

廢伐木에서 活性炭 開發을 위한 木炭 製造의 最適化 方案에 關한 研究[†]

金宗文 · *鄭燦教 · 閔丙勳*

水原大學校 環境工學科, *水原大學校 化學工學科

A Study on the Optimal Condition of Producing Charcoals to Develop Activated Carbons from a Discarded Timber[†]

Jong-Moon Kim, *Chan-Kyo Chung and Byong-Hoon Min*

Department of Environmental Engineering, The University of Suwon

Department of Chemical & Biochemical Engineering, The University of Suwon

요 약

국내에서 대표적으로 버려지는 폐벌목인 잣나무와 리기다소나무를 이용하여 고부가가치 제품으로 활용할 수 있는 활성탄 개발을 위해 목탄 제조의 최적조건을 측정하였다. 폐벌목 활성탄 제조에 관한 연구는 저온열분해 공정에 의한 폐벌목의 목탄 제조공정과 화학적 활성화반응을 이용한 목탄의 활성탄 제조공정으로 나누어지며 본 논문은 저온열분해에 의한 폐벌목의 목탄 제조공정을 다루고 있다. 실험결과, 목탄 제조공정의 경우 150°C에서 6시간 건조 후 500°C에서 60분 동안 열분해 공정을 거쳐 생성된 목탄이 요오드 흡착력과 비표면적(BET) 등의 물성이 가장 우수하였으며 SEM 사진을 관찰한 결과 이 조건에서 세공이 발달함을 알 수 있었다. 일반적으로 잣나무를 이용하여 제조된 목탄의 물성치가 리기다소나무를 이용한 목탄보다 우수함을 알 수 있었다. 본 연구의 최적 실험조건에서 잣나무를 이용한 목탄의 경우 BET 값이 약 640 m²/g에 이르렀다.

주제어 : 폐벌목, 열분해, 목탄, 활성탄, BET

Abstract

Using a pinus koraiensis and pinus rigida which are normally being discarded in South Korea, the optimal condition of producing charcoals has been studied to develop activated carbons which can be recycled as a higher value-added product. A study on manufacture of activated carbons from a discarded timber consists of two processes, the production process of charcoals from a discarded timber by low temperature pyrolysis process and the production process of activated carbons from the charcoals by chemical activation reaction. This study deals with the production process of charcoals from a discarded timber by low temperature pyrolysis process. As a results of experiment, it was investigated that charcoals produced through drying at 150°C for 6hr and pyrolysis process at 500°C for 1hr had the highest values in physical properties such as iodine number and BET surface area. Furthermore, through observing SEM images, the maximum development of porosity had been founded in this condition. It was confirmed that values of physical properties on using a pinus koraiensis are superior to the ones when using a pinus rigida. When charcoals were produced from a pinus koraiensis in this condition, BET surface area was approx. 640 m²/g.

key words : Discarded Timber, Pyrolysis, Charcoal, Activated Carbon, BET

1. 서 론

본 연구의 목적은 Fig. 1과 같이 우리나라 국토의

64.1%(국내 산림면적 6,389천ha)에 해당하는 산지¹⁾에서 생산되는 여러 종류의 임목 중 임지에 방치 또는 수집되어 이용되지 못하는 목재, 다시 말해 폐벌목을 이용하여 고부가가치재라 할 수 있는 활성탄으로써 활용하기 위함이다.

[†] 2008년 8월 13일 접수, 2008년 9월 30일 수리

* E-mail: ckchu@mail.suwon.ac.kr

국내에서 연간 82,000 m³의 폐벌목이 발생되고 있으나 이 중 60% 정도만이 재활용되고 있으며 나머지는 임지 내에 폐기된다.²⁾ 이렇게 버려지는 폐벌목을 이용하여 고부가가치 제품인 활성탄을 개발하기 위해서는 목재의 저온열분해를 통한 목탄의 성능평가와 활성화 공정에 대한 연구가 중요하다.

저온열분해를 이용한 목탄 제조공정은 폐벌목을 이용한 활성탄 개발 연구에 있어 중간과정이라 할 수 있으며 폐벌목의 활성탄으로써의 이용 가능성에 대한 본격적인 연구가 진행되기 위해서는 목탄 제조의 최적화가 반드시 이루어져야 한다. 따라서 본 연구는 가공기술과 제품의 용도 개발의 어려움으로 방치되거나 버려지고 있는 주요 벌목들을 이용하여 이를 활용도가 높은 활성탄 제조공정에 이용될 수 있도록 중간 재료인 목탄의 성능을 실험하고 목탄의 최적조건을 도출해 보고자 한다. Fig. 2에서 목탄 제조의 최적화 연구에 관한 추진 계획을 나타내었다.

2. 실험방법

2.1. 대표시료의 선정

본 연구에서는 산림청 2007년 통계연보를 기초로 2006년 말 기준, 우리나라의 임상에 따른 임목축적 면적의 42.9%에 해당하는 226백만m³를 구성하고 있는 침엽수림 중 대표수종이라 할 수 있는 잣나무와 리기다소나무를 대상목재로 선정하였다.

활엽수림과 혼효림의 경우 수종구분이 세분화 되지 않은 관계로 수종별로 구성비를 정확하게 파악하기 곤란할 뿐만 아니라 임지에 방치 또는 수집되어 이용되지 못해 폐벌목으로 발생될 확률이 침엽수림에 비해 비교적 적다고 할 수 있다.

전국 산림의 지역별 분포를 살펴보면 경기도 지역은 잣나무, 충남지역에서는 리기다소나무가 가장 많이 분포하고 있다.¹⁾

본 연구에 있어 대상수종의 분포지역이 중요한 의미를 갖는 이유는 폐벌목을 고부가가치를 가진 활성탄으

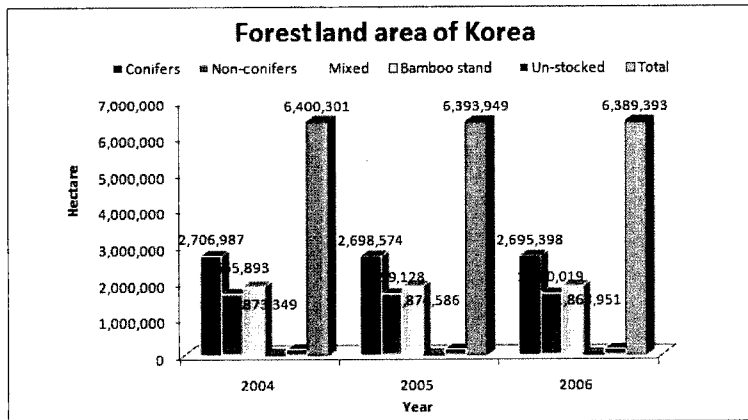


Fig. 1. Forest land area of Korea.

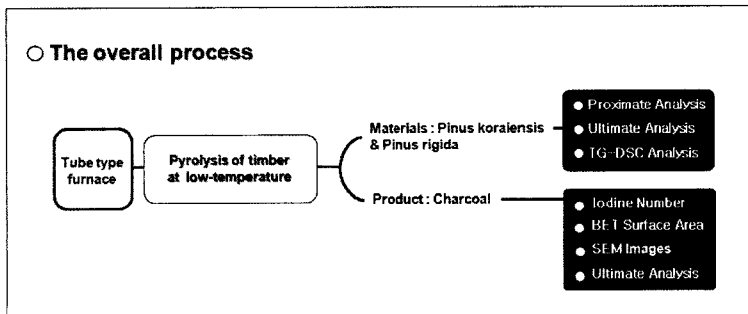


Fig. 2. Experiment and operation plan of the study.

로 생산하고 이를 유통시키기 위한 물류비용 산정에 있어 본 연구에서 선택한 잣나무와 리기다소나무가 다른 수종에 비해 상대적으로 유리할 것으로 판단되기 때문이다.

2.2. 대표시료의 물성분석

본 연구에 사용된 폐발목의 기본 물성치를 파악하기 위해 ASTM Standards에 따라 공업분석과 원소분석을 실시하였으며, 분석결과를 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

2.2.1. 공업분석(Proximate analysis)

ASTM D5142-04 Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures을 이용하여 시료 중 수분함량(Moisture Contents), 강열잔분(Total Ash Contents), 휘발분(Volatile Matter) 그리고 고정탄소(Fixed Carbon) 함량을 조사하였다.

2.2.2. 원소분석(Ultimate analysis)

1) 탄소(C), 수소(H), 질소(N)

LECO사의 CHN-2000 CHN Elemental Analyzer를 이용하여 분석하였다.

2) 황(S)

LECO사의 S-144DR Sulfur Analyzer를 이용하여 분석하였다.

3) 염소(Cl)

ASTM D2361-02 Standard Test Method for Chlorine in Coal을 이용하여 분석하였다. 적정장치로는 Potentiometric Titrator (Model 960, Thermo Orion)를 이용하여 End Point를 조사하였으며, Silver and Silver Chloride Electrode를 사용하여 0.025N-AgNO₃로 적정하였다.

2.3. 저온열분해 실험장치 구성

본 연구의 저온열분해에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에 사용된 전기로는 최고 1500°C까지 승온이 가능하며 발열체는 SiC로 구성되어 있다. 그리고 온도의 설정은 PID Controller에 의해서 설정온도의 ±5°C 이내로 조절이 가능하다.

본 전기로는 반응기의 길이가 100 mm이고, 내경이 45 mm, 외경이 50 mm인 알루미늄 반응관을 사용하였다. 반응기내의 반응온도는 K-type 열전대에 연결된 온도측정 장치를 사용하여 측정하였다. 탄화과정 중 반응기 내에 잔존하는 산소 및 외부로부터 유입되는 산소에 의한 시료의 부분산화 및 연소를 방지하기 위하여 유량계를 이용하여 질소(N₂)가스를 50 ml/min씩 정량 공급하여 반응기 내부의 불활성 분위기를 유지하였다.³⁻⁶⁾

2.4. 저온열분해 실험방법의 선정

2.4.1. 열분석시스템(Thermo Gravimetry Analysis/Differential Scanning Calorimeter)을 이용한 저온열분해 온도의 선정

본 연구에서는 잣나무와 리기다소나무 고유의 열적특

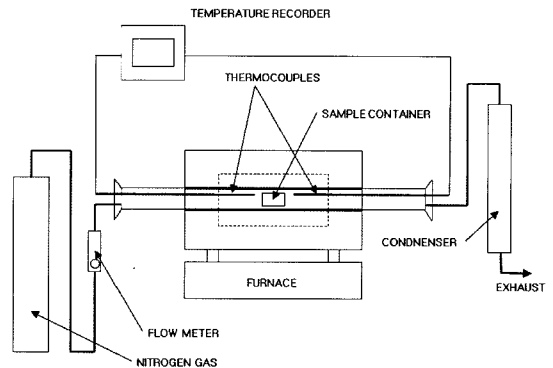


Fig. 3. Schematic diagram of carbonization apparatus.

Table 1. Proximate analysis of Pinus koraiensis and Pinus rigida [Unit: wt.%, air-dried basis]

	Moisture	V.M.	F.C.	Ash
Pinus koraiensis	6.44	83.16	10.2	0.2
Pinus rigida	6.95	82.98	8.57	1.5

*V.M. : Volatile Matter
F.C. : Fixed Carbon

Table 2. Ultimate analysis of Pinus koraiensis and Pinus rigida [Unit: wt.%, dry basis]

	C	H	N	S	Cl	O	Ash
Pinus koraiensis	52.1	5.6	0.1	0.08	0.10	41.81	0.21
Pinus rigida	49.7	6.4	0.2	0.04	0.11	41.94	1.61

성을 파악하여 두 목재에 맞는 최적의 건조온도와 저온 열분해 온도를 설정하기 위해 NETZSCH STA 409 (Germany) 열분석시스템을 이용하여 열중량 분석과 시차주사열량계 분석을 시행하였다.

본 분석을 위해 온도를 일정한 속도로 변화시키는 dynamic mode를 이용하였으며, 질소(N₂)가스를 흘려주며 시료의 열적 특성변화를 연속으로 측정하였다. 승온 속도 변화에 따른 열중량 분석결과를 살펴보기 위해 승온속도를 각각 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min으로 달리 하여 진행하였다.

시차주사열량계는 가열, 냉각 또는 일정한 온도를 유지하는 동안 시료가 흡수 또는 방출하는 에너지(dΔQ/dt)를 측정하는 분석 장비로서 시료와 표준물질 간의 온도차를 감지하여 그 온도차를 보상하기 위해 온도가 낮은 쪽으로 전기 에너지를 공급하여 온도를 항상 같게 해주는 원리를 이용한다. Fig. 4에서는 흡수하는 열의 차이에 따른 시차주사열량계의 plot을 설명하고 있다.

2.4.2. 건조조건 선정

본 연구에서 잣나무와 리기다소나무에 각각 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min으로 승온속도에 변화를 주어 열중량 분석을 시행한 결과 목재의 건조조건이 목재의 저온열분해 과정에 영향을 미칠 수 있다는 예상을 도출할 수 있었다.

TG 곡선의 해석을 기초로 잣나무와 리기다소나무의 건조온도는 100°C 이상 200°C 미만의 구간에서 설정하는 것이 바람직하므로 본 실험을 위해 건조온도는 각각 100°C, 150°C, 180°C로 설정하였으며 건조시간은 각각 3시간, 6시간, 9시간으로 설정하였다.

본 비교 테스트를 위해 잣나무를 각 조건 별로 설정한 온도와 시간에 따라 건조한 후 500°C에서 60분간

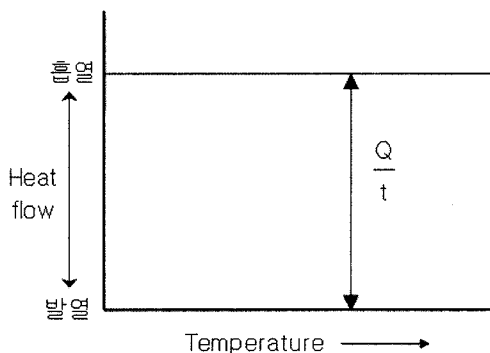


Fig. 4. DSC plot from heat flow.

각각 동일한 조건으로 저온열분해 하여 목탄의 탄화수율과 요오드 흡착성능을 평가하였다.

2.4.3. 저온열분해 운전조건 선정

목탄의 요오드 흡착성능과 수율에 가장 긍정적인 영향을 미치는 건조조건은 실험을 통해 150°C, 6시간이라는 결론을 도출하였으며(3.2절) 열분석시스템 분석결과(3.1절) 목재의 적정 저온열분해 온도구간이 350°C부터 500°C 사이일 것이라는 분석결과를 도출하였다.

본 연구에서는 이를 근거로 건조조건을 150°C, 6시간으로 고정하고 목재의 저온열분해 실험온도를 350°C, 400°C, 500°C 및 600°C로 각각 설정하였다. 그리고 열분해 시간은 최소 15분을 기본으로 30분, 60분, 90분으로 각각 설정하여 저온열분해 후 생산되는 목탄의 수율과 성능을 평가하고 이를 기초로 최적의 저온열분해 조건을 찾아보고자 하였다.

Fig. 5는 본 연구에서 설계한 운전조건에 대한 자동제어 Logic을 통해 목재의 건조과정과 저온열분해 실험과정을 설명하고 있다.

2.5. 목탄의 성능평가 방법

2.5.1. 요오드 흡착력(Iodine Number)

저온열분해 공정을 통해 생산된 목탄의 요오드 흡착력 또는 요오드가(Iodine Number)평가를 위해 활성탄의 흡착성능 평가방법인 한국공업규격(KS M 1802:2003) 시험법을 이용하였다.

본 분석방법은 시료에 요오드 용액을 가하여 흡착시킨 후, 상층액을 분리하고, 지시약으로서 녹말 용액을 가하여 티오황산나트륨 용액으로 적정하여 잔류하고 있

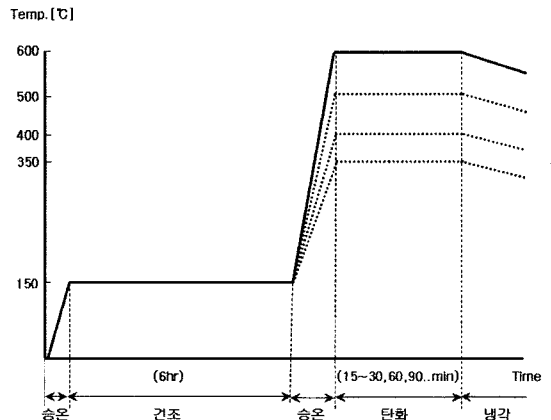


Fig. 5. Automatic control logic in operation.

는 요오드 농도로부터 요오드 흡착량을 구하고, 흡착 등온선을 그려 그 흡착 등온선에서 요오드의 잔류 농도가 2.5 g/1000ml일 때의 흡착량을 구하여 요오드 흡착성능으로 하였다.

2.5.2. 미세기공 및 비표면적 측정(Micro/Mesopore and BET Surface Area Analysis)

저온열분해 공정을 통해 생산된 목탄의 미세기공 및 비표면적 측정을 위해 기상흡착장치(Volumetric Adsorption Analyzer)의 일종인 ASAP2010(Micromeritics Co., U.S.A)를 이용하여 N₂를 대상으로 미세기공 및 비표면적을 측정하였다.

분석에 앞서 시료를 파쇄하고 35 Mesh Testing Sieve를 통과시켜 500 µm 미만으로 제어 후에 전처리 과정이라 할 수 있는 탈기체 공정을 12시간에 걸쳐 2단계로 나누어 시행하였다. 우선 1단계로 150°C에서 시료의 표면과 세공에 잔류할 수 있는 수분을 제거하였으며, 2단계로 300°C에서 시료의 세공에 잔류할 수 있는 불순물과 휘발성 물질 등을 제거하였다.

2.5.3. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)

목탄의 표면 이미지를 관찰하기 위해 JSM-5600(JEOL, Japan)를 이용하였다. 본 분석을 위해 Specimen에 Silver Paste를 바르고 시료를 뿌린 후 Gold Coating을 하여 전처리 완료된 시료를 1000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석시스템 (Thermo Gravimetry Analysis/Differential Scanning Calorimeter) 분석결과

본 연구에 사용된 잣나무와 리기다소나무의 열중량 분석과 시차주사열량계 분석을 시행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

열중량 분석결과를 살펴보면 잣나무와 리기다소나무 모두 연속적인 열중량 감소과정에 있어 2단계에 걸쳐 급격한 중량감소를 보인다는 점을 확인할 수 있다. 1차 중량감소를 보이는 200°C 전후의 온도구간은 목재의 흡착수 탈수와 기화에 의한 것이라 판단되며 300°C 이후에 나타나는 급격한 2차 중량감소는 질소 분위기에서 목재가 착화되어 물성의 변화를 시작하기 때문인 것으로 사료된다.

TG 곡선의 해석을 통해 본 연구에서는 목재의 건조

온도를 100°C 이상 200°C 미만의 구간에서 설정하였으며 목재의 저온열분해를 위해 최소 350°C 이상의 온도가 필요함을 확인할 수 있었다.

시료와 표준물질의 온도를 변화시키면서 에너지의 입력차이를 함수로서 측정하는 시차주사열량계 분석결과 는 다음과 같다.

우선 잣나무와 리기다소나무 모두 100°C 이전에서 DSC 곡선이 상승하는 1차 흡열을 거치게 된다. 이는 목재의 흡착수가 탈수 후 기화되기 전에 갖게 되는 흡열과정으로 판단된다. 100°C 이후에는 흡착수가 기화되는 물성변화를 시작하면서 300°C 부근까지 DSC 곡선이 하강하는 1차 발열이 진행된다. 300°C 부터 350°C 사이의 온도구간에서는 잣나무와 리기다소나무 모두 DSC 곡선이 상승하는 2차 흡열을 보이는데 이는 질소 분위기에서 목재가 착화되어 물성의 변화를 시작하기 전에 갖게 되는 흡열과정으로 사료된다.

350°C 부터 500°C 사이의 온도구간에서는 잣나무와 리기다소나무 모두 DSC 곡선이 하강을 시작하는 2차 발열을 거치게 된다. 이는 목재가 목탄으로 변화하는 물성변화에서의 발열과정일 것이라 사료되며, 결국 350°C 부터 500°C 사이의 온도구간이 두 목재의 저온열분해에 적합한 온도구간일 것이라 예상된다.

500°C 이후부터는 DSC 곡선이 상승하는 3차 흡열이 진행되는데 이는 목재가 목탄으로 물성변환 후 목탄으로서 새로운 물성변화를 일으키기 전에 갖게 되는 흡열과정일 것이라 사료된다.

본 연구에서는 TG 곡선을 기초로 잣나무와 리기다소나무의 저온열분해를 위한 최소온도조건을 350°C로 설

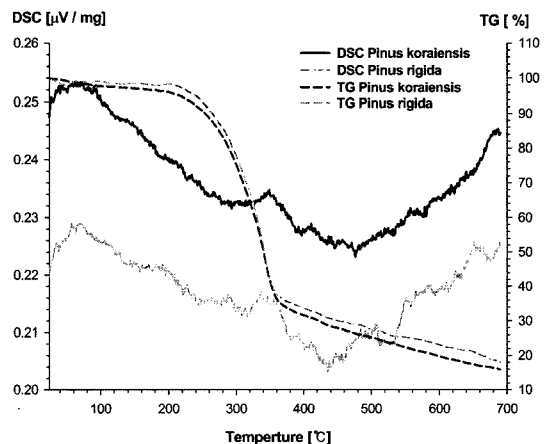


Fig. 6. TG and DSC curves of Pinus koraiensis and Pinus rigida (Range: 20°C/5.0[°C/Min]/700°C).

정하였다. 그리고 DSC 곡선의 해석을 기초로 두 목재 모두가 목탄으로 변화하기 위해 발열을 나타내는 350°C 부터 500°C 사이의 온도구간인 350°C, 400°C, 500°C 를 각각 두 목재의 저온열분해를 위한 실험온도로 설정 하였으며 350°C 미만과 500°C 이상의 온도는 두 목재 의 저온열분해 조건에 부합하지 않는 것으로 사료된다.

위와 같은 열중량 분석과 시차주사열량계 분석의 검증 및 결과해석의 확인을 위해 DSC 곡선 내에서 두 목재 모두가 목탄으로 물성변환을 완료한 이후의 온도 라고 예상되는 600°C를 저온열분해 실험온도에 추가하였다. 잣나무와 리기다소나무에 승온속도 변화를 주어 열중량 분석을 시행한 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타 내었다.

승온속도를 각각 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min으로 달리 설정하여 열중량 분석을 진행한 결과, 잣나무와 리기다소나무의 TG 곡선은 모두 전반적으로 유사한 패턴 을 나타냈다. 그러나 리기다소나무의 경우 승온속도가 10°C/min으로 급격히 상승함에 따라 1차 중량감소를 보 이는 200°C 전후의 온도구간에서 중량감소를 폭이 크 게 확대되는 것을 확인할 수 있었다.

잣나무의 경우, 승온속도의 상승에 따른 1차 중량감 소율 변화의 폭은 리기다소나무에 비해 적었으나 350°C 이상의 온도구간에서 나타나는 2차 중량감소의 경우, 승 온속도 상승에 따른 중량감소율의 차이가 뚜렷하게 나 타나는 것을 확인할 수 있었다.

이는 승온속도의 급격한 상승이 목재 흡착수의 탈수

와 기화속도에 영향을 미친 것으로 사료된다. 결국 승 온속도의 급격한 상승에 의해 발생하는 1차 중량감소구 간의 미미한 차이가 350°C 이상의 온도구간에서의 나 타나는 2차 중량감소율에 영향을 주었다고 예상 할 수 있다.

승온속도의 변화에 따른 열중량 분석결과에 기초하여, 목재 흡착수의 탈수 및 기화과정인 건조조건이 목재의 저온열분해 과정에 영향을 미칠 수 있다는 예상을 도출 할 수 있었다. 이를 응용하여 건조시간과 건조온도가 목 재의 저온열분해 공정에 미칠 수 있는 영향을 판단하기 위해 건조조건에 따른 목탄의 수율비교와 간단한 성능 테스트를 시행하기로 하였다.

3.2. 건조조건에 따른 목탄의 탄화수율과 요오드 흡착력의 비교

잣나무를 각 조건 별로 설정한 온도와 시간에 따라 건조한 후 500°C에서 60분간 각각 동일한 조건으로 저 온열분해 한 후 열분해 전후의 무게를 측정하여 얻어진 목탄의 탄화수율과 요오드 흡착성능의 비교 값을 Fig. 9에 제시하였다.

실험결과, 150°C에서 6시간 동안 건조한 잣나무가 저 온열분해 후 340 mg/g의 요오드 흡착성능과 25.77%의 탄화수율을 보여 가장 우수하였다.

건조온도를 150°C으로 고정하고 건조시간을 3시간, 6 시간, 9시간으로 달리하여 건조한 후 각각 500°C에서 60분간 동일한 조건으로 저온열분해 시킨 결과, 잣나무

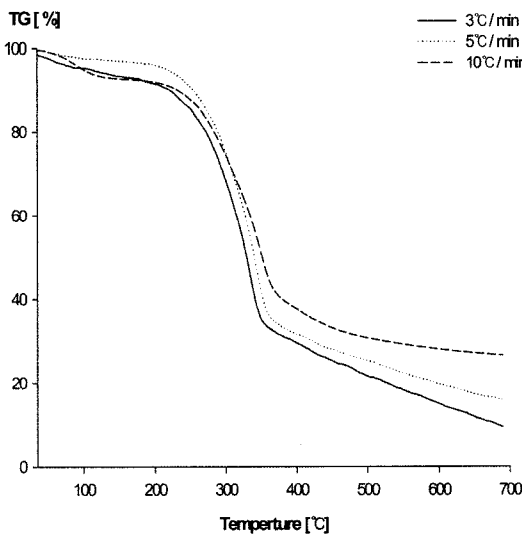


Fig. 7. TG curves of Pinus koraiensis.

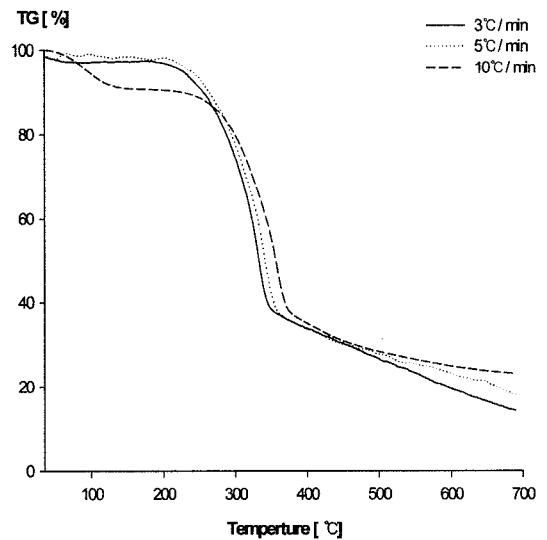


Fig. 8. TG curves of Pinus rigida.

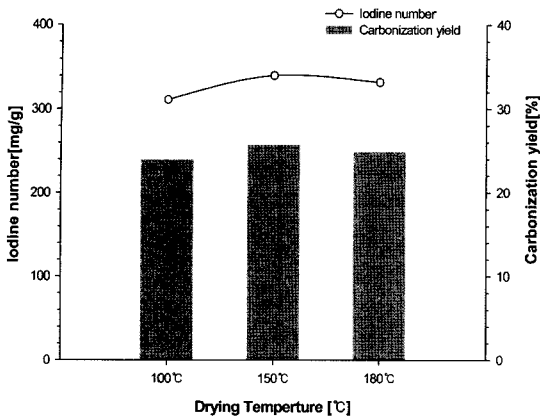


Fig. 9. Variation of the iodine number and carbonization yield by the change of drying condition (Pinus koraiensis, carbonization condition: 500°C, 60 min).

의 건조시간이 3시간일 때보다 건조시간이 6시간일 때 요오드 흡착성과 탄화수율이 우수하였으며 건조시간을 6시간에서 9시간으로 늘리더라도 저온열분해 후 목탄의 요오드 흡착성과 수율은 거의 동일하다는 결과를 얻을 수 있었다.

위의 실험을 기초로 목재의 저온열분해 과정에 앞서 진행되는 건조과정에서 목탄의 요오드 흡착성과 수율에 가장 긍정적인 영향을 미치는 건조조건은 150°C, 6시간이라는 결론을 도출할 수 있었다.

3.3. 저온열분해 조건에 따른 목탄의 요오드 흡착력 비교

열분해 온도와 열분해 시간의 변화에 따른 목탄의 요오드 흡착력의 성능평가 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다.

성능평가 결과를 살펴보면 잣나무와 리기다소나무 모두 500°C에서 60분간 열분해 시 가장 뛰어난 요오드 흡착력을 보였으며 잣나무가 리기다소나무에 비해 동일 조건에서 우수한 요오드 흡착력을 나타냈다.

열분해 온도를 기준으로 살펴보면, 열분해 시간과 상관없이 500°C에서 요오드 흡착력이 대부분 정점을 찍었으며 600°C부터는 감소하는 경향을 보였다. 특히 600°C에서 30분 이상 열분해 시 요오드 흡착력은 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

앞서 시행한 잣나무와 리기다소나무의 열중량 분석과 시차주사열량계 분석결과를 나타내는 Fig. 6을 살펴보면, 500°C 이후의 온도에서는 두 목재의 DSC 곡선이 상승하는 3차 흡열이 나타나며 이러한 3차 흡열과정은

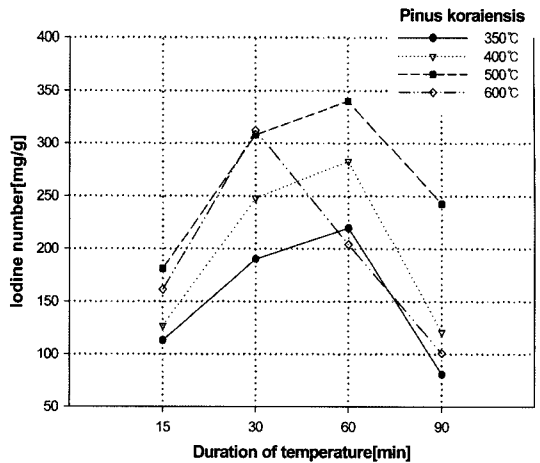


Fig. 10. Iodine number curves by the change of carbonization condition (Pinus koraiensis).

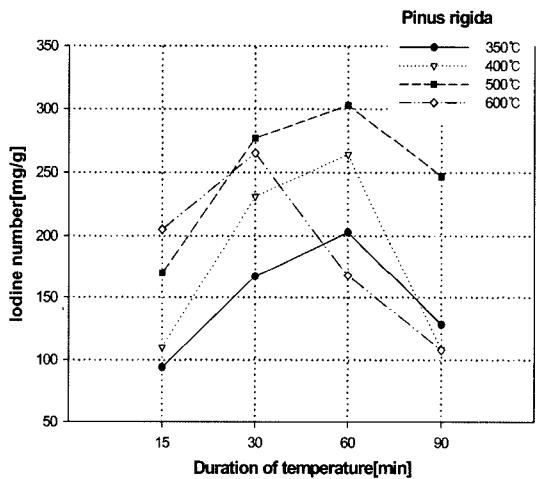


Fig. 11. Iodine number curves by the change of carbonization condition (Pinus rigida).

350°C부터 500°C 사이의 온도구간에서 목재가 목탄으로 물성변환을 완전히 마감하고 그 이후에 진행되는 과정이라 할 수 있다. 따라서 600°C는 목재가 목탄으로서 세공발달을 완료한 500°C 이후의 온도이므로 오히려 목탄의 세공에 열적 충격을 가하는 온도구간일 것이라 예상할 수 있다.

열분해 시간을 기준으로 살펴보면 모든 온도조건에서 열분해 시간을 60분에서 90분으로 증가시켜 보았으나 600°C를 제외한 모든 온도에서 목탄의 요오드 흡착력은 60분에서 정점을 찍고 이후 감소하는 경향을 보였다.

위의 실험결과를 통해, 500°C 이상의 열분해 온도와 60분 이상의 열분해 시간은 더 이상 목탄의 세공 발달

에 도움을 주지 않는다는 결론을 도출할 수 있었다.

3.4. 저온열분해 조건에 따른 목탄의 비표면적 비교

열분해 온도와 유지시간의 변화에 따른 목탄의 비표면적 측정결과를 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다.

요오드 흡착력과 마찬가지로 BET 측정결과 또한 잣나무와 리기다소나무 모두 500°C에서 60분간 열분해 시 가장 뛰어난 성능을 나타내었으며 잣나무가 리기다소나무에 비해 동일 조건에서 우수한 BET 값을 나타냈다.

열분해 시간을 기준으로 살펴보면 모든 온도조건 15분~60분 사이에서는 온도유지시간이 늘어남에 따라 BET 값이 증가하는 양상을 보이다가 열분해 시간을 60분에서 90분으로 증가시키자 BET 값이 급격히 감소하

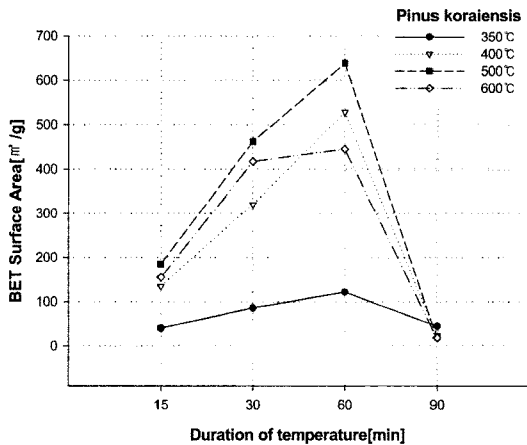


Fig. 12. BET surface area curves by the change of carbonization condition (Pinus koraiensis).

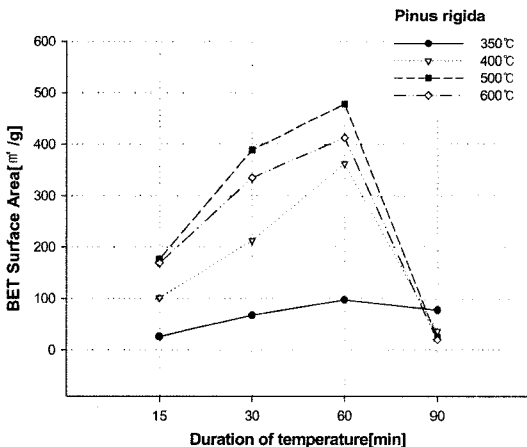


Fig. 13. BET surface area curves by the change of carbonization condition (Pinus rigida).

는 경향을 보였다.

요오드 흡착력과 BET 측정결과를 기초로 각각의 저온열분해 조건에 따른 목탄의 성능평가 결과를 해석해 보면 열분해 온도가 상승하고 열분해 시간이 늘어남에 따라 목재는 연속적으로 세공의 발달을 진행하다가 500°C, 60분 저온열분해 조건을 정점으로 그 추이가 하락하는 경향을 나타낸다.

500°C, 60분 저온열분해 조건에서 목재는 목탄으로서 완전한 물성변환을 완료하고 결국 물성변환을 통해 세공발달을 완료한 목탄은 이후의 저온열분해 조건에서는 오히려 열적 충격으로 인해 세공의 발달정도가 감소하는 경향을 보이게 되는 것이라 판단된다. 그리고 350°C를 제외한 400°C, 500°C, 600°C 온도조건에서 모두 열분해 시간을 60분에서 90분으로 증가시킨 이후 BET 값의 하락폭이 요오드 흡착력의 하락폭에 비해 비교적 큰 것으로 보아 열분해 시간의 증가로 인해 액상 흡착을 담당하는 중간세공(mesopore) 보다는 가스의 흡착을 담당하는 미세세공(micropore)이 열적충격으로 더 많이 손상 받았을 것이라 사료된다.

3.5. 목탄의 표면 이미지 (SEM images) 비교

목탄의 열분해 조건에 따른 세공발달 정도의 차이를 직접 확인하기 위해 SEM을 사용하였다.

전처리 완료된 목탄을 SEM 장비에서 1000배의 배율로 촬영하여 Fig. 14~Fig. 17과 같이 선명한 SEM 이미지를 확보하였다.

잣나무와 리기다소나무 모두 요오드 흡착력과 BET surface area 값에서 350°C, 15분 열분해 시 가장 미미한 성능을 나타내었으며 500°C에서 60분 열분해 시 가장 우수한 성능을 보였던 이유가 SEM 이미지에 나타났다.

SEM 이미지를 분석해 보면 350°C, 15분 열분해 후 생산된 잣나무 목탄과 리기다소나무 목탄의 경우 목탄의 표면에 세공이 제대로 발달하지 못한 것을 확인할 수 있다. 반면 500°C에서 60분 열분해 후 생산된 목탄의 경우 전체에 걸쳐 골고루 세공이 분포하고 있다. 또한 거대세공(macropore)안에 중간세공(mesopore)이 규칙적으로 존재하고 있으며 중간세공(mesopore)내부에도 미세세공(micropore)이 분포할 가능성이 매우 높다.

이와 같이 본 연구에서는 목탄의 표면에 발달한 세공 분포를 SEM 이미지를 통해 시각적으로 분석함으로써 각각의 열분해 조건에 따른 목탄의 요오드 흡착력과 BET 값의 차이에 대한 원인을 규명할 수 있었다.

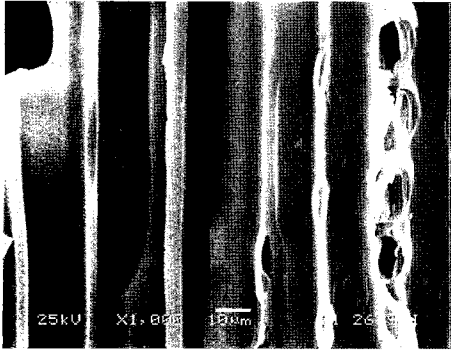


Fig. 14. SEM images of charcoals from *Pinus koraiensis* (pyrolysis condition: 350°C, 15 min/magnification: ×1000).

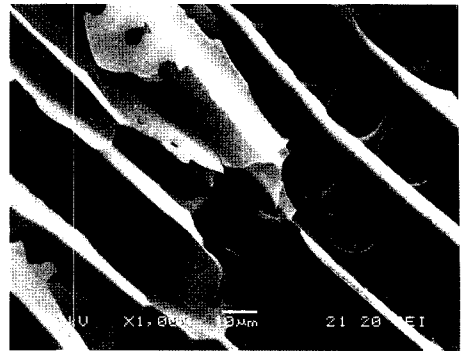


Fig. 16. SEM images of charcoals from *Pinus koraiensis* (pyrolysis condition: 500°C, 60 min/magnification: ×1000).

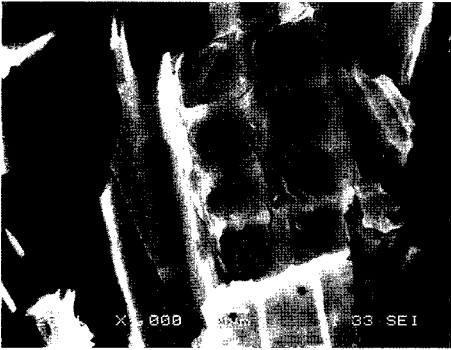


Fig. 15. SEM images of charcoals from *Pinus rigida* (pyrolysis condition: 350°C, 15 min/magnification: ×1000).

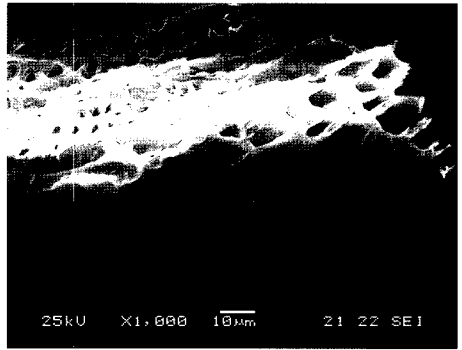


Fig. 17. SEM images of charcoals from *Pinus rigida* (pyrolysis condition: 500°C, 60 min/magnification: ×1000).

Table 3. Ultimate analysis of charcoals from *Pinus koraiensis* and *Pinus rigida* (pyrolysis condition: 500°C, 60 min) [Unit: wt.%, dry basis]

	C	H	N	S	O+Ash
<i>Pinus koraiensis</i>	82.1	2.35	0.34	0.02	15.19
<i>Pinus rigida</i>	79.3	2.89	0.36	0.02	17.43

지금까지 본 연구에서의 저온열분해를 통한 목탄의 성능평가 과정을 정리해보면 가장 우수한 성능을 갖춘 목탄의 생산을 위한 최적의 조건으로는 잣나무와 리기다소나무를 150°C에서 6시간 건조 후에 500°C에서 60분간 저온열분해를 시행하는 것이 요오드 흡착력, BET 값, SEM 이미지 관찰결과 등 모든 면에서 바람직하다는 결론을 도출할 수 있다.

3.6. 목탄의 원소분석 (Ultimate analysis)

본 연구에서는 500°C에서 60분 저온열분해 조건이 가장 우수한 성능을 갖춘 목탄의 생산을 위한 최적의

열분해 조건이라는 결론을 도출하고 500°C에서 60분 저온열분해 후 생산된 잣나무 목탄과 리기다소나무 목탄의 기본물성을 확인하기 위해 각각의 원소분석을 시행하였다.

Table 3에서는 500°C에서 60분 저온열분해 조건으로 생산된 목탄의 간략한 원소분석 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

국내에서 폐벌목으로 방치되어 있는 대표 수종인 잣나무와 리기다소나무를 이용한 활성탄 개발 연구에 있

어 중간과정이라 할 수 있는 목탄 제조의 최적조건을 찾았다.

저온열분해 공정과 목탄의 성능평가 실험을 통해 얻어진 목탄 제조의 최적조건은 다음과 같다.

1. 150°C에서 6시간 건조조건이 저온열분해 후 생성된 목탄의 요오드 흡착성능과 탄화수율이 가장 높았다. 또한 잣나무가 리기다소나무 보다 동일한 조건에서 목탄의 요오드 흡착성능과 탄화수율이 우수하였다.

2. 최적의 건조조건 후 500°C에서 60분간 저온열분해시켜 생성된 목탄이 요오드 흡착력, BET 값 등의 물성치가 가장 높았으며 또한 SEM을 이용한 관찰에서 세공이 발달하여 세공의 분포가 골고루 존재함을 알 수 있었다.

본 연구에서 세공구조가 가장 발달하고 가장 높은 BET 값을 나타낸 목탄의 실험조건은 다음과 같다.

BET surface area : 638 m²/g

수종: 잣나무(Pinus koraiensis)

목탄의 제조조건: 150°C에서 6시간 건조하여, 500°C에서 60분간 저온열분해

사 사

본 연구는 수원대학교 환경청정기술연구센터 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 산림청, 2008 : 산림자원, 산림청 2007년 통계연보.
2. 정찬교, 2000 : 폐벌목을 이용한 활성탄 생산의 산업화 기술개발, 농림부.
3. Patrick, A. Horne, and Paul, T. Williams, 1996 : Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass, *Fuels* 75(9), pp. 1051-1059.
4. Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, M. F., 1978 : Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Sci.
5. H. Smisek, and S. Cerny, 1970 : Activated Carbon, Manufacture, Properties and Applications, New York, Elsevier Pub Co.
6. Deitz, V. R., 1944 : Bibliography of Solid Adsorbents, United States Cane Sugar Refiners Bone Char Manufactures and National Bureau of Standards, pp. 689.
7. 안학수, 1999 : 숯 활성탄 · 열초액의 불가사의, 도서출판 책, pp. 15-38.



金宗文

- 2000. 2. 수원대학교 환경공학과 학사
- 2002. 2. 수원대학교 환경공학과 석사
- 현재 한국방송통신대학교 경영학과 석사과정, 수원대학교 환경공학과 박사과정 졸업예정



鄭燦毅

- 1983. 2. 독일 베를린공과대학교 설비공학 공학사
- 1988. 2. 독일 베를린공과대학교 에너지공학 공학석사
- 1990. 11. 독일 베를린공과대학교 환경공학 공학박사
- 현재 수원대학교 교무처장, 수원대학교 환경청정기술연구센터 소장, 수원대학교 환경공학과 교수



閔丙勳

- 1978. 2. 서울대학교 화학공학과 학사
- 1980. 2. KAIST 화학공학과 석사
- 1986. 7. 프랑스 I.N.P.T 박사
- 현재 수원대학교 고온첨단과학기술원 원장, 수원대학교 화공생명공학과 교수