

소용량 및 대용량 탄화로에서 제조된 소나무 수피탄의 특성¹

문성필² · 황의도² · 박상범³ · 권수덕³

Characterization of Pine Bark Charcoal Prepared from Small and Large-Scale Carbonization Kilns¹

Sung-Phil Mun² · Ui-Do Hwang² · Sang-Bum Park³ · Su-Duk Kwon³

요 약

소용량 실험실용 탄화로 및 3종류의 대형 탄화로 (간이 탄화로 (400 - 500℃), 개량 탄화로 (600 - 700℃) 및 전용탄화로 (800 - 1,000℃))를 이용하여 소나무 수피의 탄화를 실시하였다. 그리고 제조된 수피탄의 물성과 세공구조를 분석하였다.

소나무 수피를 실험실용 소용량 탄화로를 이용하여 질소 존재하에서 500℃에서 900℃까지의 다양한 온도 조건에서 탄화시키면, 탄화수율은 탄화 온도의 증가와 함께 급속하게 낮아졌으며, 700 - 900℃에서 일정하게 유지되었다. 수피의 탄화수율은 동일 탄화온도에서 소나무 목부의 탄화수율보다 16 - 18% 더 높았다. 제조된 수피탄의 BET 비표면적은 탄화수율 약 35 - 40%에서 약 400 - 500m²/g을 나타내었다. 600℃ 30분의 탄화조건에서 제조된 소나무 목부탄은 미세공이 많이 발달해 있었으나, 동일조건에서 제조된 수피탄이 경우 미세공은 물론 중세공도 많이 존재하였다.

대형 탄화로에서 제조된 수피탄의 탄화 수율 및 요오드가 및 BET 비표면적은 소용량 탄화로의 결과와 매우 유사하였다. 이러한 결과는 소나무 수피가 높은 비표면적과 수율을 가지는 양질의 숯을 생산 할 수 있는 원료로 사용될 수 있음을 나타낸다.

ABSTRACT

Pine bark was carbonized by using a small-scale experimental kiln and three different types of large-scale kilns (simple (400 - 500℃), improved (600 - 700℃) and special kiln (800 - 1,000℃)).

1. 접수 2002년 7월 30일 Received on July 30, 2002
2. 전북대학교 농업과학 기술연구소 (농과대학 산림과학부), The Institute of Agricultural Science & Technology Center (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Jeonju, 561-756, Korea
3. 임업연구원 남부임업시험장, Nambu Forest Experiment Station, Jinju, 660-300, Korea

The physical properties and pore structures of the bark charcoals prepared were analyzed.

When the bark was carbonized at various temperatures ranging from 500 to 900°C in the presence of nitrogen, carbonization yield decreased rapidly with increasing carbonization temperature and it remained constant from 700 to 900°C. The carbonization yield of the bark was 16 - 18 % higher than that of pine wood. The BET specific surface areas and iodine values increased with a decrease in carbonization yield. The BET specific surface areas of the bark charcoals reached about 400 - 500 m²/g for carbonization yield of 32 - 40%. The pine wood charcoal prepared at 600°C for 30 min resulted in a more microporous structure, whereas the bark charcoal prepared at the same condition was more mesoporous. The carbonization yields and physical properties such as iodine values and BET specific surface areas of bark charcoals prepared by using the large-scale kilns were very similar to those of the small-scale kiln. The results indicated that the pine bark could be used as starting material to produce good quality charcoal having a large specific surface area and a high carbonization yield.

Keywords : pine bark, carbonization yield, BET specific surface area, iodine value, carbonization kiln, charcoal.

서론

숯은 이전부터 수질 정화, 토양 개량, 조습제, 탈취제 및 연료 등으로 이용되어 왔으며 최근에는 전자파차폐, 공기정화, 수질정화, 신진대사촉진, 피부보호 등 건강과 관련 재료로도 주목을 끌고 있다. 또한, 숯 제조 시 배출되는 연기를 냉각시켜 얻어지는 목초액은 방부제, 소취제, 의약품, 동물사료 첨가제, 살균·발근촉진제, 유기농약제, 곤충기피제 등으로 이용되고 있다. 이와 같이 숯은 인류 역사상 가장 오래된 재료이지만 환경과 친밀한 21세기의 환경소재로 새롭게 인식되고 있다⁽¹⁻³⁾.

한편 목재가공 공장이나 중 밀도 섬유판(MDF)공장 및 펄프·제지공장 등의 박피 공정에서 소나무 수피가 대량으로 배출되고 있다. 이들의 일부는 농업용 퇴비나 멀칭 재료로서 사용되기도 하지만, 대부분은 보조연료용으로 소각되거나 폐기되고 있다.

또한 국내의 경우 소나무가 많아 솔잎혹파리나 재선충 피해목의 처리문제가 골칫거리이므로 소나무 폐수피를 이용한 고부가가치 제품으로의 전환은 매우 중요하다.

따라서 소나무 폐수피를 이용한 수피탄의 제조는 전술한 현실적인 여러 문제점을 해결하고 또한 대기 및 수질정화와 관련한 미래 환경산업으로서의 잠재성으로 보아 매우 의미가 있다고 생각되었다.

본 연구는 수피가 상술한 바와 같이 다양한 용도를 가지고 있으며, 탄소를 고정시킬 수 있는 숯 제조에 좋은 원료로 사용될 수 있는지를 검토하기 위하여 소용량 탄화장치를 이용한 수피의 탄화 조건 및 이들 수피 탄의 물성 검토를 행한 후 대형 탄화로를 이용하여 실제 제조 시험을 수행하였다. 또한 적정조건에서 제조된 수피탄의 세공특성 등을 분석하여 앞으로의 이용에 도움이 되도록 하였다.

재료 및 방법

2.1 공시재료

소나무 (*Pinus densiflora*) 수피는 전주시 소재 Pan Asia Paper Korea (구 한솔제지) 드럼 박피기에서 배출된 것을 사용하였다. 소나무재는 전북대학교 부속 변산 연습림에서 벌채한 것을 사용하였다. 수피는 실온에서 충분히 풍건시킨 후 1 × 1 cm 체로 친 후 체로 쳐서 목부 및 돌 등의 불순물을 제거하고 체에 머무는 부분을 탄화 시료로 사용하였다.

2.2 소용량 탄화

소나무 수피 또는 목부는 Fig. 1에 나타난 것처럼 스텐레스 스틸제 소형 탄화용기에 기건 약 25g의 시료를 채우고 전기로에 장착시켰다. 그후 질소를 400 ml/min로 5분간 공급하여 용기내부의 공기를 제거하고 지정한 온도로 가열하였다. 탄화온도의 범위는 500 - 900℃로 하였다. 전기로의 온도가 지정된 온도에 도달하면 질소를 200 ml/min로 조절하였다. 탄화 후 일부 시료를 제외하고는 전기로의 온도가 약 150℃가 될 때까지 기다린 후 개봉하여 탄화율을 측정하였다.

2.3 대용량 탄화, 탄화율 및 재탄수율

수피의 대용량 탄화실험은 전주시 소재 임업연구원 남부임업시험장에 있는 3종류의 탄화로에서 실시하였다. 즉, 폐 드럼통을 이용한 이동식 간이탄화로(저온탄 제조; 400 - 500℃), 강철판과 섬유상 초고온 단열재를 이용한 개량탄화로(중온탄 제조; 600 - 700℃) 및 1,000℃의 높은 온도에서 제탄 가능한 기계식 전용탄화로(고온탄 제조; 800 - 1,000℃)를 사용하였다^(4,5). 원료탄재가 손실 없이 완전히 숯으로 변하였을 때의 탄화량을 중량백분율로 나타낸 탄화율을 조사하기 위하여 수피 시료

500g을 알루미늄 호일로 여러 겹 잘 싼 다음 탄화로내 중앙에 놓고 제탄하였다. 그리고 탄화로에서 실제로 생산되는 숯의 총량을 원료탄재에 대하여 중량백분율로 표시한 제탄수율을 조사하였다.

2.4 수피탄의 물성 측정

제조된 수피탄은 분말활성탄 시험방법(KSM 1210)에 준하여 요오드가, 휘발분, 회분, 고정탄소, pH 등을 측정하였다. 단 이때 사용된 수피탄의 입도는 200 mesh 이하로 하였다.

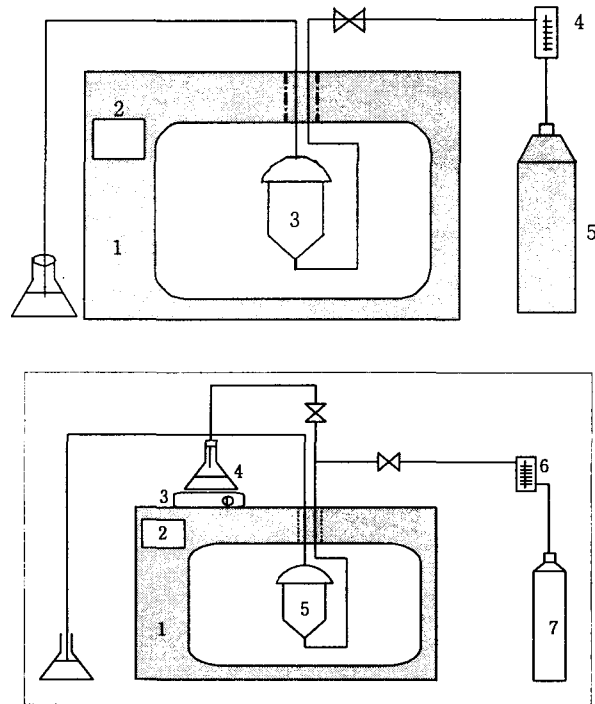
2.5 비표면적, 세공크기 및 용적 분포

자체 제작한 비표면적 측정장치(Fig. 2)를 이용하여 질소흡착법으로 측정하였다. 이때의 시료는 200 mesh 이하의 분말 약 0.1g을 사용하였다. 제조된 수피탄은 300℃에서 30분간 탈기하여 수분이나 휘발성 불순물을 제거한 후 분석을 실시하였다. 비표면적의 분석온도는 77 K로 하였으며, 액체질소를 이용하여 그 온도를 유지하였다. 비표면적은 흡착가스 N₂의 한 분자의 단면적을 0.162nm²로 하여 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식으로 계산하였다^(6,7). 또한 세공의 크기 및 용적 분포측정은 Kelvin식을 응용하여 전개한 J. M. Thomas-W. J. Thomas 방법을 이용하여 측정하였다⁽⁸⁾. BET 플롯은 BET범위(p/p₀)가 0.3 미만이 되도록 하였다.

결과 및 고찰

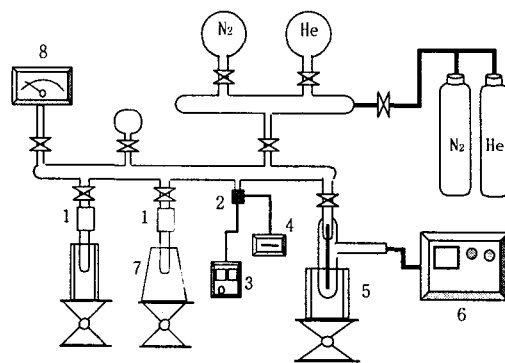
3.1 소용량 탄화

수피의 소용량 탄화실험을 위하여 Fig. 1에 나타난 장치를 이용하였다. 탄화 전 공정 중 산소에 의한 산화 등의 영향을 최소화하기 위하여 질소를 도입하였다.



1. electric furnace, 2. temperature controller, 3. hot plate,
4. water reservoir, 5. carbonization kiln, 6. flow meter,
7. nitrogen gas cylinder.

Fig. 1. Experimental apparatus for carbonization of pine bark.



1. sample tube, 2. pressure transducer, 3. DC power supply,
4. DC voltage meter, 5. moisture trap, 6. vacuum apparatus
7. heater, 8. vacuum gauge

Fig. 2. Schematic diagram of gravimetric adsorption apparatus.

또한 균일한 탄화를 검토하기 위하여 가열 원으로 사용된 전기로는 탄화 과정 중 온도가 $\pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하도록 하였다. 이러한 탄화장치에서 수피의 탄화 온도 및 시간에 따른 검토를 실시하였으며 얻어진 탄화물에 대한 세공 특성 등을 검토하였다.

3.1.1 탄화온도 및 시간의 영향

소나무 수피의 일반적인 탄화 경향을 검토하기 위하여 질소 기류하에서 소용량의 탄화 실험을 행하였다. Fig. 3에 각 탄화온도에서 탄화수율과 탄화시간과의 관계를 나타내었다. $500 - 600^\circ\text{C}$ 의 탄화온도에서 탄화 30분 정도에 거의 일정한 수율을 나타내었으며, 800°C 의 경우에는 800°C 의 도달과 동시에 거의 일정한 수율에 도달하였다. Fig. 4는 탄화수율과 탄화온도와의 관계를 나타내었다. 수피의 탄화수율은 본 그림에서 나타낸 것처럼 탄화온도가 높아짐에 따라 급격하게 낮아졌으며, 800°C 에서 거의 일정한 수율을 유지하였다. 즉, 수피의 경우 본 그림에서부터 최대 탄화율은 약 32 - 33% 정도로 생각되었다. 소나무 목부의 경우 Fig. 3에 나타낸 것처럼 600°C 에서 탄화시키면, 수율이 약 22 - 23%에 불과하였다. 이러한 수율은 동일온도에서의 수피탄의 수율 38 - 40%에 비하여 16 - 18% 낮았다. 이것은 수피가 목부와는 달리 방향족 골격의 리그닌 및 그 관련물질이 주성분으로 되어있어⁽⁹⁾ 상대적으로 탄수화물이 많은 목재보다 탄화 시 소실되는 부분이 적기 때문으로 생각되었다. 따라서 탄화공정에 있어서 수피의 경우 목부보다 실제 조업시에도 제탄수율이 매우 높을 것으로 기대되었다.

3.1.2 소용량 탄화시료의 요오드 흡착 및 비표면적

상술한 것처럼 수피탄이 일반 소나무 목부로부터 제조한 탄보다 수율이 높은 것은 앞으로의 이용에 있어서 유리한 점으로 볼 수 있으나, 이들 탄화물의 다양한 이용을 위해서는

흡착특성이나 표면적 등의 물성 또한 매우 중요하다. 따라서 이들 소용량 탄화로에서 제조된 수피탄의 흡착특성과 표면적에 대한 검토를 수행하여 Fig. 5 및 6에 나타내었다.

Fig. 5는 요오드가와 탄화수율간의 관계를 나타내었다. 본 그림에서 수피 탄화물의 요오드가는 탄화수율이 감소함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 숯이나 활성탄의 주요 품질 지표인 비표면적은 탄화수율의 감소와 함께 급격하게 증가하여 수율 약 32 - 40%에서 약 $400 - 500\text{m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다. 소나무 목부의 경우 비표면적이 약 $400\text{m}^2/\text{g}$ 정도로 양호하였으나, 수율이 22-23% 정도에 불과하였다. 이상의 결과로부터 수피의 탄화물은 비표면적이 높을 뿐만 아니라 고수율의 숯 제조원료로서 충분한 가치를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

3.1.3 수피 탄화물의 세공 크기 및 세공 용적 분포

상술한 수피의 소용량 탄화로에서 탄화된 수피탄의 세공의 차이를 검토하기 위하여 세공용적분포 및 세공크기분포에 대한 검토를 수행하였다. Fig. 7은 액체 질소온도(77K)에서 소나무 수피탄의 질소 흡착 등온선을 측정된 결과이다. 이들 결과의 대부분은 BET 분류 방식중 type I의 Langmuir 형태의 흡착거동을 나타내고 있었다. 즉, 초기의 낮은 상태압력에서의 흡착은 미세공채움에 따른 것으로 이들 탄들의 공극은 대부분 미세공으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이들 결과를 더욱 상세하게 검토하기 위하여 누적된 세공 부피를 Fig. 8에 나타내었다. 800°C 에서 탄화시킨 수피탄과 600°C 에서 탄화시킨 목부탄의 경우 5nm 이하의 세공이 많았으나, 600°C 수피탄의 경우 중세공($1\text{nm} < r < 25\text{nm}$)이상의 세공도 고루 분포하였다. Fig. 9는 세공 크기 분포를 나타내었다. 본 그림에서 목부탄 및 800°C 수피탄의 경우 약 5nm 이하의 세공이 잘 발달해 있었으나, 600°C 수피탄의 경우 그 이상의 세공도 고르게 발달해 있었다.

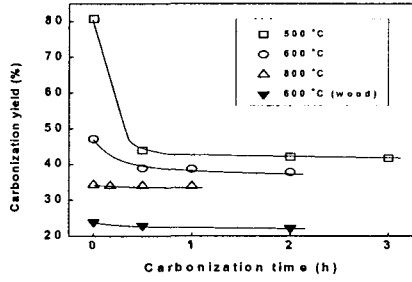


Fig. 3. Effect of carbonization time on yield in small-scale carbonization of pine bark and wood.

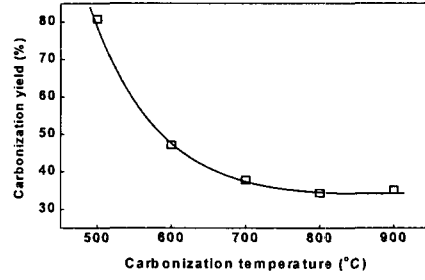


Fig. 4. Effect of carbonization temperature on carbonization yield in small-scale carbonization of pine bark.

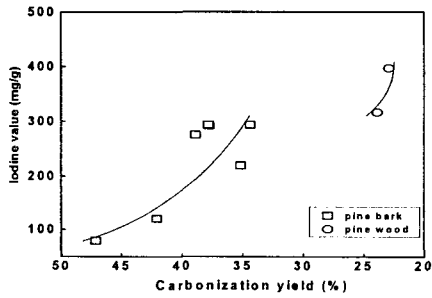


Fig. 5. Relationship between iodine value and carbonization yield in small-scale carbonization of pine bark and wood.

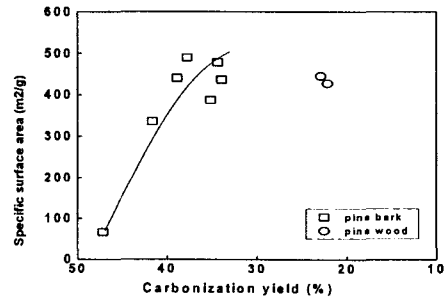


Fig. 6. Relationship between BET specific surface area and carbonization yield in small-scale carbonization of pine bark.

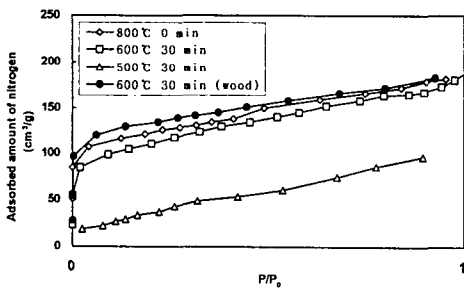


Fig. 7. Adsorption isotherms of N₂ at 77 K on charcoals prepared from pine bark and wood at different carbonization temperatures.

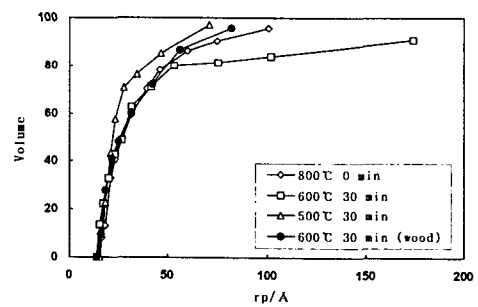


Fig. 8. Cumulative pore volume at 77 K on charcoals prepared from pine bark and wood at different carbonization temperatures.

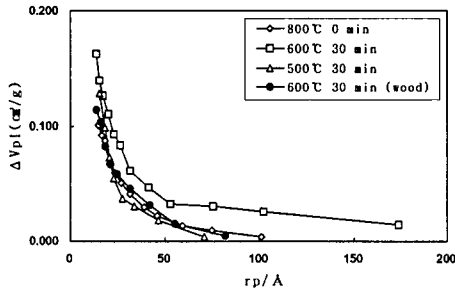


Fig. 9. Pore size distribution curve at 77 K on charcoals prepared from pine bark and wood at different carbonization temperatures.

3.2 대용량 탄화

소용량 탄화실험으로부터 수피는 목부보다 탄화수율이 높고 또한 높은 비표면적을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 이러한 결과는 실험실내 이상적인 조건하에서 수행한 것이므로 실제 조업에서도 유사한 결과를 얻을 수 있을 것이라고 장담할 수 없다. 따라서 소나무 수피의 앞으로의 유효이용을 위하여 온도범위 및 형태가 서로 다른 3종류의 대형 탄화로를 이용하여 제탄하고 얻어진 탄화물에 대한 물성 등을 검토하였다.

3.2.1 탄화수율 및 제탄수율

Table 1은 3종류의 탄화로서 얻어진 수피탄의 제탄수율을 나타내었다. 일반적으로 원료 탄재가 손실 없이 완전히 숯으로 변하였을 때의 탄화량을 중량백분율로 나타낸 것을 탄화수율이라고 한다. 여기서는 나타내지 않았지만, 저온탄 제조용의 간이탄화로의 경우 32%, 중온탄 제조용의 개량탄화로 31%, 고온탄 제조용의 전용탄화로의 경우 30%로 탄화온도의 상승과 함께 다소 감소하였으며, 실험실용 소용량 탄화로의 결과와 유사하였다. 그러나 상술한 것처럼 실제 조업상에서는 이러한 탄화

율을 얻기는 어렵다. 즉, 실제로는 제탄과정 중 연소에 의해 일부 소실되거나 다소 미탄화된 부분이 발생된다. 따라서 실제 제탄수율은 Table 1에 나타낸 것처럼, 간이탄화로 25%, 개량탄화로 23%, 전용탄화로 21%를 나타내었다. 한편 목재로 제탄한 경우 흑탄의 제탄수율이 15 - 20%⁽¹⁰⁾, 백탄의 제탄수율이 12 - 14%⁽¹¹⁾와 비교해 볼 경우 소나무 수피의 제탄수율 역시 목탄의 경우와 비교해 상당히 높음을 알 수 있었다.

3.2.2. 대용량 시료의 물성 및 흡착특성

상술한 대형 탄화로에서 제탄된 소나무 수피탄에 대한 물성을 Table 2에 나타내었다. 본 결과에서 수피 및 소나무 목부 저온탄의 경우 높은 휘발분, 낮은 고정탄소 함량, 요오드가 및 비표면적을 나타내었다. 이러한 결과는 탄재를 낮은 온도 조건에서 탄화시키기 때문으로 생각되었다. 중온탄 및 고온탄의 경우 고정탄소함량이 높고 요오드가 및 비표면적이 높았다. 이들 요오드가 및 비표면적 값은 상술한 소용량 실험결과와 매우 유사하였다. 흥미로운 사실은 비표면적의 경우 중온탄과 고온탄의 경우 유사하였으나, 요오드 흡착량은 중온탄이 현저하게 높아 세공구조에 있어서의 상이가 예상되었다. 이것은 전술한 소용량 탄화 시 중온탄에 해당하는 600°C의 수피탄이 고온탄에 해당하는 800°C의 수피탄 보다 큰 세공이 많이 분포한다는 결과와 관련 있는 것으로 생각되었다. 한편, 비교로서 나타낸 참나무 고온탄의 경우 요오드가 및 비표면적 모두 수피탄보다 현저하게 낮아 흡착제로서의 이용은 이들 수피탄이 효과적일 것으로 사료되었다. 이상의 결과로부터 소용량 실험의 제탄 결과는 대용량 실험에서도 좋은 일치를 보여 앞으로 실제 조업 상에 있어서 소용량 실험의 결과를 유용하게 사용할 수 있을 것으로 생각되었다.

Table 1. Yield of bark charcoal prepared from three different types of kilns.

Carbonization Kiln	Simple (400 - 500℃)	Improved (600 - 700℃)	Special (800 - 1,000℃)
Yield of charcoal (%)	25	23	21

Table 2. Physical properties of bark charcoals prepared from three different types of kilns.

Sample	Type of kiln	Volatile (%)	Ash (%)	Fixed carbon (%)	pH	Iodine (mg/g)	Specific surface area (m ² /g)
Pine bark	Special	9.1	9.7	75.2	9.8	234	426
	Improved	9.6	7.8	79.6	9.4	345	420
	Simple	31.2	6.1	58.5	7.7	64	92
Pine wood	Simple	46.9	1.5	48.9	9.3	48	82
Oak wood	Special	6.1	1.1	83.0	5.3	93	281

Special kiln: 800 - 1,000℃, Improved kiln: 600 - 700℃, Simple kiln: 400 - 500℃,

The specific surface area was determined by BET method.

결 론

소나무 수피를 소형 탄화로에서 탄화조건을 검토하고 이들 결과를 대용량 탄화로에서 적용 시험을 실시하였다. 소나무 수피를 500 - 900℃에서 탄화시킨 결과 약 700℃에서 부터 수율이 일정해졌으며, 이때의 탄화율은 약 35%정도였다. 한편 소나무 목부의 경우 수피와 동일 탄화 조건에서 그 수율은 22%정도로서 수피보다 탄화율이 매우 낮았다. 탄화율에 따른 비표면적 및 요오드가는 수율의 감소에 따라 급속하게 증가하였다. 한편, 800℃의 수피 고온탄과 600℃ 소나무 목부탄의 경우 미세공이 대부분이었으나, 600℃에서 탄화된 수피탄은 미세공은 물론 이보다 큰 세공이 고르게 발달해 있었다. 이러한 실험실적인 결과를 토대로 대용량 시험을 실시하였다. 제탄수율은 간이탄화로 25%, 개량탄화로 23%, 전용탄화로 21%로 제탄 온도의 상승과 함께 수율은 다소 감소하였으나 일반 목탄에 비해 탄화율과 제탄 수율이 높았다.

그리고 수피의 중온탄 및 고온탄의 경우 흡착 및 비표면적이 소용량 결과와 유사하였으며, 동일 조건에서 검토한 참나무 목탄보다 뛰어나 앞으로의 이용이 기대되었다.

인용문헌

1. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤原 薫 編 朴永泰 譯, 1997, "新版 活性炭 -基礎와 應用-", 東和技術,
2. 황병호 외 11명 공저, 1998, "목질바이오매스", 선진문화사.
3. 임업연구원, 1988, 목질탄화물의 농림업이 용 특별세미나자료, p. 4-13.
4. 박상범, 1997, 대나무숯 제조기술개발(I), (II), 산림: p. 68-75, p. 96-104.
5. 박상범 외, 1997. 대나무 신용도 개발(I) - 대나무숯 제조기술개발-, 산림과학 논문집. 56: 70-81.

6. 김규성, 1988, "질소흡착법에 의한 활성탄의 세공구조 측정", 전남대학교 석사학위논문.
7. 전학제, 1992, "촉매개론", 도서출판한림원, p. 14-56.
8. J. M. Thomas and W. J. Thomas, 1997, "Principles and practice of heterogeneous catalysis", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany): p. 21-56.
9. 문성필, 김재필, 1994, 소나무 수피의 총합적 이용(I) -수피의 화학적 조성과 Ca-base 산성 아황산염 증해 특성-, 목재공학 22(1); 28-33.
10. 日本木材學會 木質材料部門委員會編, 1982, "木材工學辭典 工業出版株式會社, p. 295.
11. 안경모, 2000, 산림과 임업기술(IV) - 임산물 생산이용 -, 산림청, p. 235.