

## ACF(KOH)-VOCs 계의 열역학적 흡착거동

이경호\* · 이선하\*\* · 김선덕\*\*\*

\*경주대학교 건설환경공학부 환경공학전공, \*\*경운대학교 한방자원학부 보건환경공학전공

\*\*\*대구대학교 자연과학대학 물질과학부 화학과

## A Study on Thermodynamic Adsorption Behaviors of Activated Carbon Fibers for Volatile Organic Compounds

Kyung-Ho Lee\*, Seon-Ha Lee\*\* and Sun-Deuk Kim\*\*\*

\*Dept. of Environmental Engineering, Gyeongju University, Hyohyun-dong 42-1, Gyeongju, Gyeongbuk, 780-210, Korea

\*\*Dept. of Health Environmental Engineering, Kyungwoon University, Sandong Induk 55, Gumi, Gyeongbuk, 730-850, Korea

\*\*\*Dept. of Material Science, Daegu University, Kyongsan, Daegu, 712-714, Korea

The thermodynamic adsorption behaviors of activated carbon fibers for volatile organic compounds such as benzene, toluene, acetone and methanol. The BET results of prepared activated carbon fibers were dependent on activation temperature mechanism. The specific surface area was 1,519~2,009 cm<sup>2</sup>/g and was large at 870°C. The size of pore was mostly micropore type which very narrow and uniform in the range of 6.2~6.7Å. The total pore volume was 0.58~0.77 ml/g. In most activation temperatures were exhibited the largest amounts of benzene adsorbed by activated carbon fibers among VOCs. It was followed the order; toluene > acetone > methanol. After all the adsorption characteristics of activated carbon fibers for VOCs were more affected by activation temperature and the selectivity of VOCs than surface area, total pore volume and average pore size of activated carbon fibers.

**Key word:** thermodynamic adsorption behaviors, micropore, selectivity, surface area, volatile organic compounds, total pore volume, average pore size

### 1. 서 론

대기오염은 최근 급속한 도시화와 인구의 집중현상 및 산업화의 영향으로 우리가 호흡하고 있는 대기질 (air quality)을 크게 악화시키고 있다. 특히 여러 가지의 대기오염물질 중에서도 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs)은 점차적으로 배출량이 많아질 뿐만 아니라 주로 인간이 생활하는 주위에 많이 존재하게 되고 따라서 인체와 지구환경 및 생태계에 미치는 영향이 너무 커서 전 세계적으로 배출규제가 시급히 요구된다. 또한 다양한 형태로 발생하는 VOCs는 광화학적으로 반응하여 독성이 강한 2차오염물질인 오존이나 PAN 등을 생성함으로써 옥시단트(oxidants)에 의한 피해가 점점 늘어나고 있는 실정이다.

현재 우리 나라에서는 약 40여종의 휘발성유기화합

물 물질이 규제되고 있는데<sup>1)</sup> 대표적인 휘발성유기화합물 물질로는 지방족탄화수소, 방향족탄화수소 및 염화탄화수소가 주종을 이루고 있고 석유, 알코올, 기타 유기산 등의 불완전연소로 생기는 각종 미연소물질과 알데히드, 케톤류와 벤젠, 벤조피렌 등 다핵탄화수소(PAH)가 포함되어 있으며 대표적인 업종별 발생원으로는 석유화학산업은 원유정제공정으로부터 누출되고 있으며 식품산업에서는 식용유 및 동물성지방을 가공할 때 발생하고 농업의 경우에는 농경지에서 직접 살포하는 농약 등 다양한 형태로 방출이 되고 있다. 특히 방향족탄화수소류에 속한 VOCs 물질은 인체 및 생태계에 미치는 영향이 커서 일부 특정 대기유해물질로 분류되고 있으며 시정장애, 눈병, 호흡기장애나 식물에 손상을 초래하기도 하며 발암성도 매우 높으며 자극적이고 냄새가 심하고 폐와 눈에 염증을 일으키고 구토를 유발한다.<sup>2)</sup>

휘발성유기화합물을 제거할 수 있는 여러 가지 방법

중 미세공이 많은 활성탄을 이용한 흡착처리기술은 가장 보편화된 방법이며 현재에도 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3)</sup> Garrido 등은 980°C에서 탄화한 후 900°C에서 이산화탄소로 활성화시켜 태우는 정도에 따라 기공크기(pore size)가 10~20Å의 활성탄을 얻었다고 보고<sup>4)</sup>하였으며, Martin은 무연탄을 사용하여 일산화탄소로 활성화시켜 태우는 정도에 따라 미세공(2~5 Å), 중간세공(5~10Å), 거대세공(10~20Å)으로 기공크기를 조절할 수 있다고 보고<sup>5)</sup>하였다. 물리적인 활성화 방법은 질소분위기 하에서 수증기 및 일산화탄소를 유입시켜 1,000°C로 열처리하여 조제하므로 탄소표면을 산화에 의해 많이 제거되기 때문에 세공분포가 넓고 미세세공이 얻어지기 곤란하고 또한 실험적인 수율이 20~30%정도로 얻어지는 단점이 있다.

따라서 최근에는 수산화칼륨(KOH), 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 염화알루미늄(AlCl<sub>3</sub>), 염화아연(ZnCl<sub>2</sub>), 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>), 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 등을 이용하는 화학적인 활성화법에 대한 많은 연구<sup>6-13)</sup>가 진행되고 있다. Jagtoyen 등은 인산에 야자각을 함침시켜 탄화과정과 활성화과정을 동시에 시행하여 활성탄을 조제하여 인산농도가 85%이고 열처리온도가 450°C일 때 비표면적값이 2,000 m<sup>2</sup>/g로 최고치를 나타냈으며 기공크기는 6Å 이하로 대부분 미세공이 형성되었다<sup>14)</sup>. 염화아연을 이용한 경우는 500°C에서 비표면적값이 1,000 m<sup>2</sup>/g으로 염화아연의 농도에 따라서 미세한 차이는 나타났고 기공크기는 농도에 따라서 6~15Å으로 크게 변화되면서 중간기공부피(mesopore volume)는 크게 증가하는 경향이 나타났다고 보고하였다. Otowa 등은 3~6 mesh 야자각을 중량비로 수배의 수산화칼륨과 혼합한 후 질소분위기 하에서 400°C로 탈수화반응을 시키고 500~900°C까지 온도를 변화시키면서 활성화하였다. 이때 수산화칼륨의 중량비가 4:1이고 활성화온도가 800°C일때 비표면적값이 3,000 m<sup>2</sup>/g으로 최대치를 나타내었으며 활성화온도가 900°C에서 오히려 2,000 m<sup>2</sup>/g로 비표면적값이 감소한다고 보고<sup>15)</sup>하였다. 그 후 Hu 등<sup>16)</sup>은 호도껍질을 수산화칼륨(25~100 wt%)에 혼합하여 300°C에서 3시간동안 탈수소화 반응시키고 500~900°C로 활성화하였을 때 활성화온도가 800°C에서는 비표면적값이 969 m<sup>2</sup>/g, 900°C에서 1,346 m<sup>2</sup>/g으로 오히려 증가한다고 하였다. 그런데 Otowa와 Hu는 금속 칼륨(K)이 용융되어 증발되면서 활성화가 진행되는 이론은 거의 일치하지만 최적 활성화온도는 서로 다르게 보고가 되었다. 현재의

연구까지 수산화칼륨으로 활성화 할 때 최적온도는 분명하지 않으며 이에 대한 메카니즘도 다양하다.

최근에 각광을 받고 있는 탄소섬유(Carbon Fiber, 이하 CF)를 이용한 많은 활성화에 대한 연구가 이루어졌으며 KOH를 이용하여 Mochida<sup>17)</sup>는 잘게 자른 섬유에 KOH를 혼합하여 600~900°C의 온도에서 활성화하고 유지시간을 1~7시간 변화시켜 실험한 결과 KOH/CF의 비가 4:1로 1시간동안 유지하고 활성화온도가 800°C에서 비표면적값이 2,255 m<sup>2</sup>/g으로 가장 좋게 나타났다고 보고하였지만 KOH가 활성화에 미치는 영향에 대한 정확한 메카니즘을 밝혀지지 않고 있으며 또한 수증기법으로 활성화한 탄소섬유는 미세공의 제어가 어려워 분자체(molecular sieves)로서의 특성을 조정하는 것이 매우 어렵다.

따라서 본 연구에서는 KOH를 이용한 활성화에 대한 메카니즘과 활성화의 최적온도를 규명하고, 균일한 미세기공을 형성하는 활성탄소섬유를 조제한 다음 활성화의 온도를 다양하게 변화시켜 열분석실험, BET 측정 등으로 물성을 측정하고 최근 대기오염물질로 크게 문제가 되고 있는 휘발성 유기용매인 벤젠, 톨루엔, 아세톤 및 메탄올에 대한 활성탄소섬유의 열역학적 흡착 특성을 규명하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 탄화과정

탄화과정은 산화공정을 거친 섬유를 1,000°C 이상의 고온에서 섬유의 연소 또는 분해를 방지하기 위하여 불활성분위기에서 실시하였다. 탄화과정의 주요 목적은 고온에서 섬유내의 산화 시 첨가된 산소 또는 잔류하고 있는 수소 등 탄소가 아닌 다른 분자들을 제거하고 섬유의 주요 구성 성분이 탄소임과 동시에 그 구조가 흑연구조에 가까운 결정구조로 변화시켜 기계적 물성을 더욱 향상시키는 데에 있다. 본 실험에서 탄화 방법은 산화된 섬유를 steel mesh box에 넣고 탄화로인 알루미늄관의 중간부근까지 steel mesh를 밀어 넣고 질소기체만 주입되도록 질소 연결관이 연결된 고무마개를 끼워 맞추고 밀봉하였다. 고온에서 고무마개가 녹는 것을 방지하기 위해 관 입구에 냉각수를 흘려보내 온도상승을 방지하였다. 초기 10분은 40~50 ml/min.로 질소기체를 흘려보내면서 불순가스를 제거시킨 후 탄화가 끝날 때까지 10~20 ml/min.로 질소기체의 양을 조절하였다. 또 승온속도 프로그램도 10°C/min.로

1,000°C에서 30분 동안 질소분위기 하에서 탄화시켰다. 탄화된 시료는 산화온도 이상의 고온에서 꺼낼 경우 대기에서 갑자기 급냉하여 섬유의 구조에 영향을 미칠 수 있어 300°C 이하가 되었을 때 꺼내어 사용하였다.

## 2.2. 탄소섬유의 활성화

본 실험에서 사용한 시약은 수산화칼륨(KOH), 메탄올(CH<sub>3</sub>OH), 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), 벤젠(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 톨루엔(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 등은 모두 특급시약으로 일본제품(Junsei Chemical Co.)을 사용하였다. 이미 조제한 탄소섬유를 약품처리 및 활성화하기 위하여 출발물질인 탄소섬유 3.0 g을 취하여 알루미늄 보트에 넣었다. 그리고 KOH/CF 몰비가 1:1이 되도록 KOH를 취하여 50 ml의 증류수를 사용하여 알루미늄 보트에 24시간 동안 침지시킨 후에 꺼내어 105°C로 조절된 항온건조기에서 항량(weighing constant)이 될 때까지 건조시켰다. 건조된 시료는 데시케이터에서 보관하였다가 활성화를 시키기 위하여 약 1.0 g을 취하여 Fig. 1에서와 같은 평행 관상로에 넣고 질소가스를 180 ml/min.로 흘려주면서 승온프로그램에 따라 승온속도 5°C/min.로 250°C, 400°C, 750°C, 830°C, 845°C, 875°C 및 900°C까지 온도를 올린 후 1시간동안 활성화시켰다. 활성화된 탄소섬유는 표면에 다량 붙어있는 칼륨성분을 제거하기 위하여 여과액의 액성이 중성에 도달할 때까지 증류수로 충분히 세척하였다. 세척이 이루어진 활성탄소섬유는 105°C로 조절된 항온건조기에서 완전히 건조한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

## 2.3. 분석 방법

### 2.3.1. 원소분석 및 열분석

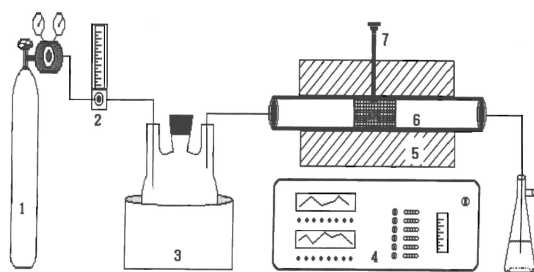


Fig. 1. Schematic diagram of carbon and graphite fiber activation apparatus.

1. N<sub>2</sub> gas bomb
2. Flowmeter
3. Dehumideter
4. Temperature controlre
5. Furnace
6. Quartz tube
7. Thermocouple

탄소섬유의 탄소와 수소 및 질소의 함량을 측정 및 방향족화를 알아보기 위해 원소분석기(Yanaco CHN corder MT-3, Japan)를 사용하여 원소분석을 하였다. 그리고 열분석 방법은 KOH로 약품 활성화한 활성탄소섬유의 탄소수율, 공기산화 시험 및 활성화 시 온도에 따른 변화를 열분해기(General V2.2A Dupont Model 9000, USA)를 사용하였다. 탄소수율은 질소 분위기로 상온에서 1,100°C까지 10°C/min.의 승온속도로 가열했을 때의 분해개시 온도 및 무게감소율을 측정하였다. 공기산화시험은 상온에서 1,000°C까지 10°C/min.의 승온속도로 공기를 50 ml/min. 주입하면서 산화개시온도와 무게감량을 측정하였다. 또 활성화온도에 따른 열적 거동(thermodynamic behaviors)은 상온에서 1,000°C까지 10°C/min.의 승온속도로 질소기체 50ml/min.로 주입하였다.

### 2.3.2. BET측정

등온흡착곡선은 BET 비표면적 측정장치(Autosorb-1 model As-1, Quantachrome, USA)를 이용하여 질소를 흡착하여 구하였다. 활성화하여 얻은 활성탄소섬유를 197°C에서 15시간이상 고진공상태(10<sup>-3</sup> atm.)에서 시료의 세공에 들어있는 모든 물질들을 제거한 후 -196°C에서 질소를 소량씩 주입하고 각 상대압력에서 30분 이상의 흡착시간을 주어 충분히 평형상태가 되도록 하여 질소의 등온흡착곡선의 비표면적, 세공부피 및 기공 크기의 값을 얻었다.

### 2.3.3. VOCs용매의 흡착실험

활성탄소섬유의 벤젠, 톨루엔, 아세톤 및 메탄올 등과 같은 휘발성유기용매에 대한 흡착성능을 알아보기 위하여 기상흡착실험을 KS M 1802의 방법에 따라서 실험하였다. 흡착 장치는 Fig. 2와 같으며 항온조를 25°C 온도로 유지한 후 증기발생병 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>에 용매를 넣고 콕 E는 O방향으로 흐르도록 설정해두고 계산식에 의해 건조공기유량(V<sub>1</sub> l/min.)을 콕 K<sub>1</sub>으로 조정하고 희석용 공기는 콕 K<sub>2</sub>를 조절하여 계산식에 의해 공기유량(V<sub>2</sub> l/min.)을 흘린다. B<sub>3</sub>에서 증기를 포집한 후 C에서 혼합되어 1/n 배로 희석되도록 넣는다. 이 때 V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>의 건조 공기유량은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$V_1 = 2 \times / (1 - P_1/P)$$

$$V_2 = 2 \times (1 - 1/n)$$

활성탄소 섬유 0.5 g을 U자관에 넣고 0.1 mg까지 무

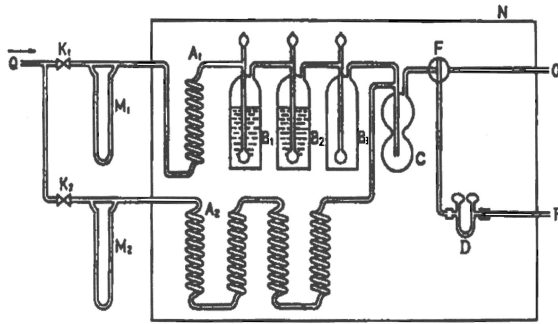


Fig. 2. Schematic diagram of adsorption apparatus.

- Q : Dry air inlet
- K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>: Gas control cock
- M<sub>1</sub> : Air flow-meter for solvent evaporation
- M<sub>2</sub> : Air flow-meter for dilution
- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>: Spiral tubes for temperature control
- B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>: Solvent evaporator
- B<sub>3</sub> : Collector
- C : Mixing bottle
- F : Three-way cock
- N : Constant water bath
- O : Excess gas outlet
- R : Vent
- D : U-tube for adsorption

계를 단 다음, U자관을 소정의 위치에 부착하여 콕 F를 R방향으로 일정한 유량변동으로 조절하면서 흐르도록 전환하여 용매혼합공기를 통하여 U자관에 용매를 흡착시킨다. 흡착시간을 5~30분 동안 진행시킨 다음 U자관을 꺼내어 마른 천이나 종이로 잘 닦고 즉시 무게를 측정한다. 용매의 흡착량은  $Z = W/S$  식에 넣어 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 활성탄과 활성탄소섬유의 세공특성

활성탄(Activated Carbon, 이하AC)과 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, 이하ACF)의 세공특성에 대하여는 일반적으로 Fig. 3과 같은 모양의 구조로 설명이 된다<sup>18)</sup>. 이러한 모양의 구조에 의하면 AC의 경우 흡착질이 흡착을 좌우하는 미세공에 다다르기 위해서는 거대세공이나 중간세공을 지나야 하는 반면에 ACF의 경우 미세공이 표면에 노출되어 있어 빠른 흡착속도와 많은 흡착량을 갖는다는 것이다. ACF는 비표면적값이 크고 기공크기의 분포가 넓지 않고 미세공에 집중적으로 분포하고 있는 반면에 AC는 비표면적값이 작으며 세공크기 분포가 넓으며 즉 미세공, 중간세공, 거대세공이 동시에 존재한다.

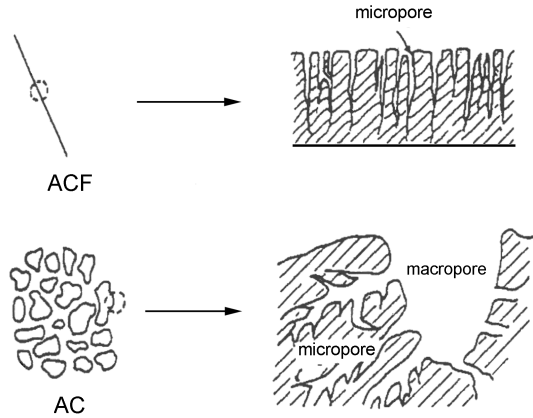


Fig. 3. Schematic representation of pore structure of AC and ACF.

#### 3.2. 물리적 및 화학적 활성화법

물리적 활성화법(physical activation method)은 탄화된 목탄을 활성화 가스를 이용하여 고온의 분위기에서 활성화시키는 방법을 말한다.<sup>19)</sup> 물리적 활성화법은 가스활성화법이라고도 하며, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기 등의 활성화 가스를 이용하여 활성화 온도, 활성화 가스의 종류 및 활성화 시간 등을 고려하여 탄화물을 활성화시킨다.<sup>20)</sup> 화학적 활성화법(chemical activation method)은 활성탄으로 조제될 원료 또는 탄화물에 활성화제를 침적시켜 가열하는데 약품의 탈수 및 산화반응에 의하여 미세한 세공을 갖는 다공질의 활성탄을 조제하는 방법으로 약품활성화법이라고도 한다.<sup>21)</sup> 약품활성화제의 종류는 고체상의 수산화칼륨(KOH), 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 수산화나트륨(NaOH), 염화아연(ZnCl<sub>2</sub>), 염화알루미늄(AlCl<sub>3</sub>), 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)와 액체상의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 등이 사용되며 주로 알칼리나 알칼리성을 갖는 약품이며 심지어는 산성용액도 존재한다.<sup>22)</sup> 약품활성화법에 있어서의 활성화의 주 반응메카니즘은 약품을 이용한 탈수반응과 산화현상이며 약품에 의한 탄소질 원료의 탄소 소비에 의하여 다공성을 갖는 탄소질을 형성하는 것이다. 알칼리금속화합물에 의한 약품활성화에서는 500°C 이상의 소성 온도에서 탄소질을 강력히 침식하고 일산화탄소 및 이산화탄소를 방출하여 복잡하게 발달된 다공질 구조의 탄화물을 생성한다. 탄화물에 KOH나 NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub> 등을 각각 반응시키면 약품이 탄소를 소비시키고 가스가 발생하는 반응이 일어나게 된다. 약품활성화법에서 가장 중요하게 고려해야할 사항은 탄소질의 원료를 기준으로 하여 침적시킨 약품의 질량비가 활성화에 있어

서 가장 중요하며 약품의 침적질량비에 따라서 세공의 크기 분포가 달라진다. 또한 약품활성화 반응 시에 활성화 온도는 매우 중요한 요인이 되며 역시 세공구조의 형성 및 흡착성능에도 관계되어 진다.

### 3.3. 흡착에 의한 휘발성 유기화합물의 제거

흡착은 기체상태의 VOCs 분자가 고체흡착제와 접촉해서 약한 분자간의 인력에 의해 결합하여 분리되는 공정이다. 활성탄은 VOCs를 제거하기 위해 가장 널리 사용되고 있는 흡착제이다. 활성탄 외의 흡착제로는 알루미나(alumina), 제올라이트(zeolite), 실리카겔(silica gel) 등이 있다. 활성탄의 원료로는 나무, 석탄 또는 코코넛 열매와 같은 탄소함유물질이 있으며 종류로는 분말탄, 입자상활성탄 및 섬유상활성탄 등이 있다. 탄소흡착제는 휘발성의 비탄소성분을 제거하거나 표면적을 증가시키기 위해서 특수조건하에서 고온으로 원료물질을 가열해 줌으로써 활성화시켜 제조한다. 입상활성탄은 충분히 넓은 표면적을 갖고 있으면서 압력강하가 적으면서 흡착된 VOCs를 비교적 쉽게 회수할 수 있어 가장 널리 사용되고 있다. 분말탄은 값은 싸지만 입상탄보다 질이 떨어지고 충전탑에 사용할 때 압력강하가 너무 크기 때문에 사용에 많은 제한이 있다. 또한 분말탄은 거의 재생할 수 없어 사용 후 폐기하여야 한다. 따라서 본 실험에 사용한 섬유상활성탄은 최근에 많은 각광을 받고 있는 흡착제로써 기공 크기가 미세공으로만 이루어져 있으며 흡착부분이 섬유표면으로부터 직접 미세공으로 연결되어 있어 흡착과 탈착속도가 매우 빠르다. 그리고 벌집꼴 구조나 판형 등 여러 모양으로 만들 수 있어 표면을 최대한 사용할 수 있는 장점이 있다. 제올라이트는 탄소흡착제보다 다양한 특성을 갖는 대체물질로 최근 점차적으로 각광을 받고 있는 화산암으로부터 자연적으로 얻거나 인공적으로 합성할 수 있는 수산화규산염이다. 제올라이트를 이용해 VOCs를 처리하기 위해서는 배출가스 중 수분보다 VOCs를 더 잘 흡착할 수 있도록 친수성에서 소수성으로 변형시켜서 사용한다. VOCs를 흡착시키기 전에 배출가스에 포함된 수분을 제거해 주어야 하는데 제올라이트를 변형시키면 소수성으로 바뀌면서 탄소흡착제보다 상대습도에 덜 영향을 받게 된다. 또한 비가연성이어서 흡착된 용매간에 있을 수 있는 발열반응으로 인한 영향에도 강하고 높은 흡착능력 때문에 탄소흡착제보다 낮은 농도와 높은 유속에서도 성능이 우수한 것으로 나타나 있다.

### 3.4. 활성탄소섬유의 이용

#### 3.4.1. 특성 및 일반적 용도

활성탄소섬유는 지금까지 주로 사용되어 오고 있는 분말 및 입상 활성탄 흡착제에 비하여 흡착제, 분자체 및 촉매담체 등의 특성이 있다. 미세공이 많은 흡착제에 흡착된 물질의 총량은 표면적에 비례하기보다는 미세공의 총 부피에 의존한다. 미세공이 많으면 많을수록 비표면적이 커지므로 흡착속도와 흡착능력이 대단히 빠르고 커진다. 활성탄은 비표면적값이 1,000 v/g 정도의 큰 값을 나타낼 수 있지만 기공크기가 2~2000Å의 넓은 범위에서 얻어지기 때문에 선택적 흡착(selective adsorption)에는 한계를 보이고 있다.<sup>16)</sup> 또한 형상이 분말 또는 입상이므로 취급상의 어려움과 많은 주의가 필요하며 흡착설비의 대형화나 장치 운전 시 편류(channeling)에 의한 압력손실이 발생할 수 있고 또한 흡착경로가 길어져 흡착속도가 느려지는 단점이 있다. 이에 반해 활성탄소섬유는 표면에 생성된 10Å 미만의 균일한 미세기공에 의하며 비표면적값이 1,500 m<sup>2</sup>/g 정도에 이르는 특이성을 쉽게 얻어낼 수 있다. 섬유상간에 존재하는 넓은 공간은 거대기공(macropore)역할을 수행하므로 물질전달속도가 향상되어 흡착속도가 기존 활성탄에 비해 10배이상 빠르며 형상도 직포, 부직포, 시트, 등의 여러 형태로 액상 또는 기상의 물질을 다양하게 흡착할 수 있다. 활성탄소섬유의 특성중의 하나는 기공들이 미세공(micropore)들로만 이루어졌으므로 우수하고 신속한 흡착능력을 보인다는 점이고 기본 형태가 섬유이므로 이것을 직물, 부직포, 페이퍼 등의 형태로 사용할 수 있다는 점이다. 또한 활성탄소섬유는 약 1,000°C 정도의 높은 온도에서 조제되므로 고온에서 견딜 수 있기 때문에 방화복이나 방화천으로 이용되기도 한다. Table 1에 활성탄소섬유의 여러 가지 용도 및 성질을 나타내었다.

### 3.5. 탄소섬유의 활성화와 평가

#### 3.5.1. 탄소섬유의 열분석

Fig. 4는 조제된 탄소섬유를 900°C까지 질소를 50 ml/min. 흘려주면서 10°C/min.의 승온속도로 실험한 TG 분석의 결과이다. 100°C 부근에서 약 10% 정도의 중량감소가 보이는데 이는 탄소섬유에 흡착된 부착수가 이탈하면서 생긴 것이다. 이후 온도상승에 따라 매우 서서히 중량감소가 일어나기 시작하다가 500°C 부근에 도달하면 탄소섬유의 중량감소가 급격히 진행된다. 열분석이 99.999%의 고순도의 질소분위기 하에서 이

Table 1. Properties and uses of ACF

용도 및 목적	필요 성능 및 특성
유기전해질전극용 (전기이중층 capacitors, Li 2차 전극용)	고순도, 고비표면적, 저저항
수돗물중의 트리할로카본 제거	고흡착속도, 분자 이성체
오존 분해용 마스크, 필터 (건식복사기, 공기청정기 등)	오존 분해능, 제진성, 경량, 저압력손실
방사성 가스제거 (I, Kr, Xe 등)	고흡착속도, 경량
의료용 탈취시트	고탈취성
탈색 필터	탈색력, 약액 재생성
용제 회수용	고흡착속도, 무촉매성, 대흡착용량

루어졌음에도 불구하고 산화분위기에서 얻어지는 중량 감소 곡선이 얻어진 것에 대해서는 Donnet<sup>23)</sup>의 보고내용과 같은 경향을 나타내었다. 이 보고서에서는 낮은 온도에서 열처리된 탄소섬유는 아직 구조가 불완전하여 높은 온도로 가열하면 탄화가 더 진행되는데다가 탄소섬유 자체는 상당히 많은 양의 산소와 미량의 수소 및 질소를 포함하게 되는데 산소 원자들은 주로 탄소판들의 측면 또는 모서리에 있는 탄소원자들과 결합되어 있고 열처리 시 이들이 탄소와 함께 떨어져 나가면서 탄소판들이 측면의 축을 따라 홈이 파이거나 벗겨져 나간다고 보고하였다. 따라서 열처리에 따른 중량감소는 이러한 성분의 이탈에 의한 것으로 생각된다. Bansal<sup>24)</sup> 등도 PAN계 탄소섬유를 불활성 분위기에서 1,200°C까지 가열한 결과 약 700°C까지 미량의 이산화탄소가 방출되고 일산화탄소는 약 600°C부터 발생하여 1,000°C에서 방출이 끝났다고 보고하였다. 탄소섬유는

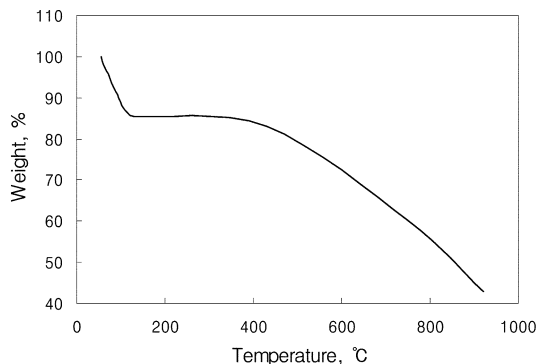


Fig. 4. TGA curves of the carbon fiber.

탄소 단일 성분이 아닌 다양한 형태의 산소결합이 존재하고 있는 것을 의미하는데 본 연구에서도 고순도의 질소분위기 하에서 탄소섬유가 중량감소를 보인 것은 산소나 질소 및 수소들의 성분이 이탈되면서 일어난 것으로 추정된다.

### 3.5.2. 수산화칼륨의 열분석

본 연구에서 활성화제로 사용한 수산화칼륨(KOH)의 열처리 온도에 따른 특성을 알아보기 위하여 1,000°C까지 DTA와 TGA 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 수산화칼륨(KOH)은 비교적 간단한 화합물임에도 불구하고 복잡한 열분석 결과가 얻어졌다. 질소분위기에서 얻어진 TGA곡선에서 보면 200°C부근에서 350°C까지 중량감소가 비교적 크게 일어나기 시작하였다가 400°C 부근까지 완만하게 중량감소를 일으키고 있다. 600°C까지 중량이 약간 증가하다가 650°C 부근을 지나면서 중량감소가 급격히 일어나는 것을 볼 수 있다. DTA곡선에 따르면 250°C 부근에서 강한 발열반응이 시작되는데 이는 전형적인 KOH의 탈수에 의한 결과이다. DTA곡선에서 400°C까지 발열피크를 형성하였고 TGA 분석결과에서 이 온도까지 중량감소가 일어났던 점을 비추어 볼 때 KOH는 비교적 넓은 범위의 걸쳐서 탈수반응이 진행된다는 것을 알 수 있었다.

한편 500°C를 지나서 600°C 이상이 되면 DTA분석 결과에서는 열의 흐름이 눈에 띄게 감소하기 시작하였는데 이는 탈수반응에 의해 형성된 산화칼륨이 금속칼륨과 산소로 분해하는 과정( $K_2O \rightarrow 2K + 1/2O_2$ )으로 알려져 있다. TGA 곡선에서도 650°C에서부터 중량감소가 크게 일어나기 시작하여 이를 확인할 수 있었고 750°C 부근에 이르렀을 때 작은 발열피크가 나타났는데 금속칼륨의 융점이 760°C로 알 수 있었다. 산화칼륨( $K_2O$ )의 환원에 의해 생성된 금속칼륨이 용해과정을

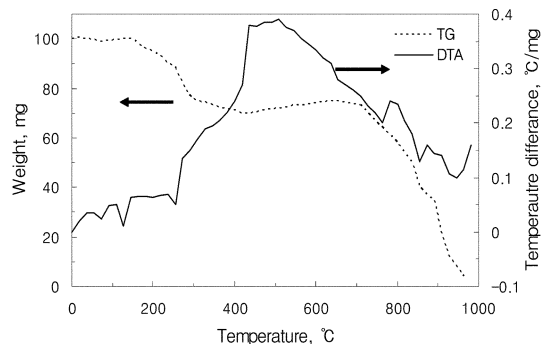


Fig. 5. DTA and TGA curves of the KOH.

거치고 있음을 알 수 있었다. 850°C 부근의 온도에 이르면 날카로운 흡열피크가 다시 나타나는데 이는 탄산칼륨( $K_2CO_3$ )의 분해반응 결과이다. KOH가  $CO_2$ 와 강한 반응성을 보이는데 열분석이 이루어지기 전에 일부의 KOH가  $CO_2$ 와 반응하여 안정한  $K_2CO_3$ 를 생성하였다가 850°C부근에서 분해하기 때문에 나타난 것으로 사료가 된다.

### 3.5.3. 탄소섬유의 활성화에 따른 중량변화

일반적으로 KOH에 의해 탄소섬유를 활성화할 경우 사용되는 KOH의 양은 주로 KOH/CF의 몰비는 0.2~1.2 정도인데 몰비가 1.0일 때 가장 활성화가 잘 일어나는 것으로 알려져 있고 이 몰비의 변화가 활성화 후의 기공특성에 크게 영향을 주지 않고 있다. 본 연구에서는 활성화과정을 파악하고 활성화과정에 따른 BET의 측정과 미세구조의 특성 그리고 VOCs의 흡착 특성을 관련시켜 비교하고자 KOH와 탄소섬유를 1:1 몰비로 고정하여 활성화를 시행하였다. KOH와 탄소섬유를 1:1 몰비로 혼합한 후 여러 온도에서 활성화를 행한 후 세척하고 건조하여 얻은 활성화탄소섬유의 중량감소를 Table 2에 나타내었다.

활성화 온도가 700°C인 경우 중량감소율은 20 wt%로 나타나서 탄소섬유의 활성화가 많이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 활성화온도가 800°C에서는 750°C와 큰 차이가 없는 21 wt%를 얻었다. 800°C에서는 반응식이 시작되는 온도이기 때문에 거의 차이가 없었던 것으로 생각된다. 870°C에서의 중량감소율은 31 wt%로 크게 증가하였다. 앞의 열분석 결과로부터 800°C에서 시작된 금속칼륨과 이산화탄소의 반응에 따른 일산화탄소의 방출과 탄산칼륨의 분해에 기인한 것임을 알 수 있었다. 900°C 이상의 온도에서는 특별한 활성화반응이 없었기 때문에 중량감소율은 870°C에서와 큰 차이가 없었다. 활성화 과정에 대한 중량감소율 결과에 따르면 활성화가 가장 활발하게 일어나는 온도범위는 800~870°C이다. 또한 870~900°C에서는 활성화가 그다지 활발하지 않았다고 볼 수 있다. 그러나 활성화가

활발하게 진행되었다고 해서 활성화과정이 만들어내는 기공의 구조적 특성과 직접적으로 관련이 있는 것은 아니다. 기공의 구조적 특성은 활성화 속도가 아니라 활성화 시 어떠한 활성화 메커니즘을 거치는가에 의존할 것으로 생각된다. 즉 KOH 활성화에 대한 열분석 결과에서 보여지고 있는 각 온도범위에서 일어나는 각 과정이 어떠한 방식으로 탄소섬유의 미세구조특성에 영향을 미치는가가 더욱 중요하다고 생각된다.

### 3.5.4. 흡착등온선

여러 피흡착질에 대한 활성화탄소섬유의 흡착특성은 활성화탄소섬유의 기공구조, 특히 미세공도(microporosity)에 큰 영향을 받으며 피흡착질의 출입이 자유로운 통로를 제공하고 있는 구조적 형상도 매우 중요하다. 활성화탄소섬유가 가지는 미세공의 특성을 파악하기 위해서는 비표면적, 총세공부피, 세공의 크기와 분포 등이 매우 중요하다. 이들 특성치들은 등은 흡착곡선을 얻어 여러 가지 계산식에 의하여 얻어진다. Fig. 6에서와 같이 750°C, 800°C 및 830°C에서 활성화탄소섬유들은 낮은 상대압에서 매우 급격한 기울기를 갖는데 변곡점을 지난 후에는 상대압축과 거의 평행한 흡착등온선으로 보이고 있으며 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보인 것은 미세공 사이의 포텐셜영역이 중첩되어 미세공 벽과 질소분자 사이의 상호작용에너지가 크게 증가되기 때문인 것으로 알려져 있다. Fig. 6에서 845°C, 870°C 및 900°C의 활성화탄소섬유는 변곡점에서 완만한 기울기를 보이다가 고압부에 이르면 거의 일정한 경향을 보이고 있어 흡착등온선들의 유형은 활성화 온도가 750°C, 800°C 및 830°C에서의 시료들과 845°C, 870°C 및 900°C인 시료들로 나뉘고 있는데 이 정도의 차이는 미세기공 특성간에 큰 차이를 주지 못할 것으로 생각된다.

Table 2. Weight loss with various activation temperatures

activation temp. °C	weight loss, wt%
700	20
800	21
870	31
900	32

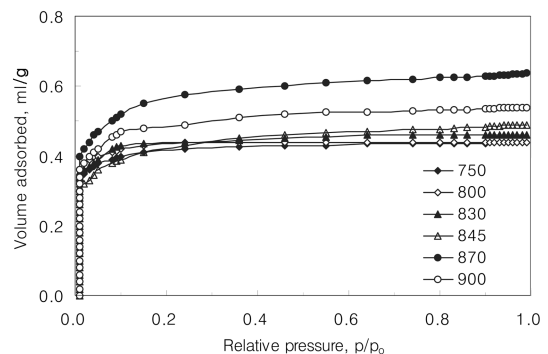


Fig. 6. Adsorption isotherms curves of ACF at various temperatures under nitrogen condition.

3.6. 비표면적과 총기공부피 및 평균기공크기와의 비교

3.6.1. 탄소섬유로부터 얻은 활성탄소섬유의 BET 흡착

Table 3과 Fig. 7에서 750°C, 800°C, 830°C, 845°C, 870°C 및 900°C에서 활성화한 탄소섬유의 비표면적, 총기공부피 및 평균기공크기를 각각 나타내었다. Table 3에서와 같이 비표면적 값은 BET식에 의하여 얻어진 것이다. BET식은 다분자층 흡착을 고려하고 있는데 고체표면과 피흡착질의 상호작용이 피흡착질간의 상호작용에 비해 그다지 크지 않은 경우 즉 물리흡착에 유효하여 VOCs물질의 흡착특성을 파악하는 데에도 적합하다. Table 3에 나타난바와 같이 750°C에서 활성화한 탄소섬유는 BET 비표면적값이 1,585 m<sup>2</sup>/g으로 얻어졌다. 활성화온도가 800°C에 이르면 1,641 m<sup>2</sup>/g로 약간 증가하였고 830°C에서는 1,622 m<sup>2</sup>/g로 약간 감소하였다. 845°C에 도달하면 크게 감소하여 1,519 m<sup>2</sup>/g로 낮아졌다. 이후 870°C에서 비표면적값은 크게 증가하여 2,009 m<sup>2</sup>/g의 높은 값이 측정되었다. 활성화온도가 900°C에 이르면 BET 비표면적값은 1,797 m<sup>2</sup>/g으로 다시 감소하였다. KOH 용액에 침지한 시료는 KOH와 K<sup>+</sup>이온이 탄소섬유에 삽입되며 약 250°C에서 탈수 후 탄소섬유층은 KOH의 탈수과정을 거치면서 생성된 K<sub>2</sub>O에 의해 팽창된다. 활성화온도가 약 700°C 이상이 되면 K<sub>2</sub>O가 활발하게 환원되어 금속 K로 남게된다. 따라서 K<sub>2</sub>O가 환원된만큼 탄소가 소모되므로 탄소 내에 기공을 형성한다고 하였다.

그러나 본 연구의 열분석 결과에서는 K<sub>2</sub>O의 환원과정에 의하여 활성화가 진행되는 것은 사실이지만 중량감소나 환원과 관련된 반응피크가 예상보다 뚜렷하지 않아서 750°C에서 비표면적값이 1,585 m<sup>2</sup>/g로 크게 얻어진 것은 이 온도구간에서의 활성화는 K<sub>2</sub>O의 환원과정만으로 이루어지지는 않는다는 것을 알 수 있었다. McKee<sup>25)</sup>가 제안한 것처럼 환원되지 않고 남아있던 K<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 형성하고 이것이 탄소섬유의 탄소와 직접 반응하는 활성화과정도 포함될 수 있다는 것을 시사하였다. 한편 Otowa등은 800°C에서 비표면적이 가장 큰 값을 얻어냈는데 이에 대해 금

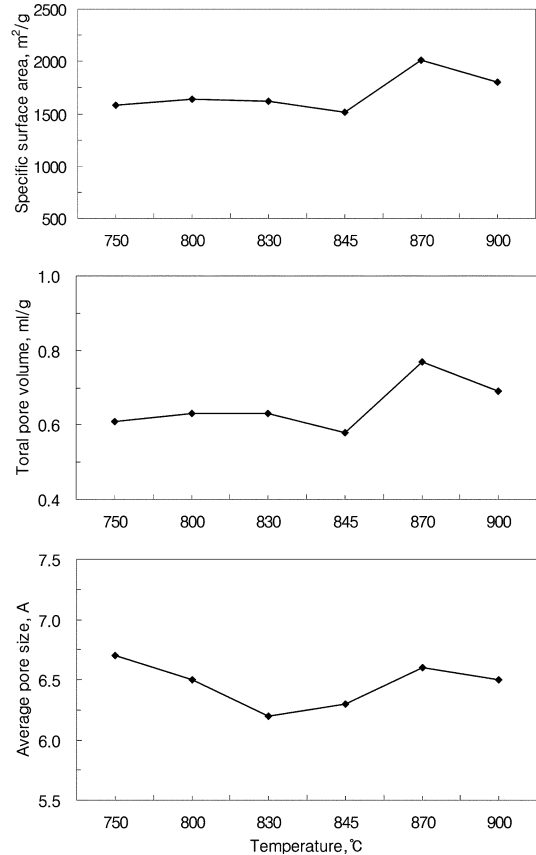


Fig. 7. Adsorption characteristics (specific surface area, total pore volume, average pore size) of ACF at various temperatures.

속칼륨이 800°C에서 증기화 되어 활성화가 활발하게 진행되기 때문이라고 설명하고 있다. Table 3과 Fig. 7과 같이 본 연구에서는 800°C에서 비표면적이 1641 m<sup>2</sup>/g로 큰 값이 얻어졌는데 그 이유가 금속칼륨의 증기화 때문인 것은 아니라는 것을 알 수 있다. 만일 칼륨의 증기화에 영향을 받았다면 칼륨의 비등점 760°C 부근에서 DTA와 TGA 분석결과에서 DTA피크와 그에 따른 중량감소가 나타났어야 했기 때문이다. 800°C에서 비표면적이 크게 얻어진 것은 이미 생성되어 있던 금속칼륨이 CO<sub>2</sub>와 반응하기 시작하여 K<sub>2</sub>O를 생성하기

Table 3. Adsorption characteristics of ACF obtained from carbon fibers at various temperatures

Properties	Temp. °C	750	800	830	845	870	900
BET surface area, m <sup>2</sup> /g		1,585	1,641	1,622	1,519	2,009	1,797
Pore volume, cc/g		0.61	0.63	0.63	0.57	0.77	0.69
Average pore size, Å		6.7	6.5	6.2	6.3	6.6	6.5

때문이라는 것이 열역학적 고찰에 의해 얻어졌다. 800°C의 열처리온도에 이르면서 많은 양의 K<sub>2</sub>O가 환원되어 미반응 K<sub>2</sub>O양이 줄어들면서 촉매반응기구에 의한 활성화가 그다지 활발하지 못하였다가 800°C에서 금속칼륨과 CO<sub>2</sub>의 반응으로 K<sub>2</sub>O가 공급되면서 다시 촉매활성화가 촉진되어 비표면적값이 증가한 것으로 사료된다. 이들 발열반응이 진행되는 동안 비표면적값은 1,641 m<sup>2</sup>/g, 1,662 m<sup>2</sup>/g의 값이 각각 얻어졌다. 두 발열 피크는 열역학적 고찰에 따르면 금속칼륨이 CO<sub>2</sub>와의 반응과 관계가 있긴 하지만 왜 두 개의 발열반응으로 나타나는지에 대해서는 아직 밝혀지고 있지 않고 있다. 845°C에서의 비표면적값은 1,591 m<sup>2</sup>/g가 얻어져 830°C에서 나타나는 발열반응은 미세구조 특성을 저하시키는 과정이라는 것을 알 수 있었다. 활성화온도가 870°C에 이르면 비표면적값은 2,209 m<sup>2</sup>/g로 가장 크게 나타났는데 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 분해반응에 의해 다량의 CO<sub>2</sub>가 공급되어 이 온도에서 활성화가 급격히 진행되어 큰 값의 비표면적값이 얻어진 것이다. Laine 등은 촉매활성화에서 CO<sub>2</sub>가 활성화에 매우 중요한 역할을 하고 있음을 밝히고 있다. Ogawa의 경우 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 활성화할 때 CO<sub>2</sub>를 공급하지 않았는데 비표면적값이 100 m<sup>2</sup>/g정도로 매우 작게 나타났다.

반면에 Laine 등은 CO<sub>2</sub>를 공급하면서 활성화를 하였는데 비표면적값이 1,450 m<sup>2</sup>/g로 크게 나타나 활성화시 CO<sub>2</sub>가 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 열분석 고찰에서 논의한 것처럼 이산화탄소가 공급되면 촉매활성화메카니즘이 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. 즉 870°C에서 비표면적이 크게 얻어진 것은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 분해로부터 CO<sub>2</sub>가 공급되기 시작하여 CO<sub>2</sub>가 K와 반응하여 활성화에 직접적으로 영향을 주는 발생기산소칼륨이라고 칭하는 K(O)를 풍부하게 생성시키기 때문으로 생각된다. 활성화온도 900°C에서는 비표면적값이 1,797 m<sup>2</sup>/g로 감소하였다. 일반적으로 탄소섬유를 활성화할 때 활성화온도가 높아지면 특정온도를 정점으로 비표면적값이 감소하기 시작하는데 이는 탄소섬유의 수축과 관계가 있다. 탄소섬유는 열처리 온도가 높아지면 구조가 정렬되면서 내부에 존재하고 있던 미세기공이 합체되거나 소멸되는 과정을 거치기 때문이다. 본 연구에서 조제된 ACF도 800°C이후 같은 과정을 겪으나 870°C에서는 CO<sub>2</sub>의 공급으로 인해 오히려 비표면적값이 크게 증가하게 되었다. 그리고 900°C에서는 구조의 배열(arrangement)에 따른 미세기공의 합체 또는 소멸과정을 거쳤기 때문이라고 생각되었다.

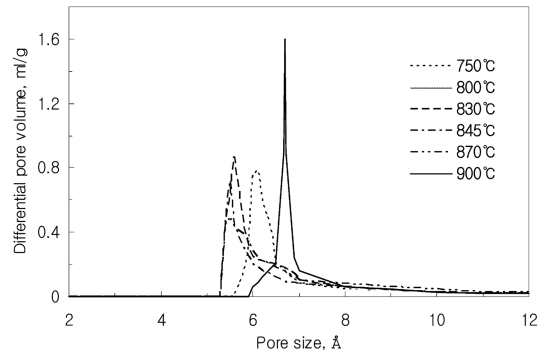


Fig. 8. Pore size distribution of ACF prepared at various temperature.

Fig. 8은 활성화 온도에 따른 평균기공크기분포를 나타낸 그림이다. 전체적으로 기공크기는 큰 차이가 없이 그 분포가 매우 좁은 것을 알 수 있다. 비교적 저온인 750°C와 800°C의 활성화온도에서 측정된 평균기공크기는 비교적 크게 나타났으며 평균기공크기분포가 고온에 비하여 비교적 좁았다. 830°C와 870°C 범위의 활성화구간에서는 평균기공크기 분포가 비슷하게 나타났다. 비표면적 결과에 따르면 845°C에서 비표면적이 가장 작게 나타났었다. 830°C까지는 기공크기가 감소하면서 세공부피의 증가와 함께 비표면적이 증가했던 점을 고려하여 보면 이 온도에서의 활성화는 이미 생성하였던 기공은 그 구조가 변하지 않고 남아있으면서 보다 미세한 미세기공들이 계속 생성되는 과정임을 알 수 있었다. 한편 845°C를 지나면 평균기공크기는 큰 변화가 없는데 이 온도에서 평균기공크기가 작아도 총세공부피와 비표면적이 감소하며 830°C를 지나 845°C 온도부근에서 이미 생성되어 있었던 기공들이 넓어지기 시작하여 세공크기의 증가와 함께 비표면적이 감소한 것으로 생각된다. 900°C에 도달하면 평균기공크기분포가 오른쪽으로 이동한 것이 뚜렷하게 보이고 있다.

앞서 Table 3에서 얻어진 결과를 보면 평균기공크기는 870°C에 비해 크게 달라지지는 않았으나 비표면적과 총세공부피가 감소한 것은 흡착에 기여하는 미세기공들이 상당히 많이 소멸한 것으로 생각된다.

### 3.7. 활성화탄소섬유의 휘발성 유기용매에 대한 흡착 특성

#### 3.7.1. 벤젠에 대한 흡착특성

탄소체는 탄화수소계열의 휘발성 유기화합물들을 쉽게 흡착하는데 활성화조건에 따라 기공의 크기와 기공부피가 결정되어 흡착량이 결정된다. 기공특성의 분석

결과에 따르면 흡착량을 좌우하는 가장 중요한 변수는 활성화 온도였다. Fig. 9와 10은 활성화 온도별로 얻어진 활성탄소섬유에 대하여 흡착시간에 따른 벤젠의 흡착량을 나타낸 것이다. 250°C와 400°C에서 얻어진 활성탄소섬유는 흡착시간에 따라 흡착량이 매우 적어 30분간이 흡착시간 후에도 탄소무게에 대한 무게백분율로 각각 0.6 wt%, 0.4 wt%의 흡착량에 지나지 않은 양으로 보여주고 있다. 이 온도는 KOH가 탈수과정을 거치는 구역으로 알려진 온도이므로 KOH의 탈수과정은 탄소섬유의 미세기공구조를 크게 변화시키지 못하여 결과적으로 매우 낮은 벤젠의 흡착량을 보인 것으로 생각된다. 활성화 온도 750°C에서 제조된 활성화탄소섬유는 흡착시간에 따라 매우 빠른 속도로 벤젠을 흡착하였는데 흡착시간 5분만에 10 wt%, 10분 후 17.32 wt%에 도달하였고 이후 완만하게 증가하다가 900°C에서의 활성탄소섬유는 30분만에 36.48 wt%가 얻어져 흡착평형에 도달한 것으로 나타났다. 활성화온도를 800°C 이상으로 처리하여 흡착 실험을 한 결과 초

기에는 매우 빠른 속도로 벤젠을 흡착하였는데 10분만에 거의 평형 벤젠의 흡착량에 도달하였다. 800°C, 830°C, 845°C 및 900°C에서 얻어진 활성탄소섬유의 벤젠의 흡착량은 30분간의 흡착 후 각각 36.18 wt%, 30.4 wt%, 33.65 wt%, 36.48 wt%이었다. 이들의 관계를 Fig. 10에 나타내었다.

여기서 주목할만한 것은 870°C의 시료의 경우 비표면적값이 2,009 m<sup>2</sup>/g으로 가장 컸던 활성탄소섬유였음에도 불구하고 벤젠의 흡착량이 상대적으로 매우 작게 얻어졌다는 점이다.

### 3.7.2. 톨루엔에 대한 흡착특성

Fig. 11은 조제한 활성탄소섬유의 톨루엔에 대한 흡착실험 결과이다. 250°C와 400°C에서 조제한 활성탄소섬유는 벤젠의 흡착 결과와 마찬가지로 톨루엔에 대한 흡착량은 거의 무시할만 하였다. 톨루엔에 대한 흡착결과는 벤젠의 흡착경향과는 약간 다른 결과가 얻어졌다. 여러 온도에서 조제한 활성탄소섬유들은 흡착초기에 벤젠흡착속도에 비해 다소 느린 흡착속도를 보여주고 있다. 이러한 경향은 모든 온도에서 나타나고 있다. 그러나 30분의 흡착시간이 지났을 때 흡착하는 톨루엔의 양은 벤젠의 흡착량과 비슷한 값을 나타내고 있다. Fig. 12는 각 활성화온도에서 조제한 활성탄소섬유를 톨루엔에 대하여 30분간 흡착시켰을 때 흡착되는 톨루엔의 양을 보여주고 있다. 750°C에서 톨루엔의 흡착량이 2.5 wt%로 매우 작았던 것이 800°C에 이르면 급격히 상승하여 22.8 wt%, 830°C에는 29.33 wt%, 845°C에는 29.92 wt%, 870°C에는 37.66 wt% 그리고 900°C에는 36.9 wt%로 흡착량이 크게 증가하였다. 각 온도에 따른 톨루엔의 흡착량은 활성화온도 증가에 따라 다소 편차를 보이고 있으나 온도가 상승하면서 흡착량이 증가하

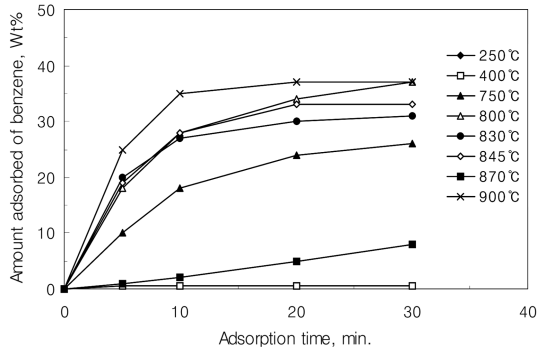


Fig. 9. Amounts adsorbed of benzene by ACF at various temperature and adsorption time.

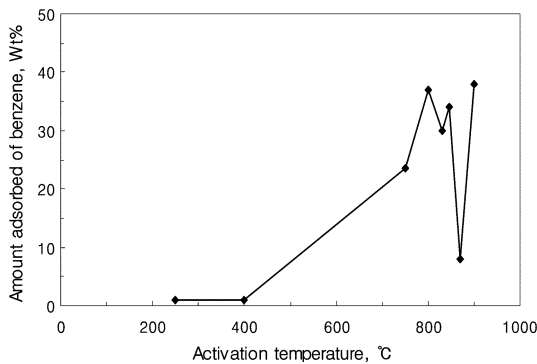


Fig. 10. Relationship of adsorbed amounts for benzene and activation temperatures by ACF at adsorption time of 30 min.

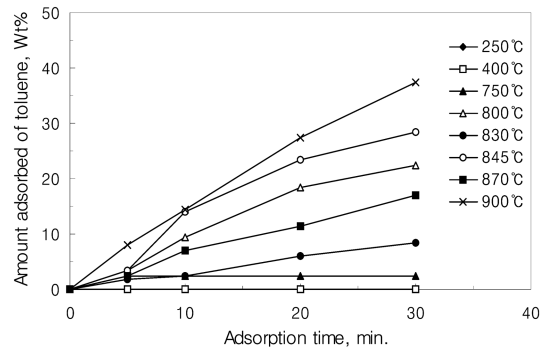


Fig. 11. Amounts adsorbed of toluene by ACF at various temperature and adsorption time.

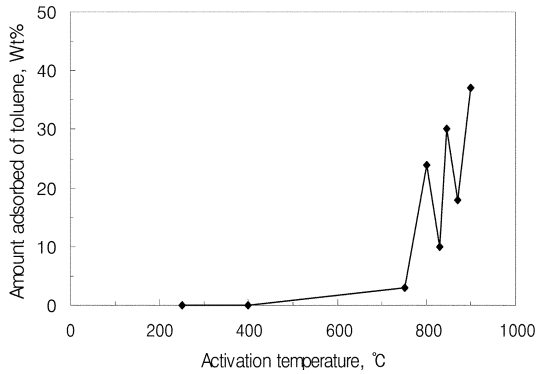


Fig. 12. Relationship of adsorbed amounts for toluene and activation temperature by ACF at adsorption time of 30 min.

는 경향을 보이고 있다. 톨루엔의 흡착량이 적었던 온도는 830°C와 870°C으로 벤젠에서 보였던 경향과 동일한 온도였다. 830°C에서의 비표면적값은 1,622 m<sup>2</sup>/g로 작은 편은 아니었고 다만 평균기공크기가 6.2Å으로 가장 작았다. 그러나 870°C에서는 비표면적값이 2,009 m<sup>2</sup>/g로 가장 컸고 평균기공크기는 오히려 6.6Å으로 커졌음에도 흡착량은 비표면적이나 평균기공크기에 직접적으로 영향을 받지 않는다는 것을 보여주고 있다.

Hu 등의 유기용매에 대한 흡착연구에 따르면 벤젠, 이산화탄소, 에탄, n-부탄 등의 흡착량은 분자의 크기와 평균기공크기에 민감하게 영향을 받는다고 설명하고 있으나 본 연구에서 유기용매의 흡착량은 평균기공크기에 민감하게 의존하지는 않았다. 이러한 경향이 나타난 것은 우선 일반 질소흡착법으로 얻은 BET특성으로는 활성탄소섬유에 대한 톨루엔의 흡착특성을 충분히 설명해주지 못하는 원인이 있을 수 있겠고 두 번째는 830°C와 870°C에서 일어나는 활성화가 다른 온도와는 다른 메커니즘을 거치기 때문에 이때 형성되는 미세기공의 형상이나 표면상태등의 특성이 달라지기 때문이라고 사료된다. 830°C에서의 활성화메커니즘에 대해서는 아직 밝혀지는 못하고 있어 이에 대한 연구가 앞으로 계속되어야 할 것으로 생각된다.

### 3.7.3. 아세톤에 대한 흡착특성

Fig. 13과 Fig. 14는 활성화온도에 따른 아세톤의 흡착결과를 각각 나타냈다. 아세톤 역시 250°C와 400°C에서 제조된 활성탄소섬유에 대하여 무시할만한 흡착특성을 보여주고 있으며, 750°C에서 30분 흡착했을 때 5 wt%정도의 아세톤의 흡착량을 보이고 있다. 800°C에

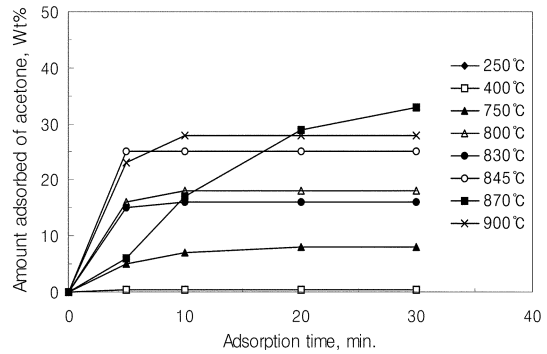


Fig. 13. Amounts adsorbed of acetone by ACF at various temperature and adsorption time.

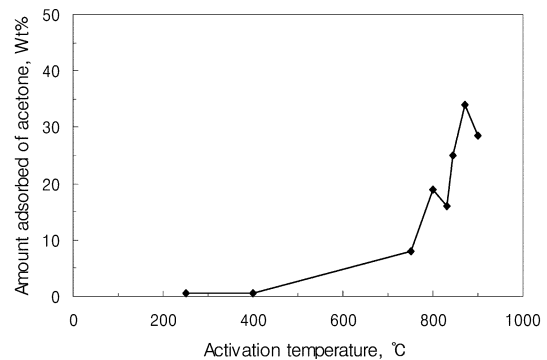


Fig. 14. Relationship of adsorbed amounts for acetone and activation temperature by ACF at adsorption time of 30 min.

서는 흡착개시 5분 후 15.8 wt%로 급격히 증가하였고 10분 후 18 wt%에 이르러서 30분의 18.4 wt%으로 평형흡착량에 도달하였다. 활성화온도가 830°C인 경우에도 흡착속도가 빨라 10분 후에는 흡착량의 변화가 없이 일정값을 유지하였고 900°C에 이르면 흡착개시 5분 후 23.25 wt%, 10분 후 27.58 wt%, 그리고 30분 후에는 27.75 wt%에 도달하였다. 아세톤의 경우 벤젠이나 톨루엔보다 흡착속도가 빨라 대부분 10분 안에 평형흡착량에 도달하는 것을 알 수 있었다.

한편 870°C의 활성탄소섬유에 대해서는 위의 경향과 다른 흡착결과가 얻어졌다. 이 온도에서는 초기 흡착속도가 느렸지만 시간이 경과함에 따라서 흡착량이 크게 증가하여 30분 후 흡착량이 33 wt%에 도달하였다. 이 흡착량은 다른 온도에서 얻어지지 않았던 매우 큰 양이다. 분자구조가 유사한 벤젠의 경우에는 이 온도에서 흡착량이 오히려 급격히 감소하였다. 870°C에서 초기에 흡착속도가 느리다는 것은 아세톤 분자가 활성탄소

섬유의 기공 내로 흡착하기 위해 접근할 때 미세기공까지 도달하는데 경로가 복잡하거나 그 통로가 아세톤 분자와 상호작용하기 쉬운 구조이어서 내부의 미세기공까지 도달하는데 다소 시간이 걸리기 때문에 초기 흡착속도가 늦어지지 않았나 사료된다.

각 온도에서 활성화한 활성탄소섬유에 30분간 아세톤을 흡착한 양과의 결과를 나타낸 Fig. 14를 살펴보면 벤젠이나 톨루엔처럼 830°C에서는 흡착량이 다소 떨어지는 경향을 보였으나 870°C에서는 흡착량이 증가하고 있다. 이것은 870°C에서의 활성화 메카니즘 때문인 것으로 생각된다. 870°C에서는  $K_2CO_3$ 가 분해되면서 방출된  $CO_2$ 가 촉매 활성화 메카니즘을 촉진한다. 이때 생성된  $CO_2$ 가 섬유표면에서 화학적 흡착하여 K(O) 등과 같은 극성점을 제공하기 때문에 이 메카니즘에 의해 생성된 기공은 극성을 나타낼 가능성이 높는데 아세톤은 벤젠이나 톨루엔, 그리고 메탄올에 비해 극성이 커서 많은 양의 아세톤이 흡착된 것으로 생각된다.

3.7.4. 메탄올에 대한 흡착특성

Fig. 15와 Fig. 16은 각 활성화온도에 얻어진 활성탄소섬유에 대하여 흡착시간에 따른 메탄올의 흡착량을 각각 나타낸 것이다. 250°C와 400°C에서 열처리된 활성탄소섬유 역시 메탄올에 대한 흡착량이 작게 나타났다. 250°C의 열처리 후 얻어진 탄소섬유의 메탄올에 대한 흡착량은 흡착시간이 30분 경과하였을 때 2.39 wt%로 얻어졌다. 작은 양이지만 동일한 조건에서 벤젠의 흡착량이 0.6 wt%, 톨루엔 0.06 wt%, 아세톤 0.4 wt%에 비해서는 상당히 큰 값이다. 250°C라는 온도는 KOH 용액에 침지되었던 탄소섬유를 건조하여 섬유표면에 부착되어 있던 부착수가 증발하고 난 직후의 온도이다. 앞서 열분석 결과에 따르면 건조 후 250°C가

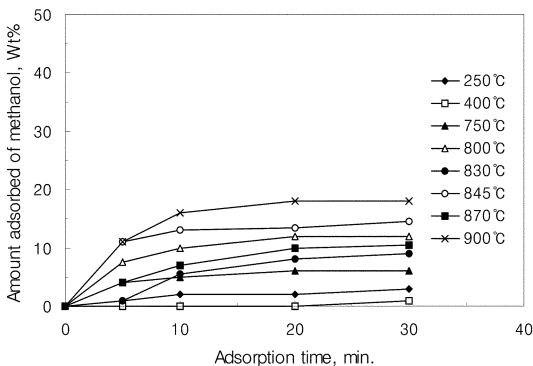


Fig. 15. Amounts adsorbed of methanol by ACF at various temperature and adsorption time.

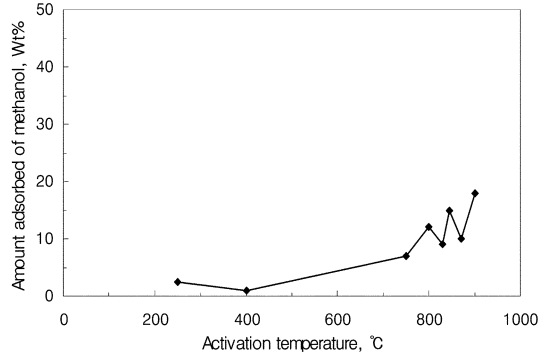


Fig. 16. Relationship of adsorbed amounts for methanol and activation temperature by ACF at adsorption time of 30 min.

지 특별한 반응이 보이지 않고 있는 점으로 보아 활성화하지 않는 탄소섬유는 그 자체로 미세기공을 가지고 있었으며 이들은 메탄올에 대하여 어느 정도의 흡착능을 나타내었던 것으로 생각된다. 400°C온도에서 탄소섬유를 열처리한 시료의 경우 메탄올에 대한 흡착효과는 흡착시간 20분까지는 전혀 나타나지 않았다가 30분 후 0.92wt%로 나타나서 250°C의 것에 비해 흡착량이 크게 감소하였다. 750°C에서는 흡착 10분 후 메탄올의 흡착량은 5.74 wt%, 20분 후 6.78 wt%, 30분 후 7.05 wt%에 도달하였다. 흡착결과가 가장 좋았던 900°C에서는 흡착개시 5분 후 10.56 wt%, 10분 후 15.62 wt%, 20분 이후에는 17.97 wt%으로 아세톤에 비해 초기 흡착속도가 다소 느렸다. 아세톤이 30 wt%에 가까운 흡착량을 보인 것에 비해서는 작은 값이지만 활성화온도 전 구간에 걸쳐 메탄올의 흡착량이 가장 많았던 온도였다.

Fig. 16에서 30분간 메탄올을 흡착시켰을 때 각 온도에서 조제된 활성탄소섬유들의 메탄올의 흡착량을 보여주고 있는데 전체적으로 메탄올에 대한 흡착량이 작다는 것을 알 수 있으며, 830°C와 870°C에서 흡착량이 다소 떨어지는 경향은 벤젠이나 톨루엔의 흡착곡선과 유사한 경향을 보였다.

4. 결 론

탄소섬유를 KOH 활성화를 시켜 활성탄소섬유를 조제하고 이것을 이용하여 휘발성 유기용매의 흡착특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. KOH에 의한 활성화메카니즘은 크게 3단계로 진행되는데, 400°C 이상에서는 탈수과정으로  $K_2O$ 가 탄

소섬유와 반응하여 환원되는 과정과  $K_2CO_3$ 가 탄소섬유와 직접 반응하여 활성화가 진행되며, 800°C에서는 금속칼륨이  $CO_2$ 와 반응하여  $K_2O$ 를 만들고 이  $K_2CO_3$ 로 순환되는 촉매 활성화메카니즘을 통해 활성화시키며, 그리고 870°C에서는  $K_2CO_3$ 가 분해하면서 풍부한  $CO_2$ 를 제공하여 금속촉매에 의한 활성화메카니즘을 촉진하였다.

2. 조제된 활성탄소섬유는 생성된 기공들은 대부분 미세기공임을 알 수 있었으며 활성화온도가 750~900°C 범위에서의 비표면적값은 대략 1,519~2,009  $m^2/g$ 이고 총기공부피는 0.58~0.77  $ml/g$ 로서 이 경우 870°C일 때 가장 우수하였다. 평균기공크기는 6.2~6.7Å으로 대체로 균일한 분포를 가지고 있어 분자체로서 활용 가능성을 보여주었다.

3. VOCs에 대한 ACF의 흡착속도는 매우 빨랐으며 흡착량은 일반적으로 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 메탄올 순으로 나타났다. 흡착특성은 ACF의 BET비표면적이나 총기공부피 및 평균기공크기보다 활성화온도와 VOCs의 종류에 더 영향을 받았다. ACF는 벤젠과 아세톤에 대해서 뚜렷한 선택적 흡착특성을 나타냈으며 벤젠의 경우 750°C에서 활성화한 ACF에 의해 흡착되는 양이 다른 유기용매에 비하여 상대적으로 가장 뚜렷한 선택적 흡착특성을 보였는데 이것은 870°C에서의 활성화메카니즘에 의해 도입된 극성 때문인 것으로 판단된다. 이와는 대조적으로 활성화온도 900°C에서는 모든 VOC에 대하여 가장 많은 흡착량을 보여 이 온도가 VOC의 종류에 상관없이 다량의 VOC를 흡착할 수 있는 활성화조건이라는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2002년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 이경호 · 김복현 · 김재건 · 오양환 · 홍종순, “수질환경오염시험법”, 동화기술, 1999.
2. 이경호, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, 2003, 6(3), 157~167.
3. 이경호, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, 2002, 5(2), 123~130.
4. J. Garrido, *Carbon*, 1989, 27(1), 23.
5. J. M. Martin, *Carbon*, 1992, 30(4), 695.
6. M. Marsh and D. S. Yan, *Carbon*, 1984, 22, 603.
7. P. Ehrbuga, A. Addoun and F. Addoum, *Fuel*, 1986, 65, 1447.
8. J. Laine and A. Colafa, *Carbon*, 1991, 29, 949.
9. R. Kandiyoti and T. I. Azarridis, *Fuel*, 1984, 63, 1583.
10. R. Jolly and H. Charcosset, *Fuel Process Tech.*, 1988, 20, 514.
11. F. Rodrigues-Reinoso and M. Molina-Sabio, *European Patent*, 1989, 0, 329, 251.
12. J. V. Ibbar and R. Moliner, *Carbon*, 1991, 29, 999.
13. J. Yanik and M. Salglam, *Fuel*, 1992, 71, 712.
14. M. Jagtoyen and M. Thwates, *Carbon*, 1992, 30(7), 106.
15. T. Otowa and M. Yamada, 64th CATST Abstracts no(2A11), 1989, 31, 6, 401.
16. Zhong Hua. Hu and E. Vansant, *Micropore Materials*, 1995, 3, 603.
17. T. Ogawa, Y. Korai, and I. Mochida, '99 Carbon Conference, 1999, 430.
18. N. Ishizaki, *Science and Technology*, 1985, 59(5), 171.
19. I. Martin-Gullon, M. Asensio, R. Font and Marcilla, *Carbon*, 1996, 34, 151.
20. J. S. Mattson and H. B. Mark, *Activated Carbon*, 1971, Marcel Dekker Inc., New York.
21. K. Gergova, N. Petrov, L. Butuzova, V. Minkova and Isaeva, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1993, 58, 321.
22. B. S. Girgis, B. L. Khalil, A. Tarek and M. Tawfic, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, 61, 87.
23. J. B. Donnet and P. Ethrburger, *Carbon*, 1973, 15, 143.
24. R. C. Bansal and P. Chhabra, *Indian J. Chem.*, 1981 20A, 229.
25. D. W Mckee and D. Chatterji, *Carbon*, 1974, 12, 453.