

목재의 탄화기구 해석(I)*¹

권성민*² · 김남훈*^{2†}

Investigation of Carbonization Mechanism of Wood (I)*¹

Sung-Min Kwon*² · Nam-Hun Kim*^{2†}

요 약

목재의 탄화기구를 이해하기 위하여 굴참나무재를 사용하여 250~740°C의 온도조건에서 탄화하였다. 탄화 온도가 높아질수록 시험체의 부피는 수축하였고, 방사 방향으로 할렬이 발생하였다. 탄화온도가 증가함에 따라 목탄의 중량감소율은 증가되었으며, 특히 탄화온도 300~340°C에서 급격히 증가하는 경향이 나타났다. 목재의 도관은 탄화 시 방사방향보다 접선방향으로 매우 크게 수축하였다. 탄화온도 250~300°C의 경우, 목섬유나 도관 주위의 유세포들이 탄화되지 않은 세포벽 형태를 보여주었다. 그러나 탄화온도 340°C이상에서는 세포벽 층이 매끄러운 비결정형인 목탄의 형태가 관찰되기 시작하였다. 탄화온도 300°C까지는 목재 셀룰로오스의 결정성이 남아있었으나 340°C 이상에서는 비결정성으로 변화되고 있는 것이 관찰되었다.

ABSTRACT

The object of this study was to investigate the carbonization of *Quercus variabilis* wood samples in pyrolysis system at temperature ranging from 250 to 740°C to contribute to the knowledge of wood carbonization mechanism. Volume of wood sample decreased with increasing the carbonization temperature, and checks were developed along with radial direction. Weight loss increased with increasing carbonization temperature. During carbonization, tangential direction showed higher shrinkage of vessel diameter than radial direction. SEM observation indicated that the cell walls in wood fibers and parenchyma cells presented the layering structure at 250°C and 300°C. However, the cross section of cell walls at 340°C and over showed an amorphous-like structure without cell wall layering. X-ray diffraction presented that the cellulose crystalline substance was still remained in carbonization temperature at 340°C, but it was not detected at 540°C and over.

*¹ 접수 2006년 3월 21일, 채택 2006년 4월 14일

본 연구는 학술진흥재단 "지역대학 우수과학자 지원연구과제(0104008-1-1)" 연구결과의 일부임

*² 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea
† 주저자(corresponding author) : 김남훈(e-mail: kimnh@kangwon.ac.kr)

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

1. 서 론

목재를 가열하면 100°C 전후에서 수분이 증발하고, 200°C 부근에서 열분해가 시작되어 일산화탄소, 수소, 메탄 등의 가스가 발생한다. 목재성분의 탄화과정은 처음에는 헤미셀룰로오스가 분해되고(220~260°C), 리그닌의 일부가 천천히 분해되기 시작하며(280~500°C), 그 후 셀룰로오스가 급격히 분해되고(240~350°C) 최후로 리그닌이 분해된다(황 등, 1998; 조 등, 1992).

한편, 가스 배출구가 있는 용기 내에서 공기의 공급을 차단하고 가열하면 연소되지 않고, 훈소(燻燒)되면서 각종 구성원소가 서로 결합하여 여러 가지 화합물을 만든다. 이들은 다시 복분해(複分解)에 의하여 복잡한 화합물로 변화되어 휘산되고 최후에는 목탄(木炭)만 남게 된다(심 등, 1994). 목탄은 탄화과정과 소화방식에 따라 크게 농·임·축산업 및 산업용으로 쓰이는 흑탄(黑炭)과 공예용 및 일상생활 등에 광범위하게 이용되고 있는 백탄(白炭)으로 구분할 수 있다(임업연구원, 2000).

현재까지 목탄에 관한 연구는 비교적 많이 수행되어 왔다. 즉, 김과 공(1999)은 목질폐잔재를 제탄하여 탄화물의 성능을 조사하였으며, Angeles (2001)는 replica법을 이용하여 목탄연구의 새로운 방법을 제시하였다. Slocum *et al.* (1978)은 white oak와 shagbark hickory재를 이용하여 탄화온도에 따른 수축율과 밀도의 변화, 수탄율을 비교하였으며, Prior and Gasson (1993)은 해부학적으로 서로 다른 성질의 열대재 6수종을 400°C와 700°C로 탄화 후의 해

부학적 특징을 검토하였다. Beall *et al.* (1974)은 주사전자현미경을 이용하여 탄화된 white oak와 yellow poplar재의 세포변화를 조사하였다. 또한 Kim and Hanna (2006)는 굴참나무를 이용하여 400~1000°C로 탄화 후 목재 세포의 변화를 보고하였으며, Kumar *et al.* (1992), Kumar and Gupta (1995)는 아까시나무와 유칼립투스를 이용하여 탄화온도, 탄화온도 유지시간 및 탄화온도 도달시간에 따른 목탄의 수율을 조사하였다.

한편 목재에서 목탄으로의 변화과정에 대한 연구는 아직 상당히 미흡한 실정이다. 목재에서 목탄으로의 변화과정을 이해하는 것은 목재의 열분해 과정, 탄화기구 해명, 목탄의 성질, 목탄의 제조조건 등을 명확히 하는 중요한 연구로 생각 된다. 따라서 본 연구에서는 굴참나무재를 이용하여 다양한 온도조건으로 탄화하여 목재에서 목탄으로의 변화과정을 조사·검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 목탄의 주요 원료 수종 중 하나인 굴참나무(*Quercus variabilis* BLUME)를 강원대학교 학술림에서 채취하여 사용하였다. 시험체는 방사방향(R) 20 mm, 접선방향(T) 20 mm, 섬유방향(L) 40 mm의 치수로 제작하였다. 공시목의 흉고직경, 수령 및 물리적 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of sample tree

Species	DBH* (cm)	Age	Moisture Content (%)		Green density(Wg/Vg) (g/cm ³)		Locality
			Sapwood	Heartwood	Sapwood	Heartwood	
<i>Quercus variabilis</i>	203	41	63.5	59.5	1.07	1.11	Kangwon National University Experiment Forests

*Diameter at Breast Height

2.2. 실험방법

2.2.1. 탄화방법

탄화는 고온 전기 탄화로 Supertherm (Model :HT 16/16)을 이용하여 250, 300, 340, 540, 740°C의 온도에서 실시하였다. 탄화방법은 목표온도까지 도달시간 30분, 목표온도 유지시간 10분으로 탄화시켰다. 또한 탄화로 내부는 탄화기간 내 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 주입(8 kg/cm²)시켰다. 그 후 미리 준비해 놓은 모래에 묻어 냉각을 실시하였다.

2.2.2. 조재부 도관의 직경 변화 및 목탄의 중량감소를 측정

탄화에 의한 목재의 세포변화를 관찰하기 위해 탄화 후 비교적 구분이 용이한 조재부 도관을 측정대상으로 하였다. 사진촬영은 Measuring microscope (MM-40)를 사용하였으며, 방향별 치수는 화상분석기(Smile View, i Solution)를 이용하여 각각 9~10개씩 측정하여 평균치를 사용하였다. 또한 목탄의 중량감소율(weight loss)은 다음 식을 이용하여 측정하였다.

$$WL(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

W_1 = 탄화 전 중량(g)

W_2 = 탄화 후 중량(g)

2.2.3. 목탄의 주사전자현미경 관찰

주사전자현미경 관찰용 시료는 끝을 사용하여 R방향 10 mm, T방향 10 mm, L방향 5 mm의 치수로 제작한 후 sliding microtome으로 관찰면을 매끄럽게 하였다. 각 시편은 Cressington Sputter Coater 108에서 100 Å의 두께로 gold coating 하여 강원대학교 창강제지연구소에 설치되어 있는 주사전자현미경(JEOL, JSM-5510)으로 18~20 kV의 가속 전압하에서 실시하였다.

2.2.4. X선 회절 실험

X선 회절시료는 R방향 1 mm, T방향 10 mm, L방향 20 mm의 치수로 제작하였다. X선 회절장치는 강원대학교 창강제지연구소에 설치된 RIGAKU社의 DMAX 2100V를 사용하였다. X선은 Ni filter로 단색화한 CuKα선을 사용하였으며, 조건은 40 kV, 40 mA였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 목탄의 거시적 구조

Fig. 1은 굴참나무를 각 온도에서 탄화시킨 후의 사진이다. 시험체의 부피는 탄화온도가 높아질수록 감소하는 경향을 보여주었고, 방사방향으로 할렬이 발생하였다.

Ercin and Yuda (2003)는 *Abies bornmulleriana*를 저온(50~300°C)으로 탄화시켜 100°C까지는 용적팽윤율이 증가하다가 그 이상의 탄화온도에서부터 감소하는 것을 보고하였으며, Kim and Hanna (2006)는 굴참나무를 이용하여 400~1000°C로 탄화 후 목재 세포의 변화를 관찰하여, 탄화온도가 증가할수록 중량감소율, 용적수축 및 방사방향으로의 할렬이 증가함을 보고하였다.

3.2. 목탄의 중량 감소율

Fig. 2는 각 탄화온도에 따른 목탄의 중량 감소율을 나타낸 것으로서 전체적으로 탄화온도가 증가하면서 중량이 감소되었다. 특히 탄화온도 300~340°C에서 목탄의 중량감소율이 급격히 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 이유는 목재 세포벽의 주요 구성물질인 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스가 300~340°C사이에서 급격하게 열분해 되어 휘발성 물질(CO, CO₂, 응축성 증기)로 증발하였기 때문으로 추정된다. Ercin and Yuda (2003)는 *Abies bornmulleriana*재를 저온으로 탄화시켜 50~150°C에서는 5%, 200~300°C에서는 40~90%의 열분해가 발생함을 보고하였다.

목재의 탄화기구 해석(I)

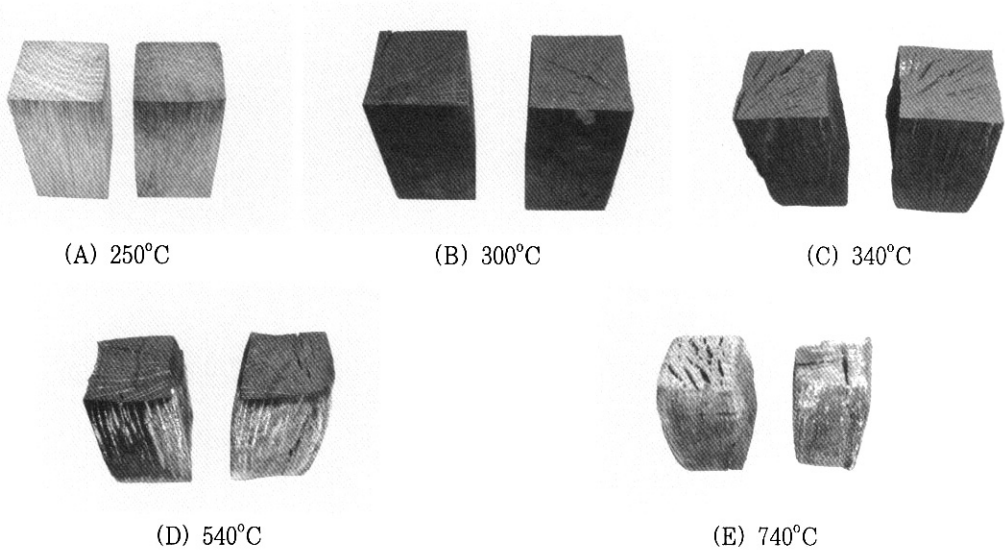


Fig. 1. Carbonized woods of *Quercus variabilis* at different temperatures.

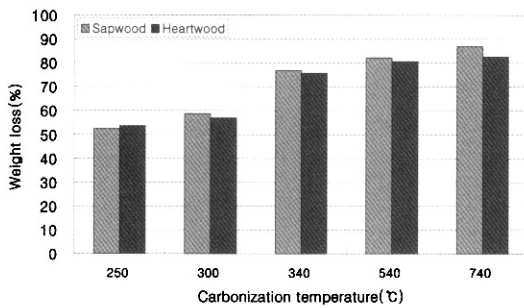


Fig. 2. Change of weight loss during carbonization at different temperatures.

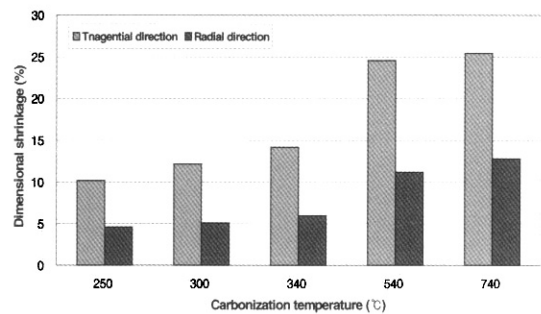


Fig. 3. Change of vessel diameter during carbonization at different temperatures.

Slocum *et al.* (1978)은 oak와 hickory재를 250~800°C에서 탄화를 시켜 중량감소율을 측정하여, 두 수종 모두 탄화온도가 증가할수록 중량이 감소되며, 총 중량감소율이 탄화온도 250~300°C에서 40% 발생함을 보고하였다. Kim and Hanna (2006)는 굴참나무를 이용하여 탄화온도 400, 600, 800°C에서 각각 74.4, 81.3, 83.4%의 중량이 감소함을 보고하여 본 실험과 매우 유사한 경향을 보여주었다. Prior and Gasson (1993)은 해부학적 성질이 서로 다른 수종을 탄화시켰을 때 각 수종의 중량감소율 차이를 목재의 구성성분, 특히 리그닌의 함량이 낮을수록 중

량감소율이 높다고 보고하였다. 또한 변재부에서 심재부보다 다소 높은 중량 감소율이 관찰되었으나 큰 차이를 보이지는 않았다.

3.3. 조재부 도관직경의 변화

각 탄화 온도에 의한 굴참나무 조재부 도관 직경의 변화는 Fig. 3, 4에 나타내었다. 목재의 도관은 탄화시 접선방향이 방사방향보다 2.2배 정도 크게 수축하였다. 이러한 이유는 방사방향으로 배열되어있는 방사조직 세포장축의 수축이 적으므로 방사방향의 수축을

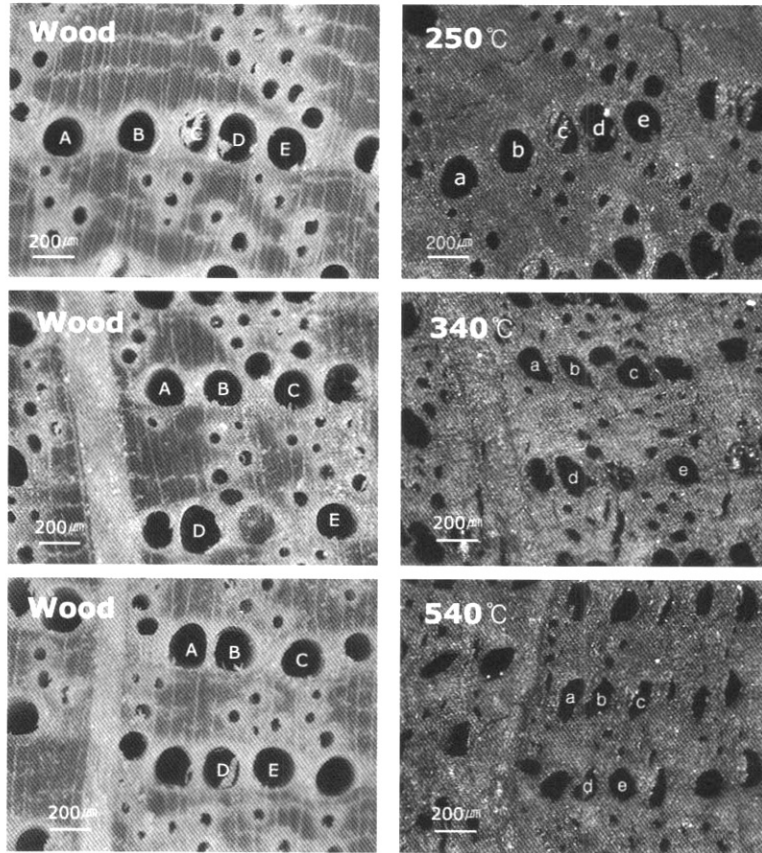


Fig. 4. *Quercus variabilis* wood(left) and the carbonized wood(right) at different temperatures.

억제시킨 때문으로 생각된다. Beall *et al.* (1974)은 white oak와 yellow poplar를 탄화시켜 방사방향보다 접선방향의 수축이 큰 것으로 보고하였으며, Slocum *et al.* (1978)은 white oak의 경우 400~800°C에서 탄화하였을 때 접선방향으로 62%, 방사방향으로 44%의 수축이 일어남을 보고하였다. 목재 탄화 시 구성요소의 수축에 대해 권 등(2001)은 전통식 탄화로에서 제탄된 굴참나무와 신갈나무 백탄(제탄온도 약 1000°C)의 구성요소 변화를 관찰하여, 접선방향이 방사방향보다 크게 수축함을 보고하여 본 실험의 결과와 유사한 경향을 보여주었다. 또한 Kim and Hanna (2006)는 굴참나무를 탄화시켜 목탄의 수축율이 접선방향 26%, 방사방향 15%, 섬유방향 11%로 보고하였다.

3.4. 탄화된 목탄의 SEM관찰

Fig. 5는 각 온도에서 탄화된 굴참나무의 사진으로서 250°C와 300°C의 경우에는 세포간층과 1차벽, 2차벽이 모두 관찰이 되어 목재 세포벽의 흔적을 발견할 수 있었다. Prior와 Alvin (1983)이 보고한 것과 같이 본 연구에서도 탄화온도가 증가되면서 점차 세포벽이 얇아지는 경향이 있었고, 탄화온도 340°C 이상에서 세포벽이 매끄러운 비결정의 형태가 관찰되었다. 따라서 목재에서 목탄으로의 이행은 300~340°C 부근으로 생각되어졌다. Kumar *et al.* (1992), Kumar and Gupta (1995)는 아까시나무와 유칼립투스를 이용하여 탄화온도, 탄화온도 유지시간 및 탄화온도 도달시간에 따른 목탄 구성세포의 구조적

목재의 탄화기구 해석(I)

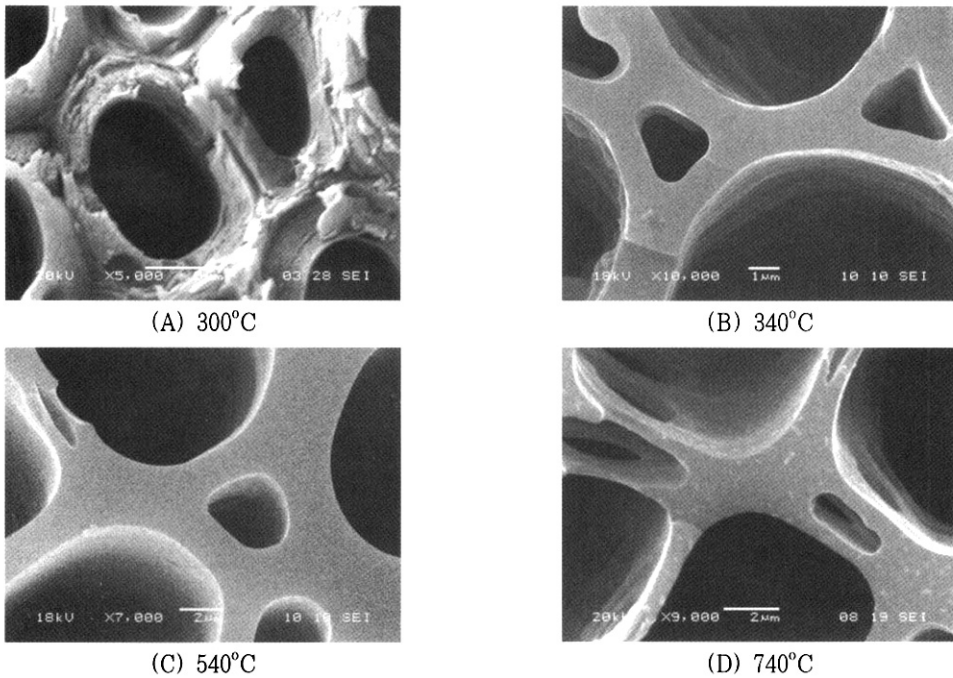


Fig. 5. Transverse surfaces of *Quercus variabilis* charred at different temperatures.

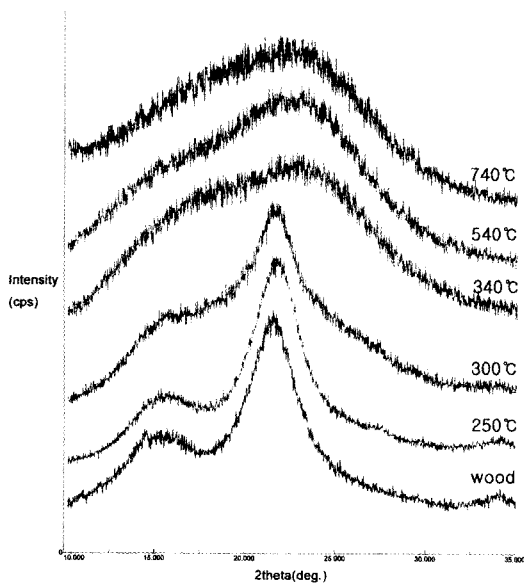


Fig. 6. Equatorial X-ray diffractograms of tangential surfaces of *Quercus variabilis* charred at different temperatures.

변화를 관찰하여, 탄화온도 유지시간은 짧고 도달시간이 길어질수록 구성세포의 구조적 변화가 적다고 보고하였다.

3.5. 탄화온도에 따른 결정성 변화

Fig. 6은 각 온도에서 탄화시킨 굴참나무 탄화목재의 X선 회절강도 곡선이다. 탄화온도 250°C까지는 목재의 결정구조가 변화하지 않은 상태로 남아있었으나 300°C에서는 $2\theta = 14.7^\circ$, $2\theta = 16.2^\circ$ 및 $2\theta = 22.7^\circ$ 에서 각각 나타나는 (1 $\bar{1}$ 0), (110) 및 (200)의 회절강도가 배향성을 잃으며 붕괴되어가는 것을 보여주었다. 그 후 340°C에서는 각 결정면의 배향성이 거의 붕괴되었으나 셀룰로오스 결정의 흔적은 유지되고 있는 것으로 나타났다. 따라서 목재 셀룰로오스 결정구조가 비결정형으로 이행하는 온도는 340°C 부근으로 생각되었다.

4. 결 론

목재의 탄화기구를 이해하기 위하여 탄화온도에 따른 목탄의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 거시적으로 관찰한 결과 탄화온도가 높아질수록 탄재의 부피는 수축하였고, 방사 방향으로 할렬이 발생하였다.

2. 탄화온도가 증가함에 따라 목탄의 중량감소율은 증가되었으며, 특히 탄화온도 300~340°C에서 급격히 증가하는 경향이 나타났다.

3. 목재의 도관은 탄화 시 방사방향보다 접선방향으로 매우 크게 수축하였다.

4. 탄화온도 250~300°C의 경우, 목섬유나 도관 주위의 유세포들이 탄화되지 않은 세포벽 형태를 보여주었다. 탄화온도 340°C 이상에서는 세포벽층이 얇고 매끄러운 형태가 관찰되었다.

5. 탄화온도 300°C까지는 목재 셀룰로오스의 결정성이 남아있었으나 340°C 이상에서는 비결정성으로 변화되고 있는 것이 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. Angeles, G. 2001. New techniques for the anatomical study of charcoalfied wood. IAWA J. 22(3): 245~254.
2. 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.
3. 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.
4. Kim, N. H. and R. B. Hanna. 2006. Morphological

characteristics of *Quercus variabilis* charcoal prepared at different temperatures. Wood Sci Technol. (in press).

5. 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.
6. Kumar, M. and R. C. Gupta. 1995. Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars. Journal of Materials Science. 30: 544~551.
7. Prior, J. and K. L. Alvin. 1983. Structure changes on charring of dichrostashys and salix from southern Africa. IAWA J. 4(4): 197~206.
8. Prior, J. and P. Gasson. 1993. Anatomical changes on charring six African hardwoods. IAWA J. 14(1): 77~86.
9. 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.
10. 권구중, 황원중, 박형수, 이성재, 김병로, 김남훈. 2001. 전통식 탄화로에서 제탄된 목탄의 특성(I). 2001학술발표논문집. 한국목재공학회. 309~314.
11. 김병로, 공석우. 1999. 미이용 목질폐잔재의 탄화이용개발(I)-수종의 간벌재 탄화와 탄화물의 특성-. 한국목재공학 27(2): 70~77.
12. 심종섭, 이화형, 임기표, 조남석, 조병묵. 1994. 임산화학. 향문사. 344~353.
13. 임업연구원. 2000. 임업경제동향연차보고서. 임업연구원 연구자료 제 167호. 155~158.
14. 조남석, 이종윤, 윤병호, 황병호. 1992. 목재화학. 영남대학교출판부. 1~17.
15. 황병호 외 11인. 1998. 목질바이오매스. 선진문화사. 49-50, 70~87.