

숯의 유해물질과 이들의 연소 중 상변화에 대한 열분석 연구

A Thermal Study of the Harmful Chemical Species of Charcoal and Their Transformation during Combustion

윤 혜 온(Yoon Hye-On)^{1,*} · 김 기 현(Kim Ki-Hyun)²

¹한국기초과학지원연구원 분석연구부
(Korea Basic Science Institute, Seoul 136-701, Korea)

²세종대학교 환경에너지융합학과
(Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul 143-747, Korea)

요약 : 숯은 제조 및 활용과정에서 연소를 통해 함유된 성분들을 방출한다. 연소는 숯의 화학조성뿐만 아니라 숯의 표면 물성변화를 초래하고 다른 성분을 흡착하기 쉬운 상태로 변형시키기도 한다. 본 연구에서는 국내에서 시판되는 4종 숯에 대하여 화학적, 열적안정성과 중금속 및 유기유해물질의 거동 연구를 수행하였다. 상온에서 400°C 까지 열중량분석(TGA)과 시차주사열량계를 이용한 연소에 따른 중량변화와 관련된 물질거동 연구를 수행하였다. TGA 분석결과 대부분 시료에서 200°C 이전 약 10% 중량이 감소하였으며, 200°C 이전에 잔류유기물과 가스상 물질이 소실되는 것을 알려준다. 열분석에 의한 질량 감소는 천연숯과 인공숯에서 다르게 측정되었다. 천연숯 K1, C1에서는 400°C까지의 가열 반응결과 약 15% 중량 감소가 있었으며, 인공숯 K2, C2의 경우 약 20%의 중량 감소가 있는 것으로 검출되었다. 가열에 의한 400°C 이하 중량감소는 주요 유기물과 VOC의 소실에 기인하는 것으로 나타났다. 화학조성분석에 근거한 X-선 회절분석을 실시하였다. 분석결과 첨가제인 Ba이 Ba(NO₃)₂ 및 BaCO₃ 등의 형태로 NaNO₃와 함께 숯에 다량 존재하는 것으로 분석되었다.

주요어 : 숯, 연소, 열분석, 상변화, 유해물질, 첨가제

ABSTRACT : Charcoal burning in the process of manufacture and ordinary use often release many constituent chemical species. As a result of open burning, the chemical composition as well as the physical properties of original material changes through the modification of surface properties of charcoal. Surface modification could be more responsible toward the outside elements for surface adsorption, it becomes easy to adsorb more toxic elements through surface adsorption. In this study, four kinds of commercially available charcoal were studied against the chemical and thermal stability along with the heavy metals and organic hazardous substances. Thermo gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry, from room temperature to 400°C, were performed to study the weight loss and the changes in the behavior of those substances. According to TGA analysis, about 10% of weight loss was happened before 200°C. It was found that related weight loss of this temperature region may responsible to the gas phase organic matter. Natural charcoal, K1 and C1 show 15% of loss during the reaction heated to 400°C, while the artificial charcoal K2, C2 show the weight loss of about 20% was found. This is consistent with the main organic matter and VOC analysis results

*교신저자: dunee@kbsi.re.kr

shown. Chemical composition based on the x-ray diffraction analysis was carried out. X-ray diffraction analysis reveals the existence of chemical additive in the forms of $Ba(NO_3)_2$, $BaCO_3$, and $NaNO_3$.

Key words : Charcoal, combustion, thermal analysis, phase change, hazardous materials, additive

서 론

목재, 석탄, 숯 등의 연소는 일상에서 흔히 접하는 일로 그 결과 발생하는 가스 형태의 유해물질에 관한 연구가 국내를 비롯하여 외국에서도 다양하게 이루어지고 있다. 특히 숯의 경우 원료물질인 목재의 오염도와 발화를 촉진시키기 위하여 첨가된 첨가제가 있는 경우, 중금속 및 유기물질 등 조성에 따라 다양한 유해물질을 발생시킬 수 있다는 연구 결과가 발표되고 있다(Estellan and Fukuya, 2010).

연소 중 발생하는 대표적인 가스상 유해물질에는 VOCs (volatile organic compounds), SVOC (semi-volatile organic compounds), chlorobenzenes 등이 보고된 바 있으며(Adreae and Merlet, 2001), UNEP (United Nations Environment Programme)에서는 환경중 잔류성 유기오염물질(POPs, persistent organic pollutants)의 위험성에 대하여 경고하고 있다. 다이옥신 등 잔류성 유기오염물질(POPs)의 관리를 위한 “스톡홀름협약” 결과 물질의 연소과정 중 부분연소 또는 불완전연소 결과 생성되는 PCDDs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins), PCDFs (polychlorinated dibenzofurans) 등을 유해물질로 규명하고 있다(Costner, 2005).

산업적으로 배출되는 유해가스와는 달리 일상생활에서 이루어지는 연소에 의한 유해성분을 발생시키는 행위와 발생 기체의 유해성에 대해서는 기타 산업연소시설로부터의 배출과는 달리 제재를 받고 있지 않았으며, 최근에서야 캐나다와 미국 등서 일반가정과 생활에서 사용되는 숯에 대한 유해성과 대책에 대한 연구가 이루어지기 시작했다(Pandey et al., 2009; Kabir et al., 2010a; Susayaa et al., 2010). 캐나다 정부에서는 목탄을 위험한 유해성분 방출원으로 규정함으로써 광고, 판매, 그리고 수입에 제재를 가하고 있다. 특히 밀폐된 공간에서 적절한 환기시스템 없이 사용하는 경우 유독가스에 노출되어 사망의 원인에 이를 수 있다고 경고하기도 한다(Pavageau et al., 2004).

최근 연소가스를 포집하여 방출성분을 분석한 여러 연구에서 자연산 숯을 포함한 여러 종류의 가

공숯을 실내 조리용으로 연소하는 경우, 유해가스를 방출시켜 위험성이 단순히 산소 결핍 뿐만 아니라 인체에 다양한 유해 가스를 노출시키게 되는 치명적인 결과를 초래한다는 연구 결과가 나오고 있다(Pandey et al., 2009; Kabir et al., 2010a).

지역적으로 온실가스를 줄이고 지속가능한 에너지원으로서 목재를 에너지원으로 사용하는 대체 방식이 거론되기는 하나, 목재를 에너지원으로 연소시키는 경우, PAHs나 PCDD/Fs 등의 가스상 유기 유해물질이 방출되는 것이 보고된 바 있다(Mellveen-Wright et al., 2001). 이는 목재를 방부처리하여 사용했던 화학물질 때문에 목재나 목재를 가공한 숯의 연소과정에서 공기중으로 PAHs, PCBs를 비롯하여 PCDD/Fs 등이 다량 방출될 수밖에 없다는 것이다(Bhargava et al., 2002). 그밖에도 과거 목재의 방부처리를 위하여 CCA (chromated copper arsenate), pentachlorophenol, creosote 등이 흔히 사용되었는데 이렇게 처리된 목재의 경우, 무분별하게 재활용되면 인체에 치명적인 유해성분이 방출될 위험성이 있다는 연구결과가 보고되기도 하였다(Estellan and Fukuya, 2010).

폐목재를 사용하여 숯을 제조한 경우 앞에서 언급한 유기유해물질을 연소과정에서 배출하게 된다. 숯과 유사한 방식의 연소과정을 거치는 석탄의 제조와 연소에 대한 연구에서도 연소결과 다량의 탄소화합물의 소실이 이루어져 대부분 가스로 유해물질이 방출된다. 숯이 연소를 하면서 지속적으로 표면기질변화 등 고유물성변화를 일으켜 연소 후의 생성물질은 원 물질에 비하여 비소, 수은 등 연소시 발생하는 유해성분을 표면에 흡착시키기 쉬운 표면기질로 바뀐다는 연구결과가 발표되기도 하였다(Borrego et al., 1997; Mishra and Patel, 2008). 그밖에도 비회(fly ash) 중 inertinite, isotropic carbon, 또는 anisotropic carbon 등 다양한 탄소화합물이 형성되고, 그 결과 수은을 흡착하는 정도가 달라진다는 연구결과도 발표되었다(Hower et al., 2000).

목재의 연소과정 중 발생하는 입자를 포집하여 실내외 공기 중 $PM_{2.5}$, PM_{10} 을 분석한 결과, K, Ca, Zn 등 원소 이외에도 목재의 구성성분에 따라 Cl,

Mn, Cu, Pb 등 유해중금속이 포집된 것이 밝혀졌다. 뿐만 아니라 이와 같은 물질은 실제 연소에 사용된 목재에 함유된 성분의 66~80%에 해당되어, 연소 과정 중 발생한 많은 양의 물질이 공기 중으로 확산되는 것에 대한 위험성이 보고되었다(Molnar *et al.*, 2005; Casero *et al.*, 2009).

국내에서 시판되고 있는 숯과 구이용숯(barbecue charcoal)의 연소와 유해물질 배출에 대한 연구결과 휘발성 유기오염물질(VOCs, aromatic volatile organic compounds)과 카르보닐기 발생과 더불어, 연소시 숯에서 방출되는 유해성분 중에는 톨루엔 등 다량의 유해성분이 함유된 것으로 발표된 바 있다(Kabir *et al.*, 2010b). 구이용 숯의 연소과정에서 수은 유출가능성에 대한 제거를 통해 현재 국내에서 사용 중인 숯을 대상으로 한 연구를 제거 발표하기도 하였다(Dunham *et al.*, 2003; Pandey *et al.*, 2009). 이와 같이 숯의 유해성에 대한 배경에도 불구하고 일반사람들에게 숯의 사용과 관련된 위험성에 대한 연구는 아직 미비하며 유해성분에 대한 평가도 정확하게 이루어지지 않고 있다. 또한 숯의 사용과 연소단계에 따른 유해물질 방출과 축적 등 자세한 경로와 관련한 연구결과는 아직 일반인이 접근하기 힘든 것이 현실이다.

본 연구에서는 국내에서 판매되고 사용되는 4종 숯에 대한 다음과 같은 기초연구를 실시하였다. 국내 2종 및 중국산 2종의 숯에 대하여 연소 전, 후 시료에 대한 화학적 조성변화 및 상변화에 대한 연구를 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS)와 X-선 회절(XRD)분석기를 사용하여 연구하였다. 연소에 의한 물질 거동을 알아보기 위하여 숯의 열적 특성변화와 관련한 연구를 수행하였다. 주요 유기물과 VOC 등 대부분의 유기오염물질의 비등점(boiling temperature)이 400°C 이하인 점에 근거하여 상온에서 400°C 까지 열중량분석(TGA)과 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열적특성을 연구하였다. 열분석결과 중량감소에서 제시하는 가스상의 성분과 휘발성유기화합물 등의 소실과 관련한 연구결과를 바탕으로 숯의 상변화에 따른 유해물질 거동 연구를 수행하였다.

실험방법

시료 준비

국내산 2종(K1, K2)은 각각 천연숯과 인공숯으

로 구분하였고, 중국산 2종(C1, C2)의 경우도 천연 숯과 인공숯으로 구분하였다. 각각의 숯시료는 전통적인 한국식 연소화로에서 연소과정을 거쳐 연소 후 숯 시료를 준비하였다(Kabir *et al.*, 2010a), 숯 시료는 연소 전 시료와 연소 후 숯 시료로 구분하여 사용하였다. 숯의 균질화를 위하여 아게이트 유발을 이용하여 분말화하였으며, 화학분석, XRD 분석, 그리고 TGA 및 DSC 분석용으로 동일한 시료를 사용하였다. 모든 시료는 흡착수를 제거한 후 사용하였다: K1 (자연숯, 한국), K2 (인공숯, 한국), C1 (자연숯, 중국), C2 (인공숯, 중국).

습식 시료 전처리방법

숯시료의 화학 조성분석은 산 분해 과정을 거쳐 전 함량분석 실시하였다. 고체시료의 용액화 산 전처리 과정에서 분말 숯 시료 0.2 g을 코니컬 비이커에 넣고 약 8 mL의 혼합산(질산: 과염소산 1:1)을 가한 뒤 시계접시를 덮고 8시간 동안 180°C에서 가열 산분해를 실시하였다. 초기 산분해 반응 후 대부분의 숯이 분해된 후 2차로 과염소산을 추가하고 반복해서 잔류 숯시료가 완전히 분해되어 투명해질 때까지 2차 가열반응을 하였다. 산분해 반응이 종결되면 시료 중 산 농도를 최저로 하기 위해 다시 가열판에서 200°C로 가열 산을 증발시켜 산 농도 2% 이하의 분석용 시료를 만들었다. 습식분석을 위한 시료전처리는 공시료(method blank)와 반복시료처리를 하였고, 평균값을 취하였다. 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-AES, Jobin Yvon Ultima 2C, KBSI Seoul), 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Elan 6100, Perkin Elmer, KBSI Seoul)를 이용하여 숯에 함유된 주요성분 및 유해성분을 분석하였다.

X-선 회절분석

가열에 의한 숯의 상변화와 새로운 물질의 생성을 알아보기 위해 XRD 분석기(XPERT MPD, Philips, KBSI Seoul)를 이용하여 연소 전·후 숯의 변화를 알아보았다. 연소에 의한 숯의 상변화 결과와 ICP-AES, ICP-MS를 이용한 화학 조성분석 결과를 바탕으로 상변화에 따른 화학물질의 변이를 연구하였다.

열적 특성 분석

열중량분석(TGA)와 시차주사열량계(DSC) 분석을 통해 숲의 연소 특성을 연구하였다. 유기오염물질 대부분의 비등점이 400°C 이하이므로 본 연구에서는 열분석 조건을 공기 조건하에서 400°C까지 설정하여 열분해 특성 및 상전이에 대한 연구를 진행하였다. 열중량분석과 시차주사열량 분석은 TA Instruments사의 DSC 2010, TGA 2050 (KBSI, Seoul)를 이용하였으며, 가열 속도는 10°C/min으로 상온에서부터 400°C까지 측정되었다. 가열할 때 일어나는 변화와 냉각시킬 때 일어나는 변화 모두를 측정하여 그 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

숲은 제조과정에서 원료물질에 포함된 주요성분인 셀룰로오스와 리그닌을 분해, 제거하는 공정을 거치게 된다. 제조과정에서는 일반적으로 1,000°C에서 1,200°C까지 가열하는 열분해 과정을 거치게 된다. 이 과정에서 100°C 부근에서 흡착수를 소실하고, 150°C에서 400°C 부근에서 거의 대부분의 셀룰로오스와 리그닌이 분해된다. 식물인 나무가 가지고 있는 탄소와 무기성분을 연료로 활용하기 위하여 제조하는 숲제조공정에서 원료물질에 포함된 대부분의 성분이 여러 가지 화학적인 물리적인 과정을 거쳐 제거되고 최종적으로 남는 것이 일상에서 활용하는 숲이다.

일상에서 사용하는 숲은 이렇게 제조공정에서 수분을 포함한 여러 가지 성분의 변화를 거친 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 숲은 제조공정에서 연소에 의하여 원료물질에 함유된 여러 성분을 제거하는 과정을 거치기 때문에 원료물질의 오염도와 관련 없이 비교적 안전할 것으로 간주되는 것이 현실이다. 그러나 실제 생활에서 사용하는 대부분의 숲에 다량의 유해물질이 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서 숲에 함유된 유해물질의 거동과 관련한 자세한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 필요성이 대두되고 있다.

숲으로부터 가스상 및 휘발성유기화합물의 소실과 관련한 유해물질의 거동연구를 위한 자료는 이전에 수행한 연구결과를 적용하였다(Kabir *et al.*, 2010b).

연소 전, 후 조성변화

ICP-AES를 이용하여 Ba, Ca, Mg, Al, Fe, K Na, Si 등 주요성분에 대한 분석을 실시한 결과를 그림 1a에 나타내었다. 주요성분 분석결과는 숲의 종류에 따라서 매우 다른 양상을 보여준다. 대부분의 시료에서 Ba, Ca, Al이 다량 검출되었다. 특히, 착화용 합성첨가물로 알려진 Ba의 경우 국내산 천연 숲 K1의 경우 약 207 ppm 정도로 측정되었고, 국내산 합성숲 K2의 경우 116,000 ppm 정도로. 중국산 천연숲 C1의 경우 12,000~15,000 ppm으로 측정되었다. 중국산 합성숲에서 12,000~28,000 ppm으로 나타났다. ICP-MS를 이용한 미량유해중금속 5종의 분석결과 Cr, Co, Ni, Cd, Pb 농도는 연소 전 숲에서보다 연소 후 숲에서 높게 측정되었다. 합성 숲에서는 Pb > Ni > Cr > Co > Cd 순으로 유해중금속이 측정되었고, 천연숲의 경우 Ni > Pb > Cr > Co > Cd 순으로 측정되었다. 원소별 최대 측정값은 Pb 312, Cr 17, Ni 13, Co 6.9, Cd 2.9 ppm으로 나타났다. 국내산 천연 숲인 K1 시료의 경우, 연소 후 Pb와 Cu의 농도가 매우 증가하는 것으로 측정되었으며, 국내산 합성 숲인 K2의 경우, Pb가 매우 높게 측정되었다(그림 1c). 중국산 천연숲 C1의 경우 Pb의 농도가 7,000~8,500 ppb까지 존재하는 것으로 측정되었다. 숲과 같은 활성목탄의 경우, 고온에서 소성되어 새로운 형태의 탄화물로 전환되는 과정에서 일어나는 표면적 증가 결과, 유해성분을 쉽게 표면에 흡착하게 되고, 그 결과 연소과정에서 새로운 원소를 제거하는 능력이 상승되기도 한다고 보고가 된 바 있다(Hower *et al.*, 2000). 연소 후 숲에서 Pb, Ni, Co, Cr, Cd 등 중금속 농도가 높게 측정된 주요원인은 숲의 연소에 따른 2차적인 가스상 물질 손실로 인한 잔류물질의 농축효과 이외에도 연소에 의한 숲 표면 증가로 연소 시 주변에서 발생하는 가스상 유해물질이 숲 표면에 흡착과정을 통한 해당 원소의 표면 농축도 원인일 것으로 판단된다.

XRD를 이용한 구성물질 분석 결과

연소전·후 숲의 상변화에 대한 XRD 분석결과, K1시료의 경우 연소 후 숲에서 NaNO₃가 존재하는 것으로 확인되었다. NaNO₃는 연소 전에는 셀룰로오스와 다른 목질의 구성물질로 존재하던 것이 연소 과정에서 결정질로 바뀌어 숲에 새로운 화학물질로

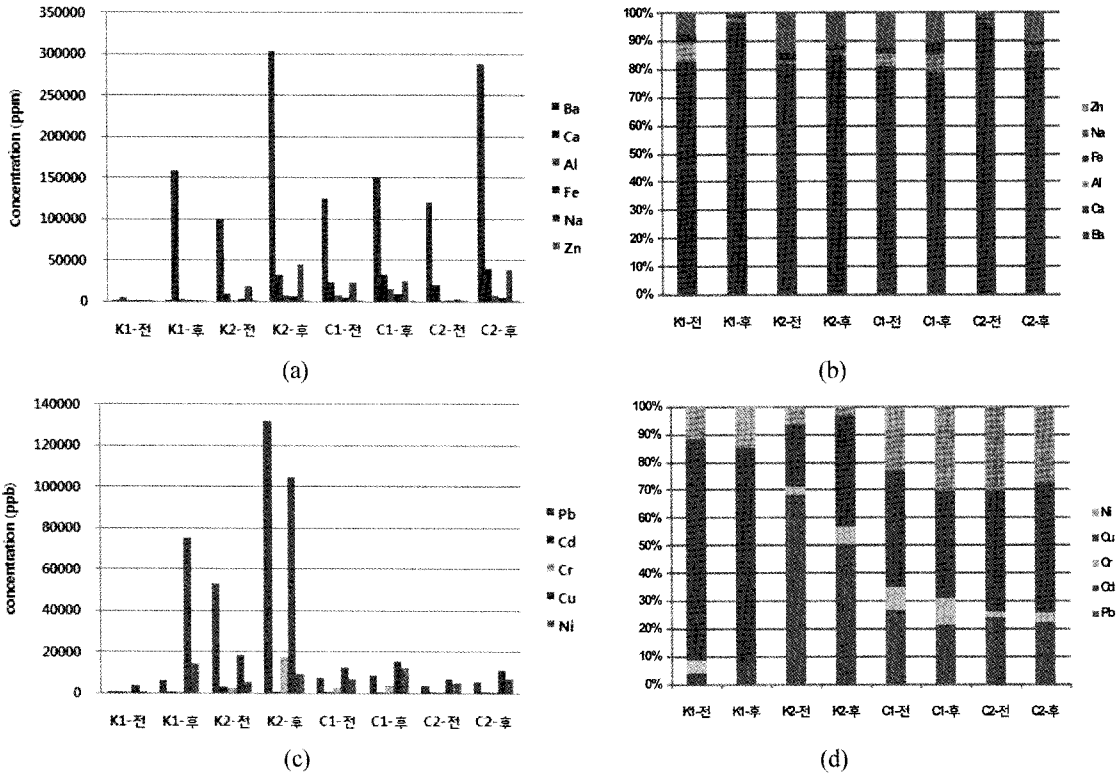


Fig. 1. The chemical analysis results of charcoal before (K1-전) & after (K2-후). (a) and (c) major and toxic five elements, (b) and (d) percent difference of elements analyzed.

잔류하게 된 것으로 나타났으며, 이는 화학조성분석 결과와도 일치하였다(그림 2). K2 시료의 경우 $Ba(NO_3)_2$ 그리고 $NaNO_3$ 가 주요 상으로 분석되었다. 연소 후 물질에서는 $BaCO_3$ 가 주요 물질로 확인되었다. Ba은 연소 전·후에서 모두 주요 조성으로 존재하는 것으로 분석되었으며 이는 화학분석 결과와도 일치한다. C1시료의 경우 Li_3OBr , 그리고 $(Li_{0.36}Cr_{0.022})(Mn_{1.75}Cr_{0.228})O_4$ 등이 XRD 정성분석에서는 구분되었으나 대부분의 경우 $BaCO_3$ 로 존재하는 것으로 확인되었다. C1시료의 경우 XRD 피크는 강도 뿐만 아니라 새로운 상이 만들어지고 있어 연소 전·후가 매우 다른 상이 존재하는 것을 보여주었다. C2시료의 경우 $Ba(NO_3)_2$ 가 존재하는 것으로 확인되었다. C2시료의 연소 후 시료의 경우 $BaCO_3$ 그리고 $Fe_{0.9}Mn_{0.9}Ge$ 가 확인되기도 하였다. 연소 전·후의 숯의 구성 성분은 거의 일정하게 유지하지만 DSC 분석결과에서 나타나듯이 2차 결정화과정 등을 통해 새로운 물질이 형성되는 것을 보여주었다(Yoon *et al.*, 2010).

물질의 상전이와 유해물질의 거동연구

숯시료의 열분석 특성연구는 benzene, toluene, xylene, PCE/ C_2Cl_4 , TCE/ C_2HCl_3 등, 대부분 잔류 유기오염물질의 비등점인 $400^\circ C$ 까지 실시하였다. 숯의 연소과정 중 발생하는 열적 특성 연구를 위하여 열중량분석(TGA)과 시차주사열량계(DSC) 분석연구를 $400^\circ C$ 까지 가열반응을 적용 실시하였으며 휘발성분의 증발과 같은 물리적 전이, 화학반응 거동, 결정화 온도 등을 알 수 있다. DSC 분석에서 흡열반응이 일어난 온도에서 TGA 분석결과 질량감소가 측정되면 특정 온도에서의 물질이 소실되는 반응이 일어난 것을 알려준다(Akinade *et al.*, 1994). 본 연구에서 사용한 4종 숯에 대한 열분석연구결과는 특히 가스형태로 소실 가능성이 있는 유해물질의 거동과 밀접한 관련이 있는 것으로 해석된다.

연소 전·후의 열적 특성을 비교하기 위하여 상온에서부터 공기중에서 $400^\circ C$ 까지 가열 속도는 $10^\circ C/min$ 으로 측정된 열중량분석(TGA)과 시차주사열

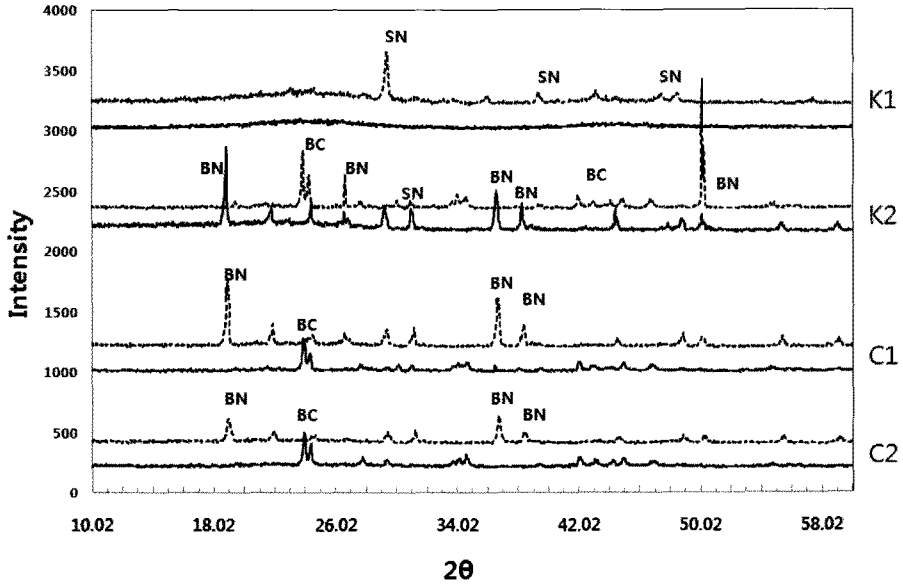


Fig. 2. XRD pattern of charcoal (solid lined: before thermal combustion, dash line: after thermal combustion). SN: sodium nitrate (NaNO_3), BN: barium nitrate ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), BC: barium carbonate (BaCO_3).

량계(DSC) 분석 결과를 표 1과 그림 3에 나타내었다.

TGA 분석 자료에서 국내산 숯 시료 K1, K2에서 55~56°C 부근 급격한 중량감소가 일어나는 것을 보여준다(표 1, 그림 3). 천연숯으로 구분된 K1시료의 경우 55°C에서 보여주는 중량감소는 DSC 분석결과 84.95°C의 첫번째 흡열반응온도까지 지속되는 것으로 나타난다. 이와 같은 경향은 K2 시료에서도 유사하게 측정되었으나 급격한 중량감소를 수반하는 연소온도가 72.98°C로 현저하게 낮은 것으로 분석되었다. 이는 앞서 조성분석결과에서 설명한 바와 같이 낮은 온도에서 연소를 촉진하기 위하여 첨가한 첨가제의 영향에 기인한다. 모든 시료에서 100°C 이하의 중량 감소는 연소에 의한 흡열반응결과 가스상 및 VOC 분석자료에서 보여주는 CO_2 를 주로 한 성분의 분해로 인한 원소 소실에 해당하는 것으로 표 2에 나타내었다.

중국산 숯인 C1, C2 시료의 경우도 유사하게 90°C 부근에서 첫 번째 급격한 중량감소를 수반하는 연소에 의한 흡열반응이 측정되었다(그림 3). 연소에 의한 흡열반응은 대부분 시료에서 90°C 이하에서 완결되는 것으로 보이나, 중국산 천연숯인 C1의 경우 다시 약 289°C에서 이차적인 작은 흡열반응이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 천연숯에 다른 첨가물질이 존재하여 지속가열에 따른

Table 1. Thermo gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) results of charcoal before & after thermal combustion during this study

	TGA			DSC	
	Temperature	Weight %	% Loss	Temperature	Heat flow (W/g)
K1	23.52	100.0			
	55.85	90.36			
	84.14	89.10	10.9	84.95	-1.20
	388.9	84.95	4.15		
K2	23.14	100.0			
	56.21	96.49	3.51		
	70.59	95.95	0.54	72.98	-1.38
	209.7	92.17	3.78		
	255.2	85.68	6.49		
	304.0	82.84	2.84	305.1	0.010
C1	385.9	79.45	3.39	397.7	-0.325
	27.75	100.0		27.46	-0.734
	89.56	97.46	2.54	82.51	-0.892
	310.1	91.65	4.82	289.6	-0.494
	343.4	88.58	3.07		
	383.7	84.34	4.24	397.3	0.392
C2	28.19	100.0			
	81.23	95.96	4.04	84.43	-1.20
	193.3	93.72	2.24		
	249.0	87.04	6.68		
	303.0	83.42	3.62	302.9	0.111
	389.4	78.31	5.11	331.3	-0.120

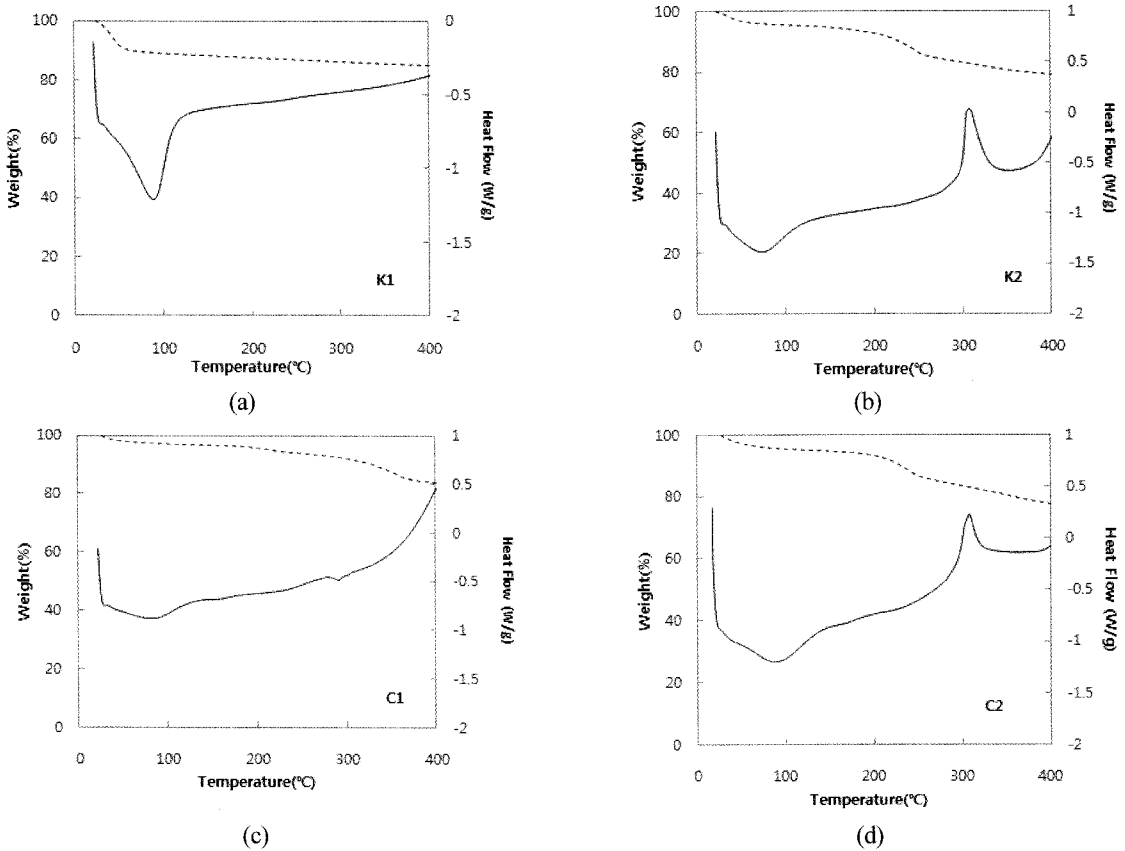


Fig. 3. TGA (dash line)-DSC (solid line) curves of four charcoal samples under air. Weight loss in %, and heat flow in W/g unit.

구성성분 분해에 따른 추가 흡열반응을 수반하는 화학적 변화가 일어난 것으로 판단된다. 합성 숯인 K2, C2의 경우 DSC 분석 자료에 의하면 각각 305.1°C와 302.9°C에서 발열반응이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 발열반응은 고온에서 첨가제 등에 의한 결정화반응 등에 기인하는 경우가 많다.

열분석에 의한 전체의 질량 감소의 경향은 천연 숯과 인공숯이 다르게 나타난다. 천연숯 K1, C1에서는 400°C까지 가열반응으로 약 15% 정도의 중량 감소가 있는 것으로 측정되었고, 인공숯 K2, C2의 경우 약 20%의 중량 감소가 있는 것으로 평가되었다. 표 2에 나타난 가스형태의 주요 유기물과 VOC 함량분석결과에서도 K2, C2시료에서 K1, C1 시료보다 많은 양의 물질이 존재하는 것으로 측정되었다. 표 3에는 본 연구에서 사용한 숯으로부터 측정된 주요 유기화합물질의 화학적 특성자료를 제시하였다. Benzene과 o-xylene 등은 특히 합성숯에서

많이 검출된 주요 화학성분으로 모든 유기화합물의 비등점이 400°C인 것을 알 수 있다. 천연 숯에서는 낮은 농도이기는 하나 합성숯에서는 각각 2,093과 254 ppb로 측정되는 benzene과 o-xylene 등 유해물질이 일상에서 가열반응을 통해 사용하는 숯에서 발생할 수 있다는 것을 알려준다. 현재 유해물질로 분류 제한되고 있는 대부분의 유해유기화합물질들은 비등점이 400°C 이하로 숯의 연소과정에서 잔류유기화합물이 소실될 가능성이 매우 높을 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 천연숯과 인공숯 4종에 대하여 연소 전, 후 화학적, 열적 안정성에 대한 연구를 수행하였다. 상온에서 benzene, toluene, xylene, PCE/C₂Cl₄, TCE/C₂HCl₃ 등 대부분 잔류 유기오염물질의

Table 2. Emission concentrations of major gas phase and VOC investigated during charcoal combustion (Kabir *et al.*, 2010a and unpublished data from Kim K. H.)

Order	Name	Unit	K1	K2	C1	C2
1	THC ^a	ppm	213	2034	169	161
2	CO ₂	ppm	13,010	33,690	8,390	13,270
3	CO	ppm	399	3,612	1,663	1,838
4	NO	ppm	2.60	10.44	2.30	2.80
5	NO ₂	ppm	6.76	9.80	5.56	8.82
6	SO ₂	ppb	6.48	20.5	2.51	14.9
7	NH ₃	ppb	21.4	55.2	18.4	25.9
1	Benzene	ppb	132	2093	314	254
2	Toluene	ppb	0.94	0.0003	0.0003	0.0003
3	Ethylbenzene	ppb	1.10	1.09	0.60	1.17
4	m-p, Xylene	ppb	1.63	27.00	1.09	1.69
5	o-Xylene	ppb	3.24	50.67	2.07	3.09
6	Styrene	ppb	0.0005	10.0	0.0005	0.0005
7	bromobenzen	ppb	0.19	0.19	0.19	0.19
8	1,3,5-Trimethylbenzene	ppb	0.28	3.19	0.12	0.12
9	1,2,4-Trimethylbenzene	ppb	0.45	1.33	0.35	0.16
10	p-IPT	ppb	0.24	4.79	0.33	0.71
11	TVOC	ppb	1,164	18,212	2,145	1,841
total		ppm	13,633	39,377	10,232	15,283

^aTotal hydrocarbon (THC). K1: natural charcoal (Korea), K2: artificial charcoal (Korea), C1: natural charcoal (China), C2: artificial charcoal (China).

비등점인 400°C 까지 열중량 분석(TGA)과 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 열적변화를 실험하였고, XRD를 이용하여 연소 전, 후 숯의 상변화에 대한 연구를 하였다. 중금속 등 조성분석은 유도결합플라즈마 방출분광분석기(ICP-AES)와 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하였다.

Ba, Ca, Al, Fe, Na, Si, Zn 등 주요 성분과 Pb, Cd, Cr, Cu, Ni 등 유해중금속에 대한 화학적 차이를 분석하였다. 주요 구성성분 변화에서 연소 전, 후 실제 농도차이는 있으나, 대체로 연소 후 수분 감소 및 기타 가스상의 휘발성 원소 소실 결과로 인해 단위질량당 원소들의 농도가 가열전 숯에 비하여 가열후 숯에서 높아진 것으로 나타났다. 특히 Pb, Cd, Cr, Cu, Ni 등 유해중금속 5종에 대한 연소 전, 후 숯의 성분분석 결과, 국내산 천연 숯인 K1 시료의 경우 연소 후 Pb와 Cu의 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 국내산 합성 숯인 K2의 경우 연

Table 3. Chemical properties of selected organic compounds associated

	Mw (g/mole) Tb (1 atm, K)	
Benzene	78.1	353
Toluene	92.1	384
Ethylbenzene	106.2	411
m-Xylene	106.2	412
p-Xylene	106.2	411
o-Xylene	106.2	417
Styrene	104.1	418
bromobenzen	157.02	429
1,3,5-Trimethylbenzene	120.19	328
1,2,4-Trimethylbenzene	120.2	442
PCE/C ₂ Cl ₄	165.85	394
TCE/C ₂ HCl ₃	131.4	360

Mw: molecular weight, Tb: compound boiling temperature at 1 atm absolute pressure (Lyman *et al.*, 1990).

소 전, 후 시료에서 동일하게 Pb가 높게 측정되었다. 중국산 숯의 경우 유해중금속 5종의 농도는 비교적 낮게 측정되었다.

XRD분석결과 국내산 천연숯 K1에서는 가열 후 숯시료에서 NaNO_3 가 결정화를 통해 새로운 물질을 만들어진 것으로 확인되었다. 합성숯인 K2 시료의 경우 원활한 착화를 위하여 첨가된 Ba 함량이 매우 높은 것으로 측정되었고, 연소 후 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 상으로 존재하던 것이 BaCO_3 로 일부전환된 것을 확인할 수 있었다. 인공 숯에서는 천연 숯에 비하여 상대적으로 Na의 함량이 높은 것으로 나타났다. 중국산 숯의 경우 천연숯으로 알려진 C1 시료의 경우 국내산 천연숯과는 달리 Ba의 함량이 높은 것으로 측정되었으며 Al, Na의 함량도 매우 높은 것을 알 수 있었다. XRD 분석에 의한 주요 물질은 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 BaCO_3 로 밝혀졌다. 중국산 천연숯은 인공적으로 Ba를 첨가하고 있는 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 한국기초과학지원연구원 창의과제연구비(T31603)의 연구지원에 의해 수행되었습니다. 덧붙여 열분석과 x-선회절분석에 도움을 주신 민보라 연구원과 본 연구 논문의 완성을 위하여 아낌없는 조언을 해주신 최현수 박사님과 전철민 박사님, 그리고 정기영 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

- Akinade, K.A., Campbell, R.M., David, A., and Compton, C. (1994) The use of a simultaneous TGA/DSC/FT-IR system as a problem-solving tool. *Journal of Materials Science*, 29, 3802-3812.
- Andreae, M.O. and Merlet, P. (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955-966.
- Bhargava, A., Dlugogorski, B.Z., and Kennedy, E.M. (2002) Emission of polyaromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzodioxins and furans from fires of wood chips. *Fire Safety J.*, 37, 659-672.
- Borrego, A.G., Diego, A., and Mene'ndez, R. (1997) Effects of Inertinite Content in Coal on Char Structure and Combustion. *Energy & Fuels*, 11, 702-708.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C.A., and Puxbaum, H. (2009) Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions. *Atmos. Environ.*, 43, 2186-2195.
- Costner, P. (2005) Estimating releases and prioritizing sources in the context of the Stockholm Convention. International POPs Elimination Project. International POPs Elimination Project - IPEP. Website- www.ipen.org, 1-40.
- Dunham, G.E., DeWall, R.A., Constance, and L. Senior (2003) Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash. *Fuel Processing Technology*, 82, 197-213.
- Estrella, C.R. and Fukuya, L. (2010) Toxic emissions from open burning. *Chemosphere*, 80, 193-207.
- Hower, J.C., Mercedes, M., Maroto-Valer, Taulbee, D.N., and Sakulpitakphon, T. (2000) Mercury Capture by Distinct Fly Ash Carbon Forms. *Energy & Fuels*, 14, 224-226.
- Kabir, E., Kim, K.H., Ahn, J.W., Hong, W.F., and Sohn, J.R. (2010a) Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 492-499.
- Kabir, E., Kim, K.H., and Yoon, H.O. (2010b) Trace metal contents in barbecue (BBQ) charcoal products. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1418-1425.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., and Rosenblatt, D.H. (1990) Handbook of chemical property estimation methods. American Chemical Society, 1155 Sixteenth St. NW, Washington, DC 20036, USA.
- Mellveen-Wright, D.R., Williams, B.C., and McMullan, J.T. (2001) A re-appraisal of woodfired combustion. *Bioresour. Technol.*, 76, 183-190.
- Mishra, P.C. and Patel, R.K. (2008) Removal of endo-sulfan by sal wood charcoal, *J. Hazard. Mater.*, 152, 730-736.
- Molnar, P., Gustafson, P., Johannesson, S., Boman, J., Barregard, L., and Sallsten, G. (2005) Domestic wood burning and PM2.5 trace elements: personal exposures, indoor and outdoor levels. *Atmos. Environ.*, 39, 2643-2653.
- Pandey, S.K., Kim, K.H., Kang, C.H., Jung, M.C., and Yoon, H. (2009) BBQ charcoal as an important source of mercury emission. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 536-538.
- Pavageau, M.P., Morin, A., Seby, F., Guimon, C., Krupp, E., Pecheyran, C., Poulleau, J., and Donard, O.F. (2004) Partitioning of metal species during an enriched fuel combustion experiment. speciation in the gaseous and particulate phases. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2252-2263.
- Susaya, J., Kim, K.H., Ahn, J.W., Jung, M.C., and Kang, C.H. (2010) BBQ charcoal combustion as a potential source of trace metal exposure to humans, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 932-937.
- Yoon H.O., Choe U., and Kim K.H. (2010) Charac-

terization of Barbecue Charcoal Before & After the
Combustion. Earth & Environmental Research, 4, 1-10.

접수일(2010년 6월 9일), 수정일(1차 : 2011년 6월 24일),
게재확정일(2011년 6월 27일)