

Oil Adsorption of Exfoliated Graphite Prepared by Direct Reaction between SO₃ Gas and Graphite

Beom Jae Lee and Young Bae Kwon[◆]

Research Planning Corps of Env. Machinery, Korea Institute of Machinery & Materials, 171 Changdong, Yusong, Taejon 305-343, Korea

[◆]e-mail: ybkwon@kimm.re.kr

(Received March 14, 2001; accepted April 28, 2001)

Abstract

Graphite intercalation compounds (GIC) were prepared by direct reaction of SO₃ gas with flake graphite. The intercalated SO₃ molecules were ejected by rapid heating to 950°C under an oxidizing atmosphere for about 1 minute, resulting in surprisingly high expansion in the direction of c-axis. The characteristics of the micro-structure and pore size distribution were examined with a SEM and mercury intrusion porosimetry. The XRD analysis and spectroscopic analysis were used for the identification of the graphite and surface chemistry state. The pore size distribution of the exfoliated graphite (EG) was a range of 1~170 μm. The higher expanding temperature the higher expanded volume, so oil sorption capacities were 58.8 g of bunker-C oil and 34.7 g of diesel oil per 1 g of the the EG. The sorption equilibrium was achieved very rapidly within several minutes. As the treatment temperature increases, bulk density decreases.

Keywords : Exfoliated graphite (EG), Graphite intercalation compound (GIC), Drying process, Oil-adsorbent

1. 서 론

근래의 해상사고는 지역해안, 해수의 오염 뿐만이 아니라 해양생태계에 대한 심각한 환경문제로 대두되었다. 일반적으로 석유계 탄화수소가 해수에 유출되면 단시간 내에 확산되는데, 해수의 표면에서 확산되고 휘발되는 석유의 성분 중 일부는 파도에 의한 물리적 혼합으로 유화액을 만들고, 해수중의 기름덩이 혹은 기름중의 물방울형 유화액이 되기도 하며, 특히 기름 중에 형성된 물방울은 끈끈한 덩어리가 되어 해수 중에 장시간 남기도 하지만 연안으로 확산하여 갯벌이나 바위에 부착, 대부분 부착생물의 사멸 등으로 인하여 점차 무거워지면서 해저로 침전된다. 이와 같은 해양 생태계의 파괴로 이어지는 악순환은 인근어장을 황폐화시키기도 한다. 유류오염 방제 기술 중 유처리제를 이용하는 방법으로는 Polypropylene, Polyethylene 등의 고분자 흡착 처리제나 스티렌과 에틸렌 중합체, 에틸렌과 부틸렌, Wax, 중합체 등으로 제조한 pillow, boom, mat, pad, roll, fence 등이 있다. 이 외에는 계면활성제가 유처리제로 사용되고 있다.

흑연 결정은 이방성의 층상 구조를 가지고 있어서 흑연 층면내의 탄소원자는 공유결합에 의해 단단히 결합되어 있으나 층 면에는 약한 van der Waals 힘만 작용하고 있다. 면내의 탄소 원자간 거리는 1.42 Å, 층 면간 거리는 3.35 Å로서, 층 면내의 탄소와의 반응은 일어나기 어려우나, 강한 전자친화성이 있는 산화제는 흑연 층 내에 노출된 π-전자를 공격하면서 쉽게 흑연층간에 들어가 2차원 망상 격자를 파괴시키지 않고 층간격을 넓히면서 흑연특유의 층간 화합물을 생성한다. 이 때

층간 삽입된 분자 중은 마이크로포 혹은 열처리에 의해 흑연 내부표면으로부터 한꺼번에 이탈되면 그 분출압력으로 c축 방향으로 수십 내지 수백 배의 팽창이 일어난다. 일반적으로 팽창흑연은 전형적인 다공성 물질이 아니기 때문에 활성탄에 비해 세공부피도 작고 macro pore가 대부분이다. 최근 Michio Inagaki 등은 팽창흑연이 a축과 c축 방향에서의 이방성 흡수성질과 소수성을 가짐으로서 유류 흡착이 용이하고 PP나 PE 등의 고분자 흡착제에 비하여 흡착능이 높으며 흡착 후 오일의 회수 및 처리가 용이하여 많은 양의 중유를 빠른 속도로 흡착할 수 있음을 보고한 바 있다[1-4]. 특히 오일의 제거 뿐만이 아니라 흡착된 중유를 다시 여과하거나 열 분해하여 재활용할 수 있으며, 오일을 흡착한 상태로 오랜 시간 부유해 있으므로 해서 해양에서 발생하는 여러 가지 오일 유출 사고시 오일처리제로서 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

팽창흑연의 기존 제조공정은 강산과 강산화제 이용법, 고압에서 액화 gas 이용법, 금속 염화물 용융법[5], 전해 법[6, 7], Na-THF(tetrahydrofuran)법[8, 9] 등이 있으나 이들 기술은 산화제를 흑연에 직접 함침시켜 산화 시킴으로써 많은 양의 진한 혼합산을 사용하게 되며 그로 인하여 매우 과다한 처리비용이 요구되는 막대한 양의 혼합 혹은 산화제 함유의 폐산을 배출하게 된다. 또한 강산 혼합물에 견딜 수 있는 특수재질 사용에 따른 공정비용 과다로 실용화에 매우 큰 어려움이 있다. ZnCl₂를 이용한 전해법도 잔류 황을 줄일 수 좋은 방법으로 인식되고 있지만 장치설비와 에너지비용이 많이 소요되는 문제점을 안고 있다.

본 연구에서 사용한 건식공정은 산 폐기물의 발생을 원천적

으로 없앨 수 있을 뿐만 아니라 열처리 혹은 마이크로파 처리 과정에서 이탈된 SO_3 gas를 재 사용할 수 있는 연속 재생 공정이 가능하다. 또한 분리 공정이 필요 없고, SO_3 gas 자체는 부식성이 없으므로 장치설비에 큰 신경을 쓰지 않아도 되는 경제적인 장점이 있다. 그러나 지금까지 이러한 측면에서의 연구는 거의 이루어진 바 없는 실정이다.

본 연구에서는 입상흑연과 SO_3 gas의 직접 반응을 이용하여 습식 제조 공정상에서 혼합산을 사용하여 처리해야 하는 제조 공정상의 어려움을 개선하고 제조원가 절감은 물론 환경친화적인 제품의 제조에 역점을 두었으며, 제조된 팽창흑연의 물성 및 유류 흡착특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 합성방법

일반적으로 습식 공정은 반응속도가 크며 비교적 단 시간 내에 목적하는 화합물을 얻을 수 있지만 미반응 잔류물의 제거가 어렵고 반응 후 폐산이나 폐알칼리를 처리해야 한다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 흑연의 온도와 산화제의 온도를 각각 일정하게 보존, 유지하여 흑연에 반응물질을 기체로 접촉, 반응시키는 건식 공정으로 중간화합물을 얻고 이 중간화합물을 고온에서 반응하여 흑연 내의 세공을 발달시키는 방법으로 제조하였다.

본 실험에 사용된 흑연은 50 mesh체를 사용하여 체 거름한 입상흑연(현대금속, 98% 이상)을 사용하였으며, SO_3 gas 발생 원으로서 발연황산(SO_3 : 25 wt%, 남해화학)을 사용하였다.

본 실험은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 중간침입물질인 SO_3



Fig. 1. The intercalation process of SO_3 into flake graphite.

가스의 이송거리를 최대한 짧게 함과 동시에 가스의 응축을 막기 위하여 아래에 발연황산을 담은 반응용기를 설치한 후 위에 흑연 박편을 넣은 반응용기를 설치하고 발연황산과 입상흑연의 양을 일정 비율로 15시간 동안 반응시켰다. 발연 황산 조 내부온도는 heating mantle을 이용하여 $120^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 로 유지시키면서 반응시켰다. 이 때 흑연이 채워진 플라스크의 상부에 연결된 코르크를 수시로 개방하여 반응기내 SO_3 gas의 포화상태를 확인하였다. 그러나 실제공정에서는 황을 직접 연소시켜 SO_3 gas로 전환하여 입상흑연으로 채워진 반응기에 곧바로 통과시켜 층간삽입 반응을 유도하는 것이 바람직하며, 따라서 황산제조 공정과 연계하는 것이 가장 좋다.

이렇게 얻어진 층간흑연 표면에 과량으로 응축된 SO_3 가스를 탈착시키기 위해 증류수에 약 2시간 가량 침적시킨 후 상층액을 분리하였다. 이러한 조작을 3회 반복한 후 여과하였다. 표면에 응축된 SO_3 가스를 세척하여 제거한 흑연을 열처리 온도에 따른 팽창율과 유류 흡착량 비교를 위해 650°C , 750°C , 850°C , 950°C , 1050°C 의 furnace에서 1분간 급열 처리한 후 g 당 부피를 측정한다. 건식 공정에 의한 팽창흑연의 제조공정의 개략도는 Fig. 2와 같다.

2.2. 팽창흑연의 물성 및 흡착능 분석

SO_3 gas 접촉 시간에 따른 입상흑연의 SO_3 흡착량은 다양한 반응시간에서 얻은 각각의 반응물을 100°C 에서 1시간 동안 가열하여 단순히 입상 흑연의 표면에 흡착 응축된 SO_3 분자를 탈착시키고, 반응전 후의 질량변화로부터 계산하였다. 이들 각 시료를 950°C 에서 1분간 열처리하여 겉보기 밀도와 부피 팽창율을 구하였다. 이 때 겉보기 밀도는 mass cylinder에 팽창흑연을 채우고 일정한 진동을 준 후 부피를 측정하여 계산하였으며, 팽창율은 팽창흑연의 밀도를 원료흑연의 밀도로 나누고 역수를 취하여 구하였다.

팽창흑연의 표면 구조는 JEOL사의 JSM-840A 전자현미경

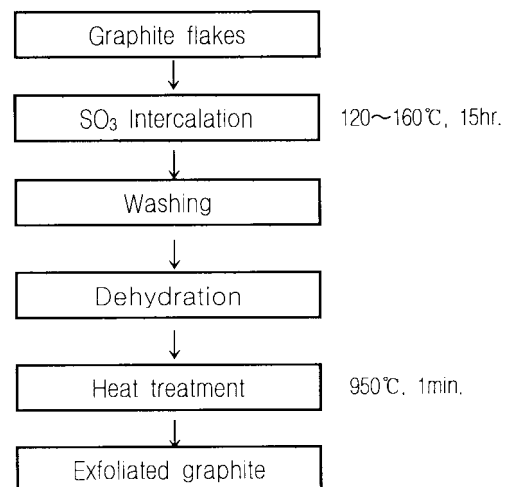


Fig. 2. The preparation of exfoliated graphite by drying process.

을 이용하여 확인하였다. 또한 Mercury Porosimetry 를 이용한 수은 압입법을 통하여 팽창흑연의 기공특성을 분석하였다.

본 연구에서 사용된 오일은 Bunker C, Bunker A, LRFO (Light Residual Fuel Oil), Crude Oil, MFO 100(Marine Fuel Oil), 경유인 Diesel Oil 등으로 중유인 LRFO와 선박유인 MFO는 Bunker C와 Bunker A를 부피비로 혼합 제조한 것이다. LRFO는 Bunker C와 Bunker A를 각각 1 : 1, MFO 100은 7 : 3의 비로 제조된 것으로 각 오일의 점도는 Bunker C, Crude Oil, MFO 100, LRFO, Bunker A, Diesel oil 등의 순이다. 열처리 온도에 따른 유류 흡착량을 결정하기 위하여 먼저 상온 상태로 유지된 400 ml의 증류수를 비이커에 넣고 일정량의 유류를 준비된 비이커에 담은 후 0.2 g의 팽창흑연을 첨가시키고 5분간 충분히 교반시켜 유류를 흡착시킨다. 그 상태로 30분간 방치시켜 팽창흑연이 충분히 유류를 흡착시킬 수 있도록 한다. 흡착된 팽창흑연을 철망 위에 부은 후 100°C Dry Oven에서 30분간 방치하여 미흡착 오일이 충분히 빠져나가도록 하고 잔류 수분을 증발시킨다. 오일이 흡착된 팽창흑연은 철망 위에서 걸어내어 무게를 측정한다.

2.3. 팽창흑연의 재생 특성

오일을 흡착한 팽창흑연의 재생 특성을 평가하기 위한 방법으로 Inagaki의 연구[5]에서는 단순한 여과방법을 이용하였으나 이 방법은 점도가 낮은 오일만 적용가능하고 압력이 조금이라도 높으면 팽창흑연이 가지는 고유의 벌집모양 구조를 파괴하는 등의 단점이 드러나 본 연구에서는 TGA 분석[8]을 이용하여 오일의 회수 및 팽창흑연의 구조를 변화시키지 않고 재생율을 극대화시키고자 하였다. TGA 분석은 질소분위기, 상온~600°C의 범위에서 수행하여 오일을 흡착한 팽창흑연의 열분해성을 측정하고 오일의 휘발특성을 이용한 오일 회수 및 흡착 후 재생 특성을 관찰하였다. 또한 재생 후의 팽창흑연의 표면의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 팽창흑연의 특성분석

팽창흑연을 제조할 때 intercalation시간과 열처리 온도가 팽창률에 미치는 영향을 알아보기 위해 lameller compound를 제조한 후 intercalation시간과 열처리 온도를 변화시켜가며 팽창률을 측정하였다. Fig. 3에 intercalation시간을 달리한 후 950°C에서 1분간 급열 처리한 팽창흑연의 겉보기 비중과 팽창율을 나타내었다. intercalation시간이 15시간이 경과할 때까지는 겉보기 비중이 감소하였으며 팽창율이 증가하였음을 알 수 있었다. 반면, 20시간의 경우 15시간의 경우와 큰 차이를 볼 수 없어서 적절한 반응시간을 15시간으로 채택하였다. Fig. 4는 650°C에서 1050°C까지 온도를 변화시켜가면서 각각의 온도에서 1분간 급열처리한 후 팽창률과 겉보기 비중을 나타내었다.

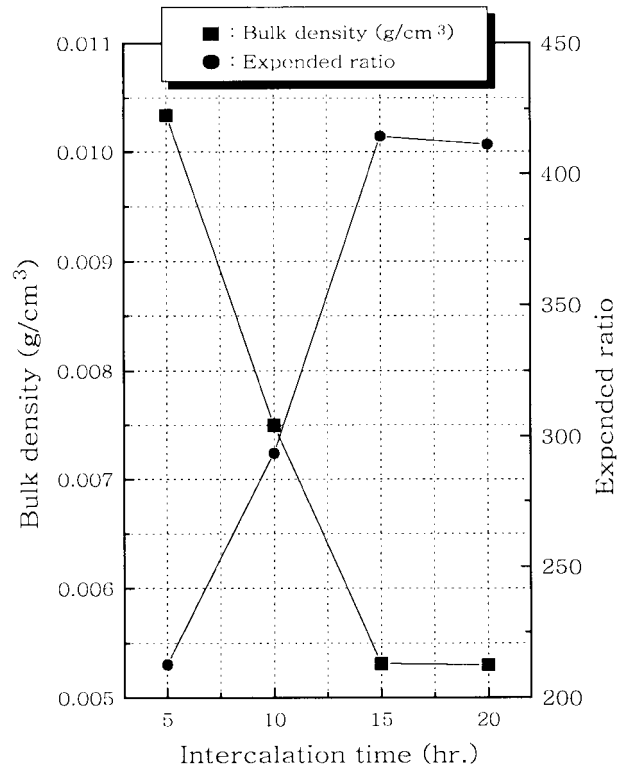


Fig. 3. Bulk density and maximum adsorption of exfoliated graphite in different intercalation times (950°C, 1 min.).

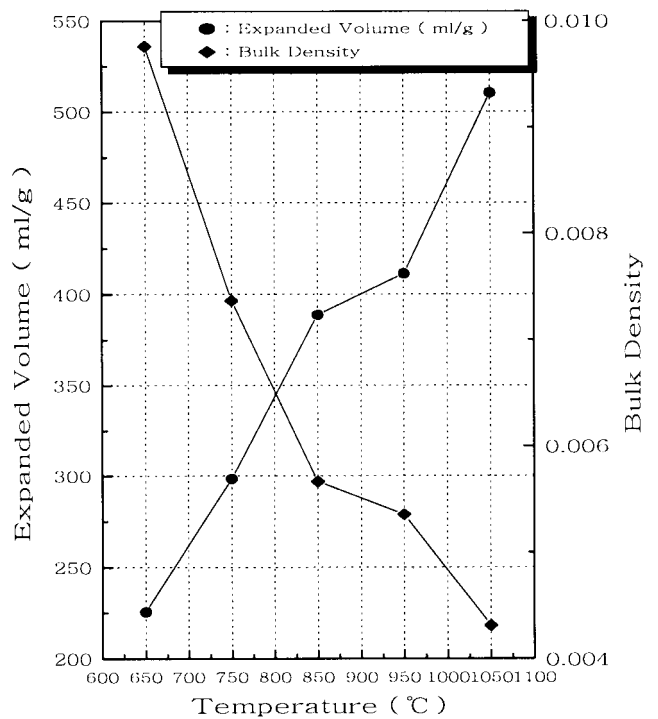


Fig. 4. Expanded volume and density of exfoliated graphite heat treated at various temperatures for 1 min.

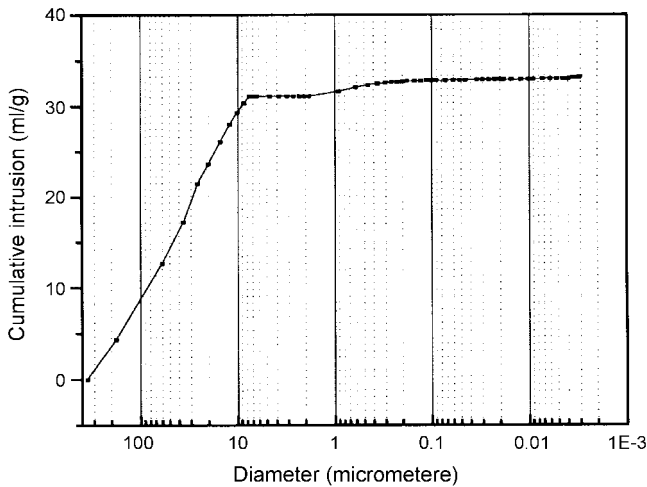


Fig. 5. Cumulative Intrusion of exfoliated graphite.

열처리 온도가 올라갈수록 팽창률은 인상흑연 대비 225배에서 510배 이상 증가하였고 이로 말미암아 겉보기 비중은 0.010에서 0.004까지 감소하였다. 기공의 크기나 모양은 흡착제의 표면적에 영향을 미치기 때문에 중요하다. Fig. 5를 살펴보면, 작은 크기의 미세 기공은 거의 존재하지 않으며 큰 사이즈와 중간 사이즈의 기공이 EG 시편에 주류를 이루고 있음을 알 수 있었고, 활성화 탄소와 같은 여러 가지 다른 탄소 재료들의 기공들보다 미세 기공들의 숫자가 훨씬 더 적음을 알 수 있었다. 수은압입법에 의한 기공을 측정에 의하면, 대부분의 기공들은 μm 의 크기를 가지며, 직경의 범위는 1에서 $170 \mu\text{m}$ 범위를 가진다. Fig. 6는 원료인 인상흑연과 제조된 팽창흑연의 X-선 회절 패턴이다. 팽창흑연은 원료로 사용한 인상흑연과 같은 상으로 존재함을 확인할 수 있다. Fig. 6는 인상흑연과 팽창흑연의 SEM사진이다. 사진에서 나타난 바와 같이 인상흑연은 적갈색을 띤 박편의 형태를 가지며 이것이 SO_3 가스에 의해 층간화합물을 생성하고 열처리를 하면 긴 썰기와 같은 형태를 갖게 된다. 팽창흑연의 경우 거시적인 외형은 층면간의 간격, 즉 c축의 팽창으로 인하여 직경은 원료인 인상흑연과 거의 일치한 형태로 긴 썰기의 형태를 가짐을 알 수 있다(Fig. 7(b), (c)). 그리고 미시적인 내부 구조를 살펴보면, 크고 열린 기포형태를 가진 모습을 보여줌으로써 흡착이 매우 용이할 수 있음을 입증해준다(Fig. 7(d)).

3.3. 유류별 팽창흑연의 흡착 특성

Fig. 8은 제조된 팽창흑연의 유류별 흡착량을 측정한 그래프이다. 같은 조건하에서 팽창흑연 1 g당 점도가 높은 Bunker C유는 58.8 g, 점도가 낮은 Diesel oil은 34.7 g으로 점도가 높은 오일이 점도가 낮은 오일에 비해 많은 양이 흡착되었다. 이는 점도가 크고 분자량이 큰 오일의 흡착에 영향을 주는 macropore의 증가로 인하여 점도가 큰 오일의 흡착량이 많아진 것으로 판단된다.

또한 점도가 높은 Bunker C유가 점도가 낮은 Diesel oil에

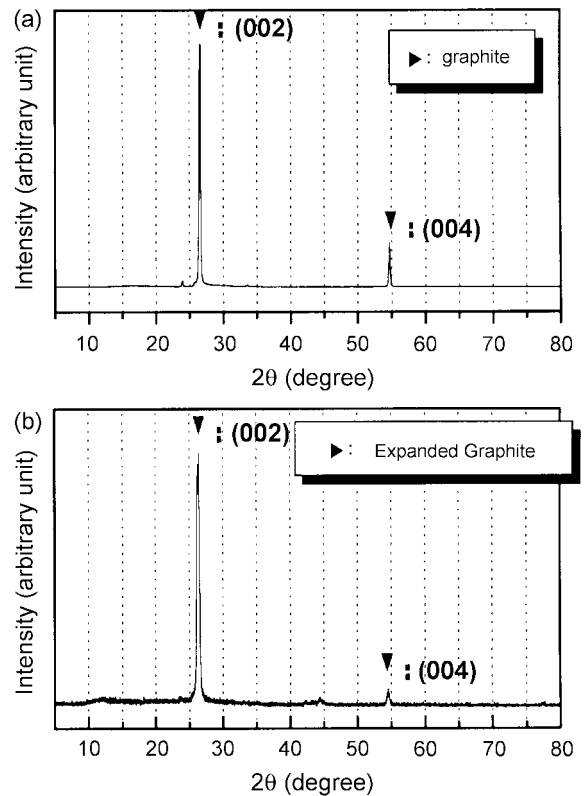


Fig. 6. XRD patterns of graphite (a) and exfoliated graphite (b).

비해 흡착속도는 상대적으로 느리지만 모두 수 분 안에 흡착이 완료되어 흡착이 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

팽창흑연의 경우 소수의 micropore와 대부분 μm 크기의 macropore로 구성되어 있어 오일 흡착은 대기공 내부로의 확산과 흑연표면에서의 흡수로 일어나는데 소수의 micropore가 흑연표면에 존재하여 확산을 그다지 필요로 하지 않기 때문에 흡착속도가 빠르다고 보고되었다[10, 11]. 또한 흡착제 활성 표면에 피흡착제의 분자가 흡착되어 피흡착제와 흡착제 사이에 결합이 이루어지는 단계는 대단히 빨리 일어나기 때문에 피흡착제의 분자가 용액 내에서의 이동, 즉 확산하는 율에 의하여 결정된다고 한다[12]. 따라서 팽창흑연과 오일과의 흡착은 팽창흑연의 표면특성이 소수성을 나타내고 오일 또한 비극성으로 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 오일이 수용액 내에서의 확산을 필요로 하지 않아 팽창흑연과 오일의 분자 결합과 동시에 흡착이 완료되어 흡착 속도가 매우 빠른 것으로 판단된다.

그리고 팽창흑연내의 macropore에 의한 모세관 응축 효과로 오일이 흡착된 후 이어서 팽창흑연이 가지는 세공에 오일이 흡착되고 모든 세공에 오일이 흡착해 팽창흑연 내부로의 흡착이 포화상태가 되었을 때 팽창흑연 내부의 모세관 응축 현상이 깨져 오일을 팽창흑연 위에 흡착해 두는 힘을 잃어 점도의 차이에 따른 흡착량과 흡착속도에는 다소 차이가 있지만 최대 흡착을 완료할 때까지는 모두 수 분 안에 흡착이 완료됨을 알 수 있다.

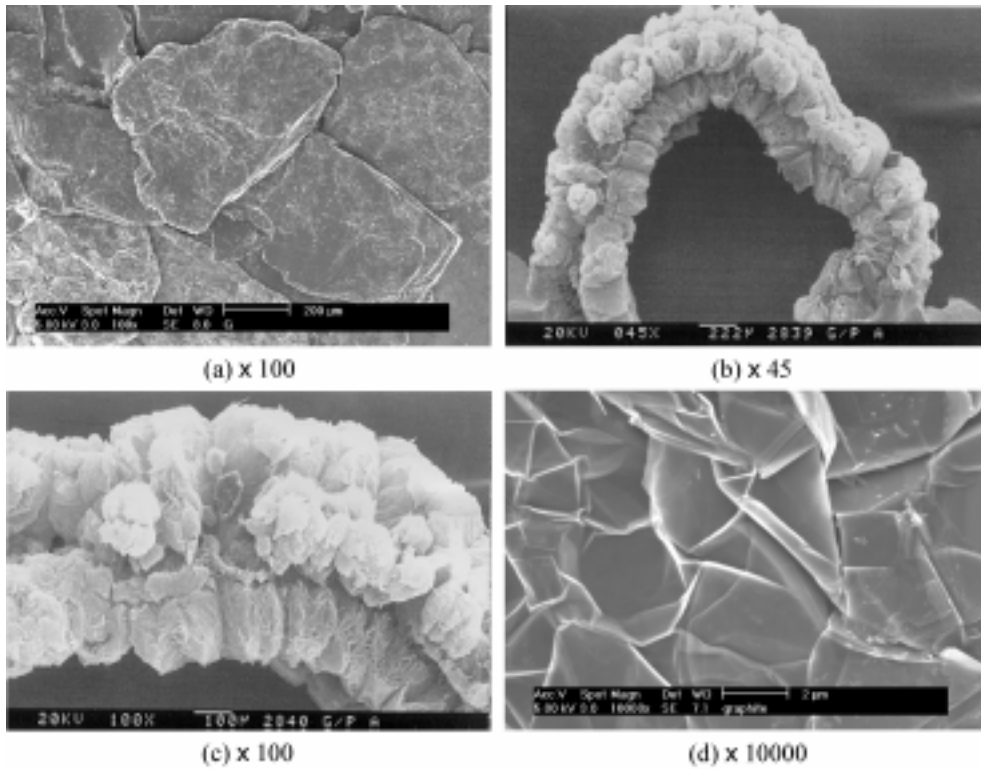


Fig. 7. SEM micrographs of graphites (a) and exfoliated graphites (b), (c), (d).

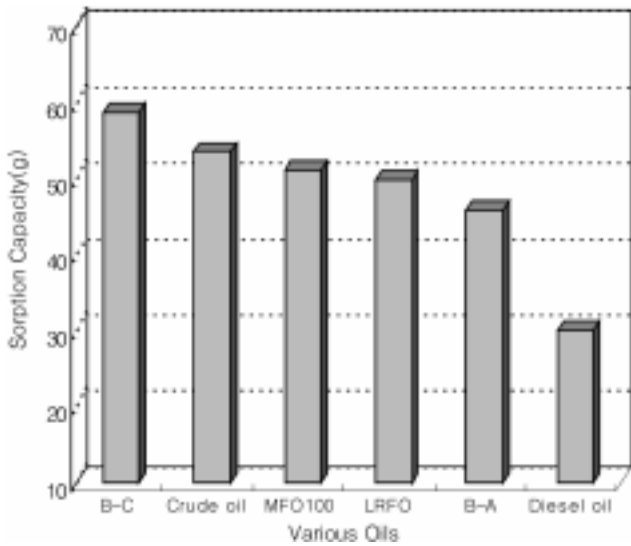


Fig. 8. Maximum sorption capacities of various oils for the exfoliated graphite. (B-A: Bunker-A, LRFO: Light Residue Fuel Oil = B-B, MFO100: Marine Fuel Oil 100, B-C: Bunker-C).

따라서 오일의 흡착 후 제거의 용이성을 살리기 위한 흡착 속도가 상당히 빨라 수 분 안에 재빠른 대처를 요하는 해양 사고시 월등한 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. TGA 분석을 통한 재활용 특성

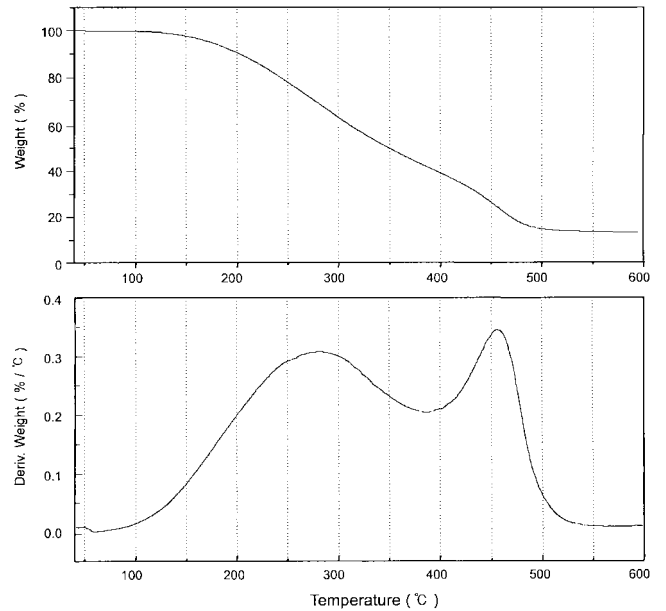


Fig. 9. TGA thermogram of the exfoliated graphite adsorbed heavy oil.

오일을 흡착한 팽창후연시편을 질소분위기에서 상온~600°C 까지 열중량분석을 실시하였다. Fig. 9에 의하면 흡착된 오일의 제거는 열처리 온도에 강하게 의존하고 두 번의 급격한 무

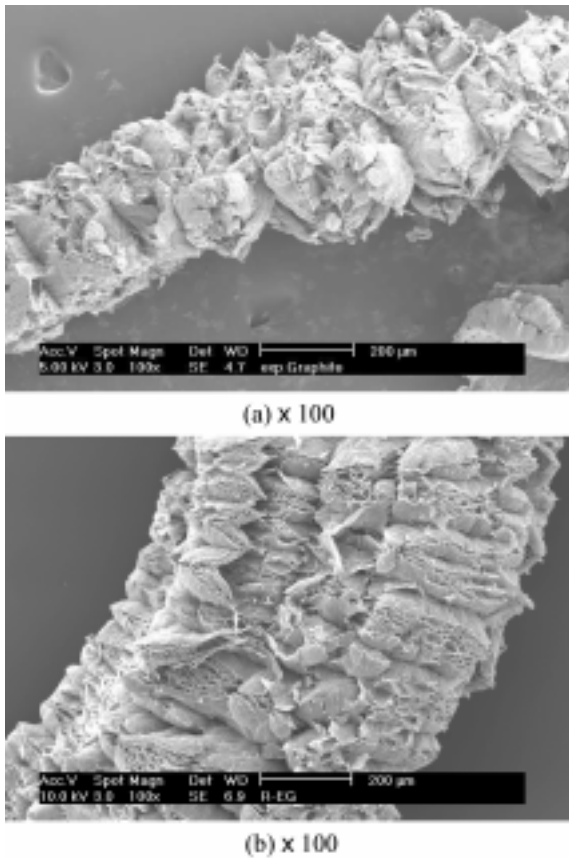


Fig. 10. SEM micrographs of exfoliated eraphite (a) and oil-adsorbed EG after heat treatment at 400°C (b).

계손실이 발생했음을 알 수 있다. 흡착된 오일은 대부분 150°C에서 350°C 사이의 온도범위에서 휘발되고 중유의 발화점보다 높은 450°C로 승온시 팽창흑연내의 잔류 중유의 열분해로 87.3%의 무게 손실이 관찰되었다. 이러한 특성으로 팽창흑연에 흡착되었던 중유의 대부분이 450°C 아래에서 휘발되고, 단지 미량만이 팽창흑연표면에 잔여물로서 존재한다는 것을 알 수 있었다. 또한 재생 후에도 팽창흑연의 특유한 구조가 파괴되지 않는 모습이 관찰되어(Fig. 10) 재생 후에도 흡착제로서 재사용 가능성을 입증하였다. 이러한 중유의 발화점보다 낮은 온도 400°C에서의 열처리 방법으로 오일의 분리 및 재생이 가능한 것으로 판단되어 유류 흡착제로서 기존의 석유계 고분자 흡착제에 비해 오일 제거 및 재생 능력이 월등히 용이함을 알 수 있다.

4. 결 론

팽창흑연의 흡착능은 팽창흑연의 전체 기공부피에 따르는 팽창흑연의 기공형상과 기공 크기 등에 영향을 받음을 알 수 있었다.

1. 본 연구의 건식공정에 의해 입상흑연과 SO₃ gas의 직접 반응을 통하여 SO₃가 흑연층간에 삽입된 흑연층간화합물을 얻

을 수 있었으며, 이 층간 화합물로부터 제조된 팽창흑연은 SO₃와의 반응시간에 의존하여 밀도가 0.004~0.01범위이고 팽창율이 220~400배인 양호한 물성을 나타내었다.

팽창흑연내 기공의 직경은 1~170 μm로 macropore가 주류를 이루고 표면적과 흡착량에 영향을 미치는 micropore가 적어 상대적으로 micropore가 잘 발달된 극성 표면의 활성탄과 같은 흡착제에 비해 비극성의 분자량이 큰 오일의 흡착에 용이함을 알 수 있으며 습식공정과 비교해 양호한 결과를 나타내었다. 특히, 팽창흑연의 오일 흡착을 위한 중요한 parameter인 기공크기는 습식공정에 비해 macropore가 가장 잘 발달되어 있는 것으로 관찰되었다.

2. 열처리 온도가 증가함에 따라 팽창부피는 증가하고 겉보기 밀도가 감소하여 장시간 부유 가능성을 나타내고 오일 흡착량은 증가하였고 점도가 낮은 오일에 비해 점도가 높은 오일의 흡착량이 크게 나타났다. 이를 통해 점도가 낮은 오일은 물론 점도가 높은 원유까지 폭넓은 흡착능력을 가지게 되며 흡착된 후 장시간 부유하여 수거가 편리하고 흡착된 오일을 재활용할 수 있는 가능성을 입증해 주었다.

3. 중유의 발화점보다 낮은 온도 400°C에서의 열처리 방법으로 팽창흑연의 고유의 벌집모양의 구조가 파괴되지 않고 오일의 분리 및 재생이 가능한 것으로 판단되어 유류 흡착제로서 기존의 석유계 고분자 흡착제에 비해 오일 제거 및 재생이 월등히 용이함을 알 수 있다.

4. 본 실험에서 적용한 방법은 저온, 상압에서 건식 재생 공정이 가능하므로 기존의 습식공정에 비하여 혼산 폐기물의 발생과 공정비용을 현저히 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] Kang, F.; Inagaki, M.; Shen, W. C.; Cao, N. Z.; Gu, J. L. *International symposium of carbon* **1998**, A11-10, 295.
- [2] Toyoda, M.; Moriya, K.; Aizawa, J.; Inagaki, M. *International symposium of carbon* **1998**, P12-06, 356.
- [3] Toyoda, M.; Inagaki, M. *Carbon* **2000**, 38, 199.
- [4] Shen, W. C.; Cao, N. Z.; Zhou, L.; Kang, F. Y.; Gu, J. L. *International symposium of carbon* **1998**, A12-02, 382.
- [5] Inagaki, M.; Wang, Z. D. *Carbon* **1992**, 30, 869.
- [6] Skaf, D. W.; Edwards, J. K. *Syn. Met.* **1992**, 46, 137.
- [7] Bouelle, E.; Douglade, J.; Metrot, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 244, 227.
- [8] Inagaki, M.; Muramatsu, K.; Maekawa, K.; Tanabe, Y. *Tanso* **1985**, 123, 160.
- [9] Inagaki, M.; Shiwachi, Y.; Maeda, Y. *J. Chem. Phys.* **1984**, 84, 847.
- [10] 豊田昌宏, 相澤淳一, 稻垣道夫, 日本化学會誌 **1998**, 3, 563
- [11] 豊田昌宏, 相澤淳一, 稻垣道夫, 日本化学會誌 **1999**, 3, 193
- [12] 남영우, "흡착제의 활용과 그의 활용에 관한 Workshop", **1991**, 25.