

# TGA 를 이용한 셀룰로오스계 활성탄소의 제조 공정 최적화에 관한 연구

윤창훈, 박연흠, 오규환\*, 박종래\*

성균관대학교 섬유공학과, \*서울대학교 섬유고분자공학과

## 1. 서론

활성탄소는 안정화, 탄화 및 활성화 공정을 거쳐 제조되는 표면적인 큰, 미세다공성의 탄소로서 탈색, 탈취 및 탈균 등 다목적으로 사용되고 있는 대표적인 흡착제이다[1,2]. 단순히 흡착력만의 관점에서 본다면 탄화물에 미세공의 도입이 최대화가 되는 조건을 활성탄소 제조의 최적조건이라고 볼수 있다. 그러나 활성화시의 수율과 활성탄소의 경도 등을 함께 고려하면 탄소함량, 최종수율 및 미세공도입량 등과 같이 얼핏 상반되어 보이는 요소들을 최적화하기 위해서는 각 제조 공정에 대한 정밀한 연구가 요구된다. 그러나 지금까지의 대부분의 연구결과는 단지 시료의 흡착성능만으로 그 최적조건을 제시하고 있다. 따라서 본 연구에서는 다공성 섬유질이며 각질적 특성을 가지고 있는 벚짚으로부터 활성탄소를 제조할 때 각 제조 단계의 조건을 최적화하기 위하여 TGA상에서 모사 실험을 행하여 이를 실제 연속 생산형 furnace에 적용할 때 생길 수 있는 문제점을 집중 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

본 실험에서 사용한 시료는 남부 지방에서 재배되는 동진벼이며, 약 3 cm길이로 잘라 110 °C에서 건조시켜 사용하였다.

### 2.2 열분석

TGA(Du Pont, Hi-Res™ TGA 2950)를 이용하여 전구체인 벚짚의 열분해 거동을 조사하기 위하여 공기와 질소 분위기하에서 20 °C/min의 승온 속도로 열중량 분석을 하였고, Kinetic parameters는 초기 승온 속도를 40 °C/min으로 하고 Resolution을 3~6까지 변화시켜 가며 열분해 거동을 조사한 후 식 (1)을 이용하여 계산하였다[3].

$$\ln\left(\frac{q}{T^2}\right) = \left(\frac{-Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{AR}{Ea} n(1-\alpha)^{n-1}\right) \quad (1)$$

여기서, q : heating rate

T : temperature at the maximum peak

Ea : activation energy

R : gas constant

A : pre-exponential factor

n : reaction order

$\alpha$  : conversion rate

### 2.3 TGA상에서의 활성탄소 제조 공정 Simulation

탄화 및 활성화 공정의 열처리 조건을 조사하기 위하여 TGA상에서 Figure 1과 같이 simulation 실험을 하였다. 질소 분위기하에서 승온 속도 20 °C/min으로 800 °C까지 열

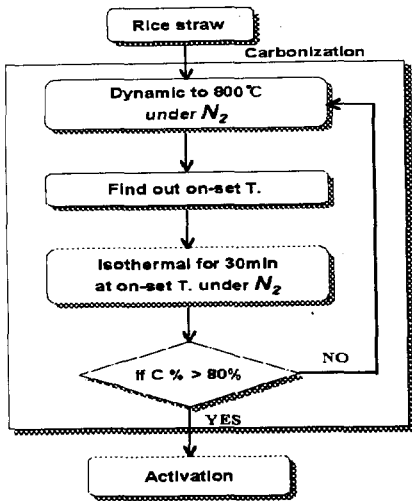


Figure 1. Simulation scheme to find out the heat treatment condition.

탄화 및 활성화 시켰다. 탄화시는 질소를 4 l/min으로 유입시켰고, 활성화 시에는 스팀 발생장치에서 발생된 스팀을 50 ml/min으로 유입시켰다.

### 2.5 비표면적 및 세공용적 평가

TGA(Du Pont, Hi-Res™ TGA 2950)을 이용하여 n-heptane에 침지된 시료의 탈착량으로부터 식 (2)와 (3)에 의해 각각 BET 비표면적과 세공용적을 구하였다[4].

$$S_{BET} = 3.85 \times 10^5 \times a_{mi} + 57.7 \quad (2)$$

$$V_t = 1.54 \times a_T + 0.0557 \quad (3)$$

여기서,  $S_{BET}$  : BET surface area (m<sup>2</sup>/g)     $V_t$  : pore volume (cm<sup>3</sup>/g)

$a_{mi}$  : amount of thermodesorbed n-heptane (mol/g)

$a_T$  : total adsorption capacity of n-heptane from TGA

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분위기 기체의 영향

Figure 2는 분위기 기체에 따른 볏짚의 열분해 거동을 나타낸 것으로서 공기 중에서 분해

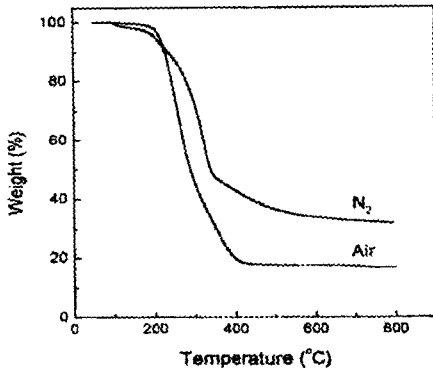
Table 1. Rice straw decomposition in N<sub>2</sub> and air heatign rate : 20 °C/min

Atmosphere	Ea (kJ/mol)	Decomposition rate (min <sup>-1</sup> )	Solid yield (%)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
N <sub>2</sub>	160	5.69×10 <sup>12</sup>	30	230	280
Air	161	2.76×10 <sup>14</sup>	18	230	250

중량 분석을 하여 얻은 thermogram으로부터, 열분해가 시작되는 온도(onset temp.)를 찾고 이 온도에서 30분간 열처리하여 시료를 얻었다. 시료를 다시 질소분위기 하에서 같은 방법으로 열중량분석을 하여 탄소 함량이 80 % 이상이 될 때 까지 Figure 1의 방법으로 탄화 열처리 조건을 찾고자 하였다(이하 이와 같은 탄화법을 '축차식 탄화법'이라 칭함). 활성화는 수증기를 포함하는 질소를 50 ml/min로 유입시켜 승온 속도 20 °C/min으로 800 °C까지 열중량 분석하여 열분해 초기 온도와 최대 온도를 찾아 이 온도에서 2 시간동안 열처리하여 시료를 얻었다.

### 2.4 활성탄소 제조

자체 설계 제작한 회전식 튜브 가열로를 이용하여 시료를 5 g/min의 속도로 연속식으로 공급하면서 TGA상에서 찾은 열처리 조건에서



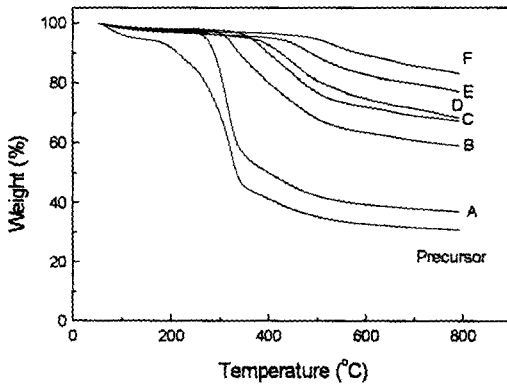
**Figure 2.** TGA thermograms of rice straw in air and N<sub>2</sub> atmosphere heating rate : 5 °C/min.

가 질소분위기 하에서보다 훨씬 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 실제로 Table 1에서 보는 바와 같이 공기를 분위기 기체로 사용하게 되면, 질소의 경우에 비해, 활성화 에너지와 열분해 시작 온도는 같으나 최대 열분해 온도와 수율은 낮고, 열분해 속도는 100배 이상 빠름을 알 수 있다. 따라서 탄화물의 수율과 열분해 반응의 조절의 용이성 면에서 질소 분위기가 보다 나은 조건임을 알 수 있다.

### 3.2 탄화 공정 simulation 및 현장 furnace 에의 적용성

Figure 3은 Figure 1의 축차식 탄화법으로 제조된 시료의 TGA thermogram이다. 그림에서 알 수 있듯이, 열처리가 축차식으로

진행됨에 따라, 초기 열분해 온도가 고온쪽으로 이동하고 수율 또한 계속 증가하여 F 시료의 경우, 800 °C까지 거의 열분해가 일어나지 않음을 알 수 있다. 따라서 이 결과를 바탕으로 TGA에서 축차식 탄화조건을 현장 furnace에 적용하고 그 결과를 현장 furnace 내에서



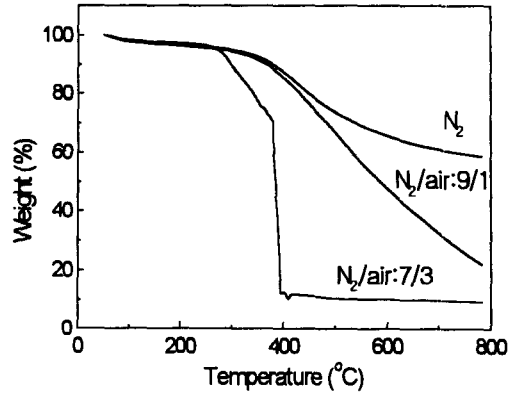
**Figure 3.** TGA thermograms of samples prepared according to Figure 1 ; A:heat-treated precursor at 230°C, B:heat-treated A at 280°C, C: heat-treated B at 300 °C, D:heat-treated C at 340°C, E:heat-treated D at 390°C, F:heat-treated E at 430°C.

의 승온속도를 Table 2에 나타내었다. 현장에 설치된 연속식 가열로는 열처리 온도가 정해지면 자동적으로 승온속도가 정해지도록 되어 있기 때문에 390 °C 이상의 열처리 온도에서 열처리하게 되면 탄화물의 극심한 열분해로 인하여, TGA상에서와는 달리, Ash화하는 현상을 보였다. 이러한 현상의 원인을 조사하기 위하여, 340 °C까지 열처리된 시료를, 390 °C로 고정된 가열로의 승온속도인 48 °C/min와 같은 승온속도로 열분해 거동을 조사하였다. Figure 4에서 보는 바와 같이, 분위기 기체가 순수 질소가 아니라 외부에서 공기가 유입되어 그 함량이 10 %만 되어도 급격한 열분해가 일어나며 공기의 유입량이 증가하여 30 % 정도가 되면, 380 °C에서 열분해가 급격하게 진행되고 있음을 알 수 있다. 연속식 가열로의 경우, 390 °C 이상에서 탄화시킬 수 없었던 이유는 가열로 내부로 산화성 가스인 공기가 유입됨으로써 Ash화되기 때문이다. 따라서, 탄화 공정에서 양질의

탄화물을 얻기 위해서는 반응기 내의 산화성 가스의 유입을 철저히 막아야 한다.

**Table 2.** Applicability and true heating rate in Rotary Tube Furnace.

HTT (°C)	Applicability for Furnace	Heating rate of Furnace (°C/min)
230	O	22
280	O	28
300	O	31
340	O	39
390	X	48
430	X	57
480	X	64



**Figure 4.** TGA thermograms of sample D in various ratio of N<sub>2</sub> and air.

### 3.3 탄화 및 활성탄소의 비표면적 및 세공 용적

실제 회전식 가열로로부터 얻은 탄화물 및 활성탄소의 비표면적 및 세공용적을 Table 3에 나타내었다. 400 °C보다 높은 온도에서 활성화를 하게 되면 탄화시료의 극심한 열분해로 Ash화

**Table 3.** Surface area and pore volume.

HTT (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (ml/g)
280	340	0.12
300	420	0.14
340	500	0.15
400(activation)	800	0.34
상용품	1370	0.44

되었기 때문에, 활성화 최대 온도를 400 °C로 정하고 그 온도에서 활성화 시료를 제조하였다. 그러나 400 °C에서 활성화시킨 시료의 비표면적과 세공 용적 값은 상용품의 그것들보다 낮게 나왔다.

## 4. 결론

열분해 반응조절의 용이성 면에서 질소분위기가 더욱 효과적임을 알았다.

실제 연속식 가열로에, 모의 실험에서 찾은 열처리 조건을 적용시켰을 때, 390 °C 이상의 열처리 온도에서는 Ash화가 되었는데, 이 원인은 가열로 내부에 공기가 유입되었기 때문이었다. 따라서 분위기 기체를 엄격히 조절해 주어야 한다.

## 참고문헌

1. J. W. Hassler, "Active Carbon", Chemical Publishing Co., New York, 1951.
2. N. Grassie and I. C. McNeil, *J. Polym. Sci.*, **27**, 207 (1958).
3. J. Seferis and Salin, *J. Appl. Poly. Sci.*, **47**, 849 (1993).
4. D Pan, M. Jaroniec, and L. Klinik, *Carbon*, **34**, 1109 (1996).