

탄화온도가 목탄의 물리·화학적 특성에 미치는 영향*1

조태수*2† · 최준원*2 · 이오규*2

Physicochemical Changes of Woody Charcoals Prepared by Different Carbonizing Temperature*1

Tae-Su Jo*2† · Joon-Weon Choi*2 · Oh-Kyu Lee*2

요약

북양젓나무(*Abies sibirica* Ledeb)를 이용하여 온도별로 탄화한 목분탄, 목섬유탄 및 수피탄 등 목질탄화물에 대한 탄소함량, 세공특성 및 화학적 특성을 조사하였다. 목질탄화물의 종류와 관계없이 탄화온도가 상승할수록 탄화수율은 감소하였으며, 목탄의 탄소함량은 탄화온도의 상승과 함께 증가하였으나, 수소나 산소의 함량은 감소하였다. 특히 수피탄화물은 목분 또는 목섬유 탄화물과 비교하여 탄화수율이 높게 나타났으며, 수피탄화물내 회분함량도 상당히 높았다. 목분탄과 목섬유탄의 비표면적이 수피탄보다 큰 경향이 있으며, 600°C까지는 탄화온도의 증가와 함께 비표면적, 전세공용적이 증가하여 최대를 나타내었으나, 800°C로 탄화온도가 상승하면 오히려 비표면적과 총세공용적이 감소되었다. 그러나 평균세공크기는 목탄종류와 관계없이 탄화온도의 상승과 함께 감소하였다. 한편 목탄의 표면 관능기양은 탄화온도가 높을수록 산성인 HCl 흡착량이 많고, 탄화온도가 낮을수록 염기성인 NaOH, Na₂CO₃ 및 NaHCO₃ 흡착량이 많으며, 이러한 결과는 목탄의 pH에 영향을 주어 고온탄화물은 알칼리성, 저온탄화물은 산성을 나타내는 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Carbon content, properties of micro-pore, and chemical properties of the charcoal prepared from wood powder, wood fiber, and bark of *Abies sibirica* Ledeb at different temperatures were investigated. The yield of charcoal decreased with increasing the carbonization temperature. The yield of bark charcoal was higher than those of wood and wood fiber charcoal. The content ratio of carbon atom in the charcoal increased with increasing the carbonization temperature, whereas

*1 접수 2007년 2월 12일, 채택 2007년 3월 22일

*2 국립산림과학원 임산공학부 Department of Forest products, Korea Forest Research Institute, Seoul, Korea

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

those of hydrogen and oxygen atom were decreased. Ash content of bark charcoal was also higher than those of wood and wood fiber charcoal. The specific surface area of wood and wood fiber charcoal was greater than that of bark charcoal. In all charcoal, the specific surface area and the volume of micro-pore were highest when the carbonization temperature was 600°C, however they tended to decrease when the temperature was reached to 800°C. For the functionality test of chemical groups on the charcoal surface, adsorption test have performed against acidic (HCl) and basic chemicals (NaOH, Na₂CO₃, and NaHCO₃). As carbonization temperature increased, adsorption amount of HCl increased, while adsorption amounts of NaOH, Na₂CO₃, and NaHCO₃ were decreased. The charcoal prepared at higher temperature showed basic properties, while the charcoals manufactured at lower temperature presented acidic properties. Therefore, it was considered that the carbonization temperature affected the pH of charcoal.

Keywords: woody charcoal, rotary kiln, elemental constitutes, surface functional group, specific surface area

1. 서 론

목탄은 근년에 들어서 유해물질 흡착 등 다공성의 흡착 재료로서 가치가 새롭게 평가되어 왔다. 흡착에 영향을 미치는 인자로서 비표면적과 같은 세공특성이 매우 중요시되어 왔다. 목탄 제조조건에 의한 세공특성에 관하여 대용량형 열천평장치를 이용한 흡착용 삼나무탄 제조조건 검토(北村 등, 1999)와 목탄류의 세공특성과 흡착특성에 관한 연구에서 목탄의 질소흡착과 요오드의 평형흡착량으로부터 비표면적과 마이크로공극용적을 계산하여 목탄의 세공특성을 평가하는 법을 제안한 연구가 있다(人見 등, 1993). 한편 安部(1998)는 흡착제로서의 목탄에 대한 총설에서 목탄산업의 현황과 이용, 세공특성 및 흡착특성, 환경정화제로서의 목탄 이용을 제시하였다. 또한 人見 등(1993)은 삼나무 및 편백나무 목탄을 제조하여 기상, 액상 흡착시 900°C 탄화물이 최적이며, 암모니아용 탈취제로서 또는 수중의 미량 폐놀에 대한 흡착성능이 우수하다고 하여 목탄의 화학적 특성에 의해 흡착성에 차이가 있다고 보고하였다. 목탄에 의한 구체적 흡착 성능을 알아보기 위하여 포름알데히드 흡착(齊藤 등, 2000),¹⁶⁾ 수은흡착(Aoyama 등, 2000; Aoyama 등, 2001), 구리흡착(이 등, 2006), 트리클로로에틸렌흡착(Kurimoto 등,

2000) 등의 특정 흡착질 제거에 관한 흡착제로서의 목탄이용 연구예가 있다.

본 연구는 선행연구(조 등, 2005; 조 등, 2006)에 뒤이어 북양젓나무(*Abies sibirica* Ledeb)의 목분, 목섬유 및 수피를 재료로 탄화온도를 달리하여 제조한 목탄의 비표면적 등의 세공특성과 같은 물리적 특성과 관능기와 같은 화학적 특성을 구명하여 목탄의 효율적인 이용도를 개선할 목적으로 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

북양젓나무(*Abies sibirica* Ledeb) 목부 및 수피를 분쇄한 후, 0.5~0.25 mm 크기로 선별한 목분과 일본 田中商社(주)로부터 제공받은 MDF 제조용 북양젓나무 섬유를 탄화에 사용하였다.

2.2. 탄화조건

회전식 탄화로(제작)를 사용하여 400°C, 500°C, 600°C, 800°C에서 탄화하였으며, 탄화스케줄은 목표온도보다 20°C 낮은 때까지는 승온속도 3°C/분, 그 후는 승온속도 2°C/분으로 하여 목표온도 도달한

후, 1시간 동안 탄화하는 방법으로 하였으며, 전 탄화공정에서 인위적인 불활성가스 공급은 없었다.

2.3. 원소분석

목탄의 원소조성은 Acetanilide (C: 71.09%, H: 6.71%, O: 11.84%, N: 10.36%)를 표준물질로 하여 Flash EA 1112 (Mccoy製)로 1100°C에서 측정하였다.

2.4. 세공특성

100메쉬 이하로 분쇄한 목탄시료(0.1 g)에 대한 비표면적, 세공용적 및 평균세공직경을 Omnisorp100 (日科機(株))을 이용하여 질소가스를 흡착질로 하여 BET방식으로 측정하였다.

2.5. 표면관능기량

목탄의 산염기 관능기량을 전위차 적정장치(AT-510, KEM)를 이용하여 Boehm (1966)법으로 측정하였다. 0.2 N의 수산화나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨수용액 20 ml를 시료 200 mg에 각각 넣고 일주일간 20°C의 항온실에서 정치하였으며, 그 후 여과, 세정하여 얻은 세정액 약 200 ml을 0.2 N수산화나트륨이나 0.2 N염산수용액으로 전위차 적정법에 의하여 관능기의 당량수를 구하였다.

2.6. pH 측정

목질탄화물 2 g을 증류수 50 ml와 함께 100 ml 삼각플라스크에 넣고 1분간 100회의 진탕기로 20°C에서 1시간 진탕 후, 3000 rpm, 20분간 원심분리기로 분리하여 상등액의 pH를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목탄 수율 및 원소분석

탄화정도를 수율로 알아보기 위해 탄화수율을 측정할 때, 탄화온도별로 탄화한 목분탄, 수피탄, 목섬유탄은 모두 탄화온도가 상승하면 수율은 감소하였으나, 600°C 이상의 탄화온도에서는 수율변화가 크지 않고 감소폭도 적었으며(Table 1), 탄화온도가 높으면 탄화에 의한 열분해가 신속히 일어나는 것을 알 수 있었다. 목질부를 탄화한 경우, 분말상이나 섬유상 등의 탄재의 형상 차이에 관계없이 거의 비슷한 수율을 나타내었으나, 수피는 목분탄이나 목섬유탄보다 본 실험에서의 모든 탄화온도영역에서 상대적으로 높은 수율을 나타내는 경향이 있었다.

탄화정도를 탄소함량으로 알아보기 위하여 목질탄화물의 원소를 분석한 결과, 탄화온도의 증가와 더불어 탄소의 함량이 증가하며, 수소, 산소 등의 원소는 감소하였고, 탄화온도 600°C까지는 이러한 변화가 명확하게 나타났으나, 600°C 이상의 온도에서 탄화한 목분탄과 목섬유탄은 원소함량 변화정도가 작은 경향이였다. 또한 목분탄과 목섬유탄 등의 목질탄화물은 온도증가에 따른 탄소, 수소의 구성비율이 비슷하였으나 수피의 경우는 회분함량이 탄화온도 증가와 더불어 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 800°C에서 제조한 수피탄화물의 회분함량이 12.30%로 매우 높았으며, 수피 내 성분의 열분해에 의한 감소에 따라 목탄 중의 회분함량이 상대적으로 증가한 것으로 추측할 수 있다. 일반적으로 목질부에 비해 수피에는 칼륨과 칼슘에 기인하는 무기성분이 많으며, 또한 목질부에 비해 많은 실리카가 존재한다고 알려져 있어 이러한 성분에 의해 수피탄화물의 회분이 많은 것으로 생각된다(近藤 등, 1978).

3.2. 비표면적

유해물질 흡착 성능에 큰 영향을 미치는 비표면적은 모든 목질탄화물에서 탄화온도가 증가할수록 서

Table 1. Yields and elemental constituents of woody charcoal carbonized at 400, 500, 600 and 800°C for 1 hour

	Carbonized temperature (°C)	Yield (%)	Content (%)			
			C	O	H	Ash
Wood powder	400	34.6	69.26	26.98	3.76	-
	500	30.6	76.26	20.52	3.22	-
	600	27.6	81.83	15.63	2.54	-
	800	26.6	85.19	13.62	1.19	-
Bark	400	39.2	63.81	3.58	25.77	6.84
	500	34.6	69.09	2.80	18.80	9.31
	600	31.8	71.15	2.18	16.13	10.54
	800	29.2	73.32	1.07	13.31	12.30
Fiber	400	35.3	69.08	27.10	3.82	-
	500	31.2	75.48	21.27	3.25	-
	600	27.3	81.43	16.00	2.57	-
	800	26.7	84.74	14.09	1.17	-

서히 증가하다가 탄화온도 600°C에서 급격히 증가하여 최대치를 나타내고 그보다 높은 탄화온도 800°C에서는 비표면적이 오히려 감소하였다(Table 2). 이는 400°C, 500°C의 저온에서는 미탄화물이 다량 함유되어 있어 세공이 충분히 발달되지 못하였을 뿐만 아니라 탄화시 생성된 타르물질이 세공을 막고 있어 비표면적이 적으며, 600°C의 탄화물은 새로운 세공 발달과 함께 미탄화물의 탄화와 저온탄화시의 탄화물 내에 침적된 것으로 생각되는 타르생성물 등의 탄화에 의해 비표면적이 한층 더 증가한 것으로 생각된다. 반면 800°C에서의 비표면적 감소는 이미 생성된 세공의 열수축에 의해 공극이 폐쇄되는 등 세공특성이 변화한 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 安部 등(1994)이 편백과 졸참나무를 스테인레스 용기 내에 넣고 전기로에 장착하여 탄화한 목탄의 비표면적이 600°C 탄화물이 가장 컸으나, 그 이상의 온도에서는 탄화온도의 증가와 함께 비표면적이 감소하는 경향의 연구결과와도 매우 유사하였다. 한편 탄재별 비표면적은 목분탄이 가장 많았고, 수피탄이 가장 적었으며 목섬유탄은 그들의 중간이었다.

또한 총세공용적도 비표면적과 동일한 경향을 나타내어 사용한 탄재 모두 600°C에서 제조한 탄화물이 최대를 나타내고 800°C 탄화물은 600°C 탄화물보다 낮았다. 즉 목분탄이나 목섬유탄이 비록 수피탄보다 평균세공경은 작은 경향이었으나, 공극용적과 비표면적이 수피탄화물보다 큰 경향이였다. 또한 평균세공경은 탄화온도의 증가와 함께 작아지는 경향이 있었다.

3.3. 목질탄화물의 표면관능기 특성

Boehm (1966, 1994)은 탄화물 표면의 산염기 관능기량을 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨 또는 염산수용액처리 하는 방법으로 측정하였다. 그 결과, 유리의 칼복시기 등의 강산성기량은 NaHCO_3 흡착량으로, 락톤계의 칼복시기와 같은 약산성기량은 Na_2CO_3 흡착량으로, 전산성기량은 NaOH 흡착량으로 알 수 있으며, 페놀성 수산기는 전산성기과 강, 약산성기와의 차로 알 수 있다고 하였다.

목질탄화물 중의 알칼리약제 흡착으로 조사한 산

Table 2. Characteristics of micropore of woody charcoal carbonized at 400, 500, 600 and 800°C for 1 hour

	Carbonized temperature (°C)	Average micropore diameter (nm)	Total micropore volume (mL/g)	Specific surface area (m ² /g)
Wood powder	400	13	35	153
	500	19	116	506
	600	10	84.7	3683
	800	0.9	58.1	2529
Bark	400	-	12	53
	500	-	24	104
	600	22	35.6	1549
	800	21	188	820
Fiber	400	-	12	53
	500	-	103	447
	600	16	85.5	3720
	800	0.9	76.6	3331

성기량은 재료의 차이에 관계없이 탄화온도 400°C에서 가장 많이 존재하였으며, 그 후 탄화온도가 올라가면 산성기량은 급격히 감소하였다. Boehm (1966), Aoyama 등(2001)의 산염기량 측정법으로 목분탄과 목섬유탄을 조사한 결과, 전산성기량으로 알려진 NaOH 흡착량이 비슷하였으나, 수피탄의 NaOH 흡착량은 목분탄과 목섬유탄의 경우보다는 낮았다. 한편 유리의 칼복시기 등의 강산성기량을 나타내는 NaHCO₃ 흡착량과 락톤계의 칼복시기와 같은 약산성기량을 나타내는 Na₂CO₃ 흡착량도 NaOH 흡착량과 비슷한 경향을 보였으나, Na₂CO₃ 흡착량이 다소 많은 흡착량을 나타내었다. 또한 전산성기와 강, 약산성기와의 차이로 추측할 수 있는 페놀성수산기⁹⁾는 목질탄화물이 갖는 산성기 중에서 가장 많은 부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 400°C에서와 같은 저온탄화물은 페놀성수산기 함량이 매우 높은 것으로 보아, 이는 페놀화나 연기에 포함되어 있는 산성의 물질이 완전히 배출 또는 연소되지 못하고 탄화물표면에 부착되어 있기 때문으로 생각된다.

반면 염기성관능기량을 나타내는 HCl 흡착량은

목질재료 차이에 관계없이 탄화온도가 높을수록 증가하였고, 수피탄의 HCl 흡착량이 현저히 많았다. 특히 800°C에서 제조한 수피탄은 목분탄이나 목섬유탄보다 HCl 흡착량이 6배 정도 많았다. 이는 수피층의 무기성분의 상대적인 함량증가와 더불어 염기성관능기의 생성이 그 원인으로 생각되며, 저온탄화시 탄화생성물 중 연기에 포함되어 있는 것으로 추측되는 산성 물질이 완전히 배출 또는 연소에 의해 산성관능기가 감소했기 때문으로 생각된다.

3.4. 목질탄화물의 pH 변화

전항에서 탄화온도에 따라 목탄이 갖는 관능기의 산 염기 관능기양에 차이가 있는 것을 나타내었는데, 이러한 산 염기 관능기에 의해 목탄의 pH가 영향을 받는 것으로 생각되어 탄화온도별로 제조한 목탄의 pH를 조사하였다. 그 결과 원료차이에 관계없이 탄화온도의 상승과 더불어 pH가 알칼리영역으로 이동하는 경향이었다. 이 등(2006)은 낙엽송과 상수리를 300~900°C에서 소정의 시간 탄화한 결과, 300

Table 3. Amount of surface functional group of woody charcoal carbonized at 400, 500, 600 and 800°C for 1 hour

	Carbonized temperature (°C)	Amount of absorbed (mmol/g)			
		NaOH	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	HCl
Wood powder	400	2.05	0.42	0.08	0.15
	500	0.65	0.09	0.06	0.23
	600	0.41	0.00	0.06	0.35
	800	0.44	0.00	0.00	0.46
Bark	400	1.33	0.80	0.20	1.11
	500	0.49	0.02	0.03	1.85
	600	0.44	0.00	0.00	1.95
	800	0.10	0.00	0.00	2.44
Fiber	400	2.19	0.22	0.05	0.11
	500	0.48	0.01	0.01	0.32
	600	0.40	0.00	0.00	0.36
	800	0.40	0.00	0.00	0.46

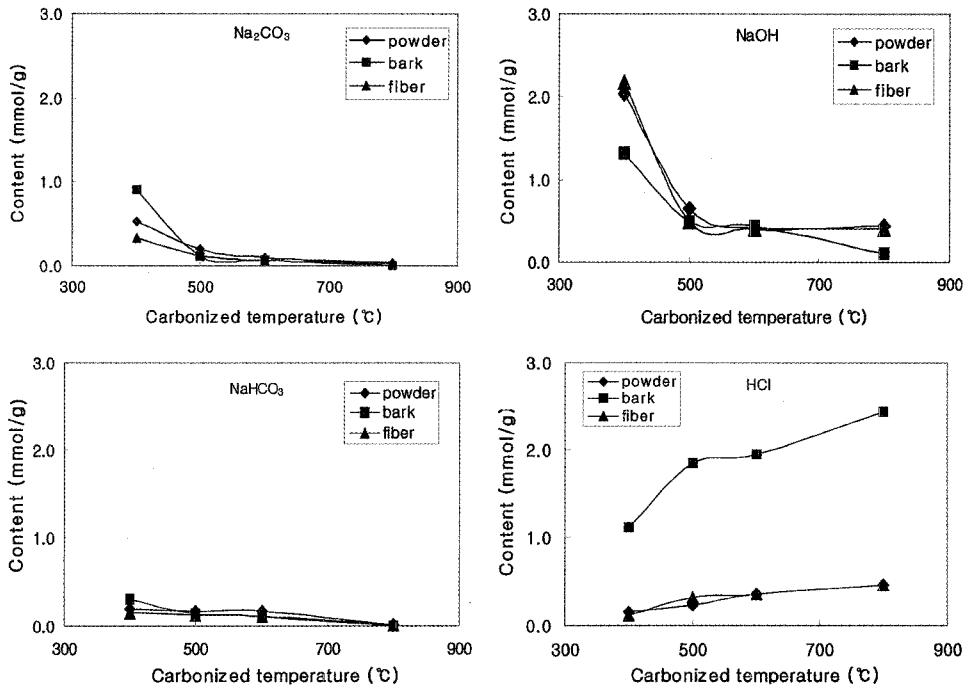


Fig. 1. Consumption of acid and base by woody charcoal carbonized at 400, 500, 600, and 800°C for 1 hour.

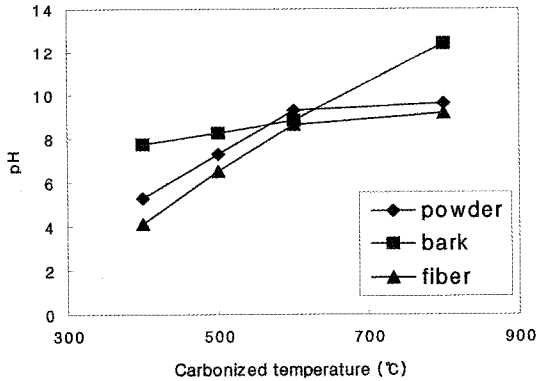


Fig. 2. Changes of pH of woody charcoal carbonized at 400, 500, 600, and 800°C for 1 hour.

°C 탄화물은 pH 6, 900°C 탄화물은 pH 10을 나타내어 탄화온도의 증가와 함께 pH가 증가하여, 저온탄화물은 산성, 고온탄화물은 알칼리성을 나타내고, 이러한 목탄의 특성은 화학적 흡착에 큰 영향을 미친다고 하였다. 또한 김 등(1999)은 미이용 목질폐잔재를 이용한 탄화에서 탄화온도가 높을수록 수소이온농도가 증가하여 400°C 탄화물은 pH 7.5, 800°C 탄화물은 pH 10을 나타내었다고 보고하였으며, 수피의 탄화이용연구에서는 400°C의 수피탄화물은 pH 6.6, 800°C의 수피탄화물은 pH 9를 나타내어(김 등, 2006) 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다. 본 연구에 있어서 목분탄과 섬유탄은 탄화온도 600°C 이상에서는 pH가 9 이상으로 증가하였으며, 800°C로 탄화온도가 증가하더라도 pH의 변화는 크지 않았으나, HCl 흡착량이 많았던 수피탄화물의 pH는 목분과 목섬유탄화물에 비해 pH가 높은 편으로 800°C 수피탄화물은 pH가 12로 크게 증가하였다. 전항에서 추측한 목탄 관능기의 산염기 종류 및 양이 탄화온도와 밀접한 관계가 있으며, 또한 탄화온도에 따른 목탄의 pH도 산염기 관능기 시험 결과와 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아 생성되는 관능기 특성에 의해 목탄의 pH가 크게 영향을 받는 것으로 생각된다.

4. 결 론

탄화온도에 의한 목탄의 세공과 관능기 등에 미치는 영향을 알아보기 위하여 북양젓나무의 목분, 목섬유 및 수피를 400~800°C에서 탄화하여 제조한 목질탄화물의 물리화학적 특성을 조사하였다. 탄화온도가 증가할수록 수율은 감소하고, 구성하고 있는 원소 중, 탄소는 증가하나 수소와 산소는 감소하였다. 또한 목질탄화물은 탄화온도가 증가하면 비표면적과 총세공용적은 증가하나 세공의 직경은 작아지는 경향이 있어서 세공의 특성은 탄화온도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 목질탄화물에 의한 산염기 흡착성이 탄화온도에 영향을 받아 차이가 나며, 고온탄화물일 경우, 산성물질의 흡착량이 많았으며, 알칼리성을 나타내는 반면에, 저온탄화물은 염기성 물질의 흡착량이 많고, 산성을 나타내었다.

목탄은 탄화기구뿐만 아니라 탄화온도 등 탄화조건에 따라 목탄의 세공 및 화학적 특성을 달리 하기 때문에 이러한 목탄의 특성을 활용하여 유해물질의 흡착제거를 극대화할 수 있을 것으로 생각된다. 예를 들면 세공특성을 고려하여야겠지만, 즉 산성 유해물질은 고온탄화물로 염기성 물질은 저온탄화물을 사용하여 흡착하면 효율적으로 성능을 발휘할 수 있을 것으로 판단되며, 지금까지 세공 등의 물리적 특성만이 강조되어 온 목탄 흡착성뿐만 아니라 목탄의 화학성에 대한 연구가 더욱 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 김병로, 공석우. 1999. 미이용 목질 폐잔재의 탄화 이용 개별(Ⅰ) - 수종의 간벌재 탄화와 탄화물의 특성 - 목재공학. 27(2): 70~77.
2. 김병로, 이재용. 2006. 수피의 탄화 이용에 관한 연구. 목재공학. 34(1): 40~51.
3. 이요규, 조태수. 2006. 소나무 및 참나무 백탄의 물성과 구리(Ⅱ)이온 흡착 효과. 임산에너지. 25(2): 55~63.
4. 조태수, 안병준, 최돈하, 宮越昭彦. 2005. 저온 열처리 셀룰로오스의 염기성가스 흡착과 용해특성. 목재공학.

- 33(6): 63~70.
5. 조태수, 이오규, 안병준, 최준원. 2006. 국산수종으로 탄화한 목탄의 물성 및 흡착성. 임산에너지. 25(1): 9~17.
 6. Aoyama, M., K. Seki, S. Doi. 2001. Mercury Adsorption onto Pyrolyzed Waste Paper. *J. Environ. Sci. Health. A36(10)*: 2047~2054.
 7. Aoyama, M., K. Seki, Y. Kurimo, K. Chen and S. Doi. 2000. Removal of Inorganic Mercury from Aqueous Solutions by Carbonized Waste Newspaper Fiber. *Environmental Technology. 21*: 1013~1018.
 8. H. P. Boehm. 1966. *Adv. in Catalysis. 16*: 179~274.
 9. H. P. Boehm. 1994. Some Aspects of The Surface Chemistry of Carbon Black and Other Carbon. *Carbon. 32(5)*: 759~769.
 10. Kurimoto, Y., S. Doi. 2001. Masakazu Aoyama, Removal of trichloroethylene from aqueous solution by pyrolyzed Japanese cedar bark. *J. Wood Sci. 47*: 76~79.
 11. 近藤民雄, 米澤保正, 右田伸彦. 木材化學. 共立出版株式會社. 1978. p. 500.
 12. 北村壽宏, 松本壽生, 片山裕之. 1999. スギ材からの吸着用木炭の製造に及ぼす製炭條件の影響. 木材學會 45(2): 171~177.
 13. 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.
 14. 安部郁夫, 岩崎 訓, 岩田良美, 古南 博, 計良善也. 1998. 木炭の製造方法と吸着特性の關係. 炭素. 185: 277~284.
 15. 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價法(木炭類の細孔構造と吸着性能). 炭素. 156: 22~28.
 16. 齊藤幸恵, 森 美知子, 信田 聰, 有馬孝禮. 2000. 木質系炭化物質のホルムアルデヒド吸脱着. 木材學會 46(6): 596~601.