

## 탄화온도 차이에 의한 목질탄화물의 흡착성 변화\*1

조태수\*2† · 안병준\*2 · 최돈하\*2

### Changes of Adsorption Properties of Woody Charcoals Prepared by Different Carbonizing Temperature\*1

Tae-Su Jo\*2† · Byoung-Jun Ahn\*2 · Don-Ha Choi\*2

#### 요 약

북양젓나무(*Abies sibirica* Ledeb)의 목분, 목섬유, 수피를 탄화하여 획득한 목탄의 물성과 흡착특성을 탄화온도별로 조사하였다. 전체적으로 탄화온도가 상승할수록 탄화수율은 감소하였다. 목탄의 탄소함량은 탄화온도의 상승과 함께 증가하였으나, 수소나 산소의 함량은 감소하였다. 수피탄화물은 목분 또는 목섬유 탄화물과 비교하여 탄화수율이 높게 나타났으며, 수피탄화물 내 회분함량도 상당히 높았다. 목질탄화물의 요오드흡착능은 탄화온도가 높을수록 향상되었으며, 목분이나 섬유 탄화물이 수피탄화물보다 상대적으로 높았다. 기상의 톨루엔에 대한 흡착능은 목탄 종류에 관계없이 600°C에서 탄화하였을 경우 가장 높게 나타났으며, 이러한 결과는 600°C에서 생산한 목탄이 비표면적과 총세공용적이 가장 크다는 사실로 쉽게 설명되어진다. 초산가스제거율은 고온탄화물일수록 크고, 암모니아 가스 제거율은 400°C와 같은 저온에서 탄화한 탄화물이 높은 경향을 나타내었다. 이는 고온탄화물일수록 알칼리성을 나타내는 반면 저온탄화물은 산성을 나타내는 것에 기인하는 것으로 보인다. 따라서 목탄의 pH가 산 또는 염기성 가스 흡착능력에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

#### ABSTRACT

This research was performed to evaluate adsorption behavior of woody charcoals obtained from wood powder, fiber and bark of spruce (*Abies sibirica* Ledeb). The wood materials were carbonized at various temperatures for 1 hour using experimental rotary kiln without any inert gas. The adsorption capacity of iodine and toluene, specific surface area and removal efficiency of acetic acid and ammonia gas of those charcoals were measured. The higher was the temperature for carbonization, the lower

\* 1 접수 2005년 3월 16일, 채택 2005년 4월 4일

\* 2 국립산림과학원 화학미생물과 Div. Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

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

yields of charcoals were. Ash content of bark charcoal was higher than that of wood powder charcoal or fiber charcoal. Elemental analysis of woody charcoal revealed that the content of carbon was gradually increased as carbonization temperature was higher. When carbonization temperature was higher, adsorption capacity of woody charcoals for iodine was much improved. Wood powder charcoal and fiber charcoal were more effective for iodine adsorption rather than bark charcoal. Capacity of toluene adsorption was the highest in the charcoal of 600°C. Charcoals produced at high temperature efficiently removed acetic acid gas, while charcoals carbonized at low temperature such as 400°C were proper to remove ammonia gas. This difference may be explained that the acidity of charcoals depends on the carbonization temperature: charcoals of low temperature indicate acidic property, while those of high temperature turned to alkaline.

**Keywords:** woody charcoal, rotary kiln, Iodine adsorption, toluene adsorption, specific surface area, gas removal efficiency

## 1. 서론

예로부터 연료로서 사용되어 온 목탄은 근년에 다공성 재료로서 재인식되어 목탄의 세공특성이나 흡착에 관한 관심이 높아져 왔다. 安部<sup>7)</sup>는 흡착제로서의 목탄에 대한 총설에서 목탄산업의 현황과 이용세공특성 및 흡착특성, 환경정화제로서의 목탄 이용을 제시하였다. 北村 등<sup>5)</sup>은 대용량 열천평장치를 이용한 흡착용 삼나무탄 제조조건을 검토하였고, 人見 등<sup>10)</sup>은 목탄류의 세공특성과 흡착특성에 관한 연구에서 목탄의 질소흡착과 요오드의 평형흡착량으로부터 비표면적과 마이크로공극용적을 계산하여 목탄의 세공특성을 평가하는 법을 제안하였다. 또한 그들은 삼나무 및 편백나무 목탄을 제조하여 기상, 액상흡착 시 900°C 탄화물이 최적이며, 산, 염기흡착특성 조사결과 암모니아용 탈취제로서 또는 수중의 미량 폐놀에 대한 흡착능이 우수하다고 하였다. 이 밖에 포름알데히드 흡착<sup>6)</sup>, 수은흡착<sup>1,2)</sup>, 트리클로로에틸렌흡착<sup>3)</sup> 등의 특정 흡착질 제거를 위한 흡착제로서의 목탄이용에 관한 연구예가 있다.

본 실험에서는 북양젓나무의 목분, 목섬유 및 수피로 수율을 염두에 두어 탄화온도를 설정하여 탄화하고, 제조한 목탄의 세공특성, 액상 및 기상 흡착성능 및 초산과 암모니아가스제거율을 측정하여 탄화원료의 차이, 탄화온도 차이에 따른 흡착특성을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

북양젓나무(*Abies sibirica* Ledeb)의 목부 및 수피를 Willey Mill로 분쇄한 후, 0.5~0.25 mm 크기의 분말과 田中商社로부터 제공받은 북양젓나무 섬유를 탄화시험에 사용하였다.

### 2.2. 탄화조건

회전식 탄화로(제작)를 사용하여 400°C, 500°C, 600°C, 800°C에서 탄화하였으며, 탄화스케줄은 목표 온도보다 20°C 낮은 때까지는 승온속도 3°C/분, 그 후는 승온속도 2°C/분으로 하여 목표온도 도달한 후, 1시간 동안 탄화하는 방법으로 하였으며, 전 탄화과정에서 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 YANACO MT-3형(柳本제작소) 원소분석기로 측정하였다.

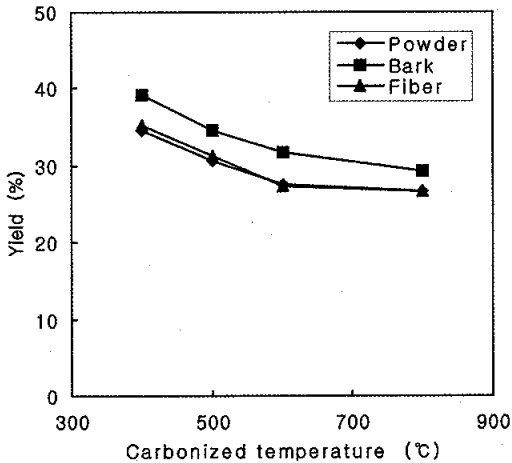


Fig. 1. Yields of woody charcoal carbonized at 400, 500, 600 and 800°C for 1 hour without supplying of any inert gas.

## 2.4. 요오드 및 톨루엔 흡착

제조한 목탄의 요오드(액상) 및 톨루엔(용제증기) 흡착성능은 일본공업규격<sup>13)</sup>의 활성탄시험방법에 준하여 측정하였다. 단 액상흡착 시험 시 0.05 mol 요오드용액에 목탄시료를 넣고 24시간 진탕한 후 여과, 적정하였다.

## 2.5. 세공특성

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

## 2.6. 가스제거율

뚜껑에 주입구가 붙은 20 l의 데시케이터 내 교반 스티어로 회전시키면서 주입구로부터 암모니아가스는 100 ppm, 초산 및 톨루엔은 50 ppm이 되도록 각각의 가스적정량을 마이크로주사기로 주입하였다. 가스농도가 안정화되면 목탄시료 1 g을 넣고 10, 30, 60,

120, 240분 및 24시간에 달한 시점에서 가스채취기(GASTEC製)로 데시케이터 내의 가스를 100 ml 또는 50 ml를 채집, 각각의 가스탐지관(GASTEC製, No. 3La, No.81)을 이용하여 데시케이터 내의 잔류가스 농도를 조사하였다. 목탄의 가스제거율은 데시케이터 내의 초기농도와 시간별 잔류농도로부터 계산하였다.

## 2.7. pH 측정

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

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1. 목탄 수율

원료로 사용한 목질재료는 모두 탄화온도가 상승하면 수율은 감소하였으나, 600°C 이상의 탄화온도에서는 수율감소가 적었다(Fig. 1). 목질부 탄화의 경우는 원료가 분말상이나 섬유상의 재료의 형상차이에 관계없이 거의 비슷한 수율을 나타내었으나, 수피는 목분이나 목섬유보다 전 탄화온도영역에서 높았다.

## 3.2. 원소분석

목질 탄화물의 원소분석 결과, 탄화온도의 증가와 더불어 C의 함량이 증가하며, H, O 등의 원소는 감소하였으나, 탄화온도 600°C까지는 이러한 변화가 컸으나, 그 이상의 탄화온도에서 탄화한 목질탄은 변화폭이 작은 경향이였다. 목분과 섬유의 온도별 목탄은 온도증가에 따른 C, H, N의 구성비율이 비슷하였으나 수피의 경우는 N이 소량 존재하고 있으며, 특히 회분함량이 탄화온도 증가와 더불어 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 800°C에서 제조한 수피탄화물의 회분함량이 10%로 매우 높았으며, 수피의 유기성분의 감소에 따라 회분함량이 상대적으로 증가한 것으로 추측할 수 있다. 일반적으로 수피에는 칼륨과 칼슘에 기인하

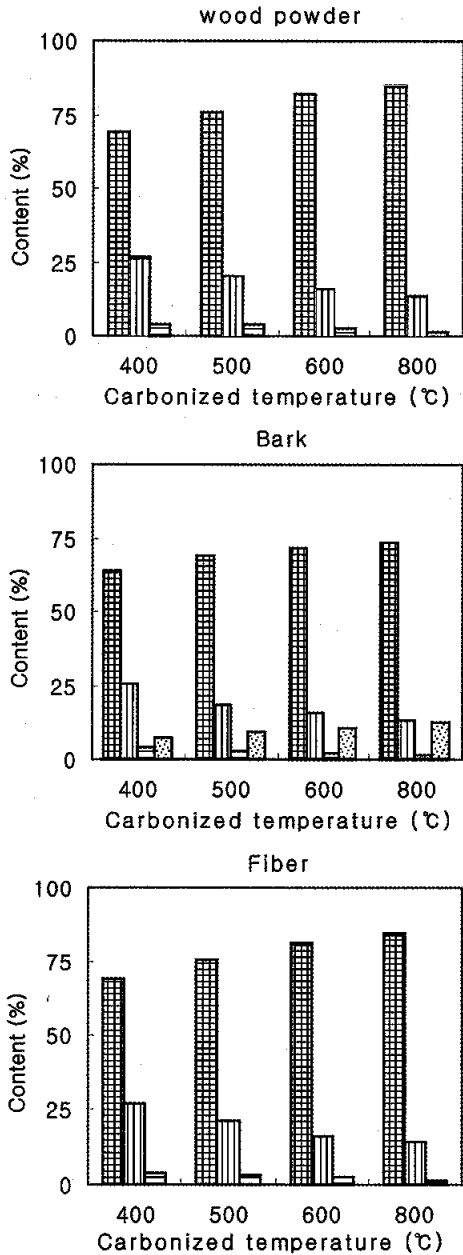


Fig. 2. Constitue elements of woody charcoal carbonized at 400, 500, 600 and 800°C.  
 ■: C, ▨: O, ▩: H, ▤: Ash

는 무기성분이 많으며, 또한 목질부에 비해 많은 실리카가 존재한다고 알려져 있다<sup>4)</sup>.

### 3.3. 비표면적

비표면적은 원재료의 차이에 관계없이 탄화온도가 증가할수록 다소 증가하다가 600°C에서 급격히 증대하여 최대를 나타내고 그보다 높은 탄화온도에서는 비표면적은 감소하였다(Table 1). 이는 400°C, 500°C의 저온에서는 미탄화물이 다량 함유되어 있어 세공이 충분히 발달되지 못하였을 뿐만 아니라 탄화 시 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 열 수축에 의해 세공특성이 변화한 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 편백과 졸참나무를 스테인리스 용기 내에 넣고 전기로에 장착하여 탄화한 결과 600°C에서의 탄화물이 가장 큰 비표면적을 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 탄화온도의 증가와 함께 감소하는 경향을 나타낸 安部 등<sup>9)</sup>의 연구결과와 일치하였다. 한편 재료별 비표면적은 목분 탄화물이 가장 많았고, 수피탄화물이 가장 적었으며 섬유 탄화물은 그들의 중간이었다.

또한 총 마이크로공극용적도 비표면적과 동일한 경향을 나타내어 사용한 원료 모두 600°C에서 제조한 탄화물이 최대를 나타내고 800°C 탄화물은 600°C 탄화물보다 낮았다. 즉 목분이나 목섬유탄화물이 비록 수피탄화물보다 평균세공경은 작은 경향이었으나, 공극용적과 비표면적이 수피탄화물보다 큰 경향이였다.

### 3.4. 요오드흡착

제조한 목탄의 요오드흡착성능을 구하기 위하여 활성탄 시험법에 따른 요오드 흡착량을 측정하였다. 그러나 목질탄화물은 활성탄에 비해 흡착평형에 걸리는 시간이 길다고 알려져 있기 때문에 흡착시간을 달리 하여 흡착량을 조사하였다. 활성탄의 경우는 JIS 규격대로 15분간 흡착으로 흡착평형에 이르러 24시간 흡착하여도 흡착량의 변화는 없었으나, 목탄의 경우

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

	carbonized temperature (°C)	average micropore diameter (nm)	total micropore volume (mL/g)	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
wood powder	400	13	35	153
	500	19	116	50.6
	600	10	84.7	3683
	800	0.9	58.1	252.9
bark	400	-	1.2	53
	500	-	2.4	10.4
	600	2.2	35.6	154.9
	800	2.1	18.8	82.0
fiber	400	-	1.2	53
	500	-	10.3	44.7
	600	1.6	85.5	372.0
	800	0.9	76.6	333.1

는 흡착 10시간까지는 비교적 급격히 흡착량이 증가하고 10시간 후에는 흡착량의 증가는 완만하였으며, 24시간 흡착 후에도 흡착량이 다소 증가할 것으로 추측되었다(Fig. 3).

立本<sup>12)</sup>는 활성탄의 입내확산계수는  $10^{-9} \sim 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec 범위의 것이 많으나, 목탄은  $10^{-13} \sim 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/sec 으로 활성탄에 비해 매우 작아서 활성탄에 비해 흡착 속도가 늦으며, 흡착 시 활성탄보다 긴 접촉시간을 필요로 한다고 하였다. 또한 人尾 등<sup>11)</sup>은 요오드 흡착 시 활성탄은 1시간 내에 흡착평형에 달하지만, 단풍나무 목탄은 3시간, 상수리나무나 야자껍질로 만든 탄은 140시간 후에야 흡착평형에 달한다고 하였으며, 17시간 후의 흡착량과 140시간 후의 흡착량으로 산출한 흡착속도는 수종, 재료의 형상 등에 따라 다르다고 하였다.

가능한 한 목질탄화물의 실제 흡착 성능을 구하려는 목적과 실험의 편의를 위하여 다음의 요오드흡착 성능 측정 시, 탄화물의 요오드흡착시간을 24시간으로 하였다.

사용한 목질탄화물은 탄화온도의 증가와 함께 요오드흡착능이 증가하는 경향이었으나, 목분과 목섬유의 경우, 요오드흡착성능은 600°C까지 급격하게 증가한 후, 800°C에서는 증가폭이 완만하였다. 수피탄화물의

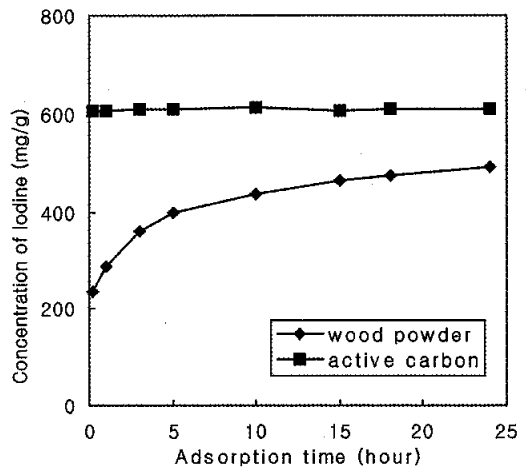


Fig. 3. Comparison of active carbon and woody charcoal on iodine amount adsorbed at 20°C for 24 hours.

흡착성능은 탄화온도의 증가와 함께 전 탄화온도영역에서 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 4). 安部 등<sup>9)</sup>은 질소, 공기기류 또는 스테인리스 용기를 이용하여 탄화한 목탄에 대해 요오드 흡착량을 조사한 바, 요오드용액 중에서 168시간 충분히 흡착시킨 경우, 탄화방법이나 수종의 차이에서 오는 영향은 작아지고 800°C까지의 탄화물은 탄화온도의 상승과 더

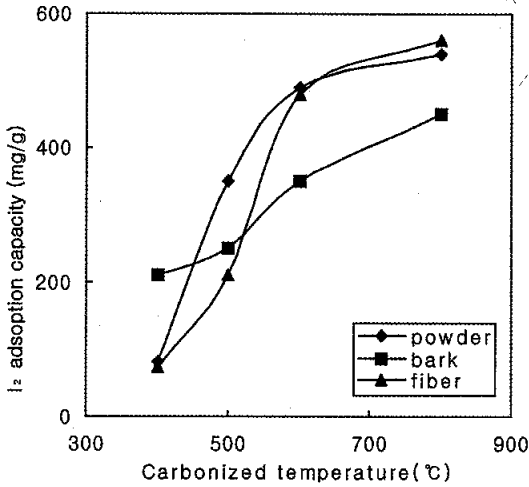


Fig. 4. Capacity of iodine adsorption for 24 hours by woody charcoals carbonized at 400, 500, 600 and 800°C.

붙어 요오드 흡착량이 증가하였다고 보고하였다.

그러나 본 실험에서는 400°C나 500°C의 저온탄화물의 요오드 흡착능은 수피탄화물이 다소 높았고 600°C, 800°C의 고온탄화물에서는 목분 또는 섬유탄화물의 목질부탄화물이 요오드흡착능이 높은 경향이 있었다. 이는 탄화에 의해 생성되는 비표면적 등의 세공 특성 차이에 의한 것으로 생각된다.

### 3.5. 톨루엔 흡착능

톨루엔 흡착능은 400°C, 500°C의 저온탄화 시 온도 증가와 함께 다소 증가하며, 600°C의 목질탄화물이 톨루엔 흡착능이 최대가 된 후, 온도가 더 높아지면 오히려 감소하였다(Fig. 5). 이와 같은 결과는 탄화 온도별 비표면적 변화의 경향과 매우 유사하였는데, 이는 목탄의 톨루엔흡착은 600°C에서 최대를 나타낸 비표면적과 매우 밀접한 관계를 갖고 있는 것을 나타낸다(Table 1). 安部 등<sup>9)</sup>의 벤젠증기 흡착량 실험에서도 질소기류 하에서 스테인리스 용기를 사용한 탄화에서도 600°C 탄화물의 벤젠증기 흡착량이 최대를 나타낸 후, 그 이상 온도에서의 탄화물의 흡착량은 감소하였다. 이는 톨루엔이나 벤젠 등과 같은 비극성의 용제의 경우 물리적인 흡착이 주로 작용하기 때문에 비

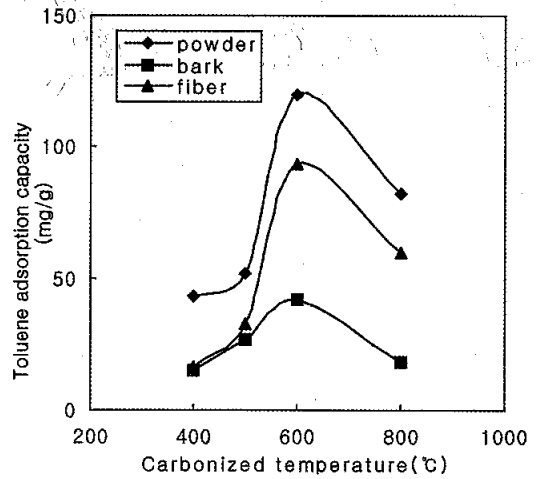


Fig. 5. Capacity of toluene adsorption for 24 hours by woody charcoals carbonized at 400, 500, 600 and 800°C.

표면적이 큰 재료가 높은 톨루엔 흡착량을 나타내는 것으로 생각된다.

### 3.6. 탄화물의 가스제거율

목탄의 화학적 특성이 탈취에 미치는 영향을 알아보기 위하여 초산 및 암모니아가스에 대한 흡착거동을 조사하였다.

400°C에서 탄화한 목탄의 초산가스제거율은 흡착시간의 증가와 더불어 서서히 증가하였고 목분탄과 수피탄이 목섬유탄보다 제거율이 높은 경향을 나타내었다. 그러나 500°C 이상의 탄화물에 있어서는 원재료간의 차이는 거의 없었으며, 흡착시작 15분만에 거의 100%에 가까운 가스제거율을 나타내었다. 반면 염기성가스인 암모니아가스에 대한 목탄의 가스제거율은 초산가스에서의 경우와는 달리 400°C 목탄이 가장 높은 암모니아가스 제거율을 나타냈고, 탄화온도가 높을수록 암모니아가스 제거율이 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 목탄에 의한 산성이나 염기성가스 제거는 安部 등<sup>8)</sup>의 탈취효과에 대한 실험에서도 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 저온탄화물일수록 알칼리 용액의 흡착량이 많아 산성 관능기가 풍부하고, 고온에서 탄화한 목탄일수록 산성용액의 흡착량이 많아

탄화온도 차이에 의한 목질탄화물의 흡착성 변화

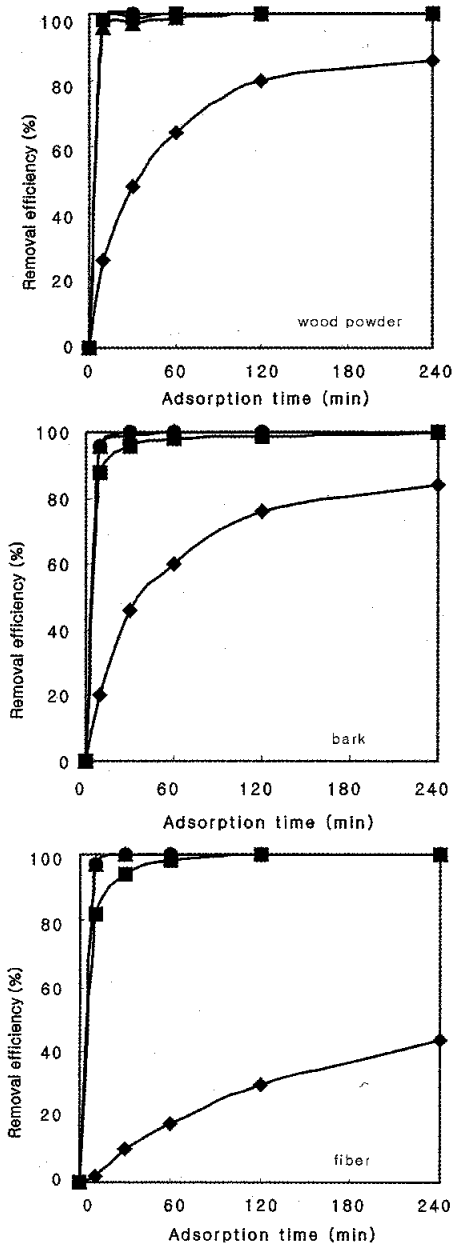


Fig. 6. Gas removal efficiency of woody charcoals in 20 l desiccator of 50ppm acetic acid. ◆: 400°C, ■: 500°C, ▲: 600°C, ●: 800°C.

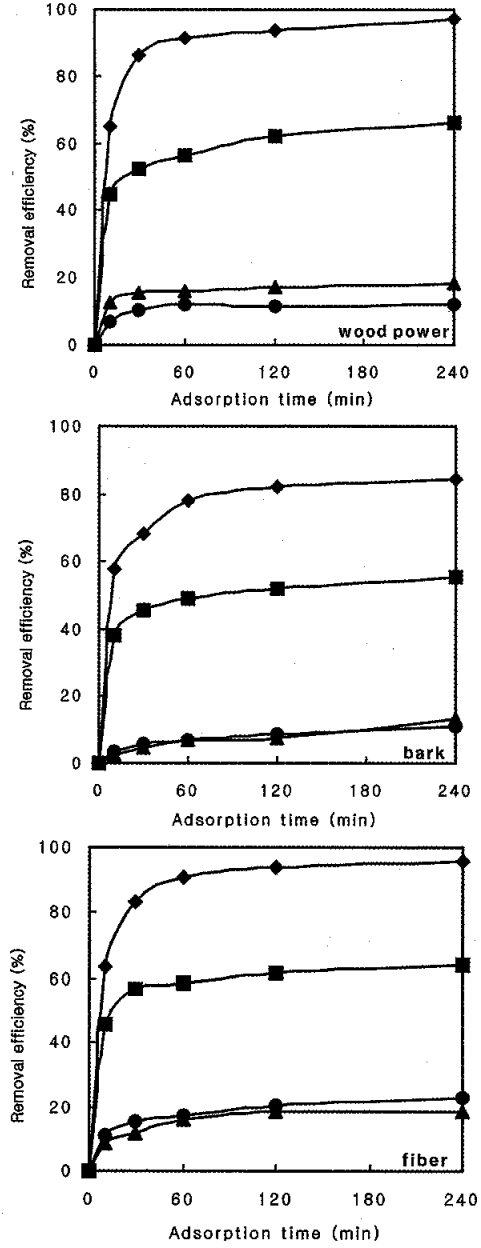


Fig. 7. Gas removal efficiency of woody charcoals in 20 l desiccator of 100ppm ammonia gas. ◆: 400°C, ■: 500°C, ▲: 600°C, ●: 800°C.

염기성 관능기가 풍부하다<sup>7,11)</sup>.  
목질탄화물의 pH를 측정된 결과(Table 2), 탄화온

도가 400°C와 같이 저온일 경우, 목탄은 약산성 또는 중성영역에서 탄화온도가 증가할수록 pH가 증가하여

Table 2. pH of woody charcoals carbonized at 400, 500, 600 and 800°C for 1 hour

carbonized temperature (°C)	pH of charcoals		
	wood powder	bark	fiber
400	5.28	7.77	4.14
500	7.32	8.29	6.53
600	9.29	8.85	8.67
800	9.62	12.36	9.18

600°C 이상의 고온탄화가 되면 알칼리성으로 변화되었다. 이러한 결과로부터 저온탄화물이 암모니아가스 흡착에, 고온탄화물은 초산가스 흡착에 효율적이며 목탄에 의한 흡착은 비표면적과 같은 물리적 흡착뿐만 아니라 화학적 흡착에 의해 그 성능이 달라진다고 생각된다. 목탄재료 간에는 목분탄과 목섬유탄의 암모니아가스 제거율이 높고 비슷하였으나 수피탄의 암모니아가스 제거율은 상대적으로 낮았는데 이는 수피탄의 경우 pH가 매우 높기 때문에 화학적 흡착량이 적었기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

북양젓나무의 목분, 목섬유, 수피를 온도별로 탄화한 목탄을 이용하여 탄화온도에 따른 목탄의 세공특성과 산염기 가스흡착 제거율을 조사하였다.

탄화온도가 증가할수록 수율은 감소하고, 구성하고 있는 원소 중, 탄소는 증가하나 수소와 산소는 감소하였다. 또한 목탄의 요오드흡착량은 활성탄에 비해 흡착평형에 이르는 시간이 늦으며, 목탄의 요오드 흡착 성능은 탄화온도의 증가와 함께 증가하나, 톨루엔 흡착 성능은 비표면적과 경향이 같아 600°C에서 최대를 나타내었다.

산염기가스의 제거율은 저온탄화물은 암모니아가스 제거에, 고온탄화물은 산성가스제거에 효과적으로 탄화온도의 영향을 매우 크게 받아 흡착제와 흡착질의 화학성이 흡착성에 크게 영향을 주는 것으로 생각되며, 목탄의 화학성에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. Aoyama, M., K. Seki, and S. Doi. 2001. Mercury adsorption onto pyrolyzed waste paper. *J. Environ. Sci. Health. A* 36(10): 2047~2054.
2. Aoyama, M., K. Seki, Y. Kurimo, K. Chen, and S. Doi. 2000. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by carbonized waste newsprint fiber. *Environmental Technology*. 21 : 1013~1018.
3. Kurimoto, Y. and S. Doi. Masakazu Aoyama, 2001. Removal of trichloroethylene from aqueous solution by pyrolyzed Japanese cedar bark. *J. Wood Sci* 47: 76~79.
4. 近藤民雄, 米澤保正, 右田伸彦. 1978. 木材化學. 共立出版株式會社. p. 500.
5. 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. *木材學會誌* 45(2): 171~177.
6. 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. *木材學會誌* 46(6): 596~601.
7. 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.
8. 安部郁夫, 岩崎訓, 丸山純, 福原知子. 2000. 木炭の脱臭性能. *科學と工業*. 74(3): 106~111.
9. 安部郁夫, 岩崎訓, 岩田良美, 古南博, 計良善也. 1998. 木炭の製造方法及び吸着特性の關係. *炭素*. 185: 277~284.
10. 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.
11. 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(スギ及びヒノキからの木炭の製造と物性). *炭素*. 160: 247~254.
12. 立本英機. 1997. 木炭の水質浄化における特性と問題点. *特産情報*きのこ. 12: 64~67.
13. 日本規格協會. 1991. 日本工業規格 活性炭試驗方法 JIS K1474.