

염화아연($ZnCl_2$) 부활법에 의해 제조한 목재 활성탄의 특성

권구중 · 권성민 · 김남훈*

강원대학교 산림환경과학대학 임산공학과

Characterization of Activated Carbon from Wood by $ZnCl_2$

Gu-Joong Kwon, Sung-Min Kwon and Nam-Hun Kim*

Department of wood science and engineering, College of Forest and Environmental Sciences,
Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

ABSTRACT : The effect of ratio between chemical activating agent and raw material in the preparation of activated carbons from wood has been studied. *Pinus koraiensis* wood and zinc chloride ($ZnCl_2$) were used for materials in this study. Mixtures of wood and zinc chloride were heated under nitrogen flow in the temperature ranging from room-temperature to 600°C for 1 hr using thermogravimetric technique. During heat treatment, activated carbons with various pore size and specific surface properties were obtained. The maximum BET surface area and total pore volume were 1468 m²/g and 1.74 cc/g, respectively, at the mixture ratio of 1 (wood powder) to 5 ($ZnCl_2$). It can be concluded that the differences in the properties of the activated carbons were related significantly with the ratio of chemical activating reagent.

Keywords : *Pinus koraiensis*, Activated carbon, Chemical activating agent, Zinc chloride, BET surface area

서 론

국내 목재자원의 부족으로 매년 많은 양의 목재를 수입에 의존하고 있는 우리나라의 실정에서 이용 가능한 목재의 효율적인 이용은 매우 중요한 과제이다. 이를 위해 최근에 산림의 무육과정에서 발생하는 간벌재, 소경재, 병충해 피해재 등의 임산폐잔재를 활용하는 방안에 대해서 많은 관심을 가지고 있다. 또한 임산폐잔재를 수집 활용하는 것은 산불 및 홍수피해의 위험요소를 제거하는 것이며, 조림대상지에서는 정리작업을 겸할 수 있다. 그리고 병충해 발생 가능성을 감소시켜 산림의 생태적 건강도를 증진시킬 수 있다.

그러나 현재 수집되어 재활용될 수 있는 임산폐잔재의 주요 용도는 톱밥제조용, 임산연료, 지주목 등으로 이용되어지고 있지만, 고부가가치 자원으로 활용할 수 있는 방안이 개발되어야 할 것으로 생각되고 있다.

활성탄은 비표면적이 잘 발달되어진 다공성 재료로서, 이미 오래전부터 사용되어져 오고 있는 탄소재료로 잘 알려

져 있다. 이것은 액체나 기체에 대한 정화 및 오염원 제거 등의 흡착제로서 좋은 성질을 가지고 있는 그 용도가 다양하다(Rodriguez-Reinoso and Molina-sabio, 1992).

화학약품부활제에 의해 lignocellulose 재료로부터 제조된 활성탄은 산업적 관점에서 매우 중요하다(Radovoc *et al.*, 2000). 이것은 수용성 액체로부터 기체의 흡착에서 매우 유용한 활성탄의 제조를 위한 전구체로서 매우 적당한 용적밀도와 적당한 경도로서 높은 순도를 가진 탄화물(char)과 비흑연화탄화물(non-graphitizable)을 제조할 수 있기 때문이다. 또한 화학약품에 의한 활성화과정의 조합 상태 변형으로 공극크기 분포의 다양성을 가진 활성탄의 제조가 가능하다.

이 lignocellulose 재료들로 제조된 활성탄은 흡착 및 흡수 재료 많이 사용되며 이들 특성에 대해 많은 문헌들이 보고되어지고 있다(Laine and Calafat, 1991; Hu and Srinivasan, 2001; González-Vilchez *et al.*, 1997; Moreno Castilla *et al.*, 2001; Muroyama *et al.*, 1996).

* Corresponding author: (E-mail) kimnh@kangwon.ac.kr

본 연구에서는 임산폐잔재의 처리방안을 활성화하고 고부가가치성이 있는 경제적 자원으로 개발하고자 잣나무재를 원료로 화학부활법에 의해 활성탄을 제조하여 그 특성을 검토하였다.

재료 및 방법

본 연구에서는 강원대학교 연습림에서 채취한 잣나무재 (*Pinus koraiensis*)를 분쇄하여 100 mesh이하의 목분을 재료로 사용하였다. 시료의 함수율은 9.8%였다. 본 실험의 활성탄 제조를 위해 사용된 촉매제는 염화아연($ZnCl_2$, Wako pure chemical)으로 98%이상의 높은 순도인 것을 이용하였다. 활성탄부활을 위해 목분과 염화아연은 1:1에서 1:7의 비율로 제조하여 실시하였다. 제조된 목재활성탄과 세공특성은 시중에서 판매되고 있는 활성탄(Wako pure chemical)과 비교분석하였다.

시료에 대한 열적특성을 분석하기 위해 TGD 9600(Ulvac 社)을 이용하였으며, 분석조건은 200 ml/min의 질소분위기하에서 승온 속도 10°C/min로 하여 600°C까지 열을 가하여 측정하였다.

활성탄제조에는 전기탄화로(Advantec FUW 210PA)를 이용하여 500 ml/min의 질소분위기하에서 열처리하였다. 설정온도는 600°C, 승온속도 10°C/min로 하여 최고온도에서 10분간 유지하였다. 그 후 냉각시키고 활성탄은 묽은 염산과 증류수로 충분히 세척하였다.

제조된 목재활성탄의 질소흡착량은 가스흡착분석기(NOVA 4000, Quantachrome instruments)을 이용하여 측정하였다. 그 결과들은 Autosorb software(Quantachrome instruments)를 이용하여 비표면적, mesopore, micropore를 분석하였다. 탄화물의 비표면적은 탄화물에 대한 질소흡착등온선을 $0.05 < P/P_0 < 0.30$ 의 범위에서 BET식(Brunauer *et al.*, 1938)을 이용하여 계산하였다. Micropore는 탄화물들에 대한 흡착시의 흡착등온선에서 BET값과 Mesopore값 사이의 차로 계산하였다. Mesopore값은 BJH법(Barrett *et al.*, 1951)에 의해 계산하였다. Micropore체적은 탄화물에 대한 흡착등온선으로부터 Dubinin-Radushkevich(DR)식(Dubinin, 1960)을 이용하여 계산하였다. 총 공극체적은 $P/P_0 = 0.97$ 의 상대 압력에서 액체질소체적으로 측정하였다. Mesopore 체적은 총 공극과 micropore 체적사이의 차이로 계산하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 무처리 잣나무재 목분(PK), 순수한 염화아연($ZnCl_2$) 및 목분에 대해 염화아연을 5배로 혼합한 시료(PK5)에 대한 열분해곡선을 나타낸 것이다. 잣나무재의 열적특성은 질소분위기하에서 320~360°C 사이에서 급격한 열분해가 일어났으며, 360°C까지 80%정도의 중량이 감소하였다. 360°C 이후에서 중량감소는 완만하게 되어, 600°C에서 3% 정도의 탄화물이 남았다. 그러나 순수한 염화아연의 열적특성은 520~570°C 사이에서 급격한 열분해가 일어났으며, 600°C에서 잣나무재와는 달리 남은 탄화물이 없었다. 잣나무재에 염화아연을 혼합한 시료는 혼합된 염화아연의 영향으로 순수한 염화아연과 같은 열적특성을 보여주었으며, 570°C까지 80%정도의 중량감소를 보여주었고, 600°C에서는 18%정도의 탄화물이 남았다. 염화아연과 혼합된 잣나무재 목분의 수율은 순수한 잣나무재 목분에 비해 다소 높은

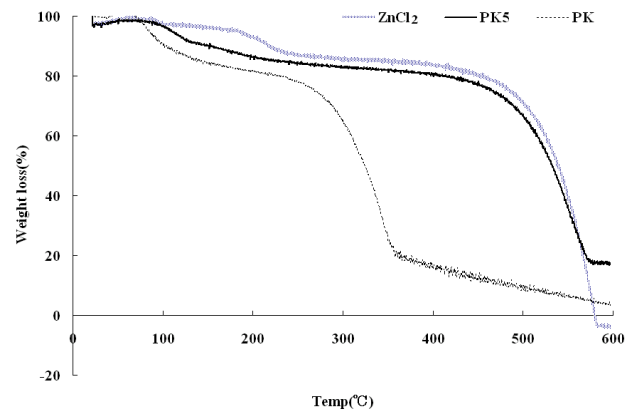


Fig 1. Thermogravimetric analysis

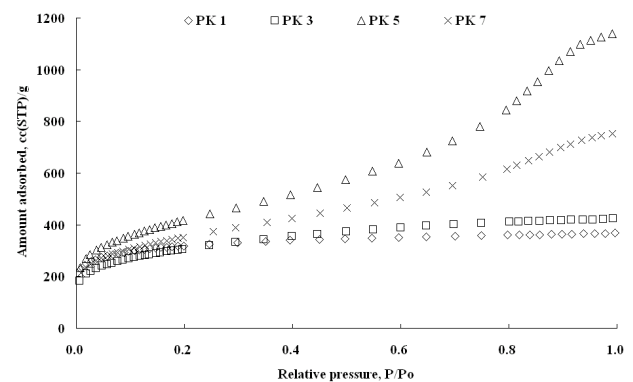


Fig. 2. N_2 adsorption isotherms on activated carbons. The $ZnCl_2$ -to-wood powder (WP) ratio used in the preparation are shown in Table 1.

탄화물 수율을 보여주었는데, 이것은 혼합된 염화아연이 탄화물 수율에 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 600°C에서 목분에 대한 염화아연의 비율을 달리하여 제조한 활성탄의 질소흡착등온선을 나타낸 것이다. 목분에 대한 염화아연의 비율을 3배 이하로 제조한 활성탄은 IUPAC분류(Sing *et al.*, 1985)에 의한 흡착등온선 Type I의 형태를 나타내 미세공극성(microporous) 재료에 매우 가까운 특성을 보여주었다. 목분에 대한 염화아연의 비율이 5배 이상인 경우 흡착등온선은 Type I과 II의 혼합된 형태로 나타났고, mesopore가 비교적 발달하고 있는 것을 보여주었다. 이러한 결과로부터 염화아연의 첨가량이 활성탄의 mesopore의 발달에 영향을 주는 것으로 생각되었다.

Fig. 3은 Density Functional Theory(DFT)법에 의해 분석한 공극크기 분포를 나타낸 것이다. 목분과 염화아연의 비율이 3배 이하의 경우는 9~13 Å에서 강한 피크를 보여주었다. 목분에 대한 염화아연의 비율이 5배 이상의 경우는 12~17 Å에서 강한 피크를 보여주었다. 이것은 염화아연의 비율이 낮은 경우에서 비교적 micropore가 많이 발달하고

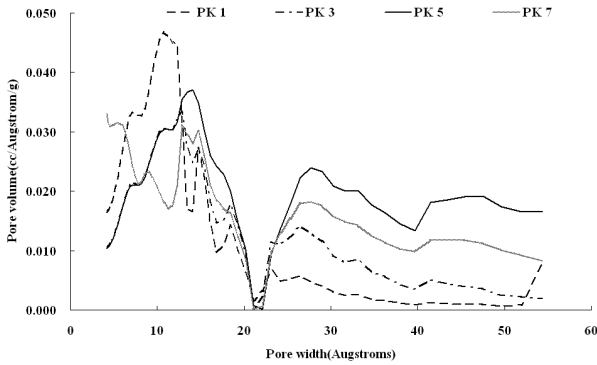


Fig. 3. Pore size distributions of activated carbons. The ZnCl₂-to-wood powder (WP) ratio used in the preparation are shown in Table 1.

있는 것으로 생각되어진다. 20~40 Å 범위의 mesopore는 목분과 염화아연의 비율이 1:5일 때 가장 높게 나타났고, 그 다음 1:7 > 1:3 > 1:1의 순으로 나타났다. 따라서 염화아연 첨가량의 증가와 함께 mesopore가 어느 정도 증가하였지만, 과량의 염화아연을 첨가하면 오히려 그 공극은 감소하는 것으로 나타났다.

Table 1은 목분과 염화아연으로 제조한 활성탄 수율과 질소흡착등온선으로부터 BJH법과 BET식에 의해 계산된 여러 변수들을 나타낸 것이다. 목분과 염화아연으로 혼합하여 제조된 활성탄의 수율은 염화아연 비율이 3배인 경우가 약 38%로 가장 높게 나타났으며, 그 후 염화아연 비율의 증가와 함께 수율이 감소하였다. 비표면적(SBET)은 목분에 대한 염화아연의 비율이 5배의 경우가 1468 m²/g으로 가장 높게 나타났다. 이것은 일반적으로 사용되어지고 있는 활성탄(1099 m²/g)보다 상당히 높은 비표면적을 가지고 있음을 알 수 있었다.

Hayashi 등(1984)은 10~40 mesh의 소나무 목분을 이용하여 600°C에서 목분에 대한 염화아연 비율을 3배로 제조한 활성탄의 비표면적은 1490 m²/g였다고 보고하여 본 실험의 결과와 비슷한 비표면적을 보여주었다.

Micropore의 표면적(S_{mi})은 염화아연의 비율의 증가와 함께 감소하였으며, mesopore표면적(S_{me})은 염화아연의 비율과 함께 증가하다가, 염화아연의 비율 5배 이상에서 감소하는 것으로 나타났다.

각 비율에 있어서 비표면적에 대한 mesopore의 비율(S_{me}/S_{BET})은 염화아연 비율의 증가와 함께 증가하여, 염화아연 7배인 경우가 53.4%로 가장 높게 나타났다. 총 공극체적(V_{tot})은 염화아연 비율의 증가와 함께 커지다가, 염화아연 7배인 경우에서 작아졌다. 총 공극체적에 대한 mesopore체적(V_{me}/V_{tot})은 염화아연의 비율 5배인 경우가 67.1%로 가

Table 1. Characteristics of activated carbons by ZnCl₂

	ZnCl ₂ /WP ratio (w/w)	Yield (%)	S _{BET} (m ² /g)	S _{mi} (m ² /g)	S _{me} (m ² /g)	S _{me} /S _{BET} (%)	V _{mi} (cc/g)	V _{tot} (cc/g)	V _{me} (cc/g)	D (Å)	V _{me} /V _{tot} (%)
PK 1	1	33.65	1024	871.2	152.8	15.2	0.48	0.57	0.09	22.2	15.1
PK 3	3	37.55	1044	683.8	360.2	36.4	0.43	0.65	0.23	25.0	34.8
PK 5	5	32.96	1468	524.7	943.3	50.6	0.57	1.74	1.17	47.4	67.1
PK 7	7	30.82	1218	579.2	638.8	53.4	0.49	1.15	0.66	37.8	57.6
AC	-	-	1099	1036.4	62.6	6.0	0.50	0.54	0.04	19.58	6.6

* WP: Wood powder, S_{BET}: BET surface area, S_{mi}: micropore surface area, S_{me}: mesopore surface area, V_{mi}: micropore volume, V_{me}: mesopore volume, V_{tot}: total volume, D: average pore diameter, AC: Activated carbon

장 높게 나타났다.

이상의 결과에서 염화아연을 5배의 비율로 제조한 목분 활성탄의 경우, 일반적으로 사용되어지고 있는 활성탄보다 비표면적이 다소 높게 나타났다. 또한 목분에 대한 염화아연 비율증가가 공극크기의 발달과 micropore 형성 메카니즘에 대한 영향에 관하여, 염화아연의 비율이 낮은 경우는 micropore가 지배적이었지만, 염화아연의 비율 증가와 함께 mesopore의 크기가 발달하는 메카니즘을 보여주었다. 따라서 공극크기의 발달은 염화아연 비율의 증가와 함께 micropore로부터 일어나기 때문에 결과적으로 micropore비율이 감소하는 것이다. Ahmadpour과 Do(1997)는 재료들에 대한 염화아연의 비율의 증감에 따라 micropore체적도 증감한다는 것을 보고하여 본 실험과 비슷한 결과를 보여주었다.

결 론

본 연구에서는 잣나무재와 염화아연을 혼합하여 열처리로 제조된 활성탄의 특성을 검토하였다. 잣나무재에 염화아연을 혼합한 시료의 열적특성은 600°C에서 목분에 염화아연과 혼합하지 않은 경우는 3%정도의 탄화물이 남았지만, 염화아연을 혼합한 경우, 18%정도의 탄화물이 남았다. 질소흡착등온선은 목분에 대한 염화아연의 비율을 3배 이하로 제조한 활성탄에서 흡착등온선 Type I, 5배 이상에서 Type I과 II의 혼합된 형태를 보여주었다. 공극크기 분포는 목분과 염화아연의 비율이 3배 이하에서 9~13 Å, 5배 이상에서 12~17 Å에서 강한 피크를 보여주었다. 20~40 Å 범위의 mesopore는 목분에 대한 염화아연의 비율을 5배로 한 경우가 가장 높게 나타났다. 활성탄의 수율은 목분에 대한 염화아연 비율이 3배인 경우가 약 38%로 가장 높게 나타났다. 비표면적은 목분에 대한 염화아연의 비율이 5배의 경우에서 1468 m²/g으로 가장 높게 나타났다. 각 비율에 있어서 비표면적에 대한 mesopore의 비율은 염화아연 비율의 증가와 함께 증가하여, 염화아연의 비율 7배인 경우가 53.4%로 가장 높게 나타났다. 총 공극체적은 염화아연 비율의 증가와 함께 커지다가, 염화아연의 비율 7배인 경우에서 작아졌다. 총 공극체적에 대한 mesopore체적은 염화아연의 비율 5배인 경우가 67.1%로 가장 높게 나타났다.

이상의 결과에서 염화아연을 이용한 목분활성탄은 염화아연 비율의 증가와 함께 mesopore의 크기가 발달하는 메카니즘을 보여주었고, 이것의 발달로 인해 보다 큰 분자들

을 효율적으로 흡착할 수 있기 때문에 연료 전지 자동차의 발전, 가솔린의 보조 전원으로써 고출력 전기 이중층 캐패시터의 전극 재료, 촉매, 가스의 흡착재 등의 고부가가치성이 있는 경제적 자원의 개발에 그 활용이 기대되어진다.

요 약

본 연구는 염화아연을 이용한 화학약품 부활법으로 잣나무재 활성탄을 제조하기 위해 원료에 대한 화학약품부활제 비율의 영향을 검토하였다. 염화아연과 혼합한 목분은 질소분위기에서 상온에서 600°C까지 1시간 열처리하여 중량변화를 측정하였다. 이 처리과정에 있어 활성탄 내부에 다양한 공극크기 분포와 표면특성이 확인되었다. 즉, 최대 BET 표면적과 총 공극체적은 목분에 대하여 염화아연의 비율이 5배인 경우였으며, 각각 그 값은 1468 m²/g와 1.74 cc/g이었다. 결론적으로 활성탄 제조시 화학약품부활제의 비율에 의해 활성탄의 특성이 뚜렷하게 차이가 나타나는 것이 확인되었다.

인 용 문 헌

- Ahmadpour A. and D. D. Do. 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation Carbon 35: 1723-1732.
- Barrett, E. P., L. G. Jopyner and P. H. Halenda. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc. 73: 373-380.
- Brunauer, S., P. H. Emmett and E. Teller. 1938. Adsorption of gases in Multi molecular layers J. Am. Chem. Soc. 60: 309-319.
- Dubinin, M. M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chem. Rev. 60: 235-241.
- González-Vilchez, P., A. Linares-Solano, J. de D. López-González and F. Rodríguez-Reinoso. 1997. The controlled reaction of active carbons with air at 350°C-I : Reactivity and changes in surface area Carbon 17: 441-446.
- Hayashi K, Abe I, Nakano S, Hirashima T, Tsuneaki K and M. Kitagawa. 1984. Pore size distribution of activated carbons prepared by activation with chemical agents. Tanso 119: 222-228.
- Hu, Z. and M. P. Srinivasan. 2001. Mesoporous high-surface-area activated carbon. Micropor. Mesopor. Mater. 43: 267-275.
- Laine, J. and A. Calafat. 1991. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium. Carbon 29: 949-953.
- Moreno Castilla, C., F. Carrasco Marín, M. V. López Ramón and M. A. Alvarez Merino. 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. Carbon

- 39: 1415-1420.
- Muroyama, K., J. Hayashi, A. Sato and S. Takemoto. 1996. Production of Activated Carbon with High Specific Surface Area from Bean Curd Refuse by Chemical Activation Method. *Tanso* 172: 95-99.
- Radovic, L. R., C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla and L. R. Radovic (Eds). 2000. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemical and physics of carbon*, Vol. 27. Marcel Dekker, New york, pp. 228-405.
- Rodriguez-Reinoso, F. and M. Molina-sabio. 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation. *Carbon* 30: 1111-1118.
- Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J and T. Siemieniewska. 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57: 603-619.