

정운*, 정징운, 이성현, 박홍재, 박원우¹

인제대학교 환경시스템 학부

¹부산정보대학 환경화학계열

1.서론

최근 들어 국내외적으로 환경문제에 대한 관심이 고조되고 있는데 생활수준의 질적 향상에 따라 무공해 연료 및 폐기물 재활용 이용에 대한 인식이 점차 높아지고 있다. 발생한 오염물질을 단순히 처리하는 방법이 아니라 에너지와 자원의 소비를 줄이면서 오염물질의 발생을 원칙적으로 없애거나 극소화하는 방법으로 환경문제를 해결해야 하는 인식 전환이 필요하다고 생각된다.

이에 본 연구에서는 폐기물의 재활용과 환경오염 방지라는 측면에서 칼슘계의 폐기물인 소뻘을 이용한 흡착제로의 이용가능성을 제시하여 최적 소성 조건을 실험하고자 한다.

흡착제가 갖추어야 할 중요한 특성으로는 비표면적과 흡착 물질에 대한 친화력과 비표면적과의 친화력이 클수록 흡착 효과의 증가가 이루어진다.

흡착의 과정은 대개 다음과 같은 Mechanism을 따른다.

- 1) 흡착제 주변 bulk phase 의 물질전달
- 2) 흡착제 표면과 접한 가스 film의 물질전달
- 3) 다공성 흡착제 pore로의 확산(pore diffusion)
- 4) 흡착제 표면에서의 확산(surface diffusion)

이 중에서 실제 흡착 현상을 논할 때 1)의 과정은 생략되는데 이것은 bulk phase에서의 물질 전달 속도가 빠르기 때문이며 흡착 속도를 지배하는 mechanism은 가스film의 물질 전달 속도, pore, surface의 확산 속도이며, 흡착질의 포화 흡착량은 흡착제의 이용분야 선정에 중요한 역할을 담당하며, 동일한 구조를 가진 흡착제의 경우 물질 전달 속도와 확산 속도를 증가시킬 수 있는 변수로 온도와 압력(농도)가 큰 영향을 가진다.

소뻘은 유기질인 골기질에 무기염이 침착되어 있는데 약 1/3의 유기질과 2/3의 무기질로 구성되어 있다. 소뻘의 조성은 인산 칼슘이 전체 성분의 1/2이상을 차지하고 있으며, 유기질, 탄산칼슘, 인산 마그네슘의 순으로 나타나는데 유기물의 경우 약 30%로 다소 높은 편이나 탈회 과정을 거친 후 골막과 치밀질 그리고 해면질만 남게 되는데 골막 내부의 해면질에 포함된 유기물질이 빠져 나오면서 해면질은 표면적이 큰 미기공 물질로 변화하여 기공 확산 저항이 감소하게 되면서 상대적으로 흡착 효율이 증가 할 것으로 예상된다.

이에 본 연구에서는 자원 재활용의 측면과 환경 오염 방지를 목적으로 김해시에 소재한 음식점에서 폐기물로 발생한 소뻬를 물리, 화학적인 특성을 조사하고 온도와 소성시간에 따른 탈황제로서의 최적 소성 조건을 연구하고자 한다.

2. 연구 재료 및 분석 방법

2.1 재료의 선정

실험에 사용된 소뻬는 김해시에 소재한 음식점에서 사용되고 남은 폐기물을 수거하여 사용하였고 이들 시료의 방해 요소인 유기물과 염분들을 제거하기 위하여 일차적으로 철술로 시료 표면의 유기물을 제거하였고 2차적으로 잔존하는 유기물과 방해 물질들의 제거를 위해 1차 증류수로 24시간 이상 중탕하였다. 중탕이 끝난 시료들을 filtering한 후 dry oven에 넣어 100℃에서 72시간 건조시킨 후 pot mill로 파쇄 시킨 후 표준 시료로 사용하였다.

본 실험에서 사용한 시료의 크기는 60 ~ 140mesh로 하고 시료의 mesh별 특성은 실험 대상에서 제외하였다. 시료의 소성은 furnace에서 600 ~ 950℃의 각 단계별로 온도를 설정하여 소성시켰고, 일부 시료들은 유기물의 완전 분해 온도인 약 550℃에서 일정시간 동안 perheating을 하여 실험하였다. 상기의 각 실험조건으로 소성한 시료를 각 TGA(Thermal Gravimetry Analysis), XRD(X-ray Diffractometer), SEM(Scanning Electron Microscope)을 통하여 온도에 따른 흡착 능력 및 소성 특성을 파악하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 시료의 소성 특성

수집한 시료를 세척, 중탕하여 유기물을 제거시킨 후 여과, 건조시킨 시료를 60~ 140mesh로 선택하여 일정량의 시료를 취해 열 중량 분석기 (Thermal Gravimetry Analysis, perkin Elmer TGA-7 Series)를 1000℃까지 분당 40℃의 승온 조건으로 질소 가스만을 주입시켜 열 분해에 따른 각 시료의 소성 특성을 파악하였다.

2.2.2 시료의 정성 분석

일차적인 시료의 성분 분석은 XRD(X-ray Diffractometer, Rikaku PMG-S2, 30KV×16mA)를 이용하여 Ni필터, CuK α radiation ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), scan range 10

~ 80 θ /min의 조건으로 실험 하였고, 수집한 data(d value)를 이용하여 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)file에서 peak finding을 하여 각 시료의 정성 분석을 실시하였다.

2.2.3 시료의 구조 분석

시료의 grain형태와 크기 등의 구조 분석을 위해 SEM(HITACHI S-2400)을 10KV, 5000배의 배율로 시료를 주사하여 온도 변화에 따른 상 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 소성 특성

3.1.1 소뼈의 소성 특성

Fig.1의 TGA 곡선은 소뼈를 고온 소성 시킨 것으로 소뼈의 경우 100℃까지는 결정수의 증발로 인한 무게 변화가 있었으며 또 유기물의 함량이 약 30%로 상당히 높아 타 시료에 비해 다소 낮은 온도인 약 300℃까지 결정수와 유기물의 분해가 진행되었고 약 300~500℃까지는 유기물이 완전 분해되어져 급격한 기울기를 보이고 있다. Calcium phosphate hydroxide($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 형태로 전환되어지기 시작하여 450~820℃까지는 Calcium phosphate hydroxide($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}$)와 Calcium phosphate hydroxide($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)가 공존하는 형태로 Calcium phosphate hydroxide($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 비율이 점차 증가하다가 약 900℃를 넘어서는 계속적으로 Calcium phosphate hydroxide($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)로의 완만함 전환이 일어나는 것을 볼 수 있다. 소뼈에서 보여지는 TGA곡선으로 미루어 소뼈 원시료의 경우 전처리 과정에서 유기물을 제거하는 과정이 중요시되어야 할 것으로 판단된다.

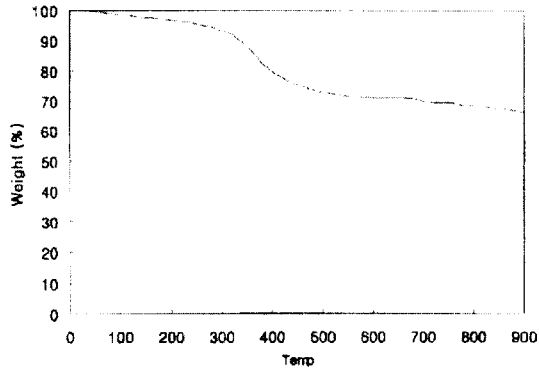


Fig.1. TGA diagram of raw sample (cow bone)

3.2 시료의 구조 및 조성 특성

3.2.1 소성전 시료의 특성

본 연구에서 사용된 시료들의 성분을 파악하고자 Rigaku diffractometer를 이용하여 CuK α radiation ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), KV=30, MA=16, scan speed=8.0 θ /min, scan range=10~80 θ 의 조건으로 물질이 가지는 고유의 x-ray 회절 스펙트럼을 분석하여 각 시료의 소성전과 소성후의 정성 분석을 하였다. 소뼈 원시료의 주성분을 대부분 Calcium phosphate hydroxide의 형태로 이루어진 것으로 나타나며 X-선 회절 스펙트럼에서 나타나는 피이크 값의 주 피이크는 31.7로 나타났고 그 외 26.10, 32.45, 33.15, 39.85, 46.85, 49.60등에서 값이 나타났으며 JCPDS file에서 searching 한 결과 Table 1과 같은 Hydroxylapatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 형태로 이루어진 것을 알 수 있었다. 또한 Hydroxylapatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 피이크 값 외에 26.05, 32.20, 46.80에서도 피이크 값이 나타나는 것으로 보아 격자 상수나 조성이 다른 동종의 Calcium phosphate hydroxide가 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다. Fig.2는 소뼈의 x-ray 회절 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig.2에서 나타나는 소뼈의 X-선 회절 스펙트럼을 살펴보면 피이크의 top intensity가 순수 성분에 비해 상당히 떨어지는 것을 알 수 있었으며 피이크 폭 또한 상당히 넓게 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

d	2.81	2.77	2.72	3.44	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH							
I/I ₀	100	60	60	40	Hydroxylapatite							
Rad	CuKα	λ	1.5406	Filter	Ni	Dia	dÅ	I/I ₀	hkl	dÅ	I/I ₀	hkl
Cut off	14.0						8.17	12		2.26	20	
Ref.							5.36	6		2.22	2	
Sys.					S.G.		4.72	4		2.14	10	
a	9.418	b	6.884	Å	C		4.07	10		2.13	4	
α	β	γ	δ	ε	ζ	η	3.86	10		2.06	8	
θ	φ	ψ	χ	ω	σ	τ	3.51	2		2.04	2	
2θ	D	mp	color	Sign			3.44	40		2.00	6	
Ref.							3.17	12		1.94	30	
							3.08	18		1.89	16	
							2.81	100		1.87	6	
							2.77	60		1.84	40	
							2.72	60		1.80	20	
							2.63	25		1.78	12	
							2.52	6		1.75	16	
							2.29	8		1.72	20	

Table 1. X-ray diffraction spectrum of Hydroxylapatite(Ca₅(PO₄)₃OH) at JCPDS file

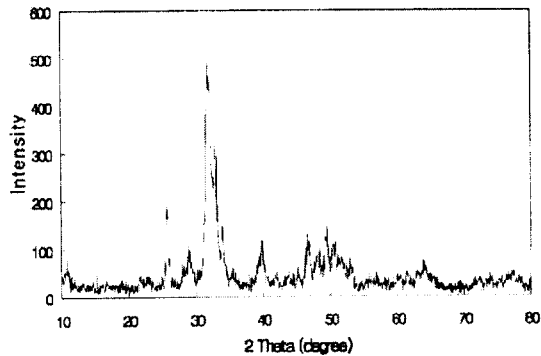


Fig. 2 The x-ray diffraction spectrum of raw sample (cow bone)

Fig.3은 소뼈 원시료의 SEM사진으로 마치 시멘트를 바른 벽면이 일부 떨어져 나간 모양으로 외부의 유기물은 많이 보이지 않으나 내부에 골소와 같은 유기물이 상당량 함유되어 있어 전체적으로 유기물이 타 시료에 비해 많이 존재하는 것을 알 수 있었다.



Fig. 3. SEM picture of raw sample (cow bone)

3.2.2 소성후 시료의 특성

소뼈 원시료에 대한 TGA, XRD, SEM의 기본 자료들을 토대로 하여 시료를 전기로에서 600~950℃의 조건으로 하여 각 단계별로 온도를 설정, 소성하였고 일부 시료는 유기물의 완전 분해 온도인 약 550℃에서 일정시간 동안 preheating을 소성후 각 시료의 특성을 알아보았다. 소뼈 소성 후의 특성은 원시료에서 나타나는 피이크값이 소성 후에도 Calcium phosphate hydroxide(Hydroxylapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 주 피이크 값만이 나타나고 있음을 알 수 있고 회절선의 분열 현상이 저감된 것을 볼 수 있다. 이는 조성이 같은 변형(modification)물질이나 격자 상수가 조금 다른 동형(isomorphism)물질의 형태가 주 성분과 동일화되어졌거나 시료의 조성이 국부적으로 불균일하여 농도가 다른 고용체의 존재가 사라진 것으로 생각되어진다. 소성후 온도와 시간에 따른 각 시료별 최적 소성 조건을 찾기 위해 전체 피이크 값을 상호 비교하여 top intensity/bottom intensity의 비율이 가장 높은 것을 찾아내었다. 소뼈의 경우, 대부분 반응 온도 800℃를 넘어선 시료들이 완전한 Calcium phosphate hydroxide($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 형태로 전환되어 있고 그 외의 시료들은 회절선이 분열되어 있다든지, 주피이크외의 피이크 값들이 나타난다.

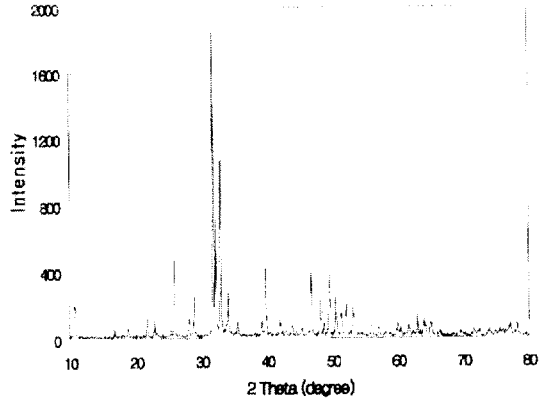


Fig. 4. XRD diagram of calcined sample (cow bone)

Table 2에서 보여지는 것은 소성 후의 회절 스펙트럼을 JCPDS file에서 peak finding한 각 시료들의 X-선 회절 스펙트럼이다. Table 2는 Hydroxylapatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 X-선 회절 스펙트럼으로 스펙트럼으로 소뼈의 성분에 해당된다. Fig.5는 최적 소성 조건의 시료에 대한 SEM 사진이다. Fig.5은 900℃에서 2시간 소성시킨 소뼈의 SEM 사진으로 원시료가 소성되면서 타 시료에 비해 상당히 작은 grain들로 응집되어져 있다. 원시료의 벽면과 같은 부분이 소성되면서 grain들을 형성하는 것으로 생각된다. 소뼈는 상대적으로 외부 표면에 grain간의 응집 현상이 많이 일어난 것을 볼 수 있었다.