

화학적 활성화법에 의한 셀룰로오스계 활성탄소의 제조와 흡착특성에 관한 연구

오규환, 윤창훈*, 박종래

서울대학교 섬유고분자공학과, *성균관대학교 섬유공학과

1. 서론

활성탄소는 입자내 공극이 잘 발달된 무정형 탄소로서 흡착성 및 촉매성이 뛰어나 대기오염의 주범인 유독성 배기가스의 흡착이나 폐수처리, 정수처리 등에 널리 사용되고 있다.

활성탄소 제조공정은 크게 보아 탄화 및 활성화 공정으로 나눌 수 있으며 활성화 방법에 따라 화학적 활성화법과 물리적 가스 활성화법으로 나눌 수 있다. 가스 활성화법은 고온에서 수증기나 CO₂, O₂ 그 외의 산화성가스를 char와 접촉시키는 방법이고, 화학적 활성화법은 염화아연, 인산, 수산화칼륨등과 같은 탈수, 산화, 침식성이 큰 화학약품으로 탄소질을 침식시키는 방법이다. 흡착특성이나 수득률, 경도면에서 화학적 활성화법이 물리적 가스 활성화법보다 뛰어나다는 연구결과가 최근에 보고된 바 있다.[1,2]

셀룰로오스계 바이오매스를 이용한 활성탄소는 흔히 야자껍질이나 코코넛껍질등으로부터 제조된다. 이러한 전구체들은 조직이 치밀하고 경도가 높아 매우 딱딱한 특징을 가지고 있기 때문에 미세기공을 도입하기 위해서는 활성화를 500~900 °C정도에서 열처리해야할 정도로 가혹해야만 한다.[1,2] 이에 비해 본 연구에서 전구체로 사용하고자 하는 벚짚은 경도가 낮고 섬유질이며 자체의 기공조직이 잘 발달되어 있어, 섬유적인 특성과 껍질적인 특성을 모두 가지고 있기 때문에 야자껍질등과 같은 껍질류의 전구체와는 사뭇 다른 활성화 거동과 흡착특성을 보일것으로 예상된다. 따라서 본연구에서는 이러한 예상을 검증하기 위하여 벚짚을 전구체로 하는 활성탄소를 화학적 활성화법에 의해 제조하고 그 흡착특성을 조사하였다.

일반적으로 화학적 활성화시, 활성탄소의 성능에 영향을 끼칠 수 있는 인자로는 시료와 화학약품과의 무게비(Chemical ratio, X), 열처리 온도(Final treatment temperature, FTT), 열처리 분위기(Atmosphere), 승온속도(Heating ramp, HR), 열처리 시간(Holding time, HT) 등이 거론되고 있다. 본 연구에서는 이들 인자의 영향을 고찰하기 위하여, KOH를 활성화약품으로 사용하였으며 흡착성능은 메틸렌 블루와 요오드 흡착실험을 하여 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 실험에서 사용한 시료는 남부 지방에서 재배되는 동진벼의 벚짚이며, 이를 2~3 cm길이의로 자른 후 수분제거를 위하여 110 °C에서 건조시켜서 이용하였다. Table 1은 시료의 성분별 조성을 나타낸것이다. KOH (Kanto chemical co.), HCl (Junsei chemical co.)등과 같은 화학약품은 1급품을 정제없이 그대로 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of Korean rice straw

Proximate analysis		Elemental analysis		Component analysis	
moisture	6.8%	C	39.80%	extractives	9.8%
volatile matter	78.4%	H	5.50%	holocellulose	61.6%
ash	14.8%	O	53.84%	α -cellulose	34.1%
		N	0.86%	lignin	14.8%

2.2 전처리

2~3 cm의 길이로 자른 볏짚 10 g을 0.3~3.1 M농도로 조절된 KOH 수용액 100 ml에 25°C, 2시간 동안 침지시킨 후 여과하고 150 °C에서 24hr동안 건조시켰다. 이때 chemical ratio(X)는 (1)식에 의해서 계산, 조절하였다.

$$\text{chemical ratio}(X) = \frac{\text{weight of activating agent added (g)}}{\text{weight of precursor (g)}} \quad - (1)$$

2.3 활성탄소 제조

전처리 시료(약 10 g)를 자체 설계 제작한 회전식 튜브 가열로를 이용하여 250~800 °C의 온도범위에서 FTT를 변화시키며 열처리하였다. 가열로 내부는 질소를 3 L/min로 유입시켜 비활성 분위기로 유지시켰으며, Holding time은 수평 가열로의 기울기와 회전속도를 조절하여 일정하게 되도록 조절하였다. 승온 속도는 FTT에 따라 10~30 °C/min로 정해졌다. 열처리 시료는 0.1M HCl수용액과 증류수를 이용하여 세척하였으며, 세척정도는 pH meter(Microprocessor pH meter sp-2200, Suntex)를 이용하여 세척후 시료의 pH값을 측정하여 평가하였다. 진공오븐에서 110 °C, 24hr동안 건조시킨 후 필요에 따라 Ball Mill을 이용하여 고운 분말 상태(250mesh)로 만든 후 진공오븐에서 24hr 건조시켜 흡착실험에 사용하였다.

2.4 열분석 및 원소분석

전구체 및 화학약품을 함유한 시료의 열분해 거동을 TGA(Hi-Res TGA 2950, Du Pont)를 이용하여 시료의 chemical ratio에 따라 조사하였다. 원소분석(LECO-C-HNS 932, LECO)을 통해 열처리 온도에 따른 탄소 함유량의 변화를 측정하였다.

2.5 액상 흡착 실험

메틸렌 블루 흡착실험 : ASTM D 3860-89a에 따라 메틸렌 블루의 흡착거동을 조사한 후 평형 잔류 농도(Ce)를 x축, 평형 흡착량(Qe)을 y축으로 하여 흡착등온선을 구하였다. 이 등온선으로부터 메틸렌 블루 흡착성능을 결정하였다.

요오드 흡착실험 : ASTM D 4607 - 86에 의거 요오드 흡착실험을 실행하고 활성탄소의

흡착성능을 나타내는 Iodine number를 구하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 열분석 및 원소분석

Fig. 1은 이 실험에서 사용한 여러 가지 시료의 열분해 거동을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 chemical ratio(X)가 증가할수록 활성탄소의 char yield가 증가하고 있다. 이것은 KOH가 시료의 열분해를 억제하는 난연제로 작용한다는 다른 연구결과[3,4]와 일치하는 것으로서, 첨가된 KOH가 산화반응을 촉진시켜 셀룰로오스의 열분해 중간생성물인 levoglucosan의 생성을 억제함으로써 2차 열분해를 방지한 결과로 생각된다. 실제로 Fig. 2를 보면, 전구체의 경우는 2개의 분해피크를 볼 수 있으나 KOH를 처리한 시료의 경우는 한 개의 분해피크를 보이고 있음을 알 수 있다.[3]

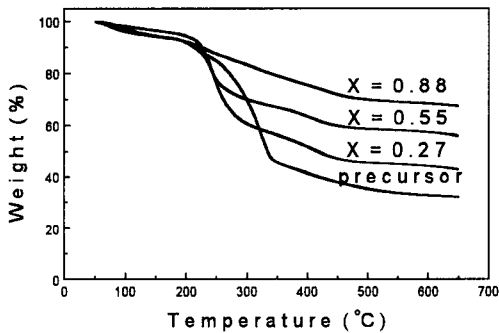


Fig.1. TGA thermograms of various samples with different chemical ratio, X. (N₂, 10 °C/min.)

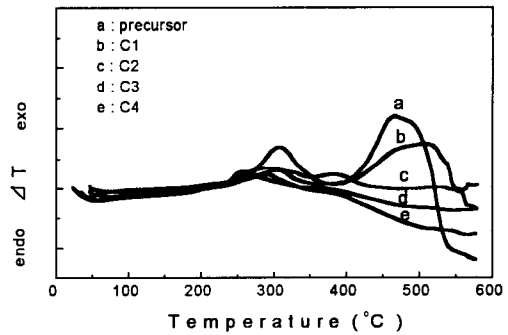


Fig.2. DTA thermograms of various samples with different chemical ratio, X. (N₂, 10 °C/min.)

한편 Fig. 3은 처리시료에 대한 원소분석 결과를 나타낸 것으로서 열처리 온도가 증가함에 따라 탄소는 점차 증가하여 T3에서 최고값을 나타내며 그이상의 온도에서는 오히려 떨어지고 있음을 볼 수 있다. 또한 산소는 반대로 T3까지 감소하다가 다시 증가하고 수소는 열처리 온도에 따라 꾸준히 그 양이 작아짐을 볼 수 있다. T3보다 높은 온도에서의 탄소 함량 감소와 산소 함량 증가현상은 고온에서의 산화반응에 의하여 탄소 성분의 손실은 커지나 표면탄소

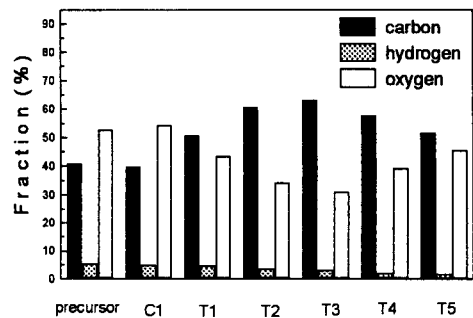


Fig. 3. Elemental composition change with heat treatment temperature (T:250°C<T1<T2<T3<T4<T5<800°C)

의 산화에 의해 산소는 오히려 도입되고 있음을 의미한다.

3.2 흡착 성능

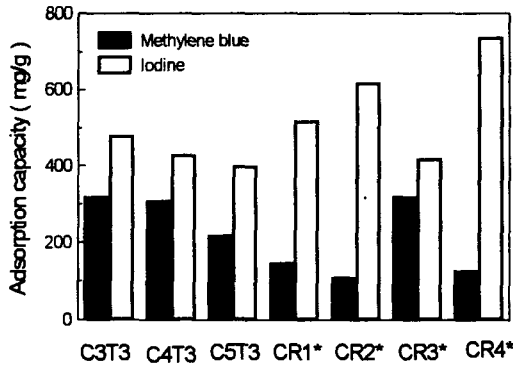


Fig. 4. Adsorption capacity of methylene blue and iodine number (CR* : Reference [5])

Fig. 4는 본 연구에서 제조된 활성탄소 (CT series)의 흡착성능을 같은 셀룰로오스계 바이오매스인 palm-tree cob을 원료로 제조한 활성탄소(CR series)의 흡착성능과 비교한 그림이다. 볏짚활성탄소의 경우 CR계 활성탄소보다 낮은 온도에서 처리되었음에도 불구하고 메틸렌 블루 흡착성능은 더 뛰어난 것을 알 수 있다. 다만 요오드 흡착력은 다소 떨어지는데 이것은 저온처리로 인하여 활성화가 활발하지 못한 결과로 추정된다.

4. 결론

다공성 섬유적 특성과 겹질적 특성을 모두 가지는 볏짚을 전구체로 하여 새로운 활성탄소를 제조하는데 성공하였다. 이 볏짚 활성탄소는 열처리 온도(FTT)와 Chemical ratio(X)등의 측면에서 다른 셀룰로오스계 바이오매스를 전구체로 하는 활성탄소(CR series)보다 훨씬 덜 가혹한 조건에서 제조할 수 있었다. 흡착성능 또한 다른 CR series보다 뛰어나거나 거의 대등한 결과를 나타내었다.

참고문헌

1. F. Rodriguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, *Carbon*, **30**, 1111 (1992).
2. A. Ahmdepour and D. D. Do, *Carbon*, **35**, 1723 (1997).
3. B. K Kandola and A. R. Horrocks, *Rev. Macro. Chem. Phys.*, **C36**, 721 (1996).
4. J.A. Csballero and J.A. Conesa, *Journal of Analytical Pyrolysis*, **42**, 159 (1997).
5. J. Avom and J. Ketcha Mbadcam, *Carbon*, **35**, 365 (1997).