

탄화 온도별 목질계탄의 흡착성변화

이오규*, 조태수, 최돈하
(국립산림과학원 화학미생물과)

1. 서 론

목탄은 예로부터 연로의 용도 뿐 아니라, 향균 및 탈취 등을 목적으로 사용되어 왔으며 근년에는 각종 오염물질의 흡착제로도 사용되고 있다.

목탄의 흡착성능에 영향을 미치는 인자는 탄소물질 표면의 화학적 관능기 종류 및 양, 세공의 특성, 극성 등으로 알려져 있고(Tanada et al., 1999), 실제로 목탄의 물리적 특성은 탄화과정 중 형성되는 미세 공극의 다공성에 기인하며(Sjostrom, 1993), 목탄의 화학적 성질은 표면에 존재하는 관능기에 의해 좌우된다고 보고된 바 있다(Boehm, 1994; 2002). 목재가 탄화될 때, 100°C 정도에서 목재 내의 휘발성 물질 대부분이 제거되고 그 이상으로 온도가 상승하면 각각 160-200°C에서 헤미셀룰로스, 240-350°C에서 셀룰로스, 그리고 280-500°C에서 리그닌이 열분해 되기 시작한다(Sjostrom, 1993). 이와 같은 휘발성 물질 제거 및 리그노셀룰로스 물질의 변화는 목탄의 탄소 골격 변화와 세공형성을 유도하고(Marsh, 1987), 이들의 흡착성은 표면에 결합된 산소원자들의 결합 형태에 의해 큰 영향을 받는다(Boehm, 2002). 산소 원자들의 결합 형태는, 목재 탄화 과정 중 일어나는 탈수화(Dehydration) 과정, C-O, C=O, C-C 결합의 분리 과정, 재 고분자 결합(Re-polymerization) 과정을 통해 변화하며 이 진행 과정은 탄화온도에 큰 영향을 받는다(Christner & Walker, 1993). 그리고, 이러한 원료 물질 내 원자간 결합의 분리 후 재결합 및 재배열을 통해 방향성 고리화합물 고분자 면체(그래핀층, Graphene layer)의 층적 구조가 형성되고 그 표면이나 가장자리에는 화학흡착성에 영향을 미치는 카르복실산 (Carboxylic acid), 무수 카르복실(Carboxylic anhydride), 락톤(Lactone), 락톨(Lactol), 파이론(Pyron)기 등이 존재한다고 알려져 있다(Boehm, 1994; 2002). 탄화 온도 상승에 따른 목탄 표면의 관능기 변화는 목탄의 pH 변화 등으로 나타나는데, 조 등(2005; 2006)은 탄화 온도가 높을수록 목탄의 pH가 상승한다고 보고하였다. 이러한 물성 변화는 목탄의 흡착성 변화로 나타나기도 하는데, 이&조(2006)는 목탄의 구리이온 흡착에 미치는 pH의 영향을 보고한 바 있다. 이렇듯, 흡착성을 좌우하는 탄의 물리·화학적 성질은 제조 온도에 따라 크게 달라질 수 있다(권&김, 2006; 김 등, 2006; 조 등, 2005; 2006, Christner & Walker, 1993).

본 연구에서는, 신갈나무 목분과 낙엽송 수피를 이용하여 여러 온도별로 탄화한 탄의 기본 물성변화를 조사하고 탄화물의 물성변화에 따른 카드뮴(Cd)(II), 아연(Zn)(II), 구리(Cu)(II) 등의 중금속 이온 흡착 효과 변화를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

시중에서 구입한 신갈나무(*Quercus mongolica*) 톱밥과 낙엽송(*Larix kaempferi*) 수피를 분쇄하여 60~100mesh로 정선한 목분과 수피분말을 탄화 원료로 사용하였다.

2.2. 탄화공정

탄화는 실험용 탄화로(제일과학, 최고 허용 온도 1200℃)를 이용하여 각각 400, 500, 600, 700, 800, 900℃에서 실시하였다. 탄화는 3단계로 진행하였는데, 탄화1단계에서 각 탄의 제조 목표온도보다 20℃ 낮은 온도까지 3℃/min로 승온한 후, 탄화2단계에서 최종 목표온도까지 2℃/min의 비율로 승온한 다음, 목표온도에 도달한 후, 탄화3단계에서 1시간 동안 같은 온도를 유지하며 탄화시키는 과정으로 하였다. 탄화 종료 후, 밀폐한 상태로 자연 냉각시킨 후에 탄화물을 꺼내, 고온의 시료가 공기 중 산소에 의해 추가적으로 산화되는 것을 방지하였으며, 전 탄화공정 중에 인위적으로 불활성가스를 공급하지는 않았다.

2.3. pH 측정

각 탄화시료 2g씩을 100ml삼각플라스크에 증류수 50ml와 함께 넣고 온도 20℃, 1분간 100회의 진동수로 조절된 수조 내에서 1시간 진탕 후, 3000rpm의 속도로 원심분리기로 20분간 처리하여 탄화물을 제거한 후, pH 측정기(Orion 710A, Thermo Electron)를 이용하여 상등액의 pH를 측정하였다.

2.4. 원소 조성비 측정

탄화물의 원소조성을 알아보기 위하여 탄화물 2.0mg을 원소분석기(Flash EA 1112, CE Instruments, UK)를 사용하여 분석하였다. 원소분석을 위한 표준물질은 BBOT(C:72.53%, H:6.09%, O:7.43%, N:6.51%, S:7.44%, Thermo Electron, USA)였다.

2.5. 요오드 흡착량 측정

탄화물의 요오드흡착량은 한국공업규격의 활성탄시험방법에 준하여 측정하였는데, 단 요오드흡착시험 시 50ml 0.1N 요오드용액에 목탄시료 1g을 넣고 25℃, 100rpm으로 조절된 진탕기내에서 24시간 흡착시킨 후, 원심분리하여 상등액을 0.05M 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃)으로 적정하였다.

2.6. 중금속 흡착 및 분석 방법

실험에 사용한 카드뮴, 아연, 구리 수용액 상 이온농도는 15ppm이었으며, pH를 6.0으로 조절하여 사용하였다.

처리공정은 다음과 같았다. 각 0.2g 또는 0.5g의 탄화물 시료를 100ml용량 삼각 플라스크에 넣고 상기에서 조제한 중금속 용액 25ml를 혼합한 후, 30℃ 항온수조에 넣어 회전동 속도 100rpm으로 1시간 동안 흡착하였다. 흡착반응이 끝난 혼합액은 멤브레인 필터지(Mixed Cellulose Ester, Pore size 0.45 μm, Advantec, Japan)를 사용해 여과하고 탄화물을 제거한 후, 용액에 잔류된 중금속 농도를 원자흡광광도기(Varian, AA280FS, USA)로 측정하여 흡착 전, 후의 농도차이로 탄화물에 의한 흡착 제거율을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄의 pH, 원소 조성비 및 요오드 흡착량

탄화물의 pH, 요오드 흡착량, C함유율은 탄화물 종류에 관계없이 높은 온도에서 탄화한 시료일수록 높게 나타났다(Table 1).

Table 1. Elemental content ratios, iodine numbers, and pH of the charcoals from *Q. mongolica* wood and *L. kaempferi* bark carbonized at 400 to 900°C.

Sample	Carbonization Temperature (°C)	pH	Content (%)				Iodine number (mg I ₂ /g Charcoal)
			C	H	O*	N	
Wood Charcoal from <i>Q. mongolica</i>	400	8.3	72.43	2.76	23.80	1.01	355.3
	500	8.3	78.28	2.31	18.35	0.99	388.3
	600	10.2	82.85	1.56	14.82	0.78	448.9
	700	10.6	85.29	0.95	12.94	0.82	499.9
	800	10.7	87.43	0.61	11.37	0.60	582.9
	900	10.4	88.61	0.42	10.48	0.49	589.2
Bark Charcoal from <i>L. kaempferi</i>	400	7.5	74.80	2.75	21.45	1.00	305.4
	500	8.4	88.02	2.57	8.38	1.03	410.6
	600	9.3	90.32	1.80	6.98	0.90	464.9
	700	9.8	92.64	1.11	5.51	0.74	522.2
	800	10.0	94.20	0.58	4.63	0.59	535.0
	900	10.4	96.90	0.39	2.26	0.45	544.6

* O(%) = {100-(C+H+N)}(%)

3.2. 중금속 이온 흡착

3.2.1. 카드뮴(Cd) 흡착

Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 0.2g의 신갈나무 목탄에 의한 카드뮴 이온 제거율은 400°C에서 탄화한 목탄 사용 시 65.7%, 500°C 탄화 목탄을 사용했을 시는 96.6%에 달했으며 더 높은 온도에서 탄화한 목탄은 거의 100%의 제거율을 보였다. 한편, 0.2g 낙엽송 수피탄의 경우 500~700°C 사이의 온도에서 탄화한 목탄의 제거율은 신갈나무 목탄보다 낮은 수치를 보였으며, 800~900°C에서의 수피탄은 신갈나무 목탄과 비슷하여 거의 100%의 제거율을 나타냈다. 0.5g 신갈나무 목탄을 사용할 경우 카드뮴 제거율은 더욱 높아져, 400°C에서 탄화한 목탄의 카드뮴 이온 제거율은 83.8%였고 그 이상의 온도에서 탄화한 목탄은 거의 100%에 이르는 카드뮴 이온 제거율을 보였다. 낙엽송 수피탄 0.5g을 사용했을 때는 500°C에서 탄화한 수피탄의 제거율이 같은 온도에서 탄화한 신갈나무 목탄보다 약간 낮은 것을 제외하면 신갈나무 목탄의 경우와 비슷하였다.

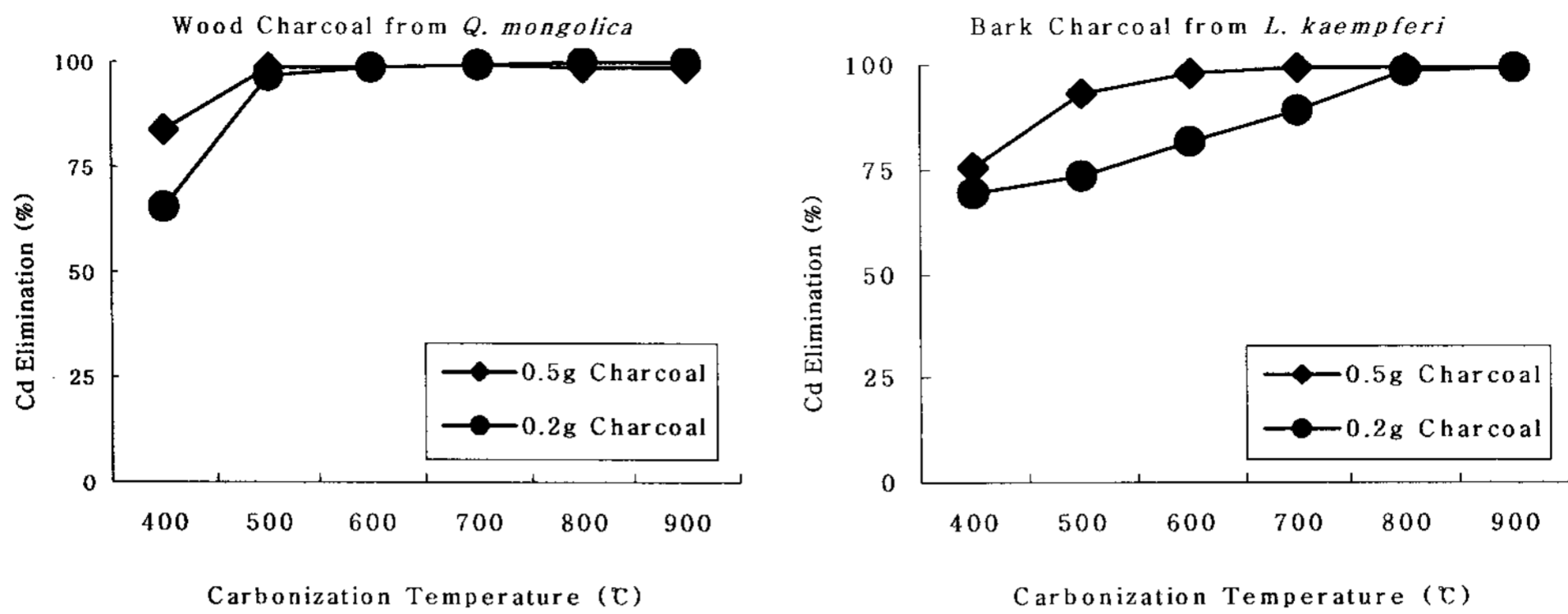


Figure 1. Cadmium ion elimination percentages of *Q. mongolica* wood and *L. kaempferi* bark charcoals carbonized at 400 to 900°C.

3.2.2. 아연(Zn) 흡착

탄의 탄화온도 변화에 따른 아연 이온 제거율 변화 경향은 카드뮴 이온 흡착제거의 경우와 유사하였다. 다만, 0.2g의 신갈나무 목탄 및 낙엽송 수피탄을 사용했을 때의 아연 이온 제거율이 카드뮴의 경우보다 다소 낮은 것으로 나타났다(Fig.2).

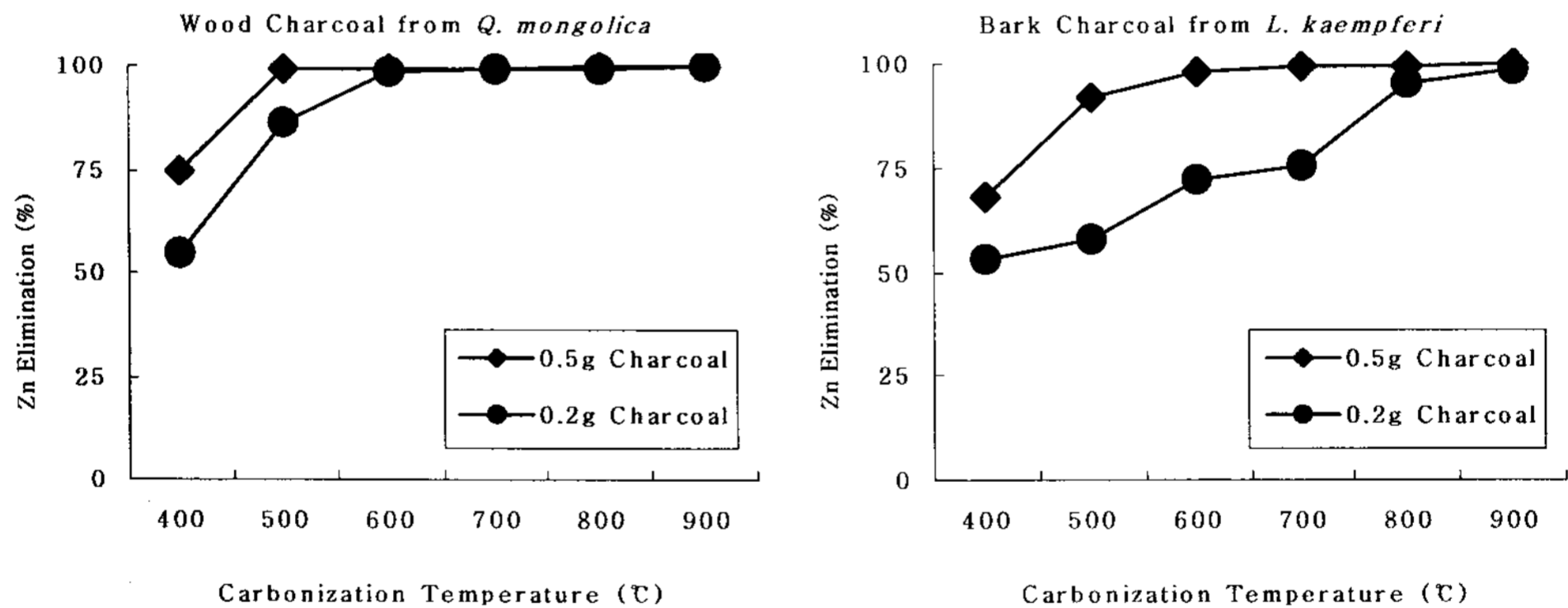


Figure 2. Zinc ion elimination percentages of *Q. mongolica* wood and *L. kaempferi* bark charcoals carbonized at 400 to 900°C.

3.2.3. 구리(Cu) 흡착

신갈나무 목탄의 경우, 탄화온도 변화에 따른 탄의 구리 이온 제거율 변화 경향은 카드뮴 흡착의 경우와 유사하였다(Fig.2). 하지만, 낙엽송 수피탄의 구리이온 제거율은 카드뮴이나 아연의 경우보다 높아서, 400°C 탄화 수피탄 0.2g 만으로도 약 75%의 구리이온이 제거되었으며 600°C 이상의 온도에서 탄화한 수피탄의 구리이온 제거율은 약 94~100% 제거율을 나타냈다. 0.5g 낙엽송 수피탄 사용 시의 제거율은 더욱 높아져, 500°C이상의 탄 모두에서 거의 100%에 다다랐다.

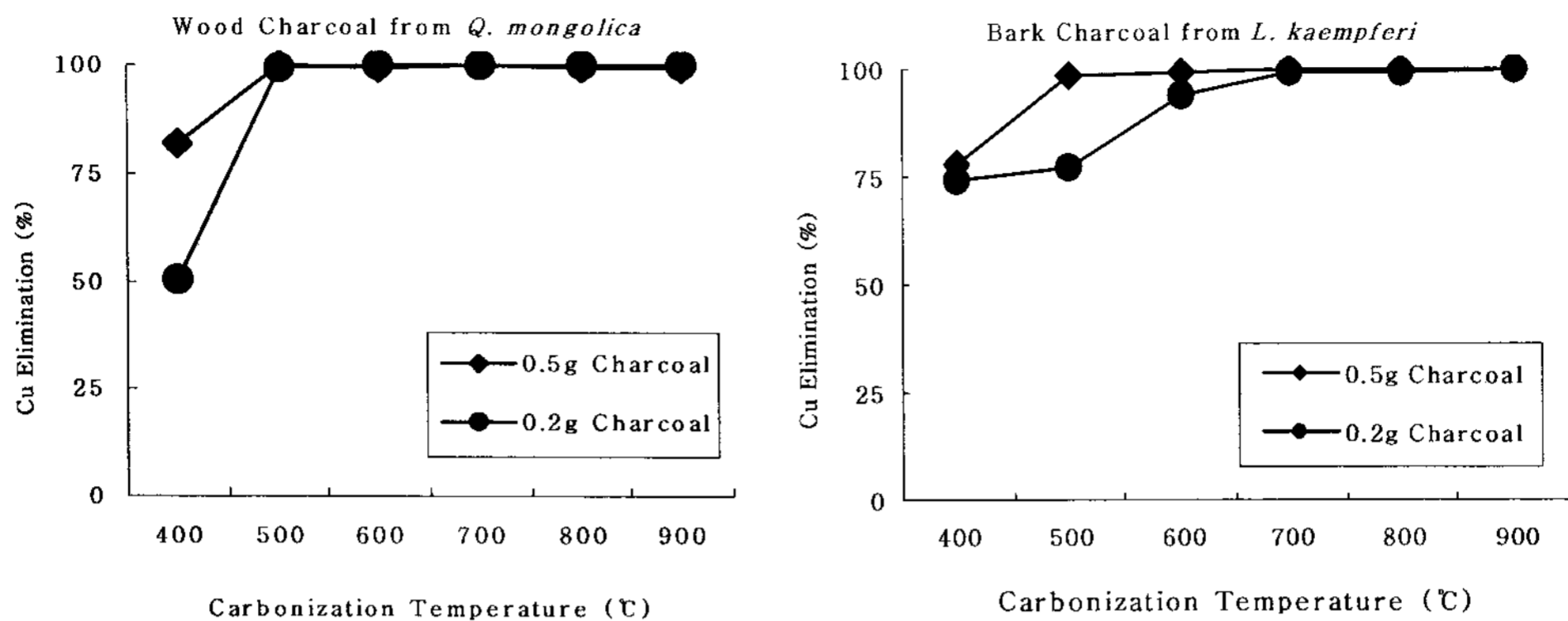


Figure. 3. Copper ion elimination percentages of *Q. mongolica* wood and *L. kaempferi* bark charcoals carbonized at 400 to 900°C.

4. 결 론

탄화온도 차이에 따른 목질계 탄의 흡착성 변화를 알아보기 위하여, 신갈나무 목부와 낙엽송 수피 분말을 각각 다른 온도에서 탄화하여 탄화온도별 물성 변화를 구명한 바, 탄화온도의 증가와 함께 신갈나무 목탄과 낙엽송 수피탄의 pH, 탄소함량, 요오드 흡착력이 증가하는 것으로 조사되었다. 이러한 탄화온도 차이에 따른 탄의 물성 변화는 카드뮴, 아연, 구리 이온 등에 대한 흡착성 변화에도 영향을 미쳐서, 고온에서 탄화된 탄 일수록 높은 중금속 흡착성을 나타냈다. 한편, 동일한 목탄이라 할지라도 중금속 흡착질의 종류에 따라 흡착성이 다른 것으로 나타났다. 이는 목질계 탄과 흡착질과의 물리·화학적 상호관계 차이에 따른 것으로 판단되며, 이를 밝히기 위해서는 심도 있는 후속연구가 요구된다.

5. 인 용 문 헌

1. 권성민, 김남훈. 2006. 목재공학 34(3) : 8-14.
2. 김남훈, 황원중, 권성민, 권구중, 이성재. 2006. 목재공학 34(4) : 1-8.
3. 이오규, 조태수. 2006. 임산 에너지 25(2) : 55-63.
4. 조태수, 안병준, 최돈하. 2005. 목재공학 33(3) : 45-52.
5. 조태수, 이오규, 안병준, 최준원. 2006. 임산에너지 25(1) : 9-17.
6. Boehm, H.P. 1994. Carbon 32 : 759-769.
7. Boehm, H.P. 2002. Carbon 40 : 145-149.
8. Christner, L. G. and P. L. Walker. 1993. Carbon 31 : 1149-1158.
9. Sjostrom, E, 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 2nd ed.. Academic Press, San Diego. 234pp.
10. Tanada, S., N. Kawasaki, T. Nakamura, M. Araki, and M. Isomura. 1999. Journal of Colloid and Interface Science 214 : 106-108.