

탄소섬유의 KOH 활성화와 휘발성유기화합물(VOC)의 흡착특성

장진석 · 김인기* · 임 평 · 조성준

배재대학교 신소재공학부

*한서대학교 재료공학과

Activation of Carbon Fibers by KOH and Adsorption Characteristics for VOC

J. S. Jang, I. K. Kim*, G. Yim and S. J. Cho

Division of New Materials Engineering, Paichai University, Taejeon 302-735

*Department Of Materials And Science Engineering, Hanso University, Seosan 356-820

(1998년 10월 8일 받음, 1999년 1월 27일 최종수정본 받음)

초 록 KOH를 이용하여 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올 등 휘발성 유기화합물들을 분리, 제거, 회수할 수 있는 활성화탄소섬유를 제조하고자 하였다. 활성화시간과 온도를 변화시켜서 큰 비표면적과 좁은 기공분포를 유도함으로써 휘발성 유기화합물(VOC)에 대한 큰 흡착용량과 선택성을 지니도록 하였다. 벤젠, 아세톤, 톨루엔, 메탄올 등에 대한 활성화탄소섬유의 흡착능력을 측정하여 기공크기, 용적 및 BET 비표면적과 관련시켜 고찰하였다. 활성화결과, 800°C 60분의 활성화 조건에서 BET 비표면적이 1100m²/g으로 가장 크게 얻어졌고, 이때 K₂O가 활발하게 환원되었음을 알 수 있었다. 이때 평균기공크기는 5.8~5.9Å이었다. 얻어진 활성화탄소섬유는 포화흡착량에 도달하는 흡착속도가 매우 빨랐으며 유기화합물에 대해서 선택성이 있었다. 분자크기가 작은 아세톤과 메탄올(4.3Å과 4.4Å)의 흡착량은 크기가 큰 벤젠이나 톨루엔(모두 5.9Å)보다 훨씬 큰 43~49%였다.

Abstract We intended to make the activated carbon fibers which could separate, remove and recover the volatile organic compounds of benzene, toluene, acetone and methanol. Changing activation temperature and time, large specific surface area and narrow pore distribution could be obtained. The activated carbon fibers have large adsorption capacity and selectibility for those organic compounds. We characterized the adsorption capability of the activated carbon fibers for benzene, toluene, acetone and methanol by BET specific surface area and pore size and micropore volume measurements. In the result of activation, the maximum value of BET specific surface area of the fibers was 1100m²/g at 800°C for 60 minutes and K₂O was reduced actively in this condition. Their average pore size was 5.8~5.9Å. The activated carbon fibers prepared in this work had high adsorption rate to saturation and the selectibility for the above organic compounds. The adsorbed amount of acetone and methanol(diameter of 4.3Å and 4.4Å respectively) which are smaller than micropore diameter in size was 43~49%, which was larger value than benzene and toluene(in the same diameter as 5.9Å).

1. 서 론

1962년 미국의 Abbott¹⁾에 의해 처음으로 개발된 활성화탄소섬유는 주로 구조물의 기계적 특성을 향상시키는 복합재의 강화재로 쓰이게 되었다. 최근에는 탄소섬유를 활성화하였을 경우 지금까지 일반 활성화탄에서 얻기 힘든 우수한 특성이 발현된다는 것이 알려지면서 고기능성 흡착제, 전지, 각종 필터등에도 사용되기 시작했으며 이에대한 연구도 활발히 진행되고 있다.^{2,3)}

범용으로 가장 많이 사용되고 있는 흡착제인 활성화탄은 비표면적이 1000m²/g 정도의 큰값을 나타낼 수 있지만 기공크기가 2-2000Å의 넓은 범위에서 얻어지기 때문에 선택적 흡착에는 한계를 보이고 있다.⁴⁾ 또한 형상이 분말 또는 입상이므로 취급상의 어려움과 많은 주의가 필요하며 흡착설비의 대형화나 장치운전시 편류(channeling)에 의한 압력손실이 발생할 수 있고 또한 흡착경로가 길어져 흡착속도

가 느려지는 단점이 있다.⁵⁾

이에 반해 활성화탄소섬유는 표면에 생성된 10Å 미만의 균일한 미세기공에 의하여 비표면적이 1500m²/g 정도에 이르는 특성을 쉽게 얻어낼 수 있다. 뿐만아니라 섬유상간에 존재하는 넓은 공간은 대기공(macropore) 역할을 수행하므로 물질전달속도가 향상되어 흡착속도가 기존 활성화탄에 비해 10이상 빠르며⁶⁾ 형상도 직포, 부직포, 시트 등의 여러 형태로 액상 또는 기상의 물질을 다양하게 흡착할 수 있다.

활성탄이나 활성화탄소 섬유의 제조방법은 수증기에 의한 가스활성화 방법과 약품활성화법으로 나뉘는데 주로 수증기에 의한 가스활성화 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 탄소와 수증기의 반응은 흡열반응으로 750°C 이상의 활성화온도가 요구되며 대체로 세공분포가 넓고 균일한 미세기공을 얻기가 쉽지 않다. 약품활성화는 염화아연, 인산, 염화칼슘 등이 주로 사용되며 수증기 활성화에 비해 저온에서

활성화가 이루어지며 비교적 좁은 기공크기분포와 큰 비표면적이 얻어진다.⁷⁾ 최근에는 KOH를 이용한 특수활성화 방법이 개발되어 3000m²/g 이상의 BET 비표면적과 매우 좁은 분포의 기공크기가 얻어지고 있어^{4,8)} 고기능성 활성탄소가 요구되는 식품, 의약품, 정제, 분쇄 등 여러 산업분야에서 각종 필터나 촉매담체, 용제회수, 전지용 전극, 탈취제 등 위생재료 등으로 활용하려는 시도가 활발히 진행되고 있다.^{7,9)} 특히 활성탄소섬유는 방향족 휘발성유기화합물에 대하여서도 우수한 선택적 흡착능력을 나타내고 있어 이들 유기화합물들이 배출되어 환경적으로 문제가 되는¹⁰⁾ 석유정제나 도료산업, 인쇄공업분야에서 그 역할이 크게 기대되고 있다.

따라서 본 연구에서는 최근 환경적으로 큰 문제로 대두되고 있는 대표적인 휘발성유기물질인 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올들을 분리, 제거 또는 회수할 수 있는 활성탄소섬유를 제조하고자 하였다. 최근 우수한 특성이 발현되는 것으로 알려진 KOH 약품 활성화 방법을 이용하여 탄소섬유를 활성화하였다. 큰 비표면적과 좁은 기공분포를 유도하고 큰 흡착용량과 흡착의 선택성을 이끌어내기 위하여 활성화 온도와 시간을 변화시켰다. 벤젠, 아세톤, 톨루엔, 메탄올등에 대한 활성탄소섬유의 흡착능력을 BET 비표면적 및 미세기공크기 및 기공용적과 관련시켜 고찰하였다.

2. 실험

2.1 출발물질

본 연구에서 활성탄소섬유제조에 사용한 탄소섬유는 일본의 Kureha T-101S 제품으로 물성치는 Table 1과 같다. 이 섬유는 2000℃ 이하에서 열처리된 등방성 탄소섬유이다.

2.2 약품처리 및 활성화

탄소섬유를 약품처리 및 활성화하기 위하여 출발물질인 탄소섬유 10g을 취하여 4M의 KOH 용액에 24시간 침지

Table 1. Properties of Carbon Fibers.

Properties	TS-101S
Diameter(μm)	14.5
Tensile strength(MPa)	720
Young's modulus(GPa)	32
Volume resistivity(μΩm)	150
Specific gravity	1.65
Moisture(%)	12(max.)
Fixed carbon(%)	95(min.)
pH	6~8

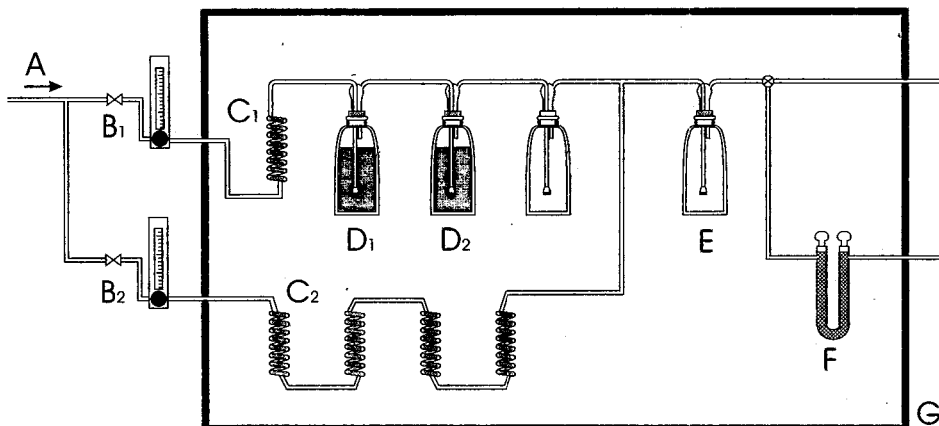
시킨 후 60~80℃에서 향량이 될 때까지 건조시켰다. 건조된 시료를 약 1g을 취하여 평형 관상로에서 질소가스로 180 ml/min으로 흘려주면서 승온속도 5℃/min로 750, 800, 850, 900℃까지 승온한 후 60min 및 90min 동안 활성화시켰다.

2.3 활성탄소섬유의 특성조사

제조된 활성탄소섬유의 기공특성을 알아보기 위하여 BET 비표면적 측정장치 (Autosorb-1, modelAS-1, Quantachrome, USA)를 이용하여 질소흡착량으로부터 등온흡착곡선, 기공용적, 기공크기 및 BET 비표면적 등을 측정하였다.

또한 활성탄소섬유의 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올 등의 휘발성유기 화합물 흡착질에 대한 흡착성능을 알아보기 위해 기상흡착 실험을 KS M 1802의 방법에 따라서 시험하였다. 사용한 흡착장치는 Fig. 1과 같으며 항온조를 25℃ 온도로 유지한 후 증기 발생병 B₁, B₂에 용매를 넣고 B₃에서 증기를 포집한 후 공기를 K₂로 조정하여 혼합형에서 1/n 배로 희석되도록 넣는다. 이때 V₁과 V₂의 건조 공기 유량은 다음 식에서 구한다.

$$V_1 = V \times (1/n) (1 - P_1/760.00)$$



A : Air, B : Flowmeter, C : Spiral tubes for temperature control
D : Solvent, E : Mixer, F : U-tube for adsorption, G : Water bath

Fig. 1. Schematic diagram of adsorption apparatus.

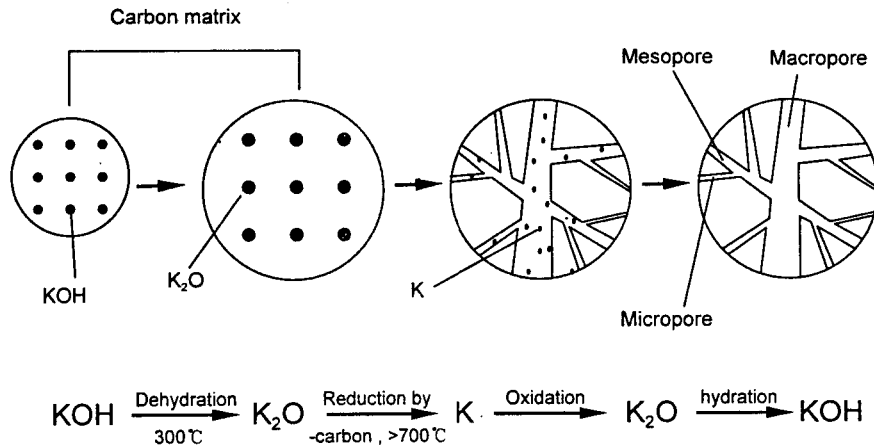


Fig. 2. Carbon activation mechanism by KOH.^{2,6)}

$$V_2 = V \times (1-1/n)$$

여기서 V_1 = 용매 증기발생병에 통하는 건조 공기의 유량 (l/min)

V_2 = 회석용 건조공기의 유량 (l/min)

V = 1/n 용매 증기를 함유하는 공기의 유량 (l/min)

n = 용매의 회석배수

P_1 = 조정 온도에서 용매의 포화증기압 (mmHg)

3. 결과 및 고찰

3.1 활성탄소섬유의 기공특성

Table 2는 활성화온도와 시간에 따른 활성탄소섬유의 중량감소율을 나타낸 결과이다. 750°C에서 60분간 활성화한 시료의 중량감소는 18%로서 비교적 적게 나타났으나 이후 800°C부터는 중량감소가 큰 폭으로 증가하였고 활성화 시간을 90min으로 늘려도 중량감소율과 감소경향은 크게 달라지지 않았다. 이처럼 800°C 부근에서 급격한 중량감소를 보이는 것은 활성화제인 KOH의 열적거동과 관련이 있다. 탄소 matrix에 침지된 KOH는 열처리 온도에 따라서 Fig. 2와 같은 기구를 거치는 것으로 알려져 있다.^{4,8)}

Table 2. Weight loss with various activated temperatures and times.

Activation Temp.	Weight loss (%) (60min)	Weight loss (%) (90min)
900°C	70	71
850°C	60	64
800°C	39	52
750°C	18	20

이 기구에 따르면 KOH 용액에 침지한 시료는 KOH와 K^+ 이온이 탄소섬유에 삽입 (intercalation) 되며 약 250°C에서 탈수 후 탄소섬유층은 KOH의 탈수과정을 거치면서 생성된 K_2O 에 의해 팽창된다. 활성화온도 약 700°C 이상이 되면 K_2O 가 활발하게 환원되어 금속 K로 남게 된다. 이

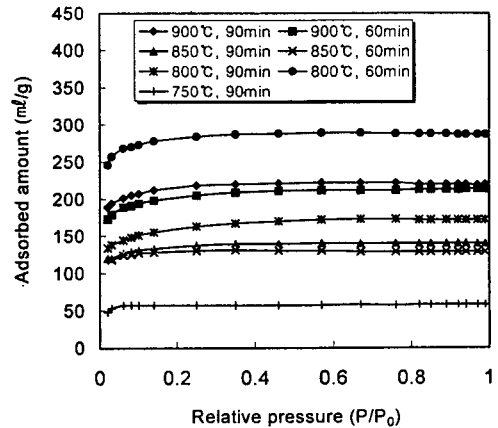


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherms of activated carbon fibers.

때 시료내부에서 K_2O 가 환원된만큼 탄소가 소모되므로 탄소매트릭스내에 기공이 남게된다.⁸⁾

Fig. 3는 활성화온도에 따른 활성탄소섬유의 등온흡착곡선들을 나타낸 것이다. 등온흡착 곡선들 모두, 낮은 상대압에서 상당량의 흡착량을 나타내고 있는데, BDDT 분류에 따르면, 이는 전형적인 Type I에 해당되어 활성탄소섬유에 생성된 기공은 활성화온도에 관계없이 대부분 미세공임을 알 수 있다.¹¹⁾ 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보인 것은 미세공 사이의 potential영역이 중첩되어 미세공 벽과 질소분자 사이의 상호작용 에너지가 크게 증가되기 때문인 것으로 알려져 있다.¹²⁾

Fig. 4은 여러온도에서 제조된 활성탄소섬유의 기공크기를 나타낸 것이다. 750°C에서 활성화된 활성탄소섬유의 평균기공은 약 6.4Å으로 가장 크게 나타났으며 800°C 이후의 활성화 온도에서는 5.5~5.9Å으로 작아졌다. 열분석결과 (Fig. 5), 800°C부터 중량감소가 크게 일어난 것과 직접적으로 관계있는 것으로 대부분의 미세기공들이 이때 생성된 것임을 알 수 있다. Fig. 6은 활성화된 탄소섬유중 800°C에서 60분간 열처리한 시료의 기공분포곡선을 보여주고 있다. 대부분의 미세기공이 6Å을 전후로 존재하고 있어 분자체와 같은 선택적 흡착제에 적합한 기공형태임을 알 수

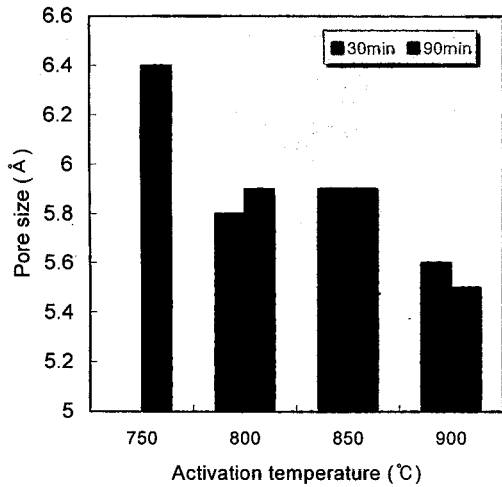


Fig. 4. Pore size with various activation temperatures.

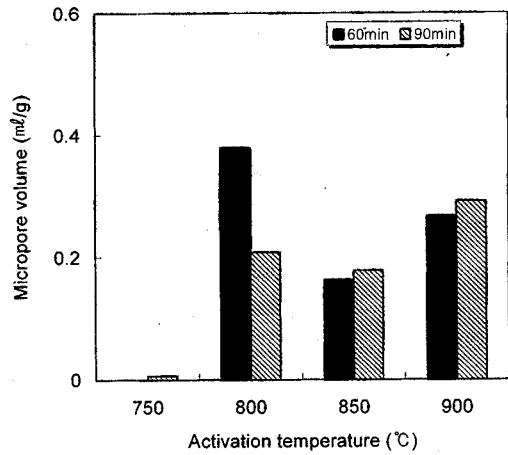


Fig. 7. Micropore volume with various activation temperatures.

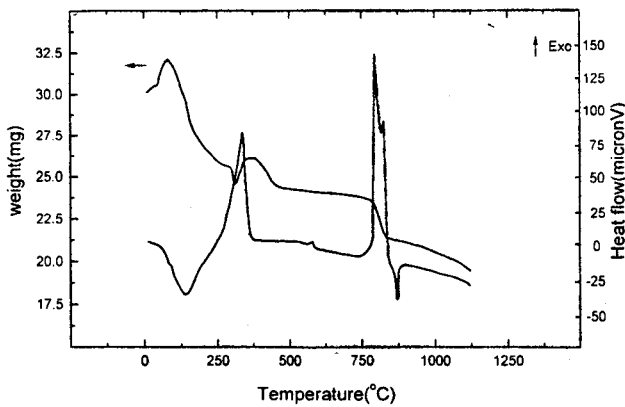


Fig. 5. TG and DTA curves of the KOH treated carbon fibers in N₂ gas with the heating rate of 10°C.

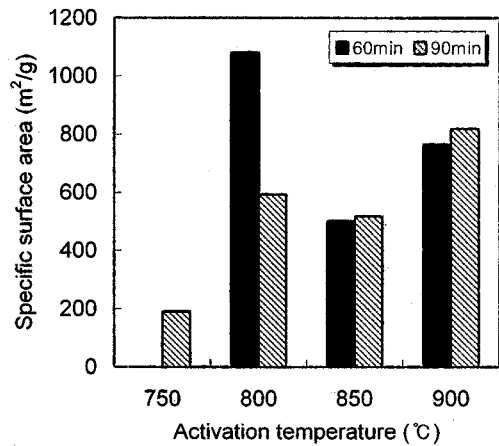


Fig. 8. Specific surface area with various activation temperatures.

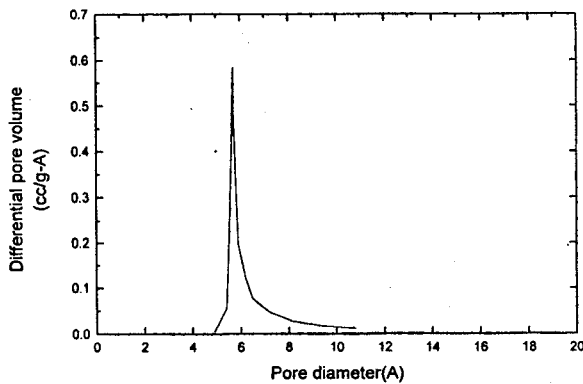


Fig. 6. Pore size distribution for activated carbon fibers heat-treated at 800°C for 60min.

있다.

Fig. 7는 각각의 활성화 온도에 따른 pore Volume 변화를 나타낸 것이다. 750°C 60min에서는 기공용적이 0.0065 ml/g으로 매우 적게 나타나서 활성화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 활성화가 크게 일어나리라 예상되었던 800°C에서는 약 0.4ml/g으로 크게 증가하였다. 그러나 이후 850°C에서는 0.16ml/g, 900°C에서는 0.27ml

/g로 오히려 감소하였다. 활성화시간을 90분으로 하였을 경우 활성화시간 60분의 경우와 비슷한 경향을 보였으나 800°C에서는 기공용적이 작게 얻어졌다.

Fig. 8는 활성화온도에 따른 활성화탄소섬유의 BET 비표면적을 나타낸 것이다. 앞의 활성화온도에 따른 미세기공용적변화 그래프에서 나타난 것처럼 활성화탄소섬유의 BET 비표면적도 미세기공용적과 같은 경향을 따르고 있었다. 비표면적은 800°C 60분에서 약 1100m²/g으로 가장 크게 나타나서 Kureha T-101S 탄소섬유의 가장 우수한 활성화 조건임을 알 수 있었다.

3.2 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올에 대한 흡착특성

탄소체는 탄화수소계열의 휘발성 유기화합물들을 쉽게 흡착하는데 활성화조건에 따라 기공의 크기와 기공용적이 결정되어 이들 유기물질의 흡착량이 결정된다. 앞의 기공특성분석결과에 따르면 흡착량을 좌우하는 가장 중요한 변수는 활성화 온도였다. Fig. 9~12은 활성화온도에 따른 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올의 흡착량을 나타낸 것이다. 벤젠은 800°C에서 탄소섬유에 대한 무게백분율로 27%에 해당하는 흡착량을 보였고 750°C에서 90분간 활성화하여 얻

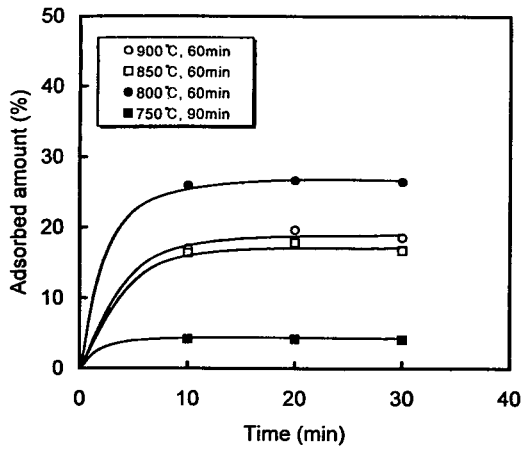


Fig. 9. The absorption curves of benzene.

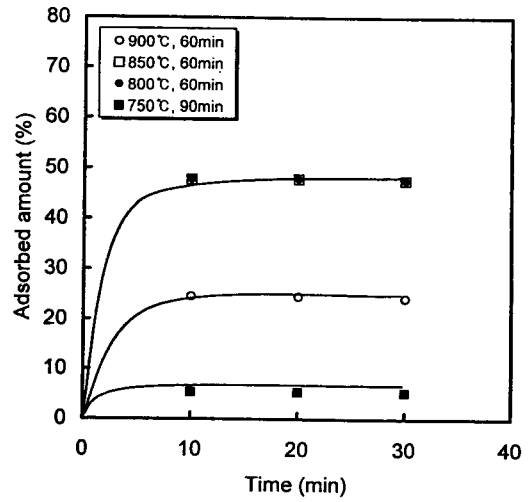


Fig. 12. The adsorption curves of methanol.

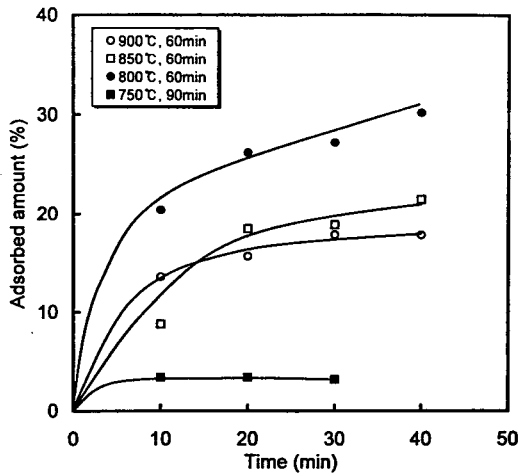


Fig. 10. The adsorption curves of toluene.

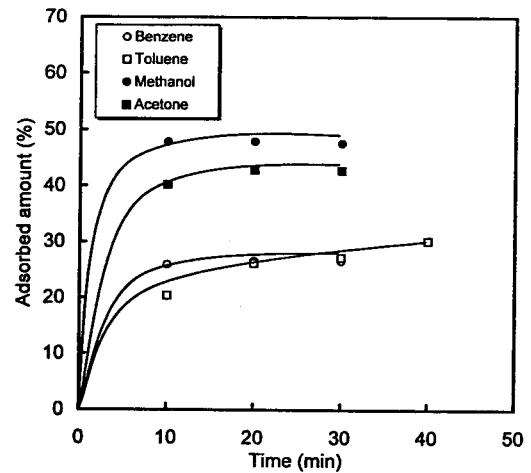


Fig. 13. The adsorption curves of some solvents.

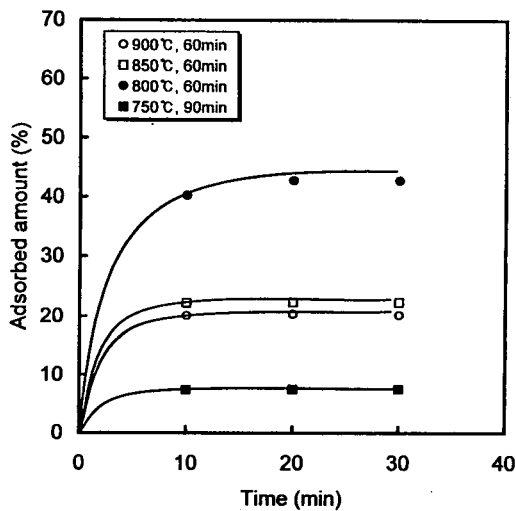


Fig. 11. The adsorption curves of acetone.

어진 활성탄소섬유는 30분간의 흡착시간 후 벤젠 흡착량이 4%에 이르렀고, 850°C에서는 17%, 900°C에서는 19%가 얻어졌다. 800°C에서는 벤젠흡착량이 가장 큰 27%에 이르러서 BET 비표면적과 기공용적과 직접적으로 비례하

고 있음을 알 수 있었다. 한편 시료전체에 걸쳐 흡착시간 10분만에 포화흡착량에 도달한 것으로 보아 활성탄소섬유의 벤젠 흡착속도는 매우 빠르다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 10는 톨루엔에 대한 흡착실험 결과이다. 활성화온도에 따른 흡착량은 앞의 벤젠흡착과 유사하게 나타났고 800°C에서 가장 큰 흡착량을 보여 30분후 27%의 톨루엔 흡착량을 나타내었다. 벤젠의 흡착과 다른 점은 벤젠처럼 10분이내에 포화흡착량에 도달하지 않고 약간 지연된 점이다. 톨루엔의 구조는 벤젠의 수소 하나가 메틸기로 치환된 구조이므로 구조에서 오는 약간의 차이이거나 혹은 분자량의 차이(벤젠 78.1g/mol, 톨루엔 92.1g/mol)에서 오는 결과라고 생각된다.

Fig. 11는 아세톤흡착 분석결과로 750°C, 90분의 활성화조건에서 활성화된 시료는 벤젠이나 톨루엔의 경우보다 거의 두배에 이르는 흡착량을 보였고 800°C, 60분 활성화한 활성탄소섬유는 흡착량이 43%에 이르렀다. 메탄올에 대해서는 보다 큰 흡착이 일어나 49%에 이르렀고 흡착시간 10분만에 매우 빠른 속도로 포화흡착량에 도달하고 있었다.(Fig. 12)

Fig. 13은 흡착특성이 가장 좋았던 활성화 조건 800°C, 60분의 시료에 대하여 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올 흡착량을 함께 나타내었다. 네가지 휘발성유기화합물에 대하여 흡착특성이 크게 두부분으로 나뉘는 것을 볼 수 있다. 흡착량이 비슷한 벤젠과 톨루엔 그리고 아세톤과 메탄올이 서로 비슷한 흡착특성을 보여주고 있다. 이는 유기물의 분자크기와 관련 있는 것으로 생각된다. 벤젠⁴⁾과 톨루엔¹³⁾의 분자크기는 모두 5.9Å이며 아세톤은 4.3Å,¹³⁾ 메탄올은 4.4Å⁴⁾이다. 앞의 결과에서 나타났듯이 800°C 60분 시료의 평균기공크기는 5.8Å으로 벤젠이나 톨루엔과 비슷하고 아세톤과 메탄올보다는 훨씬 크다. 따라서 벤젠과 톨루엔은 흡착하기 어려운 반면 아세톤과 메탄올의 흡착량은 상대적으로 커져서 많은 양의 아세톤과 메탄올이 흡착된 것으로 판단되었다.

한편 이렇게 얻어진 흡착량에 대하여 흡착이 주로 미세기공에서 일어나고 흡착된 상태를 액체라고 가정하여 그 부피를 환산해보면 흡착량이 28%였던 벤젠의 경우 0.32ml/g으로서 앞서 얻어진 세공용적과 대체로 일치하고 있는 것을 알 수 있었다. 반면 메탄올과 아세톤에 대하여 환산해보면 각각 0.62ml/g, 0.55ml/g으로 질소흡착으로부터 계산된 세공용적보다 훨씬 크게 나타났다. 벤젠이나 톨루엔에 비해 상대적으로 작은 크기의 아세톤과 메탄올이 미세공에 응축되는 현상에 의해 흡착량이 크게 증가한 것으로 생각되었다.

4. 결 론

휘발성 유기화합물에 대하여 효과적인 흡착특성을 지니는 활성탄소섬유를 제조하고자 Kureha T-101S 탄소섬유를 4M KOH 용액으로 약품처리하여 750°C~900°C에서 60분 및 90분 활성화시킨 후 기공특성분석과 함께 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올등에 대한 흡착특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 활성화온도는 활성탄소섬유의 특성에 큰 영향을 미쳤는데 KO의 환원에 의한 활성화가 활발하게 진행되는 것으로 생각되는 800°C에서 활성화된 섬유에서 가장 우수한 기공특성이 나타났다. 미세기공용적이 0.4ml/g, BET 비표면적은 약 1100m²/g였으며 평균기공크기는 5.8~5.9Å으로 그 분포가 매우 좁았다.

벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올등에 대한 흡착은 탄소섬유의 활성화온도와 유기분자의 크기에 크게 좌우되었다. 활성화온도에 따른 이들 유기물들의 흡착특성은 기본적으로 세공용적과 비표면적에 직접적으로 영향을 받았을 뿐만 아니라 미세기공의 크기와 유기물의 분자크기 비가 흡착량을 결정하였다. 800°C, 60분의 활성화조건에서 제조된 활성탄소섬유는 자신의 평균기공크기와 비슷한 벤젠과 톨루엔에 대하여 28%의 흡착량을 보인 반면, 평균기공크기보다 훨씬 작은 크기의 아세톤과 메탄올(4.3Å, 4.4Å)에 대해서는 각각, 43%, 49%의 매우 큰 흡착량을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Abbott, W. F., U. S. Patent-3053775, Septt(1962).
2. Hall, P. G., Gittins, P. M., Winn, J. M. and Robertson, J., Carbon, 23, 353(1985).
3. Macchi, G., Pagano, M. Santori, M. and Tiravanti, G., Wat. Res., 27, 1511(1993).
4. Zhonghua Hu, E. F. Vansant, Microporous Materials 3 pp.603-612(1995).
5. 민병길, 고분자과학과 기술, 제7권, 2호, pp.129-139(1996).
6. Ishizaki, N., Science and Techonology, 59(5), 171(1985).
7. 朴永泰譯, 新版活性炭, 講談社, pp.90-92(1996).
8. Toshiro Otowa, Maki Yamada, Ritsuo Tanibata and Giichi Tanaka, 64th CATSJ Meeting Abstracts: No. 2AII, vol. 31, No. 6, pp.401-404(1989).
9. 유승곤, 화학공업과 기술, 제12권, 제1호 pp.6-16(1994).
10. 휘발성 유기화합물(VOC) 처리기술지침안, pp.57-77, 한국산업안전공단(1997).
11. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous catalysis in practice," McGraw Hill, New York, p.99(1980).
12. D. J. Everett, J. C. Powl, Faraday Trans, I, 72, 619(1976).
13. Lars Falth, Hydrophobic zeolites for VOC abatement in catalog of MUNTERS Zeol.