

목질 및 수피탄화물에 의한 기상 유해가스 흡착제거*1

조 태 수*2†

Removal of Harmful Gas with Wood or Bark Charcoal*1

Tae-Su Jo*2†

요 약

탄화온도별로 제조한 신갈나무(*Quercus mongolica Fischer*)목탄과 낙엽송(*Larix leptoepis*)수피탄에 의한 유해가스 흡착성능 평가를 하여 본 결과, 탄화온도가 증가하면 비표면적과 탄소함량이 증가하는 경향이 있으나, 600°C 이상의 온도에서는 상승폭이 둔화하였다. 또한 신갈나무탄과 낙엽송수피탄에 의한 유해가스 제거율 차이는 뚜렷하지는 않았으나, 탄화온도는 가스흡착성능에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 즉, 300°C에서 탄화한 저온 목질탄화물은 목탄 또는 수피탄의 종류에 관계없이 50% 이하의 매우 낮은 악취가스 및 VOC 물질 제거율을 나타낸 반면, 600°C 이상의 고온 탄화물은 목질의 종류에 관계없이 악취물질인 트리메틸아민, 메틸메르캅탄, 황화수소의 제거율과 VOC물질인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 제거율이 거의 100%를 나타낼 정도로 높았으며, 흡착 10분 이내에 흡착평형에 이를 정도로 빠른 흡착성을 나타내었다. 한편 아세틸렌이나 SO₂, NO₂ 가스 제거율은 고온탄화물이라도 흡착 4시간 후인 흡착평형이 이루어지더라도 40% 이하로 매우 낮아 가스 종류에 따라서 흡착 거동에 차이가 있었다. 이와 같이 탄화온도와 가스 종류에 따라 흡착성능이 달라지는 것은 비표면적과 같은 물리적인 요인뿐만 아니라 목탄의 관능기 종류 및 양에 의한 화학적 변화가 영향을 미치는 것으로 판단되며, 화학적 요인에 대한 구명이 필요할 것으로 생각된다.

ABSTRACT

To estimate removal ability of harmful gas by charcoal, we carbonized Red oak (*Quercus mongolica Fischer*) wood and Larch (*Larix leptoepis*) bark at 300°C, 600°C and 900°C for 1 hour. Gas removal ratios was increased with carbonization temperature but there is no difference between wood and bark charcoal. In the case of bad smell and VOC gas, woody charcoal including bark

* 1 접수 2008년 7월 21일, 채택 2008년 8월 29일

* 2 국립산림과학원 임산물품질시험팀, Quality Control & Standardization Team, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

† 주저자(corresponding author) : 조태수(e-mail: tscho@.forest.go.kr)

charcoal carbonized at 300°C showed low removal ratio, less than 50%, whereas woody charcoals which was carbonized at more than 600°C reached almost 100% removal ratio to bad smell gas such as trimethylamine, methymercaptan, hydrogen sulfide, and to VOC such as benzene, toluene, xylene in 5 l tedler bag with each gas of 100 ppm. It was thought that because charcoals carbonized at high temperature, for example, 600°C or 900°C have enough specific surface area to adsorb gas of 100 ppm. Moreover these charcoals rapidly removed almost gas in 10 minutes. However, acetylene, SO₂ and NO₂, charcoals which was carbonized more than 600°C and which showed high removal ratio had low gas removal ratio of 40% at even 4 hours adsorption. It was concluded that adsorptive ability of woody charcoal was mainly influenced with carbonizing temperature, so that different charcoals carbonized at different temperature brings different gas removal ratio because these charcoals have not only different physical factor such as specific surface area but different chemical characteristic such as functional group, expected.

Keywords: woody Charcoal, *Quercus mongolica*, *Larix leptoepis*, specific surface area, removal ratio, adsorption equilibrium

1. 서 론

주거 및 생활환경에서 공기의 오염은 인간 건강에 크게 영향을 주어 여러 가지 사회문제를 야기하고 있다. 예를 들면 신축 아파트 등의 집단건물뿐만 아니라 신축단독 주택에서 포름알데히드 등의 물질이나, 작업장의 도료 등에서 발생하는 휘발성유기화합물에 의한 건강장애가 사회에 매우 예민한 이슈가 되어 있다. 즉, 새집 증후군(Sick House Syndrome) 또는 신축 빌딩 증후군(Sick Building Syndrome)에 의해 아토피 등의 장애로 나타나는 것으로 추측이 되고 있는 실정이다. 특히 포름알데히드는 목재 가공품, 도료, 단열재, 각종 코팅 종이 제품에서 발견되며, 0.1 ppm의 매우 낮은 농도에서도 장단기적으로 메스꺼움, 흉부 압박감, 피부 발진, 알러지를 유발할 수 있는 물질로서 알려져 있다(U.S. Consumer Product Safety Commission, 1997). 또한 각종 산업 사업장에서 발생하는 VOC물질은 근로자의 건강에 직접적인 영향을 주어 생산성 감소 등으로 국가경제에도 영향을 줄 가능성이 있다.

건강 장애를 일으키는 것으로 알려진 포름알데히드를 제거하기 위하여 과망간산칼륨(Arthur D. Little Inc., 1981)이나 망간산(Sekine, 2002), 산화

알루미늄(Eriksson *et al.*, 1980.)을 사용하여 그 효과를 조사한 연구도 있었는데, 일반적으로 공기정화에는 탄소를 근간으로 하는 활성탄이 많이 사용되고 있으며, 개량 활성탄으로서 아미노화 활성탄(Tanada *et al.*, 1999), 레이온화 활성 탄소 섬유(Rong *et al.*, 2002) 등이 포름알데히드 흡착제거 연구에 사용되고 있으며, 최근에는 목탄건축자재(이 등, 2007) 등의 시멘트 혼합재료에 의한 포름알데히드 제거와 같이 실용적인 연구도 증가하고 있다.

목탄이나 활성탄 등과 같은 탄소재료의 흡착성은 표면의 화학적 관능기 및 세공 특성 등에 영향을 받는다고 하였다(Tanada *et al.*, 1999). 또한 흡착성을 좌우하는 탄소물질의 물리·화학적 성질은 목탄 제조 온도(권과 김, 2006; 김 등, 2006; 이와 조, 2006; 조 등, 2006; 조 등, 2005a & 2005b; 조 등, 2007a & 2007b) 및 화학적 처리(Figueiredo *et al.*, 1999; Pulido-Novicio *et al.*, 2001; Youssef *et al.*, 2004) 등에 따라 다르다는 것이 알려져 있다.

본 연구에서는 목질탄화물의 약취, VOC 등 기상의 가스 제거효과를 알아보기 위하여 목질 또는 수피를 탄화온도별로 탄화하여 기본물성을 조사하였고, 인간 활동 중, 접촉 빈도가 높은 가스를 선택하여 목질탄화물에 의한 이러한 가스물질의 제거율을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

낙엽송(*Larix leptoepis*, Japanese larch)수피와 신갈나무(*Quercus mongolica Fischer*, Red oak) 목부를 분쇄하고 분쇄한 분말을 체진동기와 표준체를 이용하여 100 mesh 이하의 크기로 선별하여 탄화시료로 사용하였다.

2.2. 목질재료의 탄화

탄화는 실험용 탄화로(제일과학)를 이용하여 300°C, 600°C, 900°C에서 실시하였다. 탄화과정은 3단계로 진행하였다. 탄화1단계에서는 목표온도보다 20°C 낮은 때까지는 3°C/min의 속도로 일정하게 승온하였으며, 탄화1단계 도달 후, 목표온도까지 2°C/min의 속도로 승온하여 목표온도를 넘는 것을 방지하는 탄화2단계를 거쳐, 목표온도 도달 후 1시간 동안 같은 온도에서 탄화하는 탄화3단계 과정으로 하였다. 탄화과정이 종료되면 밀폐된 상태로 자연 냉각하여 실온이 된 후에 탄화물을 꺼내어 흡착 시험에 사용하였으며, 이러한 탄화과정 중에 인위적으로 불활성가스의 공급은 없었다.

2.3. 원소분석

탄화물의 원소조성비는 탄화물 2.0 mg을 원소분석기(Flash EA 1112, CE Instruments, UK)를 사용하여 분석하였다. 원소분석을 위한 표준물질로는 BBOT (2,5 Bis (5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene, C : 72.53%, H : 6.09%, O : 7.43%, N : 6.51%, S : 7.44%, Thermo Electron, USA)를 사용하였다.

2.4. 비표면적 측정

목탄의 비표면적은 25 mg의 공시 목탄시료를

Autosorb-1 (Quantachrome Ins.)을 사용하여 측정하였는데, 이 측정기는 비표면적이 다분층 흡착을 토대로 성립하는 BET이론에 따라 77 K에서 상대압력에 따른 질소가스의 흡탈착량을 기준으로 비표면적이 계산된다.

2.5. 유해가스 제거율

목탄 시료 1 g을 5 l 테들러백에 넣은 후, 측정하고자 하는 가스의 표준가스를 테들러백에 일정량(100 ppm) 주입한다. 20°C에서 안정화 시킨 후, 소정의 시간간격으로 백 안의 가스를 가스타이트 시린지로 빼어 시린지 안의 공기를 GC (Varian CP-3800) 및 GC-MS (Varian CP-3800/Saturnm 2000 EI)에 주입하여 검출된 피크면적으로 미리 작성한 검량선을 기준으로 테들러백 내의 가스농도를 계산하였다. 측정된 가스는 황화수소, 메틸메르캅탄, 암모니아, 트리메틸아민, 아세트알데히드, 아세틸렌, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 이산화황, 이산화질소였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비표면적 및 탄소함량 변화

신갈나무목분과 낙엽송수피분말을 300°C, 600°C 및 900°C 탄화하여 탄화온도 차이에 따른 비표면적 및 탄소함량의 변화를 알아보았다(Table 1). 목탄 및 수피탄의 종류에 관계없이 300°C에서는 매우 낮은 비표면적을 나타내었으나, 탄화온도가 600°C, 900°C로 증가하면 목탄 종류에 따른 차이가 나타났으며, 비표면적이 급속히 증가하였다. 즉, 300°C의 목탄과 수피탄의 경우, 비표면적이 5.5~8.9 m²/g 였으나, 600°C 탄인 경우, 낙엽송 수피탄이 신갈나무 목탄보다 다소 높았으나, 900°C로 탄화온도가 올라가면 신갈나무 목탄은 600°C 목탄보다 약 322 cm²/g 증가한 반면 낙엽송 수피탄은 82 cm²/g 증가하는데 그쳤다. 조 등(2005)은 북양젓나무의 탄화온도 차이에 의한 목질탄화물의 물성 조사에서 500~600°C에서

Table 1. Carbon content and specific surface area of wood or bark charcoal carbonized at 300°C, 600°C and 900°C for 1 hour

탄화온도 (°C)	Specific surface area (m ² /g)		Carbon content (%)	
	<i>Quercus mongolica</i> Fischer Wood Charcoal	<i>Larix leptoepis</i> Bark Charcoal	<i>Quercus mongolica</i> Fischer Wood Charcoal	<i>Larix leptoepis</i> Bark Charcoal
300	8.9	5.5	67.30	72.72
600	435.3	467.6	85.47	90.73
900	753.7	549.9	88.07	96.15

비표면적이 급격히 증가하여 최대를 나타낸 후, 800°C로 탄화온도가 증가하면 오히려 비표면적이 감소하였는데 이는 목탄의 수축에 의한 폐쇄 세공의 증가에 의한 것으로 고찰하였다. 본 연구에서는 900°C에서의 비표면적 감소는 나타나지 않았지만, 비표면적 증가세의 급격한 감소가 일어났으며 이러한 증가세 감소 또한 폐쇄세공의 증가에 의한 것으로 생각된다.

한편 탄소함량은 탄화온도가 증가하면 탄소함량도 증가하나, 600°C까지는 급속히 증가하고, 900°C로 탄화온도가 증가하여도 탄소함량의 증가는 크게 나타나지는 않았다(Table 1). 비표면적에서와는 달리 낙엽송 수피탄의 탄소함량이 높은 경향이 있었는데 이는 구성하는 성분의 화학조성 차이 즉, 수피에 리그닌 또는 추출성분을 구성하는 페놀성분이 많은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

3.2. 유해가스 제거

3.2.1. 악취가스 제거율

목탄 및 수피탄 등의 목질탄화물에 의한 암모니아 등 5종의 악취가스물질의 제거성능 차이를 조사하였다. 신갈나무탄과 낙엽송 수피탄 등 재료 간에는 제거율 차이가 뚜렷하게 나타나지 않았으나(Fig. 1), 300°C 탄화물이 매우 낮은 제거율을 나타낸 반면, 600°C 이상의 탄화물은 높은 제거율을 나타내는 경향이 있었는데 비표면적이 높았던 고온 탄화물이 낮은 온도에서 탄화한 탄화물보다 높은 흡착성능을 갖고 있었다. 또한 가스 종류별로는 트리메틸아민,

메틸메르캅탄, 황화수소에 대한 제거율이 높고 또한 흡착개시 10분 이내에 제거율이 거의 100%를 나타내어 흡착평형에 이르렀다. 그러나 600°C의 고온 탄화물이라도 암모니아에 대한 제거율이 상대적으로 매우 낮아 4시간 흡착 후에도 50% 이하의 낮은 제거율을 나타내어 악취가스 성분 종류에 따라서 흡착성능이 다른 특징이 나타났다. 조 등(2005)은 국산수종으로 탄화한 목탄의 흡착성 연구에서 300°C에서 탄화한 탄화물의 초산가스 제거율은 고온탄화물에 의한 제거율보다는 낮으며, 4시간 흡착 후에도 약 80% 이하의 제거율을 나타내었다고 하였다. 안부 등(2000)의 탈취효과에 대한 실험에서도 유사한 경향을 나타내었는데, 이러한 이유로서 저온탄화물일수록 산성관능기가 풍부하고, 고온에서 탄화한 목탄일수록 염기성관능기가 풍부하다(安部 등, 1994; 人見 등, 1993)고 하기 때문에 목탄과 흡착대상이 되는 물질의 관능기 특성과 양과 같은 화학성이 흡착성능에 영향을 준다고 하였다. 본 연구에서 300°C에서 탄화한 목탄은 약산성을 일 것으로 추측이 되어 알칼리성인 암모니아가스에 대한 흡착제거율이 비교적 높을 것으로 기대하였으나, 매우 낮은 제거율을 나타내다. 이는 탄화물이 갖고 있는 세공크기와 가스성분의 분자크기, 목탄의 관능기와 가스의 화학적인 극성 등 흡착제와 흡착질 간의 상호작용 차이에 의한 것으로 생각되나 추후에 이에 대한 구명이 필요하다고 생각된다.

3.2.2. 휘발성 유기화합물 제거율

악취가스에 대한 제거율에서와 마찬가지로 신갈

목질 및 수피탄화물에 의한 기상 유해가스 흡착제거

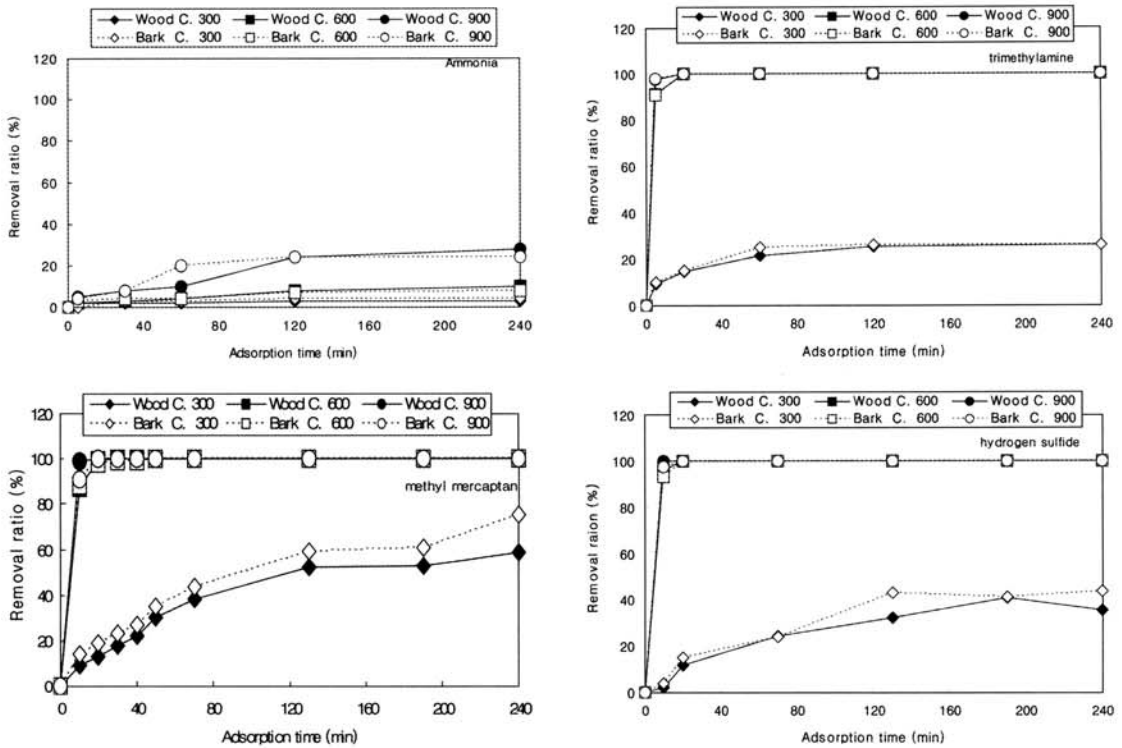


Fig. 1. Removal ratio of gases with wood or bark charcoal carbonized at 300°C, 600°C and 900°C for 1 hour, respectively.

나무탄과 낙엽송 수피탄의 휘발성 유기화합물에 대한 목탄 종류에 따른 제거율 차이는 뚜렷하지 않았다(Fig. 2). 휘발성 유기화합물 제거성능 결과에서도 저온탄화물의 제거율이 낮고, 고온탄화물의 제거율이 높은 경향이 있었다. 즉, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 대표적인 VOC물질에 대해 300°C 탄화물은 4시간 흡착 후에도 50% 이하의 낮은 제거율을 나타내었으나, 600°C 이상의 탄화물은 흡착개시 10분 안에 거의 100%의 높은 제거율을 나타내었다. 조 등 (2005)의 탄화온도에 의한 흡착성변화 연구에서는 비표면적이 높은 600°C 탄화물의 톨루엔 흡착율이 가장 높고 비표면적이 낮았던 400°C, 500°C, 800°C 탄화물의 톨루엔 흡착율이 낮았다. 이러한 연구결과로부터 화학적으로 무극성으로 분류되는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등은 흡착제의 물리적인 요인 즉, 비표면

적의 양에 크게 영향을 받는 것으로 생각된다. 그러나 아세틸렌가스에 대한 제거율은 600°C, 900°C 등의 고온탄화물도 약 40%의 제거율 밖에 나타내지 않았다. 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등은 벤젠환을 중심으로 구성되어 있는 방향족 탄화수소로 분류되고, 아세틸렌은 삼중결합으로 구성되어 있는 불포화탄화수소로 분류되는데 이러한 화학적 특성 차이가 목탄에 의한 흡착성능에 영향을 준 것이 아닌가 추측이 되나, 이에 대한 보충 연구가 필요하다고 생각된다.

3.2.3. 황산 및 질산화물 제거

공장 및 자동차 배기가스로 인한 대기 오염의 중요한 원인물질인 황산화물과 질산화합물의 대표적인 SO₂, NO₂에 대한 목질탄화물의 흡착 제거율을 알아보았는데(Fig. 3), 신갈나무탄과 낙엽송 수피탄

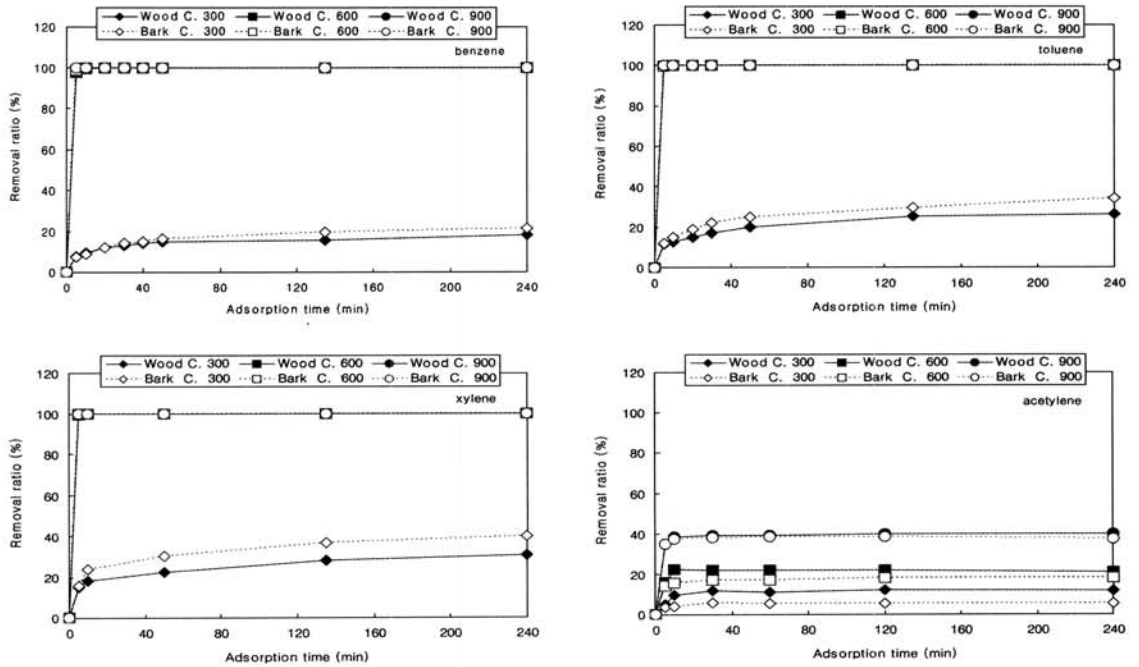


Fig. 2. Removal ratio of VOC gas with wood or bark charcoal carbonized at 300°C, 600°C and 900°C for 1 hour, respectively.

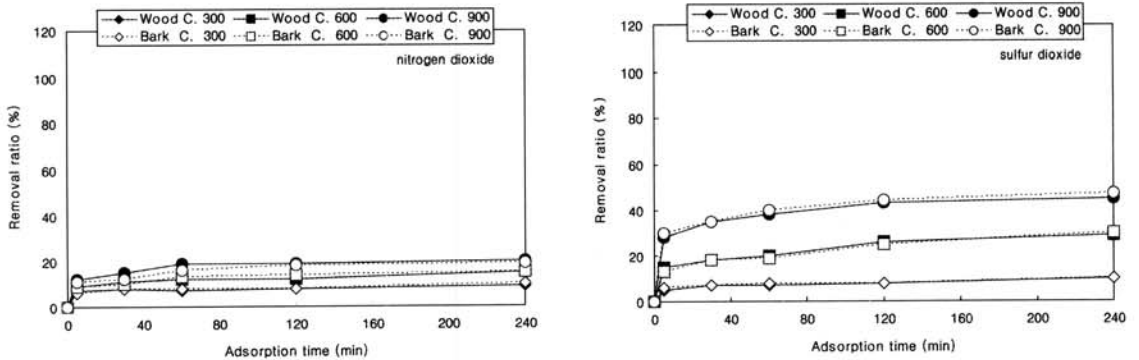


Fig. 3. Gas removal ratio of dioxide gases with wood or bark charcoal carbonized at 300°C, 600°C and 900°C for 1 hour, respectively.

의 탄화물 종류에 따른 제거율 차이는 뚜렷하지 않았으며, 탄화온도가 증가하면 제거율이 증가하는 경향은 있었으나, 악취가스나 휘발성유기화합물질에 비해 매우 낮은 제거율을 나타내었다. 즉 900°C에서

탄화된 탄화물도 4시간 흡착하여도 약 40% 정도의 SO₂ 가스를 제거하였으며, NO₂ 가스는 약 20%의 제거율을 나타내어 다른 가스에 비해 가스제거 성능이 낮았다.

4. 결 론

신갈나무와 낙엽송수피를 이용한 목질탄화물을 이용한 유해가스 흡착성능 평가를 하여 본 결과, 신갈나무탄과 낙엽송수피탄에 의한 유해가스 제거율은 다소 차이가 있었으나, 그 차이는 뚜렷하지는 않았다. 그러나 목질재료의 탄화 시의 온도는 흡착성능에 큰 영향을 받았다. 즉, 300°C에서 탄화한 저온 목질탄화물은 목탄 또는 수피탄의 종류에 상관없이 50% 이하의 매우 낮은 악취가스 및 VOC 물질 제거율을 나타낸 반면, 600°C 이상의 고온 탄화물은 목질의 종류에 관계없이 악취물질인 트리메틸아민, 메틸메르캅탄, 황화수소의 제거율과 VOC물질인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 제거율이 거의 100%를 나타낼 정도로 높았다. 그러나 고온탄화물이라도 아세틸렌이나 SO₂, NO₂ 가스 제거율은 흡착 4시간 후인 흡착평형이 이루어지더라도 40% 이하로 매우 낮았다. 이와 같이 탄화온도와 가스 종류에 따라 흡착성능이 달라지는 것은 탄화온도의 증가에 의한 세공 특성, 즉 흡착에 영향을 주는 비표면적의 증가와 같은 물리적인 요인과 목탄의 관능기 종류 및 양에 의한 화학적 변화가 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이를 밝히기 위해서는 화학적 특성을 달리하는 관능기의 종류 및 양에 관한 구명이 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 권성민, 김남훈. 2006. 목재의 탄화기구 해석(I). 목재공학. 34(3): 8~14.
2. 김병로, 이재용. 2006. 수피의 탄화 이용에 관한 연구. 목재공학. 34(1): 40~51.
3. 이오규, 조태수. 2006. 소나무 및 참나무 백탄의 물성구리(II) 이온 흡착 효과. 임산에너지. 25(2): 55~63.
4. 이오규, 최준원, 조태수, 백기현. 2007. 목탄계 건축자재에 의한 포름알데히드 흡착. 목재공학. 35(3): 61~69.
5. 조태수, 안병준, 최돈하. 2005a. 탄화온도 차이에 의한 목질탄화물의 흡착성 변화. 목재공학. 33(3): 45~52.
6. 조태수, 안병준, 최돈하, 宮越昭彦. 2005b. 저온 열처리 셀룰로오스의 염기성가스 흡착과 용해특성. 목재공학 33(6): 63~70.
7. 조태수, 이오규, 안병준, 최준원. 2006. 국산 수종으로 탄화한 목탄의 물성 및 흡착성. 임산에너지. 25(1): 9~17.
8. 조태수, 이오규, 최준원. 2007a. 목탄 및 수피탄의 중금속 이온 제거. 목재공학. 35(4): 29~37.
9. 조태수, 이오규, 최준원, 변재경. 2007b. 신갈나무 목탄의 카드뮴(Cd)이온 흡착 특성. 목재공학. 36(3): 93~100.
10. 安部郁夫. 1994. 吸着劑として見直される木炭. 科學と工業. 68(4): 161~169.
11. 安部郁夫, 岩崎 調, 丸山 純, 福原知子. 2000. 木炭の脱臭性能. 科學と工業. 74(3): 106~111.
12. 人見充則, 計良善也, 立体英機, 幾田信生, 川舟功朗, 安部郁夫. 1993. 多孔性炭素材料の吸着性能評価法(木炭類の細孔構造と吸着性能). 炭素. 156: 22~28.
13. 人見充則, 計良善也, 立体英機, 安部郁夫, 川舟功朗, 幾田信生. 1993. 多孔性炭素材料の吸着性能評価法(スギ及びビノキからの木炭の製造と物性). 炭素. 160: 247~254.
14. Arthur D. Little Inc. 1981. Formaldehyde concentration level control in mobile homes, A report to the HCHO Institute by Arthur D. Little Inc. Cambridge, MA.
15. Eriksson, B., L. Johansson, and I. Svedung. 1980. Filtration of formaldehyde contaminated indoor air. The Nordest Symposium on Air Pollution Abatement by Filtration and Respiratory Protection, Copenhagen.
16. Figueiredo, J. L., M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Orfao. 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon. 37: 1379~1389.
17. Pulido-Novicio, L., T. Hata, Y. Kurimoto, S. Doi, S. Ishihara, and Y. Imamura. 2001. Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process. J. Wood Sci. 47: 48~57.
18. Rong, H., Z. Ryu, J. Zheng, and Y. Zhang. 2002. Effect of air oxidation of Rayon-based activated carbon fibers on the adsorption behavior for formaldehyde, Carbon. 40: 2291~2300.
19. Sekine, Y. 2002. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. Atmospheric Environment. 36: 5543~5547.
20. Tanada, S., N. Kawasaki, T. Nakamura, M. Araki, and M. Isomura. 1999. Removal of Formaldehyde by Activated Carbons Containing Amino Groups. Journal of Colloid and Interface Science. 214: 106

- ~108.
21. U. S. Consumer Product Safety Commission. 1997. An Update on Formaldehyde.
 22. Youssef, A. M., Th. El-Nabarawy, and S. E. Samra. 2004. Sorption properties of chemically-activated carbons. 1. Sorption of cadmium (II) ions. Colloids Surf. A235: 153~163.