Particle Addition on Bubbling Characteristics of Gas-solid Fluidized Bed: Meso-scale Mechanism,” *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(6), 1529-1539(2023).
 22. Carr, R. L., “Classifying Flow Properties of Solids,” *Chem. Eng.*, **72**, 69-72(1965).
 23. 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).
 24. Kim, S., Park, S. H., Chang, Y. J., Go, Y. and Kim, S. W., “Carbon Nanotube Microbeads for Enhanced Gas Heating in a Fluidized Bed Solar Air Collector,” *Renew. Energy*, **221**, 119781(2024).
 25. Park, S. H. and Kim, S. W., “Characteristics of Heat Absorption by Gas in a Directly-irradiated Fluidized Bed Particle Receiver,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(2), 239-246(2021).

Authors

Suyoung Kim: Graduate student, Department of IT-Energy Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju-si, Chungbuk 27469, Korea; 9818su0@ut.ac.kr

Haeun Son: Undergraduate student, Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju-si, Chungbuk 27469, Korea; haeun78580@ut.ac.kr

Sung Won Kim: Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Department of IT-Energy Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju-si, Chungbuk 27469, Korea; kswcfb@ut.ac.kr

Sung Hee Park: Professor, Department of Energy Engineering, Woosuk University, 66, Daehak-ro, Jincheon-eup, Jincheon, Chungbuk, 27841, Korea; drpark@woosuk.ac.kr