

闊葉樹材의 觸媒의 熱分解 生成物에 관한 研究¹

閔斗植²·李鍾寬²

Studies on the Catalytic Pyrolysis Products of Hardwood¹

Du Sik Min² · Jong Goun Lee²

要 約

材料는 충북대학교 구내에서 생육하는 물오리나무, 상수리나무, 아카시아나무, 은수원사시나무材의 톱밥을 이용하고 觸媒劑는 無機鹽類인 磷安, 硫安, 鹽安 및 尿素를 濃度別로 處理하여 乾溜함으로써 얻어지는 溜出生成物과 乾溜炭의 生成量과 乾溜炭의 品質에 미치는 發熱量을 調査한 試驗이다. 1) Holocellulose와 pentosan 함유량이 가장 많은 수종은 은수원사시나무材였으며 觸媒劑로 磷安處理를 한 것이 은수원사시나무材에서 乾溜 溜出液生成量도 많았다. 2) 觸媒劑의 濃도가 높을수록 乾溜 液狀生成物量은 감소하였으며 無處理材의 것이 가장 많은 溜出液生成物量을 보여주고 있다. 3) 乾溜炭 生成量은 觸媒劑의 濃도가 높을수록 增加하였으며 Lignin 含有量이 많은 樹種일수록 乾溜炭生成量도 많았다. 4) 觸媒劑의 種類에 의한 乾溜炭의 發熱量에는 큰 差異가 없었으나 觸媒劑의 濃도가 높은 것일수록 發熱量은 감소되었다. 그러나 觸媒劑의 種類別로 生成된 乾類炭의 發熱量間에는 有意差가 認定되지 않았다.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate on the catalytic pyrolysis products of hardwood (*Alnus hirsuta* (Spach) Rupr. *Quercus acutissima* Carruters, *Robinia pseudoacacia* L., and *Populus tomentiglandulosa* T. Lee) and comparing the rate of catalytic pyrolysis from untreated wood (ordinary wood) with that of treated wood with catalizer (Ammonium phosphate, Ammonium sulfate, Ammonium chloride and Urea). The results were summerized as follows; 1) It is the *Populus tomentiglandulosa* T. Lee that the species has the most content of holocellulose and pentosan. And *Populus tomentiglandulosa* exhibited high yield of the distillate in pyrolysis products by Ammonium phosphate with catalizer. 2) The distillate of pyrolysis products is decreased in accordance with increasing catalytic concentration. And untreated wood (ordinary wood) with catalizer has the most distillate of pyrolysis products. 3) The yield of charcoal in pyrolysis products is increased in accordance with increasing catalytic concentration and lignin content of species. 4) The caloric values of charcoal in pyrolysis products is decreased with increasing catalytic concentration. And untreated wood (ordinary wood) with catalizer had the most caloric values, but the caloric values of charcoal did not show statistically significant difference at 5% levels in catalizer.

Key words : pyrolysis; catalizer; holocellulose; charcoal.

¹ 接受 6月 15日 Received June 15, 1984.

² 忠北大學校 農科大學 林學科 College of Agriculture, Choongbug National University, Cheongju Korea.
本 論文은 文敎部 學術研究助成費에 의하여 研究되었음.

緒 論

現在 우리나라의 潤雜木 蓄積은 全森林蓄積의 約 40% (約 48,461,264 m³)를 占하고 있으며 이들 潤雜木의 大部分은 奧地나 山間僻地에서 生育하고 있다. 또한 生長率이 大端히 낮아져서 林地의 生産性이 점점 低下되어 가고 있다. 더욱이 奧地나 山間僻地에서 生育하고 있는 潤雜木을 代採作業後 남은 稍頭木이나 枝條材 그리고 幼令木의 大部分이 利用되지 못하고 放置되어 있다. 이러한 현상은 森林資源造成的 見地에서나 森林保護面에서 볼때 좋지 못하므로 이러한 潤雜木을 活用하는 方法이 開發되어야 全國土의 66%를 占하고 있는 林地의 收益性을 높일 수 있는 것이다.

奧地나 山間僻地에서 生育하는 潤雜木을 利用開發하지 못하는 理由는 搬出施設이 없거나 매우 貧弱하기 때문이므로 우선 林道開設이 잘되어야 現在 放置되고 있는 潤雜木을 利用할 수 있는데 林道開設에는 莫大한 施設投資가 必要하게 되는 바 이는 連搬費의 過多로 因하여 林地利用開發이 거의 不可能하게 되는 것이다. 그러므로 現在 放置되어 버려져 가고 있는 林分이나 經濟林 造成을 위한 林地 또는 短期代採를 要하는 林分의 稍頭木이나 枝條材를 利用하는 길은 더욱 連搬費를 減少시켜서 連搬費를 절감케하는 木材 熱分解에 依한 方法 以外는 다른 좋은 妙策이 없는 것 같다. 그러나 이러한 熱分解에 依한 生産方法중 製炭은 熱利用面에서 볼때 가장 踴躍한 것이므로 林木의 製炭利用이라는 것은 前近時代의이고 시대역행적이라는 비난을 면치 못할 것이다. 활잡목은 아직 林木價가 現實化되지 않는 실정이니 무엇보다 적극적으로 이용하는 效率인 經濟價値를 높일 수 있는 方法은 木材乾溜方法 이외는 다른 좋은 길이 없다고 본다.

木材乾溜는 오랜 歷史를 가지고 있음에도 불구하고 東洋에서 만든 科學的 연구가 흥족하지 못한 관계로 技術尙상이 별로 이루어지지 못하고있다. 木材乾溜는 木材의 熱分解를 이용하는 일종의 化學工業인데도 불구하고 다른 일반 化學工業의 발달에 比하여 너무나 뒤떨어진 상태에 놓여있다. 그리고 일반 化學工業에서는 열분해과정의 反應을 용이하게 하고 完全하게 하기 위하여 觸媒劑를 이용한다는 것은 일반화되어 있다. 木材乾溜도 일종의 열분해를 이용하는 化學적 산업인 이상 그 反應과정 즉 炭化過程에

觸媒劑를 사용하여 생성물량을 높일 수 있게하는 방법인 觸媒의 製炭法을 써서 收炭率을 10~30% 증가시키고 있지만 목재건류에서 얻어지는 液狀生成物과 固體(乾溜炭) 生成物에 미치는 觸媒劑의 영향에 관한 연구는 아직 그 예를 찾아볼 수 없는 實情이다.

활잡목의 효율적인 개발은 촉매제를 이용한 乾溜方法으로서 生産되는 溜出液生成物과 고체생성물에 미치는 熱分解과정에 관한 活用的 方案을 하지않으면 활잡목의 이용개발은 더욱 期待하지 못할 것이라 본다.

본 시험은 이상과 같은 見地에서 木材乾溜物의 增收을 위한 방법으로 無機鹽類를 觸媒劑로 사용하여 이때 生成되는 액상물질을 最大로 捕集하여 얻은 액상생성물과 乾溜炭 收率과 乾溜炭의 品質로서 熱量에 어떠한 영향을 미치는가를 구명하기 위한 방법으로서 實驗室內 木材乾溜裝置를 이용한 木材熱分解 結果를 發表한다.

研究 史

木材의 熱分解 生成物에 關한 研究는 木炭, 粗木醃液, 木 tar, 木 gas 등으로 區分되어 옛부터 연구되어 왔다. 1, 3, 12, 14, 15, 17, 20, 21, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30) 그중 木炭增收을 위한 觸媒劑를 사용한 製炭方法으로 Richardson(1937)^{18, 20, 21)}은 臭化암모니아, 黃酸암모늄, 鹽化암모늄, 燐酸암모늄, 燐酸鹽化亞鉛 등의 無機藥品을 사용한 촉매제 製炭方法으로 收炭率을 15.4~23.9% 증가시켰다고 보고하였다.

그 後에 乾溜生成物을 化合物의 段階까지 詳細하게 分析하게 된것은 1950年代로서 Goos(1952)⁶⁾에 의한 "Wood chemistry"에 木材乾溜에 依한 액상생성물에 함유되어 있는 물질로서 213種의 化合物을 列記하였다.

岸本(1955, 1959)^{11, 12, 20)}는 炭材에다 40%의 鹽化암모니아液을 滴하고 이것을 14日間 비닐로 밀봉하여 藥劑가 炭材에 浸透하게 하여 製炭을 한 結果 收炭率의 증가가 20%가량 되었다고 발표하였다.

今野(1959)^{7, 20, 21)}는 炭材重量의 0.3%되는 黃酸암모늄을 사용하여 製炭한 결과 수탄율의 증가가 10~30%였다고 보고하였다.

우리나라에서는 朴(1962)²⁰⁾에 의하여 처음으로 觸媒 炭化理論을 製炭技術에 도입하여 試驗하였는데 藥劑使用量은 出炭 예정량의 1%에 해당되는 黃酸

암모늄安을 사용하여 製炭한 결과 보통방법에 의한 製炭의 平均收炭率보다 10.16% 增加率을 보여 주었다고 발표하였다. 그리고朴(1963)等²¹⁾은 鹽化암모늄을 觸媒의 製炭에 使用하려면 炭材重量의 0.5~1.0%를 사용하여 20%内外의 收炭增加率을 얻었다고 發表하였다. 그리고 鹽化암모늄을 觸媒의 藥品으로 使用하면 炭化過程에서나 生産된 木炭에서 害로운 gas를 발생하지 않는다고 하였다.

그동안 木材의 熱分解 機構 및 生成物 利用 等の 기초로서 廣範한 熱分解 生成物의 定性的, 定量的 分析이 필요하게 되어 栗山(1963)^{18, 20)}, Zavarin E.(1963)³⁰⁾, Kratzl, K(1965)等³⁰⁾, 渡邊(1966)等^{18, 19, 30)}은 木材成分의 熱分解生成物을 分析하는 수단으로 복잡한 混合物中の 여러化合物을 分析하기 위하여 GC (Gas chromatography)를 利用한 分析 發表가 있었으며, Lipska, A, E(1969)等, Tsuchiya Y.(1970)等, Wodley, A(1971)等^{7, 16)}은 乾溜生成物을 分析하는데 GCMS (Gas Chromatographic Mass Spectrometric Analysis)를 利用하고 또한 防火의 면에서 防火藥劑를 處理한 Cellulose를 熱分解하여 生成物을 分析比較한 例도 있다.

金(1971)¹⁰⁾은 觸媒의 製炭이 木炭品質에 미치는 영향을 구명하기 위하여 無機藥劑로 硫安, 尿素, 重過石을 出炭예정량의 1%를 사용하여 製炭한 신갈

나무, 다름나무, 물푸레나무, 굴참나무, 굴피나무의 木炭品質을 조사한 결과 7679~7896 Cal/g에 달하는 熱量을 나타내서 보통製炭과 品質에 별다른 차이는 없으나 收炭率만은 增加되었다고 發表하였다.

野澤(1982)等¹⁹⁾은 참나무 木粉을 400°C에서 熱分解하여 溜出物의 可溶部分 (Ethyl Ether)을 分離 分割하여 GCMS 分析을 하여 生成物의 化合物을 詳細히 分析 報告하였다.

이상의 연구사에서 볼 수 있듯이 많은 學者들이 木材의 熱分解에 關한 연구에서 觸媒劑를 使用한 製炭의 增收方法과 品質이나, 一般의인 方法에 依한 乾溜生成物의 分析方法만을 實施한 結果를 發表하였을 뿐 觸媒劑의 使用 結果에서 얻어질 수 있는 溜出生成物, 乾溜炭에 미치는 효과에 關한 연구는 아직 시도되지 않았다.

材料 및 方法

1. 材 料

(1) 供試樹種

忠北大學校 構內(清州市 개신동 所在)에 生育하고 있는 樹種들로서 各樹種別로 標準이 되는 供試木을 擇하여 剝皮를 하지 않은 채 丸鋸로 0.5~1.0cm 간격으로 鋸斷하여 얻은 톱말(10~15 mesh)을 모아서 試料用으로 하였다.

Table 1. The characteristics of sample trees

Speciec	Age (yr.)	D, B. H.(cm)	Height (m)	No. of sample trees
<i>Alnus hirsuta</i> (Spach) Rupr	$\frac{8}{6-12}$	$\frac{6}{4-9}$	$\frac{8}{5-10}$	5
<i>Quercus acutissima</i> Carruthers	$\frac{6}{6-10}$	$\frac{6}{4-7}$	$\frac{7}{4-8}$	5
<i>Robinia pseudoacacia</i> L.	$\frac{6}{5-11}$	$\frac{6}{5-8}$	$\frac{7}{6-10}$	5
<i>Populus tomentiglandulosa</i> T, Lee	$\frac{10}{8-12}$	$\frac{10}{8-13}$	$\frac{11}{11-14}$	5

供試木의 特性은 다음과 같다.

(2) 觸 媒 劑

觸媒劑로 使用한 藥品은 一級에 屬하는 것으로 다음과 같다.

2. 方 法

(1) 供試樹種材의 成分分析

供試材로 使用한 것의 木材成分分析 方法은 木材

Table 2. The names and symbol of the catalizer

Name	Symbol
Ammonium phosphate, monobasic	NH ₄ H ₂ PO ₄
Ammonium sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄
Ammonium chloride	NH ₄ Cl
Urea	(NH ₂) ₂ CO

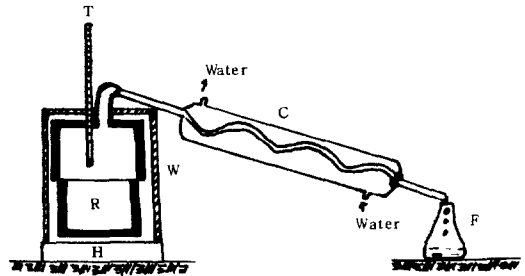
化學(1981)¹⁶⁾의 木材分析方法에 依하였다. 이때 定量分析 項目은 抽出物로서는 冷水抽出物, 温水抽出物, 鹽基抽出物, 有機溶劑抽出物이었으며 灰分, 홀로셀룰로오스, 리그닌, 펜토산 成分을 分析하였다.

(2) 試料의 觸媒劑 處理

供試 樹種別로 만든 燻箱 500g을 乾燥機에 區分하여 넣고 105±5℃에서 24時間 絶乾시킨 후 이것을 메시케타에서 冷却시킨 후, 한편 觸媒劑로 藥品인 磷酸암모늄, 黃酸암모늄, 鹽化암모늄 그리고 尿素를 각각 濃度 0.5%, 1.0%, 2.0%로 미리 만들어 놓은 水槽에 메시케타에 들어 있는 樹種別 試料를 直示天秤으로 250g씩 秤量하여 넣고 24時間 浸漬시킨후 이것을 건져서 24時間 陰乾시킨후에 다시 乾燥器에서 24時間 絶乾하였다. 이와 같이 處理한 樹種別, 그리고 觸媒劑의 藥品別로 區分된 試料를 正確히 50g씩 秤量하여 乾溜用 試料로 使用하였다. 또한 對照用 試料는 觸媒劑 處理를 하지 않은 絶乾된 供試樹種別 燻箱을 使用하였다. 이때 乾溜는 樹種別 및 觸媒劑의 藥品別로 3反覆하였다.

(3) 乾 溜

(2)項과 같이 處理하여 準備한 試料를 實驗室用 鐵製 乾溜裝置 (Fig. 1)에 있는 레토르트에 넣고 溫度計(最大 600℃)를 設置한 후 레토르트와 冷却器를 緊密히 연결시킨 후에 이것을 加熱裝置위에 設置하여 每分當 2-3℃ 속도로 加熱시키면서 生成溜分溫度인 275~300℃에서 1時間동안 熱分解시킨 후 다시 400~450℃에서 1時間동안 熱分解를 계속하였는데 이때까지 生成된 液狀物을 捕集하였다. 다음에 이상과 같이 하여 生成된 液狀物과 레토르트內에 있는 殘渣인 乾溜炭을 正確히 秤量하여 生成物量을 求하였다. 이와같이 하여 얻은 結果를 二元配置法에 따라 電算處理하였다.



H; Heater R; Retort W; Warming mantle (for retort) T; Thermometer C; Condenser F; Flask

Fig. 1. Apparatus for pyrolysis

(4) 乾溜炭의 熱量調査

乾溜炭의 熱量調査方法은 忠淸北道地方 工業試驗所에서 KSE (Korea Standards E) 3707-82 試驗方法에 依하여 實施하였다.

結果 및 考察

1. 供試材의 成分

抽出物 成分이 가장 많은 樹種은 은수원 사시나무 (玄사시)로서 34.5%에 달하며 아카시나무가 31.3%로 가장 적은 추출물 성분을 함유하고 있다. 홀로셀룰로오스 함유량은 은수원사시나무가 가장 많으며 상수리나무가 가장 적었다. 그리고 리그닌 함유량은 은수원사시나무가 가장 적었으며 리그닌 함유량이 많은 물오리나무와 아카시나무에서는 홀로셀룰로오스 함유량이 가장 적게 나타났다. 이상과 같은 成分分析 結果는 山林廳 林業試驗場 年報(1971)^{26,27)}에 발표한 有用木材의 成分分析 結果와 抽出成分에서는 近似한 값을 나타내고 있으나 홀로셀룰로오스 함유량에 있어서는 많은 차이를 보여주었고

Table 3. The chemical component of wood

Species	Extractives (%)				Ash (%)	Holo-cellulose (%)	Lignin (%)	Pentosan (%)
	Cold-Water	Hot-Water	1% - NaOH	alcohol-Benzene				
<i>Alnus hirsuta</i> (Spach) Rupr.	4.1	4.9	20.3	2.6	0.3	46.7	24.6	20.8
<i>Quercus acutissima</i> Carruthers	4.7	4.2	21.1	2.8	0.2	44.1	23.2	21.4
<i>Robinia pseudoacacia</i> L.	3.6	4.8	19.8	3.0	0.2	45.6	24.4	20.8
<i>Populus tomentiglandulosa</i> T. Lee	3.8	5.1	22.4	3.2	0.3	53.2	19.8	25.3

다.

2. 液狀生成物量

(1) 물오리나무材 (*Alnus hirsuta* (Spach) Rupr.)

① 觸媒劑의 藥品別效果

물오리나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 4. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ Cl
Liquid of pyrolysis products	46.9 %	47.2 %	48.0 %	48.0 %
Multiple range	-----			

燐安을 觸媒劑로 利用한 것이 46.9 %로 가장 적은 量의 液狀物을 生成하였으며 가장 많은 量의 液狀物을 生成할 수 있는 촉매제로서는 鹽安과 尿素로 48.0%에 이르고 있으나 觸媒劑의 藥品別間에 液狀生成物量에는 有意差가 認定되지 않았다.

② 觸媒劑의 濃度別效果

물오리나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 5. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	2.0 %	1.0 %	0.5 %	0.0 %
Liquid of pyrolysis products	45.9 %	46.6 %	48.3 %	49.3 %
Multiple range	-----		-----	

觸媒劑의 濃度가 높아질수록 液狀生成物量은 減少되는 현상을 보여주고 있다. 그러나 濃度가 0.5%인 것과 無處理한 것 間에는 有意差가 認定되지 않았다.

(2) 상수리나무材 (*Quercus acutissima* Carruthers)

① 觸媒劑의 藥品別效果

상수리나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

黃酸암모늄을 觸媒劑로 使用한 것이 45.3%의 가장 적은 液狀物을 生成하였으며 燐安을 使用한 것이 46.6%로 가장 많은 液狀物을 生成하였다. 그러나 觸媒劑의 藥品別 間의 液狀物 生成量에는 有意差가

Table 6. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ Cl	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄
Liquid of pyrolysis products	45.3 %	45.6 %	45.9 %	46.2 %
Multiple range	-----			

認定되지 않았다.

② 觸媒劑의 濃度別效果

상수리나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 7. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	2.0 %	1.0 %	0.5 %	0.0 %
Liquid of pyrolysis products	44.9 %	45.3 %	45.5 %	47.3 %
Multiple range	-----			

觸媒劑의 濃度가 높아질수록 液狀生成物量은 反對로 減少하였다. 그리고 濃度別間의 液狀生成物量에는 有意差가 認定되지 않았다.

(3) 아카시나무材 (*Robinia pseudoacacia* L.)

① 觸媒劑의 藥品別效果

아카시나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 8. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ Cl
Liquid of pyrolysis products	46.6 %	47.2 %	47.2 %	48.2 %
Multiple range	-----			

觸媒劑의 藥品別로 處理한 아카시나무材의 乾溜 液狀生成物量間에는 有意差가 認定되지 않았다. 가장 적은 液狀生成物量을 나타낸 것은 尿素였으며 가장 많은 것은 鹽安을 觸媒劑로 使用한 것이다.

② 觸媒劑의 濃度別效果

아카시나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

觸媒劑의 濃度別로 處理한 液狀生成物量은 濃度가

Table 9. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	2.0%	0.5%	1.0%	0.0%
Liquid of pyrolysis products	45.9%	46.9%	47.8%	48.7%
Multiple range				

높아질수록 적어졌다. 그리고 無處理의 것이 48.7%로 가장 많은 液狀生成物을 나타내고 있다.

(4)은수원사시나무材 (*Populus tomentiglandulosa* T. Lee)

① 觸媒劑의 藥品別 效果

은수원사시나무材에 觸媒劑인 藥品別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 10. Duncan's multiple range of the catalizer

Catalizer	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄
Liquid of pyrolysis products	45.3%	46.5%	46.6%	48.0%
Multiple range				

觸媒劑의 藥品處理間에는 液狀生成物量에 高度의 有意差가 認定되었다. 그러나 鹽安, 硫安, 尿素를 處理한 것에는 有意差가 認定되지 않았으며 磷安을 觸媒劑로 使用한 것이 48.0%로 가장 많은 液狀生成物量을 나타냈다.

② 觸媒劑의 濃度別 效果

은수원사시나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 液狀生成物에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 11. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	1.0%	0.0%	0.5%	2.0%
Liquid of pyrolysis products	46.1%	46.2%	46.9%	47.2%
Multiple range				

藥品의 濃度別 處理間에는 有意差가 認定되지 않았다. 그러나 濃度가 2.0%인 것이 液狀生成物量 47.2%로 가장 많은 값을 보여주고 있는 것이 물오

리나무材, 상수리나무材 및 아카시나무材의 경우와 다르다.

이상의 결과(Table 4~ 11)에서 보는 바와 같이 물오리나무材, 상수리나무材, 아카시나무材에서 觸媒劑의 藥品別에 의한 液狀生成物量에는 有意差가 認定되지 않고 있으나 은수원사시나무材에서는 觸媒劑인 磷安을 處理하였을때 高度의 有意差를 認定할 수 있는 많은 量(48.0%)의 液狀生成物을 나타내고 있다. 그 理由는 木材成分에 있어서 물오리나무材, 상수리나무材, 아카시나무의 홀로셀룰로오스와 펜토산 함유량은 서로 비슷한 값을 나타내고 있지만 은수원사시나무材에서 만든 홀로셀룰로오스와 펜토산 함유량이 상기 3수종에 비하여 많기 때문으로 본다. 또한 觸媒劑인 磷安이 은수원사시나무材에서 만든 液狀生成物量에 다른 觸媒劑보다 增量에 效果를 주는 것으로 본다. 그리고 觸媒劑인 藥品의 濃度에 의한 液狀生成物量은 無處理材인 것에서 많은 量의 液狀生成物을 나타내고 있으나 藥品의 濃度差에 의한 液狀生成物量에는 無關한 程度였으며 전반적으로 濃度가 높을수록 反對로 生成物量은 漸減하고 있는 경향을 보여 주고있다.

辛(1983)³⁰⁾ 右田(1968)等^{2, 3, 5, 8, 9, 15, 31, 32, 33)}은 木材의 熱分解 過程은 100℃ 정도의 加熱에서는 木材內의 吸着水가 증발되지만 100℃가 넘으면 이 吸着水가 증발되면서 熱分解가 일어나기 시작되며 150℃에서는 木材의 分解속도가 빨라지면서 180~300℃에서는 Hemicellulose가 급속도로 열분해되고 240~400℃에서는 Cellulose가 그리고 280~550℃에서는 Lignin이 分解되는데 250℃, 300℃ 400℃ 부근에서 각각 發熱 peak를 나타내고 Holo-cellulose 함유량이 많은 나무일수록 乾溜液狀生成物量도 많다고 하였다. 本試驗에서 乾溜最高 溫度가 400~450℃이었으므로 Hemicellulose 및 cellulose의 열분해 작용에 미치는 熱溫度는 充分하였으나 Lignin 熱分解 溫度의 最高 550℃까지는 加熱하지 못한 것이 결국 乾溜液狀生成物量에 영향을 미치는 Holo-cellulose 함유량에 깊은 관계를 주고 있는 것으로 본다.

裴(1981)等¹³⁾은 Bioenergy의 開發戰略에서 Hemicellulose 함유량이 많은 것일수록 液狀生成物量은 40~50%에 달한다고 報告하였다. 本試驗에서도 溜出液生成物量이 가장 많은 것은 觸媒劑를 처리하지 않은 것에서 47.2%~49.3% 이르고 있으니 이와 비슷한 結果를 보여주고 있다.

3. 乾溜炭의 生成量

(1) 물오리나무材 (*Alnus hirsuta* (Spach) Rupr.)

① 觸媒劑의 藥品別效果

물오리나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 熱分解한 乾溜炭量에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 12. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	NH ₄ Cl	Co(NH ₂) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄
Char. of pyrolysis	32.0 %	32.4 %	32.5 %	33.7 %
Multiple range	-----			

鹽化암모늄을 觸媒劑로 使用한 것이 32.0%로 가장 적은 量의 乾溜炭을 生成하였으며 가장 많은 것은 磷酸암모늄으로서 33.7%에 이르고 있다. 그리고 鹽化암모늄, 尿素, 黃酸암모늄을 觸媒劑로 使用한 乾溜炭 生成量間에는 有意差가 認定되지 않았다.

② 觸媒劑의 濃度別效果

물오리나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 乾溜炭 生成量에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 13. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	0.0 %	0.5 %	1.0 %	2.0 %
Char. of pyrolysis	31.2 %	31.8 %	33.6 %	34.1 %
Multiple range	-----		-----	

濃度別로 處理한 乾溜炭의 生成量은 藥品의 濃度가 높아질수록 乾溜炭의 生成量도 增加되었으며 無處理한 것의 收炭率이 가장 적었다. 그리고 藥品의 濃度가 가장 높은 2.0%의 것이 收炭率 34.1%에 달하였으며 藥品의 濃度에 依한 乾溜炭의 生成量間에는 有意差가 認定되었다.

(2) 상수리나무材 (*Quercus acutissima*

Carruthers)

① 觸媒劑의 藥品別效果

상수리나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 熱分解한 乾溜炭量에 미치는 效果는 다음과 같다.

磷酸암모늄을 觸媒劑로 使用한 것이 가장 적은 量의 乾溜炭을 生成하였으며 黃酸암모늄을 觸媒劑로 使用한 것이 33.3%의 收炭率을 보여주고 있다. 그리고 이들간에 高度의 有意差가 認定되었다.

Table 14. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	NH ₄ H ₂ PO ₄	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	
Char. of pyrolysis	32.2 %	32.9 %	33.0 %	33.3 %	
Multiple range	-----		-----		

② 觸媒劑의 濃度別效果

상수리나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 乾溜炭 生成量에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 15. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	0.0 %	0.5 %	1.0 %	2.0 %
Char. of pyrolysis	30.2 %	32.8 %	34.0 %	34.4 %
Multiple range	-----			

濃度別로 處理한 乾溜炭의 生成量은 觸媒劑의 藥品의 濃度가 높을수록 乾溜炭의 生成量도 增加되었다. 即 無處理하여 乾溜한 것의 收炭率은 30.2%로 가장 적었으며 藥品濃度가 2.0%로 가장 높았때의 것이 收炭率도 34.4%로 높은 값을 보여주고 이들 間에는 有意差가 認定되었다.

(3) 아카시나무材 (*Robinia pseudoacacia* L.)

① 觸媒劑의 藥品別效果

아카시나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 熱分解한 乾溜炭量에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 16. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	NH ₄ Cl	Co(NH ₂) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄
Char. of pyrolysis	30.7 %	31.1 %	31.4 %	33.2 %
Multiple range	-----			

鹽安을 觸媒劑로 使用한 것이 가장 적은 量의 乾溜炭을 生成하였으며 가장 많은 乾溜炭을 生成하는 觸媒劑는 磷酸암모늄으로 33.2%의 收炭率을 보여주고 있다. 그리고 이들 間에는 高度의 有意差가 認定되었다.

② 觸媒劑의 濃度別效果

아카시나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 乾溜炭 生成量에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 17. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	0.0 %	1.0 %	0.5 %	2.0 %
Char. of pyrolysis	31.1 %	31.3 %	31.4 %	32.7 %
Multiple range	-----			

濃度別로 處理한 것의 乾溜炭의 生成量은 藥品의 濃도가 높을수록 收炭率은 높아졌다. 即 無處理한 것의 乾溜炭이 가장 적었으며 濃度 2.0 %인 것이 32.7 %에 달하는 가장 높은 收炭率을 보이며 이들 間에는 有意差가 認定되었다.

(4) 은수원사시나무材 (*Populus tomentiglandulosa* T. Lee)

① 觸媒劑의 藥品別 效果

은수원사시나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 熱分解한 乾溜炭量에 미치는 效果는 다음과 같다.

Table 18. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ Cl
Char. of pyrolysis	30.7 %	30.9 %	31.1 %	31.6 %
Multiple range	-----			

磷酸암모늄을 觸媒劑로 使用한 것이 가장 적은 量의 乾溜炭을 生成하였으며 가장 많은 量의 것은 觸媒劑가 鹽安으로 31.6 %에 달하는 收炭率을 보여주고 있다. 그러나 觸媒劑의 藥品間의 乾溜炭 生成量 間에는 有意差가 認定되지 않았다.

② 觸媒劑의 濃度別 效果

은수원사시나무材에 觸媒劑의 濃度別로 處理한 乾溜炭의 生成에 미치는 效果는 다음과 같다.

濃度別로 處理한 乾溜炭의 生成量은 藥品의 濃도가 높아질수록 增加되는 傾向을 보이고 있다. 그리고 無處理한 것의 濃도가 1.0 %에 이르는 乾溜炭의 生成量에는 有意差가 認定되지 않았다. 그러나 濃

Table 19. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	0.5 %	0.0 %	1.0 %	2.0 %
Char. of pyrolysis	29.9 %	30.1 %	31.1 %	33.1 %
Multiple range	-----			

도가 2.0 %의 것은 高度의 有意差를 認定할 수 있다.

이상의 結果 (Table 12~19)에서 觸媒劑의 藥品 間에는 乾溜炭 生成量에 뚜렷한 差異를 찾아 볼 수 없으나 藥品의 濃도에 있어서는 濃도가 높을수록 收炭率도 높은 값을 보여주고 있으며 濃度間에 高度의 有意差가 認定되었다.

Richordson (1937)^{10, 15, 18, 20, 30)}는 無機鹽類 藥品을 使用하여 숯가마에서 木材를 炭化하면 木材質을 構成하고 있는 炭素, 酸素 및 水素의 一部分은 化學變化로 因하여

$C_6(H_2O)_5 \rightarrow 6C + 5H_2O$ 反應과 같이 炭素와 물로 分解시킬 수 있다는 것이나 그러나 보통 炭化의 경우는 $C_6(H_2O)_5 \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH + C_{36}H_{45}O_{16}$ (木 tar) + $C_{10}H_5O$ (木炭) + 其他 등으로 되어 비산하게 되는데 이와같이 飛散해 버리는 木酯液이나 木 tar의 量을 적게하면 숯가마 안에 남는 木炭의 量은 많아진다고 하였다. 이러한 理論에서 榻榻 49에 각종 無機鹽類 藥品을 觸媒劑로 使用한 炭化때의 木炭은 最下 61.5 %에서 最大 95.0 %에 이르는 收炭率의 增加率을 보이고 있다고 發表하였다. 또한 岸本 (1955)^{11, 12, 18, 20)}는 40 %의 鹽化암모늄 液을 使用하여 收炭率의 增加가 20 %가 된다고 發表하였다. 그리고 今野 (1959)^{7, 20, 21)}는 炭材重量의 0.3 % 硫安을 使用하여 製炭을 한 結果 收炭率의 增加가 10~30 %였다고 發表하였다.

本試驗의 結果에서도 觸媒劑를 使用함으로써 收炭率이 20~30 % 增加된 것은 岸本 (1955) 및 今野 (1959)의 試驗 發表値와 비슷하지만 觸媒劑인 藥品의 濃도가 높아질수록 本試驗에서는 높아져서 最大 濃度 2.0 %인 것이 收炭率도 높았으나 岸本 (1955)의 鹽化암모늄 濃度 0.5 %에서 最大 收炭率을 나타내고 있다는 發表와는 다르다. 한편 無機鹽類를 觸媒劑로 使用하면 收炭率은 增加되는 反面, 溜出液 生成物의 量은 減少된다는 Richerdson (1937)^{20, 21)}의 理論과 같은 結果를 나타내고 있는 것은 明白한 事實이라 본다.

木材의 Lignin 함유량과 木炭生成量의 關係를 보면, 일반적인 理論은 Lignin 함유량이 많은 樹種일수록 木炭生成量도 많다고 보고 있다.^{2, 3, 18, 30)} 本試驗에서도 觸媒劑를 處理하지 않은 樹種에서는 Lignin 含有量이 많은 것일수록 乾溜炭生成量도 많았다. 그러나 觸媒劑를 使用하였을 때는 藥品濃도에 差異 없이 Lignin 함유량과 乾溜炭 生成量에 아무런 영

량이 없었다.

4. 乾溜炭의 熱量

(1) 물오리나무材 (*Alnus hirsuta* (Spach) Rupr.)

① 觸媒劑의 藥品別 效果

물오리나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

Table 20. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	(NH ₄) ₂ SO ₄	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl
Caloric value of char. (cal/g)	7,185	7,193	7,210	7,365
Multiple range	—————			

硫酸을 사용한것이 가장 적은 熱量 (7185 cal/g)을 나타냈으며 鹽安을 사용한 것이 가장 높은 熱量 (7365 cal/g)을 나타내고 있다. 그러나 各種의 觸媒劑를 사용한 乾溜炭의 熱量值間에는 有意差가 認定되지 않았다.

② 觸媒劑의 濃度別 效果

물오리나무材에 觸媒劑의 藥品濃度別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

Table 21. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	1.0 %	2.0 %	0.5 %	0.0 %
Caloric value of char. (cal/g)	7,138	7,178	7,278	7,410
Multiple range	—————			

濃度別로 處理한 乾溜炭의 熱量은 藥品의 濃도가 높아질수록 反對로 熱量은 減少하였으며 無處理의 것이 가장 높은 熱量을 나타내고 있다. 그리고 藥品을 處理하여 生成한 乾溜炭의 熱量間에는 有意差가 認定되지 않았다.

(2) 상수리나무材 (*Quercus acutissima* Carruthers)

① 觸媒劑의 藥品別 效果

상수리나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

觸媒劑인 藥品이 尿素인 때가 가장 적은 熱量의 값

Table 22. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	Co(NH ₂) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ Cl	NH ₄ H ₂ PO ₄
Caloric value of char. (cal/g)	7,060	7,093	7,095	7,103
Multiple range	—————			

을 나타내고 磷酸암모늄이 7,103 cal/g 로 가장 높은 熱量을 나타냈다. 그러나 各觸媒劑間의 熱量에는 有意差가 認定되지 않았다.

② 觸媒劑의 濃度別 效果

상수리나무材에 觸媒劑의 藥品濃度別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

Table 23. Ducan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	1.0 %	0.5 %	2.0 %	0.0 %
Caloric value of char. (cal/g)	7,015	7,043	7,043	7,250
Multiple range	—————			

觸媒劑로 處理한 것의 乾溜炭의 熱量間에는 有意差가 認定되지 않았다. 그러나 無處理인 乾溜炭의 熱量은 7,250 cal/g에 이르는 가장 높은 값을 나타내고 있다.

(3) 아카시나무材 (*Robinia pseudoacacia* L.)

① 觸媒劑의 藥品別 效果

아카시나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

磷酸암모늄을 觸媒劑로 사용한 것의 乾溜炭이 가장 적은 熱量을 나타냈으며 鹽安으로 處理한 것이 7,265 cal/g 로 가장 높은 값을 나타냈다. 그러나 觸媒劑를 使用하여 生成한 乾溜炭의 熱量間에는 有

Table 24. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Co(NH ₂) ₂	NH ₄ Cl
Caoric value of char. (cal/g)	7,093	7,168	7,210	7,265
Multiple range	—————			

意차가 없다.

② 觸媒劑의 濃度別 效果

아카시나무材에 觸媒劑의 藥品濃度別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

Table 25. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	2.0%	1.0%	0.5%	0.0%
Caloric value of char. (cal/g)	7,118	7,198	7,200	7,220
Multiple range	—————			

觸媒劑의 濃度を 높게하여 生成한 乾溜炭일수록 熱量은 적어졌다. 그리고 觸媒劑로 處理한 것의 乾溜炭의 熱量과 無處理한 것의 熱量間에 有意차가 認定되지 않았다.

(4) 은수원사시나무材 (*Populus tomentiglandulosa* T. Lee)

① 觸媒劑의 藥品別 效果

은수원사시나무材에 觸媒劑의 藥品別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

Table 26. Duncan's multiple range test for the catalizer

Catalizer	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ Cl	Co(NH ₃) ₂
Caloric value of char. (cal/g)	7,145	7,190	7,228	7,248
Multiple range	—————			

磷酸암모늄을 觸媒劑로 使用한 것의 乾溜炭이 가장 적은 熱量을 나타냈으며 尿素로 處理한 것이 7,248 cal/g로 가장 높은 熱量을 나타냈다. 그러나 觸媒劑로 使用한 藥品別에 依한 乾溜炭의 熱量間에는 有意차가 認定되지 않았다.

Table 27. Duncan's multiple range test for the catalytic concentration

Catalytic concentration	2.0%	1.0%	0.5%	0.0%
Caloric value of char. (cal/g)	7,157	7,185	7,208	7,260
Multiple range	—————			

② 觸媒劑의 濃度別 效果

은수원사시나무材에 觸媒劑의 藥品濃度別로 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 다음과 같다.

觸媒劑의 藥品濃도를 높게하여 處理한 乾溜炭일수록 熱量은 적어졌다. 그리고 觸媒劑를 處理하여 生成된 乾溜炭의 熱量과 無處理한 것의 熱量間에는 有意차가 認定되지 않았다.

이상의 乾溜炭의 熱量의 結果 (Table 20~27)에서 보는 바와 같이 乾溜炭의 熱量은 觸媒劑 處理에 영향없이 熱量 7,060~7,265 cal/g에 이르고 있다. 그리고 한결같이 觸媒劑 處理를 하지 않은 乾溜炭의 熱量이 높았으며 最高 7,410 cal/g의 값을 보여주고 있다. 林業百科事典(1971)¹⁸⁾에 依하면 乾溜炭의 熱量은 樹種에 따라 다소 差異는 있으나 6,000~8,000 cal/g에 이른다고 發表하였다.

本試驗에서는 觸媒劑 處理에 依한 乾溜炭이나 無處理한 것의 乾溜炭의 熱量도 이와 비슷한 값을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다.

李(1980)^{14, 23)}에 依하면 우리나라의 *Populus*材의 熱量은 3,713 cal/g~4,327 cal/g에 이르며 *Robinia*材는 3,715 cal/g, *Quercus*材는 3,755 cal/g, *Alnus*材는 4,286 cal/g에 이른다고 發表하였는데 이와같은 熱量을 갖은 一般木材가 熱分解處理를 하여 生成한 乾溜炭은 熱量이 7,145 cal/g~7,410 cal/g 이르고 있으나 木材를 乾溜하여 液狀物을 利用하는 반면 熱量이 높은 乾溜炭을 生成할 수 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 趙(1981)⁴⁾ 등이 발표한 成型炭의 우리나라 品質基準은 熱量이 5,500 cal/g 이상이어야 한다고 하였다. 그러므로 觸媒劑 處理를 하여 生成된 乾溜炭의 熱量은 우리나라 成型炭 基準 熱量值를 월등히 增加하고 있으므로 成型炭 生産을 위한 木材 熱分解 方法으로 充分한 것으로 본다.

金(1971)¹⁰⁾은 觸媒의 材炭의 熱量은 굴참나무材에서 硫安으로 處理하여 生成된 것이 7,969 cal/g에 이르고 無處理한 것은 7,727 cal/g로 觸媒劑 處理를 한 製炭의 熱量이 높다고 發表하였다. 그러나 本試驗에서는 金(1971)¹⁰⁾이 發表한 것과는 反對의 熱量을 보여주고 있다. 이와같은 상반되는 현상은 觸媒劑로 處理하여 소위 觸媒의 製炭을 行하는 方法과 乾溜炭生成을 위한 熱分解 過程의 差異에서 基因되는 것으로 여겨진다.

結 論

물오리나무材, 상수리나무材, 아카시아나무材, 은수원사시나무材에 觸媒劑로서 磷酸암모늄, 黃酸암모늄, 鹽化암모늄 및 尿素等の 無機鹽類를 處理하여 乾溜함으로써 얻어지는 溜出物生成量과 固體生成物인 乾溜炭의 生成量 그리고 乾溜炭의 品質에 미치는 熱量을 調査할 目的으로 試驗하였다. 그 結果는 다음과 같다.

1. 홀로셀룰로오스와 펜토산을 가장 많이 함유하고 있는 수종은 은수원사시나무材였다. 그리고 觸媒劑로 燒安處理를 한것의 은수원사시나무材의 것에서 乾溜 溜出物生成량이 가장 많았다.

2. 觸媒劑의 藥品濃도가 높을수록 乾溜 溜出物生成량이 反對로 減少하였으며 無處理材의 것이 가장 많은 溜出物生成량을 나타냈다.

3. 乾溜炭 生成량은 觸媒劑의 藥品濃도가 높을수록 增加하였다. 그리고 Lignin 含有량이 많은 것일수록 乾溜炭 生成량도 많았다.

4. 觸媒劑 種類에 의한 乾溜炭의 熱量에는 큰 差異가 없었으나 觸媒劑의 濃도가 높은 것일수록 熱량은 감소되었다. 그리고 無處理한 乾溜炭이 가장 높은 熱량을 나타내었다.

引 用 文 獻

- Aberta Energy and Natural Resources. 1979. Energy and Chemicals from Wood, ENR. Report, Canada. No. 90 : 18-20.
- 鄭大教. 1975. 最新林産學. 進明文化社. pp. 225-241.
- 鄭大教. 1982. 木材利用學. 進明文化社. pp. 271-303.
- 趙在明, 金永鍊, 金錫九, 趙晨宅, 孔泳士. 1981. 구멍炭 着水用 成型炭의 品質, 임산에너지. 1(2): 28-33.
- Earl, D.E. 1974. Charcoal. Food and Agriculture Organization of the United Nations ROME. 37pp.
- Goos, A. W. 1952. Wood chemistry "(The Thermal Decomposition of Wood)" 2nd. ed. Vol. 2. Reinhold Pub. Co., New York. 826 pp.
- 今野敏夫. 1959. 觸媒 製炭實驗의 一例. 林業技術 213 : 29.
- 石橋一二, 新川一彦, 野田良男, 細田英雄, 池畑昭. 1981. フイリヒン産 樹木 および 林産廢棄物を原料とする 活性炭の製造(第1報) 木材學會誌 27(6) : 498 - 506.
- Kryla, J. M. 1980. Characteristics of carbonized wood affected by extraction. Wood science 13(1) : 18 - 25.
- 金洪殷. 1971. 觸媒的 製炭이 木炭品質에 미치는 영향. 忠北大學校 大學院 碩士論文. p. 18.
- 岸本定吉. 1955. 觸媒製炭. 林業技術 165 : 17.
- 岸本定吉. 1959. 藥品による收炭量の 增加方法. 林業技術 211 : 20.
- 韓國科學技術院. 1981. Biomass 및 Bioenergy 의 開發戰略. pp. 149-152.
- 李敦求, 玄信圭. 1980. 林木 Biomass 의 에너지 源으로 活用可能性. 林木育種研究所 研究報告 16 : 78-86.
- 右田伸彦, 米澤條正, 近藤 民雄. 1968. 木材化學(下). 日本共立出版社. pp. 61-64.
- 閔斗植, 李鍾潤, 尹炳虎. 1981. 木材化學(木材分析法). 先進文化社. pp. 366-381.
- 本多靜文原. 1975. 森林家必携, 廣濟堂印刷社, 日本. pp. 597-599.
- 日本林業技術協會編. 1971. 林業百科事典. 丸善株式會社. pp. 914-916.
- 野澤彰夫, 里中聖一. 1982. ミズナラの 熱分解生成物. 光海道大學農學部 演習林研究報告 39 (1) : 163-189.
- 朴泰植. 1962. 觸媒的製炭方法의 經濟的 價値에 對한 調査. 서울大學校農科大學 附屬演習林研究報告 1 : 7-14.
- 朴泰植, 朴明圭. 1963. 觸媒的 製炭에 關한 試驗. 林業과 林學 3 : 18-22.
- Fong, P. R. and A. Ross. 1980. Pyrolysis of white birch (*Betula papyrifera* Marsh) in nitrogen and helium up to 900 °C and 600 Kpa in the presence of water vapor, zinc (II) chromite, and iron (III) oxide. Wood Science 13 (2) : 87 - 94.
- Baileys, R. T. and P. R. Blankenhorn. 1982. Calorific and porosity Development in charbonized wood. Wood Science 15(1) : 19-28.

24. Forbes, R. D. 1956. Forestry Handbook. The Ronald Press Co., New York. p. 21, 5.
25. 任慶彬. 1981. 林學概論. 鄉文社. pp. 231-233.
26. 山林廳 林業試驗場. 1968. 1968年度 試驗研究報告書(林産分野). pp. 417-431.
27. 山林廳, 林業試驗場. 1971. 1971年度 林業試驗場年報(有用木材의 成分分析). pp. 384-385.
28. 山林廳, 林業試驗場. 1973. 林業試驗場 研究報告 20(韓國産 有用木材의 組成分에 關한 研究 第1報): 115.
29. 山林廳. 1981. 林業技術(乾溜法). pp. 878-879.
30. 辛東韶, 李華珩, 林奇杓, 趙南奭, 趙炳默. 1983. 林産化學. 鄉文社. pp. 344-373.
31. 芝本武夫. 1974. 林産製造. 日本實教出版社. pp. 118-119.
32. Slocum, D.H., E. A. McGinnes, Jr., F. C. Beall. 1978. charcoal yield, Shrinkage and density changes during carbonization. Wood Science 11(1): 43-47.
33. 東京農工大學農學部 林學教室編. 1977. 林業實務必携. 朝倉書店, 日本. pp. 441-442.
34. Zavarin, E. and K. Snajberk. 1963. The chemistry of the natural phlobaphenes I. Pyrolysis of the phlobaphenes from red wood (*Sequoia sempervirens* Endl.). TAPPI 46: 320.