

알루미늄 실리케이트의 소성시간에 따른 흡착 특성

조수현^{*,**}, 배민아^{**}, 김경호^{**}, 백재호^{*,†}

^{*}부경대학교 공업화학과

^{**}한국생산기술연구원, 울산본부, 친환경공정연구그룹

[†]e-mail:jhbaek@kitech.re.kr

Adsorption properties according to sintering time of aluminum silicate

Su Hyeon Jo^{*}, Min A Baek^{**}, Kyeong-Ho Kim^{**}, Jae Ho Baek^{***}

^{*}Dept. of Industrial Chemistry, Pukyong National University

^{**}Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan Division,
Green Materials&Processes Group

요약

본 연구에서는 비표면적이 넓은 알루미늄 실리케이트(Aluminum Silicate)를 주원료로 하고, 강도 및 형상 유지를 위해 산성백토(Clay Acid), 메틸 셀룰로스(Methyl Cellulose), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl Alcohol)을 첨가하여 펠렛 형태의 고체 흡착제를 제조하였다. 제조된 알루미늄 실리케이트 펠렛의 소성 시간에 따른 흡착 특성을 알아보기 위해 소성시간을 1~3시간 다르게 한 뒤, 특성 분석을 진행하였다. 그 결과 1시간 소성했을 때 소성 시간이 부족하여 열전달이 제대로 이뤄지지 않아 기공의 크기와 질량 감소가 크게 나타났으며 반대로 소성시간을 길게 할 시 기공의 크기와 펠렛의 질량, 강도 감소가 크게 나타났다. 소성시간이 2시간 일 때, 기공의 크기가 17.19 Å로 질량 감소량이 적으며 펠렛의 강도가 14.11 N으로 가장 크게 나타났다.

용하고 있다.

강도 및 형상 유지를 하는데 사용되는 결합제에는 무기 결합제와 유기 결합제가 있다. 무기 결합제는 자체에 기공을 가지고 있으며, 소성 후에도 제거되지 않으므로 추가적인 흡착 효과를 기대할 수 있다. 유기 결합제는 소성 후에 제거되며, 제거된 부분이 또 다른 기공을 형성할 수 있다[2]. 이때, 소성 시간이 짧을 경우 유기 결합제가 충분히 제거되지 않아 기공의 형성이 저해될 수 있으며, 너무 오래 소성할 경우 비표면적이 줄어들어 원료의 흡착 성능이 떨어질 수 있다. 따라서 결합제로 형상화시킨 알루미늄 실리케이트를 흡착제로 사용하기 위해선 적절한 소성 시간을 찾는 것이 필요하다.

본 연구에서는 알루미늄 실리케이트에 결합제를 혼합하여 압출 공정을 통해 펠렛 형태로 제조하였고, 소성 시간에 따라 변화되는 특성을 확인하였다. 특성 분석을 통해 최적의 흡착 성능을 나타낼 수 있는 소성 시간을 확립한 후 실제 CO₂ 흡착 시험을 통해 흡착제로서 사용 가능성을 검토하였다.

1. 서론

최근, 환경오염이 심화됨에 따라 발생하는 이산화탄소를 제거하기 위한 다양한 대책들이 요구되고 있다. 이 중 하나로 흡착제를 이용하여 오염물질을 흡착시켜 제거하는 방법이 있는데, 흡착(Adsorption)이란 흡착질(Adsorbate)이 다른 고체의 계면에 물리적 인력 또는 화학적 인력을 통하여 결합되면서 타겟 물질을 흡착하는 기술이다. 이때 흡착질이 결합되는 고체를 흡착제라고 한다. 흡착제는 나노 크기의 기공을 가지고 있어 흡착량이 크며 현재 흡착 공정에서 주로 사용되는 물질은 활성탄(Activated Carbon), 활성 알루미나(Activated Alumina), 실리카겔(Silica Gel), 알루미늄 실리케이트(Aluminum Silicate) 등이 있다[1].

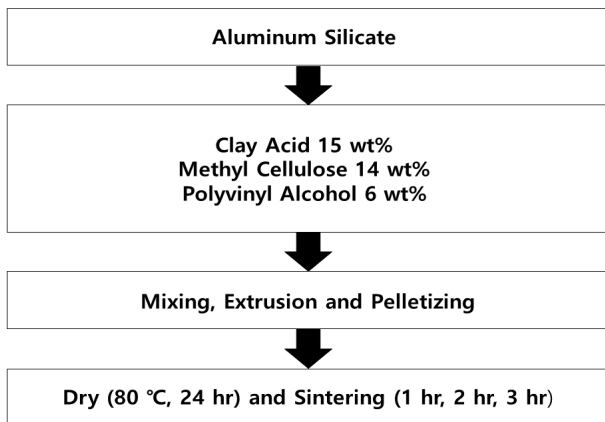
알루미늄 실리케이트는 분말(powder)형태의 물질로 높은 비표면적 측정 결과를 가지고 있어 흡착 능력이 뛰어나다. 그러나 흡착제로 분말형태의 물질을 사용하는 경우, 실제 공정에서 유실될 수 있으므로 회수에 어려움이 발생한다. 이런 문제점을 보완하기 위해 알루미늄 실리케이트에 결합제(Binder)를 첨가하여 고체 형태의 물질로 만들어 흡착제로 사

2. 실험

2.1 시료 제조 방법

본 연구에서는 알루미늄 실리케이트(Giant

Chemical.Co.Ltd, Korea)를 주원료로 사용하였고, 흡착제의 강도 및 형상 유지를 위해 산성백토(Clay Acid, Daejung Chemical.Co.Ltd, Korea), 메틸 셀룰로스(Methyl Cellulose, 4000cP, Daejung Chemical.Co.Ltd, Korea), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl Alcohol, Daejung Chemical.Co.Ltd, Korea)을 첨가하였다. 알루미늄 실리케이트 흡착제 제조를 위한 실험과정은 그림 1에 나타난 바와 같이 믹서기(Sigma Mixer, SM-N-030~150, MINO, Korea)를 사용해 알루미늄 실리케이트와 첨가제를 섞은 후, 진공압출성형기(De-airing Extruder, VEXT-080~130, MINO, Korea)를 사용해 펠렛 형태의 고체 흡착제를 제조하여 건조 및 소성하였다. 이때, 소성 시간의 차이에 따른 흡착 특성을 확인하기 위해 첨가제의 함량은 같게 설정하고 소성 시간을 1시간부터 최대 3시간까지 변화시켰다.



[그림 1] 알루미늄 실리케이트 흡착제 제조 실험과정

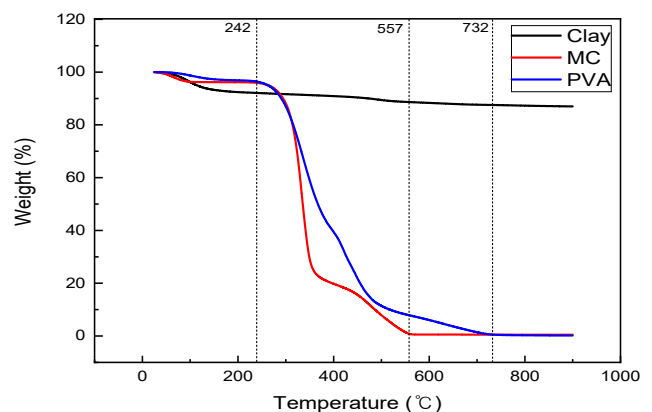
2.2 분석 방법

유기 결합제가 제거되는 소성 온도를 결정하기 위하여 고온 동시 열중량 분석기(Thermo Gravimetric Analysis, DSC3, METTLER TOLEDO, Korea)를 사용하여 TGA 분석을 하였고, 시편의 비표면적과 기공의 크기를 측정하기 위해 비표면적 측정기(Surface Area & Pore Size Analyzer, NOVA 1000e, Quantachrome, America)를 사용하여 BET 분석을 진행하였다. 또한 유기 결합제의 제거량을 알기 위해 소성 시간에 따른 시료의 질량 감소량을 측정하였다. 이때, 건조 시료 내 수분을 측정하기 위해 수분측정기(Moisture Analyzer, MX-50, A&D Company, Japan)를 사용하였다.

펠렛화 된 흡착제가 가지는 강도를 측정하기 위해 인장압축시험기(Tensile Compression Tester, DS2-50N, IMADA, Japan)를 사용하여 강도 측정을 하였으며, 최종적으로 흡착제로 사용 가능성을 확인하기 위하여 비표면적 측정기(Tristar II 3020, Micrometics.Cor, America)를 사용하여 CO₂ 흡착량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

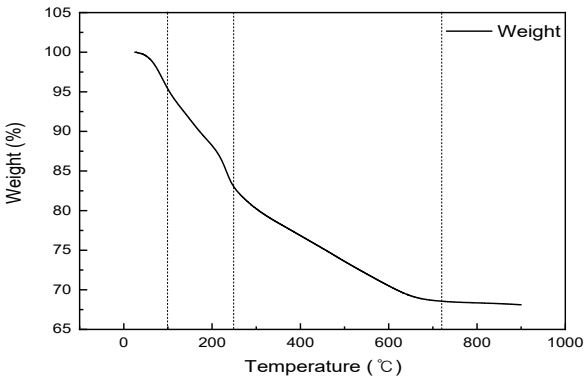
흡착제를 제조하기 위해 사용되는 유기 결합제는 소성 시 제거되며, 제거된 부분이 또 다른 기공을 형성할 수 있다[3]. 뛰어난 기공 특성을 갖는 흡착제를 제조하기 위해서는 유기 결합제가 제거되는 소성 온도를 결정하는 것이 중요하다. 이를 결정하기 위하여 알루미늄 실리케이트 펠렛 제조에 사용되는 결합제의 TGA 분석을 그림 2에 나타내었다. 그림 2를 보면, 메틸 셀룰로스는 약 242 °C에서 제거되기 시작하여 약 557 °C에서 완료되고, 폴리비닐 알코올 역시 약 242 °C에서 제거되기 시작하여 약 732 °C가 되면 완전히 제거가 되는 것을 알 수 있다. 이는 그림 3의 알루미늄 실리케이트 흡착제 시료의 TGA 결과에도 나타나 있다. 알루미늄 실리케이트 흡착제 시료는 100 °C까지 4.66 %의 질량 감소가 일어나는데, 이는 물의 끓는점을 고려하면 수분의 증발에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 약 242 ~ 732 °C까지 18.16 %의 질량 감소가 일어나는데, 이는 유기 결합제의 제거로 인한 것으로 판단된다. 그림 2와 3에서 볼 수 있듯이 약 600 °C 부터는 시료의 질량 감소가 일어나지 않고, 알루미늄 실리케이트와 무기 결합제만 남아 있는 상태가 된다. 800 °C 이상에서는 남아있는 소량의 폴리비닐 알코올이 제거 되지만, 고온에서는 원재료의 크랙, 소결 등 화학적 및 물리적 성질이 감소하는 현상이 나타날 수 있으므로 소성 온도를 600 °C로 결정하였다[3].



[그림 2] 알루미늄 실리케이트 흡착시료 제조에 사용되는 결합제의 TGA 그래프

알루미늄 실리케이트의 비표면적이 증가할수록 흡착 성능은 높아진다[4]. 최적의 알루미늄 실리케이트 흡착제의 소성 시간을 찾기 위해, 제조된 흡착제는 1시간, 2시간, 3시간 소성을 진행하였으며 BET 분석을 통해 변화하는 특성을 확인하였다. 알루미늄 실리케이트의 소성 시간에 따른 비표면적과 기공의 크기를 표 1에 나타내었다. 분석 결과 소성 시간이 길수록 비표면적이 208.9 m²/g에서 182.0 m²/g로 서서히 감소하는 경향이 나타났다. 기공의 크기는 각각 33.06 Å, 17.06 Å,

39.25 Å로 나타났는데, 특히 2시간 소성한 시료는 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 규정한 20 Å 이하의 미세기공(Micropore)으로 알루미늄 실리케이트의 기공 크기인 17.19 Å와 가장 유사하면서 이산화탄소보다 큰 기공을 가지고 있어 흡착제로 유리하다고 판단된다[5].



[그림 3] 알루미늄 실리케이트 흡착시료의 TGA 그래프

[표 1] 소성 시간에 따른 알루미늄 실리케이트 흡착시료의 비표면적과 기공의 크기

	Al-Si	1 hr	2 hr	3 hr
비표면적 (m ² /g)	236.1	208.9	193.3	182.0
기공 크기 (Å)	17.19	33.06	17.06	39.25

표 2는 소성 시간에 따른 시료의 질량 감소량을 나타낸 표이며, 이를 통해 유기 결합제의 제거량을 확인 할 수 있다. 2시간 소성할 시 질량 감소량이 17.13 % 로 가장 적은 것을 나타내는데, 이는 앞에서 언급한 그림 2의 결합제의 TGA 분석 결과에서 설명이 가능하다. TGA상 메틸 셀룰로스의 경우 600 °C에서 모두 제거가 되지만, 폴리비닐 알코올은 소량 남아 있음이 확인된다. 표 2의 결과와 함께 보면 알루미늄 실리케이트 시료가 1시간 소성될 시 폴리비닐 알코올이 소량 남아 있어 기공의 크기와 질량 감소량이 크며, 2시간 소성했을 때 남아있는 폴리비닐 알코올의 일부가 결정화되면서 알루미늄 실리케이트 공극에 존재하여 질량 감소량이 줄어들을 알 수 있다[6]. 또한, 3시간 소성했을 때 결정화된 폴리비닐 알코올까지 제거되면서, 질량 감소량도 비교적 큰 것을 알 수 있다.

[표 2] 소성 시간에 따른 알루미늄 실리케이트 흡착시료의 질량 감소량

소성 시간 (hr)	소성 전 질량 (g)	수분 함유량 (%)	소성 후 질량 (g)	질량 감소량 (%)
1	0.950	10.83	0.6544	22.75
2	1.026	10.39	0.7619	17.13
3	0.959	10.33	0.6638	22.81

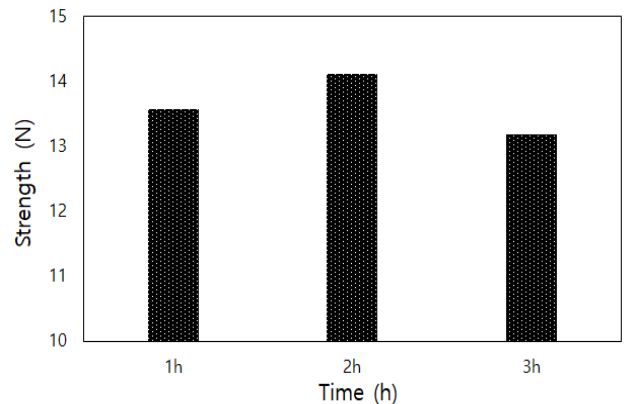
남아있는 유기 결합제는 육안으로도 확인이 되는데, 그림 4를 보면 1시간 소성한 시료는 색이 매우 불균일한 것을 관찰

할 수 있다. 이는 소성 시간이 짧아 시료 전체에 열전달이 원활하지 않아 유기 결합제가 제대로 제거되지 않았음을 의미한다. 소성 시간이 1시간인 시료를 제외한 나머지는 시료 전체가 소성 되어 균일한 색을 가진 것을 확인할 수 있다.

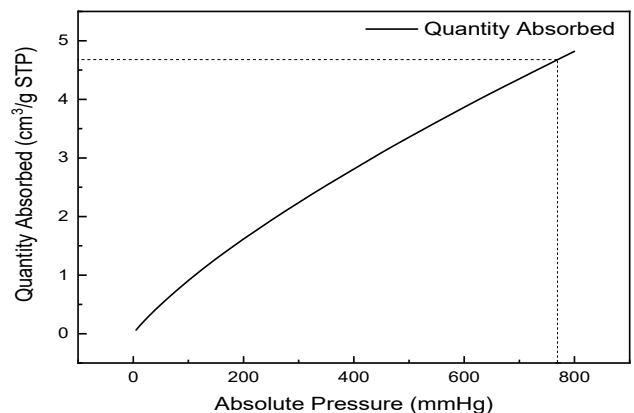


[그림 4] 소성 시간에 따른 알루미늄 실리케이트 흡착 시료의 모습

그림 5는 소성 시간에 따른 시료의 강도를 측정된 결과이다. 흡착제는 가압이나 감압 등의 조건에서 받는 진동이나 응력을 견디는데 적합한 강도를 갖는 것이 좋다[7]. 그림 5를 보면 2시간 소성했을 때 강도가 14.11 N으로 가장 큰 것을 알 수 있으며, 3시간 소성 시 소폭 감소하여 13.17로 1시간 소성 강도 13.58 N 보다 약간 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 2시간 소성 후 일부 결정화 되어 남아있는 유기 결합제가 존재하기 때문으로 판단된다.



[그림 5] 소성 시간에 따른 알루미늄 실리케이트 흡착시료의 강도



[그림 6] 2시간 소성한 알루미늄 실리케이트 흡착시료의 이산화탄소 등온흡착선

2시간 소성한 시료는 강도 값이 가장 크고 기공의 크기가 17.06 Å로 알루미늄 실리케이트의 기공 크기와 유사하면서 이산화탄소보다 큰 기공을 가지고 있어 흡착제로 유리하다. 2시간 소성한 시료의 흡착제로서 사용 가능성을 확인하기 위하여 이산화탄소 흡착량을 측정하여 그림 6에 나타내었다. 흡착량 그래프를 보면 압력이 증가함에 따라 흡착량도 증가함을 알 수 있다. 이는 물리적인 흡착에 관한 작용으로 미세기공이 많이 존재할 때, 압력을 높이면 더 높은 흡착량이 나타날 수 있다는 것을 의미한다[4]. 최종적으로 대기압에서 약 4.75 cm³/g의 CO₂의 흡착이 측정되었으며, 이로 인해 알루미늄 실리케이트를 CO₂ 흡착제로 사용이 가능함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 알루미늄 실리케이트를 주원료로 하여 펠렛 형태의 흡착제를 제조하였으며, 소성 시간의 차이에 따라 변하는 알루미늄 실리케이트의 흡착 특성에 확인하였다.

1. TGA를 통해 600 °C부터 유기 결합제가 모두 제거되어 질량 감소가 일어나지 않고, 알루미늄 실리케이트와 무기 결합제가 남아있기에 소성 온도를 600 °C로 결정하였다.

2. BET 분석 및 시료의 질량 감소량 측정 결과, 1시간 소성했을 때 폴리비닐 알코올이 소량 남아 있어 기공의 크기와 질량 감소량이 크고, 2시간 소성 시 결정화되면서 시료의 기공에 존재하여 기공의 크기가 17.19 Å로 작아지고 질량 감소량이 줄어들었으며, 3시간 소성했을 때 결정화된 폴리비닐 알코올까지 제거되면서 질량 감소량이 증가한 것을 확인하였다.

3. 강도 측정 결과, 2시간 소성했을 때 강도가 14.11 N으로 가장 크고, 3시간 소성했을 때 결정화된 폴리비닐 알코올의 제거로 기공의 크기가 39.25 Å로 증가하므로 강도가 13.18 N으로 감소한다.

따라서 알루미늄 실리케이트를 흡착제로 사용하기 위해서는 기공의 크기가 주원료와 가장 유사하면서 흡착 물질인 CO₂보다는 큰 기공을 가지고 있고, 강도 값이 높게 측정되므로 소성시간을 2시간으로 결정하는 것이 적합하다고 판단할 수 있다.

감사의 글

This work was supported by the Technology Innovation Program(20000126) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea). Also the support of the Korea Institute of Industrial Technology as (KITECH EO200014) and Small and Medium Business Technology Information Promotion Agency as (S3025882).

참고문헌

- [1] 조강희, “고성능 국산 흡착제 개발: 소재 원천 기술 확보와 상용화를 위한 노력”, 신진연구자 칼럼 NICE, 제 35권 4호, pp. 421, 2017년.
- [2] 최희철, 배지열, “순수 입상화 메조공극 실리카 및 유기 결합제를 이용한 그 제조방법”, 공개특허 10-2013-0039531, pp. 4-7, 2013년.
- [3] 최희철, 배지열, “무기 결합제를 포함한 입상화 메조공극 실리카 및 그 제조방법”, 공개특허 10-2013-0039529, pp. 7, 2013년.
- [4] 이경미, 조영민, “화학처리된 흡착제의 이산화탄소 흡착 특성에 관한 연구”, 공업화학, 제19권 5호, pp.535-537, 2008년.
- [5] 박일건, 홍민선, 김범석, 강호근, “세올라이트와 활성탄을 이용한 대기 중 CO₂ 흡착 및 재생 특성”, 대한환경공학회지, 제35권 5호, pp. 309, 2013년.
- [6] 정우환, 김정주, 조상희, “Binder가 PZT계 세라믹스의 소결특성에 미치는 영향”, 요업학회지, 제25권 4호, pp.388, 1988년.
- [7] 바렛 필립 알렉산더, 폰토니오 스티븐 존, “신규 흡착제 조성물”, 공개특허 10-2015-0028240, pp. 5, 2015년.
- [8] 박인환, “수계 유기-무기 하이브리드 재료의 합성과 응용(I)”, 접착 및 계면, 제6권 3호, pp. 26-27, 2005년.
- [9] 구광희, 윤성중, 장진호, “폴리카르복시산 가교제를 이용한 고흡수성 PVA 필름의 제조”, 한국염색가공학회지, 제21권 4호, pp. 39, 2009년.
- [10] 전용필, 강충길, “알루미늄 소재의 미세 기공 크기가 압축 및 굽힘 강도에 미치는 영향”, 한국소성가공학회지, 제11권 8호, pp. 705, 2002년.
- [11] 임윤희, 이주열, 박병현, 홍승혁, 임동호, 김요섭, 김병순, “CO₂ 저감용 흡착제 및 흡착모듈 연구”, 한국산화기술학회 추계 학술발표논문집, pp. 834-835, 2014년.
- [12] Wen-Xiang Yuan, Z.J. Li, “Effects of PVA organic binder on electric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ceramics”, Journal of Physics and Chemistry of Solid, pp. 599-603, 2012년.