

적송 생목과 간벌목의 열분해 및 연소 특성 연구

최경호 · 김승수[†]

강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과
(2011년 8월 9일 접수, 2011년 9월 5일 심사, 2011년 9월 20일 채택)

Pyrolysis and Combustion Characteristics of an *Pinus densiflora* and Thinning-out Tree

Gyeong-Ho Choi and Seung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-711, Korea
(Received August 9, 2011; Revised September 5, 2011; Accepted September 20, 2011)

1990년대 중반부터 지속적으로 산불건수가 증가하고 있으며, 그 규모 또한 대형화 되고 있다. 하지만 이러한 산불의 대형화 추세에도 낙엽, 초본류, 침엽수 및 활엽수에 따른 국·내외에는 수종별 열분해 및 연소 특성에 관한 연구가 미미한 실정이다. 본 논문에서는 국내 산림의 대표적인 침엽수인 적송의 생목과 간벌목을 대상으로 TGA를 이용 열분해 및 연소 특성에 대한 연구를 수행하였다. 적송 생목의 경우 200 °C 부근에서 발화되고 열분해는 230 °C에서부터 시작되었다. 적송 간벌목의 경우는 발화온도와 열분해 온도가 각각 180와 205 °C 부근에서 시작되었다. TGA 분석으로 얻은 실험데이터로부터 열분해반응에서 활성화에너지는 전화율 증가에 따라 증가하였다. 그러나 연소반응에서의 활성화에너지는 감소하는 경향을 나타냈다.

Since the mid-1990s, the number of fires continue to increase and the size has been also larger. However, the pyrolysis and combustion characteristics of the various species of the medium such as fallen leaves, herbaceous plants, conifers and broad-leaf trees have scarcely been studied. In this paper, we investigate the pyrolysis and combustion of the typical domestic needle-leaf tree of *Pinus densiflora* and thinning-out tree by thermogravimetric analysis (TGA). *Pinus densiflora* was ignited at 200 °C and pyrolysis from 230 °C. In case of thinning-out tree was ignited and pyrolysis at 180 °C and 205 °C, respectively. The values of activation energy for pyrolysis were increased as the conversion efficiency increasing from 10% to 80%, whereas the values was decreased during combustion.

Keywords: forest fire, pyrolysis, combustion, *Pinus densiflor*, thinning-out tree

1. 서 론

산림은 수목이 집단적으로 생육하고 있는 토지이며, 임목과 임지를 합하여 산림이라고 한다. 우리나라 산림의 경우 전국토의 약 64%를 차지하고 있으며, 1990년대에는 산불피해 면적이 13975 ha였으며, 2000년대에 들면서 37263 ha로 지속적으로 증가하고 있고, 그 규모 또한 대형화되는 추세이다[1]. 대형산불의 원인은 바람이 많이 불고 건조한 날씨가 지속되면서 산림내의 가연물이 건조해지고, 산림 내 연료원이 많이 축적되어 있기 때문이다. 산림은 자연 환경 중에서 가장 기초적인 구성요소이며 현재 사용되고 있는 화석연료의 고갈에 따른 대체에너지로서 큰 잠재력을 가진 바이오매스 자원이지만 산불로 인한 바이오매스 자원의 손실은 자연환경과 생태계 파괴, 경제적인 손실이 발생하고, 이로 인해 인간에게 여러 가지 문제점을 발생시킨다[1]. 산불의 발생 원인으로는 입산자 실화, 논·밭두렁 소각, 담뱃불 실화, 쓰레기 소각, 기타 등이 81%정도로 인간에 의한 화재가 주원인이며, 낙뢰 등 자연환경적 요인에 의한 화재가 19%정도로 나타났다

[2]. 최근 북미, 유럽, 호주 등 세계 각국에서는 지구온난화, 엘니뇨 등 기상이변으로 인한 산불이 자주 발생함에 따라 심각한 환경파괴, 인명 및 재산피해가 발생하고 있다[3]. 우리나라에서 대형 산불이 많이 발생하는 지역은 강원도, 경상북도, 충청남도 지역으로서 그 중에서 가장 최근에 발생한 강원영동지역의 2000년 4월 산불과 2005년 강원도 양양산불의 경우에는 총 피해면적이 26127 ha에 이르고, 총 경제적 피해 677억원, 그 외 낙산사 동종 등 문화재 및 건축물 416동 등이 손실되는 피해를 입었다[2]. 이처럼 최근에 발생한 대형 산불과 더불어 앞으로도 기온상승, 지속적인 가뭄 등의 이유로 산불의 발생빈도가 더욱 높아질 것으로 예상된다. 산불은 연소와 피해 형태에 따라 수관화, 수간화, 지표화 및 지중화로 구분이 된다[3]. 수관화는 나무의 수관에 불이 붙어서 수관에서 수관으로 번지며, 과열에 의해 나무를 죽이는 동시에 한번 일어나면 끄기가 힘들어 큰 손실을 가져온다. 수간화는 나무의 줄기가 타는 불이며, 지표화는 지표에 쌓여 있는 낙엽과 지표물·지상관목층·갱신치수 등이 불에 타는 화재다. 지중화의 경우는 고산지대, 깊은 이탄이 쌓여 있는 저습지대에서 표면은 습하고 속은 말라 있을 때 지중화가 나기 쉬우며, 지표 가까이에 몰려 있는 연한 뿌리들이 뜨거운 열로 죽게 되므로 지상부의 나무가 죽게 된다. 강원

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

Table 1. Accumulation of a Forest Tree in Korea in 2010

Region	Total	Needleleaf tree (ha)	Broadleaf tree (ha)	Mixed forest (ha)	Bamboo forest (ha)	Unstocked (ha)
Total	6368843	2580629	1718916	1864925	7039	197334
Seoul	15719	1370	7424	4863	0	2062
Busan	35786	14762	6527	13199	5	1293
Daegu	48974	20814	5843	22122	0	195
Incheon	40427	6756	16734	14122	0	2815
Gwangju	19667	13003	2786	3512	127	239
Daejeon	30175	15308	8676	5722	0	469
Ulsan	68917	24979	19503	21997	18	2420
Gyeonggi-do	526985	178383	193970	133929	0	20703
Gangwon-do	1368571	442831	502435	396063	0	27242
Chungcheongbuk-do	495806	178605	154616	141044	11	21530
Chungcheongnam-do	437851	179089	128890	111292	255	18325
Jeollabuk-do	446516	210805	134506	89534	684	10987
Jeollanam-do	694787	385785	133243	144559	3913	27287
Gyeongsangbuk-do	1342798	564298	236387	518734	30	23349
Gyeongsangnam-do	706990	320500	136838	233144	1996	14512
Jeju-do	88874	23341	30538	11089	0	23906

Table 2. Accumulation of a Forest Tree in Gangwon-do in 2010

Region	Total	Needleleaf tree (ha)	Broadleaf tree (ha)	Mixed forest (ha)	Bamboo forest (ha)	Unstockedland (ha)
Total	1368571	442831	502435	396063	0	27242
Chuncheon-si	82037	29591	31529	19207	0	1710
Wonju-si	62301	20864	17943	21225	0	2269
Gangneung-si	83182	33456	24314	24315	0	1097
Donghae-si	13754	4693	3844	4806	0	411
Taebaek-si	26815	8828	9697	6987	0	1303
Sokcho-si	8037	2208	3084	2007	0	738
Samcheok-si	102438	43953	21451	33839	0	3197
Hongcheon-gun	149620	47473	50789	49442	0	1916
Hoengseong-gun	72713	34057	24638	12640	0	1378
Yeongwol-gun	90349	33271	26211	29841	0	1026
Pyeongchang-gun	119779	38654	49425	29551	0	2149
Jeongseon-gun	99983	35187	36338	27154	0	1304
Cheolwon-gun	63336	17648	29485	14850	0	1353
Hwacheon-gun	79940	17024	42446	20164	0	306
Yanggu-gun	56419	15267	19738	20945	0	469
Inje-gun	159177	31643	67901	58037	0	1596
Goseong-gun	46311	12444	20876	9074	0	3917
YangYang-gun	52380	16570	22726	11981	0	1103

도는 전국의 지방자치단체의 총 산림면적인 6370304 ha의 약 21%인 1368523 ha로 가장 풍부한 산림자원을 보유하고 있으며, 전국 지방자치단체의 산림현황과 강원도 지방자치단체의 산림현황을 각각 Tables 1과 2에 나타냈다[1]. 강원지역에서는 1990년대 이후부터 대형 산불이 빈번하게 발생하고 있다. 그러나 기존 국내·외의 산불과 관련된 연구는 산불의 영향인자 분석, 산불의 종류 및 특성, 위험 요인 분석과 산불 이후 발생하는 생태계 파괴 등과 같은 연구가 주류를 이루고

있으며, 그 외 산불 매개체인 낙엽, 초본, 간벌목, 수종별 연소 및 열분해 특성에 관한 연구는 미미한 실정이다. 이러한 연구와 관련하여 강원지역의 대표적인 산림자원인 굴참나무잎과 적송의 산불 특성에 관한 연구는 낙엽과 수종별 연소 및 열분해에 관한 연구만 진행되었을 뿐, 간벌목, 초본류에 관한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다[4-8].

최근 정부의 숲 가꾸기 사업으로 잔존목의 성장을 돕기 위하여 베어 낸 많은 간벌목이 제대로 수거되지 않아 숲속에 방치되어 있다. 이

Table 3. Characteristics of *Pinus densiflora* and Thinning-out Tree : Contents of Moisture, Ash, Elements and HHV

Sample	Moisture (%) ^{a)}	Ash (%) ^{b)}	Elements (%)				HHV (MJ/kg)[11]
			C	H	N	O	
<i>Pinus densiflora</i>	11.70	2.44	50.12	6.41	0.31	43.16	19.22
Thinning-out Tree	11.43	1.51	52.82	6.85	0.70	39.63	21.24

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

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

러한 간벌목들은 태풍이나 폭우 발생시 하천으로 떠 내려와 하천의 범람과 같은 홍수피해를 야기할 수 있고, 특히 산불 발생시 간벌목들은 산불의 매개체 역할을 할 수 있으며, 산림 내 적재하여 증가된 연소물량은 재발화의 가능성을 높인다[9].

본 논문에서는 산불발생시 수관화로 진행 될 수 있는 적송 생목과 지표화를 일으킬 수 있는 적송 간벌목을 대상으로 한 연소 및 열분해 특성을 연구하였다. 이와 같은 연구를 통해 향후 산불예방을 위한 조림 등 산림자원의 효율적 이용에 대한 방안을 제시 할 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험

실험에 사용된 적송 생목과 간벌목의 원소분석 결과와 수분 및 회분 함량분석을 ASTM E1756과 ASTM E1755 방법으로 수행하였다[10]. 적송 생목과 간벌목을 575 °C에서 3 h 동안 연소시킨 후 남은 회분(Ash)을 대상으로 주요 무기물 함량을 분석하였다. 적송 생목과 간벌목의 연소와 열분해 특성을 파악하기 위하여 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 파악하였다. 동일한 조건에서 환원분위기와 열분해를 위해 각각 질소와 공기를 20 mL/min의 속도로 일정하게 흘려주었다. TGA로부터 얻은 데이터는 미분법(Differential Method)을 사용하여 열분해반응과 연소반응 활성화에너지와 반응 특성 연구를 수행하였다.

3. 열분해 및 연소반응 활성화에너지 계산

TGA는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정하는 장비로 시료의 질량손실은 증발이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. 또한, 불활성 기체와 공기의 존재하에서 각각 열분해와 연소반응 특성 등을 파악 할 수 있다.

열중량 분석법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 미분법(Differential Method)을 이용하여 활성화에너지, 반응차수 및 반응속도상수를 구할 수 있다. 본 연구에서는 아래 식 (1)에서 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계를 이용하여 고정된 전화율에서 활성화에너지(E)를 구할 수 있다.

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

여기에서 A : 빈도인자(min⁻¹)

n : 반응차수

E : 활성화에너지(kJ/mol)

Table 4. Inorganic Compositions of *Pinus densiflora* and Thinning-out Tree

Sample	Inorganic Compositions (ppm)				
	Ca	P	Mg	K	Na
<i>Pinus densiflora</i>	3797.36	107.29	345.03	192.63	4.83
Thinning-out tree	4699.86	359.96	580.37	1313.85	19.31

R : 기체상수(8.314 J/mol · K)

T : 온도(K)

t : 시간(min)

X : 전화율

식 (1)의 절편 값은 아래 식 (2)와 같이 표현되며, 이 식을 이용하여 고정된 전화율에서 반응차수를 고정시키고 빈도인자를 구할 수 있다 [4,5,11,12].

$$\ln[A \cdot X^n] = \ln A + n \ln X \quad (2)$$

4. 결과 및 고찰

실험에 사용된 적송 생목과 간벌목의 원소분석 결과와 수분 및 회분 함량을 Table 3에 나타내었다. 적송 생목과 간벌목의 수분함량은 각각 11.70와 11.43%였으며, 회분 함량은 각각 2.44와 1.51%였다. 원소분석결과 탄소, 수소와 질소의 경우 적송 생목은 50.12, 6.41와 0.31%가 포함되어 있고, 간벌목은 52.82, 6.85와 0.70%가 포함되어 있다. 바이오매스는 성장을 하면서 광합성작용을 하고, 이 과정에서 빛, 이산화탄소 및 수분을 에너지원으로 한다[13]. 따라서 바이오매스 종류에 따라 다소 차이는 있지만 다량의 산소원자를 함유하고 있다. 적송 생목과 간벌목의 경우에도 각각 43.16와 39.63%의 산소를 함유하고 있다. 적송 생목과 간벌목의 산소함량 차이는 광합성 작용의 경우 명반응과 암반응이 있는데 명반응의 경우 빛을 주 에너지원으로 하여 산소를 생성하게 된다. 이러한 이유로 간벌목의 경우 잔존목에 의해 빛을 차단받기 때문에 광합성 작용을 제대로 하지 못하여 생목의 경우보다 산소함량이 낮은 것으로 판단된다. Demirbas[14]가 제안한 방법을 이용하여 계산한 HHV (Higher Heating Values) 값은 적송 생목과 간벌목이 각각 19.22, 21.24 MJ/kg이었다. Table 4에는 적송 생목과 간벌목을 연소시킨 후 남은 회분을 대상으로 주요 무기물 함량을 분석한 결과이다. 분석한 무기물 중 Ca와 K 함량이 각각 3797.36, 4699.86 ppm과 192.63, 1313.85 ppm로 간벌목이 적송 생목에 비해 Ca와 K 함량이 높게 나타났으며, 다른 무기물 함량 또한 간벌목이 높게 나타났다.

산불 중 수관화, 지표화와 밀접한 관련이 있는 대표적인 침엽수종인 적송 생목과 간벌목을 대상으로 연소와 열분해 특성 파악을 위해

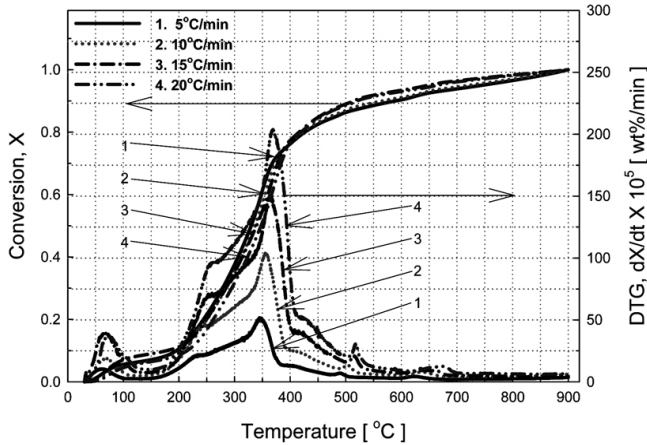


Figure 1. The effect of pyrolysis rate of *Pinus densiflora* on various heating rate; 1 : 5 °C/min, 2 : 10 °C/min, 3 : 15 °C/min, 4 : 20 °C/min.

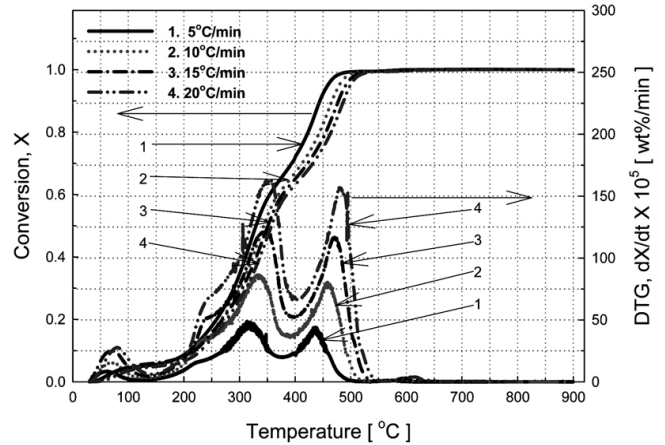


Figure 2. The effect of combustion rate of *Pinus densiflora* on various heating rate; 1 : 5 °C/min, 2 : 10 °C/min, 3 : 15 °C/min, 4 : 20 °C/min.

TGA를 이용한 실험을 수행하였다. Figure 1에 질소분위기에서 적송 생목의 열중량 변화곡선을 나타내었다. 적송은 열중량 실험을 위해 900 °C 이하의 온도구간에서 승온속도를 5~20 °C/min으로 변화시켰다. 열중량 변화곡선에서 100 °C 부근의 무게 감소는 시료 표면의 수분이 온도가 올라가면서 수증기로 탈착되어 발생한 것이다.

승온속도를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 유지했을 때 적송의 전환율이 10%가 되면서 열분해반응이 급격하게 시작되었고, 각각의 온도는 167, 182, 197과 203 °C였다. 승온속도에 따라 열분해 반응은 300~450 °C 온도구간에서 급격하게 일어났다. 이전 연구에서 동일한 실험 조건에서 참나무와 굴참나무 잎을 열분해한 결과 각각 250~380 °C와 300~450 °C 온도구간에서 급격하게 열분해반응이 진행되었다[4,11]. 바이오매스는 셀룰로스, 헤미셀룰로스와 리그닌으로 구성된다. 헤미셀룰로스는 300 °C 부근에서 열분해 반응이 진행되며, 셀룰로스는 320~380 °C 온도구간에서 분해가 진행되는 것으로 알려져 있다[15]. 목질계는 리그닌 함량이 바이오매스 종류에 따라 4~35%정도 포함되어 있고, 200~500 °C의 넓은 온도범위에서 분해가 진행되는 것으로 알려져 있다[16]. 참나무와 굴참나무 잎은 400 °C까지 급격한 열분해 후 서서히 분해가 진행되었는데, 이것은 리그닌과 좌의 추가적인 분해 때문이다[17]. 본 실험에서 사용된 적송도 400 °C부터 600 °C까지 서서히 분해가 진행되는 것은 동일한 이유 때문인 것으로 판단된다. Figure 1에는 승온속도를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 변화시켰을 때 전환율 변화속도인 DTG (Differential Thermogravimetric Analysis) 곡선을 온도증가에 따라서 나타냈다. 적송 생목의 전환율 변화속도가 최대인 온도는 각각의 승온속도에서 340, 354, 360 및 364 °C였으며, 승온속도가 증가할수록 전환율 변화속도가 최대인 온도는 셀룰로스가 주로 분해되어 생성된 피크이며, 각각의 승온속도에서 셀룰로스 피크 왼쪽에 작은 피크가 하나씩 나타나 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 헤미셀룰로스가 분해되어 생성된 피크이며, 적송 생목의 헤미셀룰로스 분해 온도는 220~340 °C의 온도범위에서 분해가 되었다. DTG 곡선에서 셀룰로스 분해 이후 380~550 °C의 온도범위는 리그닌에 의해 서서히 분해되는 것을 확인할 수 있다.

동일한 실험조건에서 20 mL/min의 공기를 흘리면서 적송 생목과 간벌목의 연소반응 특성실험을 수행하여 Figures 2와 3에 각각 나타내었다. 질소분위기에서 열분해 실험과 달리 연소과정에서의 열중량 변화곡선에서 무게감소가 급격하게 일어난다. 열분해과정의 경우 800 °C 이상에서도 무게감소가 일어나는 것을 확인할 수 있는 반면, 연소과

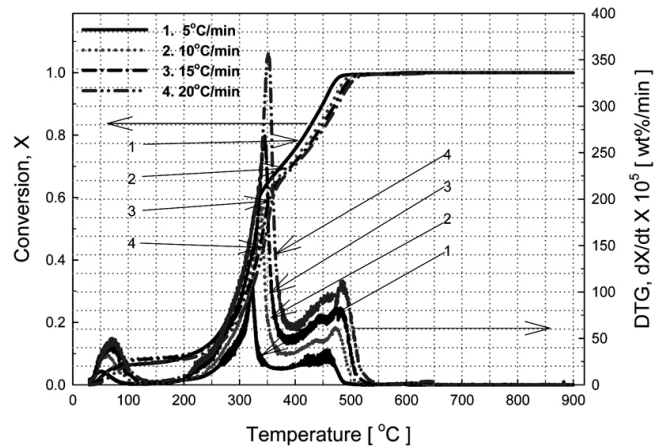


Figure 3. The effect of combustion rate of Thinning-out Tree on various heating rate; 1 : 5 °C/min, 2 : 10 °C/min, 3 : 15 °C/min, 4 : 20 °C/min.

정에서는 500 °C 이후에서 무게감소가 일어나는 것을 확인할 수 없다. 이것은 TGA에서 적송 생목과 간벌목을 열분해 할 때 일어나는 과정에서의 무게감소와 연소과정에서의 무게감소 과정에서 각각의 메커니즘이 다른 것을 의미한다. 승온속도를 5 °C/min으로 증가시킬 때 적송 생목과 간벌목은 각각 226와 213 °C에서 발화가 되었다. 연소과정에서 DTG 곡선은 열분해과정과는 매우 다른 양상을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있고, 열분해 과정과는 달리 헤미셀룰로스와 셀룰로스가 완전히 독립된 피크를 나타내고 있다. 열분해 과정에서 셀룰로스 분해 후 500 °C 이후에 서서히 분해가 진행되었던 리그닌 피크는 나타나지 않았는데, 이전에 연구되었던 굴참나무잎의 연소 DTG 곡선에서도 완전히 독립된 피크가 나타났으며 500 °C 이후의 분해 또한 나타나지 않았다. 이러한 이유는 헤미셀룰로스와 셀룰로스가 연소되는 과정에서 리그닌도 동시에 연소된 것으로 판단된다. 연소과정에서 적송 생목의 전환율 변화속도가 최대인 온도는 열분해과정과는 달리 헤미셀룰로스가 연소되는 과정에서 나타났으며 승온속도 5, 10, 15 및 20 °C/min에서 각각 322, 330, 346 및 354 °C였고, 셀룰로스가 연소되는 과정에서 전환율 변화속도가 최대인 온도는 435, 456, 471 및 479 °C였다. 적송 간벌목의 경우는 연소과정에서 전환율 변화속도가 최대인 온도는 적송 생목과 마찬가지로 헤미셀룰로스가 연소되는 과

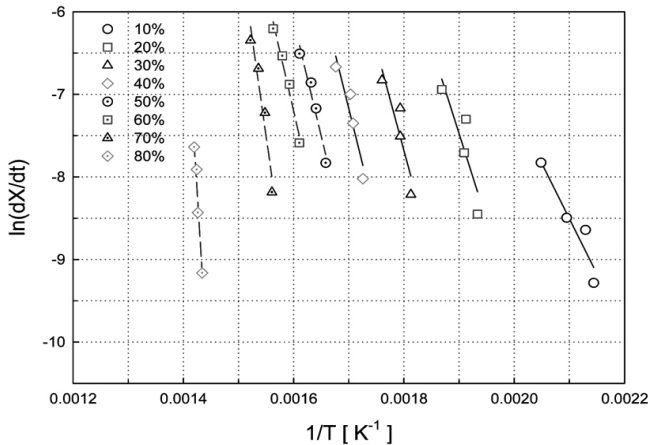


Figure 4. Application of equation (6) with heating rate of 5, 10, 15, and 20 °C/min for *Pinus densiflora*.

정에서 나타났다. 승온속도 5, 10, 15 및 20 °C/min에서 각각 320, 335, 345 및 350 °C였으며, 셀룰로스가 연소되는 과정에서 전화율 변화속도가 최대인 온도는 454, 472, 480 및 487 °C였다. 본 연구에서는 적송 생목과 간벌목의 열분해와 연소과정에서 활성화에너지(E)와 빈도인자(A) 값을 결정하기 위해서 식 (1)과 같은 형태의 Friedman 방법을 응용하였다.

Figure 4는 TGA에서 적송 생목을 열분해 시켰을 때 각각의 승온속도에서 일정한 전화율일 때 식 (1)에서 전화율 변화속도 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 로부터 활성화에너지를 계산하는 과정을 나타낸 것이다. 열중량 분석으로부터 활성화에너지를 구하는 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 적송 생목을 열분해 시킬 때 반응 전화율이 10%인 경우 승온속도 5, 10, 15 및 20 °C/min에서 $\frac{1}{T}$ 값은 각각 2.1441×10^{-3} , 2.0950×10^{-3} , 2.1295×10^{-3} 와 2.0486×10^{-3} 였다. 이때 동일한 전화율에서 변화속도 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 는 각각 -9.2834, -8.4947, -8.6425 및 -7.8281였다. $\frac{1}{T}$ 값을 x축으로 하고, $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 를 y축으로 하여 그래프를 그리면 전화율 변화에 따라 Figure 4와 같은 그래프를 그릴 수 있다. 반응 전화율이 10%인 경우 Figure 4의 기울기로부터 계산한 활성화에너지는 111.33 kJ/mol이었다. 이때 절편 값은 식 (1)의 $\ln[A \cdot X^n]$ 의 값에 해당하며, 전화율이 10%일 때 19.6160였다. 식 (2)를 이용하여 고정된 전화율에서 반응차수를 고정시키고 빈도인자를 구할 수 있다. 반응차수를 0차, 1차 혹은 2차로 가정을 하여 전화율이 80%일 때까지 계산할 수 있다.

Figure 5는 앞에서 설명한 방법으로 적송 생목의 열분해반응과 연소과정 및 간벌목의 연소과정에서의 전화율이 10~80%일 때 활성화에너지 분포를 나타낸 것이다. 열분해는 외부에서 열을 가하여 분자를 활성화 시켰을 때 약한 결합이 끊어져 새로운 물질을 만드는 반응으로 흡열반응이며 적송의 전화율이 증가함에 따라서 활성화에너지도 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 전화율이 증가하면서 바이오매스가 분해되는 과정을 거치고 분해과정 동안 휘발분 함량은 감소하며 탄소의 함량은 증가하게 되는데 휘발분 함량이 낮고, 탄소의 함량이 높으면 활성화 에너지 또한 높게 나타난다[18]. 적송 생목의 활성화에너지는 전화율이 50%일 때까지 111.33~231.74 kJ/mol로 활성화에너지 분포는 변화가 있었다. 그리고 전화율이 60% 이상으로

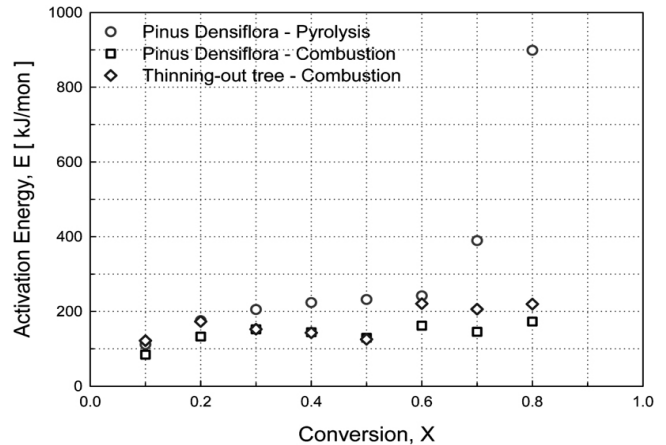


Figure 5. Calculated activation energies at different conversions for pyrolysis and combustion of *Pinus densiflora* and Thinning-out Tree.

증가하면서 활성화에너지도 241.74 kJ/mol에서 898.67 kJ/mol로 급격하게 증가하였다. 이전 연구에서 굴참나무와 참나무를 열분해 했을 때 헤미셀룰로스와 셀룰로스가 주로 분해되는 구간이 전화율 5~70% 구간에서 평균활성화에너지는 각각 236과 195 kJ/mol이었다[4,10]. 활성화에너지에서 이러한 차이가 나는 이유는 활엽수종인 굴참나무와 참나무 보다 침엽수종인 적송의 경우 셀룰로스의 함량이 헤미셀룰로스의 함량보다 더 높기 때문인 것으로 판단된다. 동일한 조건에서 적송 생목과 간벌목을 연소하였으며, 연소과정은 열분해반응과 달리 발열반응이다. 적송 생목과 간벌목의 연소반응 전화율이 10~50%로 증가할수록 각각의 활성화에너지는 152.28~129.59 kJ/mol과 173.11~125.49 kJ/mol로 감소하는 경향을 나타냈다. 반면에 전화율이 60~80%로 증가하면서 활성화에너지는 각각 145.62~172.82 kJ/mol과 206.27~220.72 kJ/mol로 약간 증가하는 경향을 나타냈다. TGA에서 공기를 주입하고 온도를 올렸을 때 Figures 2와 3에서 확인한 것처럼 적송 생목과 간벌목은 각각 226와 213 °C부근에서 발화가 된다. 이와 같은 발화에 의해 연소반응이 진행되고 열이 발생하게 되며, 열분해 과정에서 전화율이 증가함에 따라 활성화에너지가 꾸준히 증가했던 현상은 연소과정에서 일어나지 않은 것으로 판단된다.

전화율의 변화에 따라 각 구간에서의 반응차수를 0차, 1차 및 2차로 가정하고 식 (2)를 이용하여 계산한 빈도인자(A)를 Table 5에 나타내었다. 빈도인자는 온도의 함수이며 열분해반응의 경우 온도가 증가할수록 반응 전화율도 증가하는 것을 Figure 1의 열중량 곡선으로 확인하였다. 적송 생목을 열분해할 때 0차, 1차 및 2차일 때 빈도인자는 $10^8 \sim 10^{63}$ 으로 증가하는 경향을 나타내었다. 연소과정에서는 적송 생목과 간벌목의 빈도인자가 각각 $10^5 \sim 10^9$ 와 $10^8 \sim 10^{13}$ 범위 값으로 적송 생목보다 간벌목이 더 큰 값의 범위를 가졌으며, 전화율이 80%까지 증가 할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 열분해 반응에서 반응차수가 0차, 1차 및 2차일 때 빈도인자는 전화율이 증가할수록 증가하는 경향이 나타난다. 이는 반응온도의 증가 때문에 일어나는 현상으로 판단되며, 반면에 연소반응에서는 전화율이 증가할수록 감소하는 경향이 나타나는데 이는 반응온도가 증가할수록 연소에 의한 발열반응이 지배적이기 때문에 온도의 함수인 빈도인자가 감소하는 것으로 판단된다[19]. 식 (2)로부터 빈도인자를 계산할 수 있으며, 이 식의 절편값이 빈도인자이다. 따라서 이 값의 차수가 크다는 것은 온도변화에 더 민감하게 반응이 진행된다는 것을 의미한다. 적송 생목과 간벌목의 경우 빈도인자가 각각 $10^5 \sim 10^9$ 과 $10^8 \sim 10^{13}$ 로 간

Table 5. Application of Eq. (7) to Calculate Pre-exponential Factor with Heating Rate of 5, 10, 15, and 20 °C/min for Pyrolysis and Combustion of *Pinus Densiflora*^[a] and Thinning-out Tree^[b]

Reaction order	Conversion (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	
Pyrolysis	0th	4.98×10^8	1.35×10^{14}	8.66×10^{15}	5.67×10^{16}	4.81×10^{16}	1.20×10^{17}	1.80×10^{28}	2.19×10^{63}
	1st	4.97×10^9	6.76×10^{14}	2.88×10^{16}	1.42×10^{17}	9.63×10^{16}	2.01×10^{17}	2.57×10^{28}	2.74×10^{63}
	2nd	4.96×10^{10}	3.38×10^{15}	9.62×10^{16}	3.54×10^{17}	1.93×10^{17}	3.34×10^{17}	3.67×10^{28}	3.41×10^{63}
Combustion ^[a]	0th	3.46×10^5	5.26×10^9	6.99×10^{10}	4.39×10^9	1.39×10^8	1.47×10^{10}	6.89×10^7	2.72×10^9
	1st	3.46×10^6	2.63×10^{10}	2.33×10^{11}	1.10×10^{10}	2.77×10^8	2.45×10^{10}	9.84×10^7	3.40×10^9
	2nd	3.46×10^7	1.31×10^{11}	7.76×10^{11}	2.74×10^{10}	5.55×10^8	4.08×10^{10}	1.41×10^8	4.25×10^9
Combustion ^[b]	0th	9.70×10^8	8.28×10^{12}	4.16×10^{10}	3.80×10^9	1.13×10^8	3.14×10^{15}	7.07×10^{12}	9.13×10^{12}
	1st	9.70×10^9	4.29×10^{13}	1.39×10^{11}	9.49×10^9	2.26×10^8	4.95×10^{15}	1.01×10^{13}	1.14×10^{13}
	2nd	9.70×10^{10}	2.15×10^{14}	4.63×10^{11}	2.37×10^{10}	4.52×10^8	8.71×10^{15}	1.44×10^{13}	1.43×10^{13}

벌목의 경우가 온도변화에 더 민감한 것으로 나타났다.

본 연구는 산불이 일어났을 때 산불의 수관화, 지표화와 밀접한 관련이 있는 적송 생목과 간벌목을 대상으로 연소 및 열분해 특성을 수행하였다. 이와 같은 기초연구를 바탕으로 체계적인 연구를 수행하여 산불발생 시 산불이동의 매개체에 주도적인 역할을 하는 산립 내 구성물을 확인할 수 있을 것으로 생각되며, 향후 숲가꾸기 사업으로 인해 발생하는 폐기물인 간벌목을 에너지 전환과정 등을 통하여 효율적으로 사용하는 방안을 모색하는 데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 산불이 발생하였을 때 수관화와 관련이 있는 적송 생목과 지표화와 관련이 있는 적송 간벌목을 대상으로 연소 및 열분해 연구를 수행하였다. 적송 생목의 경우 Ca와 Mg 함량이 각각 3797.36과 345.03 ppm으로 다른 무기물질에 비해 높은 함량을 나타냈다. 간벌목의 경우 Ca와 Mg의 함량이 적송 생목과 비교하여 높은 함량인 각각 4699.86, 580.37 ppm으로서 다른 무기물질 또한 생목에 비해 높게 나타났다. TGA에서 열분해할 경우 적송 생목의 분해 범위는 200~550 °C였으며, 열분해반응이 급격하게 진행되는 구간에서 열중량 곡선의 기울기는 변화가 없었다. 그러나 연소의 경우 적송 생목은 226 °C, 간벌목은 213 °C에서 발화가 시작 되었고, 무게변화가 10% 이상으로 급격히 일어나는 구간에서 연소에 의한 열중량변화곡선의 기울기 변화가 나타났다. 적송 생목과 간벌목을 연소 및 열분해과정에서 전환율이 10~80%일 때 각각의 활성화에너지 분포를 계산하였다. 열분해 과정에서 적송 생목의 활성화에너지는 111.33 kJ/mol에서 898.67 kJ/mol로 급격한 증가를 보였지만, 연소과정에서는 적송 생목과 간벌목은 각각 152.28~129.59 kJ/mol과 173.11~125.49 kJ/mol로 모두 감소하는 경향을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. <http://sanfire.forest.go.kr/foahome>.
2. <http://fire.forest.go.kr>
3. 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).
4. Y.-H. Seo, J.-M. Park, M. W. Lee, J. Kim, and S.-S. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 575 (2010).
5. J.-M. Park and S.-S. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 644 (2010).
6. Y. J. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 15 (2010).
7. S.-Y. Lee and H.-P. Lee, *J. Korean Institute Fire Sci. Eng.*, **20**, 54 (2006).
8. H.-P. Lee, S.-Y. Lee, and Y.-J. Park, *J. Korean Institute Fire Sci. & Eng.*, **23**, 21 (2009).
9. C. H. Yeom, A Study on the Effect of Forest thinning or non-thinning on Damage of Forest Fire, Master's degree Thesis, Kangwon National University (2009).
10. Annual Book of ASTM Standard (1997).
11. Y.-H. Park, J. Kim, S.-S. Kim, and Y.-K. Park, *Bioresour. Technol.*, **100**, 400 (2009).
12. S.-S. Kim and F. A. Agblevor, *Waste Manage.*, **27**, 135 (2007).
13. <http://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis>
14. A. Demirbas, *Fuel*, **76**, 431 (1997).
15. M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, and U. Müller, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **69**, 231 (2003).
16. T. B. Reed and S. Gaur, *Biomass Bioenerg.*, **7**, 143 (1994).
17. T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, and D. Kellogg, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1444 (2003).
18. H. Y. Park and Y. J. Kim, *J. Energy Eng.*, **18**, 9 (2009).
19. S.-S. Kim and Y.-J. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 793 (2003).