

황산첨가 셀룰로오스의 탄화에서 승온속도의 영향¹

김대영²

The influence of heating rate on the carbonization of sulfuric acid-impregnated cellulose¹

Dae Young Kim²

요 약

천연셀룰로오스의 탄화과정에서 탄화수율에 영향을 미치는 인자는 탄화온도, 승온속도 및 탄화로 내의 분위기를 들 수 있다. 일반적으로 탄화수율을 높이기 위해서는 탄화목표온도를 낮추고, 승온속도를 느리게 하면 탄화로의 분위기를 불활성가스의 조건에서 탄화수율이 높아진다고 보고되어 있다.

본 연구에서는 탄화조건 중에서 가장 유동성을 가지고 있는 승온속도를 조절하고, 탈수촉매제로서 황산을 첨가함으로써 탄화수율의 향상과 탄화과정에서 천연셀룰로오스를 재료로 하여 탄화특성에 대하여 조사하였다. 그 결과 황산무처리시료에 대하여는 승온속도가 증가함에 따라 수율이 상당히 감소하였지만 황산처리 시료는 승온속도가 증가하여도 수율 감소 폭이 크지 않았다.

본 연구의 결과에서 탄화과정에 있어서 승온속도의 조절과 적당한 탈수제의 첨가는 탄화재료의 수율 향상과 탄화시간 단축에 유용한 기초자료가 될 것으로 생각된다.

Abstract

The influence factors for char yield in the carbonization process of natural cellulose are the carbonization temperature, the heating rate and the atmosphere in the furnace. In general, it is well known that the improvement of char yield is expected under the conditions of the lower carbonization temperature, the slower heating rate and the presence of inert gas in the furnace.

In this study, it has been investigated the effect of the heating rate control with sulfuric acid as a dehydrating agent for the improvement of char yield in the carbonization process of natural cellulose. The cellulose treated with sulfuric acid has shown the weak dependency of heating rate in char yield, whereas the untreated cellulose has shown the strong dependency.

These findings clearly suggest that it can be useful to control heating rate with appropriate dehydrating agent in the carbonization process to improve the char yield and shortening the carbonization time.

Keywords : Cellulose, heating rate, sulfuric acid, dehydrating agent, char yield, surface area

1. 접수 2003년 4월 20일 Received on April 20, 2003.

본 연구는 2002년 동국대학교 신입교수연구비 지원으로 이루어졌음.

2. 동국대학교 생명자원과학대학 산림자원학과, Department of Forest Resources, College of Life Resources Science, Dongguk University, Seoul, 200-715, Korea.

서 론

목탄은 옛날부터 연료용으로 사용되어 온 우리 일상생활에서 가장 친근한 재료로서 이용되어 왔으나 상업화가 가속화되면서 석탄, 석유 및 가스연료로 대체되어 그 사용이 감소되었으나 최근 탄소재료의 특성상 레저용 연료를 비롯하여 가정의 간단한 정수장치, 탈취제 및 생활용품에 여러 가지로 응용되어 그 사용의 폭이 넓어지면서 다시 주목받고 있는 실정이다. 목탄의 탄화과정은 옛날부터 숯가마에서 장시간에 걸친 탄화과정을 통하여 목탄을 생산해 내는 것이 일반적인 방법으로 알려져 왔다. 탄화과정에 의존하는 인자는 주로 탄화온도, 승온속도 및 탄화로 내의 활성분위기를 들 수 있다^{1,2,3,4}). 그러나 탄화조건은 탄화과정에 있어서 생산되고 얻어지는 물질에 의하여 탄화조건을 결정하게 된다. 일반적으로 탄화과정에서 승온속도를 빠르게 하는 것은 탄화과정의 목표물질이 액상의 탄화수소물 또는 Bio-oil인 반면에 탄화속도를 느리게 하면 주로 목탄의 생산량이 많아지게 된다⁴). 주로 셀룰로오스를 이용한 탄화과정에 관한 연구에 있어서 탄화속도에 관한 문헌을 살펴보면 셀룰로오스의 열분해 온도는 300-350℃이며 목표온도 900℃에서 승온속도를 각각 0.03℃/min 와 70℃/min 한 셀룰로오스의 시료에 대하여 탄화물의 수율이 28 % 와 9.7 %의 결과로 승온속도에 의하여 약 3배에 가까운 차이가 난다고 보고하였다¹). Mackay와 Robert²)는 셀룰로오스의 탄화개시온도가 300-350℃이므로 20-300℃까지는 1℃/min, 700℃까지는 15℃/min.로 승온하여 탄화한 결과 수율은 24.9%를 얻었으며 탄화속도가 어느 정도 낮은 수치에서는 탄화수율에 큰 변화가 없는 것으로 보고하였다. 이러한 승온속도의 조건은 승온속도가 낮을 때에는 서서히 열분해가 진행되어 탄소의 손실

이 적으나 승온속도가 빠를 경우 열분해시 현저한 열분해 반응이 일어나 탄소의 손실이 많아 수율에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 탄화과정중에 촉매를 사용할 경우 승온속도가 낮을 경우 큰 영향이 없지만 탄화속도가 빨라지면 촉매에 의한 탈수작용 및 기타 반응에 의하여 탄화물의 수율에 영향을 준다¹). 탄화과정에서 소량의 탈수촉매제를 첨가하여 탄화시킨 결과 탄화수율이 이론 수율의 80%까지 증가하는 것이 보고되어 있다⁵).

본 연구에서는 탄화조건중에서 탈수촉매제를 첨가한 시료의 탄화과정에서 승온속도를 변화시켜 탄화시킴으로서 그 수율 변화와 탄화물의 세공분포 및 비표면적 측정에 의한 흡착성능을 평가하기 위하여 본 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용한 셀룰로오스 시료는 면유래의 Whatman CF11 cellulose 분말과 고결정의 동물셀룰로오스인 명계셀룰로오스(*Halocynthia roretzi* ; tunicin)를 사용하였다. 명계셀룰로오스의 정제는 기존에 사용되어지는 일반적인 방법으로 실시하였다⁶).

2.2 탈수촉매제의 침적

전건한 셀룰로오스시료는 중량을 측정 후 열분해시 탈수촉매작용제로 알려진 황산을 10%의 황산수용액으로 만들었다. 셀룰로오스 시료는 준비된 10% 황산수용액에 침적시켜 셀룰로오스 마이크로워브릴 표면에 침지되도록 하고 여분의 황산수용액은 필터페퍼로 압착하여 제거하였다. 여분의 황산수용액을 제거하고

순황산의 양을 알기 위하여 다시 중량을 측정하였다. 이때 시료에 남은 순 황산의 양은 전건시료 1g당 CF11이 0.24%, 멩게셀룰로오스가 0.32%였다

2.3 열중량분석(Thermogravimetric analysis; TGA)

황산수용액에 침적시킨 시료는 열분해 특성을 알아보기 위하여 열중량분석장치(TGD-9600, Ulvac, Tokyo)를 이용하여 목표온도800℃, 탄화로 내의 분위기는 불활성 기체인 건조질소가 200 ml/min.로 흐르는 조건에서 승온속도는10, 50, 100 및 200℃/min.로 변화시켜 무처리 시료와 황산수용액으로 처리한 CF11 및 멩게셀룰로오스시료의 탄화특성에 대하여 각각 측정하였다.

2.4 질소 흡착 측정(Nitrogen adsorption)

같은 조건에서 대량으로 만들어진 탄화물은 탄화물의 내부 면적과 세공분포를 알아보기 위하여 질소흡착장치(Coulter Omnisorp 100C X)에 의하여 비표면적 및 세공분포를 측정하

였다. 측정조건으로 모든 시료는 별도의 장치에서120℃ 의 온도에서 2시간동안진공에 의해 탈 가스 처리를 한 후 대기압을 기준으로 한 질소 흡착실험을 해하였다. 해석에 있어서 비표면적은 BET법⁷⁾을 사용하여 계산하였으며 세공분포는 Horvath-Kawazoe방법⁸⁾에 의하여 계산하였다.

2.5 관찰(Scanning electron microscopy and energy-dispersion X-ray analysis; SEM/EDXA)

황산수용액 첨가하여 만들어진 탄화물은 탄화 후 황의 존재유무를 알아보기 위하여 주사전자현미경(Hitachi S-4000)에 부착되어진 원소분석기(Energy-dispersion X-ray analysis ; EDXA, Horiba EMAX-5770)를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

3.1 열중량분석(TGA)

Fig. 1과 2는 CF11 셀룰로오스의 TG곡선을 나타내고 있다. Fig. 1는 무처리시료를 나타내

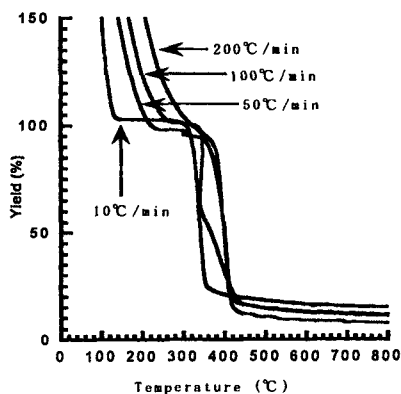


Fig. 1 TG curves of CF11 cellulose at various heating rate.

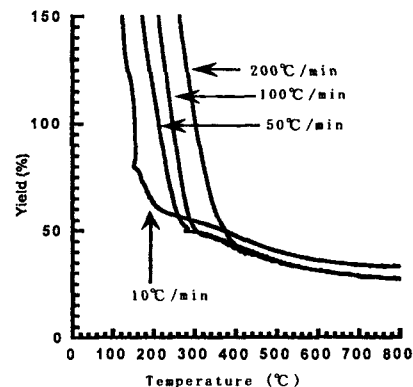


Fig. 2 TG curves of CF11 cellulose treated sulfuric acid at various heating rate.

고 있으며, Fig. 2는 황산수용액처리한 시료를 나타내고 있다. 그림에서 보여지는 것과 같이 승온속도 10°C/min.의 TG곡선은 순수 셀룰로오스에서 나타나는 전형적인 형태를 나타내고 있으며 중량이 감소되는 폭의 온도도 300-360°C의 좁은 온도 사이에서 급격하게 감소하는 형태를 나타내고 있다^{9,10,13}. 또한 위의 온도사이에서 레보구르코산 또는 그 밖의 휘발성 물질들이 생성되고 재결합하는 반응이 일어난다¹⁰. 승온속도가 증가하면서 중량감소곡선은 승온속도가 낮은 곡선보다 경사가 급격해지는 경향을 보이고 있으며 순 탄소의 수율을 보면 10°C/min.의 승온속도에서 17%정도의 수율이 승온속도가 증가하면서 10%이하로 떨어지는 경향을 보였다. 이러한 이유는 승온속도가 증가와 온도의 증가에 따라 격렬한 열분해반응이 일어나면서 재결합하지 않고 CO, CO₂ 및 CH₄ 등과 같은 가스로 방출이 되어 셀룰로오스내의 탄소의 손실이 많아지는 것에 기인한다고 생각된다.

한편 황산수용액을 첨가한 CF11 셀룰로오스 시료의 TG곡선을 보면 무처리 시료와 다른 경향을 나타내고 있다. 무처리 시료의 경우에는

대부분의 시료가 300-360°C 사이에서 중량감소가 일어나는 경향을 보였으나 황산수용액첨가 시료의 경우 승온속도에 거의 관계없이 처음부터 계속되는 중량감소 곡선은 나타내고 있다. 이것은 온도가 상승하면서 황산의 탈수작용에 의하여 계속 수분이 증발하며 중량감소를 나타내는 이유라 생각된다. 무처리 시료에서는 일정한 온도까지 중량변화가 없다가 열분해의 시작과 함께 급격한 중량감소를 나타내고 있으나 탈수촉매제를 첨가함으로써 열분해가 일어나기 전에 먼저 셀룰로오스미크로휘브릴 내의 수분을 뽑아냄으로서 탄소화합물이 생성되어 방출되는 것을 최소화시킨다. 따라서 중량감소는 300°C정도까지 이루어지고 그 이후에 황화물의 방출과 약간의 탄소화합물의 손실에 의해 중량감소 곡선에서의 감소가 일어난다고 생각된다. 탄화물의 수율을 보면 10°C/min.의 승온속도에서 의 탄화수율은 37%정도로 무처리 시료의 2배에 가까운 수율 향상을 가져왔으며 승온속도가 상승하는 조건에서도 거의 모든 시료가 27-8%정도로 무처리 시료와 같이 수율감소가 현저하지 않았다. 이것

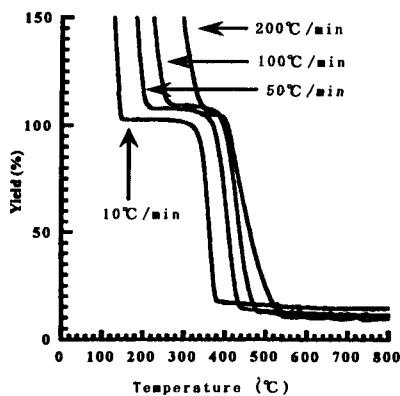


Fig. 3 TG curves of Halocynthia cellulose at various heating rate.

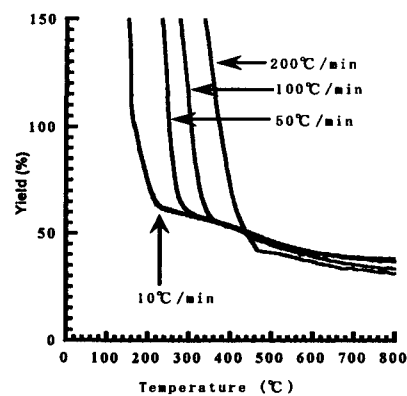


Fig. 4 TG curves of Halocynthia cellulose treated sulfuric acid at various heating rate.

은 약간의 탈수촉매제를 첨가함으로써 수율감소 없이 상당한 시간을 단축하며 탄화 할 수 있는 결과라 생각이 된다.

Fig. 3과 4는 고결정 셀룰로오스인 멩게셀룰로오스의 실험결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 것과 같이 무처리 멩게셀룰로오스의 중량감소곡선도 CF11 셀룰로오스의 중량감소곡선과 큰 차이가 없으며 승온속도가 증가함에 따라 열분해가 조금씩 높아지는 경향이 있지만 300℃ 이상의 온도에서 급격한 중량감소가 일어나는 것은 셀룰로오스 시료의 전형적인 형태와 일치하고 있다. 수율면에서 보면 고결정 셀룰로오스의 경우 결정성이 높을수록 탄화수율은 저하되는 경향을 보이는데 여기서도 마찬가지로 10℃/min의 느린 승온속도에서도 15%이하의 수율이 얻어졌지만 승온속도가 증가함에 따라 탄화물의 수율은 10%이하로 감소하였다. 반면에 Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 황산수용액처리 시료의 중량감소곡선에서는 온도 및 승온속도가 증가함에 따라 지속적인 탈수 작용에 의해 중량감소곡선의 경사가 가파른 경향을 보이고 있다. 수율면에서 보면 느린 승온속도에서의 수율은 38%정도에 달하며 승온속도가 빨라져도 30% 전후의 높은 수율을 나타내고 있어 CF11 셀룰로오스와 마찬가지로 탄화과정 중 탈수촉매제가 작용하여 탄화물의 수율향상의 효과가 있는 것으로 나타났다.

3.2 질소흡착 측정(Nitrogen adsorption)

질소흡착에 의한 재료내부의 비표면적 및 세공분포의 측정은 탄화물의 흡착성능을 측정하기 위한 기본적인 방법이다^{11,12}. 본 실험에서도 승온속도 및 탈수첨가제를 첨가하여 탄화한 탄화물의 흡착성능을 알아보기 위하여 질소흡착장치에 의한 탄화물의 비표면적 및 세공분포 측정을 수행하였다. Fig. 5 와 6은 각각

의 셀룰로오스 탄화물의 비표면적을 나타내고 있다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 CF11 셀룰로오스의 탄화물의 경우 무처리 시료에서는 승온속도가 증가하면서 비표면적의 변화가 불규칙하게 나타났다. 이것은 온도가 급속히 증가하면서 격렬한 반응에 의해 내부표면의 생성이 불규칙하게 발생하고 열분해 과정이 급속도로 일어나 셀룰로오스내의 열분해 반응이 불규칙한 것에 기인된다고 생각되며 비표면적도 500m²/g이하의 낮은 수치를 나타내고 있다. 반면에 탈수첨가제 처리한 CF11셀룰로오스의 탄화물의 경우는 승온속도가 증가하여도 비표면적의 변화는 거의 변화가 없이 일정하였으며 500m²/g이상의 비표면적을 나타내고 있다. 이것은 온도가 증가하면서 셀룰로오스의 직접적인 열분해 이전에 탈수작용에 의하여 셀룰로오스내의 수산기가 물로 결합되어 탈수가 되면서 내부면적이 생성이 되고 탄소의 손실이 적어 일어나는 현상으로 생각된다. 마찬가지로 Fig. 6은 멩게셀룰로오스의 비표면적을

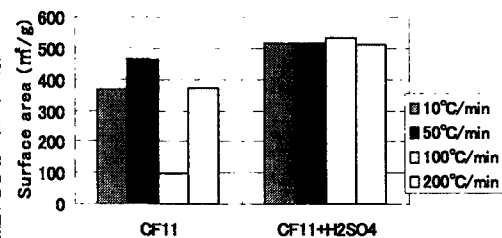


Fig. 5 Surface area of ex-celulose carbons from CF11 prepared with and without sulfuric acid at various heating rate.

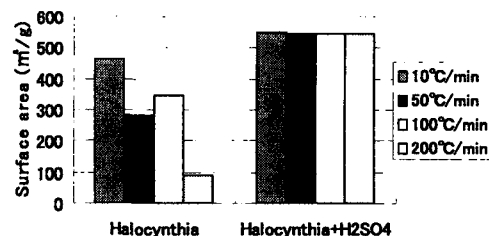


Fig. 6 Surface area of ex-celulose carbons from halocynthia prepared with and without sulfuric acid at various heating rate.

나타내고 있다. 무처리 시료에서는 CF11 셀룰로오스 탄화물과 같은 경향으로 일관성이 없는 불규칙한 비표면적을 나타내고 있으며 탈수첨가제 처리한 멩게셀룰로오스의 탄화물에서는 비표면적이 승온속도에 거의 영향을 받지 않고 일정한 수치를 나타내고 있다. 두 가지의 셀룰로오스 시료에서 모두 무처리 시료에서는 불규칙한 성질을 나타내고 탈수첨가제 처리한 시료에서는 거의 일정한 수치를 나타내는 것은 모든 천연셀룰로오스에 적용될 것이라 생각이 된다.

Fig. 7과 8은 각각의 탄화물의 세공분포를 질소흡착등온선에서 Horvath-Kawazoe method에 의하여 계산한 것을 그래프로 나타낸 것이다. 무처리 셀룰로오스탄화물의 경우 두 종류 모두 승온속도의 증가에 의하여 불규칙한 세공분포를 나타내고 있으나 탈수첨가제 처리한 셀룰로오스탄화물의 경우 0.55-0.7nm사이에서 고른 세공분포를 나타내고 있다. 이것은 비표

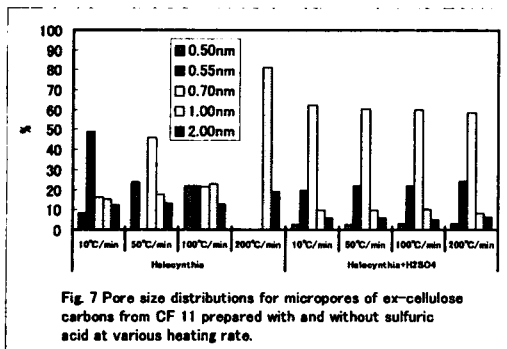


Fig. 7 Pore size distributions for micropores of ex-cellulose carbons from CF 11 prepared with and without sulfuric acid at various heating rate.

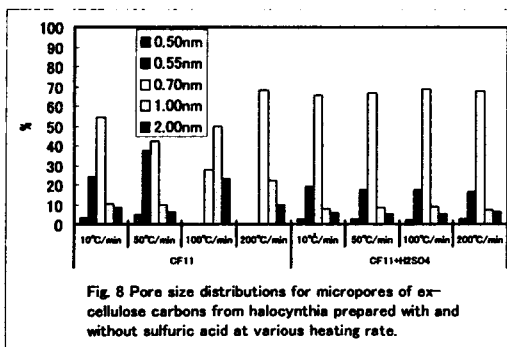


Fig. 8 Pore size distributions for micropores of ex-cellulose carbons from halocynthia prepared with and without sulfuric acid at various heating rate.

면적과도 직접적인 영향이 있어서 전체적으로 무처리시료의 경우 비표면적이 작으며 세공분포도 비교적 큰 경향을 나타내지만 탈수첨가제 처리에 의하여 수율의 상승과 비표면적의 증가 및 고른 세공분포를 나타내고 있다. 또한 탈수첨가제 처리에 의하여 세공분포에 안정화를 가지고 오는 것으로 생각된다.

3.3 관찰(SEM/EDXA)

각각의 셀룰로오스시료 탄화물의 주사전자현미경의 관찰 및 원소분석결과 탄화물의 형태는 승온온도 및 탈수첨가제의 첨가에 의해 크게 변화가 없이 셀룰로오스 화이버의 형태를 가지고 있었으며 원소분석결과 황(S)은 검출되지 않았다. 이것은 탄화과정 중 300°C이하에서 탈수첨가제로서의 역할을 하고 300°C이상에서 황산은 황화물로 재결합하여 방출되기 때문으로 생각되어 진다.

결론

본 실험에서 탈수첨가제로서 소량의 황산수용액을 첨가함으로써 수율향상과 승온속도가 증가하여도 수율감소가 적게 일어나며 탈수첨가제를 첨가함으로써 안정적인 비표면적의 증가와 일정한 경향을 보이는 세공분포의 결과를 얻었다. 또한 본 실험의 결과로 탄화과정에서 첨가제를 사용하는 것이 수율의 향상, 승온속도의 관계 및 탄화시간을 단축하여 양질의 탄화물 또는 활성탄의 제조에 기초자료가 될 수 있을 것으로 사료되어 진다.

사사

본 연구는 2002년 동국대학교 신입교수연구비 지원으로 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. Brunner, P. H. 1976. Beitrag zur Pyrolyse von Cellulose fur Herstellung von Aktivkohlen aus Abfallstoffen, Ph.D. Dissertation No. 5705, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.
2. Fengel, D. and Wegener, G. 1983, Wood. DeGruyter. p.319-344.
3. Mackay, D. M. and Roberts, P. V. 1982; The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic carbons. *Carbon*. 20(2): 95-104.
4. Williams, P. T. and Besler. S. 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of bio mass. *Renewable Energy*. 7(3): 233-250.
5. D.-Y. Kim, Y. Nishiyama, M.Wada and S. Kuga. 2001, High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. *Cellulose*, 8: 29-33.
6. Sugiyama J, Vuong R, Chanzy H. 1991. Electron diffraction study of two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. *Macromolecules*. 24: 4168-4175.
7. Brunauer, S. D., Emmett, R. H. and Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309.
8. Horvath, G. and Kawazoe, K. 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (8), 470-475.
9. Hon, D. N. S. and Shiraishi, N. 1991. Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, Inc. p. 665-699.
10. Shafizadeh, V. and DeGroot, W. F. 1976. Combustion characteristic of cellulosic fuels. In: Thermal used and properties of carbohydrates and lignins (Shafizadeh, F., Sarkanen, K. V. and Tillman, D. A., Eds.). Academic Press, New York.1-17.
11. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. 24-55.
12. Ryu, Z., Zheng, J. and Wang, M. 1998. Porous structure of PAN-based activated carbon fibers. *Carbon*, 36 (4), 427-432.
13. Shafizadeh, F. and Bradbury, A. G. W. 1979. Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperature. *J. Appl. Polymer Sci.*, 23:1431-1442.