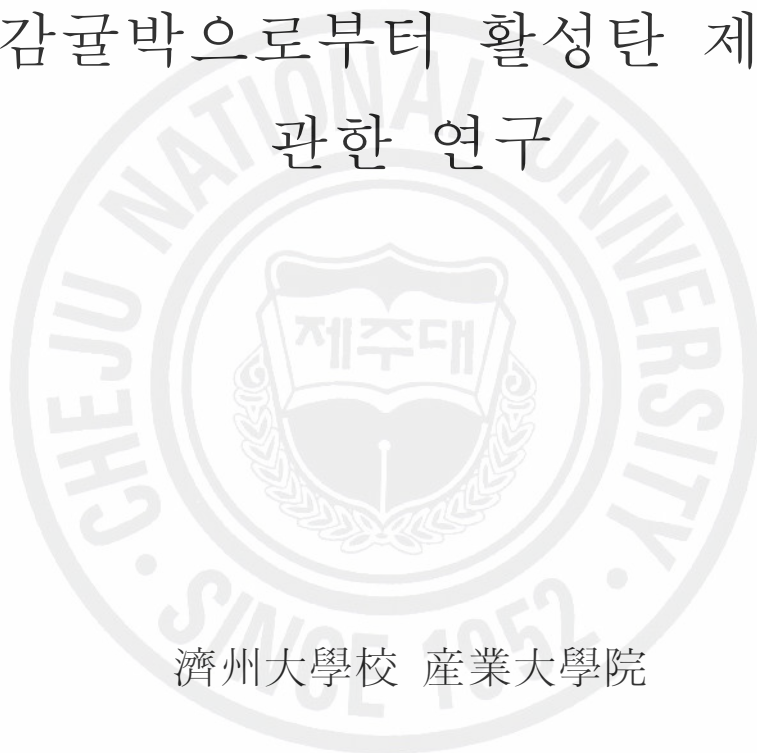


碩士學位論文

KOH 활성화법에 의한
폐감귤박으로부터 활성탄 제조에
관한 연구



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金 鍾 佑

2008 年 8 月

碩士學位論文

KOH 활성화법에 의한
폐감귤박으로부터 활성탄 제조에
관한 연구



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金 鍾 佑

2008 年 8 月

KOH 활성화법에 의한 폐감귤박으로부터 활성탄 제조에 관한 연구

指導教授 甘 相 奎

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2008 年 8 月

濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

環境工學專攻

金 鍾 佑

金鍾佑의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2008 年 8 月

審査委員長 李 容 斗 印

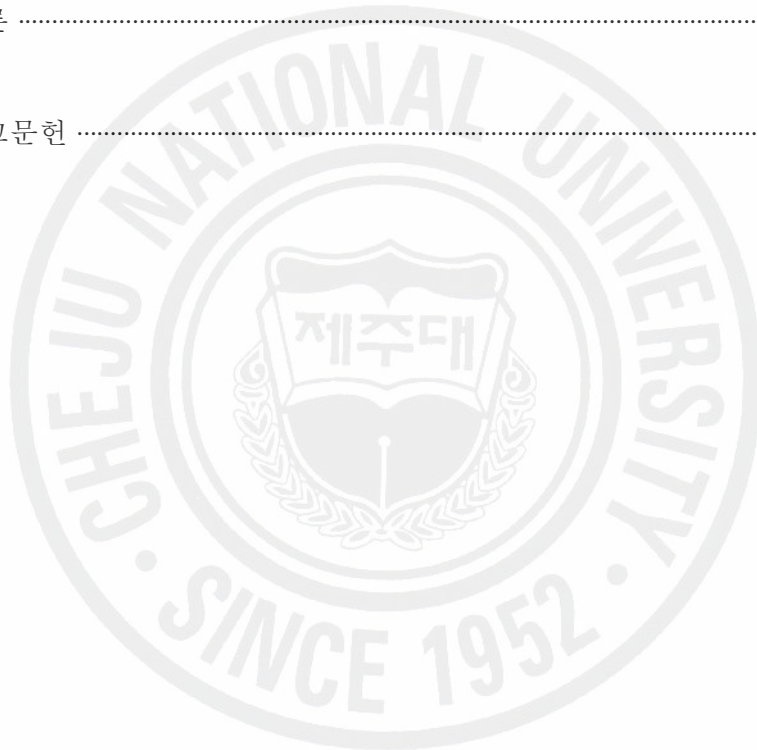
委 員 趙 恩 一 印

委 員 甘 相 奎 印

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
1. 활성탄	4
1) 활성탄의 분류	4
2) 활성탄의 세공구조	5
3) 활성탄의 세공분포	6
4) 활성탄의 비표면적	10
2. 활성탄 제조	12
1) 활성탄의 원료	12
2) 탄화공정	13
3) 활성화공정	14
III. 재료 및 방법	16
1. 폐감귤박으로부터 활성탄 제조	16
2. 특성분석	16
IV. 결과 및 고찰	18
1. 폐감귤박의 특성	18
2. 폐감귤박의 탄화	20
1) 탄화시료의 수율 및 요오드 흡착능	20
2) 탄화시료의 표면 특성	22

3) 탄화시료의 화학적 성분	24
3. 탄화시료의 KOH를 이용한 활성화	26
1) 활성탄의 요오드 흡착능 및 수율	26
2) 활성탄의 표면 특성	30
3) 활성탄의 화학적 성분	32
4) 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공분포	33
V. 결론	37
VI. 참고문헌	38

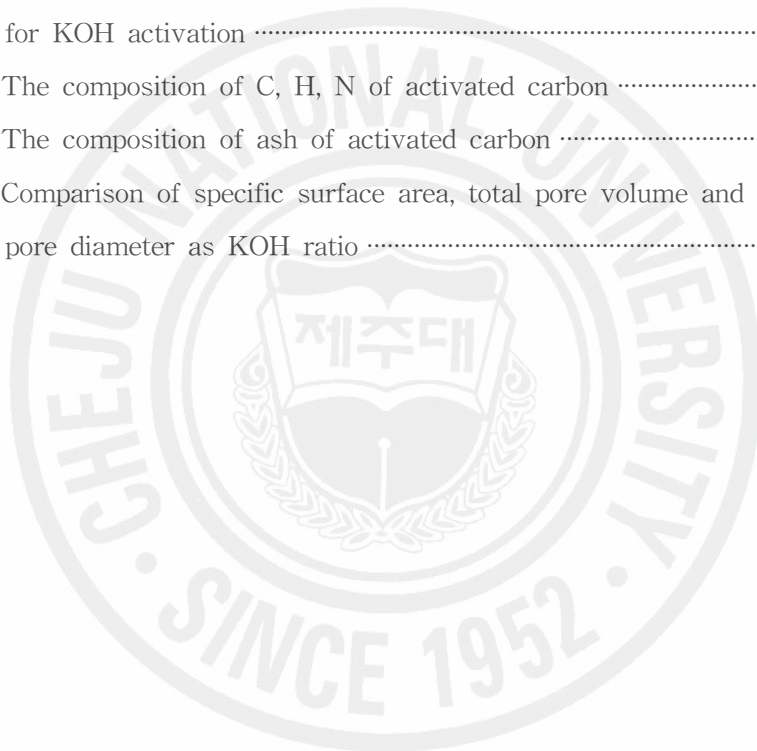


List of Figures

Fig. 1. Pore structure of activated carbon.	6
Fig. 2. The five types of adsorption isotherms.	9
Fig. 3. Thermogravimetric analysis of citrus peel under nitrogen atmosphere.	19
Fig. 4. Yield of carbonized sample as a function of carbonization temperature (Δ : 0.5 hr, \square : 1 hr, \circ : 1.5 hr).	21
Fig. 5. Iodine adsorptivity of carbonized sample as a function of carbonization temperature (Δ : 0.5 hr, \square : 1 hr, \circ : 1.5 hr).	22
Fig. 6. SEM photographs of carbonized sample (carbonization temperature: 300°C(a), 500°C(b), 700°C(c), carbonization time: 1.5 hr, magnification $\times 1,000$).	23
Fig. 7. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation temperature and KOH ratio (\diamond : 100 wt%, \square : 200 wt%, Δ : 300 wt%) for activation time of 1.5 hr.	27
Fig. 8. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation time (\diamond : 500°C, \square : 700°C, Δ : 900°C) for KOH ratio of 300%.	28
Fig. 9. SEM photographs of activated carbon (activation temperature: 900°C; activation time: 1.5 hr; magnification $\times 1,000$).	31
Fig. 10. Pore size distribution measured by specific surface area analysis for activated carbon (\square : KOH ratio-200%, \blacksquare : KOH ratio-300%).	35
Fig. 11. Adsorption isotherms of nitrogen at 77K for activated carbon (\square : KOH ratio-200%, \blacksquare : KOH ratio-300%).	35

List of Tables

Table 1. Composition and contamination extent of waste citrus peel	18
Table 2. The composition of C, H, N of waste citrus peel and carbonized sample	24
Table 3. The composition of ash of waste citrus peel and carbonized sample	25
Table 4. Yield of activated carbon under the conditions used in this study for KOH activation	29
Table 5. The composition of C, H, N of activated carbon	32
Table 6. The composition of ash of activated carbon	33
Table 7. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter as KOH ratio	36



A Study on the Preparation of Activated Carbon from Waste Citrus Peel by KOH Activation

Jong-Woo Kim

*Department of Construction and Environmental Engineering
Graduate School of Industry
Cheju National University*

Supervised by Professor Sang-Kyu Kam

Summary

As the method to reuse the waste citrus peel (which is a biomass resource and is discarded in large amounts in Jeju Island) efficiently, activated carbon was prepared by the carbonization process, followed by the chemical activation process with KOH. The characteristics of the products prepared at each process were analyzed, from which the optimum condition at each process was evaluated. The results obtained were as follows:

1. The waste citrus peel was composed of natural materials and it was observed that the waste citrus peel was pyrolyzed by three steps: the first step which water and a little volatile materials

within it were evaporated (up to about 120°C), the second step which its weight loss ratio was great (in the range of about 120 ~350°C), and the third step which its pyrolysis came to an end slowly (above about 350°C).

2. The optimal condition of carbonization was at 300°C for 1.5 hr and at this condition, the iodine adsorptivity of carbonized sample was 646 mg/g.
3. The activated carbon prepared with carbonized samples prepared at optimal carbonization condition, showed the highest iodine adsorptivity of 1,246 mg/g at the activation condition of 300% KOH ratio and 900°C for 1.5 hr.
4. Comparing the composition of C, H, N and ash for activated carbon with that for waste citrus peel or carbonized sample, the content of C was increased greatly, but the contents of H and N were decreased greatly. For ash, the composition of CaO was decreased, but K₂O was increased greatly with above 60% of total composition.
5. SEM photography showed that the carbonized sample had the surface with the pores of regular shapes at carbonization temp.

of 300°C, but with broken ones at higher carbonization temp., and the activated carbon had the more active surface with the production of many micropores by chemical activation, compared with that of the former.

6. With increasing KOH ratio from 100% to 300% for activated carbon, the micropores of surface were well-developed relatively, specific surface area and total pore volume were increased from 1,134 mg/g to 1,527 mg/g, from 0.662 cm³/g to 1.004 cm³/g, respectively, but average pore diameter was decreased from 24.2 Å to 20.7 Å. All the activated carbons prepared with different KOH ratio showed Type 1 adsorption isotherms for the adsorption of nitrogen gas.

I. 서 론

최근 산업이 발달함에 따라 자원 사용량의 증가로 인하여 전 세계적으로 석유 및 석탄과 같은 화석자원은 점차 고갈되어 한계성을 보임에 따라 바이오메스(biomass) 자원과 같은 대체 원료의 개발과 사용된 자원의 재활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 바이오메스 자원은 주로 식물계 자원을 말하며, 화석자원은 매장량에 한계성을 갖는 반면에 식물자원은 사용을 하더라도 태양에너지를 흡수하여 다시 성장을 하므로 계속 사용이 가능하다는 장점을 가지고 있다(Minkova 등, 2001).

바이오메스 자원을 이용하는 방안중의 하나로써 농산물 폐기물을 이용하여 에너지를 얻거나 농산물 폐기물을 원료로 이용한 활성화탄 제조에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 바이오메스 자원을 이용한 활성화탄 제조에 관한 연구로, Iley 등(1973)은 올리브씨를 이용하여 활성화탄을 제조하였으며, Reinoso와 Molina-Sabio(1992)는 복숭아씨를 이용하여 활성화탄을 제조하였다. Gergova 등(1993)은 살구씨, 포도씨 및 체리씨 등을 이용하여 여러 가지의 활성화탄을 제조하였으며, Girgis 등(1994)은 사탕수수를 이용하여 활성화탄을 제조하였다. 국내에서도 농산물 폐기물을 이용한 활성화탄제조의 연구가 활발히 진행되고 있는데, 즉, 커피폐기물(You와 Kim, 1998), 음식물폐기물(Lee 등, 2001; Park 등, 2002), 왕겨(Ko와 Ahn., 1993; Bin 등, 1999; Kim 등, 2003), 대추씨와 호도피(Kim과 Bae, 2003) 등 다양한 농산물 폐기물을 원료로 하여 활성화탄 제조에 관한 연구가 수행되었다. 이와 같이 폐기되는 농산물인 바이오매스를 이용하여 활성화탄을 제조하면 값싸게 원료를 이용할 수 있고, 폐기물에 대한 재활용을 할 수 있어 환경적인 측면에서도 장점이 있을 거라고 사료된다.

특히 우리나라 제주도에서 많이 생산되고 있는 감귤은 전체 감귤 총 생산량의 7% 정도 가공처리하여 감귤주스 등으로 생산하고 있는데, 이 과정에서 많은 양의 감귤박 폐액이 발생한다. 감귤박은 감귤중에서 습기준으로 50~60% 정도를 차지하며, 매년 약 50,000톤의 감귤박 폐액이 발생하여 하천 등에 무단 폐기되거나 공해상으로 투기되고 있어 환경오염이 우려되고 있다. 이와 같이 버려지고 있는 감귤박을 이용하여 다양한 용도로 재활용될 수 있는 연구가 진행되어 왔다. 감귤박을 가축사료로 활용하

거나 퇴비화 하는 방안, 카르테노이드(carotenoid) 등과 같은 기능성 물질을 축출하는 방안이 개발되고 있다(Oh 등, 1981; Lim과 Jwa, 2003). 그러나 감귤박을 가축사료나 퇴비로 이용하기 보다는 이를 이용하여 보다 고부가제품인 활성탄을 제조한다면 폐기되는 감귤박에 의한 환경오염도 방지하고 제주도의 농업경제에도 크게 기여할 것이라고 사료된다.

활성탄은 거대세공과 미세세공이 공존하는 다공성의 탄소질로 비극성이며 물리적, 화학적으로 안정성이 뛰어난 흡착제로, 이의 특성과 흡착능은 사용되어지는 원료와 제조공정에 따라 크게 달라진다. 활성탄의 제조공정은 원료의 탄화공정과 후속의 활성화공정으로 구분되는데, 탄화공정은 활성탄의 기본구조를 이루는 열분해단계(pyrolysis)로, 탄화온도 및 시간에 따라 탄화물의 세공구조 및 특성이 다르게 나타난다. 일반적으로 원료에 따라 다르지만 탄화온도가 높으면 탄화수율은 낮아지고, 세공구조가 발달하여 비표면적은 어느 정도까지는 높아지나(Ahmadpour와 DO, 1996; Gergova와 Eser, 1996), 너무 높을 경우 세공붕괴가 있어 비표면적이 낮아 질수도 있다(Moene와 Boon, 1996). 활성화공정은 미세 세공의 구조를 발달시키는 공정으로, 활성화제로 수증기나 이산화탄소 등의 활성화 가스를 사용하는 물리적 활성화법(physical activation, 또는 가스활성화법이라고 함)과 탈수성 및 산화성이 강한 활성화제 즉, KOH, K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃, AlCl₃, ZnCl₂, MgCl₂ 및 H₃PO₄ 등의 약품을 이용하여 활성화시키는 화학적 활성화법(chemical activation, 또는 약품활성화법이라고 함)이 있다(Laine와 calafast, 1991; Zhonghua와 Vansant, 1995; Ahmadpour와 DO, 1996; 眞田과 鈴木, 1996; Kim과 Bae, 2003). 화학적 활성화법은 물리적 활성화법에 비하여 약품의 사용에 따른 장치의 부식문제나 약품에 의한 2차 환경오염문제를 야기시키는 단점이 있으나, 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있으며(Ahmadpour와 DO, 1996), 탄화물과 약품의 침적비율과 활성화 온도가 활성탄의 특성 및 흡착능에 크게 영향을 미친다(Mattson과 Mark, 1971; Ahmadpour와 DO, 1996).

본 연구의 목적은 제주도에서 다량 폐기되고 있는 감귤박을 효율적으로 재활용하는 방안으로 성능이 우수한 고부가제품인 활성탄을 제조하고자 하는 것이다. 이를 위해 본 연구에서는 폐감귤박을 다양한 탄화온도 및 탄화시간에서 탄화물의 특성분석을 통해 최적의 탄화조건을 찾아내고, 최적의 탄화물에 대해 약품 활성화제로 우수한

성능을 가지고 있는 KOH를 사용하여 활성화 공정의 주요인자인 활성화 온도, 활성화 시간 및 활성화제의 침적비율을 달리하여 제조된 활성탄의 특성분석의 비교·분석을 통해 가장 우수한 활성화제와 최적의 활성화 조건을 규명하였고, 활성탄으로서의 활용가능성을 검토하였다.



II. 이론적 배경

1. 활성탄

활성탄(activated carbon)은 석탄, 목재, 야자껍질 등 탄소를 함유한 물질을 탄화시킨 탄화물(char)을 높은 온도에서 활성화(activation)하여 얻어진 다공성의 탄소질 흡착제로 비극성이다. 입자내 세공(pore)이 커다란 세공뿐만 아니라 흡착질 분자와 비슷한 크기의 매우 작은 세공까지 잘 발달되어 있고 넓은 내부표면적을 갖고 있으며, 물리적, 화학적으로 안정성이 뛰어난 것이 특징이다. 이러한 특징을 갖는 활성탄은 과거부터 분리/정제공정, 폐수처리 및 대기정화 등 산업 전반에서 흡착제로 사용되어 왔는데(Ahmadpour와 DO, 1996), 특히 최근에는 환경문제의 심각성이 대두되면서 환경분야 전반에 걸쳐 그 역할이 증대되고 있다.

1) 활성탄의 분류(이, 2001; 최, 2001)

활성탄의 분류는 물리적 현상에 따라 분말활성탄, 입상활성탄, 섬유활성탄 등으로 나누어진다. 분말활성탄은 보통 100 mesh 이하의 것을 말하는데, 입자가 적고 많은 세공이 외부에 노출되어 있어 외부표면적이 넓고 확산거리가 짧기 때문에 흡착속도가 빠르나 대기 중에서 사용할 때는 분진이 비산될 우려가 있으므로 취급에 유의해야 한다. 입상활성탄은 100 mesh 이상으로 분말활성탄에 비해 적은 외부표면적을 가지고 있으며, 주로 가스와 증기의 흡착에 많이 사용된다.

원료에 따라 석탄계 활성탄과 식물계 활성탄 등으로 분류할 수 있는데, 석탄계 활성탄은 이탄, 갈탄, 역청탄, 무연탄 등이 원료로 사용되며, 식물계 활성탄은 목재, 톱밥, 야자껍질, 호도껍질, 왕겨 그리고 농업 부산물 등이 원료로 사용된다.

활성화 방법에 따라 물리적 활성화(physical activation)에 의한 가스 활성탄과 화학적 활성화(chemical activation)에 의한 약품활성탄으로 분류할 수 있다. 물리적 활성화는 가스 활성화법 이라고 하는데, 수증기, 이산화탄소 및 산소 등의 가스를 이용한

다. 화학적 활성화는 화학약품인 활성화제를 침적시켜 가열하며, 약품의 탈수 및 산화반응에 의하여 미세한 세공을 갖는 다공성의 활성탄을 제조하는 방법이다.

활성탄은 사용용도에 따라 기상용 활성탄과 액상용 활성탄으로 크게 분류되어 지는데, 기상용은 폐가스 처리 등과 같이 기상에서 유리하도록 미세세공(micropore)이 잘 발달되도록 야자계나 식물계를 사용하여 만들어진다. 액상용은 중간세공(mesopore) 및 거대세공(macropore)이 잘 발달되어 있는 석탄계와 목탄 등의 주로 사용된다.

2) 활성탄의 세공구조

활성탄은 석탄계, 식물계 등을 원료로 하여 제조되어 세공이 잘 발달된 무정형구조를 하고 있으며, 활성화 과정에서 분자크기 정도의 세공이 형성되어 큰 내부 표면적을 갖는다. Fig. 1은 활성탄의 세공구조를 나타낸 것으로, 일반적으로 세공의 크기는 IUPAC(International Union of Pure and Chemistry)의 분류에 따라 직경(diameter)의 크기를 기준으로 해서 다음과 같이 분류된다.

- ① 20Å 이하(micropore) : 미세세공은 활성탄 표면적의 대부분을 차지하고 있으며, 이들 미세세공들은 마주하고 있는 벽들에 의하여 발생된 흡착력의 포개짐(superposition of adsorption forces)때문에 내부의 흡착 potential이 훨씬 증가하는 것으로 보고되고 있다(Gregg 등, 1986).
- ② 20~500Å(mesopore) : 중간세공은 흡착물질의 분자크기보다 크며, 중간세공에서의 모세관 응축(capillary condensation)에 의해 다층흡착(multilayer adsorption)이 일어난다.
- ③ 500Å 이상 : 거대세공은 흡착물질이 중간세공과 미세세공으로 들어가는 통로 역할을 주로 하며, 활성탄의 표면적에는 큰 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다(Allen, 1990).

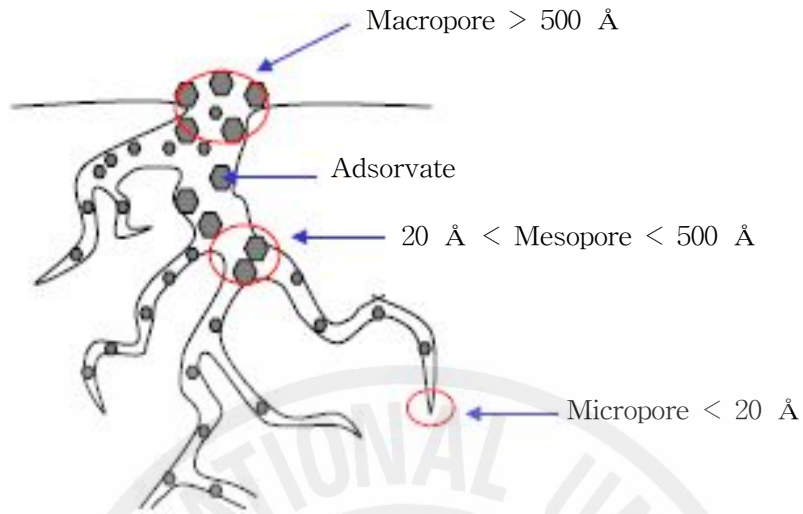


Fig. 1. Pore structure of activated carbon.

3) 활성탄의 세공분포

활성탄을 제조할 때에는 활성탄이 적용되는 흡착반응에 적합한 세공구조를 갖도록 제조조건에 의해 세공분포를 조절하는 것이 매우 중요하다. 세공분포는 세공의 크기에 따른 세공체적의 분포를 구하는 것으로 세공의 지름 혹은 반지름에 대해 단위질량당 세공부피로 나타내는 누적(cumulative) 혹은 미분(differential) 형태의 분포곡선에서 세공구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 세공의 분포를 측정하는 방법에는 질소 흡착법, 수은 침투법, 및 광학 혹은 전자현미경을 이용한 방법 등이 있으며, 일반적으로 질소 흡착법(Allen, 1990)과 수은 침투법(박, 1996)이 함께 사용된다.

(1) 질소 흡착법 및 수은 침투법(전, 1995; 박, 1996)

질소 흡착법은 분자크기가 다른 기체의 흡착여부로부터 세공크기의 범위를 결정하고, 흡착등온선에서 세공크기 분포를 유추하며, 흡착량으로부터 세공부피를 계산하는 방법이다. 미세세공에서 중간세공 범위는 질소 흡착법에 의해 측정하게 되는데, 크기가 서로 다른 세공을 가진 활성탄을 액체질소에 노출시키면 흡착이 일어나게 되는데 압력을 점점 증가시키게 되면 미세세공에서 모세관 응축현상이 일어나며 질소기체 흡

착에 의한 파과가 일어나 더 이상 흡착되지 않고, 질소기체의 흡착이 일어나지 않은 세공벽과 겉 표면에서의 흡착이 시작된다. 모세관 응축이 일어나는 상대압력과 모세관 반지름 사이에는 Kelvin식이 성립하므로 모세관 응축이 일어나는 압력으로부터 세공 반지름을 결정할 수 있다.

수는 침투법은 고체에 흡착되지 않는 액체에 있어서 모세관에 침투되어 흡착되는 정도는 압력에 따라 달라진다는데 근거를 둔 방법으로서 압력을 높여가면서 수는 침투량을 측정하여 세공크기 분포를 얻는다. 주로 거대세공 분포의 측정에 이용되는 수는 침투법은 질소 흡착법에 비해 속도가 빠르고 측정범위가 넓으며 실험이 간단하다는 장점이 있다.

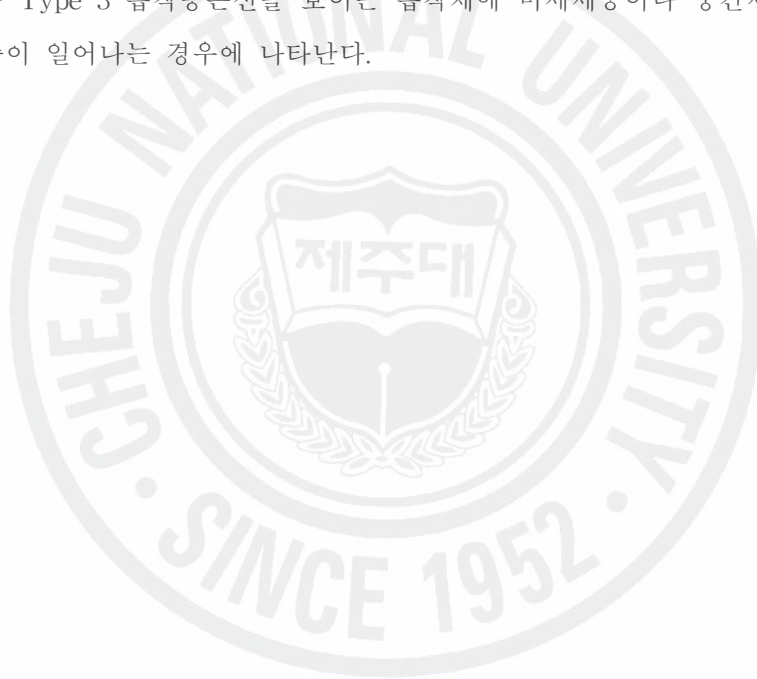
(2) 흡착등온(adsorption isotherms)

흡착상태는 흡착물질의 압력(또는 농도), 온도 그리고 단위 흡착제당의 흡착량으로 나타낼 수 있는데, 흡착상태의 정량적 표현방법으로는 일정한 온도에서 기체압력에 대해 흡착량을 나타낸 흡착등온선(adsorption isotherm)이 있다. 흡착등온은 일정온도에서 흡착제의 무게, mole 또는 부피당 흡착물질의 압력과 농도에 따라 흡착제에 흡착된 흡착물질의 흡착량 곡선이다. 흡착된 양은 흡착물질 농도, 흡착온도, 세공구조 그리고 흡착제 표면의 화학적 성질 등에 따라 다르며 흡착등온선에서 흡착량과 흡착세기를 유추할 수 있다.

이러한 관계는 흡착제의 종류에 따라 각각 특이한 현상을 보이는데 이를 Fig. 2에 나타낸 것이 흡착등온선이며 Brunauer 등(1940)은 5가지 type로 분류하였다. Type 1 흡착등온선은 Langmuir type라고 불리며 흡착이 단분자층으로 끝나는 흡착제에 나타난다. 기체의 압력이 높아지면 흡착량이 증가되다가 일정한 압력 이후부터는 기체 압력에 무관하게 흡착량이 일정해진다. 이때의 흡착량이 단분자층 흡착량이 된다. 이러한 형태의 흡착등온선은 흡착세기가 크고 특정한 흡착점에만 흡착이 일어나는 화학흡착에서 주로 나타나며, 미세세공이 있는 흡착제에 주로 나타난다. Type 2 흡착등온선은 S자 형태를 보이는 것으로 BET type라고 하며, 세공이 없는 흡착제에서 주로 나타나는데, 기체압력이 커지면 그 증가정도가 압력에 따라 다르게 나타난다. 즉, Type 2 흡착등온선은 기체분자와 흡착제 표면사이, 기체분자와 기체분자 사이의 상호작용에 따라 곡선의 기울기가 달라지며, 변곡점은 단분자층이 이루어진 상태이므로

이때의 흡착량을 단분자층 흡착량으로 보고 표면적의 어림값을 구하게 된다. 대부분의 활성탄은 Type 1과 Type 2가 복합된 형태를 가지고 있다.

Type 3 흡착등온선은 기체압력이 낮을 때에는 흡착량이 매우 작으나 포화압력에 가까워지면서 흡착량이 급격히 커지는 흡착계에서 나타난다. 활성탄에 대한 물의 흡착에서처럼 흡착분자가 고체표면에 젖지(wet) 않을 때 낮은 압력에서는 흡착량이 매우 작다. 그러나 압력이 커지면 물분자 위에 다시 물분자가 흡착되어 흡착제 표면에 물이 점유한 면적이 커지게 되어 물의 흡착량이 급격히 커진다. Type 2와 Type 3은 무세공 또는 거대세공의 흡착제에서 주로 나타난다. Type 4과 Type 5 흡착등온선은 Type 2과 Type 3 흡착등온선을 보이는 흡착제에 미세세공이나 중간세공이 있어 모세관 응축이 일어나는 경우에 나타난다.



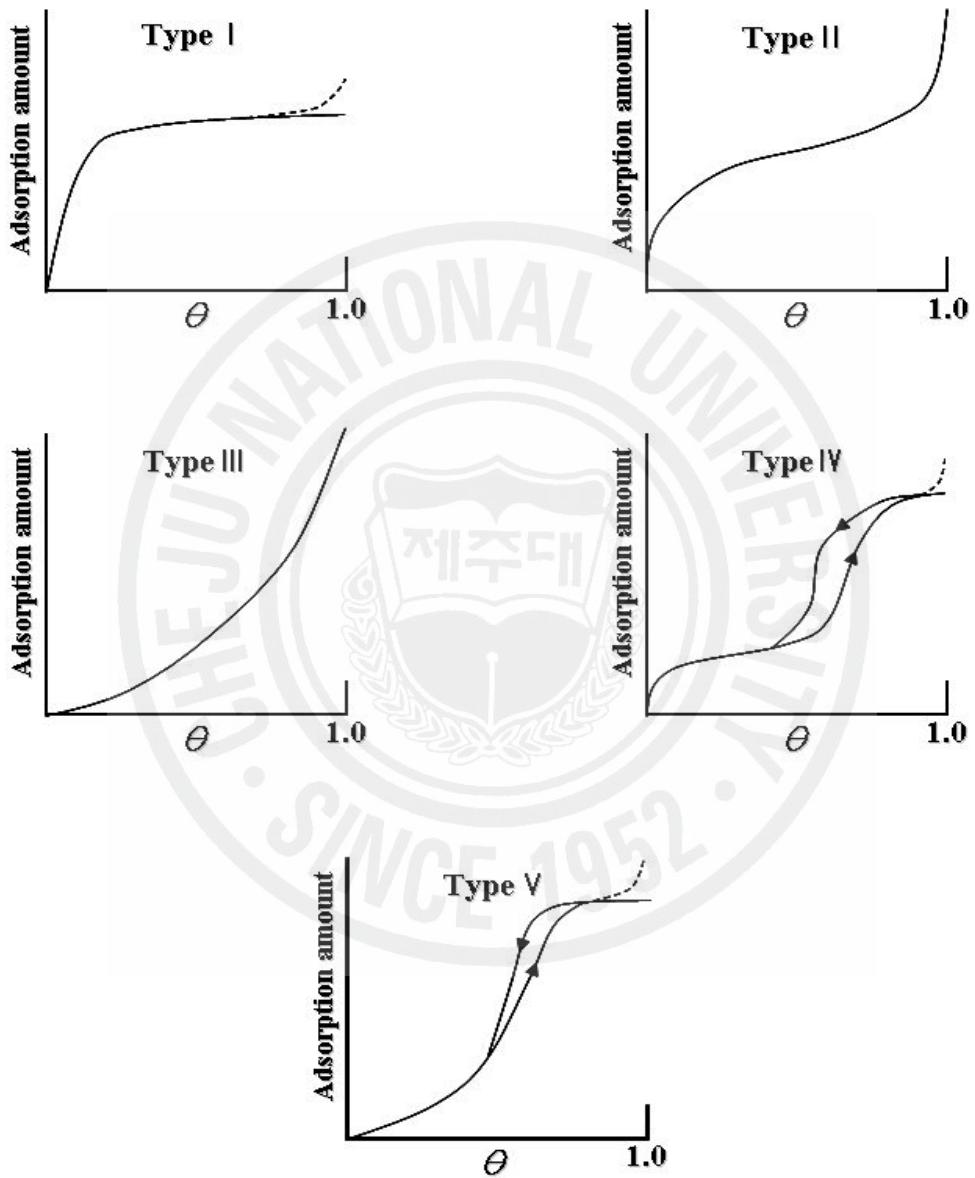


Fig. 2. The five types of adsorption isotherms.

4) 활성탄의 비표면적(surface area)

표면적은 활성탄의 흡착력과 세공유무를 나타내는 개략적이면서도 가장 기본적인 특성치중의 하나이다. 일반적으로 큰 비표면적을 가진 흡착제는 작은 비표면적을 가진 흡착제에 비해 더 큰 흡착력을 가지고 있다. 단위 표면적인 비표면적(specific surface area)은 활성탄의 기본 평가단위이며 활성탄 흡착량의 크기를 나타내는 물리적 수치로 잘 알려져 있다. 그러나 흡착력을 완전히 비표면적으로만 설명하는 것은 적합하지 못하며 흡착력에 영향을 주는 중요한 다른 특징은 세공분포이다. 활성탄의 평균적인 비표면적은 600~1,500 m²/g이며, 주로 직경 20 Å이하의 내부 미세세공이 비표면적의 대부분을 차지하고 있다(박, 1977).

표면적 측정법으로는 흡착에 의한 방법과 흡착 이외의 방법이 있다. 기체흡착에 의한 방법에는 BET법, 다층흡착이론을 근거로한 de Boer의 t-Plot법, volumefilling 이론을 근거로한 Dubinin 흡착이론을 확장시킨 DKR(Dubinin Kaganer Radushkevich)법 등이 있다. 액상흡착을 이용하는 방법도 있지만 일반적으로 액상 흡착질의 분자가 기체분자보다 크기 때문에 흡착에 관여하지 않는 세공이 많게 되므로 미세세공이 발달한 활성탄에는 적합하지 못하다. 흡착 이외의 방법으로는 습윤열법(濕潤熱法)과 소각 X-선 산란법(small angle X-ray scattering method)(Bota 등, 1997) 등이 있다.

입자 안에 크기와 모양이 다른 세공이 있으면 세공모양과 크기가 균일하지 않아 직접적인 방법으로는 표면적을 구할 수 없다. 표면적을 구하는데 널리 쓰이는 방법은 액체질소 온도(77 K)에서 얻은 질소의 흡착등온선을 해석하여 표면적을 결정하는 것이다. 질소는 직경이 3.68 Å로 작아 활성탄의 거의 모든 세공에 흡착될 수 있어 흡착량 측정이 쉬우며, 77 K에서 다분자층으로 물리흡착이 되어 BET식을 적용하는데 무리가 없다. 흡착물질로 질소 대신에 헬륨, 아르곤, 산소, 크립톤, 벤젠 그리고 메탄올 등도 표면적을 구하는 흡착실험에 사용되기도 하나 질소만큼 일반화되어 있지 않다. McClellan 등(1967)은 BET방법으로 표면적을 결정할 때 사용된 128종류의 흡착물질을 검토한 결과, 한 분자가 표면을 점유하는 면적이 일정하여 표면적 결정에 쓰일 수 있다고 생각되는 물질로 질소, 아르곤, 크립톤, n-부탄, 그리고 벤젠을 추천하였다. 질소를 제외하고는 단 분자의 점유면적이 측정자에 따라 조금씩 다르게 얻어져 일관성이 없었으므로 질소를 이용한 표면적 측정법이 널리 사용되고 있다.

(1) BET(Brunauer Emmett Teller)법

Brunauer 등(1940)은 미세기공이 발달한 다공성 물질의 내부 표면적을 계산하기 위한 식을 제안했다. BET식(Allen, 1990; Bots 등, 1997)을 사용하여 단분자층 흡착량을 결정하기 위해서는 흡착제가 BET식의 가정에 부합되어 그래프에서 기울기와 절편을 결정할 수 있어야 한다. BET식(식 1)에서

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

단분자층 흡착량 v_m 은 $P/[v(P_0 - P)]$ 와 P/P_0 의 그래프에서 얻어지는 기울기 $(c-1)/v_m c$ 와 절편 $1/v_m c$ 을 더한 값의 역수 값이다. 일반적으로 P/P_0 가 0.05에서 0.3인 범위에서 좋은 직선이 얻어진다. 단분자 흡착량을 표준온도와 표준압력의 기체부피(standard temperature and pressure, S.T.P.)로 환산하여 S.T.P.상태에 있는 이상기체 몰부피로 나누면 흡착된 물질의 몰수를 구할 수 있다. 이 값에 아보가드로(avogadro) 상수를 곱해주면 표면을 한층 덮는데 필요한 분자개수가 얻어지며, 한 분자가 표면을 차지하는 면적 σ 를 곱하면 표면적 S 가 계산된다(식 2).

$$S(m^2/g) = \frac{v_m(cm^3/g, STP)}{22,400(cm^3/mol)} \times 6.023 \times 10^{23}(mol^{-1}) \times \sigma \times 10^{-4}(m^2/cm^2) \quad (2)$$

한 분자가 표면을 차지하는 면적은 온도와 압력에 따라 정해지는 물질의 고유 값이므로, 표면적 측정은 단분자층 흡착량의 측정이라고 볼 수 있다.

2. 활성화탄 제조

활성탄의 제조는 원료의 선정과정부터 중요한 것은 원료에 따라 흡착성능이 좌우되기 때문이며, 원료에 따라서 제조 공정이 달라지기도 한다(眞田과 鈴木, 1996). 유기물을 원료로 하였을 경우, 전체 공정은 유기물을 열분해 하여 탄소질을 얻고, 그것을 활성화 시켜 다공성탄소질을 얻는 것이 공통적인 제조공정이라고 할 수 있다.

제조공정 중에는 가장 핵심적인 부분이 활성화 단계이다. 탄화물 또는 원료를 활성화 시키기 위한 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 활성화 가스 즉, 이산화탄소 및 수증기 등을 이용하는 물리적 활성화(physical activation)의 방법과 탈수성 및 산화성이 강한 활성화제 즉, KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , $AlCl_3$, $MgCl_3$ 및 H_3PO_4 등의 약품을 이용하여 활성화시키는 화학적 활성화(Chemical activation)의 방법이 있다(김 1991; 眞田과 鈴木, 1996; Ahmdpour과 Do, 1996)

물리적 활성화에 있어서는 탄화물을 활성화 시키는 온도와 활성화 시간이 중점적으로 고려되어야 하며, 약품활성화의 경우 탄화물과 약품의 침적비율과 활성화 온도가 고려되어야 한다(Mattson과 Mark, 1971).

1) 활성화탄의 원료

활성탄은 흡착제로서 다공성탄소이다. 원료는 탄화하여 약품 또는 활성화 가스에 의하여 다공성탄재가 되는 탄소물질이라면 가능하다. 활성화탄의 원료는 경제적이면서 양적으로 원활하게 확보되어야 하며, 활성화탄의 원료 선정에 의하여 흡착성능과 흡착 특성 등이 좌우되므로 원료의 선정은 매우 중요하다(Tsai 등, 1997).

활성탄의 원료는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 식물계 원료와 광물계 원료로 구분 지을 수 있다. 먼저 식물계 원료는 목재, 톱밥, 목탄, 소회, 과실각, 과실종자, 과실각탄, 과실종자탄, pulp제조 부산물, lignin, 제당폐물, 폐당밀 등의 종류가 있고, 앞서 설명한 biomass를 이용한 활성화탄의 원료는 식물계 원료로서 과실각, 과실종자 등의 살구씨, 체리씨, 야자각, 땅콩, 아몬드 껍질, 포도씨, 호두껍질 등을 예로 들 수 있다(Mattson과 Mark, 1971; Iley 등, 197; Tsai 등, 1997). 광물계 활성화탄 원료에는 니탄, 초탄, 아탄, 역청탄, 무연탄, coke, coaltar, 석탄 pitch, 석유중류산사 및 석유 pitch 등

이 있으며, 또한 입상활성탄의 원료에는 갈탄, 역청탄, 및 무연탄 등이 널리 쓰이고 있다. 그 밖에 원료에는 천연소재인 해조나 재생 섬유인 rayon등을 이용하기도 하고, 합성재인 pheol, 사란 및 아크릴을 원료로 하여 활성탄소섬유를 제조하기도 한다 (Kawabuchi 등, 1996; Tandon 등, 1996).

2) 탄화과정

탄화과정은 활성탄제조에 있어서 기본적 세공구조를 형성하는 단계이므로 매우 중요한 과정이다. 따라서 활성탄의 원료가 선정되면 적절한 탄화 조건의 연구가 필수적이라고 할 수 있다. 탄화(carbonization)란 유기물의 가열변화에 의해 일어나는 결합의 해열과, 보다 안정된 결합으로의 재편성을 가져오는데 분해, 중축합, 방향족 환화 등 탄소가 농축되는 일련의 다종다양한 화학반응의 총칭을 탄화라고 한다(眞田과 鈴木, 1996). 활성탄의 주요 성분은 탄소이므로 유기물로 활성탄을 제조하기 위해서는 탄화과정이 필수적인 과정이라고 할 수 있겠다. 무연탄과 같이 천연적인 탄소를 주성분으로 하여 활성탄을 제조하는 경우도 있지만, 성능이 만족스럽지 않으므로 유기물을 탄화하여 활성탄을 제조 한다. 탄소를 포함하는 유기물질은 고온까지 승온하면 최종적으로 흑연의 결정이 되지만, 최종단계에 이르지 못한 단계에는 무정형탄소가 존재한다. 활성탄 제조에 이용되는 탄화과정은 무정형탄소를 얻은 것이 목적이다.

식물계열의 물질을 고상 탄화시켰을 때, 식물의 세포 형상이 그대로 남아 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이러한 고상탄화물을 다시 열처리를 한다고 해도 기본조직은 변화하지 않고, 결정성장도 그다지 진전되지 않는다. 이러한 구조는 활성탄을 제조하였을 때, 세공구조를 발달시키기 쉬운 구조라 할 수 있다. 이와 같이 탄화과정에서 물, 이산화탄소, 경질 탄화수소가 휘발되면 동시에 애강 타르가 유출되는데, 이 반응 잔사가 coke 또는 char이다. 예를 들어 역청탄, 폴리염화비닐, 석유중질유 등을 탄화시킨 물질을 coke라고 하며, 갈탄, 야자각, 폐놀수지, 셀룰로스 등을 탄화시킨 물질을 char라고 한다.

활성탄의 원료로는 많은 탄소질의 물질을 생각할 수 있는데, 활성화의 난이도, 원료의 품질, 가격, 대량 및 안정적인 원료의 확보가 선정조건이 된다. 탄화과정에 있어서 열분해 온도는 탄화수율과 흡착특성에 커다란 영향을 미치며 세공구조의 생성에도 관련이 있다. 일반적으로 원료에 따라 다르지만 비교적 탄화온도가 높으면 탄화수

율은 낮아지고, 비표면적은 어느 정도까지는 높아진다(Ahmdpour과 Do, 1996; Gergova 등, 1996). 이는 탄화온도가 높을수록 세공구조가 발달한다고 할 수 있겠지만, 탄화온도는 너무 높을 경우 세공 붕괴가 있어 비표면적이 낮아 질수 도 있다 (Moene과 Boon, 1996). 원료에 따라 다르겠지만 활성탄 제조에 있어서의 적절한 탄화온도는 600~800℃ 정도라고 한다(Byrne과 Nagle, 1997).

3) 활성화공정

활성탄을 제조하는데 있어서 활성화 과정은, 세공구조를 확장하고 비표면적을 넓혀 흡착능을 증가시키는 핵심적인 공정이라고 할 수 있다. 활성탄 제조에 있어서 활성화는 일반적으로 크게 두 가지 방법으로 분류되는데, 물리적 활성화(physical activation)와 화학적 활성화(chemical activation)로 나눌 수 있다.

(1) 물리적 활성화(Mattson과 Mark, 1971; Ahmdpour과 Do, 1996; Gergova 등, 1996)

물리적 활성화의 단계는 탄화된 char를 활성화 gas를 이용하여, 고온의분위기에서 활성화시키는 방법을 말한다. 물리적 활성화는 gas활성화법 이라고 하는데, 사용되는 gas는 CO, CO₂, steam등을 이용하여 탄화물을 활성화 시킨다. 가스 활성화법을 이용한 활성탄 제조과정은 주로 탄화과정을 거친 후 활성화 단계를 거치는 2단계의 제조 방법이 일반적이다. 하지만, 원료로부터 열분해와 활성화를 동시에 실시하는 연구도 진행중이다. 물리적 활성화는 활성화 온도, gas그리고 활성화시간 등을 고려하여 연구한다.

(2) 화학적 활성화

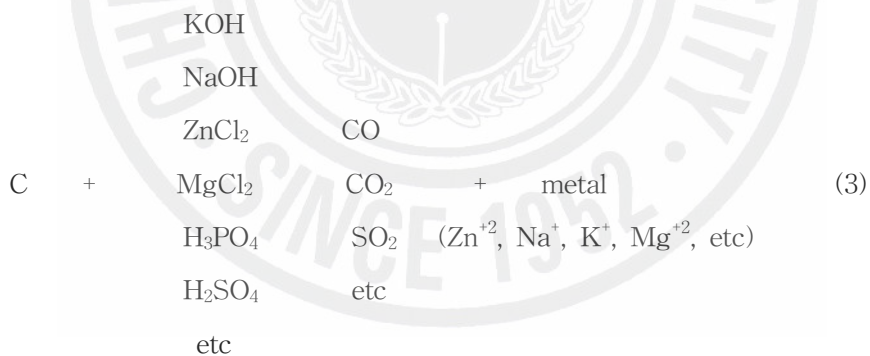
화학적 활성화는 물리적 활성화와 다르게 활성탄을 제조할 원료 및 탄화물에 화학약품인 활성화제를 침적시켜 가열하며, 약품의 탈수 및 산화반응에 의하여 미세한 세공을 갖는 다공성의 활성탄을 제조하는 방법이다(Kdlec 등, 1970; Ahmdpour과 Do, 1996). 화학적 활성화는 약품을 이용하여 활성화시키므로 약품활성화법이라고도 한다.

약품활성화법에 이용되는 활성화제의 종류는 KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, ZnCl₂, AlCl₃, MgCl₂, H₃PO₄ 등이며, 주로 알칼리나 알칼리성의 약품이며 약간의 산성용액도

있다. 화학적 활성화법에 있어서 활성화의 주 mechanism은 활성화 약품을 이용한 탈수와 산화, 그리고 침식현상이다. 즉, 탄소질 원료가 활성화 약품에 의해 탄소를 소비하여 다공성탄소질을 형성하는 것이다. 알칼리 금속화합물에 의한 약품활성화에서는 500℃이상의 소성온도에 탄소질을 강력히 침식하고, CO 및 CO₂를 방출하여 복잡하게 발달된 다공성 구조의 탄화물의 생성한다.

약품활성화법에서 가장 중요하게 고려해야 할 사항은, 탄소질 원료를 기준으로 하여 침적시킨 약품의 질량비가 활성화에 있어서 가장 중요한 척도이며, 약품의 침적 질량비에 따라서 비표면적과 세공의 크기분포가 달라진다(Walker 등, 1955; Ahmdpour과 Do, 1996). 또한 약품활성화 반응시의 활성화 온도도 중요한 요인이 되며, 역시 세공구의 형성 및 흡착성능에도 영향을 줄 수 있다.

탄화물과 활성화 약품들 사이의 반응을 총괄하여 간단히 살펴보면, 다음 (3)식과 같은 반응으로 표시할 수 있는데, 탄화물의 탄소를 소비시키는 반응 mechanism으로 표현된다.



Ⅲ. 재료 및 방법

1. 폐감귤박으로부터 활성탄 제조

본 연구에 사용된 폐감귤박 원료는 제주도 지방개발공사 감귤 복합처리 가공공장 에서 부산물로 발생하는 액상의 폐감귤박을 사용하였다. 먼저 폐감귤박을 -20°C 의 냉동고에서 24 hr 동안 냉동시킨 다음, 진공 동결건조기(PVTFD200A, 일신랩)에서 72 hr 처리하여 수분을 완전히 제거한 다음에 10-35 mesh 크기로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

폐감귤박으로부터 활성탄 제조는 탄화공정과 활성화공정을 통해 제조하였는데, 탄화공정은 전처리한 폐감귤박 시료의 일정량을 뚜껑이 있는 stainless 용기에 담은 다음 전기회화로에서 N_2 가스를 주입하여 환원분위기 하에서 수행되었고, 탄화온도 $200-700^{\circ}\text{C}$, 탄화시간은 0.5, 1, 1.5 hr으로 달리하여 탄화시켰다. 활성화공정은 탄화시킨 시료를 가지고 수행하였는데, 운전 조건은 활성화 온도 $400-900^{\circ}\text{C}$, 활성화 시간을 0.5, 1, 1.5 hr으로 달리하고, 활성화제로 KOH에 대해 침적비율을 100-300%로 변화시키면서 활성화시켰다. 즉, KOH에 대해 각 활성화제를 각각 10 g, 20 g 및 30 g을 증류수에 녹인 용액 100 mL에 탄화물 시료 10 g씩을 넣고 충분히 섞어 stainless 용기에 담은 다음 N_2 가스를 주입하여 환원분위기 하에서 활성화시켜 KOH의 침적비율이 100-300%인 활성탄을 제조하였다.

2. 특성 분석

폐감귤박의 조성, 오염물질 여부는 식품공전일반시험법(2005)에 의해 수행하였으며, 열적특성 분석은 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA 7)을 이용하여 온

도에 따른 무게감소를 측정하였다. 즉, 전처리 감광박 시료를 TGA sample pan 위에 올려놓고, N₂를 흘려주어 시료의 산화를 방지하였으며, 승온속도는 10°C/min으로 설정하였고, 분석온도의 범위는 50-700°C로 하였다.

폐감광박 시료의 탄화공정 및 활성화공정에서 성분변화를 살펴보기 위해 이들 시료를 CHN 분석기(Leuco CHN-900) 및 X-선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer, Shimadzu XRF-2100)을 이용하여 측정하였다.

탄화시료 및 활성화탄 시료의 흡착능의 지표로 사용되는 요오드 흡착능은 KS 활성탄 시험 방법(KS M 1802)에 따라 측정하였고, 표면특성과 형태는 주사전자현미경 [SEM(Scanning Electron Microscope), Hitachi S-2460N)을 이용하여 20 KV, 1000배의 배율에서 관찰하였다. 제조된 활성화탄의 비표면적 및 세공특성은 BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010) 및 Mercury porosimeter(Micromeritics, poresizer 9320)를 이용하여 측정하였다. 직경 3.5-3,000Å 사이에서는 BET 비표면측정기를 이용하여 77K에서 질소 흡착에 의해 비표면적(Specific surface area), 세공부피(Pore volume) 및 세공분포(Pore size distribution)를 측정하였고, 직경 85~1,000,000Å 사이에서는 수은 압입법에 의해 세공부피와 비표면적 및 세공분포를 구해 특성을 비교 분석하였다. BET 측정 전 시료는 온도 350°C 질소 분위기에서 완전히 탈기시켰으며 총세공부피(V_T, single point total pore volume)는 포화압력에서 흡착된 총 질소의 부피로부터 계산되었고 BJH 누적세공부피(V_{BJH}, cumulative pore volume)는 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) method(1951)에 의해 계산되었다. 세공분포는 세공크기별 평균직경에 대한 부피값(dV/dlog(D_p))의 분포로 나타내었다.

IV. 결과 및 고찰

1. 폐감귤박의 특성

본 연구개발에 사용된 전처리 감귤박을 식품공전일반시험법(2005)에 의해 분석된 이의 조성 및 오염물질 여부를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보여지는 바와 같이 폐감귤박의 조성은 대부분이 탄수화물(70.3%)로 구성되어 있고, 탄수화물(70.3%)>수분(11.2%)>조단백질(10.0%)>회분(4.9%)> 조지방(3.6%)의 순으로 함량이 감소함을 알 수 있었다. 폐감귤박의 오염여부를 미생물[황색포도상구균 (*Staphylococcus aureus*), 장염비브리오균(*Vibrio parahaemolyticus*), 살모넬라 (*Salmonella*), 대장균(*Escherichia coli*)], 농약(EPN 등) 및 중금속(Pb, Cd, Sn)에 대해 분석한 결과 음성 또는 불검출이었다. 따라서 본 연구개발에 사용된 감귤박은 미생물, 농약 및 중금속에 오염되지 않은 순수한 천연 재료로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Composition and contamination extent of waste citrus peel

Composition(%)					
Crude protein	10.0	Crude lipid	3.6	Carbohydrate	70.3
Ash	4.9	water	11.2		
Contamination extent					
Microorganisms (<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>Salmonella</i> , <i>Escherichia coli</i>)				negative	
Pesticides(EPN et al.)				not detected	
Heavy metals(Pb, Cd, Sn)				not detected	

감귤박이 어떠한 열적 특성을 보유하고 있는지 관찰하기 위하여 N₂ 분위기를 유지하며 50-700°C까지 열중량 분석(TGA)을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 감귤박의 열적특성은 탄화공정에서 탄화수율과 흡착특성에 커다란 영향을 미치며 세공구조의 생성에도 관련이 있는 탄화온도를 설정함에 있어 고려해야 할 인자이다.

Savador과 Sanchez(1996)는 탄소물질에서 수분과 휘발성물질이 열분해되는 온도영역을 3단계로 구분하였는데, 100-260°C에서는 주로 수분과 약간의 휘발성물질이 제거되고, 260-600°C까지는 휘발성물질과 비휘발성물질이 제거되며, 그 이상의 온도에서는 가스화 반응이 일어나 탄소도 소비되는 것으로 설명하였다. Fig. 3의 감귤박의 열분해온도에 따른 중량변화를 살펴보면, 감귤박의 열분해과정도 마찬가지로 3단계로 관찰되었다. 1단계는 약 120°C 까지로써, 주로 시료내의 수분과 약간의 휘발성물질이 증발하고, 2단계는 약 350°C까지로 시료의 중량 감소율이 매우 크게 나타났으며, 주로 시료내의 휘발성물질이 제거되는 것으로 사료된다. 350°C 이상의 3단계에서는 중량 감소율이 매우 작아지며, 열분해 반응이 서서히 종료되는 것을 관찰할 수 있었다. You와 Kim(1998)은 커피 폐기물의 열분해과정에서는 원료내의 수분과 휘발성물질이 증발하는 1단계가 220°C까지이고, 원료내의 휘발성물질이 제거되는 2단계는 약 500°C까지로 관찰되었다고 하였다. 그러나 본 연구에서 사용된 감귤박 시료는 비교적 낮은 온도에서부터 열분해로 인한 중량감소가 일어나는 것으로 나타났다.

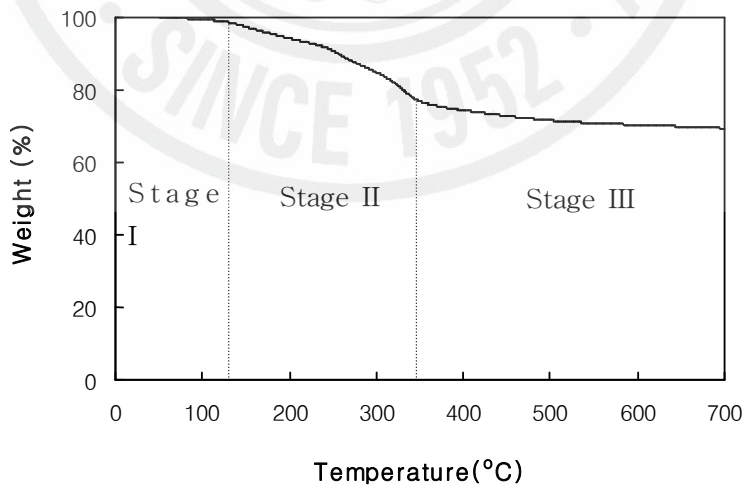


Fig. 3. Thermogravimetric analysis of citrus peel under nitrogen atmosphere.

2. 폐감귤박의 탄화

1) 탄화시료의 수율 및 요오드 흡착능

최적의 탄화조건을 선정하기 위해 TGA를 통해 얻어진 감귤박의 특성을 고려하여 탄화온도를 200℃부터 시작하여 중량 감소율이 크게 일어나는 400℃까지는 50℃ 간격으로, 열분해 반응이 서서히 종료되어 안정화되고 있는 400℃에서 700℃까지는 100℃ 간격으로 설정하고 각 탄화온도에서 탄화시간을 0.5, 1, 1.5 hr으로 달리하여 탄화과정을 수행하였고, 각 탄화조건에서 얻어진 수율과 오염물의 흡착능 지표로 활용되고 있는 요오드 흡착능을 측정하여 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 살펴보면, 250℃ 이하의 탄화온도에서는 탄화시간에 따라 다소 수율의 차이를 보이지만 평균 69%로 매우 높게 나타났다. 그리고 탄화온도를 더 높였을 경우, 탄화온도 400℃에서 평균 38%로 급격히 낮아지고 있고, 400℃에서부터는 모든 탄화시간에 대해 수율이 서서히 안정화되어 탄화온도 500℃ 이상에서는 약 28-32%의 수율로 탄화시간에 관계없이 비슷한 값을 보였다. 이러한 결과는 앞서 감귤박의 TGA 결과와 유사한 결과를 보인다. 초기 낮은 탄화온도에서 수율이 높은 이유는 수분과 약간의 휘발성 물질만이 제거되어 완전한 탄화가 일어나고 있지 않기 때문인 것으로 사료된다. 탄화온도가 높을수록 열분해 속도가 높아져 수율이 떨어지는 것으로 나타났는데, 이는 커피폐기물을 이용한 활성탄 제조의 결과(You와 Kim, 1998) 및 배추 및 음식물 폐기물을 이용한 활성탄 제조의 결과(Lee 등, 2001; Park 등, 2002)에서도 동일한 결과를 보이고 있다.

Fig. 5는 탄화온도 및 탄화시간에 따른 요오드 흡착능을 나타낸 것으로, 그림에서 보듯이 탄화시간별로 300-400℃의 범위에서 최대의 요오드 흡착능을 나타내고 있다. 즉, 300℃의 경우 탄화시간 1.5 hr에서 646 mg/g, 350℃의 경우 탄화시간 1 hr에서 614 mg/g, 400℃의 경우 탄화시간 0.5 hr에서 552 mg/g로 나타났다. 그러나 500℃에서는 258 mg/g로 흡착능이 감소하였고 600-700℃ 범위에서는 요오드 흡착능이 40-54 mg/g로 매우 낮은 값을 나타내었다. Choi(2006)는 폐감귤박의 탄화 및 활성화 특성 연구에서 탄화온도를 550℃에서 750℃까지로 선정하여 온도별 요오드 흡착능을 분석한 결과 550℃에서 279.18 mg/g으로 가장 높게 나타나 최적 탄화온도를 550℃로

선정하였다고 하였다. Choi의 결과와 본 연구결과를 비교해 보면, 탄화온도 500℃에서는 요오드 흡착능이 258 mg/g으로 비슷한 값을 보였다. 그러나 탄화온도 200-700℃의 구간에서 검토해 보면 Choi의 결과와는 달리 탄화온도 300℃에서 646 mg/g의 최대 요오드 흡착능을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 최적 탄화온도를 300℃, 탄화시간은 1.5 hr으로 선정하였다.

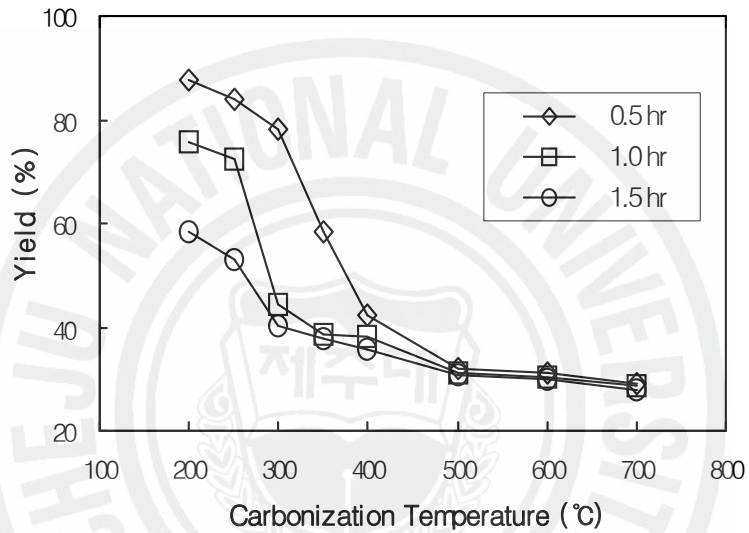


Fig. 4. Yield of carbonized sample as a function of carbonization temperature (Δ : 0.5 hr, \square : 1 hr, \circ : 1.5 hr).

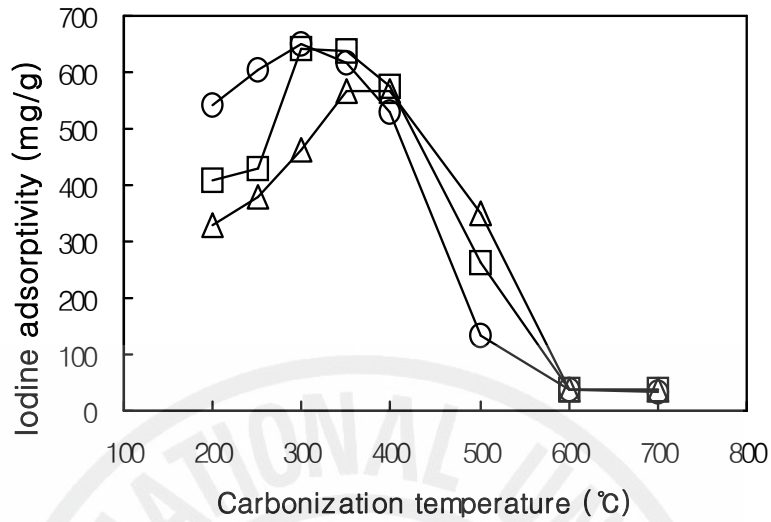
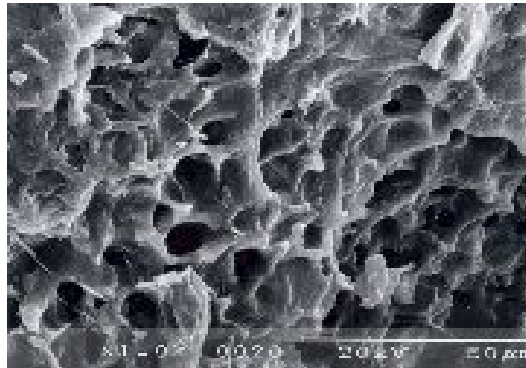


Fig. 5. Iodine adsorptivity of carbonized sample as a function of carbonization temperature (Δ : 0.5 hr, \square : 1 hr, \circ : 1.5 hr).

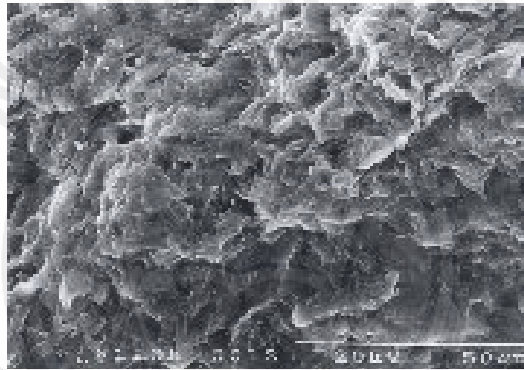
2) 탄화시료의 표면 특성

Fig. 6은 탄화온도를 각각 300°C, 500°C, 700°C, 탄화시간을 1.5 hr 으로 탄화과정을 수행하여 얻어진 탄화시료의 SEM 사진이다. 그림에서 보듯이 탄화온도 300°C에서는 감귤박의 수분과 휘발성분이 제거됨으로서 일정 형태의 기공이 형성되었다. 그러나 탄화온도 500°C, 700°C로 증가함에 따라 기공이 상당히 파괴되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 앞서 요오드 흡착능의 결과를 뒷받침하고 있는데, 탄화온도 300°C에서는 646 mg/g의 흡착능을 보였고, 500°C와 700°C에서는 각각 120, 54 mg/g로 나타내 일정 온도 이상의 고온에서는 기공이 파괴되어 흡착능이 떨어지는 것으로 사료된다.

(a) 300°C



(b) 500°C



(c) 700°C

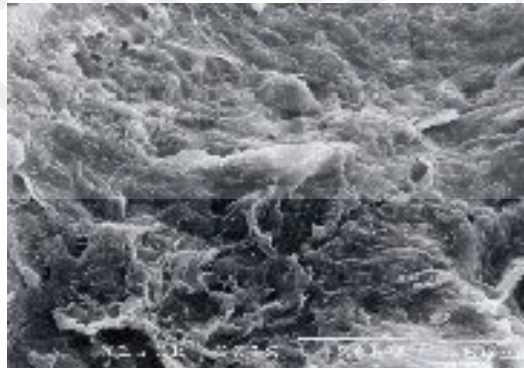


Fig. 6. SEM photographs of carbonized sample (carbonization temperature: 300°C (a), 500°C (b), 700°C (c), carbonization time: 1.5 hr, magnification $\times 1,000$).

3) 탄화시료의 화학적 성분

탄화시료와 탄화전의 원시료인 폐감귤박과의 주요 화학적 성분을 비교하여 그 결과를 Table 2 및 Table 3에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 C, H, N은 폐감귤박(C 48.3%, H 6.4%, N 4.1%)에 비해 300°C, 1.5 hr으로 탄화한 시료의 경우 C 68.1%, H 5.3%, N 2.8%로 폐감귤박 시료에 C 함량은 약 20% 크게 증가하였고, H와 N 함량은 미량 감소하였다.

Table 3은 탄화 전후의 무기물 조성의 비교를 나타낸 것으로, 탄화와 관계없이 시료는 대부분 CaO와 K₂O으로 구성되어 있으며, 탄화시료는 탄화전의 시료에 비해 CuO와 SO₃ 조성이 많이 감소되었음을 알 수 있었다.

Table 2. The composition of C, H, N of waste citrus peel and carbonized sample

Sample CHN(%)	Waste Citrus Peel	Carbonized Sample*
C (%)	48.3	67.6
H (%)	6.4	5.2
N (%)	4.1	2.8

*sample prepared under the conditions of 300°C and 1.5 hr.

Table 3. The composition of ash of waste citrus peel and carbonized sample

Sample Compound	Waste Citrus Peel	Carbonized Sample*
CaO	36.2	37.6
K ₂ O	29.3	30.4
CuO	11.2	2.7
SO ₃	9.3	3.2
Na ₂ O	4.1	3.4
P ₂ O ₅	4.8	7.4
SiO ₂	3.9	1.9
Al ₂ O ₃	1.2	0.9
MgO	-	7.7
Fe ₂ O ₃	-	4.8
ZnO	-	-
Cl	-	-
Total(%)	100.0	100.0

*sample prepared under the conditions of 300°C and 1.5 hr.

3. 탄화시료의 KOH를 이용한 활성화

1) 활성탄의 요오드 흡착능 및 수율

탄화시료의 활성화법으로 약품활성화법(화학적 활성화법)과 가스활성화법(물리적 활성화법)이 사용되고 있으며, 전자는 후자에 비해 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있으며(Ahmadpour과 Do, 1996), 약품활성화법의 경우 탄화물과 약품의 침적비율, 활성화 온도 등이 활성탄의 특성 및 흡착능에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Mattson과 Mark, 1971; Ahmadpour과 Do, 1996). 따라서 최적의 탄화조건(탄화온도 300°C, 탄화시간 1.5 hr)에서 탄화된 시료를 가지고 약품활성화제로 많이 사용되고 있는 KOH를 사용하여 활성화 공정을 수행하였다.

Fig. 7은 탄화시료에 대한 KOH 중량비율을 100-300 wt%로 달리하여 침적시키고, 각 시료에 대해 활성화 온도를 400-900°C로 달리하고 활성화 시간을 1.5 hr로 하여 얻어진 활성탄에 대한 요오드 흡착능 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 KOH의 침적비율이 증가할수록 활성화온도가 높을수록 요오드 흡착능이 증가함을 알 수 있으며, 침적비율 300%, 활성화 온도 900°C에서 최대 요오드 흡착능 1,246 mg/g을 나타냈다. 활성화제인 KOH는 시료의 탄소층으로 침입해 가고 그 과정에서 탄산염이나 물, 이산화탄소와 가스화 반응이 일어나 탄소를 소비하여 미세세공을 형성시켜 흡착능이 증가하는 것으로 알려져 있는데(Marsh 등, 1982), 본 연구결과에서 KOH 침적비율이 증가할수록 활성화 온도가 높을수록 요오드 흡착능이 높은 것은 이와 같은 반응을 더욱 촉진하기 때문인 것으로 사료된다.

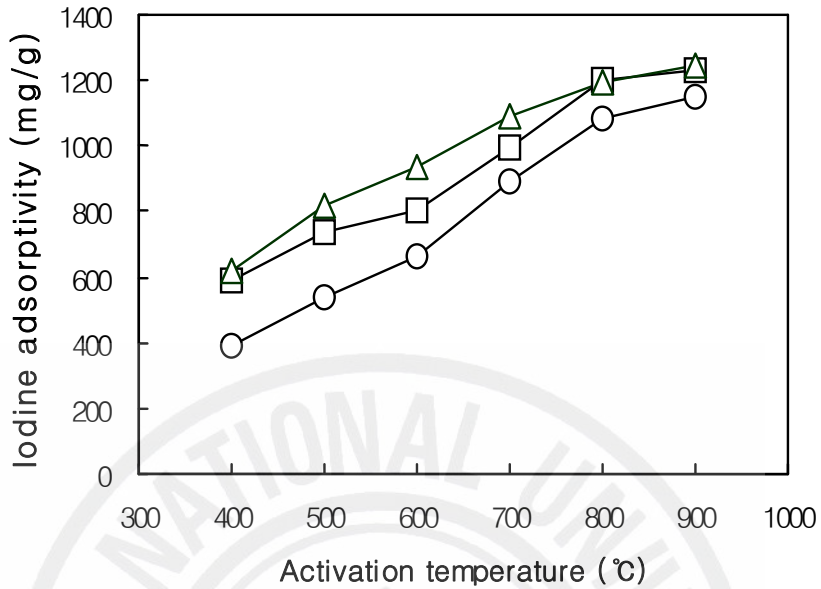


Fig. 7. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation temperature and KOH ratio (◇: 100 wt%, □: 200 wt%, △: 300 wt%) for activation time of 1.5 hr.

활성탄 제조시 활성화 시간은 활성탄의 흡착능에 영향을 미치는데, 이는 장시간 활성화 반응을 할 경우, 활성탄의 회분 함량이 증가할 뿐만 아니라 과활성화로 인해 미세세공의 감소하고 거대세공이 많이 형성되기 때문이다(Kim과 Hong, 1998). 활성탄의 요오드 흡착능에 미치는 활성화 시간의 영향을 검토하기 위해 KOH의 침적비율을 300%로 하고 500°C, 700°C 및 900°C의 활성화 온도에서 활성화 시간을 0.5-2 hr으로 변화시켜 제조된 활성탄의 요오드 흡착능을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 활성화 온도 500, 900°C에서 제조된 활성탄의 요오드 흡착능은 활성화 시간에 따라 거의 변화를 보이지 않았으며, 700°C에서는 활성화 시간이 0.5-1.5 hr에서는 활성화 시간이 길어짐에 따라 883 mg/g에서 1,088 mg/g으로 증가하였으나 이 이상의 시간에서는 거의 변화가 없음을 보여주고 있다. 따라서 KOH 활성화제를 사용하여 활성탄 제조시 활성화 온도에 따라 차이를 보이지만 적정 활성화 시간은 1.5 hr로 나타났다.

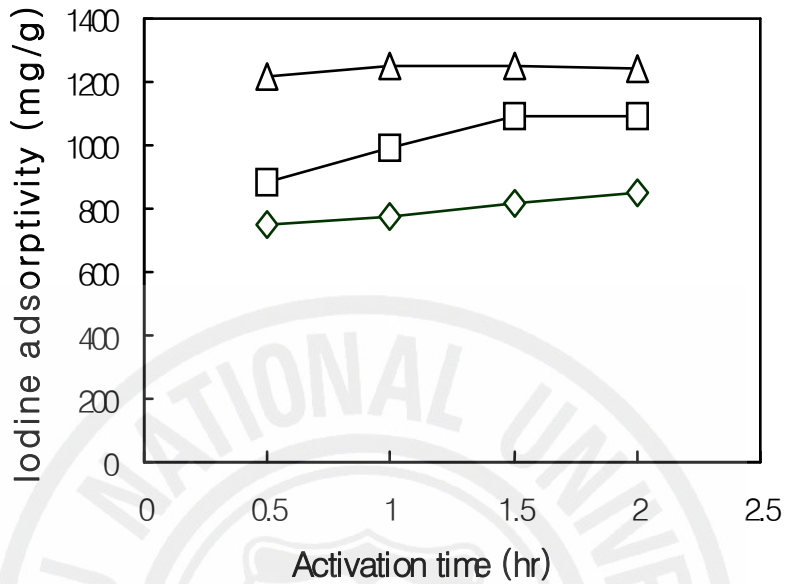


Fig. 8. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation time (◇: 500°C, □: 700°C, △: 900°C) for KOH ratio of 300%.

본 연구의 활성화 조건에서 제조된 활성탄의 수율을 정리하여 Table 4에 나타내었다. 활성화 온도가 증가할수록 수율은 감소하였으며, 활성화 온도 400-900°C, 활성화 시간 1.5 hr에 대해 KOH 침적비율을 100%, 200%, 300%로 증가시키기에 따라 수율은 각각 43-60%(평균 51%), 41-58%(평균 48%), 39-53%(평균 45%)으로 낮아지는 경향을 보였다. 또한 KOH 침적비율을 300%으로 하고 활성화온도 500-900°C에 대해 활성화 시간을 0.5 시간, 1.0 시간, 1.5 시간 및 2.0 시간으로 변화시켜 활성화하였을 때 활성탄의 수율은 활성화 온도 500°C, 700°C 및 900°C에 대해 각각 59%→51%, 47%→42%, 41%→39%로 각 활성화 온도에서 활성화 시간을 증가시키기에 따라 수율은 감소하였으나 1.5 시간 이후에는 활성화제 종류에 관계없이 비슷한 수율을 보임을 알 수 있었다. 활성탄 수율의 감소는 앞에서 언급한 바와 같이 시료의 가스화 반응이 일어나 탄소를 소비하기 때문이며, 이로 인해 미세세공이 더욱 발달하여 제조된 활성탄의

흡착능을 증가시키는 것으로 사료된다.

Table 4. Yield of activated carbon under the conditions used in this study for KOH activation

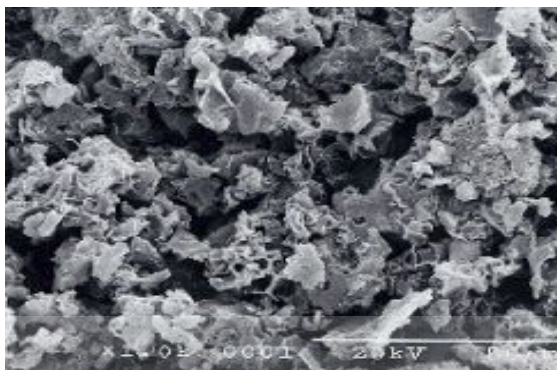
KOH ratio(wt%)	Activation temp.(°C)	Activation time(hr)	Yield(%)	
100	400	1.5	60	
	500		55	
	600		51	
	700		49	
	800		45	
	900		43	
Range(mean)			43-60(51)	
200	400	1.5	58	
	500		53	
	600		49	
	700		45	
	800		43	
	900		41	
Range(mean)			41-58(48)	
300	400	1.5	53	
	500		51	
	600		46	
	700		43	
	800		40	
	900		39	
Range(mean)			39-53(45)	
KOH ratio(wt%)	Activation time (hr)	Yield(%)		
		Activation temp.(°C)		
		500	700	900
300	0.5	59	47	41
	1.0	56	45	40
	1.5	53	43	39
	2.0	51	42	39
Range(mean)		51-59 (55)	42-47 (44)	39-41 (40)

2) 활성화탄의 표면 특성

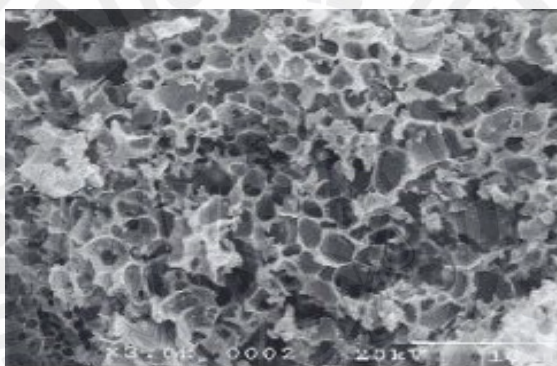
Fig. 9는 탄화시료를 활성화 온도 900℃, 활성화 시간 1.5 hr에서 활성화제 KOH 100%, 200%, 300%으로 하여 얻어진 활성화탄의 SEM 사진이다. 전체적으로 탄화시료의 SEM 사진과 비교하여(Fig. 4) 표면이 더욱 활성화되는 것을 관찰할 수 있는데, 활성화제(KOH)의 첨가로 회분(무기물)의 용출로 인해 세공이 형성되어 일정한 형태의 폭이 넓은 기공들이 만들어지고 있다고 판단된다(Lee 등, 1999), KOH 활성화제의 침적비율이 증가함에 따라 일정 형태의 균일한 세공의 발달이 진행되고 미세한 크기의 기공의 수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 침적비율이 증가할수록 KOH의 가스화 반응이 촉진되어 더욱 많은 탄소가 소비되고 이로 인해 미세세공이 더욱 발달하는 것으로 판단된다.



(a) KOH 100%



(b) KOH 200%



(c) KOH 300%

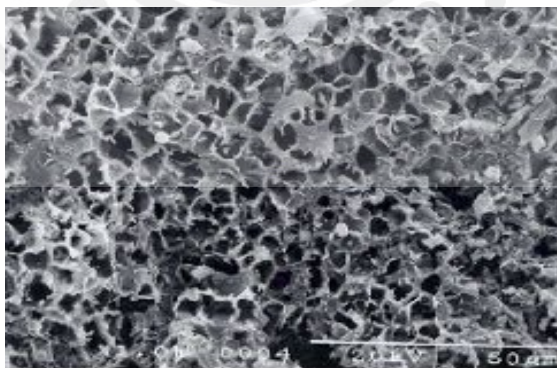


Fig. 9. SEM photographs of activated carbon (activation temperature: 900°C; activation time: 1.5 hr; magnification $\times 1,000$).

3) 활성탄의 화학적 성분

최적조건(활성화 온도 900℃, 활성화 시간 1.5 hr, KOH 침적비율 300%)에서 제조된 활성탄의 주요 화학적 성분을 Table 5 및 Table 6에 나타내었다. Table 2의 폐감귤박 및 탄화시료와 비교하여 제조된 활성탄의 C 함량은 증가하였으며, H 및 N 함량은 크게 감소하였다(Table 5). 이는 고온에서 탈수성과 산화성이 강한 KOH로 인해 활성탄의 표면에 H 및 N를 포함하는 기능이 상대적으로 감소하였기 때문인 것으로 사료된다.

Table 6은 활성탄의 무기물 조성을 나타낸 것으로, 폐감귤박 및 탄화시료와 비교하여(Table 3), 이들 시료의 주성분인 CaO는 22.1%로 낮아진 반면 K₂O는 64%로 증가하여 K₂O가 전체 무기물의 60% 이상을 차지하였다. 이는 활성화제로 사용된 KOH가 탈수 및 산화작용으로 탄소질을 침식하는 과정에서 다량의 K가 침적되었기 때문인 것으로 사료된다.

Table 5. The composition of C, H, N of activated carbon

CHN(%)	Activated carbon*
C	78.6
H	0.1
N	0.2

*sample prepared under the conditions of activation temp. 900℃, activation time 1.5 hr and KOH ratio of 300%.

Table 6. The composition of ash of activated carbon

Compound	Activated carbon *
CaO	22.1
K ₂ O	64.0
CuO	-
SO ₃	0.8
Na ₂ O	-
P ₂ O ₅	2.0
SiO ₂	1.9
Al ₂ O ₃	0.7
MgO	5.3
Fe ₂ O ₃	3.2
ZnO	-
Cl	-
Total(%)	100.0

*sample prepared under the conditions of activation temp. 900°C, activation time 1.5 hr and KOH ratio of 300%.

4) 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공분포

일반적으로 활성탄의 외부 표면에는 20Å 이하인 미세기공은 극히 일부분 존재하고, 대부분이 중기공 혹은 대기공이 분포하고 있어, 단지 표면 형태의 촬영에 국한되는 SEM 사진만으로는 활성탄에 형성된 정확한 세공구조를 밝히는데 한계가 있다. 이에 본 연구에서는 N₂ 흡착에 의해 비표면적, 세공부피 및 세공분포 등을 측정하였다.

Fig. 10 및 Fig. 11은 활성화제 KOH의 침적비율을 200, 300%로 하여 제조된 활성탄의 세공분포와 N₂ 가스에 대한 흡착등온선을 나타낸 것이다. Fig. 10에서 보면 제조된 폐감귤박 활성탄 모두 세공부피의 대부분이 30Å 이하인 기공이 차지하여 미세기공이 발달했음을 보여주고 있다. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서는 세공직경이 500Å 이상인 것은 대기공으로, 20-500Å은 중기공으로, 20Å 이하는 미세기공으로 분류하고 있다(Sing 등, 1985). 이를 근거로 살펴보면 KOH의 침적비율이 200%인 경우에는 3-5Å과 8-20Å의 미세기공 뿐만 아니라 40-80Å의 중기공, 500Å 이상의 대기공이 다소 존재하지만 KOH의 침적비율이 300%인 경우에는 40Å 이상의 중기공은 감소하면서 3-5Å과 8-20Å의 미세기공이 상대적으로 많이 발달되었음을 알 수 있으며, 이러한 미세기공은 비표면적을 높이는 데 중요한 역할을 한다.

흡착등온선은 일정온도에서 흡착제의 무게, mole 또는 부피당 흡착물질의 압력과 농도에 따라 흡착제에 흡착된 흡착물질의 흡착량 곡선이다. 흡착된 양은 흡착물질 농도, 흡착온도, 세공구조 그리고 흡착제 표면의 화학적 성질 등에 따라 다르며 흡착등온선에서 흡착량과 흡착세기를 유추할 수 있다. 이러한 관계는 흡착제의 종류에 따라 각각 특이한 현상을 보이는데, Brunauer 등(1940)은 5가지 Type의 흡착등온선을 분류하였다. 본 연구에서 제조된 활성탄은 Brunauer 등이 분류한 형태 중에서 기체의 압력이 높아지면 흡착량이 증가되다가 일정한 압력 이후부터는 기체압력에 무관하게 흡착량이 일정해지는 Langmuir type라고 불리어지는 Type 1 흡착등온선의 흡착 특성을 보여주고 있다(Fig. 11). 즉, 대부분 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보이고 있으며, 그 이상에서는 상대압을 높여도 흡착량이 더 이상 증가하지 않았고 흡착평형을 이루어 거의 수평에 가까운 거동을 보였다. 이렇게 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보인 것은 활성화 공정에 의해 미세기공이 형성되었다는 것을 의미한다.

Table 7은 평균세공크기, 세공부피, 그리고 비표면적을 나타낸 것이다. KOH의 침적비율이 증가할수록 비표면적과 세공부피는 증가하였으나, 세공크기는 침적비율이 증가할수록 감소하였다. 제조된 활성탄의 평균세공크기는 20-25Å였다. 본 연구에서 KOH의 침적비율이 증가할수록 비표면적이 증가하는 이유는 NaOH 침적비율이 증가하면서 활성화 mechanism이 유리하게 작용하여 보다 많은 미세기공을 형성하기 때문으로 사료된다.

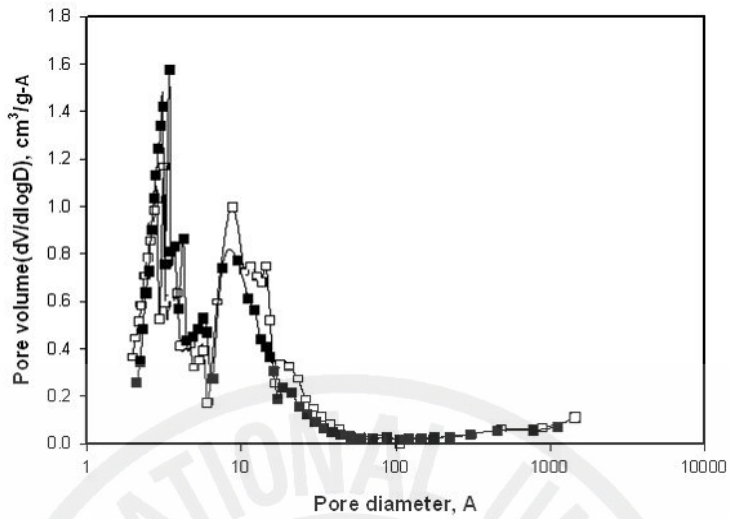


Fig. 10. Pore size distribution measured by specific surface area analysis for activated carbon (\square : KOH ratio-200%, \blacksquare : KOH ratio-300%).

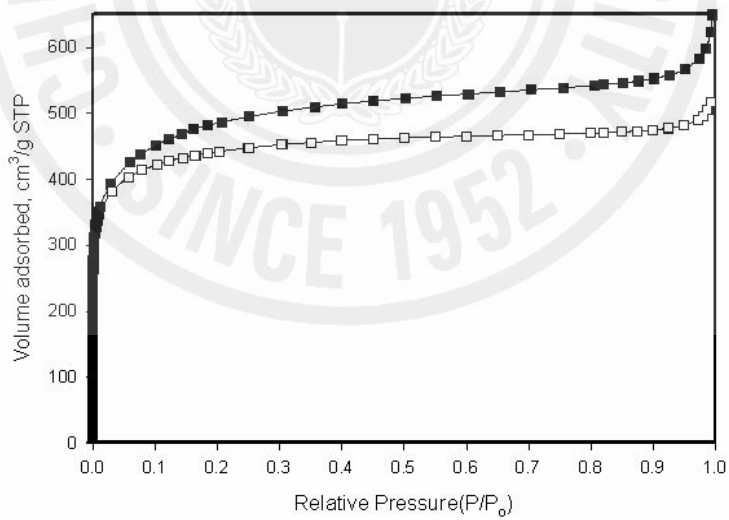


Fig. 11. Adsorption isotherms of nitrogen at 77K for activated carbon (\square : KOH ratio-200%, \blacksquare : KOH ratio-300%).

Table 7. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter as KOH ratio

Activated carbon	S_{BET} (m^2/g) ¹⁾	V_{T} (cm^3/g) ²⁾	D_{p} (\AA) ³⁾
KOH-100%	1,134	0.662	24.2
KOH-200%	1,418	0.935	21.9
KOH-300%	1,527	1.004	20.7

¹⁾BET (specific surface area); ²⁾single point total pore volume; ³⁾average pore diameter.



V. 결 론

제주도에서 다량 폐기되고 있는 바이오메스 자원인 폐감귤박을 효율적으로 재활용하는 방안으로 탄화공정 및 활성화제로서 KOH를 이용한 활성화공정을 수행하여 활성탄을 제조하였고, 각 공정 생성물의 특성분석과 이를 이용한 각 공정의 최적조건을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 폐감귤박은 순수한 천연 재료로 구성되어 있으며, 이의 열분해과정은 약 120℃까지로 시료내의 수분과 약간의 휘발성물질이 증발되는 1단계, 약 120~350℃의 범위로 시료의 중량감소율이 크게 나타나는 2단계, 약 350℃ 이상에서는 열분해반응이 서서히 종료되는 3단계로 관찰되었다.

2) 최적 탄화조건은 탄화온도 300℃, 탄화시간 1.5 hr 이었으며, 이 때 얻어진 요오드 흡착능은 646 mg/g으로 나타났다.

3) 최적 탄화조건에서 얻어진 시료를 사용하여 제조한 활성탄은 KOH 침적비율이 300 wt%, 활성화온도 900℃, 활성화시간 1.5 hr의 활성화 조건에서 가장 높은 요오드 흡착능 1,246 mg/g을 나타내었다.

4) 활성탄의 화학적 성분은 폐감귤박 및 탄화시료에 비해 C 함량은 크게 증가하였으나 H 및 N 함량은 크게 감소하였고, 무기물 성분은 CaO가 감소하고 K₂O가 전체 무기물의 60% 이상을 차지하는 조성을 보였다.

5) 탄화시료 및 활성탄의 SEM 사진 관찰에 의하면, 탄화온도 300℃에서는 일정형태의 기공이 나타났으나 탄화온도가 높을수록 기공이 파괴된 표면이 관찰되었으며, 활성탄의 경우는 탄화시료에 비해 표면이 더욱 활성화 됨을 관찰할 수 있었다.

6) KOH 침적비율이 100 wt%에서 300 wt%로 증가함에 따라 미세세공이 상대적으로 잘 발달되었으며, 비표면적은 $1,134 \text{ m}^2/\text{g} \rightarrow 1,527 \text{ m}^2/\text{g}$, 총세공부피는 $0.662 \text{ cm}^3/\text{g} \rightarrow 1.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 증가하였으나 평균세공크기는 $24.2 \text{ \AA} \rightarrow 20.7 \text{ \AA}$ 으로 감소하였다. 그리고 N_2 가스에 대한 흡착등온선은 모두 Type I 흡착특성을 보였다.



VI. 참고문헌

- 김용권 역, 1991, 활성탄 수처리 기술과 관리, 신광문화사.
- 박영태, 1996, 활성탄 기초와 응용, 동화기술, p. 60.
- 박진용, 1977, 고체입자의 반응에 관한 모형의 비교, 화학공학, 15, 3.
- 식품공전일반시험법, 2005, 식품의약품안정성.
- 이송우, 2001, 수증기 활성화법으로 제조된 무연탄 활성탄의 세공구조, 박사학위논문, 부산대학교 화학공학과, 173pp.
- 진학제, 1996, 촉매개론, 한림원, p. 48.
- 최동훈, 2001, 石炭을 原料로한 活性炭 製造와 吸着特性에 關한 研究, 석사학위논문, 동아 대학교 환경공학과, 107pp.
- 眞田雄三, 鈴木基之, 1996, 新版 活性炭 - 基礎卜 應用, 講談社, pp. 83~87.
- Ahmadpour, A. and D. D. Do, 1996, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, Carbon, 34(4). 471~479.
- Allen, T., 1990, Particle Size Measurement, 4th ed., Chapman & Hall, London, 547pp.
- Avom, J., J. K. Mbadcam, C. Noubactep and P. Germain, 1997, Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree corps, Carbon, 35(3), 365~369.
- Barrett, E. P., L. S. Joyner and P. P. Halenda, 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances, 1. Computation from nitrogen isotherm, J. Am. Chem. Soc., 73, 373.
- Bin, H. S., I. H. Baek, T. Y. Kim and W. H. Roo, 1999, Adsorption of surfactant on activated carbons using agricultural wastes as raw materials, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, 16(2), 173~180.
- Bota, A., K. Laszlo, L. G. Nagy and T. Copitzky, 1997, Comparative study of activated carbons from different precursors, Langmuir, 13, 6502.

- Brunauer, S., P. H. Emmett, W. S. Deming and E. Teller, 1940, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62(7), 1723~1732.
- Byrne, C. E. and D. C. Nagle, 1997, *Carbon*, 35, 267.
- Choi, J. M., 2006, Characteristics of carbonization and activation of waste citrus peels, Master Thesis, Dept. of Fine Chemistry, Seoul National Univ., Seoul, 53pp.
- Gergova, K., N. Petrov and V. Minkova, 1993, A comparison of adsorption characteristics of various activated carbon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 56(1), 77~82.
- Gergova, K. and S. Eser, 1996, Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones, *Carbon*, 34(7), 879~888.
- Girgis, B. S., C. B. Khalil and T. A. M. Tawfik, 1994, Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 61(1) 87~92.
- Gregg, S. J., 1986, Sixty years in the physical adsorption of gases, *Colloids and Surfaces*. 21, 109~124.
- Iley, M., H. Marsh and F. R. Reinoso, 1973, The adsorptive properties of carbonised olive stones, *Carbon*, 11(6), 633~636.
- Kawabuchi, Y., S. Kawano and I. Mochida, 1996, *Carbon*, 34, 711.
- Kdlec, O., A. Varhanivova and A. Zukal, 1970, *Carbon*, 8, 321.
- Kim, H. H., J. M. Lee and M. K. Ghung, 2003, Preparation of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 14(4), 381~385.
- Kim, J. H. and W. K. Bae, 2003, Granular activated carbons from jujube seeds and walnut shells and their adsorption characteristics, *J. Korea Soc. Waste Manage.*, 20(5), 521~528.
- Kim, S. C. and I. K. Hong, 1998, Manufacturing and physical properties of coal based activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 20(5), 745~754.

- Ko, Y. S. and W. S. Ahn, 1993, Preparation and adsorption characteristics of activated carbon from Korean rice hull., *J. Korean Ind. Chem. Eng.*, 31(6), 707~714.
- Laine, B. and A. Calafast, 1991, Factors affecting the preparation of activated carbon from coconut shell catalized by potassium, *Carbon*, 29(7), 949~953.
- Lee, S. H., B. H. Lee and H. J. Park, 2001, Study on the production of activated carbon using Chinese cabbage, *J. Environ. Sci.*, 10(5), 373~380.
- Lee, Y. D., H. Y. Kang and J. C. Kim, 1999, Production of waste sludge activated carbon using a rotary kiln reactor and chemical activation, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, 16(5), 507~517.
- Lim, S. B. and M. K. Jwa, 2003, Optimization in extraction conditions of carotenoids from citrus unshiu press cake by supercritical carbon dioxide, *J. Korea Food Sci. Technol.*, 35(6), 1104~1109.
- Martin-Gullon, I., M. Asensio, R. Font and Marcilla, 1996, *Carbon*, 34, 1515.
- Mattson, J. S. and H. B. Mark, 1971, *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker Inc., New York, p. 237.
- McClellan, A. L. and H. F. Harnsberger, 1967, *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 577.
- Minkova, V., M. Razvigorova, E. Bjornborn, R. Zanzi, T. Budinova and N. Petrov. 2001, Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass, *Fuel Proc. Technol.*, 70, 53~61.
- Moene, R. and H. T. Boon, 1996, Coating of activated carbon with silicon carbide by chemical vapour deposition, *Carbon*, 34(5), 567~579.
- Oh, D. H., M. H. Lee and Y. Y. Park, 1981, A study on the feeding value of citrus pulp, *Korean J. Anim. Sci.*, 23(4), 277~283.
- Park, H. J., S. W. Jeong and B. H. Lee, 2002, Study on the adsorbent using waste - food waste, *J. Environ. Sci.*, 11(10), 1097~1101.
- Reinoso, F. R. and M. Molina-Sabio, 1992, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, 30(7), 1111~1118.

- Savador, F. and J. C. Sanchez, 1996, A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions, *Carbon*, 34(4), 511~516.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Hanl, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, 1985, Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57(4), 603~619.
- Tandon, M. A. D., J. Economy and E. J. Hippo, 1996, *Carbon*, 34, 1191.
- Tsai, W. T., C. Y. Chang, and S. L. Lee, 1997, Preparation and characterization of activated carbons from corn cob, *Carbon*, 35(8), 1198~1200.
- Walker, P. L., F. Rusinko and E. Raats, 1955, *J. Phys. Chem.* 59, 245.
- You, S. H. and H. H. Kim, 1998, The preparation of activated carbon from coffee waste: $ZnCl_2$ activation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 9(4), 509~515.
- Zhonghua, H. and E. F. Vansant, 1995, A new composite adsorbent produced by chemical activation of elutrilithe with zinc chloride, *J. Colloid Interface Sci.*, 176(2), 422~431.

감사의 글

돌이켜 보면 결코 짧지 않은 2년동안 나름대로 열심히 한다고는 했다지만 너무도 아쉬움이 많은 시간이었습니다.

학부에서 전자공학을 전공하고 컴퓨터업체에서 20여년을 근무했던 저에게 다소 생소한 환경공학은 결코 만만한 학문은 아니었습니다.

새로운 길인 영농에 종사하면서 나름대로 이분야에서 최고품질을 만들었기에 좀더 토양 환경을 공부하고자 시작은 했지만 대기, 수질, 환경계측, 폐기물등은 생소하기도 했고 기본 지식이 없는 저에게는 남들보다 2~3배의 노력을 해야만 했던 시기였습니다.

그러나 어려운 고비가 있을 때마다 제자사랑에 대한 열정으로 밤을 낮삼아 지도해 주신 감상규교수님께 존경하는 마음으로 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

교수님의 가르침이 아니었다면 결코 지금과 같은 결과는 나오지 않았을 것입니다.

학생보다 더 열심히 연구하시는 모습과 수시로 밤을 지새우는 모습은 평생 기억속에 살아 숨쉴것 같습니다.

학부 전공이 아니었기에 모든 것이 궁금했고 그때마다 자세한 특유의 교수법을 활용 지도해 주신 조은일교수님과 허철규 교수님 고맙습니다.

저에게는 다소 딱딱한 학문이었지만 열심히 가르쳐 주신 허목교수님과 이용두 교수님께도 감사인사 드리고 싶습니다.

또한 이기호교수님과 오운근 교수님의 학생에 대한 관심과 배려에도 감사드리고 싶습니다.

그리고 이 논문이 나오기 까지 자기시간 빼앗겨 가면 4년동안 함께해준 강경호님께도 감사인사 드리지 않을 수 없습니다.

나에게는 모든 것이 생소했기에 수준 낮은 질문에도 많은 도움을 주고 부족한 저를위해 눈높이를 맞추어 주며 함께 공부했던 고은아, 김세라, 김수미님께도 감사인사드립니다.

정작 중요한 일보다 쓸데없는 일에 신경쓰며 마음고생을 많이 시켰어도 항상 자상하게 내일을 지켜주는 아내 강연순님과 부족한 아버지지만 많은 이해를 해준 두아들 형준과 형선과 막내딸 현지 에게도 고마움을 전합니다.

그리고 이 논문이 나오기까지 중국으로 돌아간 허미란님을 비롯 저를 도와주신 모든 분들께 머리숙여 감사인사드립니다.

2008년 7월