

굴참나무 잎의 열분해 및 연소 특성 연구

서영훈 · 박진모* · 이명욱** · 김진수[†] · 김승수*[†]

경희대학교 화학공학과, *강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과, **한중대학교 토목환경공학과
(2010년 7월 24일 접수, 2010년 8월 4일 채택)

Pyrolysis and Combustion Characteristics of an Oriental Oak Leaf

Young-Hoon Seo, Jin-Mo Park*, Myung Wook Lee**, Jinsoo Kim[†], and Seung-Soo Kim*[†]

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-711, Korea

**Department of Civil & Environmental Engineering, Hanzhong University, Gangwon-do 240-713, Korea

(Received July 24, 2010; Accepted August 4, 2010)

우리나라는 전국토의 70%가 산림지역으로 1990년대 중반 이후 산불발생 건수가 지속적으로 증가하고 있고, 그 규모 또한 대형화되는 추세이다. 산림 내에 퇴적된 낙엽, 초본류, 침엽수 및 활엽수 등이 산불발생 시 매개체가 되며, 이들 수종별 연소 및 열분해 특성에 대한 연구는 미미한 실정이다. 본 발표에서는 국내 산림의 대표적 활엽수인 굴참나무 잎을 대상으로 TGA를 이용해 열분해반응 및 연소 특성에 대한 연구를 수행하였다. 굴참나무 잎은 239 °C 부근에서 발화가 시작되며 열분해는 250 °C에서부터 시작되었다. TGA 분석으로부터 얻은 실험데이터는 미분법을 적용하여 전화율 변화에 따라 활성화에너지와 전지수인자를 계산하였다. 열분해반응에서 활성화에너지는 전화율 증가에 따라 증가하였으나, 연소과정에서의 활성화에너지는 감소하는 경향을 나타냈다.

Forest fires in Korea, having forest coverage of 70%, have kept increasing in number and scale since the middle of 1990's. Although deposited fallen leaves in forests such as herbaceous plants, conifers, and broadleaf trees are used as a medium for forest fires, the pyrolysis and combustion characteristics of the various species of trees are hardly studied. Oriental oak is the representative broadleaf tree in domestic forests, and pyrolysis and combustion of oriental oak leaf were carried out by thermogravimetric analysis (TGA). The leaf of oriental oak was ignited at 239 °C whereas pyrolysis started at 250 °C. The corresponding kinetic parameters including activation energy and pre-exponential factor were determined by differential method over the degree of conversions. The values of activation energies for pyrolysis were increased as the conversion increases from 10% to 80%, whereas those of values were decreased during combustion.

Keywords: forest fires, thermogravimetric analysis, pyrolysis, combustion, oriental oak leaf

1. 서 론

우리나라는 전국토의 70%가 산림지역으로 1990년대 중반 이후 산불발생 건수가 지속적으로 증가하고 있고, 그 규모 또한 대형화되는 추세이다[1]. 산림은 자연환경 중에서 가장 기초적인 구성요소로 환경적으로 매우 중요하며, 향후 에너지로 전화시킬 수 있는 큰 잠재력을 가진 바이오매스 자원이다. 산불로 인한 바이오매스 자원의 손실은 자연환경과 생태계 파괴와 사회 경제적인 손실로 인해 인간에게 여러 가지 문제점을 발생시킨다. 최근 북미, 유럽, 호주 등 세계 각국에서는 지구온난화, 엘니뇨 등 기상이변으로 인한 산불이 자주 발생함에 따라 심각한 환경파괴, 인명 및 재산피해가 발생하고 있다[2]. 대형 산불이 자주 발생하는 미국과 호주의 경우 산불 연구와 이후 영향 등에 대해 체계적인 연구를 수행하고 있다[3-6].

가장 최근에 발생한 강원영동지역의 2000년 4월 산불은 고성, 동해, 강릉, 삼척, 울진 등 동해안 지역을 따라 거의 동시다발적으로 발생하여 피해면적인 23794 ha에 이르고, 인명피해 30명, 경제피해 1061억 원, 공익적 피해 약 1851억 원이라는 엄청난 피해액을 기록하였다. 특히, 2005년 강원도 양양산불의 경우에는 973 ha의 산림피해와 낙산사 동종 등 문화재 및 건축물 416동 등이 소실되는 피해를 입었다[1]. 이처럼 최근에 발생한 대형 산불과 더불어 앞으로도 기온의 상승, 지속적인 가뭄 등 이상기후변화의 영향으로 발생빈도가 더욱 높아질 것으로 예상된다. 산불은 대기중의 습도, 기온, 풍속, 계절적 요인들과 밀접한 관련이 있다. 국내에서 발생하는 산불은 봄철에 81%, 겨울철에 16%, 가을과 여름에 각각 2%, 1%가 발생하며, 기상조건과 매우 밀접한 관계를 갖고 있다[1]. 산림은 수목이 집단적으로 생육하고 있는 토지, 임목과 임지를 합한 것이다. 산불 발생 시 수목과 토지 위에 퇴적층은 다른 메커니즘에 의해 연소가 진행된다. 산불은 연소상태와 피해 행태에 따라 지표화, 수간화, 수관화 및 지중화로 구분이 된다[2].

[†] 교신저자 (e-mail: jkim21@khu.ac.kr, sskim2008@kangwon.ac.kr)

Table 1. Accumulation of a Forest Tree in Gangwon-do in 2008

Region	Total (ha)	Needleleaf tree (ha)	Broadleaf tree (ha)	Mixed stand forest (ha)	Bamboo grove (ha)	Non-timber forest land (ha)
Total	175269616	62088578	57149034	56032004	0	0
Chuncheon	9763402	4240513	3289250	2233639	0	0
Wonju	6499099	2348964	1761029	2389106	0	0
Gangneung	12578959	5369642	3339527	3869790	0	0
Donghae	1830900	827058	303458	700384	0	0
Taeback	3204177	1399648	1094452	710077	0	0
Sokcho	1067814	373697	362156	331961	0	0
Samcheok	14390052	5706577	2558628	6124847	0	0
Hongcheon	22256424	5693126	7420058	9143240	0	0
Hoengseong	9180089	5048605	2889082	1242402	0	0
Yeongwol	11063601	4253902	2749597	4060102	0	0
Pyeongchang	14140056	6030121	4818726	3291209	0	0
Jeongseon	14811426	5531327	5354132	3925967	0	0
Cheolwon	4435091	1725307	2466092	243692	0	0
Hwacheon	9193827	2395838	4222874	2575115	0	0
Yanggu	5479339	1814159	878579	2786601	0	0
Inje	22180079	5640404	7562852	8976823	0	0
Goseong	5108094	1415566	2272378	1420150	0	0
Yangyang	8087187	2274124	3806164	2006899	0	0

지표화는 산림 내에 퇴적된 낙엽과 지표에 있는 잡초 및 관목 등을 태우는 산불이다. 수간화는 서 있는 나무의 줄기를 태우며, 나무의 지나 잎이 무성한 부분만을 태우며 지나가는 산불이다. 그리고 지중화는 마른 지피물층과 이탄층, 부식층에서 일어나는 불로 나무의 뿌리를 죽이는 특성이 있다. 이 경우 지표에 연료가 쌓여있기 때문에 산소 공급량이 적고 바람으로부터 보호되어 연소속도가 느리지만 지중화가 발생할 경우 산불 진화 뒷불정리가 어려운 특징을 갖는다.

강원도는 전국의 지방자치단체 중 산림자원이 가장 풍부하며, 지자체별 산림현황을 Table 1에 나타내었다[1]. 강원지역에서는 1990년 이래 대형 산불이 빈번하게 발생하고 있으며, 최근 강원지역 산불특성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[7-9]. 기존 국내·외의 산불과 관련된 연구는 산불의 영향인자 분석과 위험 요인 분석, 산불 이후의 토양, 식생, 수질, 미생물 등 환경변화 측정, 산불로 인한 피해규모 파악 및 산불 피해지의 복구과정 관찰 등과 같은 연구가 주류를 이루고 있다. 그러나 산불의 매개체인 낙엽, 초본, 수종별 연소 및 열분해 특성에 대한 연구는 미미한 실정이며, 산림 내에 퇴적된 낙엽, 초본류, 침엽수 및 활엽수를 대상으로 이들 물질의 연소 및 열분해 연구를 수행하는 연구는 전무하다.

본 연구에서는 산불 발생 시 지중화와 연관성이 큰 굴참나무 잎을 대상으로 연소 및 열분해 특성 연구를 수행하였다. 이와 같은 연구를 통해 향후 산불예방을 위한 조립 등 산림자원의 효율적 이용에 대한 방안을 모색할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험

실험에 사용된 굴참나무 잎의 원소분석 결과와 수분 및 회분 함량을 ASTM E1756과 ASTM E1755 방법으로 수행하였다[10]. 굴참나무

잎을 575 °C에서 3 h 동안 연소시킨 후 남은 회분(Ash)을 대상으로 주요 무기물 함량을 분석하였다. 굴참나무 잎의 연소와 열분해 특성 파악을 위해 TGA (Thermogravimetric Analyzer)를 사용하였다. TGA를 이용한 연소 특성분석은 승온속도(Heating Rate)를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 변화시켰다. 공기를 20 mL/min의 속도로 일정하게 흘려주면서 발화온도를 파악하고, 미분법(Differential Method)을 사용하여 연소반응 에너지를 구하였다. 동일한 조건에서 환원과 연소분위기를 만들기 위해 각각 질소와 공기를 20 mL/min의 속도로 일정하게 흘려주면서 열분해반응과 연소반응 활성화에너지와 반응 특성 연구를 수행하였다.

3. 열분해 및 연소반응 활성화에너지 계산

TGA는 온도의 함수로써 질량변화를 연속적으로 측정하는 장치이며 바이오매스와 같은 유기성 물질의 분해반응이 일어날 때 반응생성물의 성분분석이 쉽지 않은 경우 질량변화로부터 총괄 반응속도 연구를 위해 많이 사용되어 왔다. 또한 공기가 있는 조건에서 연소반응 특성 등을 파악할 수 있다. 열중량 분석법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 미분법(Differential Method)을 이용하여 활성화에너지, 반응차수 및 반응 속도상수를 구할 수 있다[11,12]. TGA에서 온도의 증가에 따른 실험 시료의 열분해반응 전환율(Conversion, X)은 다음 식 (1)과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

여기서 W_0 , W 와 W_∞ 는 실험에 사용된 시료의 무게, 일정 온도에서

Table 2. Characteristics of Oriental Oak Leaf : Contents of Moisture, Ash, Elements and HHV

Sample	Moisture [%] ^a	Ash [%] ^b	Elements [%]				HHV [MJ/kg] [11]
			C	H	N	O	
Oriental oak leaf	9.42	3.76	47.76	6.42	2.15	43.67	18.10

^a ASTM E1756, standard test methods for determination of total solid in biomass.

^b ASTM E1755, standard test method for ash in biomass.

열분해 혹은 연소된 시료의 무게 및 TGA에서 반응 종결 후 샘플 팬에 남아있는 무게이다.

열분해반응 혹은 연소에서 전환속도 $\frac{dX}{dt}$ 는 다음 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \tag{2}$$

반응속도상수 k는 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius 식에 의해 식 (3)과 같다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{3}$$

온도에 의존하지 않는 전화율함수 f(X)는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$f(X) = X^n \tag{4}$$

식 (3)과 식 (4)를 식 (2)에 대입하여 정리하면 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) X^n \tag{5}$$

식 (5)에 대수를 취하면 다음 식 (6)과 같이 표현된다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[A \cdot X^n] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \tag{6}$$

여기에서 A : 빈도인자(min⁻¹)

n : 반응차수

E : 활성화에너지(kJ/mol)

R : 기체상수(8.314 J/mol · K)

T : 온도(K)

t : 시간(min)

X : 전화율

위 식 (6)에서 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계를 이용하여 고정된 전화율에서 활성화에너지(E)를 구할 수 있다. 식 (6)의 절편 값은 식 (7)과 같이 표현되며, 이 식을 이용하여 고정된 전화율에서 반응차수를 고정시키고 빈도인자를 구할 수 있다.

Table 3. Inorganic Compositions of Oriental Oak Leaf

Sample	Inorganic compositions [ppm]				
	Ca	P	Mg	K	Na
Oriental oak leaf	12598.59	1249.74	1268.71	7595.85	10.45

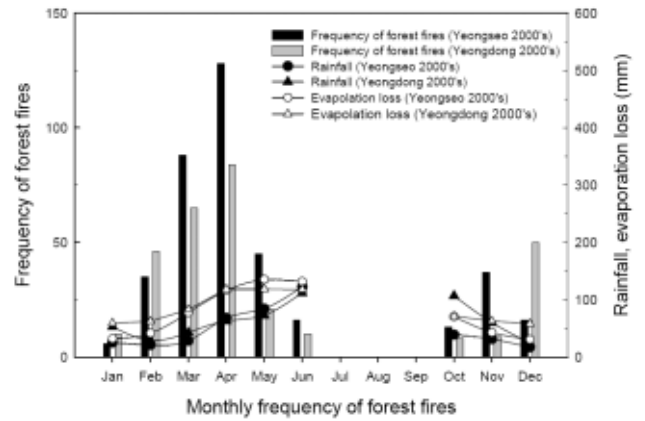


Figure 1. Monthly fire frequency of forests in Gangwon-do (Yeongdong · Yeongseo) depending on rainfall and evaporation loss in 2000's.

$$\ln[A \cdot X^n] = \ln A + n \ln X \tag{7}$$

4. 결과 및 고찰

실험에 사용된 굴참나무 잎의 원소분석 결과와 수분 및 회분 함량을 Table 2에 나타내었고, 수분과 회분 함량은 각각 9.42%와 3.76%였다. 원소분석결과 탄소, 수소와 질소는 각각 47.76%, 6.42%와 2.15%가 포함되어 있다. 바이오매스는 성장을 하면서 광합성작용을 하며, 이 과정에서 이산화탄소를 에너지원으로 한다. 따라서 바이오매스 종류에 따라 다소 차이는 있지만 다량의 산소원자를 함유하고 있다. 굴참나무 잎의 경우에도 43.67%의 산소를 함유하고 있다. Demirbas[13]이 제안한 방법을 이용하여 계산한 HHV 값은 18.10 MJ/kg이었다. Table 3에는 굴참나무 잎을 연소시킨 후 남은 회분(Ash)를 대상으로 주요 무기물 함량을 분석한 결과이다. 분석한 무기물 중 Ca와 K 함량이 각각 12598 ppm과 7595 ppm으로 매우 높게 나타났다.

Figure 1은 강원도 영동지역과 영서지역의 2000년대 월별산불 발생건수에 대한 강우량과 증발량 결과이고, Figure 2는 월별 피해면적에 대한 강우량과 증발량 결과이다. 계절적으로 7월부터 9월까지는 장마와 태풍 등으로 국내에서 거의 산불이 발생하지 않기 때문에 데이터를 넣지 않았다. 2000년대의 산불발생건수는 영서지역이 영동지역에 비해 전반적으로 많은 것으로 조사되었다[2]. 이것은 봄철의 경우 영서지역의 강우량이 영동지역에 비해 적었으며 강우량 대비 증발량 또한 영서지역이 적었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 가을철의 경우 영동지역이 강우량에 비해 증발량이 많기 때문에 가을철에는 영동지역에 산불발생건수가 많은 결과를 나타냈다. 영동지역이 영서지역에 비해 산불발생건수는 적었지만 산불피해면적이 많은 것으로 조사되었다[2]. 이것은 1월에서부터 4월까지 영동지역이 강우량에 비해 증발량이 훨씬 높았기 때문에 대기가 건조하여 산불에 의한 피해면적이 증가된 것으로 판단된다. 그리고 영동지역은 뽕(Fohn) 현상 때문에 영서지역보다 평균기온이 높으며, 강우량보다 증발량이 많은 지형적 특

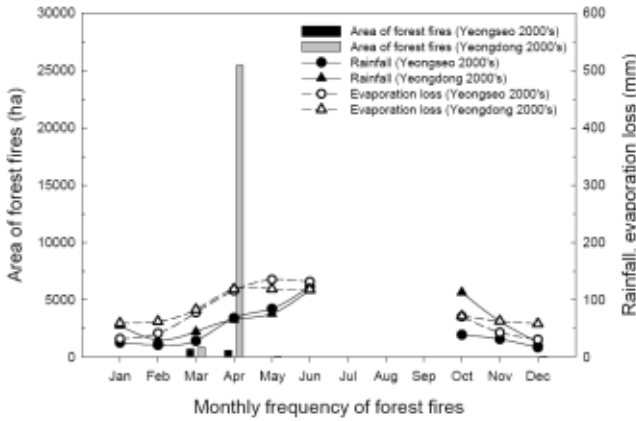


Figure 2. Monthly fire area of forests in Gangwon-do (Yeongdong · Yeongseo) depending on rainfall and evaporation loss in 2000's.

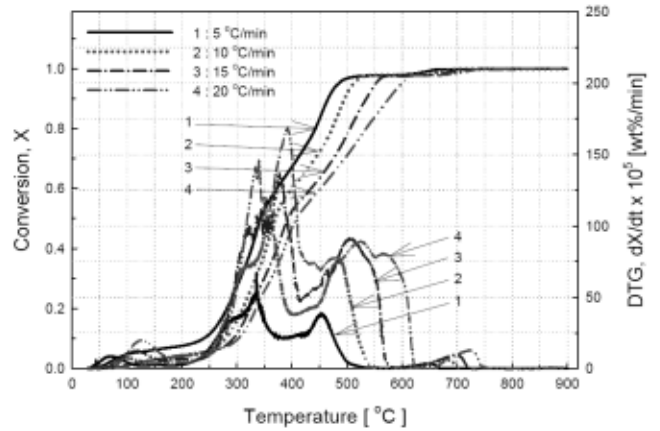


Figure 4. The effect of combustion rate of oriental oak leaf on various heating rates; 1: 5 °C/min, 2: 10 °C/min, 3: 15 °C/min, 4: 20 °C/min.

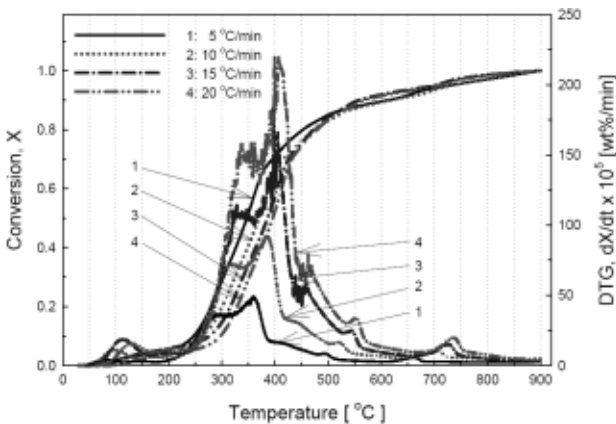


Figure 3. The effect of pyrolysis rate of oriental oak leaf on various heating rates; 1: 5 °C/min, 2: 10 °C/min, 3: 15 °C/min, 4: 20 °C/min.

성도 산불의 피해면적을 증가시키는 원인으로 판단된다.

산불 중 지중화와 밀접한 관련이 있는 대표적 활엽수인 굴참나무 잎을 대상으로 연소와 열분해 특성 파악을 위해 TGA를 이용한 실험을 수행하였다. Figure 3에 질소분위기에서 굴참나무 잎의 열중량 변화곡선을 나타내었다. 굴참나무 잎은 열중량 실험을 위해 900 °C 이하의 온도구간에서 승온속도를 5~20 °C/min으로 변화시켰다. 열중량변화 곡선에서 100 °C 부근의 무게 감소는 시료 표면의 수분이 온도가 올라가면서 수증기로 탈착되어 발생한 것이다. 승온속도를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 유지했을 때 굴참나무 잎의 전화율이 10%가 되면서 열분해반응이 급격하게 시작되었고, 각각의 온도는 247, 264, 276과 297 °C였다. 승온속도에 따라 열분해반응은 300~450 °C 온도구간에서 급격하게 일어났다. 이전 연구에서 동일한 실험조건에서 참나무를 열분해한 결과 250~380 °C 온도구간에서 급격하게 열분해반응이 진행되었다[11]. 바이오매스는 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌으로 구성된다. 헤미셀룰로스는 300 °C 부근에서 열분해반응이 진행되며, 셀룰로스는 320~380 °C 온도구간에서 분해가 진행되는 것으로 알려져 있다[14]. 목질계는 리그닌 함량이 바이오매스 종류에 따라 4~35% 정도 포함되어 있고, 200~500 °C의 넓은 온도분포에서 분해가 진행되는 것으로 알려져 있다[15]. 참나무는 400 °C까지 급격한 열분해 후 서서히 분해가 진행되었는데, 이것은 리그닌과 최의 추가적인 분해 때문이다[16]. 본 실험에서 사용한 굴참나무 잎도 400 °C부터

600 °C까지 서서히 분해가 진행되는 것은 동일한 이유 때문인 것으로 판단된다. Figure 3에는 승온속도를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 변화시켰을 전화율 변화속도인 DTG (Differential Thermogravimetric Analysis) 곡선을 온도증가에 따라서 나타냈다. 굴참나무 잎의 전화율 변화속도가 최대인 온도는 각각의 승온속도에서 278, 325, 328 및 332 °C였으며, 승온속도가 증가할수록 전화율 변화속도가 최대인 온도가 약간씩 증가하는 경향을 나타냈다. 전화율 변화속도가 최대인 온도는 셀룰로스가 주로 분해되어 생성된 피크이며, 각각의 승온속도에서 셀룰로스 피크 왼편에 작은 피크가 하나씩 나타나있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 헤미셀룰로스가 분해되어 생성된 피크이며, 헤미셀룰로스 전화율 변화속도가 최대인 온도는 278, 325, 328 및 332 °C였다. DTG 곡선에서 셀룰로스 분해 이후 리그닌의 분해에 의해 서서히 진행되는 것을 확인할 수 있다.

동일한 실험조건에서 20 mL/min의 공기를 흘리면서 굴참나무 잎의 연소반응 특성실험을 수행하여 Figure 4에 나타내었다. 질소분위기에 열분해 실험과 달리 열중량변화 곡선에서 무게감소가 급격하게 일어나는 구간에서 기율기 변화가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 TGA에서 굴참나무 잎을 열분해할 때 일어나는 과정에서의 무게감소와 연소과정에서의 무게감소 과정에서 각각의 메커니즘이 다른 것을 의미한다. 승온속도를 5 °C/min으로 증가시킬 때 굴참나무 잎은 239 °C에서 발화가 되었다. 연소과정에서 DTG 곡선은 열분해과정과는 매우 다른 양상을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있고, 열분해과정과는 달리 헤미셀룰로스와 셀룰로스가 완전히 독립된 피크를 나타내고 있다. 열분해과정에서 셀룰로스 분해 이후 서서히 분해가 진행되었던 리그닌 피크는 나타나지 않았는데, 헤미셀룰로스와 셀룰로스가 연소되는 과정에서 리그닌도 동시에 연소된 것으로 판단된다.

연소과정에서 굴참나무 잎의 전화율 변화속도가 최대인 온도는 열분해 과정과는 달리 헤미셀룰로스가 연소되는 과정에서 나타났으며 승온속도 5, 10, 15 및 20 °C/min에서 각각 331, 361, 376 및 391 °C였고, 셀룰로스가 연소되는 과정에서 전화율변화 속도가 최대인 온도는 452, 488, 501 및 525 °C였다.

본 연구에서는 굴참나무 잎의 열분해와 연소과정에서 활성화에너지(E)와 빈도인자(A) 값을 결정하기 위해서 식 (6)과 같은 형태의 Friedman 방법을 응용하였다.

Figure 5는 TGA에서 굴참나무 잎을 열분해시켰을 때 각각의 승온속도에서 일정한 전화율일 때 식 (6)에서 전화율 변화속도 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와

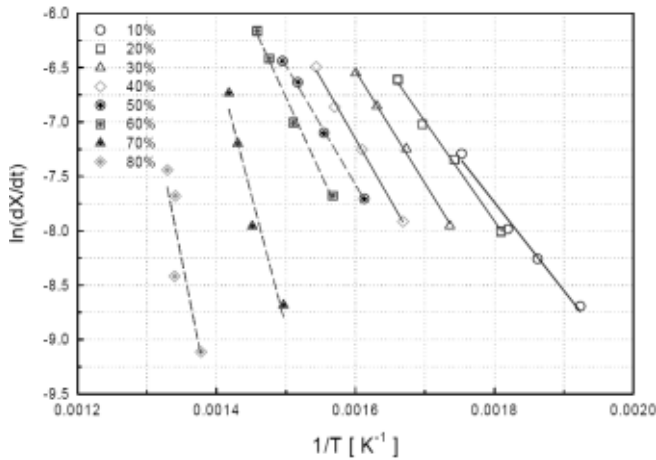


Figure 5. Application of equation (6) with heating rate of 5, 10, 15 and 20 °C/min for oriental oak leaf.

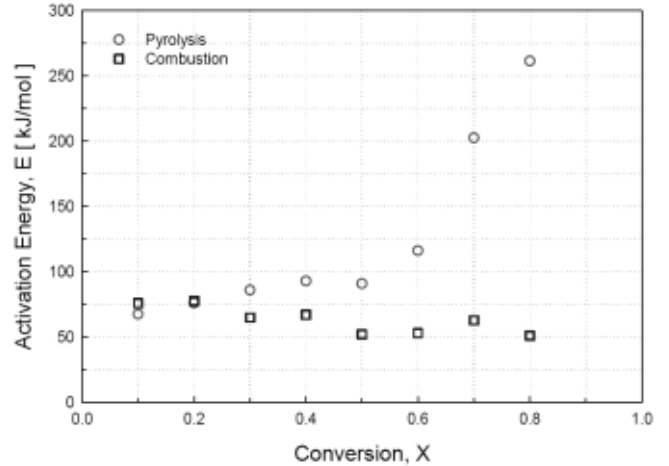


Figure 6. Calculated activation energies at different conversions for pyrolysis and combustion of oriental oak tree.

Table 4. Application of Eq. (7) to Calculate Pre-exponential Factor with Heating Rate of 5, 10, 15 and 20 °C · min⁻¹ for Pyrolysis and Combustion of Oriental Oak Tree

Reaction	order	Conversion [%]							
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70	80%
Pyrolysis	0th	9.69 × 10 ²	5.24 × 10 ³	2.23 × 10 ⁴	4.52 × 10 ⁴	2.02 × 10 ⁴	1.46 × 10 ⁶	1.04 × 10 ¹²	1.21 × 10 ¹⁴
	1st	9.69 × 10 ³	2.62 × 10 ⁴	7.42 × 10 ⁴	1.13 × 10 ⁵	4.05 × 10 ⁵	2.43 × 10 ⁶	1.48 × 10 ¹²	1.51 × 10 ¹⁴
	2nd	9.69 × 10 ³	1.31 × 10 ⁵	2.47 × 10 ⁵	2.83 × 10 ⁵	8.09 × 10 ⁴	4.06 × 10 ⁶	2.12 × 10 ¹²	1.89 × 10 ¹⁴
Combustion	0th	5.23 × 10 ³	6.20 × 10 ³	2.68 × 10 ²	3.51 × 10 ²	0.12 × 10 ²	0.05 × 10 ²	0.16 × 10 ²	0.02 × 10 ²
	1st	5.23 × 10 ⁴	3.10 × 10 ⁴	8.94 × 10 ²	8.77 × 10 ²	0.24 × 10 ²	0.08 × 10 ²	0.23 × 10 ²	0.03 × 10 ²
	2nd	5.23 × 10 ⁵	1.55 × 10 ⁵	2.98 × 10 ³	2.19 × 10 ²	0.48 × 10 ²	0.13 × 10 ²	0.32 × 10 ²	0.03 × 10 ²

1/T로부터 활성화에너지를 계산하는 과정을 나타낸 것이다. 열중량 분석으로부터 활성화에너지를 구하는 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 굴참나무잎을 열분해시킬 때 반응 전환율이 10%인 경우 승온속도 5, 10, 15 및 20 °C/min에서 1/T 값은 각각 1.9238 × 10⁻³, 1.8623 × 10⁻³, 1.8193 × 10⁻³과 1.7529 × 10⁻³였다. 이때 동일한 전환율에서 전환율 변화속도 ln(dX/dt)는 각각 -8.6957, -8.2597, -7.9852 및 -7.2926였다. 1/T 값을 x축으로 하고, ln(dX/dt)를 y축으로 하여 그래프를 그리면 전환율 변화에 따라 Figure 5와 같은 그림을 그릴 수 있다. 반응 전환율이 10%인 경우 Figure 5의 기울기로부터 계산한 활성화에너지는 67 kJ/mol이었다. 이때 절편 값은 식 (6)의 ln[A · Xⁿ]의 값에 해당하며, 전환율이 10%일 때 6.8762였다. 식 (7)을 이용하여 고정된 전환율에서 반응차수를 고정시키고 빈도인자를 구할 수 있다. 반응차수를 0차, 1차 혹은 2차로 가정을 하여 전환율이 80%일 때까지 계산할 수 있다.

Figure 6은 앞에서 설명한 방법으로 굴참나무 잎의 열분해반응 연소과정에서의 전환율이 10~80%일 때 활성화에너지 분포를 나타낸 것이다. 열분해는 흡열반응이며 굴참나무 잎의 전환율이 증가함에 따라서 활성화에너지도 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 바이오매스를 열분해할 때 분해반응 초기에 비교적 결합에너지가 약한 부분에서 고분자 화합물이 주사슬로부터 분해되고, 시간이 지남에 따라 점진적으로 주사슬이 분해되기 때문인 것으로 판단된다. 혼합물의 활성화에너지는 전환율이 50%일 때까지 67~90 kJ/mol로 비교적 활성

화에너지 분포는 큰 변화가 없었다. 그러나 전환율이 60% 이상으로 증가하면서 활성화에너지도 116 kJ/mol에서 261 kJ/mol로 급격하게 증가하였다. 이전 연구에서 굴참나무를 열분해 했을 때 헤미셀룰로스 와 셀룰로스가 주로 분해되는 구간이 전환율 5~70% 구간에서 평균 활성화에너지는 236 kJ/mol이었다 [11]. 동일한 조건에서 굴참나무 잎을 연소하였으며, 연소과정은 열분해반응과 달리 발열반응이다. 연소반응 전환율이 10~80%로 증가할수록 활성화에너지는 76 kJ/mol에서 51 kJ/mol로 감소하는 경향을 나타냈다. TGA에서 공기를 주입하고 온도를 올렸을 때 Figure 4에서 확인한 것처럼 239 °C 부근에서 발화가 된다. 이와 같은 발화에 의해 연소반응이 진행되고 열이 발생하게 되며, 열분해과정에서 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 증가했던 것과 현상은 일어나지 않은 것으로 판단된다.

전환율의 변화에 따라 각 구간에서의 반응차수를 0차, 1차 및 2차로 가정하고 식 (7)을 이용하여 계산한 빈도인자(A)를 Table 4에 나타내었다. 빈도인자는 온도의 함수이며 열분해반응의 경우 온도가 증가할수록 반응 전환율도 증가하는 것을 Figure 3의 열중량 곡선으로 확인하였다. 굴참나무 잎의 열분해할 때 0차, 1차 및 2차일 때 빈도인자는 10²~10¹⁴으로 증가하는 경향을 나타내었다. 연소과정에서는 빈도인자는 10²~10⁵ 범위 값을 가졌으며, 전환율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 반응온도가 올라갈수록 연소에 의한 발열반응이 지배적이기 때문에 온도의 함수인 빈도인자가 감소하는 것으로 판단된다. 식 (7)로부터 빈도인자를 계산할 수 있으며, 이 식의 절편값이 빈도인자이다. 따라서 이 값의 차수가 크다는 것은 온도변화에 더 민감

하게 반응이 진행된다는 것을 의미한다.

본 연구는 산불이 일어났을 때 산불의 지중화와 밀접한 관련이 있는 퇴적된 나뭇잎 중 대표적인 굴참나무 잎을 대상으로 열분해 및 연소 특성 연구를 수행하였다. 이와 같은 기초연구와 향후 국내 산림을 구성하고 있는 다양한 수목들을 대상으로 체계적인 연구를 수행하여 산불발생 시 산불이동의 매개체에 주도적 역할을 하는 산림구성물을 확인할 수 있을 것으로 생각되며, 향후 산불예방을 위한 조림 등 산림자원의 효율적 관리에 대한 방안을 모색하는데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결 론

우리나라는 1990년 중반 이래 대형 산불 발생에 대한 빈도가 증가하고 있다. 산불발생 시 수종별 영향을 파악하기 위해 국내 산림 중 대표적 활엽수인 굴참나무 잎을 대상으로 열분해와 연소연구를 수행하였다.

굴참나무 잎은 Ca와 K 함량이 매우 높게 나타났으며, TGA에서 열분해할 경우 250 °C에서 분해가 시작되어 600 °C에서 종결되었으며, 열분해반응이 급격하게 진행되는 구간에서 열중량곡선의 기울기는 변화가 없었다. 반면, 연소의 경우 239 °C에서 발화가 되었으며, 발화 후 연소되는 과정에서 열중량곡선의 기울기가 변하였다. 이것은 반응과정 중 무게감소가 열분해와는 다른 메커니즘에 의해 진행된다는 것을 의미한다. 굴참나무 잎의 연소와 열분해과정에서 전환율이 10~80%일 때 각각의 활성화에너지 분포를 계산하였다. 열분해과정에서는 활성화에너지가 67 kJ/mol에서 251 kJ/mol로 증가하였으나 연소과정에서는 76 kJ/mol에서 51 kJ/mol로 감소하였다.

향후 국내 산림을 구성하고 있는 다양한 수목들을 대상으로 연소 및 열분해 연구를 수행하여 산불예방을 위한 조림 등 산림자원의 효율적 관리에 대한 방안을 모색하는데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2007년도 경희대학교 연구지원에 의한 결과임(KHU-20070728).

참 고 문 헌

1. <http://sanfire.forest.go.kr/foahome>.
2. M. W. Lee, Analysis of occurrence and characteristics of forest fires of Yeongdong and Yeongseo regions in Gangwon-do, Research Institute for Gangwon, Project No. 09-05 (2009).
3. D. L. Fry and S. L. Stephens, *Forest Ecol. Manag.*, **223**, 428 (2006).
4. K. L. Metlen and C. E. Fiedler, *Forest Ecol. Manag.*, **222**, 355 (2006).
5. R. P. Guyette and M. A. Spetich, *Forest Ecol. Manag.*, **180**, 463 (2003).
6. M. M. Boer, R. J. Sadler, R. S. Wittkuhn, L. McCaw, and P. F. Grierson, *Forest Ecol. Manag.*, **259**, 132 (2009).
7. S.-Y. Lee and H.-P. Lee, *J. Korean Institute Fire Sci. Eng.*, **20**, 54 (2006)
8. H.-P. Lee, S.-Y. Lee, Y.-J. Park, *J. Korean Institute Fire Sci. & Eng.*, **23**, 21 (2009).
9. Y. J. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 15 (2010).
10. Annual Book of ASTM Standard (1997).
11. Y.-H. Park, J. Kim, S.-S. Kim, and Y.-K. Park, *Bioresource Technol.*, **100**, 400 (2009).
12. S.-S. Kim and F. A. Agblevor, *Waste Manage.*, **27**, 135 (2007).
13. A. Demirbas, *Fuel*, **76**, 431 (1997).
14. M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, and U. Müller, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **68-69**, 231 (2003).
15. T. B. Reed and S. Gaur, *Biomass Bioenerg.*, **7**, 143 (1994).
16. T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, and D. Kellogg, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1444 (2003).