소성온도 차이에 따른 흡착물질의 물리 화학적 특성

정수진*,**, 배민아**, 김경호**, 백재호**†
*부경대학교 공업화학과
**한국생산기술연구원, 울산본부, 친환경재료공정연구그룹
e-mail:jhbaek@kitech.re.kr

Physical and chemical properties of the adsorbent material depending on sintering temperature

Su-Jin Jeong*,**, Min A Bae**, Kyeong-Ho Kim**, Jae Ho Baek**†
*Dept. of Industrial Chemistry, Pukyong National University
**Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan Division,
Green Materials&Processes Group

요 약

Magnesium silicate는 다공성 구조의 표면적이 넓은 파우더 물질로 흡착이 용이하여 흡착제로 이용하는 경우 대기 중 오염물질 제거에 효과적인 적용이 가능하다. 본 실험에서는 magnesium silicate를 흡착물질의 원재료로 사용하여 유기 결합제 Poly Vinyl Alcohol(PVA), Methyl Cellulose(MC) 및 무기 결합제 Clay를 첨가한 뒤 소성하여 흡착물질을 제조하였다. 이 과정에서 소성 온도를 400 ℃, 600 ℃, 800 ℃로 달리하여 온도 차이에 따른 각 시료의 물리 화학적 특성 변화를 비교하였다. 그 결과 400 ℃의 소성 온도에서는 유기 결합제가 완전히 제거되지 않았고, 800 ℃의 소성 온도에서는 원재료의 소결에 의해 비표면적이 1.91 m^2/g로 급감하였다.

1. 서론

흡착(adsorption)이란 액체나 기체와 같은 특정 물질이 고체의 표면에 결합함으로써 축적되어 농도가 증가하는 현상을 의미한다. 이때, 특정 물질을 받아들이는 고체를 흡착제(adsorbent)라고 칭하며, 흡착제는 공통으로 나노 크기의 기공을 많이 가지고 있기 때문에 다른 기체 또는 액체 물질을 흡착하는 능력이 크다[1]. 이와 같은 특성을 이용하여 CO_2, VOC(Volatile Organic Compounds)를 제거할 수 있으며, 물질의 분리에도 활용할 수 있다. 이러한 기체 흡착 분리에 활성탄, zeolite, magnesium silicate와 같은 물질이 주로 사용된다[2].

Magnesium silicate의 경우 표면적이 넓은 파우더(powder)로 흡착 능력이 우수하며 흡착 속도 또한 빠르기 때문에 대기 중 오염물질 제거에 효과적이다. 하지만 파우더를 바로 흡착제로 활용하는 경우 분말이 손실되기 쉬우며 물질의 회수가 어렵다는 단점이 있다[3]. 이를 보완하기 위해 분말 형태의 물질에 결합제를 첨가하여 강도 및 성형 능력을 부여함으로써 형상을 가지는 흡착제로 만들어 사용하고 있다[4].

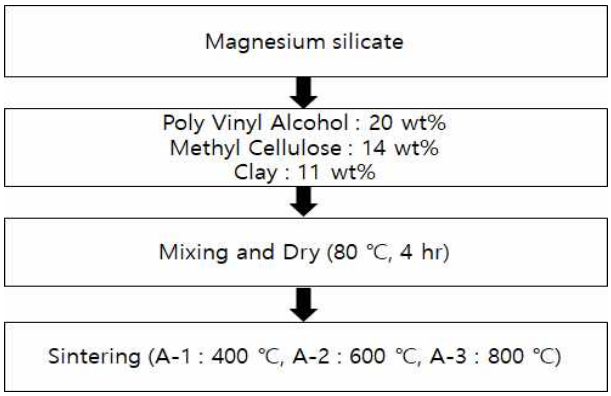
여기서 형상을 제조할 때 사용되는 결합제는 크게 유기 결합제와 무기 결합제로 나눌 수 있으며, 파우더 사이를 결합할 수 있는 물질이다. 유기 결합제의 경우 소성 과정에서 제거되며, 제거되는 과정에서 또 다른 기공을 형성할 수 있는 장점을 가진다. 반면, 무기 결합제는 소성 후에도 남아있지만, 원재료와 밀착함으로써 성형체의 강도를 높여주어 최종적으로 원하는 형상을 얻는 것을 도와준다[4-5]. 하지만 소성 온도를 너무 낮게 설정하는 경우 유기 결합제가 충분히 제거되지 않아 기공을 감소시킬 수 있으며, 너무 높은 온도로 설정할 경우 소결에 의해 비표면적이 줄어들 수 있기 때문에 원료 자체의 흡착성능을 떨어트릴 수 있다[5]. 따라서 형상을 가지는 흡착제로 성형할 경우 적절한 소성 온도 조건을 찾는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 유·무기 결합제의 장점을 활용하여 magnesium silicate 흡착 물질 제조를 위한 배합비 선정을 진행하였으며, 소성 온도의 차이가 소재에 미치는 특성을 파악하였다. 일정 비율로 결합제와 배합되어 소성된 magnesium silicate는 열중량 분석기 (Thermo Gravimetric Analysis(TGA)), 비표면적 측정기(Brunauer, Emmett, Teller(BET)), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope(SEM))을 이용하여 변화되는 특성을 살펴보았으며, 이를 통해 최적의 흡착성능을 나타낼 수 있는 소성 온도를 선정하였다.

2. 실험

2.1 시편 제조 방법

본 연구에서는 magnesium silicate(Giant Chemical.Co.Ltd, Korea)를 원료물질로 사용하였으며, magnesium silicate의 기공 특성을 향상시키고 적절한 강도와 성형능력을 부여하기 위해 무기 결합제 clay(DAEJUNG Chemical.Co.Ltd, Korea)와 유기 결합제 poly vinyl alcohol (DAEJUNG Chemical.Co.Ltd, Korea), methyl cellulose(DAEJUNG Chemical.Co.Ltd, Korea)를 첨가하였다. magnesium silicate 흡착 물질 제조를 위한 실험과정은 그림 1과 같으며, 소성 온도의 차이에 따른 물리 화학적 특성 차이를 확인하기 위해 첨가제의 함량은 모두 동일하게 설정한 뒤 소성 조건만을 A-1 : 400 ℃, A-2 : 600 ℃, A-3 : 800 ℃로 변화를 주었다.



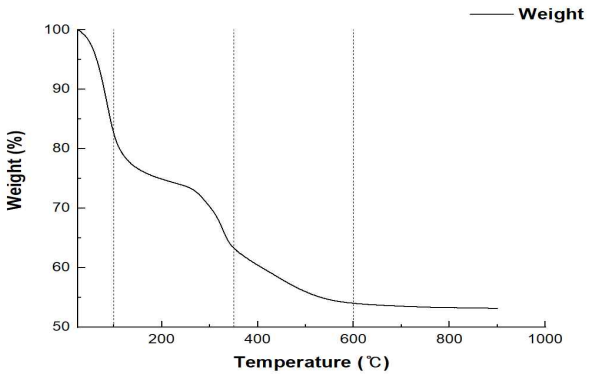
[그림 1] Magnesium silicate 흡착물질 제조를 위한 실험과정

2.2 분석 방법

온도에 따른 시료의 질량 변화를 관찰하기 위해 건조(dry)를 마친 소성 전의 시료 A에 대한 TGA(TGA/DSC 3+, Switzerland) 분석을 진행하였다. 주입가스로는 질소가스와 공기(air)를 사용하였으며, 25 ℃에서 900 ℃까지 일정한 속도로 온도를 변화시켰다[6]. 또한, 원료 자체의 비표면적을 해치지 않는 소성 온도를 파악하기 위해 BET(NOVA 2000e, America) 분석을 진행하여 A-1, A-2, A-3 시료 각각의 표면적과 기공의 부피를 측정하였다. 마지막으로 소성 온도 차이에 따른 기공의 미세 구조 변화를 관찰하기 위해 각 시료 A-1, A-2, A-3에 대한 SEM(SU8020, Japan) 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

유기 결합제를 완전히 제거할 수 있는 소성 온도를 확인하기 위하여 배합된 시료 A의 TGA 분석을 진행하였다. 그림 2의 TGA 결과를 보면 먼저, 수분의 증발로 인하여 100 ℃ 부근에서 약 18 %의 질량 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 그 후, 350 ℃ 까지 약 20 %의 급격한 질량 감소가 일어나는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 유기 결합제 methyl cellulose와 poly vinyl alcohol이 일부 제거되며 질량 감소가 일어난 것으로 판단된다[7-8]. 또한, 350~600 ℃ 사이에서 약 9 %의 질량 감소가 서서히 일어나는 것으로 보아 제거되지 않은 유기 결합제가 존재함을 알 수 있다[8]. 따라서 400 ℃ 이하로 소성 온도를 설정하는 경우 유기 결합제가 완전히 제거되지 않아 기공 특성을 감소시키는 문제가 있다[5].



[그림 2] A시료의 TGA 그래프

그림 3은 각각의 온도에서 소성시킨 시료의 모습이다. 소성 온도만의 차이로 시료 간의 색상 변화가 존재하는 것을 확인할 수 있다. A-1 시료의 경우 다른 두 시료와는 달리 진한 갈색을 나타내지만, A-2와 A-3 시료의 경우 회백색을 나타낸다. 이와 같은 진한 갈색에서 회백색으로의 뚜렷한 색상 변화는 위의 TGA 분석 결과로 확인한 바와 같이 400 ℃도 부근에서 남아있던 유기 결합제가 소성 온도의 상승에 따라 제거됨으로써 변화한 것으로 판단된다.

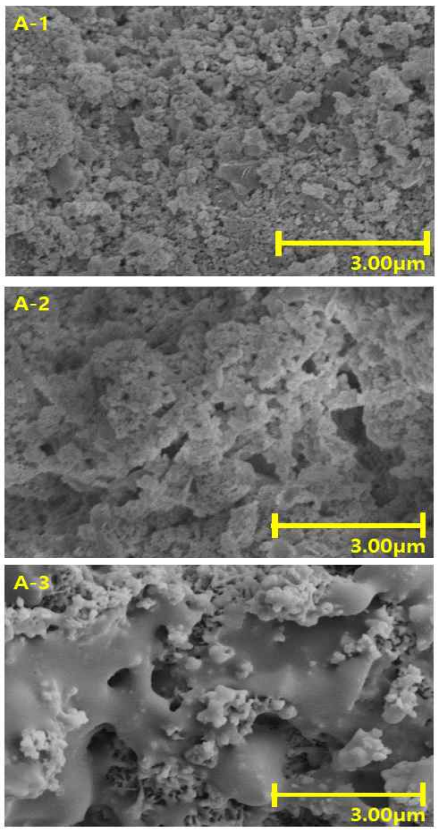
[그림 3] Magnesium silicate 소성 온도에 따른 시편 색상

원재료 magnesium silicate의 흡착성능을 유지하기 위해서는 비표면적을 크게 해치지 않는 소성 온도를 설정하는 것이 중요하다. magnesium silicate의 소성 온도에 따른 비표면적과 기공 부피의 변화를 표 1에 나타내었으며 원재료의 비표

면적은 214.87 m^2/g, 기공 부피는 0.4305 cm^3/g임을 확인할 수 있다. 분석 결과 소성 온도가 높아질수록 비표면적은 감소하는 경향이 나타났으며, 400 ℃로 소성한 A-1의 경우 194.20 m^2/g에서 600 ℃로 소성한 A-2의 경우 83.24 m^2/g으로 반감한 뒤 800 ℃로 소성한 A-3의 경우 1.91 m^2/g으로 급격히 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한, 기공의 부피도 소성 온도가 높아질수록 감소하는 경향이 나타났다. A-1의 경우 0.3539 cm^3/g에서 A-2의 경우 0.2831 cm^3/g로 약간의 감소가 일어난 뒤 A-3의 경우 0.0051 cm^3/g로 급격히 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이처럼 소성 온도가 높아질수록 비표면적과 기공 부피가 감소하는 것은 소결 현상에 의해 magnesium silicate의 응집이 일어나 기공 특성이 감소했기 때문으로 해석할 수 있다[9].

[표 1] Magnesium silicate 소성온도에 따른 surface area와 pore size

	Mg-Si	A-1	A-2	A-3
Surface Area(m^2/g)	214.87	194.20	83.24	1.91
Pore Volume(cm^3/g)	0.4305	0.3539	0.2831	0.0051



[그림 4] Magnesium silicate 소성온도에 따른 SEM사진 : A-1) sintering 400 ℃, A-2) sintering 600 ℃, A-3) sintering 800 ℃

소성 온도에 따른 구조적 특징 차이가 존재하는지 살펴보기 위해 SEM 분석을 진행하여 각 시료의 미세구조를 관찰하였다. 그림 4의 A-1의 경우 다공성 구조의 단면으로 기공 특성은 우수하였지만. 낮은 소성 온도로 인하여 기공 내에 유기 결합제가 존재하는 것으로 판단되며, A-2의 경우 소성 온도가 증가하게 되어 입자들이 조밀해지며 비표면적은 감소하였지만, 유기 결합제가 완전히 제거되며 추가적인 기공이 형성되었음을 관찰할 수 있다[5]. 마지막으로 A-3의 경우 유기 결합제가 완전히 제거되면서 생긴 기공은 일부 존재하였지만, 앞서 BET 결과에서 언급한 바와 같이 너무 높은 소성 온도로 인하여 소결 현상이 일어나 magnesium silicate가 용융되었다가 다시 응집되어 하나로 뭉쳐진 모습을 볼 수 있다. 따라서 800 ℃ 이상의 온도로 소성 온도를 설정하는 경우 원재료의 기공 특성이 매우 낮아지게 되는 문제가 발생함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 magnesium silicate 흡착물질 제조를 위해 원재료에 유·무기 결합제를 첨가하였으며, 소성 온도의 차이가 흡착물질에 미치는 영향을 파악하고 원료물질의 흡착성능을 유지할 수 있는 소성 온도를 설정하기 위하여 TGA, SEM, BET 분석을 진행하였다.

1. TGA 결과 400 ℃ 이하의 온도에서는 유기 결합제가 완벽하게 제거되지 않기 때문에 추가적인 기공 형성을 방해할 수 있다.

2. 800 ℃의 높은 온도에서는 소결 현상으로 인해 입자들이 치밀한 구조를 형성하게 됨으로써 응집에 의해 대부분의 기공이 소멸하여 기공 특성이 낮아지게 되며 비표면적 또한 1.91 m^2/g로 매우 작은 값을 나타냈다.

3. 600 ℃로 소성하는 경우 유기 결합제가 완전하게 제거되어 추가적인 기공을 얻음으로써 흡착성능을 높일 수 있으며, 흡착 가능한 비표면적의 확보가 가능하기 때문에 가장 유리한 소성 조건으로 판단된다.

참고문헌

[1] 조강희, “고성능 국산 흡착제 개발 : 소재 원천 기술 확보와 상용화를 위한 노력”, 신진연구자 칼럼 NICE, 제 35권 4호, pp. 422, 2017년.

[2] 이경미, 조경민, “화학 처리 된 흡착제의 이산화탄소 흡착 특성에 관한 연구”, 공업화학 논문지, 제 19권 5호, pp. 533, 2008년.

[3] 최희철, 배지열, “무기 결합제를 포함한 입상화 메조공극 실리카 및 그 제조 방법”, 공개 특허 10-2013-0039529, pp. 4-8, 2013년.

[4] 정우환, 김정주, 조상희, “binder가 PZT계 세라믹스의 소결특성에 미치는 영향”, 요업학회지, 제 25권 4호, pp.

385-388, 1988년.
[5] 최희철, 배지열, “순수 입상화 메조공극 실리카 및 유기 결합제를 이용한 그 제조방법”, 공개 특허 10-2013-0039531, pp. 4-9, 2013년
[6] 김영범, 송석정, “열분석 기기(DSC, DTA, TGA, TMA)의 원리 및 응용”, 고분자과학과 기술, 제 4권 5호, pp. 387, 10월, 1993년.
[7] 서광원, 김덕준, “침전법에 의한 폴리비닐부티랄의 제조 및 특성 분석”, 한국고분자학회 논문지, 제 26권 2호, pp. 170-172, 3월, 2002년.
[8] 정유식, 이영우, 구기영, 정윤호, 윤왕래, 서용석, “천연가스 개질촉매 압출성형방법의 개발”, 한국신·재생에너지학회 춘계학술대회논문집, pp. 735-738, 6월, 2009년.
[9] 고재철, 김승호, 박영구, 전제열, 김진호, 박준석, “제지공정에서 발생하는 슬러지의 열분해 특성” 유기물 자원화, 제 17권 1호, pp. 81-86, 2009년.