

목재의 탄화기구 해석(II)^{*1}

권 성 민^{*2} · 김 남 훈^{*2†}

Investigation of Carbonization Mechanism of Wood (II)^{*1}

Sung-Min Kwon^{*2} · Nam-Hun Kim^{*2†}

요 약

굴참나무 목재를 310~350°C의 온도조건에서 탄화하여 탄화목재의 해부학적 특성, 중량감소율 및 체적변화를 조사하였다. 그 결과, 시료의 부피는 탄화온도가 높아질수록 감소하였고, 방사 방향으로 할렬이 발생하였다. 중량감소율은 탄화온도가 높아질수록 증가하였으며, 특히 탄화온도 330~340°C에서 급격한 중량감소율을 보여주었다. 도관직경의 수축은 접선방향이 방사방향보다 높게 나타났다. SEM관찰에서 탄화온도가 320°C 이하의 경우, 목재 세포벽의 벽층구조를 확인할 수 있었지만, 330°C 이상에서는 세포벽층이 매끄러운 비결정성 형태를 보여주었다. X선회절 결과, 탄화온도 340°C까지는 목재 셀룰로오스의 결정구조가 남아있었으나, 350°C 이상에서는 비결정성 구조로 변화된 것이 관찰되었다. 따라서, 목재성분이 탄소로 변화하는 탄화온도는 350°C 부근으로 생각되었다.

ABSTRACT

The anatomical characteristics of *Quercus variabilis* woods carbonized at 310 to 350°C were examined with an optical and scanning electron microscopy, and an X-ray diffraction analysis. Dimensional change and weight loss were also investigated. Volume of wood samples decreased with increasing the carbonization temperature, and checks were developed along with radial direction. Vessel diameter in tangential direction showed higher shrinkage than that in radial direction. Weight loss of samples increased with increasing carbonization temperature. Especially, the weight loss rapidly increased at the temperature ranging from 330 to 340°C. SEM study pre-

*¹ 접수 2007년 1월 31일, 채택 2007년 2월 27일

본 연구는 농림기술관리센터의 지원(과제번호 106092-2)에 의해 수행되었음.

*² 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

† 주저자(corresponding author) : 김남훈(e-mail: kimnh@kangwon.ac.kr)

sented that the cell walls of samples carbonized at below 320°C showed the layering structure. However, it was revealed that the layering structure was disappeared at 330°C and over and showed an amorphous-like structure without cell wall layering. Interestingly, the existence of cellulose crystalline substance at 340°C was confirmed by X-ray diffraction analysis and it was not detected at 350°C. Consequently, it is considered that the critical temperature for carbonization of wood was around 350°C.

Keywords: carbonization, *Quercus variabilis*, charcoal, SEM, X-ray diffraction

1. 서 론

일반적으로 목재는 불활성 하에서 가열속도를 0.1 ~ 20°C/min로 한 경우, 100~200°C에서 수분이 증발하고 유기물의 열분해가 시작된다. 250~450°C에서는 열분해, 300~800°C에서는 목탄화, 그리고 600 ~ 1800°C에서는 탄소화, 1600~3000°C에서는 후연류에 가까운 구조로 변화한다(日本木材學會, 2004).

목재의 열분해는 열적거동이 목재의 구성성분에 따라 다소 차이가 있다. 또한 이 구성성분들은 단일의 순물질이 아니고, 혼합물로 된 천연물 특유의 복잡한 구조로 이루어져 있기 때문에 같은 온도에서도 구성성분이 선택적으로 분해가 일어나는 것으로 생각된다. Shafizadeh and Ngcinnis (1971)는 목재 및 그 구성성분의 열중량 변화를 측정하여 목재는 300 ~ 400°C에서 급속한 중량감소를 일으키고 그 이상의 온도에서는 일정의 잔사(탄화물)가 남게 됨을 보고하였다. 이것은 각 주요 성분별로 보면 헤미셀룰로오스가 가장 낮은 250~300°C에서 급속한 중량감소를 나타내고, 셀룰로오스는 그것보다 고온인 350°C 전후에서 급속한 중량감소를 나타내었으며 리그닌은 비교적 저온에서 서서히 중량을 감소시켜 고온에 있어서도 상당한 잔사가 남는 특징을 보고하였다.

현재까지 목탄에 관한 연구는 해부학적 특성(예를 들면 Angeles, 2001; Beall *et al.*, 1974; Cutter *et al.*, 1980; Prior and Gasson, 1993), 물리적 특성(예를 들면 Kumar *et al.*, 1992; Kumar and Gupta, 1995; Slocum *et al.*, 1978) 및 탄화물 성능(예를 들면 김과 공, 1999; 김과 이, 2006; 한과 김, 2006;

Katyal *et al.*, 2003) 등에 관하여 주로 수행되어 왔다.

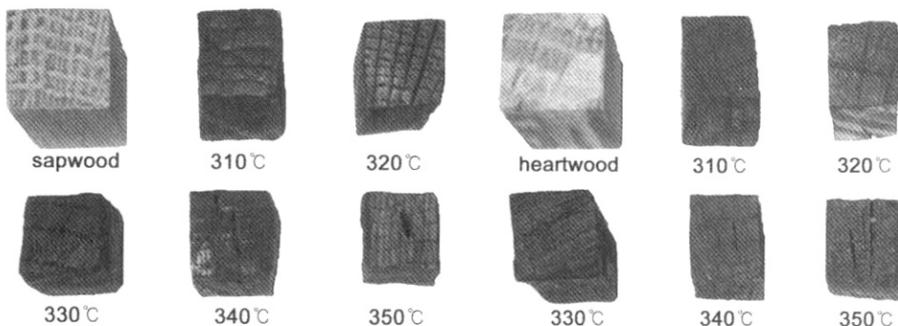
그러나 최근 목질바이오매스 자원의 에너지화 및 신소재화에 관한 관심이 높아지면서 목재의 열분해 특성 및 탄화메카니즘을 구명하는 것이 중요한 과제로 부각되고 있다. 최근 저자 등(Kim and Hanna, 2004, 2006)은 목탄화 메카니즘을 구명하기 위해 굴참나무를 이용하여 400~1000°C로 탄화 후 목재 세포의 변화를 보고하였다. 또한 굴참나무의 탄화온도에 따른 세포벽 구조 및 결정구조의 변화를 조사하여 탄화온도 340°C 이상에서부터 세포벽층이 매끄러운 비결정형으로 나타나며 목재 셀룰로오스의 결정성이 비결정성으로 변화됨을 보고한 바 있다(권과 김, 2006). 이와 같이 목탄의 탄화 메카니즘, 목재의 열분해 과정, 목탄의 성질 등에 대한 관련성을 검토하기 위해서는 보다 명확히 목재에서 목탄으로의 변화과정을 이해하는 것이 중요하다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 기보(권과 김, 2006)에서 밝혀진 목재에서 목탄으로의 이행 온도를 보다 명확히 구명하기 위하여 세밀한 온도조건에서 탄화시킨 목탄을 이용하여 목재에서 목탄으로의 변화과정에 대해서 조사·검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 기보(권과 김, 2006)에서와 동일한 시료를 이용하였다.

Fig. 1. Carbonized woods of *Quercus variabilis* at different temperatures.

2.2. 실험방법

2.2.1. 공시재의 탄화

고온 전기 탄화로 Supertherm (Model: HT 16/16)을 이용하여 310, 320, 330, 340, 350°C의 온도에서 실시하였다. 목표온도까지의 도달시간은 30분, 목표온도유지시간은 10분으로 하였다. 이때 탄화로 내부는 탄화시 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 주입($1 \text{ kg}/\text{cm}^2$)시켰다. 그 후 미리 준비해 놓은 모래에 묻어 냉각을 실시하였다.

2.2.2. 조재부 도관의 직경 변화 및 목탄의 중량·부피감소율 측정

기보(권과 김, 2006)의 방법과 동일하게 실시하였다.

2.2.3. 목탄의 주사전자현미경 관찰

기보(권과 김, 2006)와 동일한 방법으로 실시하였다.

2.2.4. X선 회절 실험

기보(권과 김, 2006)와 동일한 방법으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 시료의 거시적 구조

Fig. 1은 굴참나무와 310~350°C의 각 온도에서 탄화시킨 시료의 사진이다. 시료의 부피는 탄화온도가 높아질수록 감소하는 경향을 보여주었고, Byrne and Nagle (1997a)가 보고한 것과 같이 시편의 외부에서부터 미세한 할렬이 발생하기 시작하여 탄화온도 350°C에서는 방사방향으로 크게 할렬이 발생하였다. 전체적으로 부피가 온도증가와 함께 감소하였다. 이 연구결과는 이전의 여러 연구보고(권과 김, 2006; Erçin and Yuda, 2003; Kim and Hanna, 2006)와 유사한 것으로 생각된다.

한편 흥미로운 사실은 변재부 시료 22%, 심재부 시료 13%의 부피감소율을 나타내어 변재부의 부피가 심재부보다 다소 크게 수축하는 것으로 나타났다 (Fig. 2A). 이것은 변·심재부의 구조, 물리적 및 화학적 특성과 관련하여 더욱 검토가 필요한 것으로 생각된다.

3.2. 중량 감소율

각 탄화온도에 따른 시료의 변재와 심재의 중량 감소율의 변화는 Fig. 2B에 나타냈다. 전체적으로 탄화온도의 증가에 따라 중량이 감소되었으며, 변재의 중량감소율이 심재보다 다소 크게 나타났다. 특

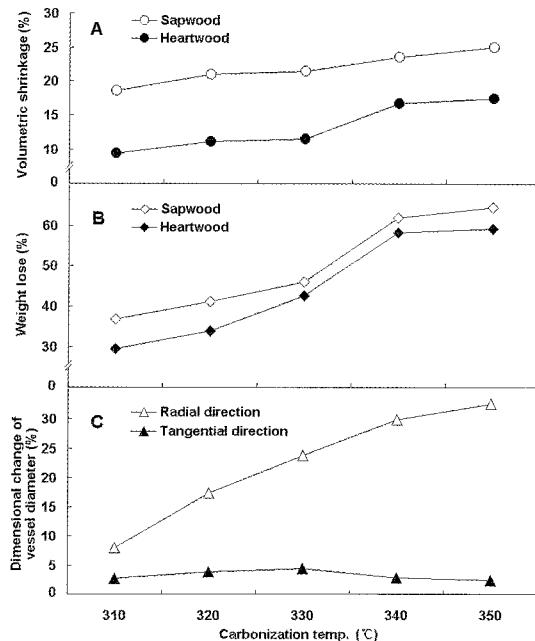


Fig. 2. Changes of volumetric shrinkage (A), weight loss (B) and vessel diameter (C) during carbonization at different temperatures.

히 탄화온도 330°C와 340°C에서 급격한 중량감소율을 보여주었다. Heinrich and Kaesche-krischer (1962)는 TGA와 DTA를 이용한 너도밤나무와 구주소나무재의 열적거동에 대한 연구결과, 너도밤나무재는 330°C, 구주소나무는 340°C에서 최대 열분해 변화를 나타냈다고 보고하였다. 이러한 이유는 목재의 구성성분 중 50%를 차지하는 셀룰로오스 성분이 300~350°C의 온도범위에서 많은 열분해로 인해 높은 수축율과 중량감소율이 나타나기 때문인 것으로 알려지고 있다 (Treusch *et al.*, 2004). 또한 Strezov *et. al.* (2003)은 4종류의 톱밥을 이용하여 목재의 구성성분에 대한 열적거동연구에서 셀룰로오스 열분해는 320°C와 360°C 온도 사이에서 나타난다고 보고하였으며, Byrne and Nagle (1997a)는 red oak의 경우 탄화온도 360°C에서 중량감소율이 가장 높게 나타나는 이유를 셀룰로오스와 리그닌이 급격히 열분해되기 때문이라고 보고하였다. Slocum *et al.* (1978)은 oak와 hickory재를 250~800°C에서 탄화

시켜 두 수종 모두 탄화온도가 증가할수록 중량이 감소되며, 총 중량감소율이 탄화온도 250~300°C에서 40% 벌생함을 보고하였다. Cutter *et al.* (1980)은 southern pine을 250~600°C로 탄화시켜 탄화온도 300°C와 350°C에서 가장 많은 열분해가 발생함을 보고하였다. Kim and Hanna (2006)는 굴참나무를 이용하여 탄화온도 400°C에서 74.4%의 중량이 감소함을 보고하여 본 실험과 매우 유사한 경향을 보여주었다. Prior and Gasson (1993)은 해부학적 성질이 서로 다른 수종을 탄화시켰을 때 나타나는 각 수종의 중량감소율 차이는 목재의 구성성분의 차이에 의하며, 특히 리그닌의 함량이 낮을수록 중량감소율이 높다고 보고하였다.

3.3. 조재부 도관직경의 변화

각 탄화 온도에 있어서 굴참나무 조재부 도관 직경에 대한 변화는 Fig. 2C와 Fig. 3에 나타내었다. 도관의 직경은 탄화온도가 높아질수록 접선방향의 경우 크게 수축되었지만, 방사방향에서는 탄화온도에 따른 변화를 거의 보여주지 않았다. 이러한 이유는 수분변화에 의한 수축현상과 유사하게 방사방향으로 배열되어 있는 방사조직 세포장축의 수축이 적기 때문에 방사방향의 수축을 억제시켰기 때문으로 생각된다(이 등, 1992). 목재를 탄화시킨 후 목탄이 되었을 때 접선방향이 방사방향보다 크게 수축하는 현상은 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다(Beall *et al.*, 1974; Byrne and Nagle, 1997b; Kim and Hanna, 2006; Slocum *et al.*, 1978; 권과 김, 2006; 권 등, 2001).

3.4. 탄화된 목탄의 SEM관찰

Fig. 4는 각 온도에서 탄화된 굴참나무재의 횡단면사진을 나타낸 것이다. 310°C와 320°C에서 탄화시킨 경우에는 목재 세포벽의 벽층구조를 확인할 수 있었다. 그러나 330°C~350°C에서 탄화시킨 경우는 세포벽의 벽층구조가 소실되고 균질한 비결정질의 형태로 관찰되어졌다. 벽층구조의 소실과 관련하여

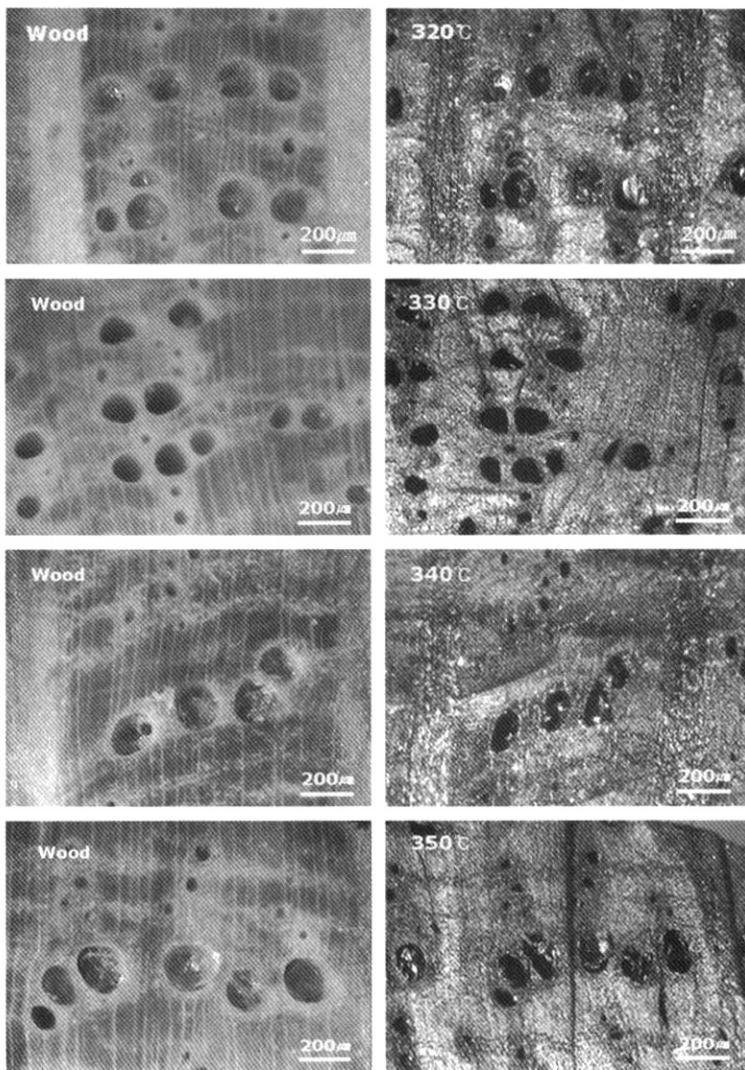


Fig. 3. Sound wood (left) and carbonized wood (right) of *Quercus variabilis* at different temperatures.

Prior and Alvin (1983)은 탄화온도 330°C 이상에서 벽층구조를 구분할 수 없는 매끄러운 비결정질의 세포벽 형태의 관찰결과를 보고하고 있다. Cutter *et al.* (1980)은 southern pine을 250~600°C로 탄화시켰을 때 탄화온도 300°C의 경우에는 세포벽층이 관찰되었으나 350°C에서는 세포벽층이 완전히 소실됨을 보고하였다.

결론적으로 SEM으로 관찰되어지는 벽층구조의

소실 온도는 330°C 부근으로 생각된다.

3.5. 탄화온도에 따른 결정성 변화

Fig. 5는 각 온도에서 탄화시킨 목재중의 셀룰로오스 결정구조 변화를 X선 회절법에 의해 분석한 결과를 나타내었다. 회절각 $2\theta = 14.7^\circ$, $2\theta = 16.2^\circ$ 및 $2\theta = 22.7^\circ$ 에서 각각 나타나는 $(1\bar{1}0)$, (110) 및

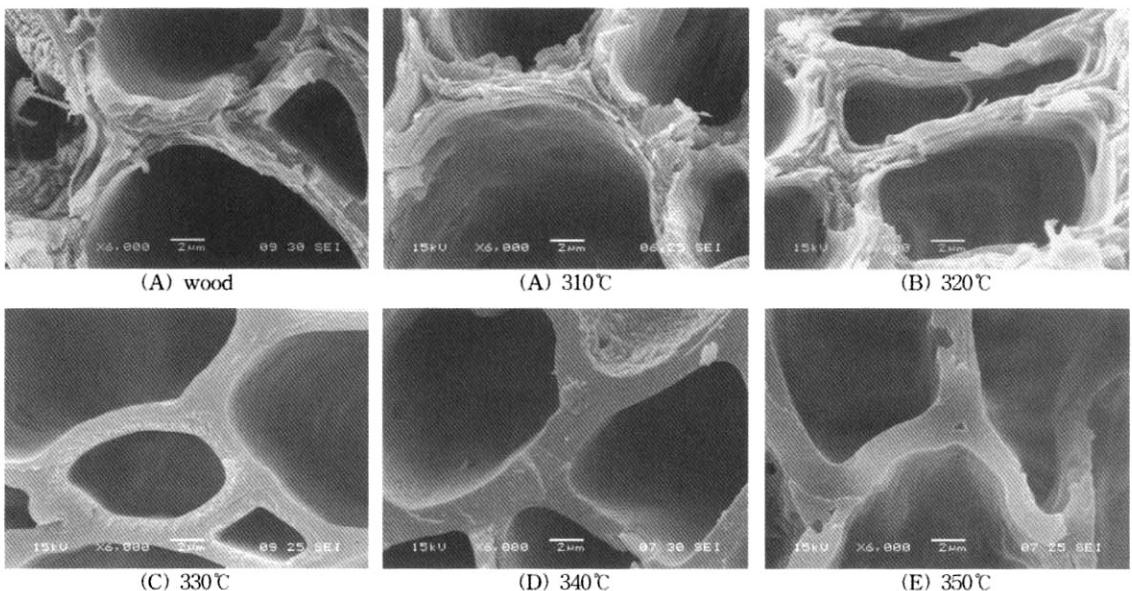


Fig. 4. Transverse surfaces of *Quercus variabilis* charred at different temperatures.

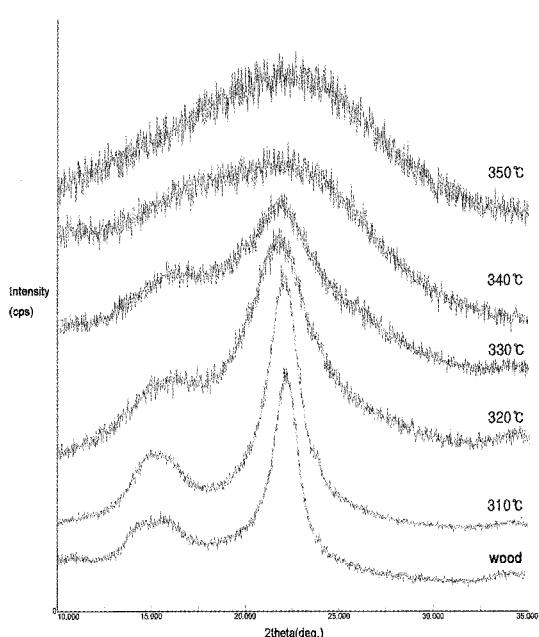


Fig. 5. Equatorial X-ray diffractograms of tangential surfaces of *Quercus variabilis* charred at different temperatures.

(200)의 회절강도의 온도변화에 따른 변화는 흥미롭다. 즉, 320°C까지 탄화시킨 시료의 회절강도 곡선은 거의 변화가 없어 목재 중의 셀룰로오스 결정의 구조는 거의 변화되지 않은 상태로 존재하는 것이 확인되었다. 이것은 목재에서 목탄으로의 변화, 즉 탄화가 일어나지 않는 것을 의미하는 것으로 생각된다. 그러나 330°C부터 다소 회절강도 곡선의 변화가 관찰되었는데 이것은 셀룰로오스 결정이 배향성을 잃으며 붕괴되어가고, 350°C에서는 각 결정면의 배향성이 거의 붕괴되어 비결정성 구조를 나타내는 것으로 생각된다. Nishimiya *et al.* (1998)은 삼나무를 300~2000°C까지 탄화시킨 결과 탄화온도 300°C부터 목재 셀룰로오스의 결정구조가 붕괴되기 시작함을 보고하였다.

따라서 SEM에서 관찰된 330°C에서의 벽층구조 소실은 형태적으로는 비결정성으로 나타났으나, X 선 회절법을 통한 구조변화를 관찰한 결과 셀룰로오스 결정이 비결정성으로 변화되는 온도인 350°C 부근이 실제 목재에서 목탄으로 이행되는 온도로 생각되어진다.

4. 결 론

목재의 탄화기구를 이해하기 위하여 글참나무재의 탄화온도에 따른 목탄의 특성을 조사하였다.

1. 탄화시료의 부피는 탄화온도가 높아질수록 감소하였고 방사방향으로 할렬이 발생하였다.

2. 탄화온도의 증가에 따라 목탄의 중량감소율은 증가되었으며, 특히 탄화온도 330~340°C에서 급격한 중량감소율을 보여주었다.

3. 도관의 직경은 탄화온도가 높아질수록 접선방향이 크게 수축되었지만, 방사방향은 거의 변화를 보여주지 않았다.

4. 탄화온도 320°C 이하의 시료에서는 세포벽의 벽층구조를 확인할 수 있었으나 330°C 이상에서는 벽층구조가 소실되고 세포벽이 매끄러운 비결정질의 형태가 관찰되었다.

5. X선회절 결과, 320°C까지 탄화시킨 시료의 셀룰로오스 결정의 구조는 거의 변화되지 않은 상태로 존재하였으나, 330°C와 340°C에서는 비결정화와 배향성의 붕괴가 관찰되기 시작하여 350°C에서는 비결정성 구조를 나타내었다.

참 고 문 헌

- 권구중, 황원중, 박형수, 이성재, 김병로, 김남훈. 2001. 전통식 탄화로에서 제탄된 목탄의 특성(I). 2001학술 발표논문집. 한국목재공학회. pp. 309~314.
- 권성민, 김남훈. 2006. 목재의 탄화기구 해석(I). 목재공학 34(3): 8~14.
- 김병로, 공석우. 1999. 미이용 목질폐잔재의 탄화이용 개발(I)-수종의 간벌재 탄화와 탄화물의 특성-. 목재공학 27(2): 70~77.
- 김병로, 이재용. 2006. 수피의 탄화이용에 관한 연구. 목재공학 34(1): 40~51.
- 이화행 외 4人. 1992. 목재물리 및 역학. 향문사. 82~102.
- 한규성, 김병로. 2006. 목질펠릿으로 제조한 탄화물의 특성. 목재공학 34(3): 15~21.
- 日本木材學會編. 2004. 木材の科學と利用技術-5. 木質系材料の炭素化による新展開Ⅲ. 日本木材學會. 1-5.
- Angeles, G. 2001. New techniques for the ana-

tomical study of charcoalfied wood. IAWA J. 22(3): 245~254.

- Beall, F. C., P. R. Blankenhorn and G. R. Moore. 1974. Carbonized wood-physical properties and uses as an SEM preparation. Wood Science 6: 212~219.
- Byrne C. E. and D. C. Nagle. 1997a. Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon. 35(2): 259~266.
- Byrne C. E. and D. C. Nagle. 1997b. Carbonized wood monoliths—Characterization. Carbon. 35(2): 267~273.
- Cutter, B. E., B. G. Cumbie and E. A. McGinnes, Jr. 1980. SEM and shrinkage analyses of southern pine wood following pyrolysis. Wood Sci Technol. 14: 115~130.
- Erçin, D. and T. Yuda. 2003. Carbonization of Fir (*Abies bornmulleriana*) wood in an open pyrolysis system at 50~300°C. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 67: 11~22.
- Heinrich, H. J. and Kaesche-krischer, B. 1962. Spontaneous ignition of wood. Brennstoff-Chem. 43: 142~148.
- Kim, N. H. and R. B. Hanna. 2004. Anatomical characteristics of *Quercus variabilis* charcoal prepared at different temperatures. 2004춘계학술 발표논문집. 한국목재공학회. pp. 230~234.
- Kim, N. H. and R. B. Hanna. 2006. Morphological characteristics of *Quercus variabilis* charcoal prepared at different temperatures. Wood Sci Technol. 40(5): 392~401.
- Kumar, M., R. C. Gupta and T. Sharma. 1992. Effect of carbonization conditions on the yield and chemical composition of *Acacia* and *Eucalyptus* wood chars. Biomass and Bioenergy. 3(16): 411~417.
- Kumar, M. and R. C. Gupta. 1995. Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars. Journal of Materials Science. 30: 544~551.
- Katyal, S., K. Thambimuthu and M. Valix. 2003. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. Renewable Energy 28: 713~725.
- Nishimiya, K., T. Hata, Y. Imamura and S. Ishihara. 1998. Analysis of chemical structure of

- wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Wood Sci.* 44: 56~61.
21. Prior, J. and P. Gasson. 1993. Anatomical changes on charring six African hardwoods. *IAWA J.* 14(1): 77~86.
22. Prior, J. and K. L. Alvin. 1983. Structure changes on charring of dichrostashys and salix from southern Africa. *IAWA J.* 4(4): 197~206.
23. Slocum, D. H., E. A. McGinnes and Jr., F. C. Beall. 1978. Charcoal Yield, Shrinkage, and Density Changes During Carbonization of Oak and Hickory Woods. *Wood Science.* 11(1): 42~47.
24. Shafizadeh, F. and Nginnis, G. D. 1971. Chemical composition thermal analysis of cotton wood. *Carbohydrate res.* 16: 273~267.
25. Strezov V., Moghtaderi B. and J. A. Lucas, 2003. Thermal study of decomposition of selected biomass samples, *Journal of Thermal analysis and Calorimetry* 72: 1041~1048.
26. Treusch, O., A. Hofenauer, F. Tröger, J. Fromm and G. Wegener. 2004. Basic properties of specific wood-based materials carbonised in a nitrogen atmosphere. *Wood Sci Technol.* 38: 323~333.