

가열처리 및 탄화처리 소나무재(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)의 구조 및 물리·화학적 특성(Ⅲ)¹ - 소나무재 톱밥의 열분해 반응 -

이 인 자² · 이 원 희^{3,†}

Analysis of Structure and Physical and Chemical Properties of the Carbonized Pine Wood (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) Materials¹ - Pyrolytic Behavior of Pine Wood Dust -

In-Ja Lee² · Won-Hee Lee^{3,†}

요 약

목재의 열분해 메커니즘을 심층적으로 이해하기 위하여 소나무재(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) 톱밥을 180~450°C에서 열분해시켜 얻은 목탄과 휘발성 물질을 원소분석, IR과 GC/Mass로 분석하였으며, 활성화 과정이 목탄의 구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 600°C에서 탄화시킨 것과 750°C에서 활성화시킨 목탄을 원소분석 및 IR로 분석하였다. 그 결과, 목분의 열분해는 240°C 부근에서 본격적으로 일어나기 시작하며, 270°C까지는 화학적 구조가 크게 변하지 않았지만, 300°C에서 원소의 성분비와 IR 스펙트럼이 급격하게 변하는 것이 관찰되었다. 또 리그닌의 방향족 고리가 450°C에서도 여전히 관찰되고 있는 것으로 보아 이 온도에서 분해되지 않은 리그닌이 일부 남아있음을 알 수 있다. 활성화 시간은 활성탄의 화학구조에 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT

To extend the understanding of the pyrolysis mechanism of wood, we have investigated wood dust charcoal and condensate of volatile organic compounds (VOC) obtained during the pyrolysis of red pine (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) at 180~450°C using elemental analysis, IR and GC/Mass. The effect of activation process on the charcoal structure also has been studied by comparing elemental analysis and IR data of charcoal carbonated at 600°C and charcoals activated at 750°C. The results show that pyrolysis of wood has mainly started near at 240°C and its chemical

¹ Date Received July 25, 2013, Date Accepted February 24, 2014

² 동국대학교 경주캠퍼스 신소재화학부 Department of Advanced Materials Chemistry, Dongguk University-Gyeongju, Gyeongju, Korea.

³ 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과 Dept. of Wood Sci. &Tech., College of Agriculture & Life Sciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea.

[†] 교신저자(corresponding author): 이원희(E-mail: leewh@knu.ac.kr)

components did not changed much up to 270°C. However, the element contents and IR spectra drastically changed at 300°C. The fact that IR peaks related to the aromatic ring of lignin are observed in the charcoal pyrolyzed at 450°C indicates that a small part of lignin still remains at this temperature. The chemical structure of the activated charcoal seems almost unaffected by the activation time.

Keywords : Physico-chemical properties, Wood charcoal, Volatile organic compounds, Pyrolysis, FT-IR, Raman

1. 서 론

목재의 주요 성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 및 소량의 추출물로 구성되어 있으며 (Fengel *et al.* 1989; Sjöström. 1993), 이 성분들은 각각 특성적인 열화학 반응을 경험한다(Shafizadeh 1985; Capallero *et al.* 1993; Christner *et al.* 1993; Avni *et al.* 1985; Pastor-Villegas *et al.* 1998; Alén *et al.* 1996; Bacon *et al.* 1964). 목재의 열분해 반응 메커니즘을 이해하기 위하여 많은 연구들이 수행되었는데, 셀룰로오스를 150°C 지열처리하면 주로 흡착되어 있던 물이 제거되며, 150~230°C 범위에서는 hydroxyl group의 condensation에 의해 물이 생성된다고 알려져 있다. 230~400°C 범위에서는 고리 내의 C-O 및 C-C 결합이 끊어지고, depolymerization 반응이 일어나서 많은 휘발성 기체가 생성되며, mesopore 및 macropore도 이때 생성된다. 400~800°C 범위에서는 휘발성 기체들의 생성은 미미하지만 He이 접근할 수 있는 micropore들이 생성되는 것으로 알려져 있다(Pastor-Villegas *et al.* 1998). 탄화 과정에서 목탄과 휘발성 성분은 동시에 얻어지지만 이들에 대한 연구는 각각 독립적으로 수행되어 단편적인 결과들만을 주므로(Pastor-Villegas *et al.* 1998; Alén *et al.* 1996), 반응 메커니즘에 대한 종합적인 이해는 아직도 미미한 실정이다. 본 연구에서는 소나무재(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) 톱밥을 이용하여 목재의 열분해 메커니즘을 심층적으로 이해하기 위하여 500°C 이하에서 탄화시킨 것과 750°C 와 900°C에서 활성화시킨 목탄과 휘발성물질을 원소분석 및 IR분석과 GC/Mass로 분석하여, 좀 더 체계적으로 탄화 메커니즘에 대한 이해를 넓히고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시시료

국산 소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)의 수피를 제거한 후, 톱밥으로 만들어 사용하였다. 톱밥은 둥근 톱으로 절단시 나오는 거친 것으로서 입도를 선별하지 않고 그대로 탄화 시료로 사용하였다.

2.2 탄화 방법 및 휘발성 기체의 포집 방법

톱밥을 열분해 시키는데 사용한 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 튜브 전기로에 석영관을 장착하고, 석영관의 출구 쪽은 유리관이 꽂힌 실리콘으로 막았으며, 유리관 끝은 포집병에 연결하였다. 시료는 알루미늄으로 된 용기에 담아 석영관 내의 일정한 위치에 놓았고, 시료의 온도는 시료 위에 위치한 열전대를 이용하여 측정하였다. 실험이 진행되는 동안 질소 기체를 200 cc/min 로 흘려주었다.

시료의 열분해 온도 T₂는 각각 210, 240, 270, 300, 350, 400, 450°C이었으며, 대응되는 휘발성 액체는 180~210, 210~240, 240~270, 270~300, 300~350, 350~400, 400~450°C 구간에서 포집하였다. T₂에서 열분해 시킨 시료에 대한 가열 곡선은 Fig. 2에 나타내었다. 각각의 실험에서 최저온도 T₁까지는 2°C/min의 속도로 가열하였으며, T₁에서 20분간 열적 평형이 이루어지도록 한 후 T₂까지 1°C/min로 가열하였고, T₂에서 1시간 항온시킨 후 실온으로 자연 냉각시켰다.

포집병에 모인 휘발성 기체는 액체 질소를 이용하여 냉각시켰으며, Fig. 2의 a 이전에 포집된 기체는

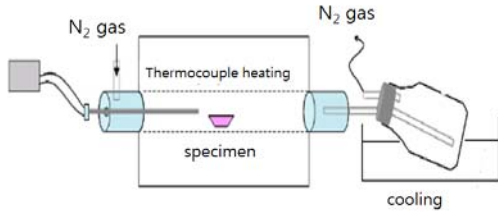


Fig. 1. Schematic diagram of low-temperature pyrolysis system.

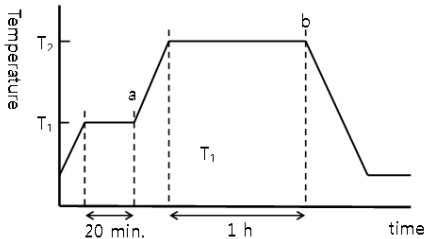


Fig. 2. Heating Curve.

버리고, a~b 온도 구간에서 포집한 휘발성 기체만 응축시켜 액체 시료로 사용하였다. 주어진 온도에서 열분해되고 남은 숯은 전기로를 실온으로 냉각시킨 후 석영관에서 꺼내어 무게를 측정하였다. 숯은 원소 분석 및 IR을 이용하여 분석하였으며, 휘발성 물질은 GC/Mass로 분석하였다.

2.3 분석 방법

원소 분석 및 IR은 전보에서 실행한 것(Lee & Lee 008a, 2008b)과 같은 방식으로 실험하였다. IR 스펙트럼을 측정하기 위하여 목분 및 목탄 가루를 KBr과 함께 섞어서 분말화한 후, 펠릿을 만들었다. 펠릿의 지름은 12.9 mm이었으며, 두께는 0.4 mm이었다. FT-IR 스펙트럼은 Bomem사의 MB-100을 이용하여 4 cm^{-1} 의 분해능으로 측정하였다. 열분해 과정에서 수집한 휘발성 액체의 성분은 HP-Ultra 1 fused-silica capillary GC Column ($50\text{ m} \times 0.32\text{ mm} : 0.17\mu\text{m}$ film thickness)을 장착한 GC/Mass (HP사의 5,937 GC-MSD)를 이용하여 분석하였다. 휘발성 시료는 ethyl ether로 희석하였으며, 운반 기체 헬륨

은 0.8 ml/min 속도로 흐르도록 하였다. 오븐은 40°C 에서 280°C 까지는 2°C/min 의 속도로 가열하였고, 280°C 에서 15분간 유지하였다. Mass spectra의 해석은 GC에 연결된 automatic library search와 목재의 주성분에 대한 열분해 연구 결과(Alén *et al.*, 1996; Branca *et al.*, 2003)를 참고로 하였다.

2.4 목탄의 활성화

소나무 톱밥을 앞에서 사용했던 탄화 장치를 이용하여 600°C 에서 예비 탄화시켰다. 가열속도는 600°C 까지는 10°C/min 로 했으며, 600°C 에서 2시간 항온시킨 후 실온으로 자연 냉각하였다. 그리고 질소 기체는 200 cc/min 로 흘려주었다.

숯을 활성화시키는 방법은 공기를 이용하는 방법, 수증기를 이용하는 방법, 그리고 이산화탄소를 이용하는 방법이 있는데, 본 연구에서는 이산화탄소를 이용하여 활성화시켰다. 예비 탄화된 시료를 탄화장치를 이용하여 750°C 에서 각각 1시간, 2시간 및 3시간씩, 또는 800°C 와 850°C 에서 각각 20분, 40분, 1시간씩 활성화시켰다. 가열속도는 활성화 온도까지는 50°C/min 로 했으며, 활성화 온도에서 주어진 시간만큼 항온 시킨 후 실온으로 자연 냉각하였다. 활성화 온도까지는 질소 기체를 200 cc/min 로 흘려주었고, 활성화 온도에서 이산화탄소 기체를 200 cc/min 로 흘려주었다.

3. 결과 및 토론

3.1 소나무재 목분의 열분해 반응

3.1.1 char yield

Table 1은 주어진 온도 구간에서 사용한 건조 톱밥, 생성된 목탄의 양 및 열분해 후에 남아있는 목재의 비율을 나타낸 것이다. 열분해 반응은 240°C 부근에서 본격적으로 일어나기 시작하며, $300\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 상당히 많은 양의 휘발성 기체 응축물이 포집되었다. 이것은 이 온도 범위에서 화학적 분해 과정이 매우 활발히 일어남을 의미하며, 특히

Table 1. Mass of sawdust and volatile liquid obtained after the pyrolysis

pyrolysis temperature (°C)		180	210	240	270	300	350	400	450
solid (g)	before pyrolysis	2.65	2.72	2.70	2.59	2.84	2.36	2.82	2.79
	after pyrolysis	2.54	2.51	2.33	1.70	1.06	0.74	0.84	0.72
	char yields (%)	95.8	94.5	86.3	65.6	37.3	31.4	29.8	25.8
volatile liquid (g)		-	0.2	0.32	0.31	0.58	0.72	0.65	0.24

Table 2. Results of elemental analysis of untreated and heat treated Korean Red Pine

contents(%)	pyrolysis temperature (°C)									
	untreated	180	210	240	270	300	350	400	450	
C	48.7	49.6	50.8	52.6	56.6	70.9	75.6	78.0	82.6	
H	6.3	6.2	6.0	6.0	5.8	4.9	4.4	3.3	3.0	
O	41.8	41.7	39.8	38.2	34.4	19.9	16.8	13.7	11.0	
N	0.02	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.07	0.06	0.06	
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

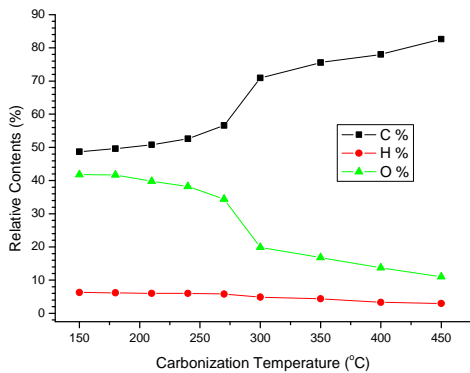


Fig. 3. Weight change as a function of carbonization temperature.

350°C에서 액체가 가장 많이 포집되었다. 이미 상당량의 물질이 400°C 이하에서 분해되었기 때문에, 450°C 이상의 탄화 온도 구간에서 포집되는 액체량은 많지 않았다. 목분을 180 및 210°C에서 열분해시킨 경우에 목분의 질량은 약간 감소하고, 휘발성 액체는 거의 포집되지 않았다는 점으로 미루어보아 저온에서의 열분해는 목재에 흡착되어 있던 수증기

가 탈착하고, 비점이 매우 낮은 CO 및 CO₂와 같은 화합물이 생성되었기 때문으로 생각된다.

3.1.2 원소 분석

앞의 8단계의 열분해 과정에서 얻은 목탄에 대한 원소 분석 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. 탄소, 수소, 산소, 질소 및 황 등 5가지 원소에 대하여 분석하였는데, 황은 실험 오차 범위 내에서 어떤 시료에서도 발견되지 않았다. 열분해 온도가 상승함에 따라 목탄의 탄소의 함량은 증가하였으며, 수소와 산소의 함량은 점차 감소하였다. 특히 수소에 비하여 산소의 함량이 더 많이 감소하였지만, 두 원소의 원자량을 고려한다면 더 많은 수의 수소 원자가 제거된 것을 알 수 있다. 300°C에서 열분해시킬 때 원소의 조성 변화가 가장 두드러졌는데, 이것은 상당량의 목재 구성 성분이 300°C에서 열분해 되었기 때문으로, Table 1에서 char yield가 급격히 감소한 점과 관련된다. 300°C 이상에서도 열분해 반응은 계속 진행되기 때문에 탄소의 성분은 계속 증가하며, 수소와 산소의

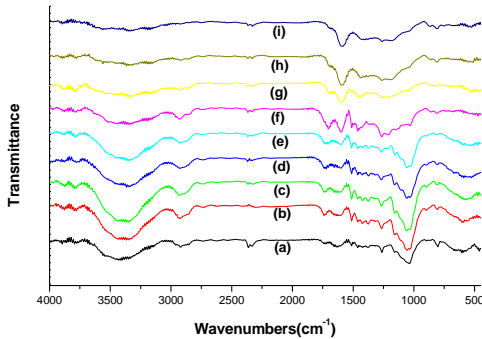


Fig. 4. IR spectra of heat treated Korean Red Pine. (a) untreated, (b) carbonated at 180°C, (c) carbonated at 210°C, (d) carbonated at 240°C, (e) carbonated at 270°C, (f) carbonated at 300°C, (g) carbonated at 350°C, (h) carbonated at 400°C, (i) carbonated at 450°C, respectively.

성분은 감소한다. 그러나, 300°C 이하에서 초기 질량의 약 65% 이상이 이미 열분해 되었으므로, 목재의 성분은 상대적으로 크게 변하지 않았다.

3.1.3 IR

Fig. 4는 180~450°C사이에서 열분해시켜 얻은 목분의 열분해 탄화물의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 열분해 온도가 270°C 이하인 경우에는 목탄의 IR 스펙트럼이 raw 목분의 IR 스펙트럼과 거의 비슷하였다(Fig. 4 (a)-(e)). 이 결과는 목분을 270°C로 열분해시켜도 그 화학적 구조가 크게 변화하지 않았다는 것을 나타내며, 셀룰로오스의 IR 스펙트럼이 탄화(190°C) 전후에 거의 변화가 없었다는 Friedel 등의 보고(Friedel *et al.* 1956)와도 일치한다. 그러나, 이것은 목분이 탄화되지 않았다는 것을 의미하는 것은 아니다. 저온에서의 열분해로 생성된 대부분의 물질들은 휘발성으로 IR 스펙트럼에 기여하지 못하기 때문이며, 또한 상당량의 목분이 아직 열분해 되지 않고 남아있기 때문이다.

목재의 주요 성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로, Pandey 등(Pandey *et al.* 003), Erçin 등(Erçin *et al.* 003), Lee 등(Lee *et al.* 008, II)의 방법에 따르면, 3400 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 강한 수

소결합을 보이는 O-H 신축에 기인하고, 1738 cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 피크는 헤미셀룰로오스의 비편재화된 C=O 결합에 의한 것이다. 리그닌은 방향족 특성을 갖고 있으며, 1600 cm⁻¹ 부근에서 나타난 피크가 리그닌의 방향족 고리의 골격에 의한 것이다. 한편, 1265 cm⁻¹의 피크는 리그닌의 C-O 신축, 그리고 1156 및 1058 cm⁻¹에 위치한 피크는 각각 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 C-O-C 및 C-O 신축에 의한 것이다. 2955 및 2885 cm⁻¹에 위치한 두 피크는 C-H 비대칭 및 대칭진동과 관련된다.

탄화 온도가 300°C로 상승함에 따라 1,000~1,750 cm⁻¹ 범위의 스펙트럼이 크게 변하였는데, 이것은 목탄의 화학적 구조가 300°C에서 급격하게 변한다는 것을 나타낸다. (e)와 비교하여 glycosidic 구조에 대응되는 900~1,150 cm⁻¹의 피크 세기는 현저히 감소하였는데, 이 결과는 300°C에서 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 C-O, C-O-C 작용기는 상당량 사라졌음을 보여준다. 상대적으로 C=O 작용기는 350°C 이상에서 크게 감소한 점으로 미루어 보아 에테르 결합은 C=O 결합보다 약하다는 것을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 리그닌의 aromatic C=C 및 리그닌 C-O 신축진동으로 할당된 1,600 및 1,265 cm⁻¹ 영역의 피크는 300°C에서 상대적으로 증가한 것처럼 관찰되었다. 이것은 리그닌은 300°C에서 열분해 되지 않기 때문에 1,600 및 1,265 cm⁻¹ 피크가 그대로 존재하지만, 300°C에서 분해되는 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 관련된 피크들은 없어졌기 때문에 이들 피크가 상대적으로 커진 것처럼 관찰되는 것이다. 이것은 열분해 과정에서 리그닌이 생성된다는 것을 의미하는 것은 아니며, 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 상대적인 열 안정성을 이용하여 이해할 수 있다. 상대적으로 열에 더 불안정한 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스는 300°C에서 상당량이 분해되며, 따라서 이와 관련된 피크는 크게 감소하는 반면에, 상대적으로 안정한 리그닌은 적은 양만 분해되기 때문에 리그닌과 관련된 피크가 상대적으로 증가한 것처럼 관찰되는 것이다. 물론 탄화 과정에서 이들 영역에서 관찰되는 작용기를 갖는 화합물이 일부 생성될 수도 있다는 것을 완전히 배제할 수는 없다. 리

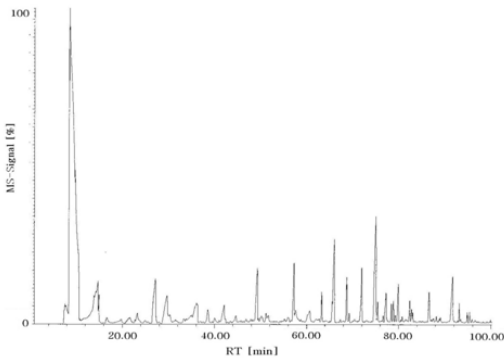


Fig. 5. GC-Mass chromatogram of volatile liquid obtained at 240~270°C during the pyrolysis.

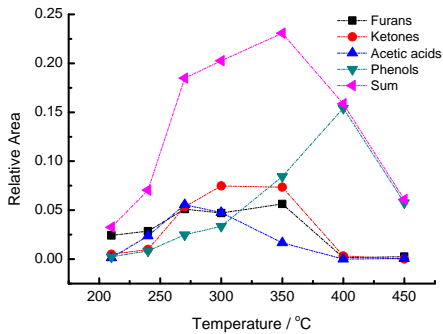


Fig. 6. The relative quantity of various product groups as a function of pyrolysis temperature.

그닌의 방향족 고리와 관련된 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 에 위치한 피크가 450°C 에서도 여전히 관찰되고 있는 것으로 보아 리그닌의 일부가 아직 분해되지 않았음을 알 수 있다. 두 피크가 이 온도영역까지도 존속하는 것으로 보아 리그닌은 450°C 까지도 비교적 안정하다는 것을 의미한다.

3.1.4 휘발성 액체 성분

목재의 주요 성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로, 목재의 열분해는 이들의 열분해를 의미한다. 이들 성분은 여러 온도 구간에 걸쳐서 분해된다고 보고되었다(Christner *et al.* 1993; Shafizadeh 1975; Shafizadeh *et al.* 1977). 셀룰로오스는 저온 숯

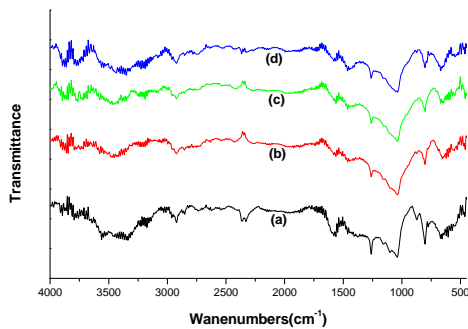
제조 반응과 고온 숯 제조 반응이 경쟁적으로 일어나는 것으로 알려져 있다(Antal *et al.* 2005). 저온 반응에서는 숯, 수증기, CO 및 CO_2 가 생성되고, 고온에서는 고분자 분해반응에 뒤이어 휘발성 성분이 생성된다. 헤미셀룰로오스의 열분해 반응은 셀룰로오스의 열분해와 정성적으로는 비슷하지만 정량적으로는 다르다(Gronli *et al.* 2002). 매우 복잡한 구조를 갖는 리그닌의 열분해 메커니즘은 잘 이해되지 않고 있으며, 다만 골격의 균등분해(or α - 및 β - alkyl aryl ether 결합의 균등 열분해) (van der Hage *et al.* 1993) 및 C-O-C 결합과 C-C 결합의 절단과 관련 있을 것으로 예상할 뿐이다(Avni *et al.* 1985).

Fig. 5는 300°C 에서 열분해할 때 포집한 휘발성 액체 시료의 GC-Mass 크로마토그램을 나타낸 것으로, 분석결과 휘발성 액체는 카르복시산 류, cyclopenteneone 류, 알코올류, 알데히드 및 케톤 류, 페놀 유도체, furan 유도체, guaiacol 유도체 등 수 많은 성분을 포함하였다. 이 결과는 기존에 보고된 자료(Piskorz *et al.* 1998)와 유사하였으며, 생성된 화합물의 종류와 양은 열분해 온도에 따라 크게 변화하였다. 소나무재 톱밥의 많은 열분해 생성물 중에서 몇몇 furan, 케톤, 아세트산 및 페놀 유도체들의 포집량을 열분해 온도의 함수로 Fig. 6에 나타내었다. 케톤류는 비방향성 케톤 및 알데히드류를 포함하며, 아세트산류는 비방향성 아세트산 류를 의미하며, 페놀류에는 guaiacol 류, eugenol 류 등도 포함되었다.

furan, 아세트산 및 케톤류 유도체는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해 산물이며, 페놀 유도체는 리그닌이 분해될 때 생성되는 것이다(Murwanashyaka *et al.* 2001; Shafizadeh *et al.* 1977; Egsgaard *et al.* 2001; Rio *et al.* 2001). 목분의 열분해는 200°C 이상에서 시작되어, $270\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 매우 활발하게 진행된다는 것을 알 수 있다. furan, 케톤 및 카르복실산 유도체들은 $270\sim 350^\circ\text{C}$ 에서 대부분 생성되었으며, 350°C 이상에서는 거의 포집되지 않았다. 이들의 수득율이 낮은 온도에서 높다는 점은 다른 논문들의 결과들과 일치하였다. 열분해 온도가 300°C 에 도달할 때까지는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 주로 분해되다가, 300°C 이상에서는 리그닌의 분해가 점

Table 3. Results of elemental analysis of wood char-600 and activated carbon at 750°C treated Korean Red Pine

carbonizing temperature(°C) element contents(%)	char-600	Activation temperature				
		750 (°C)			800 (°C)	850 (°C)
		1 hr	2 hrs	3 hrs	1 hr	1 hr
C	86.1	85.8	81.2	83.3	85.3	80.3
H	1.7	0.68	0.81	0.82	0.96	1.42
O	5.44	6.82	8.67	9.00	11.8	14.2
N	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.23
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

**Fig 7.** IR spectra of wood char carbonated at 600°C (a) and activated carbon at 750°C (b~d) treated Korean Red Pine.

차 증가하기 시작하였다. 열분해 온도가 증가함에 따라 페놀류의 생성량은 점점 증가하여 400°C에서 최대에 도달하였다가 다시 감소하기 시작하였는데, 그 이유는 400°C 이하에서 이미 상당량의 리그닌이 분해되었기 때문으로 보인다.

3.2 목탄의 활성화

3.2.1 원소 분석

600°C에서 탄화시킨 목탄과 750°C에서 CO₂ 기류 하에서 1, 2, 3시간 동안 활성화시킨 활성탄의 원소 분석 결과 및 800°C 및 850°C에서 각각 1시간씩 활성화시킨 활성탄의 원소 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 탄소, 수소, 산소, 질소 및 황 등 5가지 원소에 대하여 분석하였는데, 황은 실험 오차 범위 내

에서 어떤 시료에서도 발견되지 않았다. Table 3에 따르면, 목탄은 활성화 과정을 거치면서 활성화 온도가 증가함에 따라 탄소의 함량은 감소하고, 산소의 함량은 증가하는 것으로 나타났다. 또, 750°C에서 활성화 시킨 경우에, 활성화 시키는 시간이 길어질수록 산소의 함량은 상대적으로 증가하였는데, 800°C와 850°C에서도 유사한 결과를 관찰하였다.

3.2.2 IR

600°C에서 탄화시킨 목탄(Fig. 7-a)과 750°C에서 CO₂ 기류 하에서 1시간, 2시간, 및 3시간(Fig. 7-b,c,d) 활성화시킨 활성탄의 IR 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 (b)-(d)는 피크의 모양이 거의 같은 것으로 나타나므로 목탄을 활성화 시키는데 걸리는 기간은 활성탄의 구조에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 3450과 3180 cm⁻¹에서 보이는 넓은 띠는 hydroxyl group의 O-H 신축에 의한 것이고, 1800 cm⁻¹의 약한 피크는 lacton과 anhydride 등에 존재하는 C=O 신축과 관련이 있다. 1600 cm⁻¹의 피크는 목탄에 비하여 활성탄에서는 그 세기가 매우 약해지는데, 이 피크는 산소를 포함하는 원자단이나 방향족 핵과 짝지은 구조를 갖는 C=C 신축에 의한 것으로, 리그닌의 방향족 고리와 관련이 있다. 활성화 과정 전에 약 2시간의 탄화과정만 거쳤기 때문에 충분히 탄화되지 않고 남아있던 소량의 리그닌이 활성화 과정에서 분해되었기 때문에 1600 cm⁻¹에 존재하는 피크는 그 크기가 감소한 것으로 생각된다. 또 1,400-900 cm⁻¹의 넓은 띠는 hydroxyl group과 ether 구조의

O-H 신축에 의한 것이다. 목탄과 활성탄의 스펙트럼의 차이는 1,400-900 cm^{-1} 에 대한 1600 cm^{-1} 피크의 상대적인 세기가 활성탄에서는 감소한다는 것이다.

4. 결 론

소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)재 톱밥을 이용하여 목재의 열분해 메카니즘을 심층적으로 이해하기 위하여 목분을 180~450°C에서 열분해시켜 얻은 목탄과 휘발성 물질을 원소분석, IR과 GC/Mass로 분석하였으며, 활성화 과정이 목탄의 구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 600°C에서 탄화시킨 것과 750°C에서 활성화 시킨 목탄과 휘발성물질을 원소분석 및 IR로 분석하였다. 그 결과, 열분해반응은 240°C 부근에서 본격적으로 일어나기 시작하며, 300~400°C에서 휘발성기체 응축물이 많이 포집되었고, 350°C에서 가장 많은 액체가 포집되었다. 목분을 270°C로 열분해 시켜도 화학적 구조는 크게 변하지 않다가 300°C로 상승시 급격하게 변하는 것이 1,000~1,750 cm^{-1} 범위에서 관찰되었다. 300°C 이하에서 초기질량의 약 65% 이상이 열분해 되어 이때 원소의 조성변화가 가장 크게 일어났으며, 탄소의 함량이 크게 증가하는 온도이기도 하다. 또 1,600~1,265 cm^{-1} 의 피크관찰로부터 리그닌의 방향족 고리가 450°C에서도 여전히 존재하고 있는 것으로 보아 리그닌의 일부는 아직 분해되지 않았음을 알 수 있다. 활성탄의 활성화 시간을 달리해도 IR스펙트럼의 피크모양이 거의 같은 사실로부터 목탄을 활성화 시키는데 걸리는 시간은 활성탄의 구조에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 목탄과 활성탄의 스펙트럼의 차이는 1,400~900 cm^{-1} 에 대한 1,600 cm^{-1} 피크의 상대적인 세기가 활성탄에서는 감소한다는 것이다.

REFERENCES

- Alén, R., Kuoppala, E., Oesch, P. 1996. "Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36, 137-148.
- Antal, M.J., Varhegyi, G. 1995. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34, 703.
- Avni, E., Davoudzeadeh, F., Coughlin, R.W. 1985. Flash pyrolysis of lignin. In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*; Overend P. P., Milne T. A., Mudge L. K. (Eds.), Elsevier, New York, pp. 329~343.
- Bacon, R., Tang, M. 1964. Carbonization of cellulose fibers-II. Physical property study. *Carbon*, 2, 221~222.
- Branca, C., Giudicianni, P., Colomba Di, B. 2003. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 3190.
- Capallero, J., Font, A.R., Marcilla, A.A., Garcia, N. 1993. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 27, 221~244.
- Christner, L.G., Walker, Jr. P.L. 1993. *Carbon*, 31, 1149.
- Del Rio, J.C., Gutierrez, A., Romero, J., Martinez, M.J., Martinez, A.T. 2001. Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58~59, 425.
- Egsgaard, H., Larsen, E. 2001. Thermal transformation of light tar: Specific routes to aromatic aldehydes and PAH. In *Biomass Helm*, P., Grassi, A., Chiamonti, D., Eds.; James & James Science Publishers: London, pp 1468~1471.
- Erçin, D., Yuda, Y. 2003. Carbonisation of Fir (*Abies bornmulleriana*) wood in an open pyrolysis system at 50-300 °C. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(1): 11~12.
- Fengel, D., Wegener, G. 1989. *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*, pp.26~226. Berlin, Germany, Walter de Gruyter.

- Friedel, R.A., Queiser, J.A. 1956. *Analytical Chemistry*, 28, 22.
- Gronli, M.G., Varhegyi, G., Di Blasi, C. 2002. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 4201.
- Lee, I.-J., Lee, W.-H. 2008a. Analysis of structure and physical and chemical properties of the carbonized Pine wood (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) materials(1) -Elemental analysis, SEM, N₂ Adsorption-desorption-. *Journal of Korean Wood Science and Technology*. 36(4):44~51.
- Lee, I.-J., Lee, W.-H. 2008b. Analysis of structure and physical and chemical properties of the carbonized Pine wood (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) materials(2) -FT-IR, Raman-. *Journal of Korean Wood Science and Technology*. 36(4): 52~57.
- Murwanashyaka, J.M., Pakdel, H., Roy, C. 2001. Step-wise and one-step vacuum pyrolysis of birch derived biomass to monitor the evolution of phenols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 219.
- Pandey, K.K., Pitman, A.J. 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 52(3): 151~160.
- Pastor-Villegas, J., Durán-Valle, C.J., Valenzuela-alahorro, C., Gómez-Serrano, V. 1998. "Organic chemical structure and structural shrinkage of chars prepared from rockrose", *Carbon*, 36(9), 1251~1256.
- Piskorz, J., Majerski, P., Randlein, D., Scott, D.S., Bridgwater, A.V. 1998. Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46, 15.
- Shafizadeh, F. 1985. Pyrolytic reactions and products of biomass, in *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*; P. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge (Eds.), Elsevier, New York, pp. 183~217.
- Shafizadeh, F. 1975. Industrial pyrolysis of cellulosic materials. In *Applied Polymer Symposia*; Wiley: New York, Vol. 28, pp 153~174.
- Shafizadeh, F., Chin, P.P.S. 1977. Thermal deterioration of wood. *ACS Symposium Series*. 43, 57~81
- Sjöström, F. 1993. *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications 2.*, Ed., Academic Press, San Diego USA. pp. 51~108.
- Van der Hage, E.R.E., Mulder, M.M., Boon, J.J. 1993. Structural characterization of lignin polymers by temperature-resolved in-source pyrolysis-mass spectroscopy and Curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 25, 149~183.