



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

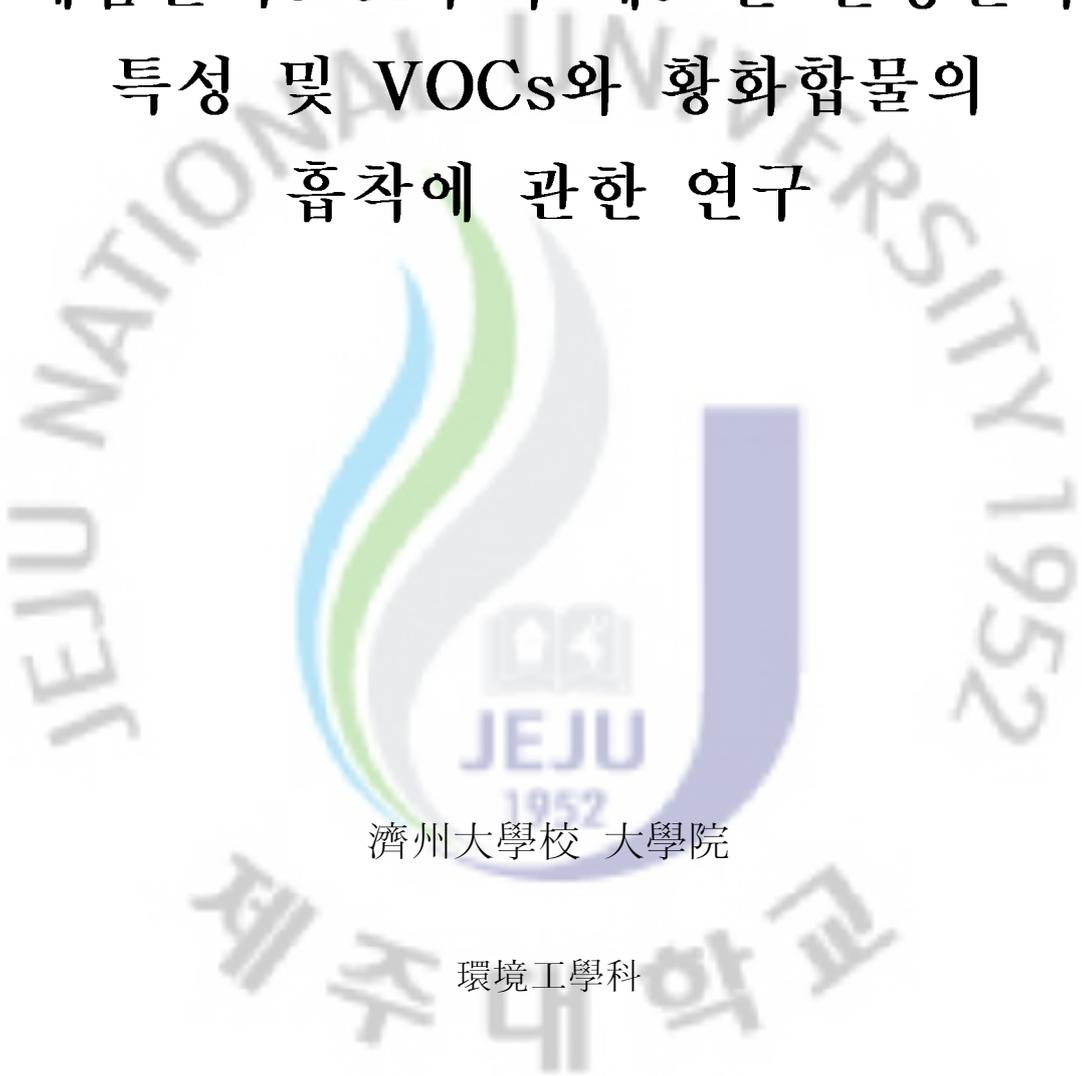
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

폐감귤박으로부터 제조한 활성탄의  
특성 및 VOCs와 황화합물의  
흡착에 관한 연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

姜景皓

2011年 2月

# 폐감굴박으로부터 제조한 활성탄의 특성 및 VOCs와 황화합물의 흡착에 관한 연구

指導教授 甘 相 奎

姜 景 皓

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2011年 2月

姜 景 皓의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 李 民 圭 印

委 員 李 起 浩 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2011年 2月

# Characteristics of Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel and Its Adsorption for VOCs and Sulfur-compound

Kyung-Ho Kang

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for  
the degree of Doctor of Engineering

2011. 2

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Min-Gyu Lee, Prof of Chemical Engineering

Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

*February, 2011*

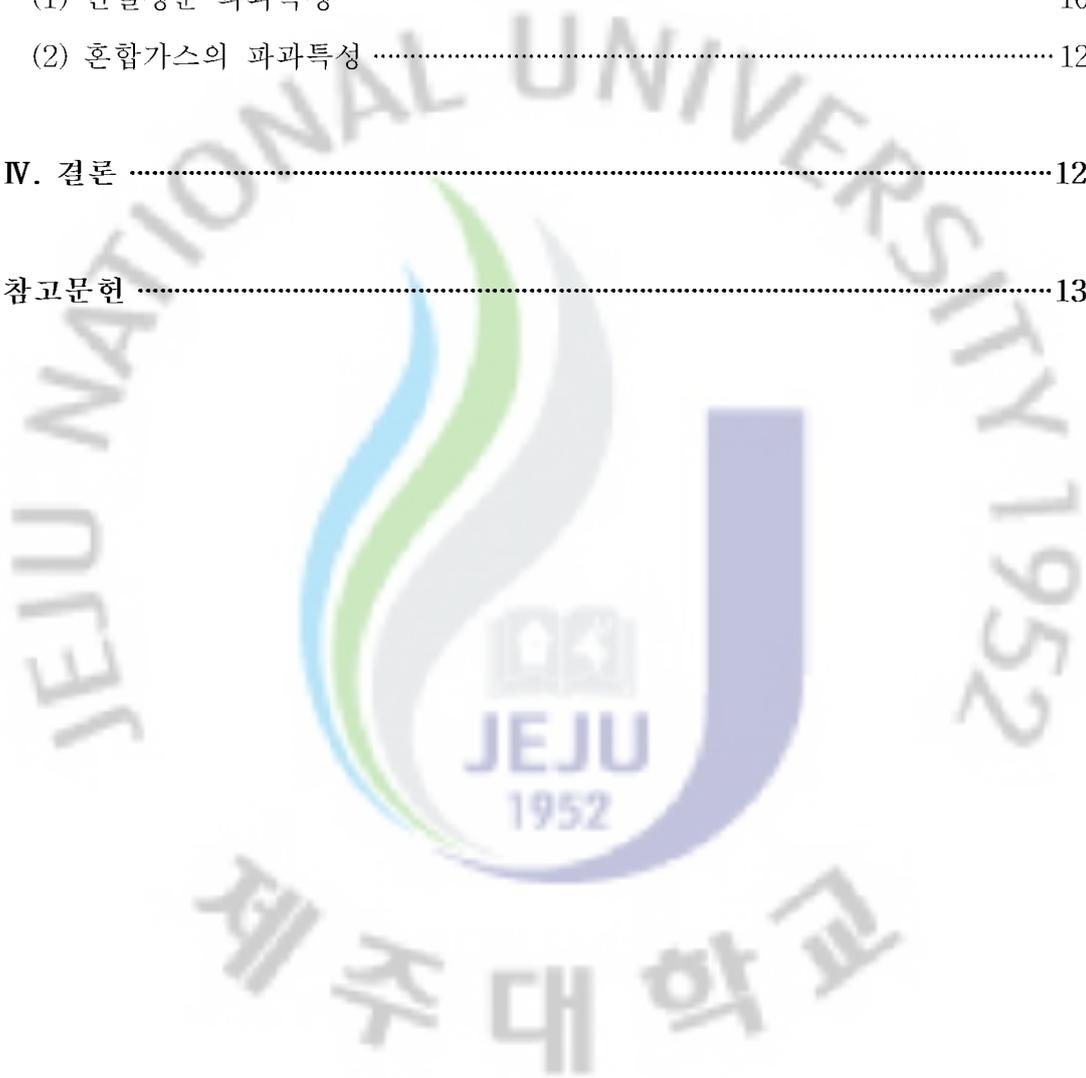
Department of Environmental Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary .....	x
<b>I. 서론 .....</b>	<b>1</b>
<b>II. 이론적 고찰 .....</b>	<b>4</b>
1. 폐감귤박 처리 실태 .....	4
1) Biomass의 유용성 .....	4
2) Biomass 자원인 폐감귤박의 발생량 .....	5
2. 활성탄 제조 .....	9
1) 활성탄 원료 .....	9
2) 활성탄 제조공정 .....	11
3. 활성탄의 특성 .....	15
1) 세공구조 특성 .....	15
2) 표면화학 특성 .....	17
4. 흡착이론 .....	19
1) 물리흡착과 화학흡착 .....	19
2) 흡착 메카니즘 .....	21
3) 연속흡착 공정 .....	23
5. VOCs 및 황화합물 제거방법 .....	25
1) VOCs 및 황화합물의 특성 .....	25
2) VOCs 및 황화합물의 제거방법 .....	28
<b>III. 실험장치 및 방법 .....</b>	<b>30</b>
1. 실험재료 .....	30
2. 활성탄 제조 .....	31
1) 실험장치 .....	31

2) 탄화공정 .....	31
3) 화학적 활성화공정 .....	32
3. 물성분석 .....	35
1) 열적특성 분석 .....	35
2) 성분 분석 .....	35
3) 요오드 흡착능 .....	35
4) 비표면적, 세공부피 및 세공분포 .....	36
5) 주사전자현미경 분석 .....	37
6) 표면화학 분석 .....	37
4. 제조한 폐감귤박 활성탄의 VOCs 및 황화합물 흡착실험 .....	38
1) 회분흡착실험 .....	40
2) 연속흡착실험 .....	42
3) 분석방법 .....	44
<b>IV. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>46</b>
1. 폐감귤박 원료 특성 .....	46
1) 폐감귤박 원료의 특성 .....	46
2. 활성탄 제조 .....	53
1) 탄화공정 .....	53
(1) 수율 .....	53
(2) 탄화물의 SEM 분석에 의한 표면특성 .....	58
2) 활성화공정 .....	60
(1) 수율 .....	60
(2) SEM 분석에 의한 표면특성 .....	65
(3) 세공특성 .....	69
(4) 요오드 흡착능 .....	76
(5) XPS 분석에 의한 표면화학특성 .....	82
3. VOCs 및 황화합물 흡착특성 .....	91
1) 회분실험 .....	91

(1) 흡착등온식 .....	94
(2) 흡착등온식 적용 .....	95
(3) 흡착속도식 .....	100
(4) 흡착속도식 적용 .....	101
2) 연속실험 .....	105
(1) 단일성분 파과특성 .....	105
(2) 혼합가스의 파과특성 .....	123
<b>IV. 결론</b> .....	<b>128</b>
<b>참고문헌</b> .....	<b>131</b>



## List of Figures

Fig. 1. Estimation of waste citrus peels production for the next 10 years .....	8
Fig. 2. Reaction mechanism of char and activating agents .....	14
Fig. 3. Mechanisms of adsorption .....	22
Fig. 4. Determination of adsorbed amount for single gas .....	24
Fig. 5. Determination of adsorbed amount for binary gases .....	24
Fig. 6. Schematic diagram for the preparation of activated carbon from waste citrus peel using chemical activation method .....	33
Fig. 7. Schematic diagram of activated carbon preparation system .....	34
Fig. 8. Schematic diagram of batch experiment apparatus .....	41
Fig. 9. Schematic diagram of continuous experiment apparatus .....	43
Fig. 10. Thermogravimetric analysis of waste citrus peel under $N_2$ atmosphere (temperature range: 50 ~ 700°C, heating rate: 10°C/min) .....	52
Fig. 11. Yield of carbonized sample as a function of carbonization temperature ( $\Delta$ : 0.5 hr, $\square$ : 1 hr, $\circ$ : 1.5 hr) .....	55
Fig. 12. SEM photographs of carbonized sample (carbonization temperature: 350°C, 500°C, 700°C; magnification $\times 1,000$ ) .....	59
Fig. 13. Yield of activated carbon prepared with impregnation ratio of an activating agent ( $\Delta$ : KOH, $\diamond$ : NaOH, $\circ$ : $ZnCl_2$ ) .....	61
Fig. 14. SEM photographs of activated carbons prepared by an activating agent (KOH) with its impregnation ratio (activation temperature: 900°C, activation time: 1.5 hr, magnification $\times 1,000$ ) .....	66
Fig. 15. SEM photographs of activated carbons prepared by an activating agent (NaOH) with its impregnation ratio (activation temperature: 700°C, activation time: 1.5 hr, magnification $\times 1,000$ ) .....	67

Fig. 16. SEM photographs of activated carbons prepared by an activating agent ( $ZnCl_2$ ) with its impregnation ratio (activation temperature: $600^\circ C$ , activation time: 1.5 hr, magnification $\times 1,000$ ) .....	68
Fig. 17. Adsorption isotherms of nitrogen at 77K for the activated carbons prepared using KOH(a), NaOH(b) and $ZnCl_2$ (c) as an activating agent (impregnation ratio : $\square$ 200%, $\blacksquare$ 300%) .....	70
Fig. 18. Pore size distribution of activated carbons prepared using KOH(a), NaOH(b) and $ZnCl_2$ (c) as an activating agent (impregnation ratio : $\square$ 200%, $\blacksquare$ 300%) .....	73
Fig. 19. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation temperature and impregnation ratio of activating agent ( $\diamond$ : 100 wt%, $\circ$ : 200 wt%, $\triangle$ : 300 wt%, activation time: 1.5 hr) ...	77
Fig. 20. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation time and activation temperature ( $\diamond$ : $500^\circ C$ , $\circ$ : $700^\circ C$ , $\triangle$ : $900^\circ C$ , chemical ratio: 300%) .....	79
Fig. 21. Comparison of iodine adsorptivity as a function of impregnation ratio of activating agent ( $\triangle$ : KOH, $\circ$ : NaOH, $\square$ : $ZnCl_2$ , activation time: 1.5 hr) .....	81
Fig. 22. Survey spectrum for elemental analysis of carbonized sample and optimal activated carbons by X-ray photoelectron spectroscopy .....	83
Fig. 23. XPS spectra of carbonized sample and activated carbons by chemical activation .....	86
Fig. 24. Deconvolution of $C_{1s}$ peak area into its functional groups for carbonized sample and activated carbons .....	89
Fig. 25. Adsorbed amount-time profiles for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC .....	92
Fig. 26. Adsorption isotherms of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC .....	93

Fig. 27. Langmuir isotherms of acetone, benzene and methyl mercaptan for WCP-K300-AC .....	97
Fig. 28. Freundlich isotherms of acetone, benzene and methyl mercaptan for WCP-K300-AC .....	98
Fig. 29. Pseudo-first-order kinetics for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC .....	102
Fig. 30. Pseudo-second-order kinetics for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC .....	103
Fig. 31. Breakthrough curve of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1g) .....	106
Fig. 32. Effect of inlet concentration of acetone, benzene and methyl mercaptan on breakthrough curve (flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1g). .....	108
Fig. 33. Adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan with inlet concentration (flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1g) .....	109
Fig. 34. Effect of flow rate of acetone, benzene and methyl mercaptan on breakthrough curve (inlet concentration: 300 ppmv, WCP-K300-AC: 0.1 g) .....	111
Fig. 35. Adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan with flow rate (inlet concentration: 300 ppmv, WCP-K300-AC: 0.1 g) ..	112
Fig. 36. Effect of aspect ratio of acetone, benzene and methyl mercaptan on breakthrough curve (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min) .....	114
Fig. 37. Adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan with aspect ratio (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min) .....	115
Fig. 38. Comparison of breakthrough curves of acetone, benzene and methyl	

mercaptan for various activated carbons (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 ml/min, activated carbon: 0.1 g) .....	119
Fig. 39. Comparison of breakthrough time of acetone, benzene and methyl mercaptan for various activated carbons (①: WCP-K300-AC, ②: WCP-Na300-AC, ③: WCP-Zn300-AC, ④: CG-AC, ⑤: WV-AC) .....	120
Fig. 40. Comparison of adsorbed amount of acetone, benzene and MM for various activated carbons (①: WCP-K300-AC, ②: WCP-Na300-AC, ③: WCP-Zn300-AC, ④: CG-AC, ⑤: WV-AC) .....	121
Fig. 41. Correlation of equilibrium adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan according to specific surface area, pore volume and pore size for various activated carbons (①: WCP-K300-AC, ②: WCP-Na300-AC, ③: WCP-Zn300-AC, ④: CG-AC, ⑤: WV-AC) .....	122
Fig. 42. Comparison of breakthrough curves for binary gas systems composed of acetone and benzene(a), benzene and methyl mercaptan(b) and acetone and methyl mercaptan(c) for WCP-K300-AC (inlet concentration: 150 ppmv, flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1 g) .....	125
Fig. 43. Comparison of breakthrough curves for ternary gas system composed of acetone, benzene and methyl mercaptan for WCP-K300-AC (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1 g) .....	127

## List of Tables

Table 1. Production of citrus and citrus peel in Jeju area .....	7
Table 2. Physical properties of activated carbon prepared from various raw materials .....	10
Table 3. Comparison of physical adsorption and chemisorption .....	20
Table 4. Physicochemical characteristics of main odorous compounds .....	27
Table 5. Physical properties of adsorbates .....	39
Table 6. Analytical conditions of gas chromatography .....	45
Table 7. Composition of waste citrus peel .....	48
Table 8. The composition of C, H, N and ash on waste citrus peel .....	49
Table 9. Color changes of leachate after adding 1 N-NaOH solution and heating for 2 hours at 80 °C to the sample prepared with different carbonization conditions .....	56
Table 10. C, H and N content before and after carbonization .....	57
Table 11. C, H, N content of waste citrus peel, carbonized sample and activated carbons .....	63
Table 12. Composition of inorganic element and its compound of waste citrus peel, carbonized sample and activated carbons .....	64
Table 13. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter of activated carbons prepared with activating agent of different impregnation ratio .....	75
Table 14. Binding energy and area of surface elements of surface-oxidized of carbonized sample and activated carbons .....	87
Table 15. Functional groups obtained from the deconvolution of the C <sub>1s</sub> peak for carbonized sample and activated carbons .....	90
Table 16. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC .....	99

Table 17. Kinetic parameters obtained from for the adsorption of acetone,  
benzene and methyl mercaptan on the WCP-K300-AC ..... 104

Table 18. Comparison of specific surface area, total pore volume and  
average pore diameter for various activated carbons ..... 118



## Summary

As the method to re-utilize the waste citrus peel (WCP) efficiently which is abandoned in large quantities in Jeju Island, the high valued activated carbon was prepared by chemical activation method from it. Moreover, the adsorption characteristics of VOCs (acetone and benzene) and sulfur-compound (methyl mercaptan) which are harmful to clean image of Jeju Island and become to a target of public grievance, were carried out using the activated carbon prepared from it. The following results were obtained.

1. The raw material of WCP, which is a biomass resource, has the advantages that it is economic and it can be supplied smoothly and sufficiently. Its principal carbon and ash content were 48.3% and 4.9%, respectively, which were similar to those of raw material used for the preparation of commercial activated carbon, and were higher in carbon content and lower in ash content, compared with another biomass resources, indicating that the waste citrus peel is suitable for the raw material of activated carbon.
2. With the results of thermogravimetric analysis (TGA) of waste citrus peel in order to examine its thermal characteristics, the following results were obtained: to about 200°C, moisture, volatile materials and etc. in it were evaporated; in the range of 200°C to 350°C, about 60% of its weight were reduced with the steep weight loss; above 350°C, its thermal degradation reaction came to an end gradually with smaller weight loss ratio. These results indicated that it had the thermal degradation characteristics that steep weight loss occurred in the narrow temperature range and thermal

stabilization occurred at relatively low temperature.

3. The optimal carbonized sample in carbonization process was obtained at the conditions of 350°C for 1.5 hr, with the measurements of carbon content and leachate color, and surface analysis by a scanning electron microscope (SEM).
4. With the results of evaluating for the activated carbon prepared with chemical activation process impregnating activating agents (KOH, NaOH and ZnCl<sub>2</sub>) to an optimal carbonized sample, the optimal activated carbon was obtained at the conditions of 300% impregnation ratio of KOH to carbonized sample and of 900°C for 1.5 hr, and got the specific surface area of 1,527 m<sup>2</sup>/g and the iodine adsorptivity of 1,246 mg/g.
5. Examining the pore size distribution of activated carbon prepared at the optimal condition of activation, the activated carbon by KOH had the relatively high micropore volume in the range of 3 ~5 Å and 8 ~ 20 Å and the activated carbon by ZnCl<sub>2</sub> had the relatively high mesopore volume, compared with those prepared by the other activating agents.
6. By batch experiments, the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on the optimal activated carbon(WCP-K300-AC) prepared with KOH of 300% impregnation ratio from waste citrus peel, followed the Freundlich model better than the Langmuir model, the adsorption capacity was the sequence of benzene > acetone > methyl mercaptan, and their adsorption kinetics fitted the pseudo 2nd order kinetics better than pseudo 1st order kinetics.
7. By continuous experiments, the breakthrough time obtained from the

breakthrough curves of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC decreased with increasing their inlet concentration and flow rate and increased with increasing their aspect ratio, and the adsorbed amounts obtained from their breakthrough time increased with increasing their inlet concentration and aspect ratio, but were different according to the gases used with increasing their flow rate.

8. The WCP-K300-AC prepared in this study showed the higher adsorptivity for acetone, benzene and methyl mercaptan than the activated carbons (CG-AC and WV-AC) on the market which were prepared from the coconut shell and were found to be excellent for the removal of gaseous pollutants.
9. In binary (acetone and benzene, acetone and methyl mercaptan, benzene and methyl mercaptan) or ternary gas systems composed of acetone, benzene and methyl mercaptan, the adsorption of acetone by WCP-K300-AC in binary gas system composed of acetone and benzene, and ternary gas system, showed the breakthrough curve of overshoot phenomenon that its outlet concentration was higher than its inlet concentration, differently in single gas system, due to the mutual interaction among the gases within it and the affinity of object gas to it. However, in another binary gas systems (acetone and methyl mercaptan, benzene and methyl mercaptan) and ternary gas system, the overshoot phenomenon did not occur except for acetone in ternary system.

## I. 서론

제주도에서 감귤산업은 지역내 총 산업생산량의 15% 이상으로 큰 비중을 차지하고 있다. 최근에는 감귤 가공산업이 더욱 활성화되고 있으며, 이 과정에서 부산물로 폐감귤박의 발생이 증가하여 이의 처리 및 저장하는 문제 등이 지역적 현안 문제로 대두되고 있다. 제주도내에서 폐감귤박은 매년 약 60,000톤이 발생하고 있는데, 지금까지는 공해상에 해양 투기하고 있으나 2013년부터는 런던협약에 의해 해양투기가 전면 금지되는 상황이라 처리 방안의 마련이 시급한 실정이다. 이에 따라 폐감귤박을 가축사료나 퇴비 등의 용도로 재이용할 수 있는 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 폐감귤박을 가축사료나 퇴비로 이용하는 것 이외에도 보다 고부가제품으로 재사용할 수 있다면 다량으로 배출되는 폐감귤박을 효율적으로 처리할 수 있을 뿐만 아니라 환경오염도 방지하고 제주도의 농업경제에도 크게 기여하는 일석이조의 효과를 거둘 수 있을 것으로 생각된다.

세계의 활성탄 시장은 매년 10%이상의 높은 성장을 하고 있고, 활성탄의 사용 영역이 수처리용으로 뿐만 아니라 유해가스의 정제 및 분리, 배연탈황, 담배필터, 자동차 canister 등의 기상 흡착용으로도 확대되고 있어 활성탄의 수요는 더욱 증가할 것으로 전망되고 있다. 국내의 활성탄 수요량도 2006년 기준으로 약 60,000톤/년으로 매년 증가하고 있는 추세이다. 현재 국내 활성탄 시장은 활성탄 제조기술을 자체 보유한 회사가 드물어 수요량의 60%에 해당하는 활성탄을 완제품으로 수입하고 있으며, 일부 제조회사만이 코코넛, 석탄 등의 원료를 가지고 활성탄을 제조하여 판매하고 있다. 그러나 활성탄 생산 원료의 대부분을 수입에 의존하고 있어 국내 활성탄 시장의 발전을 위해서라도 자체적인 활성탄 제조 기술의 개발은 물론, 수입 원료를 대체할 수 있는 국내산 원료를 확보하는 것이 매우 중요할 것이다.

최근에는 활성탄 원료로써 석탄계 원료<sup>3~9)</sup>를 대신하여 biomass 자원에 관심이 크게 높아지고 있다. 씨앗류<sup>10~13)</sup>를 비롯하여, 왕겨,<sup>14,15)</sup> 땅콩껍질,<sup>16,17)</sup> 사탕수수,<sup>18)</sup> 배추,<sup>19)</sup> 커피찌꺼기,<sup>20)</sup> 칩딩쿨<sup>21)</sup> 등과 같은 다양한 농산물 폐기물 biomass 자원을 활성탄 제조 원료로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이들 biomass 자

원이 활성탄 원료로써 충분히 활용 가능한 것으로 보고되고 있다. 따라서 제주도에서 다량으로 배출되는 biomass 자원인 폐감귤박을 활용하는 방안의 하나로 고부가제품인 활성탄을 제조하는데 사용 가능할 것으로 보인다.

활성탄은 넓은 비표면적과 다공성의 구조를 갖고 있어 다양한 오염물질을 제거하는데 유리하여 흡착공정에서 가장 많이 사용되는 흡착체이다. 이러한 활성탄은 원료와 제조 조건에 의해 세공구조가 결정되고, 흡착성과 흡착특성이 좌우된다.<sup>22,23)</sup> 일반적으로 활성탄은 원료의 탄화 및 활성화 과정을 통하여 제조된다. 탄화공정은 원료내의 수분과 휘발분을 제거하여 탄소로 구성된 공극구조를 형성하는 열분해단계이다. 활성화공정은 물리적 활성화법과 화학적 활성화법으로 구분되는데, 이 중 화학적 활성화법은 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 화학적 활성화에서는 활성화제의 종류, 탄화물에 침적시킨 활성화제의 침적비(impregnation ratio) 그리고 활성화 온도 등에 따라 서로 다른 흡착 특성을 가진 활성탄이 제조된다.<sup>24,25)</sup>

한편, 최근 제주지역에서는 하수종말처리장, 음식물 퇴비화 시설 등을 비롯하여 대규모로 밀집되어있는 양돈농가에서 발생하는 냄새물질<sup>26,27)</sup>로 인해 인근 주민들과의 마찰이 급증하고 있을 뿐만 아니라, 관광지로서 청정 환경의 이미지를 흐릴 우려도 낳고 있다. 그로인해 제주도에선 냄새물질 배출시설의 관리뿐만 아니라 이들 오염물질의 제거기술 보유도 필요한 시점에 있다고 생각된다.

따라서, 본 연구에서는 제주도에서 다량 폐기되고 있는 폐감귤박을 효율적으로 재활용하는 방안으로써, 폐감귤박을 이용하여 고부가제품인 활성탄을 제조하고, 제주도의 청정 이미지에 위해가 되고 있으며, 주요 민원의 대상이 되고 있는 VOCs 및 황화합물에 대한 흡착제거실험을 수행하고자 하였다. 이를 위해 폐감귤박을 원료로하여 탄화공정에서의 온도, 시간 등을 달리하여 탄화시료를 얻고, 수율, 탄소함량 등의 측정을 통해 적정 탄화조건을 제시하였다. 적정 탄화조건에서 제조된 시료로부터 KOH, NaOH, ZnCl<sub>2</sub>와 같은 활성화제를 사용하여 온도, 시간 및 활성화제의 침적비율 등을 달리하여 활성탄을 제조하고, 제조된 활성탄의 특성치 결과를 비교·검토하여 본 실험조건에서의 최적 활성탄 제조조건을 제시하였다. 제조된 폐감귤박 활성탄을 이용하여 VOCs 물질중에서 극성물질인 acetone과 비극성물질인 benzene, 황화합물중에서는 악취물질로 지정된 methyl

mercaptan을 선정하여 기상흡착실험을 수행하였다. 또한 회분흡착실험을 통해 흡착등온식과 흡착속도식을 검토하였으며, 연속흡착실험을 통해 유입농도, 유량, 형상비 등의 다양한 운전 파라메타에 따른 파과특성을 조사하고, 비표면적, 세공 부피 및 세공크기와 같은 세공특성 등의 차이에 따른 흡착량과의 상관관계를 고찰하였다. 그리고 VOCs 및 황화합물 등과 같은 기상오염 물질은 단일성분으로 배출되기 보다는 여러 물질이 복합되어 있는 혼합성분으로 배출되므로 혼합가스의 파과특성도 검토하였다.



## II. 이론적 고찰

### 1. 폐감귤박 처리 실태

#### 1) Biomass의 유용성

Biomass란 에너지원과 자원으로서의 생물체를 의미하는 것으로 쥘, 왕겨, 겨, 간벌재, 톱밥이나 각종 폐가구와 건설폐목재, 음식물 쓰레기, 폐식용유, 가축배설물, 슬러리, 폐감귤박과 같은 각종 유기성 폐기물 등을 의미한다. 연간 발생하는 biomass량은 석유의 매장량과 비슷한 수준인 약 1,550억 톤으로 추정되고 있다. 그러나 현실적으로 이용할 수 있는 biomass 자원은 지역마다 다르고 제한적이다. 특히 재배를 통한 biomass 자원의 획득은 지역적인 제한성이 크며, 같은 식물이라 하더라도 에너지원으로 활용할 수 있는 가능량은 기후와 재배조건 등에 따라 다르다. 이러한 특징으로 인하여 실제 biomass를 이용한 에너지로의 전환 기술이 비효율성이라는 지적이 있지만, 최근에는 biomass 자원인 농산물 폐기물을 고부가가치의 에너지 또는 제품으로 전환하는 연구가 활발히 진행되고 있어 이를 통해 새로운 시장 형성과 고용기회를 창출·제공함으로써 농업 경제 활성화에 기여할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

Biomass 자원 중 농산물 폐기물은 볏짚 및 왕겨를 비롯하여 대추, 배추, 커피 쓰레기 등 매우 다양한 종류가 있다. 이들 biomass 자원은 파쇄, 절단 및 가공 과정을 거쳐 주로 동물의 사료, 퇴비, 톱밥 등의 제품으로 활용되고 있다. 최근에는 biomass 자원을 이용한 산업으로 퇴비화, 사료화 외에 에탄올, 메탄올, 수소, 메탄 등과 같은 바이오 연료와 의약, 화장품, 기능성 식품 등의 천연 소재 제품 시장 등이 창출되고 있고 이에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

## 2) Biomass 자원인 폐감귤박의 발생량

우리나라 감귤 산업은 주로 제주도에서 이루어지고 있는데, 1960년대부터 증식하기 시작하였다. 1999년부터는 지역경제 활성화 목적으로 감귤가공산업이 시작되었으며, 소비자 또한 국내산 감귤주의 선호가 점점 높아짐에 따라 가공 산업 역시 점차 활성화되고 있는 추세로써 2001년에는 전체 감귤 총 생산량의 7%정도가 가공처리 되었고, 현재에도 꾸준히 증가하고 있는 실정이다.

Table 1은 2003년부터 2007년까지의 감귤생산량, 감귤가공비중 그리고 폐감귤박 발생량의 추이를 나타낸 것이다. 5년간의 감귤생산량은 평균적으로 656,374톤으로 이중 약 18% 정도에 해당되는 118,890톤이 가공용으로 사용되고 있다. 가공용 감귤의 대부분은 감귤주스 등의 생산에 이용되고 있는데, 이 과정에서 부산물로 연간 약 60,000톤 정도의 폐감귤박이 발생하며, 이는 가공용 감귤 수매량의 50%에 해당한다. 폐감귤박은 년 중 일정한 양이 꾸준히 발생하는 것이 아니라 약 2개월이라는 짧은 기간 동안 집중적으로 발생되기 때문에 이의 처리 및 저장 문제가 해결되지 않아 지금까지는 하천 등에 무단 폐기하거나 상당량을 해양투기 하고 있는 실정이다. 그러나 육상 폐기물의 해양배출은 단계적으로 감축되고 있고, 2013년부터는 런던협약에 의해 해양투기가 전면 금지되는 상황이어서 매년 다량으로 발생하는 폐감귤박을 처리하는 방안이 시급한 실정이다.

이러한 폐감귤박은 농산물을 가공하는 과정에서 발생하는 유기성 폐기물을 biomass 자원으로써, 이를 단지 가축사료나 퇴비로 이용하기 보다는 보다 고부가 제품인 활성탄을 제조한다면 폐감귤박의 처리 및 저장 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 제주도의 농업경제에도 크게 기여할 것으로 보인다. 폐감귤박을 활성탄 원료로 이용하고 이를 제품화하기 위해서는 가장 기본적으로 중요한 사항이 폐감귤박을 원활하게 공급할 수 있어야 한다. Fig. 1은 Table 1에 제시된 5년간의 평균 감귤 생산량에 대한 가공용 비중과 가공용 수매량 중 발생하는 평균 감귤박 비율을 적용하여 향후 10년간 감귤 생산량을 두 가지 시나리오를 가정하여 예측한 결과이다.<sup>28)</sup> 여기서 첫 번째 시나리오는 한미 FTA가 발효되나 주요 과실류에 대한 수입 금지 조치가 실시되는 경우이고, 두 번째 시나리오는 FTA가 발효되고 주요 과실류가 수입되는 경우이다. 첫 번째 시나리오에서는

2018년에 예상 감귤 생산량이 564,787톤이며, 두 번째 시나리오에서는 525,163톤으로 예측되었다. 또한 감귤박 발생량은 2019년에도 47,000 ~ 51,000톤 가량이 될 것으로 예측되었다.



Table 1. Production of citrus and citrus peel in Jeju area (Unit : Ton)<sup>29)</sup>

	2003	2004	2005	2006	2007	Average
Citrus production	645,587	595,591	661,992	631,324	747,376	656,374
Amount of purchase for processing	120,333	100,517	125,343	109,483	138,780	118,890
Importance of processing	0.19	0.17	0.19	0.17	0.19	0.18
Citrus peels production	61,360	51,260	63,170	53,210	67,450	59,290
Percentage of citrus peels	51	51	50	49	49	50

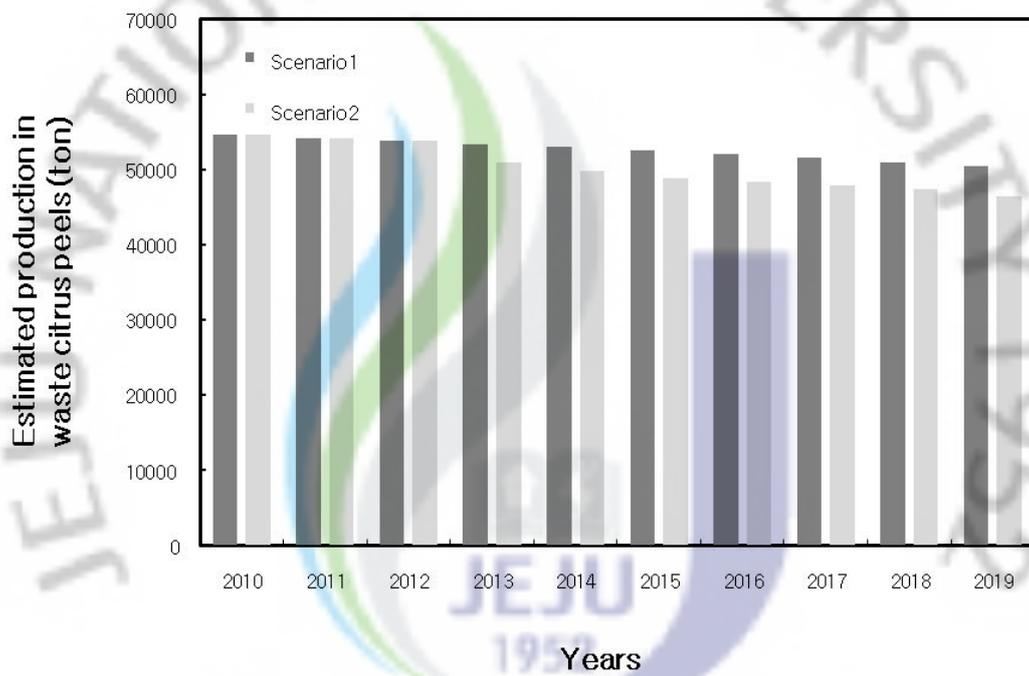


Fig. 1. Estimation of waste citrus peels production for the next 10 years.<sup>28)</sup>

## 2. 활성탄 제조

### 1) 활성탄 원료

활성탄은 다공성탄소로 된 흡착제를 말하며, 탄화시켜 약품 또는 활성화 가스에 의하여 다공성탄재가 되는 탄소물질이면 모두 활성탄을 제조하는 원료가 될 수 있다. 활성탄의 원료는 경제적이면서 양적으로 원활하게 확보되어야 하며, 활성탄의 원료 선정에 의하여 흡착성과 흡착특성 등이 좌우되므로 원료의 선정은 매우 중요하다.<sup>22,23)</sup>

활성탄의 원료는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 식물계 원료와 광물계 원료로 구분 지을 수 있다. 활성탄의 식물계 원료로서 살구씨, 체리씨, 야자각, 땅콩, 아몬드 껍질, 포도씨, 호두껍질 등의 씨앗류<sup>10~13)</sup>와 왕겨, 사탕수수, 커피찌꺼기 등의 농산물 폐기물<sup>14~21)</sup>을 예로 들 수 있다. 광물계 활성탄 원료<sup>3~9)</sup>에는 니탄, 초탄, 아탄, 역청탄, 무연탄, coke, coaltar, 석탄 pitch, 석유증류잔사 및 석유 pitch 등이 있으며, 또한 입상활성탄의 원료에는 갈탄, 역청탄, 및 무연탄 등이 널리 쓰이고 있다. 그 밖에 원료에는 천연소재인 해조류나 재생 섬유인 rayon 등을 이용하기도 하고, 합성재인 phenol, 사란 및 아크릴을 원료로 하여 활성탄소 섬유를 제조하기도 한다.<sup>30,31)</sup>

이와같이 활성탄의 원료는 매우 다양하게 존재하는데, 일반적으로 원료의 선택 기준은 1) 흡착력이 높은 활성탄을 제조할 수 있어야 하며, 2) 무기물, 즉 회분함량이 낮고 활성화가 용이하여야 하고, 3) 구입 및 저장이 용이하고 저비용이어야 할 것이다. 이러한 기준에 부합하고 실제 상업용 활성탄의 제조에 이용되는 원료의 물성을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 내용을 살펴보면, 주로 식물계 원료의 탄소함량은 35 ~ 45% 정도, 석탄계열은 이보다 높은 65 ~ 95% 정도의 탄소함량을 보이고 있으며, 회분은 식물계 원료가 석탄계 원료보다 낮은 0.3 ~ 1.2% 정도의 수치를 나타내고 있다.

Table 2. Physical properties of activated carbon prepared from various raw materials

Raw material	Carbon (w%)	Volatiles (w%)	Density (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Ash (w%)	Texture of activated carbon
Soft wood	40 ~ 45	55 ~ 60	0.4 ~ 0.5	0.3 ~ 1.1	soft, large pore volume
Hard wood	40 ~ 42	55 ~ 60	0.55 ~ 0.8	0.3 ~ 1.2	soft, large pore volume
Lignin	35 ~ 40	58 ~ 60	0.3 ~ 0.4	-	soft, large pore volume
Nutshells	40 ~ 45	55 ~ 60	1.4	-	hard, large micropore volume
Lignite	55 ~ 70	25 ~ 40	1.0 ~ 1.35	5 ~ 6	hard, small pore volume
Soft coal	65 ~ 80	20 ~ 30	1.25 ~ 1.5	2 ~ 12	medium hard, medium pore volume
Petroleum coke	70 ~ 85	15 ~ 20	1.35	0.5 ~ 0.7	medium hard, medium pore volume
Semi-hard coal	70 ~ 75	10 ~ 15	1.45	5 ~ 15	hard, large pore volume
Hard coal	85 ~ 95	5 ~ 10	1.5 ~ 1.8	2 ~ 15	hard, large pore volume

## 2) 활성탄 제조과정

활성탄은 선택된 원료의 물성에 따라서 활성탄 제조 공정이 선정되어지며, 활성탄 제조 공정은 크게 탄화공정과 활성화공정으로 구분할 수 있다.

### (1) 탄화공정

탄화공정은 활성탄 제조과정 중 기본적 세공구조를 형성하는 단계이다. 탄화(carbonization)란 유기물의 가열변화에 의해 분해, 중축합, 방향족화 등 탄소가 농축되는 일련의 다종다양한 화학반응의 총칭을 말한다. 활성탄의 주요 성분은 탄소이므로 유기물로 활성탄을 제조하기 위해서는 탄화과정이 필수적인 과정이라고 할 수 있다. 무연탄과 같이 천연적인 탄소를 주성분으로 하여 활성탄을 제조하는 경우도 있지만, 보통은 유기물을 탄화하여 활성탄을 제조한다.<sup>32)</sup> 탄소를 포함하는 유기물질은 고온까지 승온하면 최종적으로 흑연의 결정이 되지만, 최종 단계에 이르지 못한 단계에는 무정형탄소가 존재한다. 활성탄 제조에 이용되는 탄화과정은 무정형탄소를 얻은 것이 목적이다.

식물계열의 물질을 탄화시켰을 때 식물의 세포 형상이 그대로 남아 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이러한 탄화물을 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 활성탄을 제조할 때 세공구조를 발달시키기 위하여 고체상의 탄화반응이 응용되는 경우가 많다. 탄화의 분류 중 액상탄화에 의한 것을 coke, 고상탄화에서 나온 것을 char라고 한다. 이와 같이 탄화과정에서 물, 이산화탄소, 경질 탄화수소가 휘발되면 동시에 타르가 유출되는데, 이 반응에서 남은 물질이 coke 또는 char이다. 예를 들어 역청탄, 폴리염화비닐, 석유중질유 등을 탄화시킨 물질을 coke라고 하며, 갈탄, 야자각, 폐놀수지, 셀룰로오스 등을 탄화시킨 물질을 char라고 한다.<sup>33)</sup>

### (2) 활성화공정

활성탄을 제조하는데 있어서 활성화 과정은 세공구조를 확장하고 비표면적을 넓혀 흡착성능을 증가시키는 핵심적인 공정이라고 할 수 있다. 활성탄 제조에 있

어서 활성화는 일반적으로 크게 물리적 활성화(physical activation)<sup>(34,35)</sup>와 화학적 활성화(chemical activation)<sup>(20,36~39)</sup>로 나눌 수 있다.

물리적 활성화의 단계는 탄화된 char를 활성화 gas를 이용하여 고온의 분위기에서 활성화시키는 방법을 말한다. 물리적 활성화는 gas활성화법 이라고도 하는데, 사용되는 gas는 CO, CO<sub>2</sub>, steam 등을 이용하여 탄화물을 활성화시킨다. Gas활성화법을 이용한 활성화탄 제조과정은 주로 탄화과정을 거친 후 활성화 단계를 거치는 2단계의 제조 방법이 일반적이지만 원료로부터 열분해와 활성화를 동시에 실시하는 연구도 진행되고 있다. 물리적 활성화는 활성화 온도, gas 그리고 활성화시간 등에 크게 영향을 받는다.<sup>(25,40)</sup>

화학적 활성화는 물리적 활성화와 다르게 활성화탄을 제조할 원료 및 탄화물에 화학약품인 활성화제를 침적시켜 가열하며, 약품의 탈수 및 산화반응에 의하여 미세한 세공을 갖는 다공성의 활성화탄을 제조하는 방법으로, 약품을 이용하여 활성화시키므로 약품활성화법이라고도 한다. 화학적 활성화법에는 주로 알칼리나 알칼리성의 약품이 활성화제로 이용되며, 일부 산성용액이 이용되기도 한다. 화학적 활성화법은 물리적 활성화법에 비하여 활성화제의 사용에 따른 장치의 부식문제나 약품을 회수하여야 하는 번거로움이 있으나, 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성화탄을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>(24)</sup> 이러한 화학적 활성화에서 가장 중요하게 고려해야 할 사항은, 활성화제의 종류와 더불어 탄소질 원료를 기준으로 하여 침적시킨 활성화제의 침적비율, 그리고 활성화 온도 등이 있다. 즉, 활성화제의 종류, 탄화물에 침적시킨 활성화제의 질량비 그리고 화학적 활성화 온도에 따라서 비표면적과 세공의 크기분포가 다른 활성화탄이 제조되고, 그 흡착특성 또한 달리 나타난다.<sup>(24,25)</sup> 따라서 고품질의 활성화탄을 제조하기 위해서는 탄화공정을 비롯한 활성화공정에서의 최적 조건을 찾아내는 것이 중요하다 할 수 있다.

화학적 활성화법에 있어서 활성화의 주 메카니즘은 활성화제를 이용한 탈수와 산화, 그리고 침식현상이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 탄화물과 활성화제 사이의 반응을 총괄하여 간단히 살펴보면, 화학적 활성화는 탄소질 원료가 활성화제에 의해 탄소를 소비하는 반응 메카니즘으로 표현할 수 있으며, 이러한 반응은 500°C 이상의 고온에서 탄소를 강력히 침식하고, CO 및 CO<sub>2</sub>를 방출하여 복잡

하게 발달된 다공성 구조의 탄화물의 생성하게 되며, 사용된 활성화제에 따라서  $Zn^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  등의 금속이온이 생겨나게 된다.



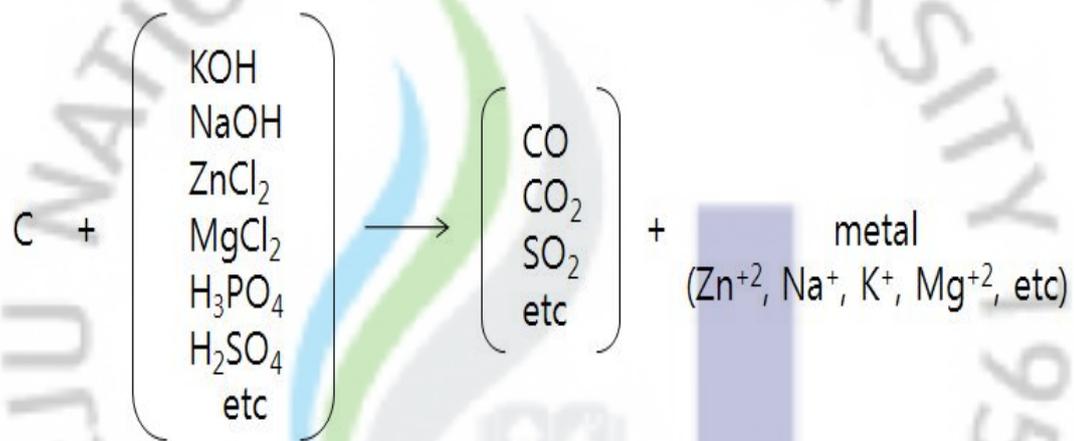


Fig. 2. Reaction mechanism of char and activating agents.

### 3. 활성탄의 특성

활성탄은 금세기 초부터 공업적으로 생산되어온 흡착제로써 식품, 의약, 화학 공업 등의 근대산업 모든 분야에서 중요한 지위를 차지하고 있다. 활성탄은 야자각, 목재류, 갈탄, 무연탄, 역청탄 등의 탄소질을 원료로 제조되는 작은세공이 잘 발달된 무정형 탄소의 집합체로서, 활성화 과정을 통해 분자 크기 정도의 작은세공이 형성되어 큰 내부표면적을 갖는 대표적인 흡착제이다. 활성탄은 1 g당 1000 m<sup>2</sup> 이상의 큰 내부 표면적을 가지고 있으며 이 내부표면에 존재하는 탄소원자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체에 인력을 가하여 피흡착질의 분자를 흡착하는 성질이 있다. 현재 활성탄의 용도는 산업용으로는 폐가스 처리 및 휘발성 용제 회수, 수처리 분야에서는 독성유기물 제거 그리고 정수장의 고도정수처리용으로 사용되고 있어 그 사용 용도 및 사용량이 점차 확대되고 있다.

활성탄은 활성 표면의 견인력과 흡착력에 의해 액상 유기물을 비롯하여 기상 물질을 제거하는데 이용되며, 이러한 오염물질의 제거에 가장 중요한 요소는 활성탄의 높은 비표면적과 세공구조 등과 같은 물리적인 특성과 활성표면의 화학적 특성에 있다. 활성탄소의 구조가 일반탄소와의 차이점은 일반탄소는 평판층간의 겹침이 규칙적인 배열을 이루고 있지만, 무정형(amorphous)인 활성탄의 배열은 무질서한 난층구조(turbostratic structure)를 이룬다는 것이다. 그리고 흑연 등은 온도의 변화에 따라 구조적인 변화가 없으나 활성탄은 열분해과정에서 온도가 높을수록 열적으로 안정한 6각형의 방향족 구조를 형성하며, 이러한 방향족 구조는 용매에 의해 추출 되지도 않고 화합물에 의해 제거 되지도 않는 안정적인 구조이다.

#### 1) 세공구조 특성

흡착제의 세공이 흡착물질의 분자크기보다 커야 흡착물질이 세공내의 활성 점에 도달될 수 있으므로 흡착제의 세공크기는 흡착과 함께 고려되어야 한다. 또 세공과 흡착물질의 분자크기의 비는 흡착물질이 세공 내에서 확산되는 속도에

영향을 미친다. 세공크기와 흡착물질의 분자크기가 비슷해지면 세공의 공간적인 제약과 세공벽과 흡착물질 분자간의 인력으로 인하여 확산이 심하게 억제된다. 그러므로 작은세공이 많은 흡착제에서는 대체적으로 흡착물질의 확산속도가 느리다. 반응속도가 느리면 반응에 참여할 수 있는 활성점이 많아지므로 세공이 많은 입자가 바람직하지만 세공 내 확산이 느려지므로 확산이 억제되지 않도록 세공 크기를 잘 조절할 필요가 있다.

일반적으로 세공의 크기는 IUPAC(international union of pure and applied chemistry)의 분류에 따라 직경의 크기를 기준으로 해서 20 Å이하의 작은세공(micropore), 20 ~ 500 Å 사이를 중간세공(mesopore) 그리고 500 Å 이상을 큰세공(macropore)으로 나눈다. 활성탄 표면적의 대부분을 20 Å 이하의 작은세공이 차지하고 있으며, 이들 작은세공들은 마주하고 있는 벽들에 의하여 발생된 흡착력의 포개짐(superposition of adsorption forces)때문에 내부의 흡착 potential이 훨씬 증가하는 것으로 보고되고 있다.<sup>41)</sup> 일반적으로 20 ~ 500 Å 사이에 있는 중간세공은 흡착물질의 분자크기보다 크며, 중간세공에서의 모세관 응축에 의해 다층흡착이 일어난다. 500 Å 이상의 큰세공은 흡착물질이 중간세공과 작은세공으로 들어가는 통로 역할을 주로 하며, 활성탄의 표면적에는 큰 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다. 활성탄의 세공부피로 표현되는 흡착력은 흡착질의 작은세공 채움(micropore filling)양을 측정된 흡착등온선으로부터 측정된다.

입자표면에 있는 세공모양은 전자 현미경을 이용하여 판별하며, 입자내부의 세공은 기체의 물리적 흡착 성질에 의해 그 모양을 판별한다. 세공의 모양은 표면적과 세공부피의 관계 또는 세공분포를 해석하는데 필요하며, 일반적으로 원통형으로 가정해서 표면적과 세공부피를 계산한다.

비표면적은 활성탄의 흡착력과 세공유무를 나타내는 개략적이면서도 가장 기본적인 특성치 중의 하나이다. 일반적으로 큰 비표면적을 가진 흡착제는 작은 비표면적을 가진 흡착제에 비해 더 큰 흡착력을 가지고 있다. 그러나 흡착력을 완전히 비표면적으로만 설명하는 것은 적합하지 못하며, 흡착력에 영향을 주는 중요한 다른 특징은 세공분포이다. 활성탄의 평균적인 비표면적은 600~1,500 m<sup>2</sup>/g이며, 주로 직경 20 Å이하의 내부 작은세공이 비표면적의 대부분을 차지하고 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.

세공분포는 세공의 크기에 따른 세공체적의 분포를 구하는 것으로 세공의 지름 혹은 반지름에 대해 단위질량당 세공부피로 나타내는 누적 혹은 미분형태의 분포곡선에서 세공구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 불규칙한 입자 안의 세공을 직접적인 방법으로 조사하는 방법은 매우 어렵다. 세공분포는 세공의 크기와 부피를 종합적으로 나타내는 특성치이다. 측정하는 방법에는 기체 흡착법, 수은 침투법, 그리고 광학 혹은 전자현미경을 이용한 방법이 있으며, 일반적으로 기체 흡착법이나 수은 침투법을 이용하여 측정한다. 기체 흡착법은 분자크기가 다른 기체의 흡착여부로부터 세공크기의 범위를 결정하고, 흡착등온선에서 세공크기 분포를 유추하며, 흡착량으로부터 세공부피를 계산하는 방법으로 질소 흡착법이 주로 사용된다. 수은 침투법은 압력에 따라 침투될 수 있는 세공크기가 다르다는 점을 이용하여 압력을 높여가면서 수은 침투량을 측정하여 세공크기 분포를 얻는다.

## 2) 표면화학 특성

활성탄의 흡착 특성은 세공 구조뿐만 아니라 표면 화학 특성에도 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>42)</sup> 활성탄의 표면화학적 성질은 표면에 존재하는 phenolic, carbonyl, carboxyl 및 lactone 등의 작용기들에 의해 정해지며, 작용기의 변화를 통해 황화합물과 아민류 등의 비교적 저분자량 극성물질의 흡착에도 큰 효과를 기대할 수 있다. 이에 각 작용기에 대한 정성 및 정량적인 분석이 가능한지에 대한 기초적인 접근이 이루어지면서, Boehm 등<sup>43)</sup>은 표면에 생성된 작용기들의 농

도는 표면 산성도(acidity)를 결정한다는 것에 주목하여 NaOH이 활성탄 표면의 작용기를 중화시킨다고 가정한 중화적정분석법을 제안하였고, 이를 이용하여 활성탄 표면에 생성된 작용기들의 농도와 흡착능과의 상관관계를 고찰한 연구<sup>44~46)</sup>가 보고되고 있다. 그러나 중화적정분석은 활성탄의 표면에서 일어나는 화학적 변화, 즉 표면의 구성원소, 조성비 및 화학적 결합상태에 의해 나타나는 표면의 특성에 대해 직접적인 정보를 제공하지 못한다. 다른 방안으로 소재연구에서 재료의 표면을 분석하는데 사용되어지는 X-선 광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)을 활성탄의 표면분석에 응용하는 연구가 진행되고 있다.



## 4. 흡착이론

### 1) 물리흡착과 화학흡착

흡착은 흡착하는 특성에 따라 물리흡착(physical adsorption, physisorption)과 화학흡착(chemical adsorption, chemisorption)으로 분류되는데, 물리흡착을 지배하는 힘은 비교적 약한 van der Waals 힘이고, 화학흡착을 지배하는 것은 강한 이온결합 또는 공유결합 등의 화학결합이다.

물리흡착일 경우는 흡착제 표면과 흡착질간에 전자의 공유를 갖지 않기 때문에 흡착질은 소위 분자간 인력 즉, London의 분산력에 의해 흡착제의 표면 가까이 일시적으로 붙잡힌 상태에 놓여져 있다. 이렇게 약하게 흡착된 분자는 짧은 시간에 쉽게 탈착 및 재생될 수 있기 때문에 가역적이라고 보며 대부분의 기상흡착이 이에 해당한다. 반면에 화학흡착은 흡착제와 흡착질간에 전자의 이동에 의한 화합물이 형성되기 때문에 비가역적이라고 보며, 대부분의 액상흡착이 이에 해당한다. 그러나 유기물 흡착은 물리흡착과 화학흡착이 동시에 일어나는 일이 많기 때문에 흡착용량이 크고 흡착된 물질의 탈착이 어렵다. Table 3은 이러한 물리흡착과 화학흡착의 차이점을 나타낸 것으로, 물리흡착은 대부분의 기상흡착에 해당하며 흡착열이 작고 반응속도는 매우 빠르며, 흡착질에 대해 비선택적이다. 이에 반해 화학흡착은 실제 화학반응을 포함한 비가역 반응으로 액상흡착에 해당하며 흡착열이 높고 반응속도가 느린 것이 특징이다.

Table 3. Comparison of physical adsorption and chemisorption <sup>47,48)</sup>

Classification	Physical adsorption	Chemisorption
Adsorbent & adsorbate	Non specific	Highly specific
Heat of adsorption	Low ( $<2$ or $3$ times latent heat of evaporation)	High ( $>2$ or $3$ times latent heat of evaporation)
Temperature	Only significant at relatively low temperature	Possible over a wide range of temperature
Adsorption rate	Rapid	Slow
Coverage	Monolayer or multilayer	Monolayer only
Reversibility	Reversible	Irreversible
Activation	Non-activated	Activated
Electron transfer	No electron transfer although polarization of sorbate, may occur	Electron transfer leading to bond formation between sorbate and surface

## 2) 흡착 메카니즘

흡착현상 전체를 설명할 수 있는 체계화된 이론이 확립되어 있지는 않지만, 실험적으로나 경험적인 현상에 근거한 증거들을 통해 살펴본 흡착 메카니즘의 개념도를 Fig. 3에 나타내었다.<sup>49)</sup> Fig. 3에서와 같이 흡착 메카니즘은 다단계의 과정이 결합되어진 형태로서 흡착질이 흡착제의 기공을 통과할 때의 각각의 과정은 다음과 같다.

- Ⓐ 벌크상의 농도가 높은 흡착질이 흡착제의 외부 필름을 통하여 확산되어 들어간다.
- Ⓑ 외부 표면에 흡착질이 흡착된다.
- Ⓒ 혹은 기공속으로 곧장 확산되어 들어간다.
- Ⓓ 흡착질이 물리흡착력 또는 화학 흡착력 등에 의하여 빈공간을 찾아 흡착하게 된다.
- Ⓔ 흡착된 흡착질이 표면을 따라 확산되어 더 깊숙한 곳으로 들어간다.
- Ⓕ 흡착질이 흡착제로부터 이탈되어진다.
- Ⓖ 기공을 따라 흡착질이 확산되어 빠져 나가게 된다.
- Ⓗ 이동상으로 외부 필름을 통과하여 흡착제를 벗어나게 된다.

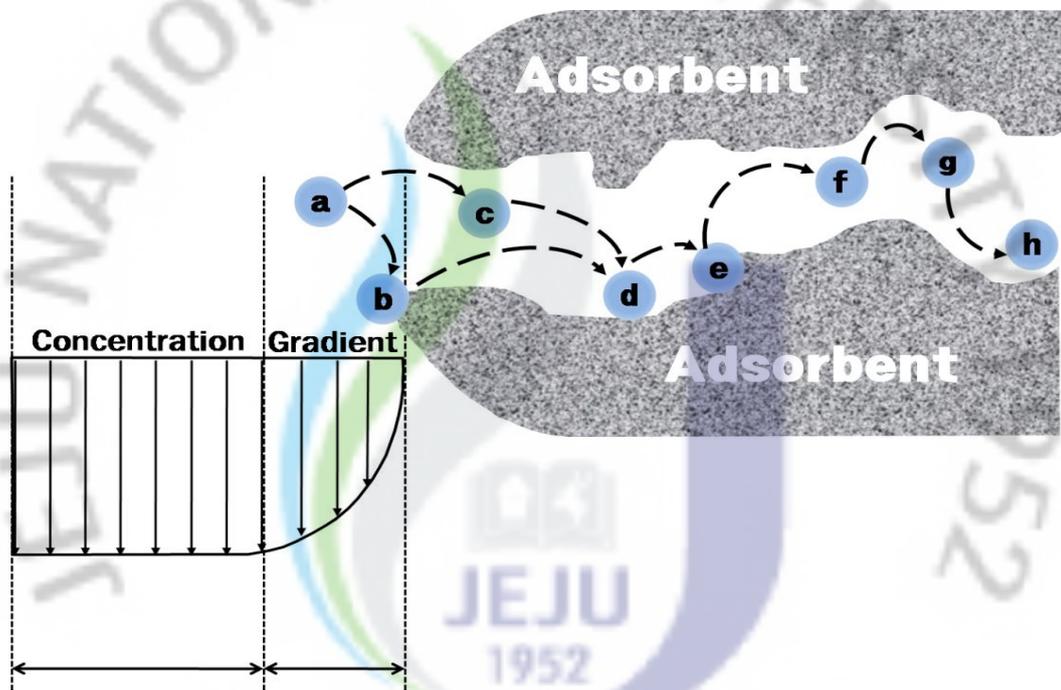


Fig. 3. Mechanisms of adsorption.

### 3) 연속흡착 공정

#### (1) 파과곡선

흡착제 충전층에 흡착질을 함유한 유체를 통과시키면 초기에는 흡착질을 함유하지 않은 청결한 유체가 층으로부터 유출하지만 어느 시간이 경과하면 흡착질이 유출하여 그 농도가 허용 기준치를 초과하는 파과가 일어난다. 이때 유출물의 경시변화를 나타낸 곡선을 파과곡선(breakthrough curve)이라 한다.

Fig. 4는 일반적으로 단일 성분에 대해 흡착실험으로 얻어지는 파과곡선을 나타낸 것으로, 흡착제가 더 이상 흡착하지 않고 포화에 도달한 시간까지 흡착된 흡착질의 양을 나타내는 흡착량은 그림에서 빗금면적 ①과 같으며 이론적으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$q = \frac{1}{W} C_o Q (t_T - \frac{1}{C_o} \int_0^{t_T} C_i dt) \quad (1)$$

여기서,  $t$ 는 시간(min),  $q$ 는 평형 흡착량(mg/g),  $C_o$ 는 흡착층 입구에서의 흡착질 농도(ppmv),  $C_i$ 는 임의시간에서의 흡착층 출구에서의 흡착질 농도(ppmv),  $W$ 는 흡착제 충전량(g),  $t_T$ 는 흡착제가 더 이상 흡착하지 않고 포화에 도달한 시간(min),  $Q$ 는 유입되는 흡착질 가스의 유량(L/min)을 나타낸다.

Fig. 5는 혼합성분에 대한 고정 흡착층의 파과특성에서 볼 수 있는 핵심성분과 비핵심성분의 파과곡선을 나타내고 있다. 여기서 비핵심성분의 파과곡선으로부터 얻을 수 있는 평형 흡착량은 빗금친 면적 ①과 ②를 합한 것에 해당하며, 핵심성분에 대한 파과곡선에서 얻을 수 있는 평형 흡착량은 빗금친 면적 ①과 ③에 해당한다.

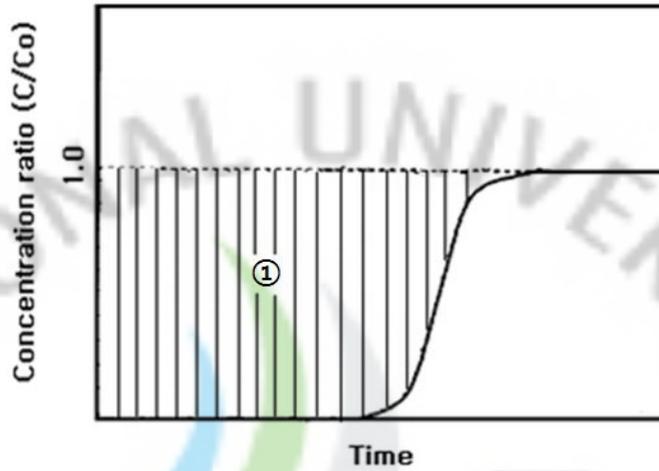


Fig. 4. Determination of adsorbed amount for single gas.

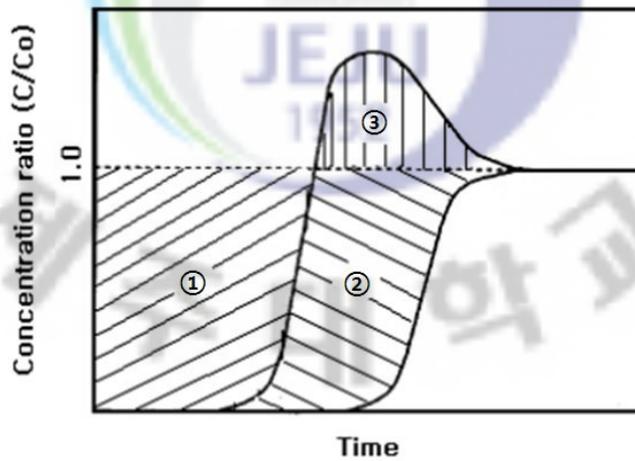


Fig. 5. Determination of adsorbed amount for binary gases.

## 5. VOCs 및 황화합물 제거 방법

### 1) VOCs 및 황화합물의 특성

냄새물질은 소음과 함께 감각 오염물질로 주요한 민원의 대상이 되고 있는데, 냄새를 일으키는 원인물질이 특정한 몇 가지 냄새나는 물질에 의한 것이 아니고, 매우 다양한 물질을 포함하는 특징을 가지고 있다. 현재 알려져 있는 냄새물질은 약 40만종이 존재하며, 그 중 인간은 2,000 ~ 4,000 종의 다른 냄새물질을 식별할 수 있다고 알려졌다. 냄새물질은 물질마다 사람이 냄새를 느낄 수 있는 최소농도, 즉 최소감지농도(detection threshold)를 가지고 있는데, 이는 인체의 유해성을 비롯하여 냄새물질을 평가할 때 대단히 중요하며, 일부 특정 냄새물질은 ppbv 미만의 매우 낮은 최소감지농도를 가지고 있다.<sup>50)</sup> 일반적으로 냄새물질은 hydrogen sulfide(H<sub>2</sub>S), methyl mercaptan 등의 황화합물과 acetone, benzene, styrene, toluene 등의 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds)이 주를 이루고 있다. Table 4에서 보는 바와 같이 이들 물질은 대부분 분자량이 30 ~ 100 정도의 저분자화합물이며, 비교적 휘발성이 큰 물리·화학적 특성을 가지고 있다.

VOCs는 지금까지 대기 중에서 질소화합물과 공존하며 햇빛의 작용으로 화학반응을 일으켜 화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학 스모그를 발생시키는 일반 대기오염물질로 인식되어 왔다. 그렇지만 최근 VOCs가 자연생태계에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 이루어지면서 자연환경은 물론 인간에도 유해한 영향을 미치는 것으로 나타나 이에 대한 관심이 증가하고 있다.<sup>51)</sup> VOCs는 Table 4에 나타난 바와 같이 황화합물, 아민류 등의 물질과 비교하여 최소감지농도가 높게 나타나며, benzene의 경우 간신히 냄새를 느낄 수 있는 정도의 4.68 ppmv의 최소감지농도를 나타내고 있다. VOCs는 낮은 농도에서도 불쾌감과 혐오감을 유발하며 산업공정에서 광범위하게 사용됨은 물론 해마다 수백만톤씩 생산되어 대기환경 중으로 대량 누출될 수 있는 위험성을 내포하고 있다. 더욱이 주요 VOCs는 인체에 미치는 영향이 매우 크며, 비뇨기 이상이나 장액의 분비에 이상

이 생기거나<sup>52)</sup> 매우 낮은 농도에 노출되어도 암을 유발하는 것으로 알려져,<sup>53)</sup> VOCs의 배출은 엄격한 규제 대상이 되고 있다.<sup>54,55)</sup>

황화합물계 냄새물질들은 대부분 악취규제대상물질로 지정되어 있고 매우 낮은 농도에서도 그 냄새를 느낄 수 있을 정도로 자극적인 물질로 심미적인 거부감을 주는 물질이다.<sup>56)</sup> 그 중 하나인 H<sub>2</sub>S는 부패된 계란 냄새가 나는 무색의 악취물질로서 장시간 노출시에는 두통, 현기증, 호흡장애 등을 일으키며, 500 ppmv 이상의 고농도의 H<sub>2</sub>S를 흡입시에는 의식불명, 경련, 호흡마비를 일으키며 사망에 이르게 하는 것으로 알려져 있다. Methyl mercaptan은 썩은 양배추 냄새가 나는 무색의 기체로, H<sub>2</sub>S 보다 낮은 0.1 ppbv의 최소감지농도를 갖고 있기 때문에 가스관에서 가스가 누출되는 것을 감지하기 위한 냄새 유발물질로 사용되기도 하며, 일정농도 이상에서 짧은 시간동안 피폭될 경우 사람에게 최면 등의 가벼운 자극을 주지만, 장시간 노출되었을 경우에는 중추신경 마비를 일으키는 등의 심각한 독성을 나타낸다.<sup>57)</sup>

제주지역은 최근 냄새관련 민원이 급격히 증가하고 있는데, 국내 타 지역과는 다르게 화학공장 등의 대규모 산업시설이 존재하지 않지만 하수종말처리장, 음식물 퇴비화 시설 등을 비롯하여 대규모로 밀집되어있는 양돈농가에서 발생하는 냄새물질이 주요 민원의 원인으로 지적되고 있다.<sup>26,27)</sup> 음식물 퇴비화 시설에서는 H<sub>2</sub>S, methyl mercaptan, trimethylamine, acetaldehyde 등이 발생하여 악취를 유발함은 물론 발암물질로 알려진 benzene, chloroform, styrene 등도 배출되고 있다.<sup>58)</sup> 그리고 제주지역 양돈시설에서 배출되는 냄새물질에는 50여종의 넘는 황화합물, 방향족류, 케톤류, 알코올류 등이 혼합되어 배출되고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>27)</sup>

Table 4. Physicochemical characteristics of main odorous compounds

Odor compounds	Chemical formula	Molecular weight	Specific density	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Threshold concentration (ppm)
Hydrogen sulfide	H <sub>2</sub> S	34.08	1.189	-82.9	-59.6	0.0005
Methyl mercaptan (Methanethiol)	CH <sub>3</sub> SH	48.11	0.896	-121	8	0.0001
Dimethyl sulfide	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	62.13	0.846	-83.2	37.3	0.00012
Dimethyl disulfide	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	94.2	1.057	-	116	0.0002
Ammonia	NH <sub>3</sub>	17.03	0.597	-77.7	-33.4	0.15
Trimethylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	59.11	0.662	-124	3.5	0.00011
Acetaldehyde	CH <sub>3</sub> CHO	44.05	0.783	-123.5	20.2	0.0015
Propionaldehyde	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	58.08	0.807	-81	49.5	0.0015
n-Butyraldehyde	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	72.10	0.817	-99	75.7	0.00029
iso-Butanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	74.12	0.805	-108	107	0.012
Ethyl acetate	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88.10	0.901	-82.4	77.1	0.00025
Methyl isobutyl ketone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOCH <sub>3</sub>	100.16	0.796	-84.7	115.9	0.17
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	57.07	0.791	-	56.3	42
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	0.879	-	80	2.7
Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.13	0.866	-95	110.8	0.92
Styrene	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104.14	0.903	-31	145	0.033

## 2) VOCs 및 황화합물의 제거방법

지금까지 연구된 VOCs 및 황화합물 제거방법으로 흡수법,<sup>59,60)</sup> 생물학적 방법,<sup>61)</sup> 광촉매 산화법,<sup>62)</sup> 오존 산화법<sup>63)</sup> 및 플라즈마(Plasma) 공정법<sup>64,65)</sup> 등이 있으나 이들은 대체로 투자비용이 많이 들고, 냄새물질이 농도가 낮을 경우 처리 효율이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이에 반해, 에너지 절약 및 순환의 관점에서 경제적인 기술로 알려져 있는 흡착법<sup>66,67)</sup>은 저농도의 냄새물질들을 처리할 수 있을 뿐만 아니라 2차 오염물질이 발생하지 않는 장점을 가지고 있다.<sup>68,69)</sup>

흡착법은 기체의 분자나 원자가 고체의 표면에 달라붙는 성질을 이용하여 오염된 기체를 흡착제가 들어있는 흡착탑을 통과시켜 악취나 VOCs를 제거하는 방법이다. 흡착제는 실리카겔, 알루미나, 제올라이트 등이 있고, VOCs 제거용으로는 활성탄이 주로 사용되는데, 흡착제의 조합에 의해 다양한 악취가스에 적용이 가능하고, 탈취효과가 높기 때문에 1차 처리된 잔존취기의 제거방법으로서도 많이 적용되고 있다.

흡수법은 악취 및 VOCs를 액체의 흡수액과 접촉시켜 악취가스가 액상에 잘 용해하거나 화학적으로 반응하는 성질을 이용하여 악취가스를 제거하는 방법으로 흡수액은 주로 물이 사용되고, 친수성이 아닌 악취 물질인 경우에는 유기용매 등과 같은 약품을 사용된다. 이 방법은 비교적 설치비가 저렴하고, mist 또는 dust도 동시에 처리가 가능할 뿐만 아니라 가스냉각효과가 있는 장점이 있는 반면 장치의 부식이 심하며, 폐수가 발생하여 이의 부가적인 처리가 필요하고 유입 악취가스가 다양한 경우 다른 처리방법과 조합 처리해야 한다는 단점이 있다.

연소법은 산소를 공급하여 연료를 태움으로써 버너에 화염을 발생시켜 650~800℃ 범위의 비교적 고온에서 악취물질을 연소시켜 제거하는 방법으로 직접 연소법, 촉매 연소법등과 방법이 있다.<sup>70)</sup> 이 방법은 배기가스의 양이 많고 오염가스가 비교적 적을 때에 많이 사용되는데, 특정한 오염가스에 상관없이 효과적이고, 연소장치 효율의 감소가 없으며, 폐기되는 열량을 회수할 수 있는 장점이 있다. 그러나 단점으로는 투자비와 조업비가 많이 들고, 가연성 물질에 C, H, O 이외의 원소가 있으면 2차적인 오염을 유발시킬 수 있다.

광촉매 및 오존 산화법은 자외선 존재하에서 오존, 과산화물, o-라디칼과 같은

산화제를 이용하여 악취 및 VOCs를 이산화탄소와 물로 전환시키는 방법이다. 운전 관리비가 저렴하고 대용량의 악취가스제거에 고성능을 발휘하며 2차 폐기물도 없어서 비용면에서 효과적이다. 그러나 오존 단독으로는 적용 범위가 적어 후속처리로 흡수탑이나 흡착탑 등의 제거공정을 거치는 단점이 있다.

플라즈마 공정법은 전기에너지에 의한 펄스 코로나 방전을 유도하여, 배기가스 중에 함유된 오염물질을 산화, 분해 제거하는 기술이다. 일반 대기오염물질 뿐만 아니라 VOCs 및 황화합물도 쉽게 산화, 분해 제거가 가능하며, 배기가스 조성 및 가스온도에 대한 영향이 미미하여 별도의 전처리장치가 필요하지 않는 장점이 있다.

저온응축법은 악취물질을 포함하는 폐가스의 온도를 낮춤으로써 악취물질을 응축시켜 제거하는 방법으로 제거효율은 그리 높지 않으나 고농도 악취물질을 제거하는데 유효하며, 막분리법은 선택적 투과막을 사용하여 악취 및 VOCs를 분리하는 공정인데, 저농도에서 고농도의 범위까지 적용범위가 넓고 시설규모, 투자비 및 운전비가 낮고 2차 오염의 문제가 없다.

생물학적 제거 방법<sup>71,72)</sup>은 미생물을 사용하여 오염물을 이산화탄소, 물 그리고 유기체(biomass)로 전환시키는 방법으로 물리·화학적 방법에 비해 환경친화적이고 경제적인 대안법으로 부각되고 있다. 생물학적 방법은 일반적으로 기체-액체 처리법과 기체-고체 처리법으로 나누어지며, 포기조법, 스크러버법, 토양탈취법 등이 생물학적 방법으로 알려져 있다.

### Ⅲ. 실험장치 및 방법

#### 1. 실험 재료

본 연구에서 활성탄 제조에 사용된 재료는 biomass 자원인 폐감귤박으로써 제주도 지방개발공사 제1, 2 감귤복합 처리가공 공장에서 부산물로 발생하는 것을 사용하였다. 폐감귤박은 감귤주스 등의 가공과정에서 발생하기 때문에 수분이 다량 함유되어 있어 진공 동결건조하여 사용하였다. 진공 동결건조방법은 다량의 폐감귤박 원료를 3 ~ 4일의 짧은 기간동안 건조를 할 수 있을 뿐만 아니라 건조과정에서 원료의 물리적·화학적 변형을 최소화할 수 있고, 자연 건조과정에서 생기는 냄새 및 폐수의 배출이 없다는 장점이 있다. 먼저 폐감귤박 적정량을 각 슬라이드 판에 얇게 펴서 냉동고에 넣고 -20℃로 24 hr 동안 냉동시킨 다음, 진공 동결건조기(일신랩, PVTFD200A)에서 72 hr 처리하여 수분을 완전히 제거하고, 이를 일정 크기로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

## 2. 활성탄 제조

원료인 폐감귤박을 진공 동결건조하여 건조시료를 얻고 이를 사용하여 탄화공정을 수행한 다음에 활성화제 KOH, NaOH 및  $ZnCl_2$ 의 침적비율을 달리하여 탄화시료에 첨가하고 활성화공정을 수행하였으며, 제조된 활성탄의 특성치를 분석하고 흡착실험을 수행하였다. 전체적인 폐감귤박 활성탄 제조과정을 Fig. 6에 나타내었다.

### 1) 실험장치

폐감귤박 활성탄 제조를 위해 본 연구에서 사용된 제조장치는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 반응로(muffle furnace), 세정장치 및 건조오븐 등의 3개 부분으로 구성되어 있다. 그림에서 보듯이 muffle furnace와 연계하여 설치된  $N_2$  가스 유입장치와 냉각기는 각각 로 내의 환원분위기를 구축하고, 탄화 및 활성화공정 중에 발생하는 가스를 냉각하여 방출되도록 하였다. Muffle furnace내에는 내화벽돌을 쌓고 전열선으로는 siliconit를 사용하였으며, 온도조절 장치를 설치하여 실험의 수행조건에 따라 온도상승속도 및 지속시간을 인위적으로 조절할 수 있는 자동제어시설을 갖추었다.  $N_2$  가스 유입장치는 약  $20 \text{ kg/cm}^2$ 으로 충전된  $N_2$  가스와 압력조절장치 그리고 muffle furnace에 주입되는  $N_2$  가스의 유량을 측정하기 위하여 유량계를 설치하였다.

또한 탄화 및 활성화공정 후에 얻은 시료의 세척과 건조를 위해 세정장치와 건조오븐을 구성하였다. 세정장치 상단에는 온수와 냉수를 연속적으로 공급할 수 있는 관을 설치하였고, 하단에는 100 mesh 크기의 stainless 망을 설치하여 세척시 시료의 유실을 막았다. 건조기에서 건조온도는  $105^\circ\text{C}$ , 건조시간은 24 hr로 설정하였다.

### 2) 탄화공정

탄화공정은 10 ~ 35 mesh 크기로 분쇄된 건조시료를 사용하여 탄화온도를 200 ~ 700°C로 하고, 각 탄화온도에서 탄화시간을 0.5, 1, 1.5 hr로 달리하여 수행하였다. 먼저, muffle furnace에 100 mL/min의 유량으로 N<sub>2</sub> 가스를 공정이 끝날 때 까지 계속적으로 유입하여 환원분위기를 조성하고, 목적하는 탄화온도에 도달하면 일정량의 시료를 stainless 용기에 담고, 외부 공기와의 접촉을 차단하기 위해 뚜껑을 닫아 밀폐하고, 이를 muffle furnace 내에 넣은 후 탄화시간을 조절하여 탄화공정을 수행하였다.

탄화공정이 끝나면 시료 용기를 꺼내어 상온으로 냉각시키고, 탄화시료를 세정 장치에 넣어 뜨거운 물과 찬물로 수회 세척과정을 반복한 후 105°C에서 24 hr 동안 건조오븐에서 건조하였다. 그리고 공기중의 불순물이나 수분의 영향을 최소화하기 위해 데시케이터에 보관하였다.

### 3) 화학적 활성화공정

활성화공정에서는 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub> 등의 활성화제를 각각 10 g, 20 g 및 30 g씩을 증류수에 녹여 용액을 조제하고, 이 용액 100 mL에 탄화시료 10 g씩을 넣고 충분히 섞어 침적비율이 100, 200 및 300%인 활성화시료를 만들어 사용하였다. 활성화온도는 400 ~ 900°C, 활성화시간은 0.5 ~ 2 hr로 달리하여 각 활성화제에 대해 침적비율이 100 ~ 300%인 활성탄을 제조하였고, N<sub>2</sub> 가스 유입, 세척, 건조 및 시료보관 등의 공정상의 일반적인 조건은 탄화공정과 동일하게 하였다. 제조된 활성탄은 세척 및 건조과정을 거치고 난 후 데시케이터에 보관하였다.

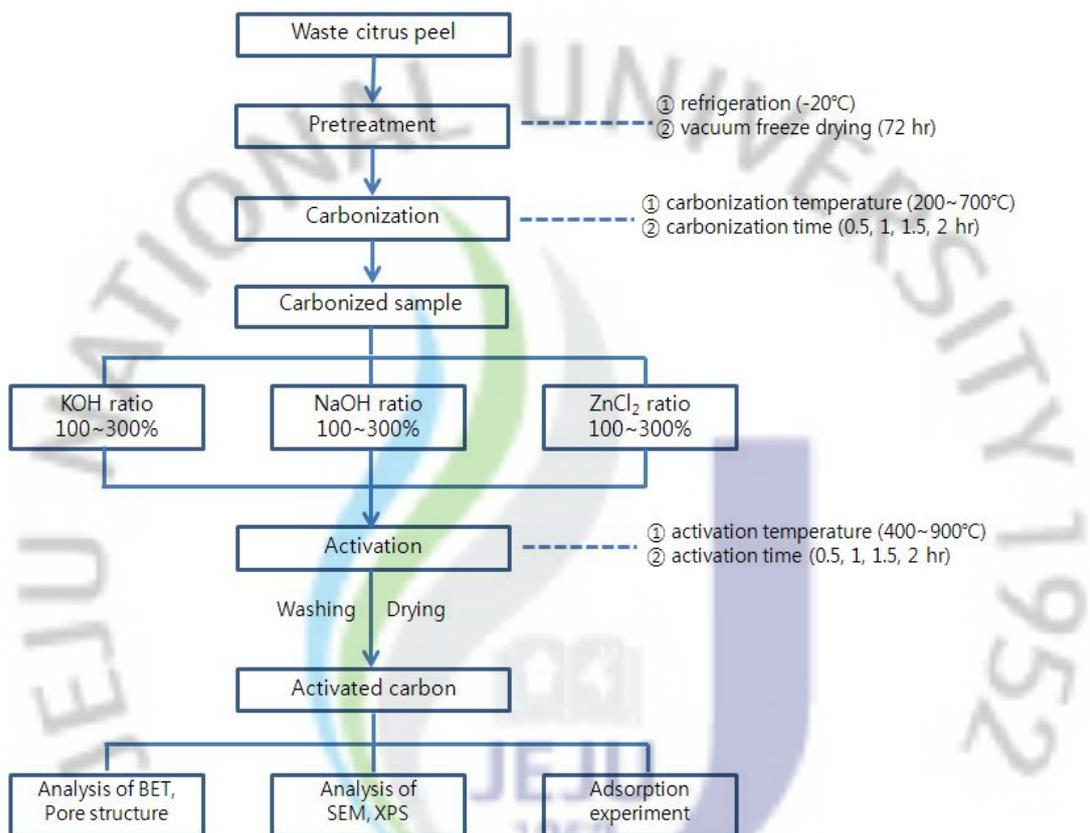


Fig. 6. Schematic diagram for the preparation of activated carbon from waste citrus peel using chemical activation method.

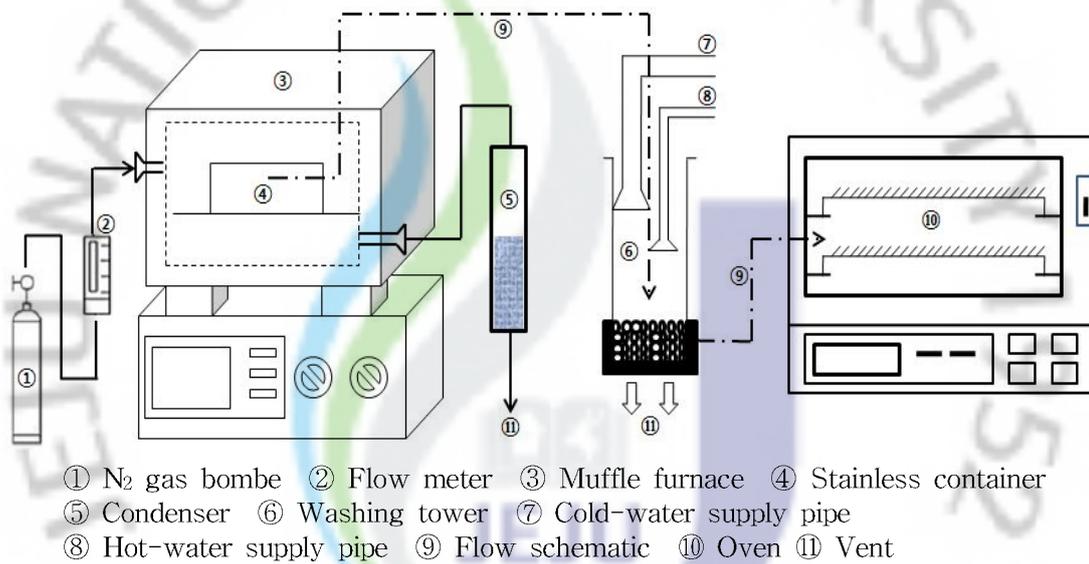


Fig. 7. Schematic diagram of activated carbon preparation system.

### 3. 물성 분석

#### 1) 열적특성 분석

진공 동결건조시킨 폐감귤박의 열적특성을 분석하기 위하여 열중량 분석기 (thermogravimetric analyzer, Perkin-elmer, TGA 7, USA)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 폐감귤박 시료를 TGA sample pan 위에 올려놓고, N<sub>2</sub>를 흘려주어 시료의 산화를 방지하였으며, 승온속도를 10°C/min으로 설정하였고, 분석온도의 범위는 50 ~ 700°C로 하였다.

#### 2) 성분분석

진공동결건조시킨 폐감귤박 시료와 활성탄 제조과정에서 얻은 탄화시료 및 활성탄의 성분분석을 위해 CHN 분석기(Leco co., CHN-900, USA)와 X-선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer, Shimadzu, XRF-2100, Japan)를 이용하였다.

CHN 분석은 시료를 1,150°C 정도의 고온에서 연소하여 각종 원소를 함유한 가스로 분해하고 이들 가스의 열전도도 측정을 통해 각 시료의 탄소(C), 수소(H), 질소(N)의 함량을 측정하였다. 그리고 X-선 형광분석을 통해 각 시료의 원소들에서 발생하는 2차 X-선을 분광시켜 검출되는 X-선의 파장과 강도를 측정하여 무기물의 조성을 분석하였다.

#### 3) 요오드 흡착능

요오드 흡착능은 KS 활성탄 시험 방법(KS M 1802)에 따라 측정하였다. 완전히 건조된 시료 약 0.5 g을 0.1 mg까지 정확히 취하여 마개달린 100 mL 플라스크에 넣고 0.1 N-요오드 표준용액 50 mL를 정확히 가한 후 실온에서 수평진탕기를 사용하여 200 rpm으로 15분간 진탕하였다. 다시 50 mL 원심분리관에 옮겨

넣고 원심분리기를 사용하여 시료를 침전시켰다. 이 중에서 상등액 10 mL를 정확히 분취하여 0.1 N-티오황산나트륨 용액으로 적정하여 요오드의 황색이 묽어졌을 때 지시약으로 전분용액 1 mL를 가하고 다시 적정을 계속하여 요오드전분의 청색이 없어지는 때를 종말점으로 하였다. 측정치는 다음의 식에 의하여 산출하였다.

$$A = \frac{(10f' - Bf) \times 12.69 \times 5}{S} \quad (2)$$

여기에서,

A : 요오드 흡착량(mg/g)

B : 적정에 사용한 0.1 N-티오황산나트륨 용액의 양(mL)

f : 0.1 N-티오황산나트륨 용액의 factor

f' : 0.1 N-티오황산나트륨 용액에 대응하는 요오드 용액의 factor

12.69 : 0.1 N-티오황산나트륨 용액 1 mL의 요오드 상당량(mg)

S : 시료의 무게(g)

#### 4) 비표면적, 세공부피 및 세공분포

제조된 폐감귤박 활성탄의 비표면적과 세공특성은 BET 비표면측정기 (Micromeritics, ASAP-2010) 및 mercury porosimeter(Micromeritics, poresizer 9320)를 이용하여 분석하였다. 시료를 온도 350℃와 질소 분위기에서 완전히 탈기시킨다음에 BET 비표면측정기를 이용하여 77 K에서 질소 흡착에 의해 비표면적, 세공부피 및 세공분포를 측정하였다.

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<sup>73)</sup>에 의해 계산되었다. 세공분포는 세공크기별 평균직경에 대한 부피값( $dV/d\log(D_p)$ )의 분포로 나타내었다.

#### 5) 주사전자현미경 분석

탄화시료 및 활성화탄의 표면 공극의 분포와 형태는 주사전자현미경(scanning electron microscope(SEM), Hitachi, S-2460N, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

#### 6) 표면화학 분석

탄화 및 활성화공정에서 제조된 탄화시료와 활성화탄에 대한 표면의 원소 조성 과 화학적 변화는 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), Thermo VG Scientific, Multilab-2000, UK)를 사용하여 조사하였다.



#### 4. 제조한 폐감귤박 활성탄의 VOCs 및 황화합물 흡착실험

활성화공정을 통해 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub>의 침적비율을 달리하여 제조된 폐감귤박 활성탄 중에서 요오드 흡착성능이 가장 우수하고 넓은 비표면적을 갖는 활성탄을 선정하여 기상 회분흡착실험 및 연속흡착실험을 수행하였다.

대상기체는 최근 제주지역의 양돈농가 등에서 배출되어 제주도의 청정이미지에 위해가 되고 있으며, 주요 민원의 대상이 되고 있는 대표적 VOCs 물질 중 극성물질인 acetone과 비극성물질인 benzene, 그리고 황화합물중에서는 악취물질로 지정된 methyl mercaptan을 선정하였다. 대상가스들의 물성을 Table 5에 나타내었다.



Table 5. Physical properties of adsorbates

Component	Acetone	Benzene	Methyl mercaptan
Formula	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> SH
Molecular weight (MW) (g/mol)	57.07	78.11	48.11
Density (g/ml)	0.791	0.879	0.896
Boiling point (b.p) (°C)	56.3	80	8
Vapor pressure (mmHg)	194	79.4	1,536
Diameter (nm)	4.82	5.26	-
Remark	Ketone	Hydro carbons	Sulfur

## 1) 회분흡착실험

Fig. 8은 회분흡착실험에 사용된 실험장치를 나타낸 것이다. 크게 회분반응기와 전동식 roll장치 등으로 구성되어 있으며, 250 mL 용량의 갈색 유리병을 회분 반응기로 사용하였다. 전동식 roll장치로 회분반응기를 일정한 속도로 회전을 시켜 충분히 혼합하였다. 흡착실험은 실내온도를 25°C로 일정하게 유지하여 수행하였다.

회분흡착실험은 먼저 여러개의 반응기에 일정량의 폐감광박 활성탄을 채우고 진공펌프를 이용하여 반응기 내부를 진공상태로 만들었다. Acetone과 benzene은 원하는 오염물질의 농도가 되도록 실린지를 이용하여 일정량의 액체를 반응기에 주입하여 기화시켰으며, methyl mercaptan은 gas bombe에 있는 기체를 직접 주입하였다. 그리고 난 후 회분반응기를 전동식 roll장치에 올려놓고 충분히 흡착평형에 도달할 수 있도록 회전시키면서 실험을 진행하였으며, 일정시간 간격마다 반응기를 하나씩 들어내어 gas-tight syringe로 가스를 채취하고 가스크로마토그래피를 이용하여 농도를 측정하였다. 평형흡착실험은 여러개의 반응기에 폐감광박 활성탄의 양을 달리하여 채우고, 같은 방법으로 실험하면서 6 hr 뒤에 반응기 내의 기체 농도를 측정하였다.

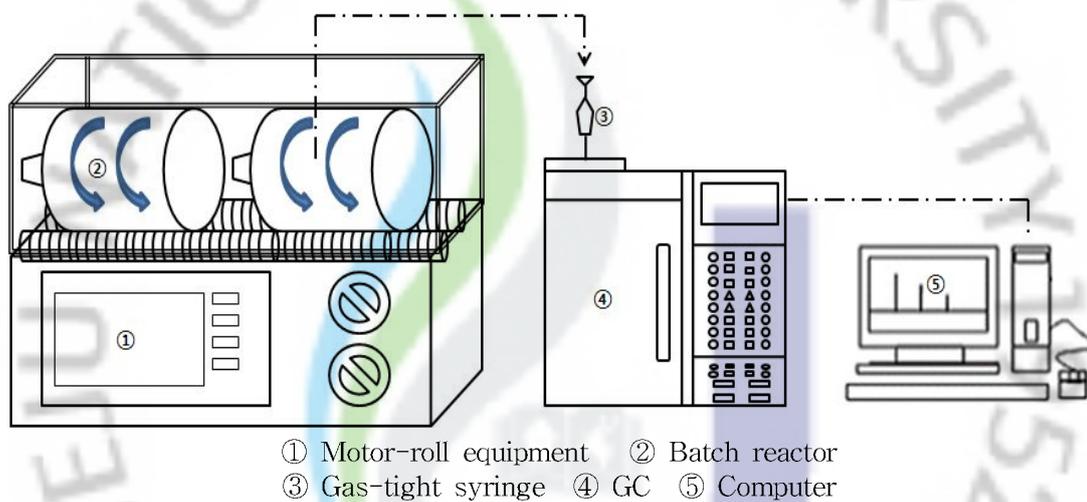
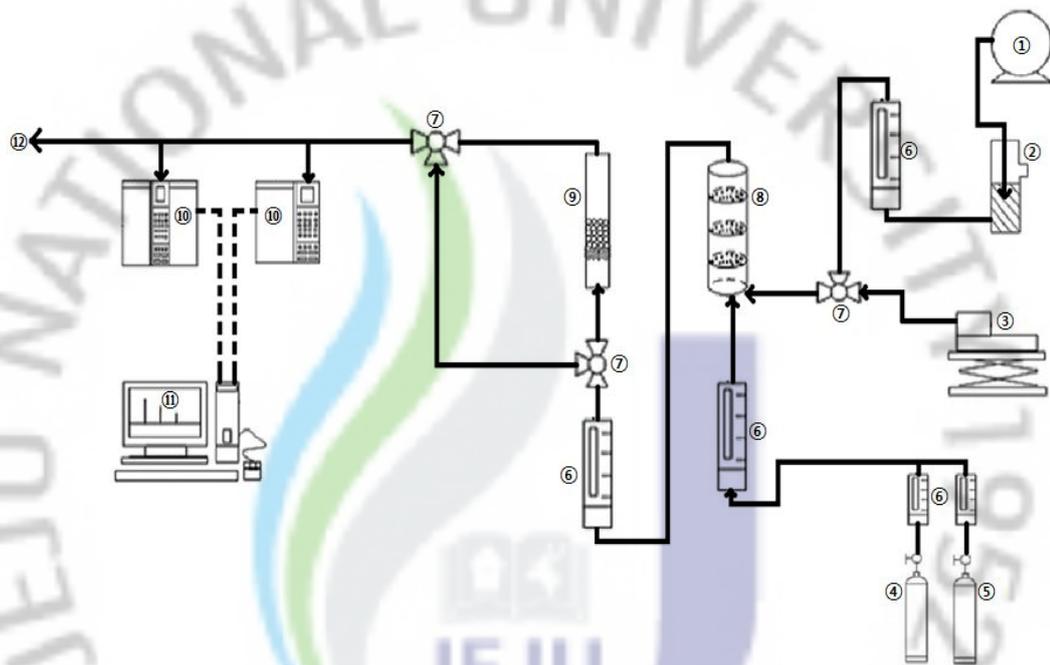


Fig. 8. Schematic diagram of batch experiment apparatus.

## 2) 연속 흡착실험

연속 흡착실험 장치는 Fig. 9에서 보여 지는 것처럼 공기 펌프, 실린지 펌프, methyl mercaptan 가스 봄베, 혼합기 및 흡착 반응기 등으로 구성되어 있다. 흡착 반응기는 내경 12 mm, 외경 16 mm, 그리고 높이 145 mm인 pyrex 유리관을 사용하였으며, 실험실 온도는 25℃로 일정하게 유지하여 운전하였다.

Acetone 및 benzene의 흡착 운전은 공기 펌프에서 공급되는 대기중의 공기를 실리카겔층을 통과시켜 수분을 제거한 다음에, 실린지 펌프(Cole Parmer International, U.S.A p-74901-10)로 유입시키는 액상의 acetone과 benzene을 이 공기에 의해 기화되도록 하였다. 기화된 acetone 및 benzene 가스는 혼합기에서 공기와 충분히 혼합되게 한 후 흡착 반응기의 하부로 유입시켜 상부로 배출되게 하였다. Methyl mercaptan 흡착 운전은 먼저 regulator로 methyl mercaptan 가스와 공기의 유출 압력을 일정하게 한 다음 유량계로 공기와 methyl mercaptan 가스의 유량을 조절하여 유입농도를 일정하게 유지시켰다. 이 가스를 흡착 반응기의 하부로 유입시켜 상부로 배출되게 하였으며, 가스크로마토그래피를 사용하여 유출되는 가스의 농도를 분석하였다.



- ① Air pump ② Silicagel ③ Syringe pump ④ Methyl mercaptan gas bombe  
 ⑤ Air gas bombe ⑥ Flow meter ⑦ valve ⑧ Mixing chamber  
 ⑨ Adsorption tower ⑩ GC ⑪ Computer ⑫ Vent

Fig. 9. Schematic diagram of continuous experiment apparatus.

### 3) 분석방법

Acetone과 benzene 가스의 농도는 DB-624 capillary column(30 m × 0.32 mm ID × 1.8 μm film thickness)과 불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피(Donam, DS-6200, Korea)로 분석하였으며, 가스크로마토그래피의 운전 시 oven 온도는 50℃, injector 온도는 250℃, 그리고 detector 온도는 200℃로 하였다. 그리고 methyl mercaptan은 FPD (Flame Photometric Detector)가 장착된 가스크로마토그래피(Shimadzu, GC-A9, Japan)를 사용하였으며, 가스크로마토그래피의 운전 시 oven 온도는 100℃, 검출기 온도는 220℃, injector 온도는 220℃이고, 공기, N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>의 유량은 각각 500, 20, 40 mL/min로 하여 분석하였다. Acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 가스크로마토그래피 분석 조건을 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Analytical conditions of gas chromatography

Item	Analytical condition	
	VOCs analysis	Sulfur analysis
Detector	FID	FPD
Oven temperature	50°C	100°C
Injector temperature	250°C	220°C
Detector temperature	200°C	220°C
Flow rate (N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :Air), mL/min	30 : 30 : 300	20 : 40 : 500

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 폐감귤박 원료 특성

#### 1) 폐감귤박 원료의 특성

본 연구에서 사용된 폐감귤박은 제주도지방개발공사 제1, 2 감귤복합 처리가공 공장에서 발생하는 것으로 진공동결건조를 통해 수분함량을 조사한 결과, 84 ~ 90%로 폐감귤박의 고형물 비중이 약 13%로 나타났다.

식품공전일반시험법<sup>74)</sup>에 의해 폐감귤박의 조성을 분석한 결과를 Table 7에 나타내었다. 폐감귤박은 대부분이 탄수화물(70.3%)로 구성되어 있고, 조단백질(10%), 회분(4.9%), 조지방(3.6%) 등의 물질로 구성되어 있었다. 폐감귤박의 오염 여부를 분석해본 결과에 의하면, 황색포도상주균, 장염비브리오, 살모넬라, 대장균 등의 미생물에 대해 음성의 결과를 보였으며, EPN을 포함한 117종의 농약과 Pb, Cd, Sn의 중금속은 검출되지 않았다. 즉 폐감귤박은 미생물, 농약 및 중금속에 오염되지 않은 순수한 천연 재료로 구성되어 있었다.

Table 8은 폐감귤박의 C, H 및 N의 함량과 회분물질의 조성을 나타낸 것이다. 탄소(C)의 함량은 48.3%, 수소(H)는 6.4%, 그리고 질소(N)는 4.1%로 조사되었으며, 특히, 원료의 탄소함량은 활성탄 제조에 있어서 매우 중요한 인자로 작용한다. 대체적으로 식물계 및 목질계 원료는 35 ~ 45%, 석탄계 원료는 65 ~ 85%의 고정탄소를 함유하고 있는 반면, biomass 원료는 대부분 7 ~ 18% 정도로 고정탄소 함량이 낮게 나타난다고 알려져 있다. 이는 biomass 자원을 이용하여 활성탄을 제조한 연구에서 보면 호두껍질의 경우 탄소함량이 21.6%,<sup>75)</sup> 왕겨는 10.9%,<sup>15)</sup> 커피폐기물은 7.5%<sup>20)</sup> 등으로 보고되었다. 이에 반해 폐감귤박은 탄소함량이 48.3%로 상업화되고 있는 식물계 및 목질계 원료의 탄소 함량과 비슷하며, 다른 biomass 자원과 비교하여 월등히 탄소함량이 높음을 알 수 있었다. 따

라서 활성탄을 제조하는 동안 탄소손실을 최소화하고 탄소를 고밀도화한다면 양질의 활성탄을 제조할 수 있을 것으로 사료된다. 폐감귤박 원료의 회분 중에는 Ca, K가 각각 38.2%, 33.3%로 대부분을 차지하고 있으며, Cu, S, Na, P, Si, Al 등의 순서대로 구성되어 있다.

조성물질 중 회분은 활성탄을 제조하는 과정에서 세공구조를 형성하는데 전혀 역할이 없는 것으로 알려져 있다. 오히려 원료 물질이 함유하고 있던 회분은 제조과정 후에도 남아있어 활성탄 표면에 형성된 기공을 막아 흡착을 방해하고 재생횟수의 원인이 되므로 가능하면 회분함량이 적은 원료의 선택이 중요하고,<sup>76)</sup> 일부 회분함량이 높은 원료에 대해서는 별도의 회분제거 공정이 필수적이다. 일반적으로 상용 활성탄의 원료로 이용되는 야자각, 코코넛 등의 회분함량은 0.1 ~ 2.6%이며,<sup>77,78)</sup> 식물계 및 목질계 원료의 회분함량은 거의 5% 이하로 보고되고 있다. 본 연구에 사용된 폐감귤박은 회분함량이 4.9%로 대체적으로 식물계 및 목질계 원료와 비슷한 수준이며, 반면 왕겨, 볏짚 등의 biomass 원료는 연구결과<sup>19,79)</sup>에 의하면 회분함량이 13 ~ 15%로 폐감귤박과 비교하여 많은 회분을 함유하고 있다.

Table 7. Composition of waste citrus peel

Compound	Composition, %
Crude protein	10.0
Crude fat	3.6
Carbohydrate	70.3
Ash	4.9
Moisture	11.2

Table 8. The composition of C, H, N and ash on waste citrus peel

Compound		Composition, %								
	C	48.3								
	H	6.4								
	N	4.1								
Ash	Inorganic element	Ca	K	Cu	S	Na	P	Si	Al	Total
		38.2	33.3	14.1	4.9	3.7	2.7	2.3	0.8	100
	Inorganic compound	CaO	K <sub>2</sub> O	CuO	SO <sub>3</sub>	NaO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
		36.2	29.3	11.2	9.3	4.1	4.8	3.9	1.2	100

폐감귤박의 열적 성질을 조사하기 위해서 TGA 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 열중량 변화를 살펴보면 폐감귤박의 열분해과정은 크게 3 단계로 관찰되었다. 1단계는 약 200°C 까지로써, 주로 폐감귤박 시료내의 수분과 알데히드, 알코올, 에스테르, 케톤, 유기산 등의 휘발성물질이 증발하는 것으로 예측되었다. Savador와 Sanchez<sup>80)</sup>는 탄소물질의 열분해 과정 중 100°C 전후에서는 수분이 증발하고, 200°C 부근에서는 약간의 휘발성물질이 제거된다고 보고하였다. 2단계는 200 ~ 350°C의 온도 범위로 짧은 열분해 온도 범위에서 원료의 급격한 중량감소가 일어나면서 폐감귤박 원료의 약 60% 정도의 중량이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 급격한 중량 감소 현상은 폐감귤박 시료에 다량 함유되어 있는 셀룰로오스가 2단계의 온도 영역에서 급격히 분해가 이루어지고, 펜토산과 1단계 열분해 과정에서 남아있던 일부 휘발성물질이 제거되어 나타나는 것으로 판단된다. Shafizadeh와 Fu<sup>81)</sup>의 셀룰로오스 열분해 특성에 대한 연구에서 220 ~ 260°C 부근에서 펜토산이 분해되고, 셀룰로오스는 300°C에서 분해가 시작되어 350°C에서 분해가 급격히 일어나며 400°C에서는 대부분이 분해하는 것으로 보고하였다. 폐감귤박의 경우도 셀룰로오스 등의 다량 함유되어 있는 이와 같은 열분해 특성을 나타낸 것으로 보인다. 마지막으로 350°C 이상의 3단계에서는 중량 감소율이 매우 작아지며, 500°C 이상에서는 열분해 반응이 서서히 종료되어 무게 변화가 거의 없어지는 것을 관찰할 수 있으며, 700°C의 열분해 온도에서는 약 70%에 해당하는 폐감귤박 원료의 무게가 줄어든 것으로 나타났다. 열분해 3 단계는 폐감귤박 원료가 열적으로 안정화되는 단계로 볼 수 있는데, 일부 중량 감소가 일어나는 것은 리그닌의 초기 분해는 50°C에서 일어나지만 최종 분해는 500°C까지 서서히 진행되고, 그 이상의 온도에서는 가스화 반응이 일어나 일부 탄소가 소비되는 것으로 사료된다.<sup>81)</sup>

You와 Kim<sup>20)</sup>의 커피폐기물의 열분해 과정에서는 원료내의 수분과 약간의 휘발성물질이 증발하는 1단계가 220°C까지로 관찰되고, 원료내의 휘발성물질이 제거되는 2단계는 약 500°C까지로 원료의 80% 정도의 무게 감소가 관찰되었다고 하였다. 또한 고추씨로부터 활성탄을 제조한 Kim 등<sup>82)</sup>은 고추씨의 열중량 분석에서 1단계는 25 ~ 250°C까지, 2단계는 약 500°C까지로 원료의 70%이상이 감소하는 열적 특성을 보였다고 하였다. 폐감귤박 원료는 커피폐기물, 고추씨 등의

biomass 자원과 비교하여 최종적으로 열분해 과정을 거친 무게 감소율은 비슷하였다. 그러나 폐감귤박 원료는 열분해과정에서 중량 감소율이 크게 나타나는 열분해 온도가 200 ~ 350℃로 다른 biomass 자원과는 달리 낮은 온도범위에서 열적 변화가 크게 나타났으며, 열적 안정화 또한 350℃의 다소 낮은 열분해 온도에서부터 시작되었다.



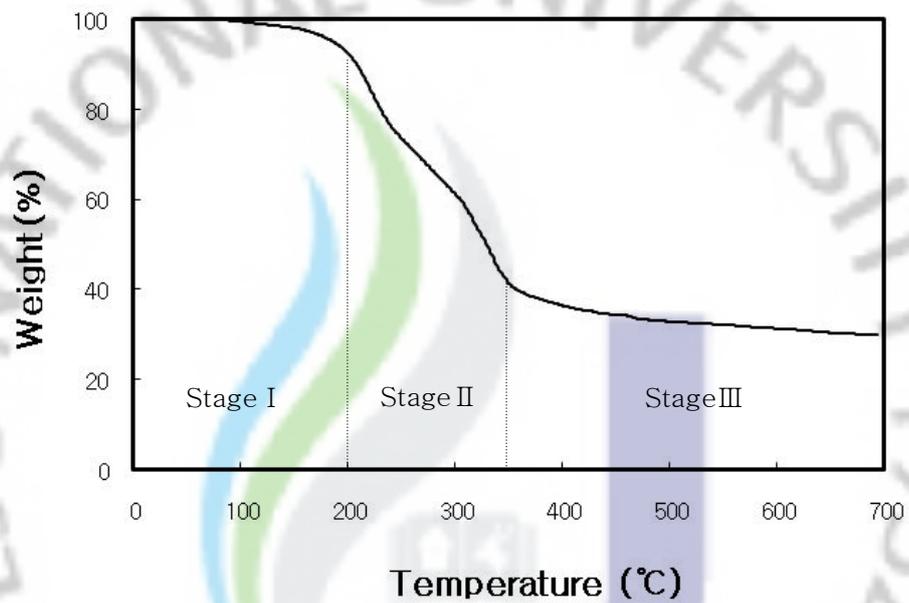


Fig. 10. Thermogravimetric analysis of waste citrus peel under N<sub>2</sub> atmosphere (temperature range: 50 ~ 700°C, heating rate: 10°C/min).

## 2. 활성탄 제조

### 1) 탄화공정

활성탄의 주요 성분은 탄소이므로 유기물로 활성탄을 제조하기 위해서는 탄화공정이 필요하며, 이 과정을 통해 활성탄 제조에 이용되는 무정형탄소를 얻는 것이 목적이다. 탄화공정에 있어서 온도는 탄화수율과 흡착특성에 커다란 영향을 미치며 세공구조의 생성에도 관련이 있어 적정 탄화온도를 설정하는 것은 매우 중요하다. 일반적으로 원료에 따라 다르지만 비교적 탄화온도가 높으면 탄화수율은 낮아지고, 비표면적은 어느 정도까지는 높아진다.<sup>83)</sup> 이는 탄화온도가 높을수록 세공구조가 발달한다고 할 수 있겠지만, 탄화온도는 너무 높을 경우 세공 붕괴가 있어 비표면적이 낮아질 수도 있다.<sup>84)</sup>

TGA 분석 결과를 통해 얻어진 폐감귤박의 열분해 특성에서 보면 폐감귤박이 갖는 열분해 특성 즉 짧은 온도 구간에서 급격한 중량감소가 일어나고 비교적 낮은 350°C에서의 열적 안정화가 이루어지는 점을 감안하여 본 연구에서 탄화공정은 탄화온도를 200 ~ 700°C, 탄화시간을 0.5, 1, 1.5 hr로 달리하여 수행하였다.

#### (1) 수율

탄화시킨 후 수율(yield)은 탄화전의 시료 무게에 대한 탄화공정을 거친 시료 무게의 비로써, 다음과 같은 식으로 구하였다.

$$Yield(\%) = \frac{\text{Amount of product}}{\text{Amount of Feed}} \times 100 \quad (3)$$

Fig. 11은 탄화온도 및 시간의 변화에 따른 수율을 나타낸 것이고, Table 9는 탄화과정을 통해 폐감귤박에 함유되어 있는 유기물이 탄소질 형태로 변하는 과정을 침출수의 색으로 확인한 결과이다. 침출수의 색은 각각의 온도와 시간에 따

라 탄화과정을 거친 시료에 1 N-NaOH 용액을 일정량 가하여 80°C에서 2 hr 동안 열을 가한 후 침출수의 색을 관찰함으로써 시료의 탄화정도를 간접적으로 확인해 볼 수 있었다. Fig. 11에서 보여지듯이 250°C 이하의 탄화온도에서는 0.5, 1, 1.5 hr 순으로 수율이 감소하지만 대체적으로 수율이 53% 이상으로 높게 나타났다. 그러나 이 조건하에서는 탄소질을 얻기 위해 탄화가 진척되는 과정으로 보이며, 폐감귤박의 수분 및 일부 휘발성물질이 제거되어 수율이 높은 것으로 사료된다. 탄화온도 300°C에서 0.5 hr 동안 탄화 시켰을 경우 탄화시간 1 hr 및 1.5 hr와 비교하여 수율이 30% 이상 높게 나왔으며, 0.5 hr에서는 진한노란색, 1 hr 및 1.5 hr에서는 연한노란색의 침출수를 나타내어 300°C에서는 탄화가 완전히 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다. 탄화온도 350°C에서 탄화시간을 1 hr 및 1.5 hr로 하였을 경우에는 수율은 35 ~ 42%로 나타났고, 이후 탄화온도를 높였을 경우에는 모든 탄화시간에 대해 수율이 서서히 안정화되어 약 30 ~ 32%의 수율로 탄화시간에 관계없이 비슷한 값을 보였다. 또한 Table 9에서 보면, 탄화온도 350°C, 탄화시간 1.5 hr에서 침출수의 색은 미탄화된 유기물이 알칼리 용액에 용융되어 나타나는 진한노란색 및 열은 노란색이 나타나지 않고 무색이었다.

Table 10은 탄화공정을 통해 350, 400 및 500°C의 탄화온도에서 1.5 hr 동안 탄화시켜 얻은 시료에 대해 C, H 및 N의 함량을 나타낸 것이다. 탄화온도 350°C의 경우 C의 함량은 68.5%, H는 5.3% 그리고 N은 2.8%이었으며, 400°C 및 500°C에서의 C의 함량은 탄화온도 350°C의 C함량과 비슷한 수준으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 11, Table 9 및 Table 10의 결과로부터 탄화가 완료되기 시작한 350°C, 1.5 hr를 적정 탄화조건으로 선정하였고, 이 조건에서 제조된 탄화시료를 활성화공정에 사용하였다.

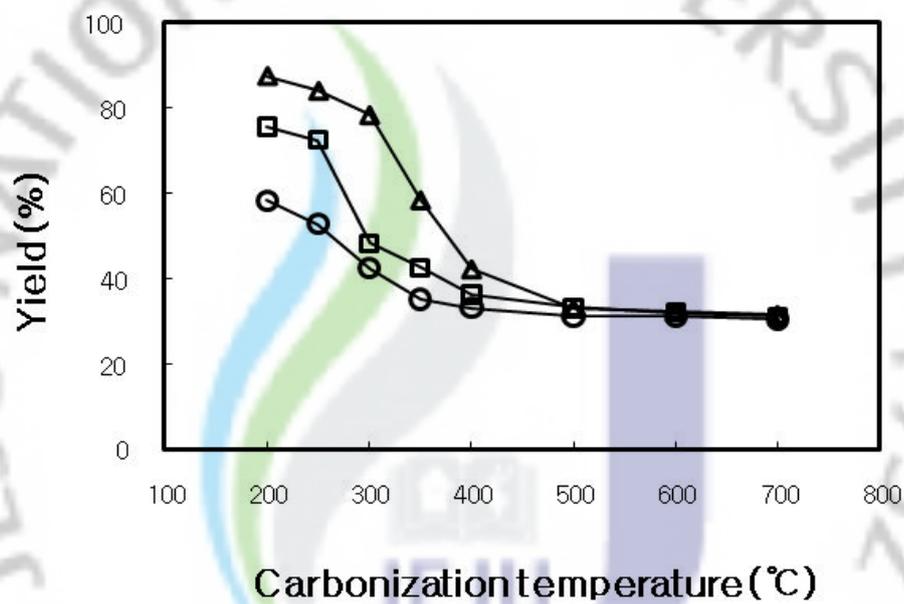


Fig. 11. Yield of carbonized sample as a function of carbonization temperature  
 ( $\Delta$ : 0.5 hr,  $\square$ : 1 hr,  $\circ$ : 1.5 hr).

Table 9. Color changes of leachate after adding 1 N-NaOH solution and heating for 2 hours at 80°C to the sample prepared with different carbonization conditions

Carbonization temperature (°C)	Carbonization time (hr)		
	0.5	1	1.5
200	Dark Yellow	Dark Yellow	Dark Yellow
250	Dark Yellow	Dark Yellow	Dark Yellow
300	Dark Yellow	Light Yellow	Light Yellow
350	Light Yellow	Light Yellow	Colorless
400	Light Yellow	Colorless	Colorless
500	Colorless	Colorless	Colorless
600	Colorless	Colorless	Colorless
700	Colorless	Colorless	Colorless

Table 10. C, H and N content before and after carbonization

Sample	Carbonization time, hr	Carbonization temperature, °C	C(%)	H(%)	N(%)
Before carbonization	-	-	48.3	6.4	4.1
		350	68.5	5.3	2.8
After carbonization	1.5	400	68.5	4.2	2.7
		500	70.3	2.7	2.7

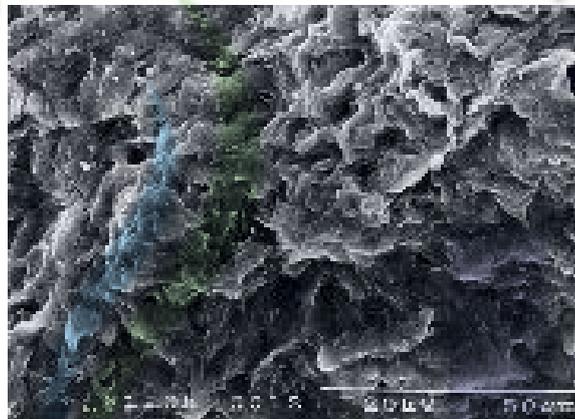
## (2) 탄화물의 SEM 분석에 의한 표면특성

폐감귤박을 탄화시킨 탄화시료의 표면을 관찰하기 위해 주사전자현미경으로 표면을 1,000 배 확대하여 측정한 SEM 사진을 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12(a)에서 보듯이 탄화온도 350°C에서는 폐감귤박 원료의 수분 제거와 휘발분의 가스화 및 무기물의 용출 등으로 인해 일정 형태의 기공이 형성되었다. 그러나 Fig. 12(b)와 (c)에서 보여지듯이 탄화온도가 500°C 및 700°C로 증가함에 따라 기공이 상당히 파괴되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 Gergova와 Eser<sup>83)</sup>는 탄화온도가 높을 경우 세공붕괴 등으로 인한 비표면적이 감소하기 때문으로 설명하고 있다.





(a) 350°C



(b) 500°C



(c) 700°C

Fig. 12. SEM photographs of carbonized sample  
(carbonization temperature: 350°C, 500°C, 700°C; magnification  $\times 1,000$ ).

## 2) 활성화공정

활성탄을 제조하는데 있어서 활성화공정은 세공구조를 확장하고 비표면적을 넓혀 흡착성능을 증가시키는 가장 핵심적인 공정이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 셀룰로오스 등의 풍부한 식물계 원료를 대상으로 미세한 세공을 갖는 다공성의 활성탄을 제조하는데 유리한 화학적 활성화공정을 채택하였다. 약품 활성화에서는 탄화물에 대한 활성화제의 침적비율(impregnation ratio)이 매우 중요한 것으로 알려져 있는데, Zonghua와 Srinivasan<sup>85)</sup> 그리고 Gergova 등<sup>12)</sup>은 활성화제를 이용한 활성탄 제조 시 비표면적을 높이고, 미세세공을 발달시키기 위해서 침적비율을 100 ~ 300%의 비교적 많은 양을 사용해야 한다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐감귤박을 최적 탄화조건인 350℃, 1.5 hr에서 탄화시킨 다음에 활성화제로 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub>를 사용하여 침적비율을 100 ~ 300%, 활성화온도를 400 ~ 900℃, 활성화시간을 0.5 ~ 2 hr 를 달리하여 활성화 조건을 검토하였다.

### (1) 수율

활성화수율은 활성화전의 탄화시료 무게에 대한 제조된 활성탄 무게의 비로써 나타내고, 식 (3)에 의해 계산하였다. Fig. 13은 각 활성화제의 침적비율에 따른 수율을 나타내었다. KOH의 경우에 침적비율이 증가할수록 수율은 51, 47 및 43%로 감소하였으며, NaOH와 ZnCl<sub>2</sub> 또한 침적비율이 증가할수록 수율은 각각 53, 50 및 47%, 그리고 72, 66 및 61%로 수율이 감소하였다. ZnCl<sub>2</sub>가 상대적으로 KOH와 NaOH에 비해 10% 이상의 높은 수율을 얻었는데, 이는 ZnCl<sub>2</sub>를 사용하게 되면 동일 량의 탄화시료에 대해 얻을 수 있는 활성탄의 양이 많기 때문에 유리할 것으로 보인다. 그러나 활성탄의 경제성 및 효율성을 평가하기 위해서는 보다 중요한 흡착성능을 고려해야 할 것으로 생각된다.

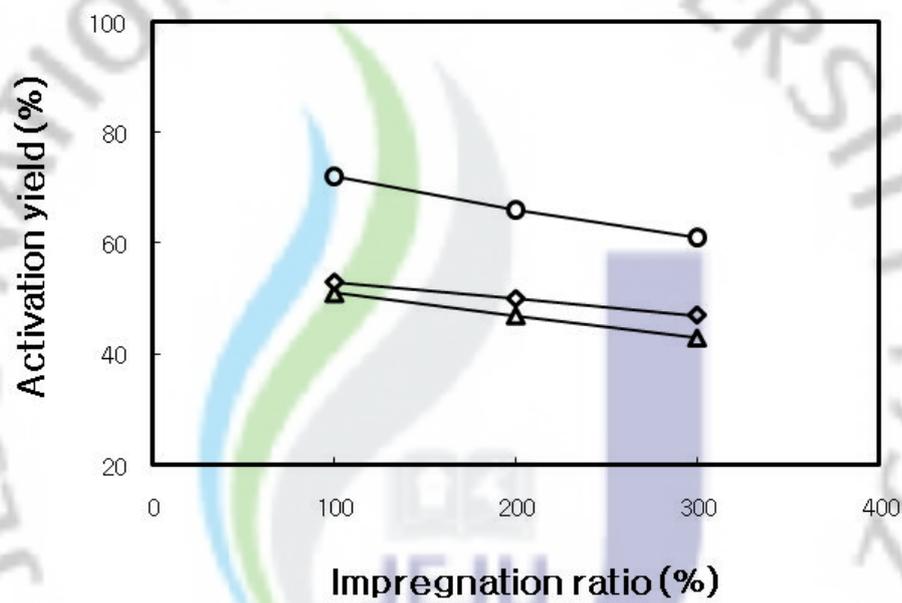


Fig. 13. Yield of activated carbon prepared with impregnation ratio of an activating agent ( $\Delta$ : KOH,  $\diamond$ : NaOH,  $\circ$ : ZnCl<sub>2</sub>).

Table 11은 화학적 활성화공정을 통해 제조된 활성탄의 C, H, 및 N의 함량을 나타낸 것이다. C함량은 활성화제인 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub>에 따라 각각 70.2%, 69.3% 및 68.8%로 비슷한 값을 나타내었고, 탄화 시료와 비교하여도 큰 차이를 보이지 않고 있다. 그러나 H함량은 탄화 시료가 5.3%인데 반해, 활성화공정으로 제조된 활성탄은 0.1 ~ 0.9%로 급격히 감소하였다. 이는 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub> 활성화제별로 다소 차이는 있지만, 기본적으로 탄화물에 화학약품인 활성화제를 침적시킴으로써 약품의 탈수 및 산화반응에 의한 것으로 사료된다. Lua와 Yang<sup>75)</sup>는 호두껍질을 원료로 하고 KOH로 활성화시켜 활성탄을 제조한 결과, 원료의 C함량은 탄화공정으로 약 20% 증가하였으나 활성화공정을 통해 제조된 활성탄의 C함량은 탄화시료와 비교하여 약 5% 증가하였다고 하였는데, 이는 본 연구 결과와 비슷하게 활성화를 통한 고정탄소의 증가량은 미미하였다. 반면, Guo와 Lua<sup>78)</sup>는 야자나무껍질을 이용하여 gas 활성화법으로 제조된 활성탄은 탄화시료와 비교하여 C함량이 15 ~ 25% 정도 높게 나왔다고 보고하였다. 이러한 연구 결과들을 종합하여 보면, 원료의 종류와 원료가 가지는 특성, 그리고 활성화 제조방법의 차이 등에 의해 활성탄의 갖는 C함량의 차이가 나는 것으로 사료된다.

Table 12는 제조된 폐감귤박 활성탄의 무기물 조성을 나타낸 것이다. 제조된 활성탄은 폐감귤박 원료 및 탄화 시료와 비교하여 각 활성화제에 따라 K, Na, Zn, Cl 등의 원소함량이 높고 그에 따른 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, ZnO 등의 산화물도 60% 이상 나타내었으며, 각각의 활성화제에 의해 탈수 및 산화반응 등으로 탄소를 소비하여 다공성탄소질을 형성하는 것으로 판단된다.

Table 11. C, H, N content of waste citrus peel, carbonized sample and activated carbons

Sample	Composition, %			
	C	H	N	
Waste citrus peel	48.3	6.4	4.1	
Carbonized sample (350°C, 1.5 hr)	68.5	5.3	2.8	
Activated carbon	ZnCl <sub>2</sub>	68.8	0.9	0.5
	NaOH	69.3	0.5	0.3
	KOH	70.2	0.1	0.2

Table 12. Composition of inorganic element and its compound of waste citrus peel, carbonized sample and activated carbons

Sample		Composition, %												
		Ca	K	Cu	S	Na	P	Si	Al	Mg	Fe	Zn	Cl	Total
Waste citrus peel		38.2	33.3	14.1	4.9	3.7	2.7	2.3	0.8	-	-	-	-	100
Carbonized sample <sup>1)</sup>		40.4	34.6	3.5	1.6	3.0	4.1	1.1	0.6	5.6	5.4	-	-	100
Activated carbon	ZnCl <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	2.6	-	-	1.2	-	2.6	1.1	0.7	4.2	0.7	66.7	20.2	100
	NaOH <sup>3)</sup>	16.6	5.3	-	1.6	58.0	2.6	2.2	1.0	8.1	4.6	-	-	100
	KOH <sup>4)</sup>	22.2	68.0	-	0.4	-	1.0	1.0	0.4	3.7	3.3	-	-	100
Sample		CaO	K <sub>2</sub> O	CuO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Cl	Total
Waste citrus peel		36.2	29.3	11.2	9.3	4.1	4.8	3.9	1.2	-	-	-	-	100
Carbonized sample <sup>1)</sup>		37.6	30.4	2.7	3.2	3.4	7.4	1.9	0.9	7.7	4.8	-	-	100
Activated carbon	ZnCl <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	2.9	-	-	2.3	-	5.0	1.9	1.1	5.7	0.8	63.9	16.4	100
	NaOH <sup>3)</sup>	12.4	3.6	-	2.3	62.8	3.6	2.8	1.1	8.4	3.0	-	-	100
	KOH <sup>4)</sup>	22.1	64.0	-	0.8	-	2.0	1.9	0.7	5.3	3.2	-	-	100

<sup>1)</sup>Prepared at 350°C for 1.5 hr, <sup>2~4)</sup>Prepared at 600°C for 1.5 hr, at 700°C for 1.5 hr, and at 900°C for 1.5 hr, respectively.

## (2) SEM 분석에 의한 표면특성

활성화제별로 침적비율에 따른 SEM 사진을 Fig. 14 ~ Fig. 16에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 활성화제의 종류에 상관없이 전체적으로 탄화시료와 비교하여 침적비율이 증가할수록 표면의 활성화나 세공형태가 뚜렷하게 나타남을 관찰할 수 있었다. 과량의 활성화제가 첨가되면 활성화탄 표면에 존재하는 기공들의 파괴가 진행되는 경우도 일부 보고되고 있는데,<sup>37)</sup> 본 연구에서는 침적비율이 증가할수록 각 활성화제에 의한 활성화 메커니즘이 유리하게 진행됨을 알 수 있었다.

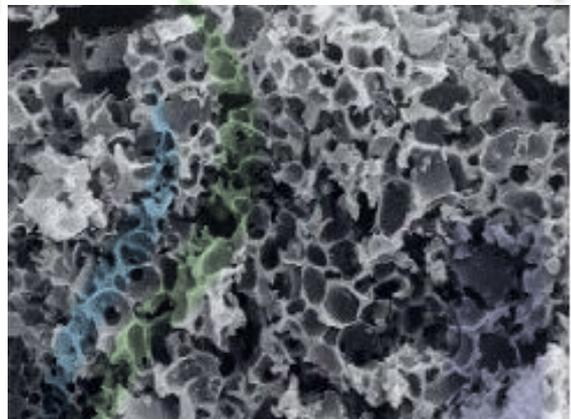
활성화제 KOH를 침적시켜 얻어진 활성화탄은 Fig. 14에서 보듯이 침적비율이 100 ~ 300%로 증가됨에 따라 일정 형태의 균일한 세공의 발달이 진행되고 미세한 크기의 기공의 수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. KOH 활성화에 의한 세공발달 메커니즘에 관해서 Marsh 등<sup>86)</sup>은 KOH가 탄소층으로 침입해 가고 그 과정에서 탄산염이나 물, 이산화탄소와 가스화 반응이 일어나 탄소를 소비하여 세공이 형성된다고 설명하고 있다.

Fig. 15에서 보면, NaOH의 침적비율이 낮은 경우에는 NaOH가 탄소질을 충분히 침적하지 못함으로써 표면의 활성화나 세공형성이 덜 발달된 것을 볼 수 있다. 그러나 침적비율이 200%와 300%로 높아질수록 표면이 거칠어지고 기공을 둘러싸고 있는 세공벽이 발달하면서 기공의 형태가 뚜렷하게 나타나고 있다. 특히 침적비율이 300%에서는 보면 기공 깊이가 깊고 미세한 크기의 기공까지 발달하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 16은  $ZnCl_2$ 에 의해 제조된 활성화탄의 SEM 사진이다. 활성화제의 첨가로 회분(무기물)의 용출로 인해 세공이 형성되어 일정한 형태의 폭이 넓은 기공들이 만들어지고 있으며,<sup>87)</sup> 특히,  $ZnCl_2$  침적비율이 증가함에 따라 보다 넓은 세공이 형성되고 있음을 볼 수 있다. Ahmadpour 등<sup>88)</sup>은 활성화제  $ZnCl_2$ 를 사용함으로써 다른 활성화제 보다 좀 더 폭이 넓은 세공을 가진 활성화탄이 생산된다고 하였으며, 이러한 현상의 주요 원인으로 Laine과 Calafast<sup>36)</sup>는  $ZnCl_2$ 가 Scholl 응축(중합)반응을 촉진하기 때문인 것으로 설명하였다.



(a) KOH 100%

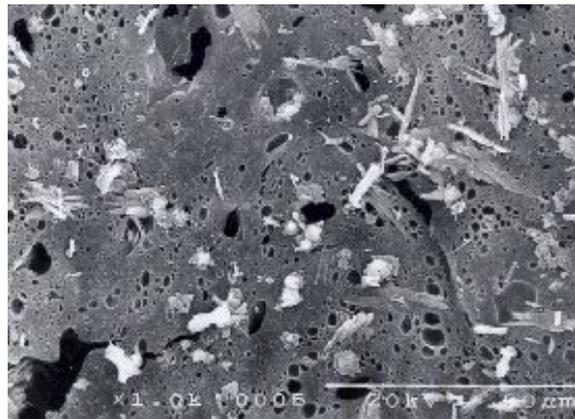


(b) KOH 200%

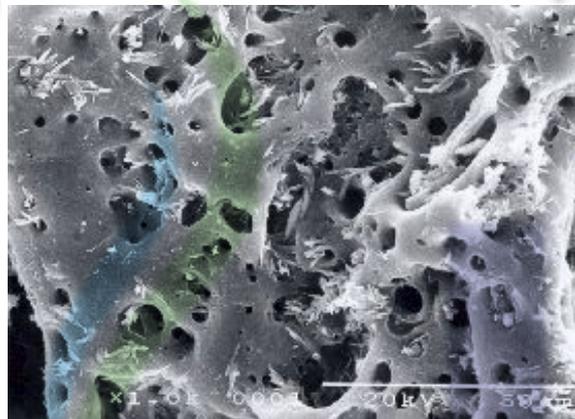


(c) KOH 300%

Fig. 14. SEM photographs of activated carbons prepared by an activating agent (KOH) with its impregnation ratio (activation temperature: 90 0°C, activation time: 1.5 hr, magnification  $\times 1,000$ ).



(a) NaOH 100%

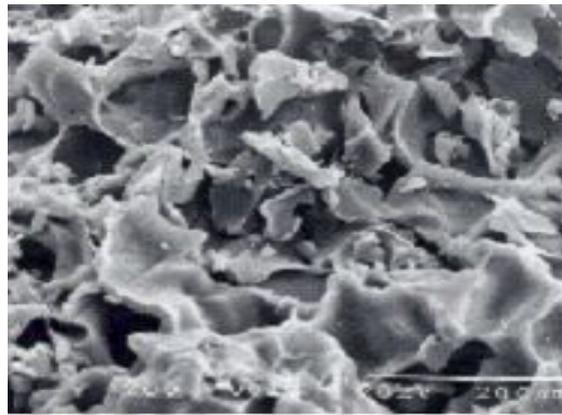


(b) NaOH 200%

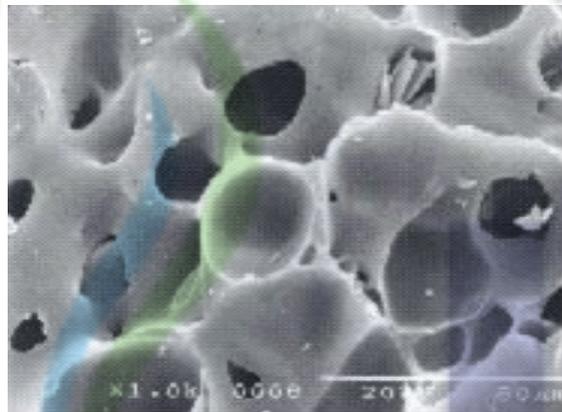


(c) NaOH 300%

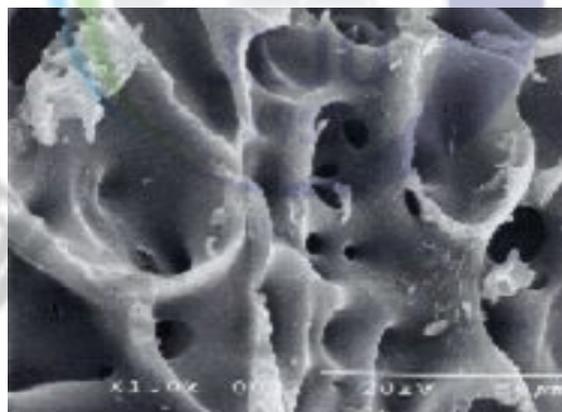
Fig. 15. SEM photographs of activated carbons prepared by an activating agent (NaOH) with its impregnation ratio (activation temperature: 700°C, activation time: 1.5 hr, magnification  $\times 1,000$ ).



(a)  $\text{ZnCl}_2$  100%



(b)  $\text{ZnCl}_2$  200%



(c)  $\text{ZnCl}_2$  300%

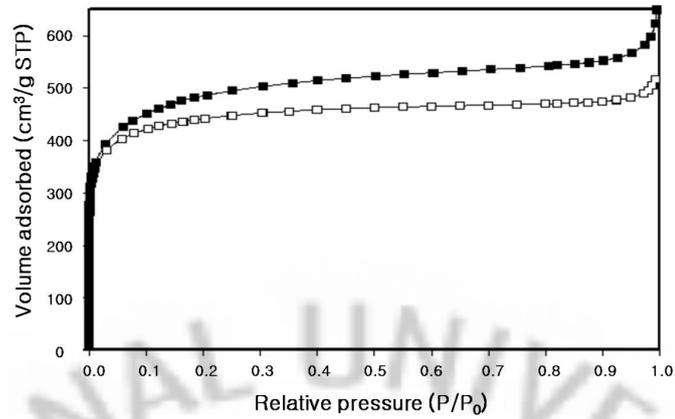
Fig. 16. SEM photographs of activated carbons prepared by an activating agent ( $\text{ZnCl}_2$ ) with its impregnation ratio (activation temperature:  $60^\circ\text{C}$ , activation time: 1.5 hr, magnification  $\times 1,000$ ).

### (3) 세공특성

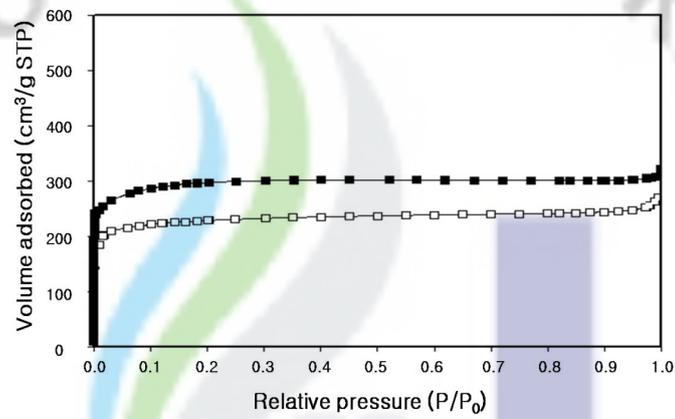
일반적으로 활성탄의 외부 표면에는 20 Å 이하인 작은세공은 극히 일부분 존재하고, 대부분이 중간세공 혹은 큰세공이 분포하고 있어, 단지 SEM 사진만으로는 활성탄에 형성된 정확한 세공구조를 밝히는데 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 제조된 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공분포 등을 조사하였다.

#### 가) N<sub>2</sub> 흡착등온선 비교

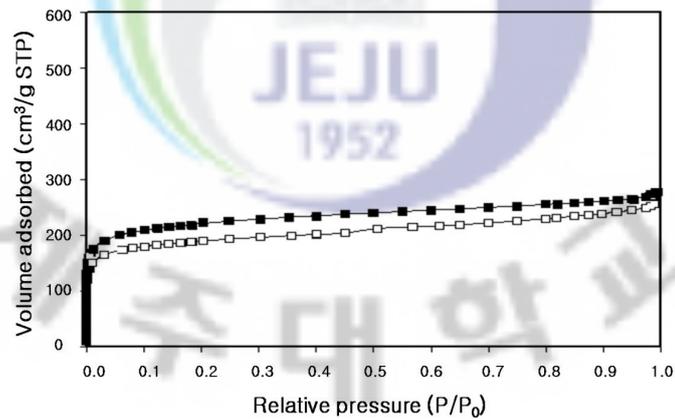
Fig. 17은 제조된 활성탄의 N<sub>2</sub> 흡착등온선을 나타낸 것이다. Allen<sup>89)</sup>은 낮은 상대압력( $P/P_0$ )에서 N<sub>2</sub>의 흡착력 증가는 작은세공 채움(micropore filling) 메커니즘에 의해서, 그리고 높은 상대압력에서 나타나는 평평한 부분의 기울기는 중간세공 또는 표면에서의 다층흡착에 기인하는 것으로 설명하고 있다. 그림에서 보듯이 KOH로 제조한 활성탄은 비교적 낮은 상대압력 0.2부근에서, NaOH와 ZnCl<sub>2</sub>로 제조한 활성탄은 0.1부근에서 대부분의 N<sub>2</sub> 흡착이 일어났으며, 그 이상에서는 상대압력을 높여도 흡착량이 더 이상 증가하지 않았고 흡착평형을 이루어 거의 수평에 가까운 거동을 보이는 Type 1 흡착등온선<sup>90)</sup>의 흡착 특성을 보였다. 또한 KOH로 제조한 활성탄의 경우 상대압력 0.9에서부터 N<sub>2</sub> 흡착량이 증가하여 0.95부근에서 변곡점이 나타났다. 이는 약간의 큰세공이 발달해 있음을 나타낸다.



(a) KOH



(b) NaOH



(c) ZnCl<sub>2</sub>

Fig. 17. Adsorption isotherms of nitrogen at 77K for the activated carbons prepared using KOH(a), NaOH(b) and ZnCl<sub>2</sub>(c) as an activating agent (impregnation ratio : □ 200%, ■ 300%).

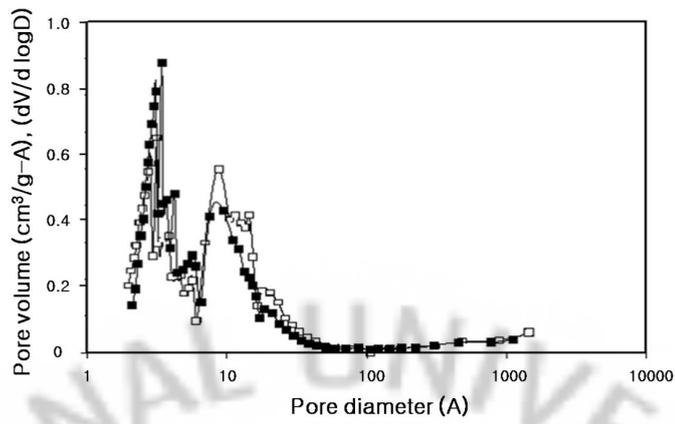
## 나) 세공분포

Fig. 18은 제조된 활성탄의 세공분포 결과를 나타낸 것으로, 제조된 폐감귤박 활성탄 모두 30 Å 이하의 작은세공이 대부분을 차지하고 있지만, 활성화제별로 서로 다른 세공분포를 보이고 있다. Fig. 18(a)에서 KOH 활성화제로 제조된 활성탄은 20 ~ 500 Å의 중간세공 및 500Å 이상의 큰세공도 다소 존재하지만, 3 ~ 5 Å과 8 ~ 20 Å의 작은세공이 NaOH와 ZnCl<sub>2</sub>를 이용하여 제조한 활성탄과 비교하여 상대적으로 잘 발달되어 있음을 알 수 있으며, 이러한 작은세공은 비표면적을 높이는 데 중요한 역할을 한다. 그리고 침적비율에 따른 세공분포의 차이는 KOH 활성화제로 제조된 활성탄의 경우에는 크게 나타나지 않은 반면, Fig. 18(b)에 나타난 NaOH 활성화에 의한 세공분포 결과에서는 NaOH의 침적비가 200 ~ 300%로 증가할수록 40 Å 이상의 중간세공들은 감소하면서 3 ~ 5Å 및 8 ~ 20Å의 작은세공들이 상대적으로 많이 발달함을 보였다. Fig. 18(c)에서 ZnCl<sub>2</sub>로 제조한 활성탄은 KOH와 NaOH 활성화제로 제조한 활성탄에 비해 20 ~ 500 Å의 중간세공이 발달되어 있음을 볼 수 있다. 중간세공의 발달은 활성화 초기에 생성된 작은세공이 계속 발달되어 중간세공으로 확대되거나 주변의 작은세공이 하나의 세공으로 합체되면서 생기는 것으로 생각되며, 이는 앞서 SEM 분석 결과에서 설명한 바와같이 활성화제 ZnCl<sub>2</sub>의 중합반응으로 넓은 세공이 형성된 것으로 사료된다.

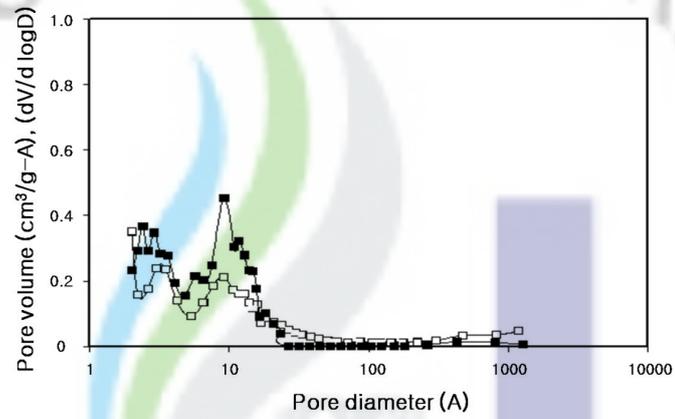
이처럼 동일 원료를 사용하더라도 제조과정에서 활성화제를 달리함으로써 서로 다른 세공분포를 갖는 활성탄이 제조됨을 알 수 있는데, 세공분포의 특징에 따라 활성탄은 기상용과 액상용으로 구분할 수 있다. 기상용 활성탄은 작은세공이 잘 발달되어 있으며, 셀룰로오스 성분으로 이루어진 식물계 등이 주원료로 사용되고, 액상용 활성탄은 석탄계 등의 원료로 하여 제조되는데 중간세공 및 큰세공이 잘 발달되어 있는 것으로 알려져 있다

식물계 원료인 왕겨로부터 활성탄을 제조한 Kim과 Hong<sup>37)</sup>은 KOH를 이용한 약품활성화를 통해 15 ~ 40 Å 범위의 세공이 발달된 활성탄을 제조하였다. Kim 등<sup>91)</sup>은 자당으로부터 NaOH와 ZnCl<sub>2</sub>를 사용하여 활성탄을 제조한 연구를 수행하여 NaOH로 제조한 활성탄은 ZnCl<sub>2</sub>로 제조한 활성탄에 비해 10 ~ 20 Å 범위의 세공이 보다 발달하였고, ZnCl<sub>2</sub>로 제조한 활성탄은 상대적으로 30 ~ 100

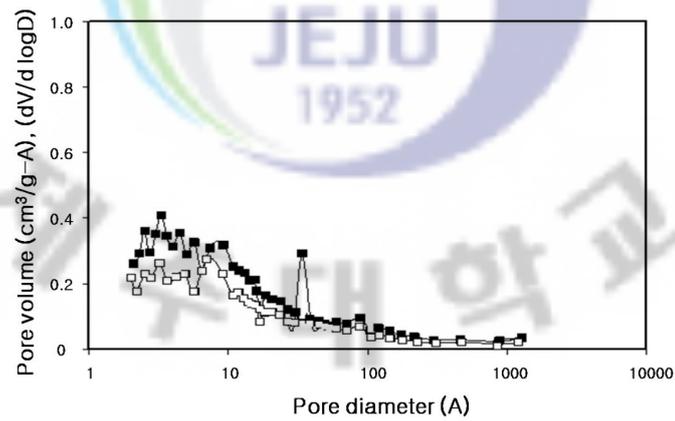
Å의 중간세공이 발달한 세공분포를 나타내었다고 하였다. 그리고 Lee 등<sup>92)</sup>은 상업화된 활성탄인 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄의 세공분포를 서로 비교한 바 있는데, 석탄계 활성탄은 20 Å이하의 세공보다 중간세공 및 500Å이상의 큰세공이, 야자계 활성탄은 10 Å 부근의 직경을 가진 작은세공이, 목탄계 활성탄은 20 ~ 500 Å사이의 중간세공이 발달하였다고 보고하였다. 이와 같이 선행 연구자들에 의해 다양한 원료로 제조한 활성탄과 본 연구에서 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄과의 세공분포를 비교하여 보면, 폐감귤박 활성탄은 20 Å이하의 작은세공 대부분을 차지하고 있는 왕겨, 야자계 등의 원료로 제조한 활성탄과 비슷한 세공분포를 보였고, 석탄계 및 목탄계 활성탄 보다는 작은세공이 비교적 많이 발달하였음을 나타내었다. 특히 본 연구에서 KOH로 제조한 활성탄은 왕겨, 야자계 등의 식물계 활성탄에서 볼 수 없는 3 ~ 5 Å의 작은세공도 상당히 발달되어 있어, 기상용 흡착제로써 다양한 흡착질에 대해 폭 넓게 적용할 수 있는 장점이 있으리라 사료된다. 그리고 폐감귤박을 이용하여 ZnCl<sub>2</sub>로 제조한 활성탄은 왕겨, 야자계 및 목탄계 활성탄과 비교하여 20 Å 이하의 작은세공의 발달은 미비하나, 20 ~ 500 Å사이의 중간세공이 석탄계 활성탄과 마찬가지로 비슷한 세공분포를 보여, 액상용 흡착제로 유기물 등의 흡착에도 우수할 것으로 사료되었다.



(a) KOH



(b) NaOH



(c) ZnCl<sub>2</sub>

Fig. 18. Pore size distribution of activated carbons prepared using KOH(a), NaOH(b) and ZnCl<sub>2</sub>(c) as an activating agent (impregnation ratio : □ 200%, ■ 300%).

다) 비표면적, 세공크기 및 세공부피

Table 13은 각 활성화제에 대해 침적비를 100, 200 및 300%로 하여 제조한 활성탄의 평균세공크기, 세공부피, 그리고 비표면적을 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이 침적비율이 증가할수록 비표면적과 세공부피는 증가하였으며, 평균세공크기는 침적비율이 증가할수록 감소하였다. 이는 KOH, NaOH 및  $ZnCl_2$ 의 활성화제를 사용하여 침적비율을 증가시킴으로써 원료로부터 활성탄 제조시 활성화 메카니즘을 보다 유리하게 작용하게 하여 작은세공이 많이 존재하고 비표면적이 넓은 활성탄을 제조할 수 있을 것으로 사료된다. 특히 KOH 300%로 침적시켜 제조한 활성탄은 비표면적이  $1,527 \text{ m}^2/\text{g}$ , 세공부피는  $1.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 그리고 평균세공크기는  $20 \text{ \AA}$ 로 측정되었다. KOH로 제조한 활성탄은 OH기를 갖고 있는 NaOH로 제조한 활성탄의 비표면적  $1,356 \text{ m}^2/\text{g}$  보다 넓은 비표면적을 가지며,  $ZnCl_2$ 로 제조한 활성탄 보다는 비표면적과 세공부피가 2배 이상의 커지는 것을 알 수 있었다. Ottawa 등<sup>93)</sup>은 KOH 활성화시 K가 탄소와  $K_2O$ 와 같은 층간화합물을 쉽게 형성하여 침입이 용이하고, 온도를 올리면 금속 K원자로 환원되면서 산소 또는 이산화탄소를 방출하는 가스화 반응을 일으키며, K원자는 고온에서 금속 칼륨증기로 되어 탄소층의 간격을 넓혀줌으로써 비표면적을 증가시키는 것으로 설명하였다. 따라서 본 연구에 사용된 KOH가 다른 활성화제에 비해 넓은 비표면적과 작은세공을 형성하는데 우수하다는 것을 보여주었다.

Table 13. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter of activated carbons prepared with activating agent of different impregnation ratio

Activated carbon	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ ( $\text{\AA}$ )
ZnCl <sub>2</sub> -100%	603	0.395	26.0
ZnCl <sub>2</sub> -200%	645	0.408	25.3
ZnCl <sub>2</sub> -300%	756	0.428	22.6
NaOH-100%	839	0.417	24.4
NaOH-200%	1,241	0.464	23.9
NaOH-300%	1,356	0.542	20.2
KOH-100%	1,134	0.662	24.2
KOH-200%	1,418	0.935	21.9
KOH-300%	1,527	1.004	20.7

$S_{BET}$  : BET (specific surface area)

$V_T$  : single point total pore volume

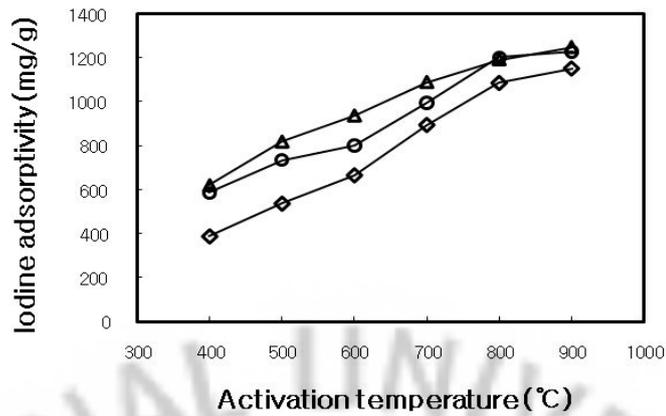
$D_p$  : average pore diameter

#### (4) 요오드 흡착능

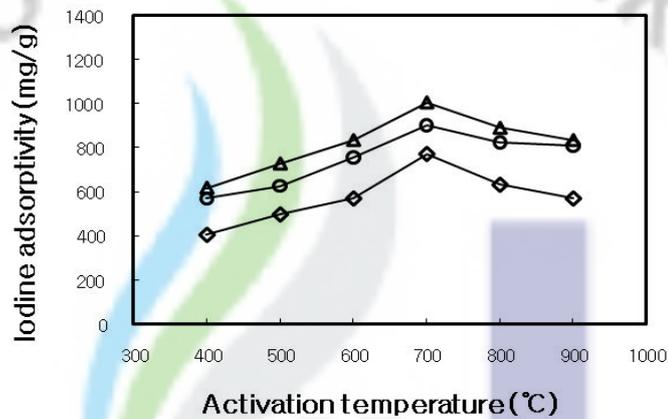
##### 가) 활성화 온도에 따른 요오드 흡착능의 변화

Fig. 19은 각 활성화제의 침적비율을 100 ~ 300%로 달리하고, 활성화 시간은 1.5 hr, 활성화온도는 400 ~ 900°C로 하여 제조된 활성탄의 요오드 흡착능 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 KOH의 경우 활성화 온도가 증가할수록 요오드 흡착능 값이 증가하여 침적비율 300%, 활성화 온도 900°C에서 최대 요오드 흡착능 1,246 mg/g을 나타냈다. NaOH는 400°C에서 700°C로 활성화 온도가 증가함에 따라 요오드 흡착능은 증가하였고 이후 활성화 온도를 높였을 경우에는 오히려 요오드 흡착능이 감소하는 경향을 보여 활성화 온도 700°C에서 침적비율이 300%일 때 가장 높은 요오드 흡착능 1,006 mg/g을 나타냈다. 그리고 ZnCl<sub>2</sub>의 경우에도 활성화 온도 400°C에서 600°C까지는 요오드 흡착능이 증가하였으나 600°C 이상의 온도에서는 요오드 흡착능이 감소하는 경향을 보여주었다. 활성화제 ZnCl<sub>2</sub>를 이용하여 제조된 활성탄은 침적비율 300%, 활성화 온도 600°C에서 862 mg/g의 최대 요오드 흡착능 값을 보였다.

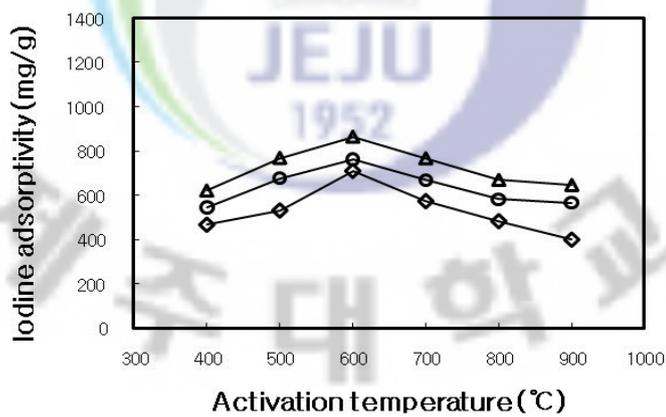
이처럼 세 종류의 활성화제를 이용하여 활성화 온도 등의 변화에 의해 제조된 폐감귤박 활성탄은 그 흡착성능 또한 달리 나타났으며, KOH의 침적비율을 300%로 하고 900°C의 활성화 온도에서 제조된 활성탄이 가장 높은 요오드 흡착능을 나타냈다. 특히 KOH의 활성화시 800, 900°C의 고온에서도 높은 요오드 흡착능을 나타내는 것은 비표면적의 증가로 설명할 수 있는데, Otowa 등<sup>93)</sup>도 고온에서 환원된 K원자는 산소 또는 이산화탄소를 방출하는 가스화 반응을 더욱 촉진시켜 비표면적을 증가시킨다고 보고하고 있다. 반면, NaOH의 경우 활성화 온도가 700°C까지는 제조되는 활성탄의 비표면적을 증대시켜 흡착능이 증가하지만, 800°C 이상의 온도에서는 과활성화로 인해 작은세공이 파괴되어 큰세공이 많이 형성되고 비표면적이 줄어들어 흡착능이 떨어지는 것으로 사료된다. 또한 ZnCl<sub>2</sub>를 이용한 활성화공정은 600°C 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보여주는데, Zhonghua와 Vansant<sup>39)</sup>은 고온에서의 흡착능의 감소는 ZnCl<sub>2</sub>이 탄화물과 충분한 활성화 반응을 일으키지 못한 상태에서 급격히 용융 휘발되어 비표면적 및 흡착능에 기여하지 못하기 때문으로 설명하였다.



(a) KOH



(b) NaOH

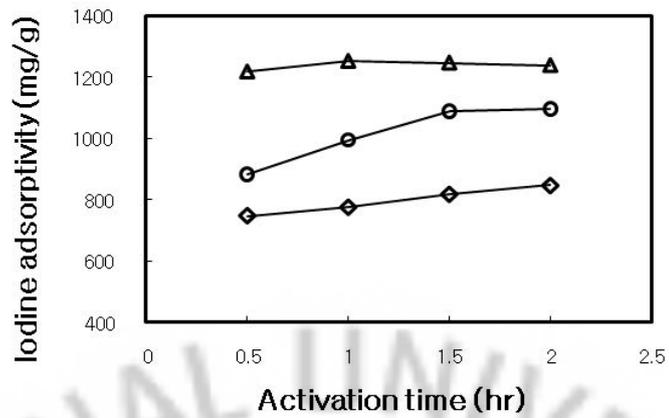


(c) ZnCl<sub>2</sub>

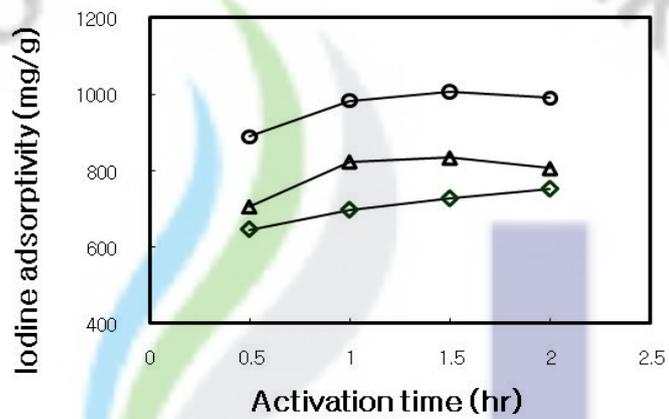
Fig. 19. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation temperature and impregnation ratio of activating agent (◇: 100 wt%, ○: 200 wt%, △: 300 wt%, activation time: 1.5 hr).

나) 활성화 시간에 따른 요오드 흡착능의 변화

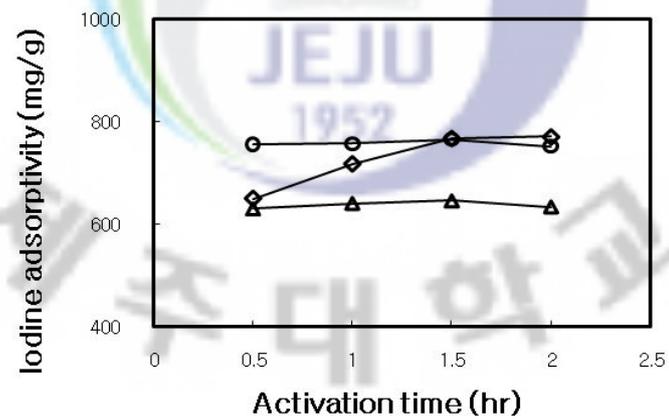
Fig. 20은 활성화제 KOH, NaOH 및  $ZnCl_2$ 의 침적비율을 300%로 하고 각각의 활성화 온도에서 활성화 시간을 0.5 ~ 2 hr으로 변화시켜 제조된 활성탄의 요오드 흡착능을 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이 활성화제 KOH의 경우 활성화 온도 500, 900°C에서 제조된 활성탄의 요오드 흡착능은 거의 변화를 보이지 않았으며, 700°C에서는 활성화 시간이 0.5 hr에서 2.0 hr으로 길어질수록 883 ~ 1,095 mg/g로 요오드 흡착능이 다소 증가하였다. NaOH와  $ZnCl_2$ 의 경우에도 각 활성화 온도에서 활성화시간이 0.5에서 1.0 hr 증가함에 따라 요오드 흡착능이 증가하는 경향을 보였지만, 활성화 시간 1.0 hr 이후에는 거의 일정한 요오드 흡착능을 나타내었다. 본 연구에서는 적정 활성화 시간을 1.5 hr로 하여 제조하여 사용하였다.



(a) KOH



(b) NaOH



(c) ZnCl<sub>2</sub>

Fig. 20. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation time and activation temperature (◇: 500°C, ○: 700°C, △: 900°C, chemical ratio: 300%).

다) 활성화제의 침적비에 따른 요오드 흡착능의 변화

Fig. 21은 각 활성화제의 침적비율을 100, 200 및 300%로 하고 활성화 온도를 KOH의 경우 900℃, NaOH는 700℃, 그리고 ZnCl<sub>2</sub>는 600℃로 각각 유지하고 활성화 시간을 1.5 hr로 하여 제조된 활성탄의 요오드 흡착능을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 KOH의 침적비율이 높아질수록 요오드 흡착능도 증가하여 침적비율이 300%에서 가장 높은 1,246 mg/g의 요오드 흡착능을 나타내었다. NaOH와 ZnCl<sub>2</sub>의 결과에서도, 침적비율이 증가할수록 요오드 흡착능이 증가하여 NaOH는 침적비율이 300%에서 요오드 흡착능 1,006 mg/g, ZnCl<sub>2</sub>는 침적비율이 300%에서 요오드 흡착능은 856 mg/g으로 나타났다. 앞서 ZnCl<sub>2</sub>를 사용하여 활성탄을 제조하는 경우에는 높은 수율을 기대할 수 있었으나, 활성탄 원료인 폐감귤박으로부터 활성탄 제조시 활성화제로는 ZnCl<sub>2</sub>와 NaOH 보다 KOH를 사용하는 것이 보다 고품질의 활성탄을 제조하는데 유리한 것으로 판단된다.

향 후 본 연구에서는 폐감귤박으로부터 활성화제 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub>의 300% 침적비율에서 제조된 최적의 활성탄을 각각 *WCP-K300-AC*, *WCP-Na300-AC*, *WCP-Zn300-AC* 라 명명하였다.

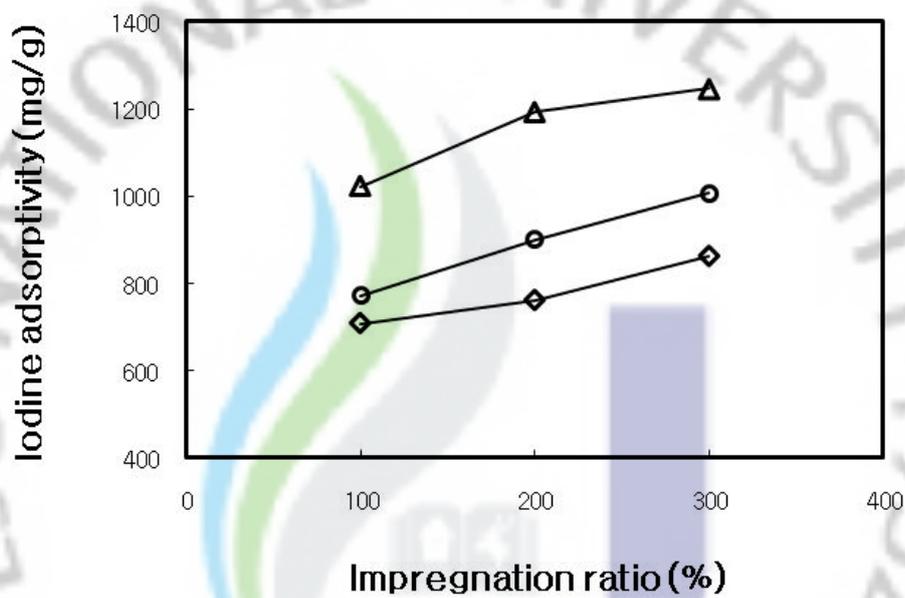
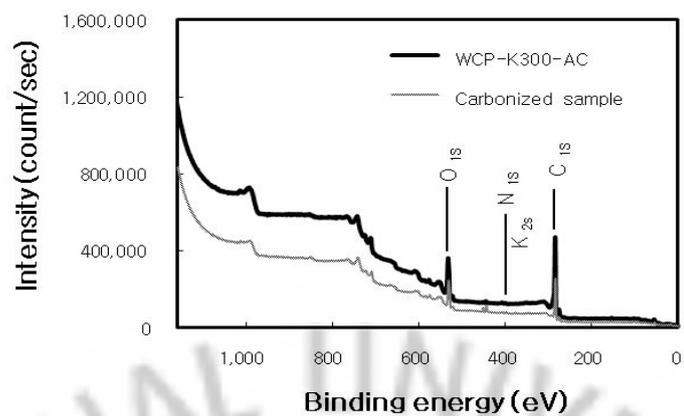


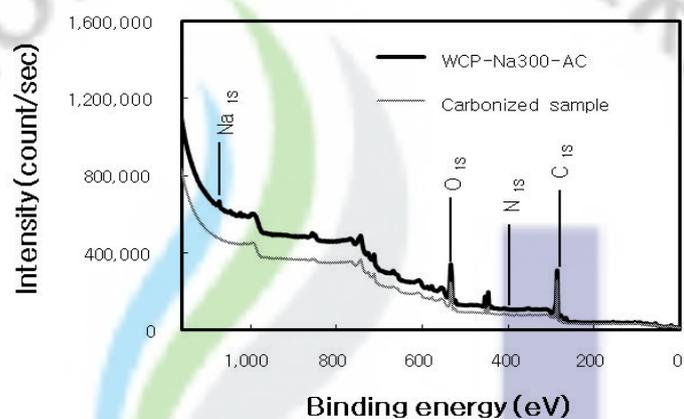
Fig. 21. Comparison of iodine adsorptivity as a function of impregnation ratio of activating agent ( $\Delta$ : KOH,  $\circ$ : NaOH,  $\square$ : ZnCl<sub>2</sub>, activation time: 1.5 hr).

#### (5) XPS 분석에 의한 표면화학특성

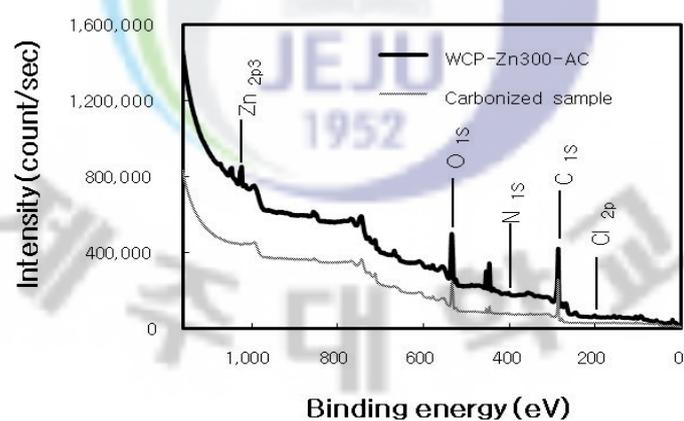
폐감귤박으로부터 제조된 탄화시료와 활성화제 KOH, NaOH 및  $ZnCl_2$ 에 의해 제조된 최적 활성탄인 WCP-K300-AC, WCP-Na300-AC 및 WCP-Zn300-AC에 대한 표면의 화학적인 변화를 XPS로 조사하여 Fig. 22에 나타내었다. 탄화시료의 경우는 285.1 eV 부근의 탄소(C) 피크와 400.2 eV 부근의 질소(N) 피크, 그리고 532.3 eV 부근의 산소(O) 피크로 이루어졌다. 표면의 C, O 및 N원자의 조성비는 C가 70% 이상으로 대부분을 차지하고 있었으며, O 26.8%, N 1.6%로 분석되었다. Fig. 22(a)의 WCP-K300-AC의 경우에는 C, O, N 피크를 포함하여 탄화시료에서 나타나지 않은 K 피크가 377.2 eV 부근에 나타났는데, 그 조성비가 약 0.2%로 분석되었다. Lee와 Reucroft<sup>87)</sup>의 연구에서 활성화제 KOH와  $H_3PO_4$ 를 이용하여 제조된 활성탄의 XPS를 분석한 결과, P는 제조된 시료에 따라 0.2 ~ 0.8%의 농도를 보였지만, K 피크는 나타나지 않았다고 보고하였다. 그 이유로 제조된 활성탄의 washing 과정에서 활성탄의 표면에 존재하는 KOH 활성화제가 완벽하게 제거되었기 때문으로 설명하고 있다. Fig. 22(b)와 (c)는 각각 WCP-Na300-AC 및 WCP-Zn300-AC의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 22(b)에서는 C, O, N 피크이외에 1072.4 eV 부근에서 Na 피크가, Fig. 22(c)에서는 Cl와 Zn의 피크가 각각 200, 1023 eV 부근에서 나타났다. 이처럼 탄화시료와 비교하여 활성화제에 따라 표면 구성 원소가 다른 것은, KOH, NaOH 및  $ZnCl_2$ 에 의해 탈수 및 산화, 그리고 침식현상으로 작은세공을 형성하는 과정에서 활성탄의 표면에 K, Na, Zn 및 Cl 등이 침착되어 피크가 생기는 것으로 사료된다.



(a) WCP-K300-AC



(b) WCP-Na300-AC



(c) WCP-Zn300-AC

Fig. 22. Survey spectrum for elemental analysis of carbonized sample and optimal activated carbons by X-ray photoelectron spectroscopy.

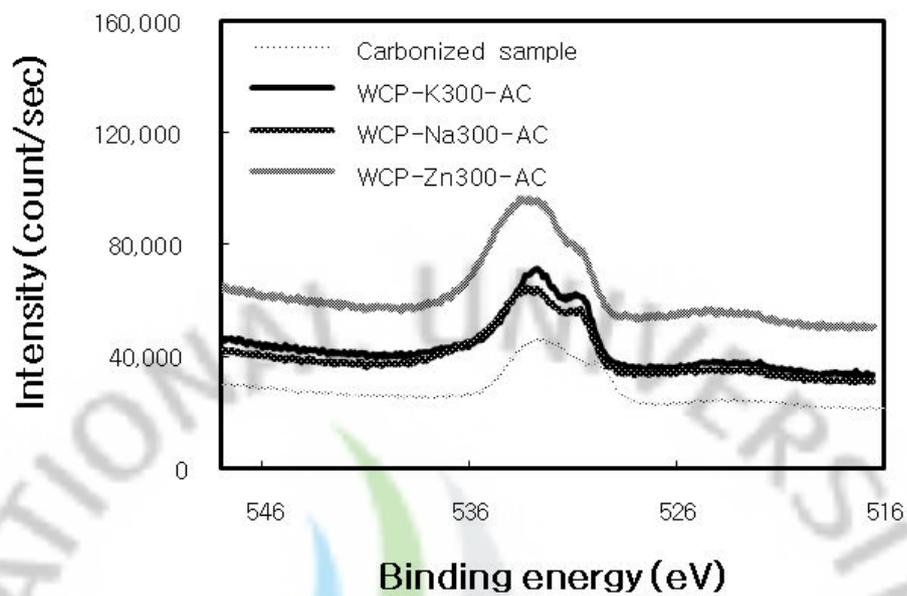
탄화시료와 제조한 WCP-K300-AC, WCP-Na300-AC 및 WCP-Zn300-AC에 대한 원소별 스펙트럼과 피크의 binding energy, 면적 및 높이 등의 값을 조사하여 Fig. 23에 나타내었으며, Table 14에 요약하여 나타내었다. Fig. 23(a)는 O<sub>1s</sub> 스펙트럼의 변화를 나타낸 것으로, 탄화시료의 O<sub>1s</sub>는 532.5 eV 범위에서 피크가 나타났다. 그리고 WCP-K300-AC, WCP-Na300-AC 및 WCP-Zn300-AC는 탄화시료의 O<sub>1s</sub>와 비교하여 각각 +0.23, +0.20 및 +0.58 eV 만큼 binding energy의 분포가 왼쪽으로 이동하였다. 또한 탄화시료와 활성화제에 의해 제조된 활성탄의 피크의 면적 및 높이 등에도 차이를 보이는데, 면적은 1.3 ~ 1.9, 높이는 1.4 ~ 2.0배 만큼 활성화제에 의해 제조된 활성탄이 높게 나타났다. 이러한 탄화시료와 제조된 활성탄의 O<sub>1s</sub> 스펙트럼의 변화, 즉 binding energy 분포의 이동, 피크의 면적 및 높이의 변화 등은 탄화시료의 대부분을 차지하는 탄소질에 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub>의 활성화제를 첨가함으로써 탈수 및 산화, 그리고 침식 등의 화학적 특성변화(chemical shift)에 의해 나타나는 것으로 보인다.

Fig. 23(b)는 탄화시료와 WCP-K300-AC, WCP-Na300-AC 및 WCP-Zn300-AC의 C<sub>1s</sub> 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, C<sub>1s</sub> 피크는 탄소소재에서 나타나는 비대칭성의 특징을 보이는데, Huang 등<sup>94)</sup>은 기상 MEK와 benzene에 대한 활성탄소섬유의 흡착특성 연구에서 XPS 분석한 결과 활성탄소섬유의 C<sub>1s</sub> 피크는 284 eV 범위에서 나타났으며, 특징으로 비대칭성을 갖는다고 보고하였다. Thomas 등<sup>95)</sup>은 광이온화가 수반되는 전자의 여기로 인한 에너지 상실과정 때문에 C<sub>1s</sub> 피크가 비대칭성을 나타낸다고 하였다. 본 연구에서 분석에 사용된 4종류의 시료는 C<sub>1s</sub> 피크가 285 eV 부근에서 나타나 binding energy의 변화는 보이지 않았으나, 탄화시료 < WCP-Na300-AC < WCP-Zn300-AC < WCP-K300-AC 순으로 C<sub>1s</sub> 피크의 면적과 강도가 증가하였다. 특히, 활성화제에 의해 제조된 3종류의 활성탄은 C<sub>1s</sub> 피크의 286 ~ 290 eV 범위에서 탄화시료의 스펙트럼에서 볼 수 없는 shoulder 현상을 보였다. C<sub>1s</sub> 피크는 표면에 생성된 작용기를 규명하는데 중요하다고 알려져 있는데, shoulder는 이러한 작용기의 존재 및 농도와 관련이 있다.

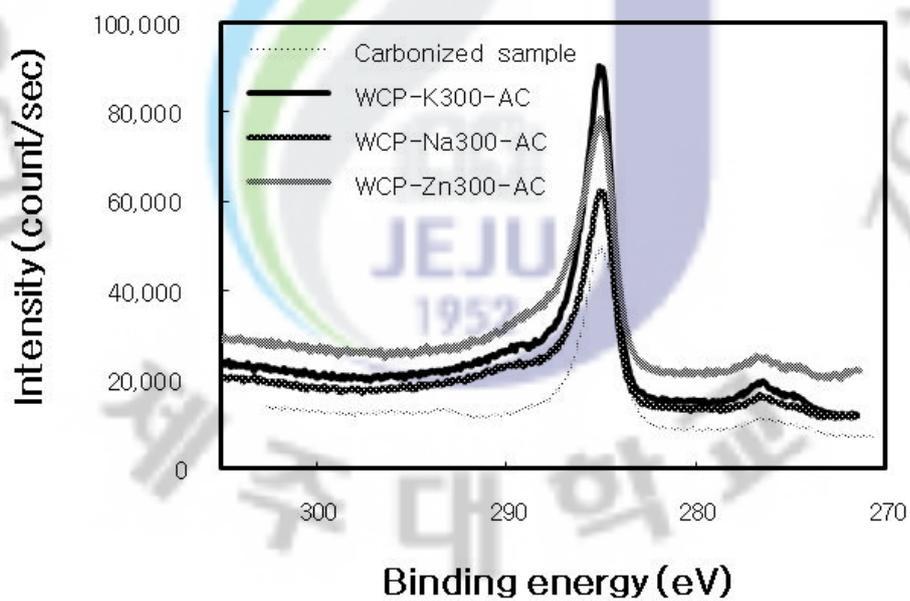
Fig. 24는 탄화시료의 C<sub>1s</sub> 피크에 대하여 deconvolution을 실행한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 285 eV 범위에서 흑연(graphite) 피크가 나타났으며,

제조된 활성탄은 285 eV 부근의 graphite 피크를 중심으로 286.4 ~ 286.9 eV, 288.2 ~ 289.1 eV 및 290 ~ 291.8 eV 범위에서 각각 phenol, carbonyl 및 carboxyl 등의 작용기들이 존재함을 알 수 있었다. Moreno-Castilla 등<sup>96)</sup>이 올리브 씨로부터 제조한 활성탄의 XPS 분석 결과에서도, 본 연구 결과와 비슷하게 286.1 eV, 287.3 eV 및 289.1 eV 범위에서 각각 phenol, carbonyl 및 carboxyl 등의 작용기들이 나타났다고 하였다.

C<sub>1s</sub> 스펙트럼의 chemical shift 성분에 대하여 deconvolution을 실행하여 구성 피크들을 분리하여 도입된 관능기에 대해 정량하여 비교한 결과를 Table 15에 나타내었다. Table 15에서 보면, 탄화시료의 graphite의 비율이 58%이상인 것과 비교하여 활성화제에 의해 제조된 활성탄은 50.8 ~ 51.4%로 graphite의 비율이 감소하였고, 표면에 생성된 작용기들은 활성화제에 따라 농도 변화를 보였다. WCP-K300-AC의 phenol, carbonyl 및 carboxyl은 각각 19.1, 3.0 및 4.7%로 phenol은 분석 시료 중 가장 높은 농도를 보였고, carboxyl은 탄화시료에 비해 2.5배 정도 높게 나타났다. WCP-Na300-AC의 경우, carboxyl은 WCP-K300-AC와 비슷한 5.0%를 나타냈으며, WCP-Zn300-AC의 phenol 및 carbonyl 작용기의 농도는 WCP-Na300-AC와 비슷한 결과를 보인 반면, carboxyl은 0.8%로 분석 시료 중 가장 낮은 값을 나타내었다.



(a) Oxygen 1s

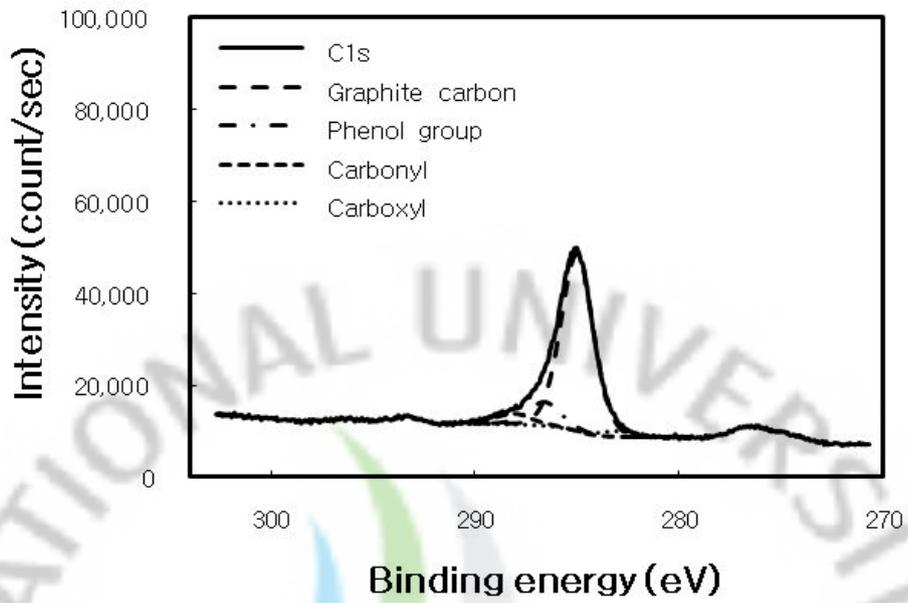


(b) Carbon 1s

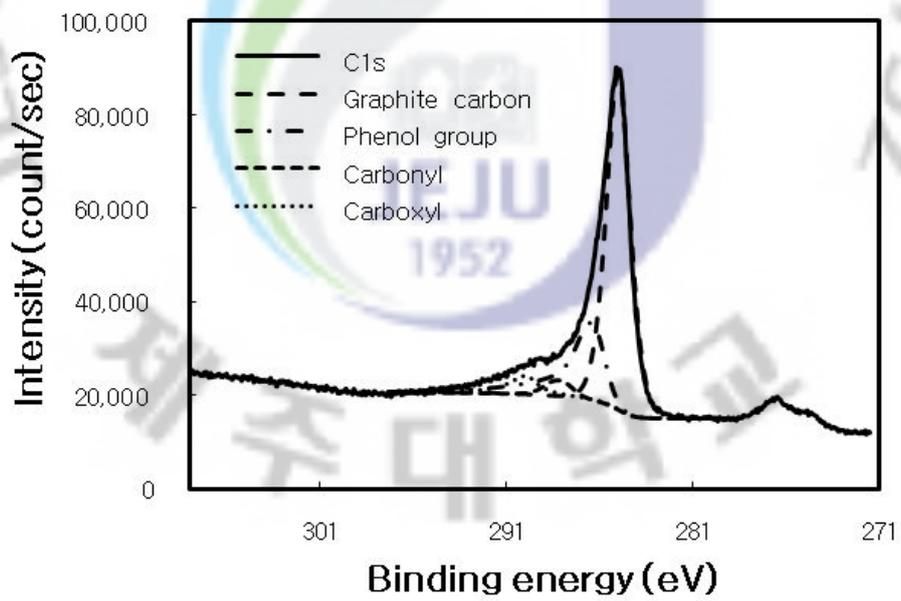
Fig. 23. XPS spectra of carbonized sample and activated carbons by chemical activation.

Table 14. Binding energy and area of surface elements of surface-oxidized of carbonized sample and activated carbons

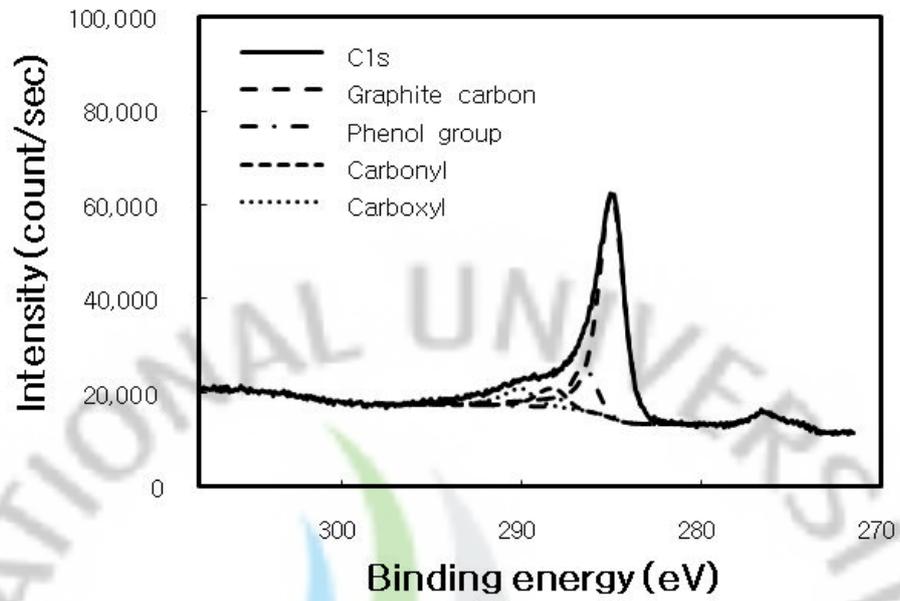
Sample	O <sub>1s</sub>			C <sub>1s</sub>		
	Peak B.E (eV)	Area	Height (count/sec)	Peak B.E (eV)	Area	Height (count/sec)
Carbonized	532.51	19,281.41	21,697.26	285	55,436.14	39,497.93
WCP-Zn300-AC	533.09	38,163.03	40,644.04	285.01	94,033.59	54,872.45
WCP-Na300-AC	532.71	27,902.24	28,409.86	285	77,185.36	47,670.92
WCP-K300-AC	532.74	27,451.63	33,180.47	285	104,464.5	73,042.12



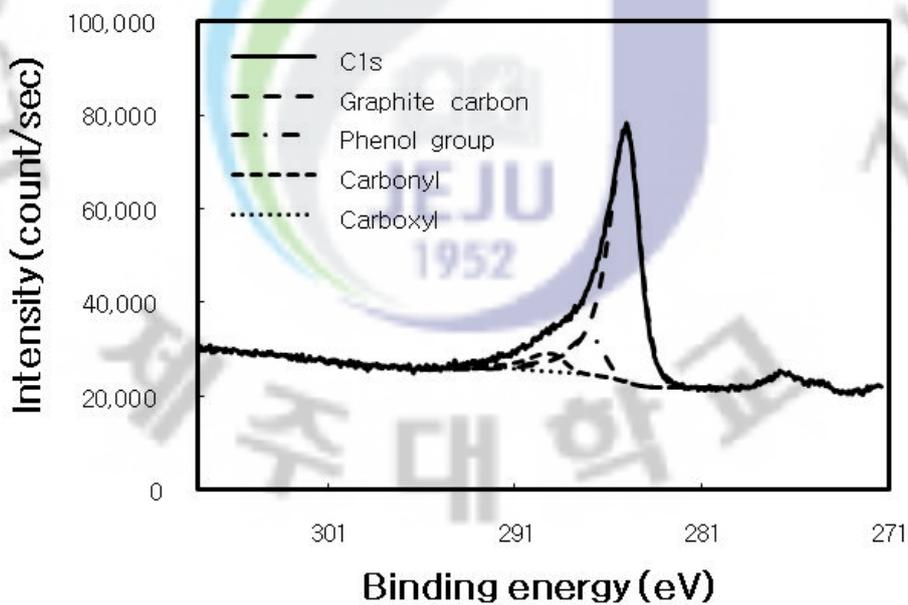
(a) Carbonized sample



(b) WCP-K300-AC



(c) WCP-Na300-AC



(d) WCP-Zn300-AC

Fig. 24. Deconvolution of  $C_{1s}$  peak area into its functional groups for carbonized sample and activated carbons.

Table 15. Functional groups obtained from the deconvolution of the C<sub>1s</sub> peak for carbonized sample and activated carbons

Sample	Graphite			Phenol			Carbonyl			Carboxyl		
	B.E (eV)	Area (N)	At. (%)									
Carbonized	285.0	44,172.2	58.1	286.6	6,365.7	8.4	288.1	3,355.4	4.4	283.0	1,453.4	1.9
WCP-Zn300-AC	285.0	71,840.7	51.4	286.9	14,126.7	10.1	289.1	7,391.0	5.3	291.8	1,111.4	0.8
WCP-Na300-AC	285.0	53,961.9	50.8	286.6	9,202.0	8.7	288.2	5,555.8	5.2	290.0	5,327.1	5.0
WCP-K300-AC	285.0	67,630.3	51.1	286.4	25,291.7	19.1	288.2	3,890.7	3.0	290.0	6,182.9	4.7

### 3. VOCs 및 황화합물 흡착특성

본 연구에서는 활성탄 제조과정에서 요오드 흡착성능이 가장 우수하고 넓은 비표면적을 갖는 WCP-K300-AC를 흡착제로 사용하여 대표적인 VOCs인 acetone과 benzene 그리고 황화합물인 methyl mercaptan을 대상으로 회분흡착실험 및 연속흡착실험을 수행하였다.

#### 1) 회분실험

Fig. 25는 WCP-K300-AC에 대해 시간에 따른 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 흡착량( $q_t$ ) 변화를 나타낸 것으로 흡착량은 식 (4)를 이용하여 계산하였다. 그림에서 보여지듯이 각 대상가스에 대해 흡착 초기에는 흡착시간이 5 min에서 20 min으로 증가함에 따라 흡착량이 증가하였으나 60 min 이후에는 모두 평형에 도달함을 알 수 있었다.

또한 평형흡착실험은 Fig. 25에서 얻어진 흡착평형시간을 토대로 충분한 흡착시간을 고려하여 6 hr 동안 운전하였으며, 그 결과를 Fig. 26에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 평형농도가 증가함에 따라 평형흡착량은 증가하는 것을 나타냈다.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (4)$$

여기서  $q$  = WCP-K300-AC의 단위 중량당 흡착된 대상가스의 양(mg/g)

$C_0$  = 흡착질의 초기농도(ppmv)

$C$  = 흡착질의 흡착농도(ppmv)

$V$  = 회분반응기의 용량(L)

$W$  = 폐감귤박 활성탄의 량(g)

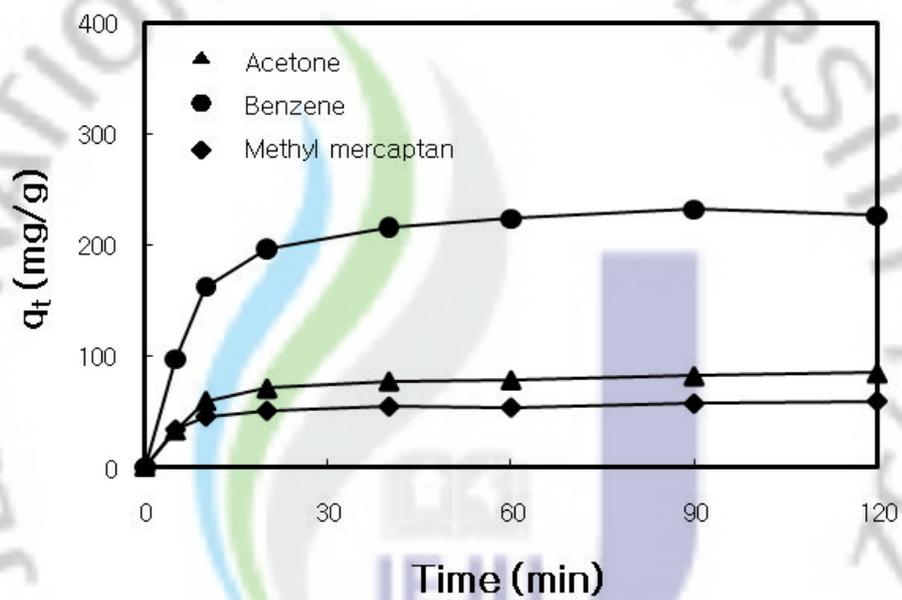


Fig. 25. Adsorbed amount-time profiles for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC.

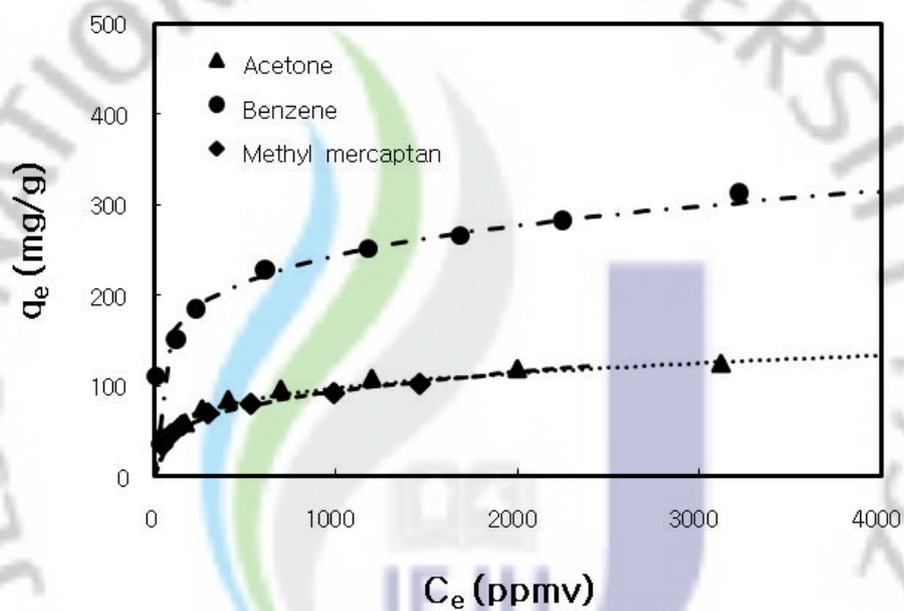


Fig. 26. Adsorption isotherms of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC.

(1) 흡착등온식

Fig. 26에서 얻어진 실험 결과를 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 그 타당성을 살펴보았다.

가) Langmuir 흡착등온식

Langmuir 식은 보통 흡착질간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정하에서 얻어진 식으로서 식 (5)와 같이 나타내어진다.<sup>97)</sup>

$$q_e = \frac{k_L q_m c_e}{1 + k_L c_e} \quad (5)$$

여기서  $c_e$ : 평형 흡착농도 (ppmv)

$q_e$ : 평형 흡착용량 (mg/g)

$k_L$ : Langmuir 상수 (흡착상수)

$q_m$ : 단분자층 흡착용량 (최대 흡착용량)

식 (5)를 역수로 변형하면 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

식 (6)을  $1/c_e$ 와  $1/q_e$ 에 대해 도시하면, 기울기는  $1/k_L q_m$ , 절편은  $1/q_m$ 가 되어 각각  $q_m$ 과  $K_L$ 이 구해진다.  $q_m$ 은 이론적인 최대 흡착용량을 나타내며,  $K_L$ 은 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형 상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

나) Freundlich 흡착등온식

Freundlich 식은 다층흡착모델로 흡착되는 분자가 증가하면 흡착에너지가 지수

함수적으로 감소한다는 가정하에서 유도된 식으로 식 (7)과 같이 나타내어진다.<sup>98)</sup>

$$q_e = k_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

여기서  $k_F$ 는  $n$ 은 각각 흡착용량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수인데,  $1/n$  값이 작아지면 친화도가 더 낮아진다는 것을 의미한다. 식 (7)의 양변에 자연로그를 취하게 되면 식 (8)과 같이 표현된다.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (8)$$

식 (8)를  $\ln q_e$ 와  $\ln c_e$ 를 도시하면, 기울기는  $1/n$ , 절편은  $\ln k_F$ 가 되어  $n$ 과  $k_F$ 가 구해진다.

## (2) 흡착등온식 적용

Fig. 26에서 얻은 평형농도( $C_e$ )와 평형흡착량( $q_e$ )의 결과를 식 (6)의 Langmuir 흡착등온식에 적용하여  $1/C_e$ 에 대해  $1/q_e$ 로 도시한 결과를 Fig. 27에 나타내었으며, 식 (8)의 Freundlich 흡착등온식에 적용하여  $\ln C_e$ 에 대해  $\ln q_e$ 로 도시한 결과를 Fig. 28에 나타내었다. Fig. 27과 Fig. 28를 비교해 보면 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 흡착은 Langmuir 흡착등온식 보다는 Freundlich 흡착등온식에 더 잘 부합함을 알 수 있었다.

Fig. 27과 Fig. 28의 결과로부터 구한 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식의 파라미터 값들을 Table 16에 나타내었다. 표에서 보면 acetone, benzene 그리고 methyl mercaptan의  $r^2$ 는 Langmuir의 경우 0.74 ~ 0.82, Freundlich의 경우에는 0.95 ~ 0.98로써 대상가스 모두 Freundlich 흡착등온식에 잘 부합하였으며,  $1/n$  값은 각각 0.2289, 0.1844 및 0.2940으로 나타났고, 흡착용량을 나타내는  $K_F$  값은 benzene > acetone > methyl mercaptan 순으로 낮은 값을 보였다. 일반적으로

$K_F$  값이 크고,  $1/n$ 의 값이 0.1 ~ 0.5 사이를 나타낼 때 효율적인 흡착공정이 이루어진다고 알려졌다.<sup>99)</sup> 따라서 WCP-K300-AC는 acetone, benzene 및 methyl mercaptan에 대해  $1/n$ 의 값이 0.1844 ~ 0.2940이므로 흡착에 바람직한 것으로 나타났다.

Langmuir 흡착등온식으로 구한 최대흡착용량( $q_m$ )을 살펴보면, 그 값은 acetone의 경우 104.2 mg/g, benzene은 243.9 mg/g 그리고 methyl mercaptan은 70.9 mg/g이었으며, benzene은 acetone, methyl mercaptan과 비교하여 흡착성능이 우수함을 확인할 수 있었다. Table 5에서 보면 비점은 acetone은 56.3℃, benzene은 80℃ 그리고 methyl mercaptan은 8℃이며, 증기압은 acetone의 경우 194 mmHg, benzene은 79.4 mmHg 그리고 methyl mercaptan은 1,536 mmHg으로써 비점이 높고 증기압이 낮은 물질일수록 흡착용량이 증가함을 알 수 있었다. 또한 일반적으로 활성탄은 비극성물질이므로 극성물질인 acetone과 methyl mercaptan에 비하여 비극성물질인 benzene의 흡착용량이 더 크게 나타났으며, 탄화수소계열인 acetone 및 benzene보다는 황화합물인 methyl mercaptan의 흡착용량이 적은 것으로 나타났다.

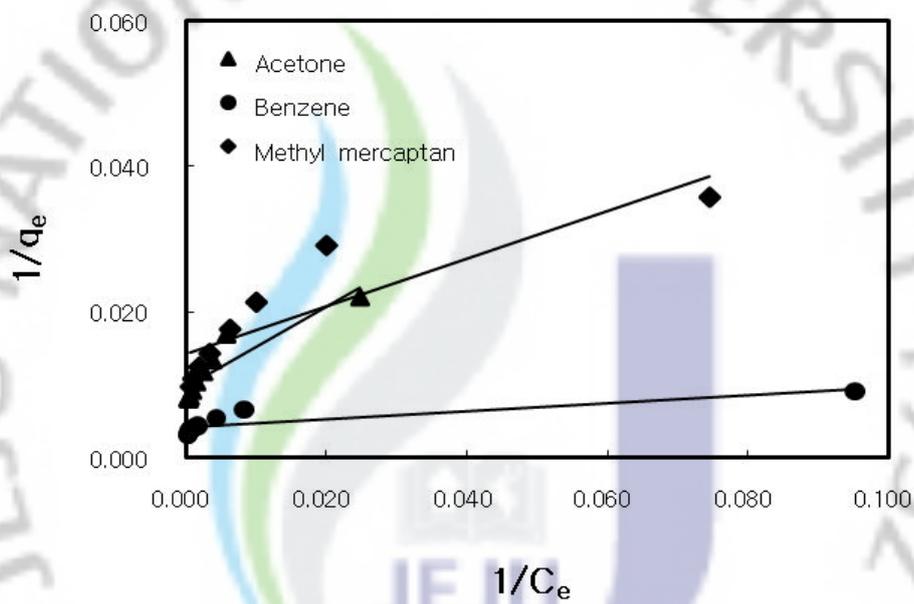
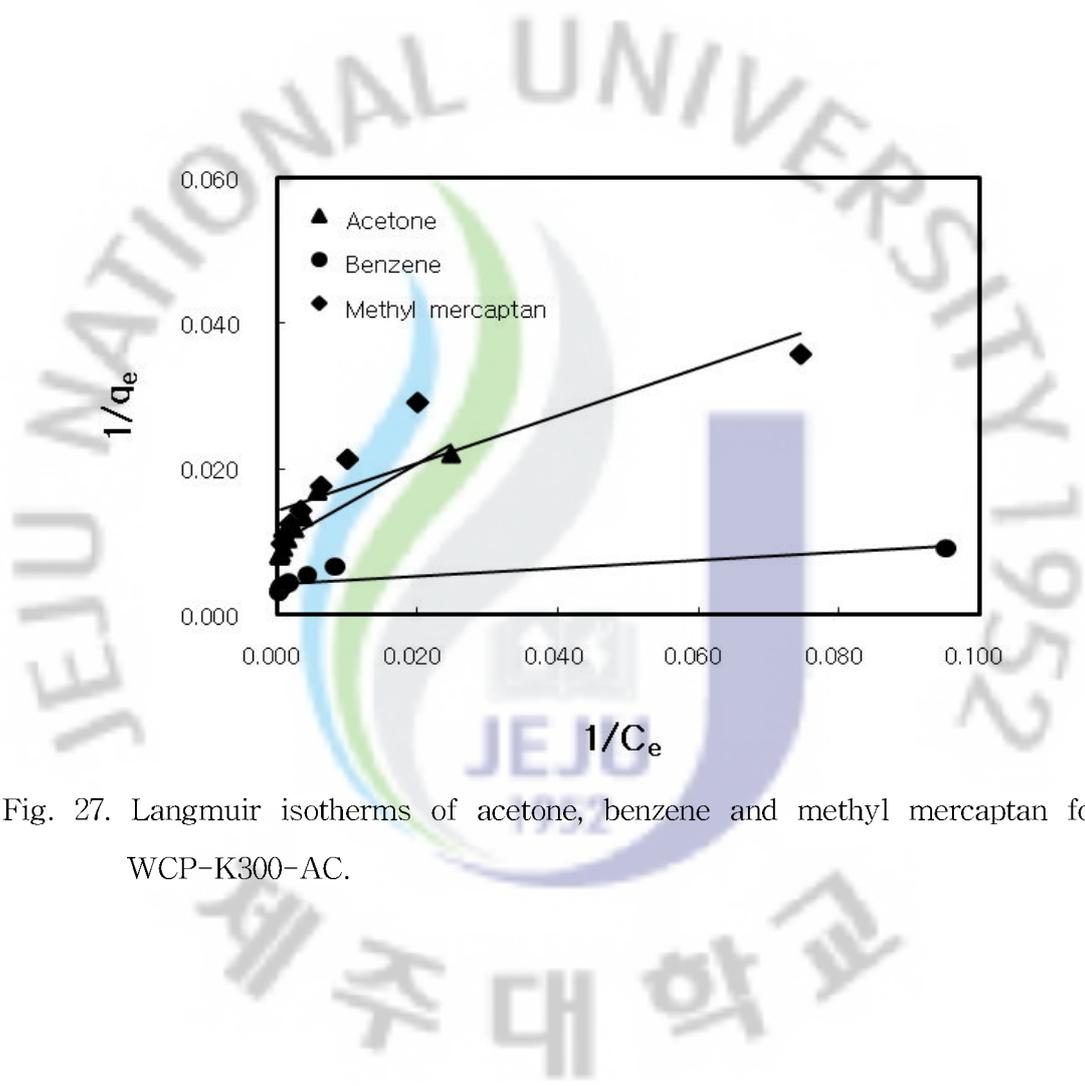


Fig. 27. Langmuir isotherms of acetone, benzene and methyl mercaptan for WCP-K300-AC.

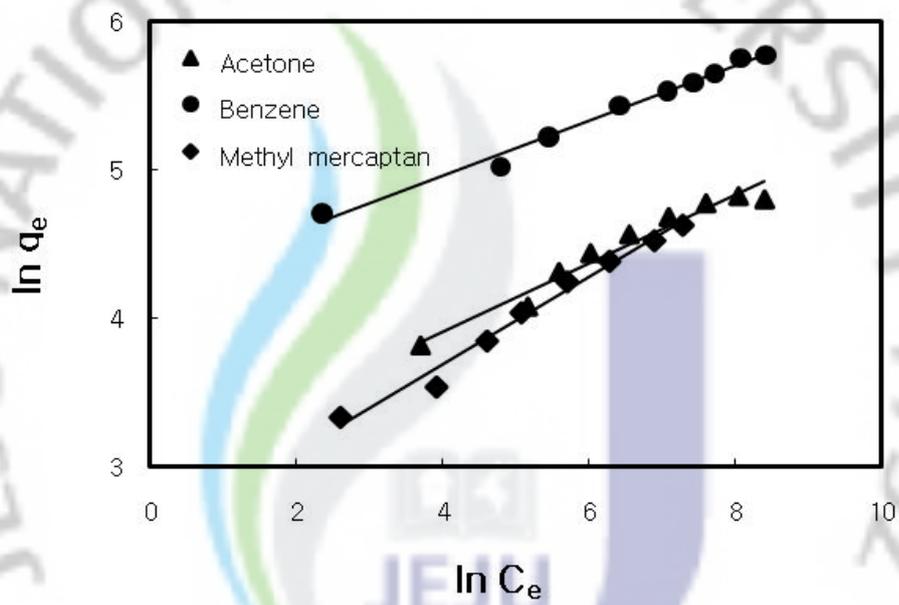
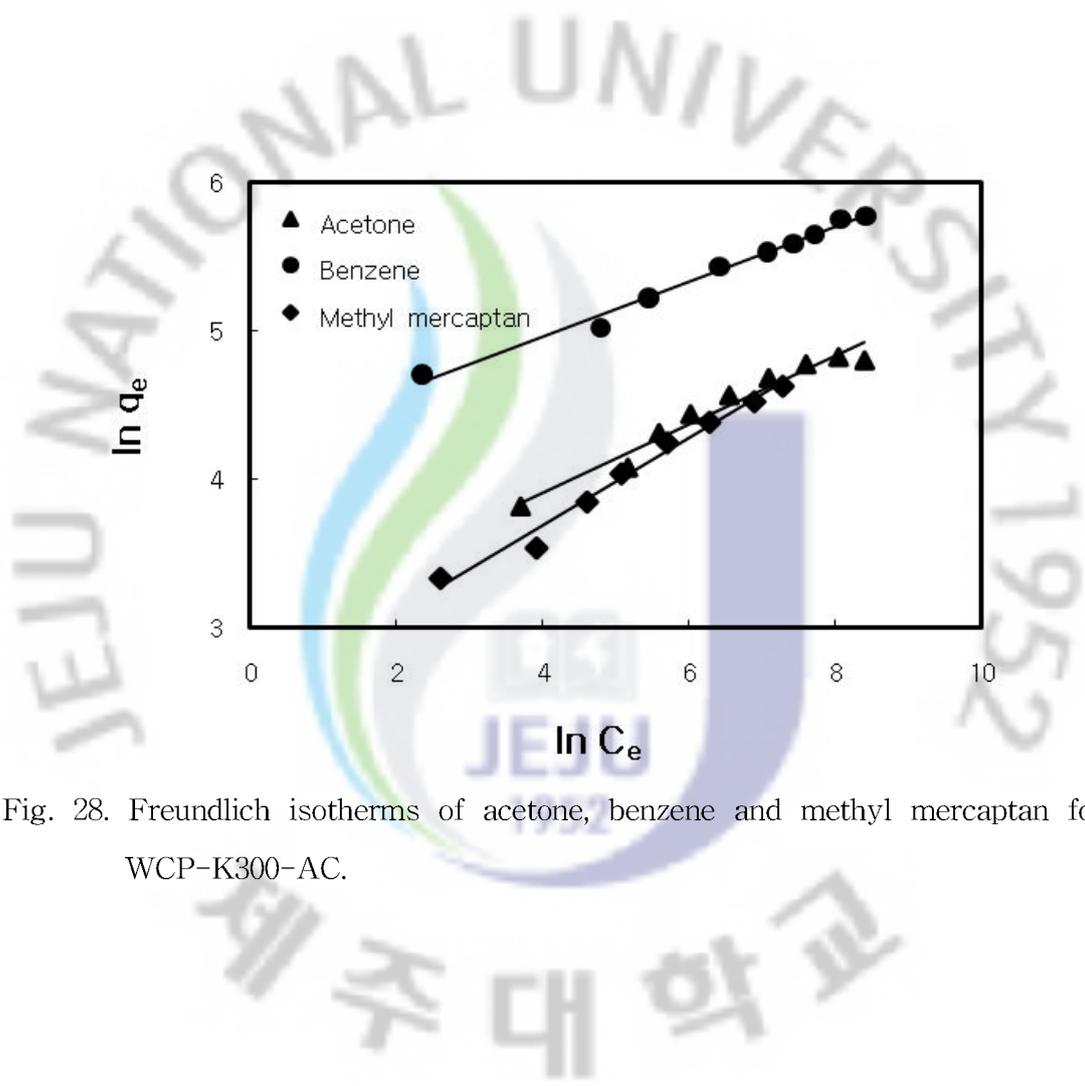


Fig. 28. Freundlich isotherms of acetone, benzene and methyl mercaptan for WCP-K300-AC.

Table 16. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC

Adsorbate	Freundlich			Langmuir		
	$K_F$ (mg/g)(1/ppmv)	1/n	$r^2$	$K_L$ (1/ppmv)	$q_m$ (mg/g)	$r^2$
Acetone	20.0114	0.2289	0.9591	0.0174	104.2	0.8286
Benzene	68.1492	0.1844	0.9884	0.07523	243.9	0.7459
Methyl mercaptan	12.2791	0.2940	0.9834	0.04304	70.9	0.7737

### (3) 흡착속도식

흡착공정의 설계를 위해서는 흡착평형에 관한 연구와 더불어 흡착속도도 고려되어야 한다. 흡착속도 모델은 공정에 적용 시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간을 결정하는데 필요한 단위 시간 당 흡착량에 대한 자료를 제공하여 준다. 본 연구에서는 유사 1차 속도식(1st order kinetic equation) 및 유사 2차 속도식(2st order kinetic equation) 등을 적용하여 그 타당성을 살펴보았다.

#### 가) 유사 1차 속도식(pseudo-first-order)

흡착속도식의 가장 간단한 표현은 흡착속도를 다음과 같이 흡착용량에 대해 유사 1차 속도식으로 나타내는 것이다.<sup>100)</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

여기서  $k_1$ 은 유사 1차 속도 상수이고,  $q_t$ 는 흡착시간  $t$ 에서의 흡착용량,  $q_e$ 는 평형흡착용량이다.

식 (9)를  $t=0, q_t=0$ 와  $t=t, q_t=q_t$ 의 조건을 적용하여 적분하게 되면 식 (10)을 얻게 된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

식 (10)을  $t$ 에 대해  $\ln(q_e - q_t)$ 를 도식하면,  $k_1$ 을 구할 수 있다.

#### 나) 유사 2차 속도식(pseudo-second-order)

유사 2차 속도식은 다음의 형태로 표현된다.<sup>101)</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

여기서  $k_2$ 는 유사 2차 속도 상수이다.

식 (11)를 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{1}{a_e} t \quad (12)$$

식 (12)를  $t$ 에 대해  $t/a_t$ 를 도시하면 기울기로 부터  $a_e$ 를, 절편으로 부터  $k_2$ 를 구할 수 있다.

#### (4) 흡착속도식 적용

회분흡착실험을 통해 얻은 Fig. 25의 결과를 이용하여 유사 1차 속도식 (10)에서  $t$ 에 대해  $\ln(q_e - q_t)$ , 유사 2차 속도식 (12)에서  $t$ 에 대해  $t/q_t$ 로 도시한 결과를 각각 Fig. 29와 Fig. 30에 나타내었으며, 이들 속도식으로부터 구한 파라미터 값들을 Table 17에 나타내었다. 그림에서 보듯이 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 흡착은 유사 2차 속도식에 더 잘 부합하였다. 유사 2차 속도식으로부터 구한 acetone의 속도상수  $k_2$ 는  $0.0018 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ , benzene은  $0.0008 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ , 그리고 methyl mercaptan은  $0.0050 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ 으로 흡착속도는 benzene > acetone > methyl mercaptan의 순으로 benzene은 acetone 및 methyl mercaptan 보다 각각 약 2배, 6배 빠르게 흡착됨을 알 수 있었다.

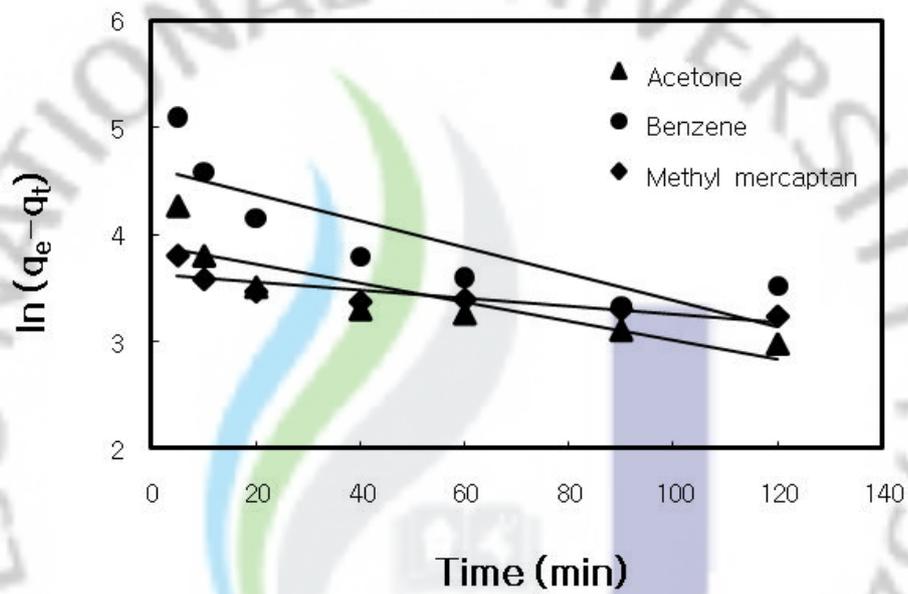


Fig. 29. Pseudo-first-order kinetics for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC.

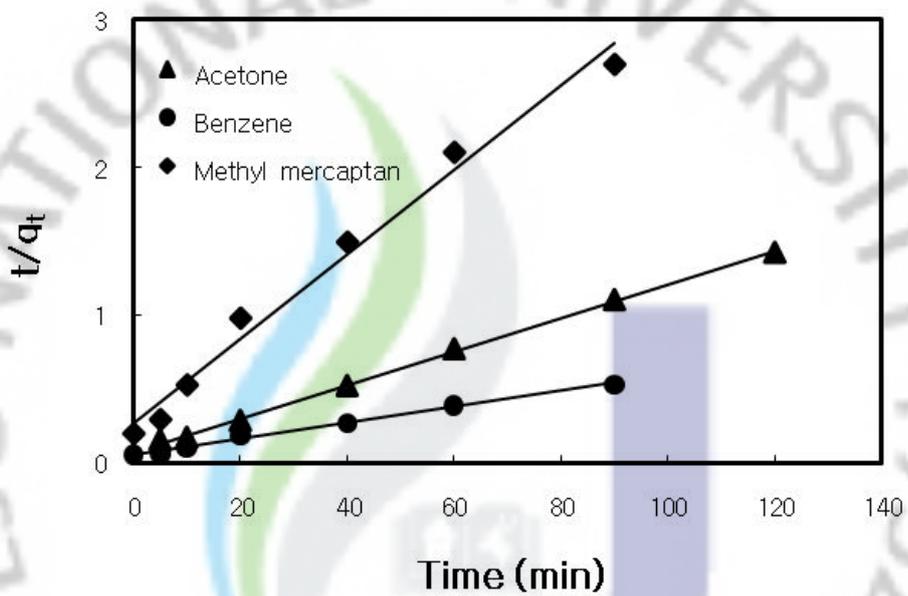


Fig. 30. Pseudo-second-order kinetics for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC.

Table 17. Kinetic parameters obtained from for the adsorption of acetone, benzene and methyl mercaptan on the WCP-K300-AC

Adsorbate	1st order		2nd order	
	$k_1$ (1/min)	$r^2$	$k_2$ (g/mg · min)	$r^2$
Acetone	0.0089	0.7430	0.0018	0.9989
Benzene	0.0124	0.7085	0.0008	0.9986
Methyl mercaptan	0.0038	0.7294	0.0050	0.9984

## 2) 연속실험

### (1) 단일성분 파과특성

Fig. 31은 WCP-K300-AC를 가지고 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 연속흡착실험을 통해 얻은 파과곡선을 나타낸 것이다. 파과곡선은 흡착시간(t)에 따른 유입농도( $C_0$ )에 대한 유출농도(C)의 비( $C/C_0$ )로 나타낸 것으로, 파과곡선에서 유출농도가 유입농도의 10%되는 점을 파과시간( $t_b$ )으로 하였다. 그림에서 보듯이 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 파과시간은 각각 105, 230 및 72.5 min으로 benzene의 파과시간이 가장 길었으며 다음으로 acetone, methyl mercaptan 순으로 나타났다. 파과곡선의 형태를 비교해 보면 acetone과 benzene의 파과곡선은 유출농도가 유입농도의 50%되는 점을 기준으로 좌우 대칭이 뚜렷하게 나타나는 S자 모양의 곡선을 나타내었다. 반면, methyl mercaptan의 경우에는  $C/C_0$ 가 0.6을 나타낸 이후부터 기울기가 감소하여  $C/C_0$ 가 1이 되는 포화까지 완만한 형태의 곡선을 보여 좌우 대칭의 형태를 보이는 acetone과 benzene과는 다른 모습을 나타내었다.

Fig. 31의 파과곡선으로부터 흡착의 시작시간에서 포화시간까지 대상가스의 흡착량(q)을 식 (1)에 의해 구하였다. 그 값은 acetone의 경우 101.2 mg/g, benzene은 262.0 mg/g, 그리고 methyl mercaptan은 78.4 mg/g이었으며, 파과시간이 길어질수록 흡착량 또한 증가하는 일반적인 흡착특성을 나타내었다. 파과실험결과로부터 계산한 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 흡착량은 Table 16에 주어진 Langmuir 흡착등온식으로 구한 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 흡착용량과 비슷한 결과를 보였다.

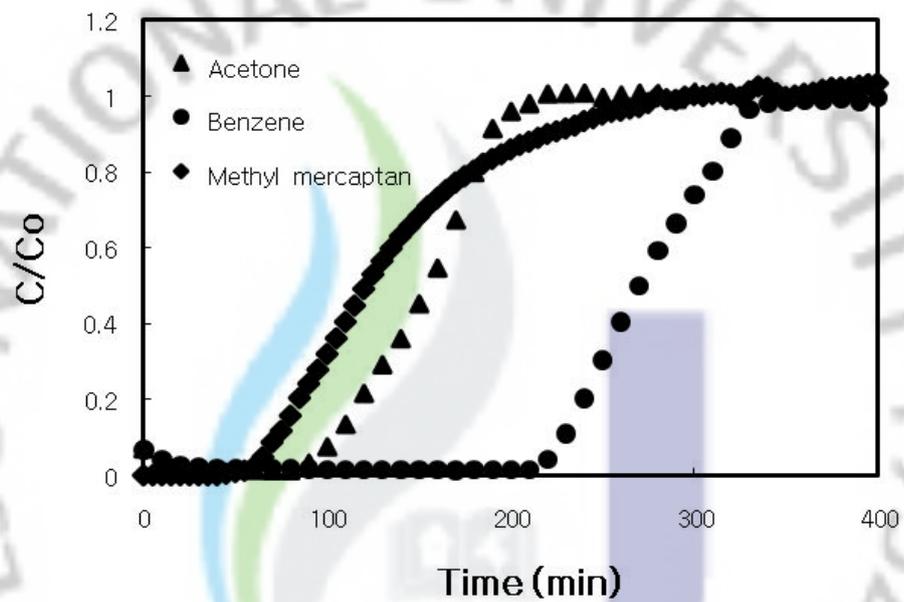
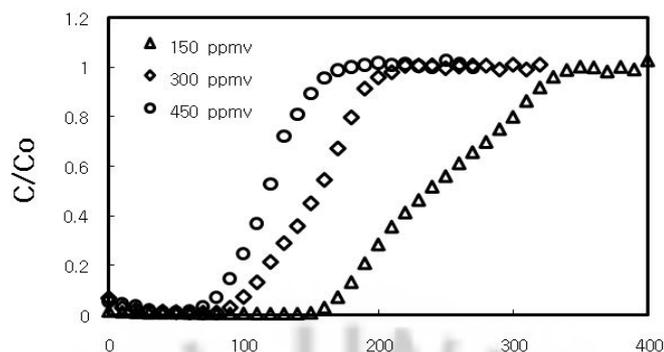


Fig. 31. Breakthrough curve of acetone, benzene and methyl mercaptan on WCP-K300-AC (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1g).

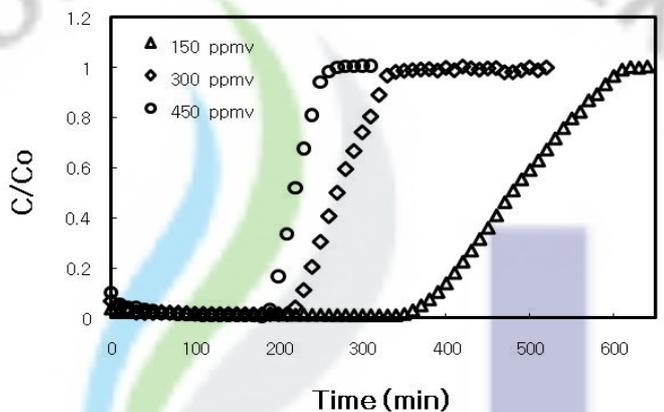
가) 유입농도 변화에 따른 파과특성

Fig. 32는 acetone, benzene 그리고 methyl mercaptan의 유입농도 변화에 따른 파과곡선을 나타낸 것이다. 흡착실험은 WCP-K300-AC 0.1 g을 반응기에 충전하고 유량을 100 mL/min으로 일정하게 유지시키면서 대상가스의 유입농도를 150, 300 및 450 ppmv로 달리하여 운전하였다. 그림에서 보면 유입농도 150 ppmv에서는 세 종류의 대상가스 모두 완만한 파과곡선의 형태를 보였으나 유입농도가 300 ppmv, 450 ppmv로 증가하면서 곡선의 기울기도 증가함을 보였다. 특히 Fig. 32(b)의 benzene의 경우에는 acetone과 methyl mercaptan에 비해 기울기의 증가폭이 크게 나타나 파과곡선의 모양도 더욱 steep한 형으로 나타났다. 이처럼 파과곡선의 기울기가 증가하는 것은 대상가스가 유출되는 시점부터 포화가 일어나는 시점까지의 시간범위가 짧아지는 것을 나타내며 실제 흡착이 이루어지는 반응기 내부에서의 흡착영역 길이가 감소하는 것을 의미한다. 그리고 대상가스의 유입농도가 150, 300 및 450 ppmv로 증가함에 따라 acetone의 파과시간은 175, 115 및 75 min, benzene은 390, 230 및 195 min, 그리고 methyl mercaptan은 120, 72.5 및 45 min으로 감소하였다. 이는 대상가스의 유입농도가 높을수록 흡착이 가능한 분자들이 증가할 뿐만 아니라 활성탄 표면 및 세공에서의 흡착속도가 증가하게 되므로 흡착이 그만큼 빠르게 진행되어 평형에 도달하는 시간이 단축되기 때문으로 사료된다.<sup>102,103)</sup>

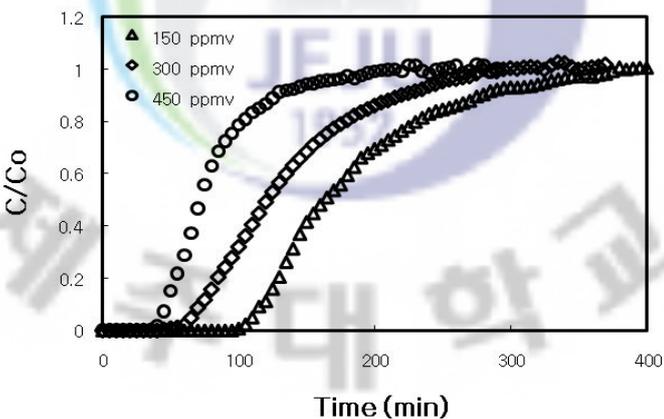
Fig. 33은 acetone, benzene 그리고 methyl mercaptan의 유입농도 변화에 따른 흡착량을 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯이 대상가스의 유입농도가 150 ppmv에서 300, 450 ppmv로 증가함에 따라 acetone의 흡착량은 87.4 mg/g에서 각각 101.3 및 125.8 mg/g, benzene은 231.8 mg/g에서 각각 262 및 315.9 mg/g, 그리고 methyl mercaptan은 53.7 mg/g에서 각각 78.4 및 80.5 mg/g으로 증가하였다. 이처럼 유입농도가 증가함에 따라 WCP-K300-AC의 흡착량이 증가하는 것은 대상가스가 활성탄의 표면 혹은 세공으로 전달되는 과정에서 물질전달의 driving force인 농도차가 증가하기 때문으로 사료된다.



(a) Acetone



(b) Benzene



(c) Methyl mercaptan

Fig. 32. Effect of inlet concentration of acetone, benzene and methyl mercaptan on breakthrough curve (flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1g).

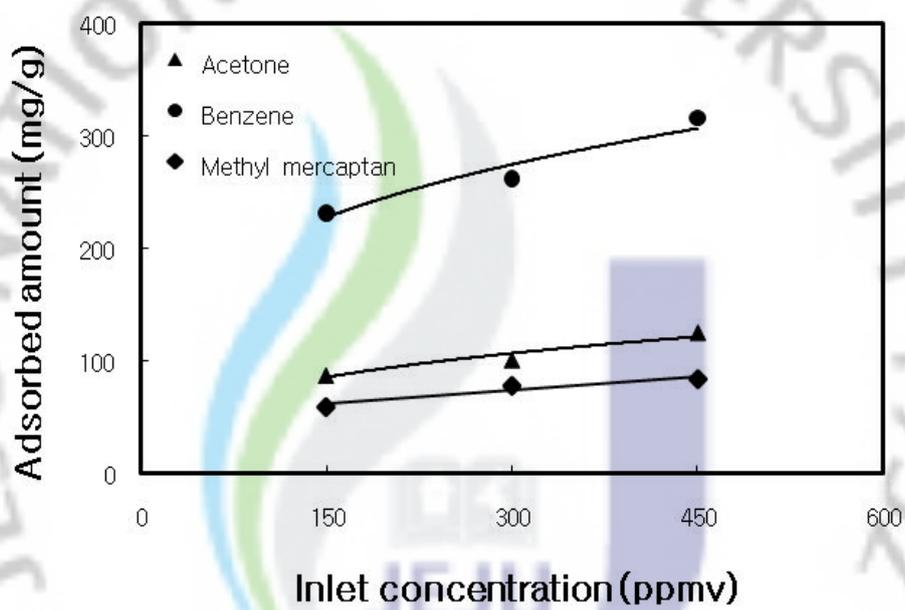
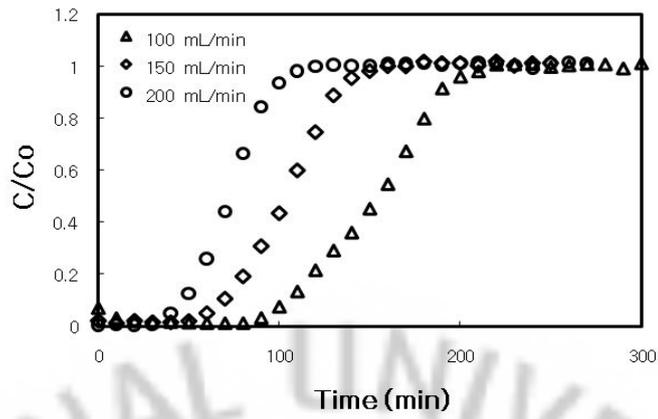


Fig. 33. Adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan with inlet concentration (flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1g).

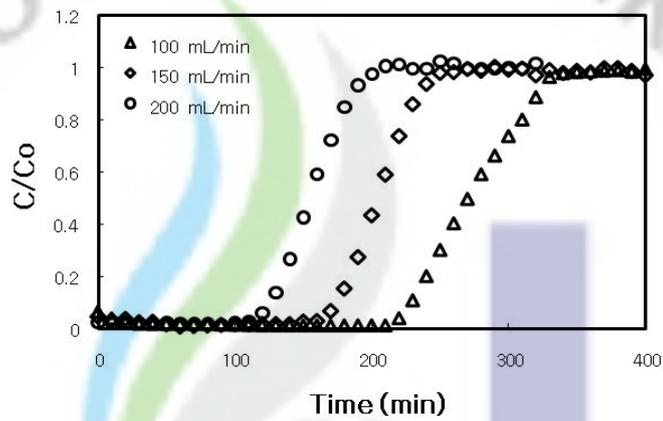
#### 나) 유량변화에 따른 파과특성

Fig. 34는 acetone, benzene 그리고 methyl mercaptan의 유량변화에 따른 파과곡선을 나타낸 것이다. 흡착실험은 반응기에 WCP-K300-AC 0.1 g를 충전한 후 대상가스의 유입농도를 300 ppmv로 일정하게 유입하고 유량을 100, 150 및 200 mL/min으로 달리하여 운전하였다. 그림에서 보듯이 유량이 증가함에 따라 나타나는 파과곡선의 형태는 큰 변화가 없었고, 단지 대상가스의 유출되는 시간이 조기에 형성되어 전체적인 파과곡선이 수평이동 하였다. 파과시간은 유량이 100 mL/min에서 150 및 200 mL/min으로 늘어남에 따라 acetone의 경우는 115 min에서 70 및 45 min으로 단축되었고, benzene과 methyl mercaptan도 각각 230 min에서 170 및 125 min, 72.5 min에서 45 및 30 min으로 줄어들었다. 이처럼 유량 즉, 유속이 증가하게 되면 단위시간동안 흡착층내로 유입되는 가스의 양이 증가하게 되고 유속에 비례하여 기체막에서의 물질전달계수가 증가됨으로써 활성탄 표면 혹은 세공내의 흡착이 빨리 진행되어 포화에 도달하는 시간이 단축되면서 파과시간이 빨라지게 되는 것으로 생각된다.<sup>69,104)</sup>

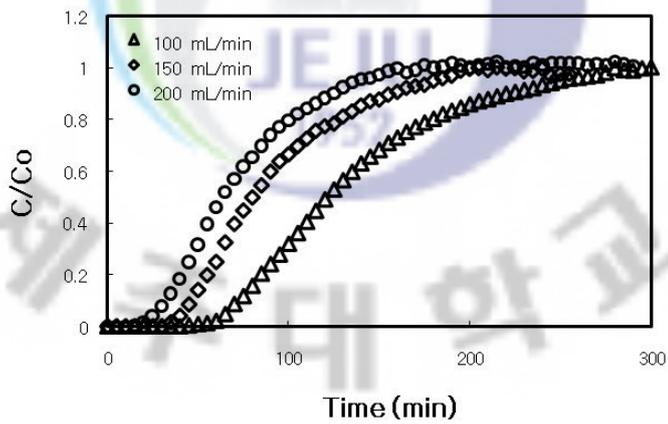
Fig. 34의 파과곡선으로부터 각 대상가스의 유량변화에 따른 흡착량을 계산하여 Fig. 35에 나타내었다. 그림에서 보듯이 acetone과 methyl mercaptan의 흡착량은 유량이 100 mL/min에서 150 및 200 mL/min으로 증가하여도 거의 변화가 없음을 볼 수 있는데, acetone의 경우 101.3, 110.1 및 104 mg/g을 나타내었고 methyl mercaptan은 78.4, 79.2 및 76.9 mg/g으로 나타났다. Benzene의 경우에는 유량 100 mL/min에서 262 mg/g을 나타낸 흡착량이 150 mL/min에서는 294.2 mg/g으로 증가하였으며, 200 mL/min에서는 297.9 mg/g으로 유량 150 mL/min으로 운전한 결과와 유사하였다.



(a) Acetone



(b) Benzene



(c) Methyl mercaptan

Fig 34. Effect of flow rate of acetone, benzene and methyl mercaptan on breakthrough curve (inlet concentration: 300 ppmv, WCP-K300-AC: 0.1 g).

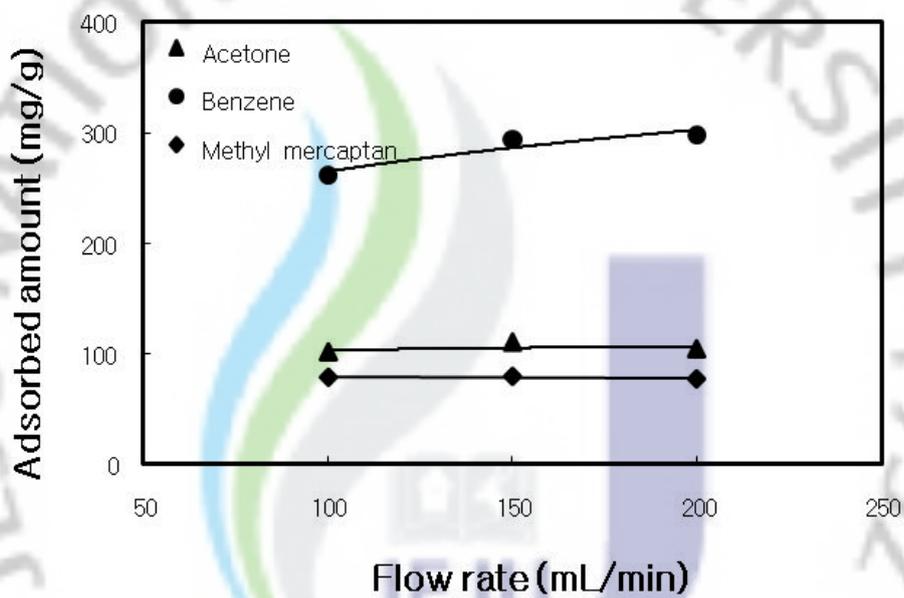
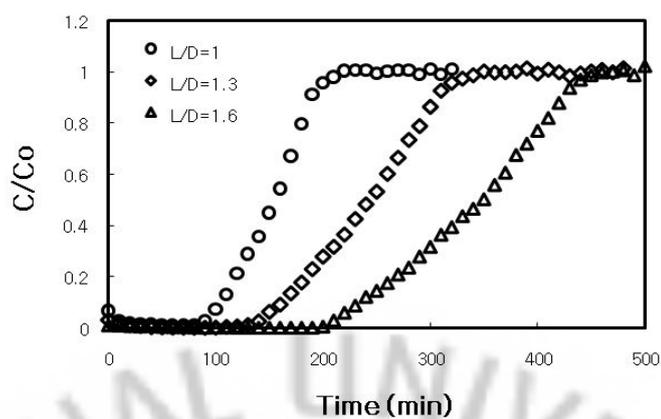


Fig. 35. Adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan with flow rate (inlet concentration: 300 ppmv, WCP-K300-AC: 0.1 g).

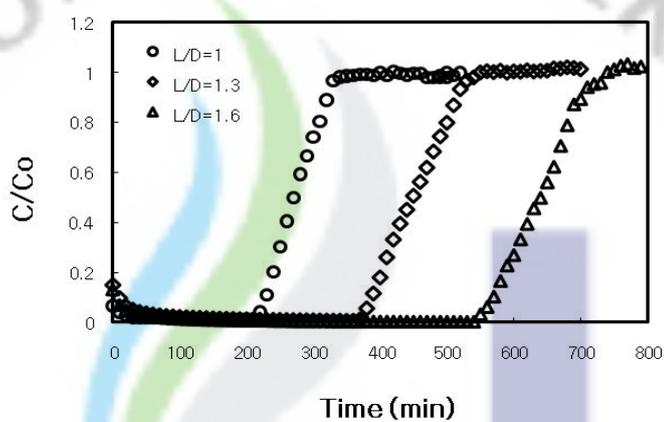
다) 형상비(aspect ratio) 변화에 따른 파과특성

유입되는 acetone, benzene 그리고 methyl mercaptan의 농도 및 유량을 각각 300 ppmv, 100 mL/min으로 일정하게 하고 WCP-K300-AC의 충전량을 달리하여 흡착탑의 형상비(L/D)에 따른 파과곡선을 Fig. 36에 나타내었다. Fig. 36(a)에 나타낸 acetone의 경우 형상비가 L/D=1.0, 1.3, 1.6으로 증가함에 따라 파과시간이 115, 160 및 235 min으로 증가하였고, 파과곡선의 기울기도 점차 완만해지는 경향을 보였다. 이는 형상비의 높이에 비례하여 acetone에 대한 흡착영역의 길이가 증가함을 보여주는 것이다. 이에 반해 Fig. 36(b)에서 benzene의 경우에는 형상비가 L/D=1.0, 1.3, 1.6으로 증가하여도 파과시간만 230, 390 및 570 min으로 늘어날 뿐 전체적인 파과곡선은 수평이동 하였으며, Fig. 36(c)에서 보듯이 methyl mercaptan의 경우도 benzene과 유사한 형태의 파과곡선을 나타내고 있어 충전 높이 변화에 따른 흡착거동이 비슷한 것으로 사료된다. Hori 등<sup>105)</sup>의 benzene을 대상으로 활성탄의 파과특성을 검토한 연구에서도 형상비에 비례하여 파과시간을 나타내는 파과점만 수평이동 하였다고 보고하여 본 연구 결과와 유사함을 나타내었다.

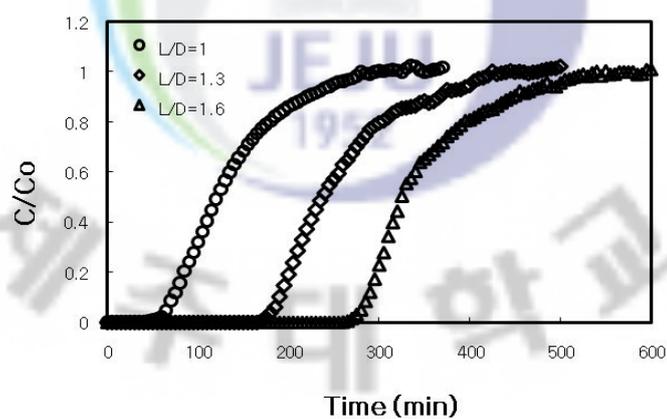
Fig. 37은 Fig. 36의 파과곡선으로부터 형상비에 따른 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 흡착량을 계산하여 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 형상비 L/D가 1.0인 경우에 acetone의 흡착량은 101.3 mg/g, benzene은 262 mg/g 그리고 methyl mercaptan은 78.4 mg/g이었으며 L/D가 1.3 및 1.6으로 증가함에 따라 acetone은 114.8 mg/g 및 121.9 mg/g, benzene은 287 mg/g 및 307.2 mg/g 그리고 methyl mercaptan은 83.9 mg/g 및 94.1 mg/g으로 증가하였다.



(a) Acetone



(b) Benzene



(c) Methyl mercaptan

Fig. 36. Effect of aspect ratio of acetone, benzene and methyl mercaptan on breakthrough curve (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min).

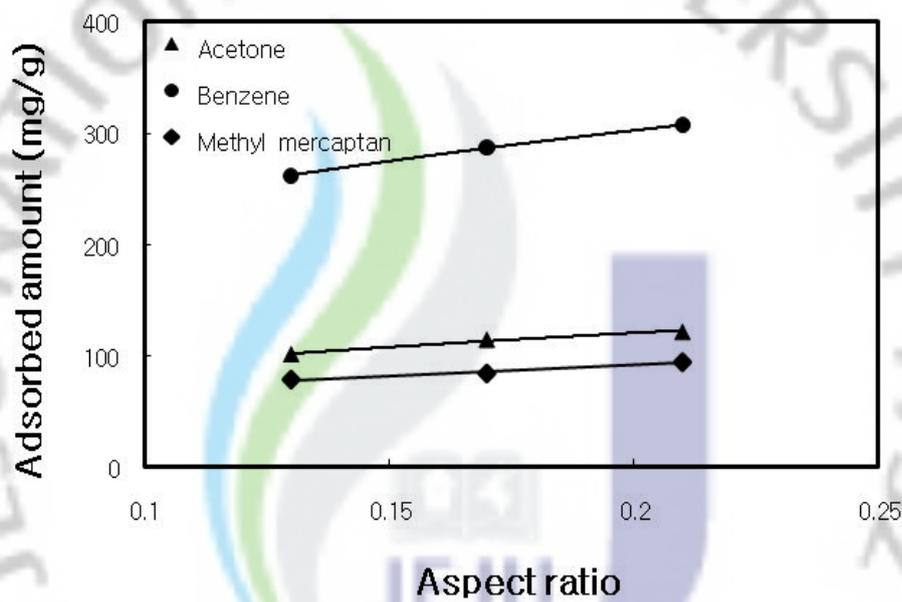


Fig. 37. Adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan with aspect ratio (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min).

#### 라) 상업용 활성탄과의 흡착성능 비교

본 연구에서 폐감귤박으로부터 KOH, NaOH 및  $ZnCl_2$ 의 활성화제를 사용하여 제조한 활성탄 3종류(WCP-K300-AC, WCP-Na300-AC, WCP-Zn300-AC)와 현재 시판되고 있는 활성탄 중에서 기상 오염물질 제거에 우수한 제거능을 보이는 것으로 알려진 야자껍질을 원료로 한 Calgon사의 활성탄(CG-AC) 및 Westvaco사의 활성탄(WV-AC)의 흡착성능을 비교하였다. 사용된 활성탄들의 물성치는 Table 18에 나타내었다. 비표면적은 WCP-K300-AC가  $1,527 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 가장 높았으며, WCP-Zn300-AC가  $756 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 가장 낮았다. WCP-Na300-AC를 포함하여 CG-AC 및 WV-AC의 비표면적은  $1,240 \sim 1,360 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있어 서로 비슷한 값을 나타냈다. 세공부피는 WCP-K300-AC와 WV-AC가 비교적 높은  $1.004$  및  $0.967 \text{ cm}^3/\text{g}$ 를 나타냈고, 평균세공크기는  $31.0 \text{ \AA}$ 를 나타낸 WV-AC를 제외한 나머지 활성탄은  $19 \sim 23 \text{ \AA}$  범위의 비슷한 평균세공크기를 보여주었다.

Fig. 38은 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 유입농도를 300 ppmv, 유량을  $100 \text{ mL}/\text{min}$ 으로 하여 흡착실험을 수행하고 얻은 파과곡선을 나타낸 것이다. 이들 파과곡선으로부터 파과시간과 흡착량을 구한 결과를 각각 Fig. 39와 Fig. 40에 비교하여 나타내었다. Fig. 39에서 보면 WCP-K300-AC의 파과시간은 acetone의 경우 115 min, benzene은 230 min 그리고 methyl mercaptan은 72.5 min으로 사용된 활성탄들 중에서 가장 긴 파과시간을 가짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 40에서 보듯이 WCP-K300-AC는 사용된 활성탄 중 대상가스 모두에 대해 가장 높은 흡착량을 나타내고 있는데 acetone의 경우  $101.2 \text{ mg}/\text{g}$ , benzene은  $262.0 \text{ mg}/\text{g}$  그리고 methyl mercaptan은  $78.4 \text{ mg}/\text{g}$ 이며, 이는 CG-AC와 WV-AC의 흡착량과 비교하여 acetone은 1.2 ~ 1.5배, benzene은 1.2 ~ 1.4배, 그리고 methyl mercaptan은 1.7 ~ 1.9배 높은 것이다. 그리고 WCP-Na300-AC의 흡착량은 acetone, benzene 및 methyl mercaptan에 대해 각각 77.9, 228 및  $45.9 \text{ mg}/\text{g}$ 으로 WCP-K300-AC에 비해 다소 낮은 값이지만 시판되고 있는 활성탄들과 비교하여 비슷한 수준의 흡착량을 나타냈다. 이처럼 본 연구에서 폐감귤박으로 제조한 활성탄들은 다양한 기상물질에 대해 흡착제로써의 활용이 가능할 것으로 보이며 특히 WCP-K300-AC는 현재 시판되고 있는 활성탄들과 비교하여 흡착성능이 우수함을 나타냈다.

Fig. 41은 사용된 활성탄들의 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 흡착량과 비표면적, 세공부피 및 세공크기와의 상관관계를 나타낸 것이다. Fig. 41(a)는 흡착량과 비표면적과의 상관관계를 나타낸 것으로 비표면적이 증가할수록 흡착량은 증가하였으며, 이는 Ruthven<sup>48)</sup>이 설명한 비표면적이 클수록 흡착량이 크다는 평가와 잘 부합하는 것이다. Fig. 41(b) 및 (c)는 각각 사용된 활성탄들의 흡착량과 세공부피 및 평균세공크기와의 상관관계를 나타낸 것이다. 대체적으로 세공부피가 클수록, 평균세공크기가 작을수록 흡착량이 증가하는 경향을 보였지만, 비표면적과 흡착량과의 상관성보다는 낮은 것으로 나타났다. 따라서 서로 다른 원료에 의해 제조되어 각기 다른 세공특성을 갖는 활성탄들의 흡착성능을 비교·검토한 결과 비표면적 및 세공부피가 크고 세공크기가 작은 활성탄일수록 흡착성능이 우수하였으며, 특히 본 연구에서 사용된 활성탄들의 흡착성능을 가장 잘 나타내는 기준은 비표면적이었다.

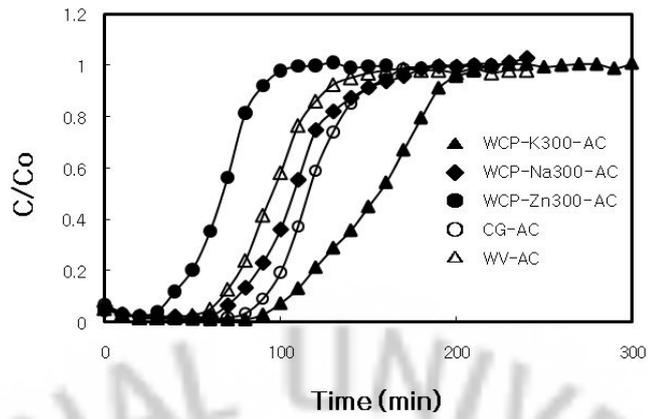
Table 18. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter for various activated carbons

Activated carbon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{p}}$ ( $\text{\AA}$ )
WCP-K300-AC	1,527	1.004	19.8
WCP-Na300-AC	1,356	0.542	20.2
WCP-Zn300-AC	756	0.428	22.6
CG-AC	1,242	0.613	19.8
WV-AC	1,260	0.967	31.0

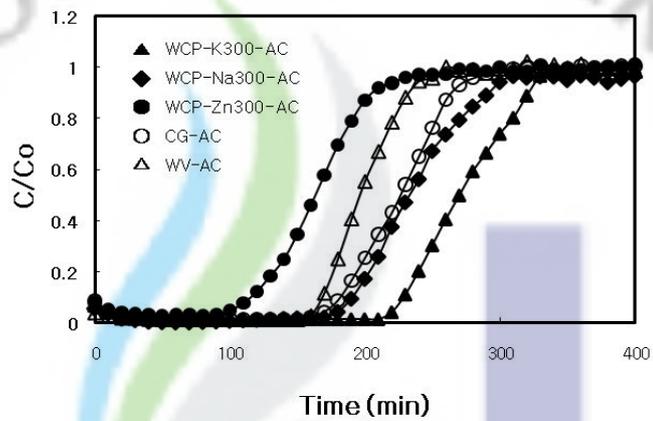
$S_{\text{BET}}$  : BET (specific surface area)

$V_{\text{T}}$  : single point total pore volume

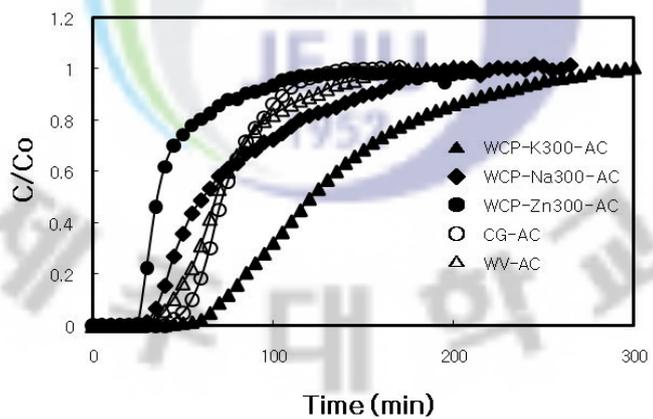
$D_{\text{p}}$  : average pore diameter



(a) Acetone



(b) Benzene



(c) Methyl mercaptan

Fig. 38. Comparison of breakthrough curves of acetone, benzene and methyl mercaptan for various activated carbons (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 ml/min, activated carbon: 0.1 g).

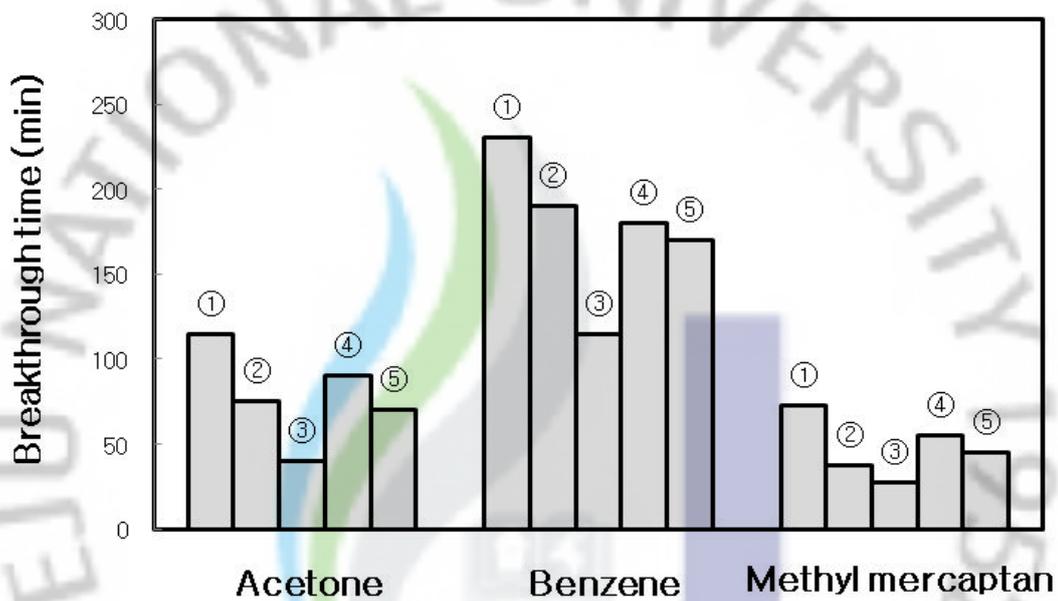


Fig. 39. Comparison of breakthrough time of acetone, benzene and methyl mercaptan for various activated carbons (①: WCP-K300-AC, ②: WCP-Na300-AC, ③: WCP-Zn300-AC, ④: CG-AC, ⑤: WV-AC).

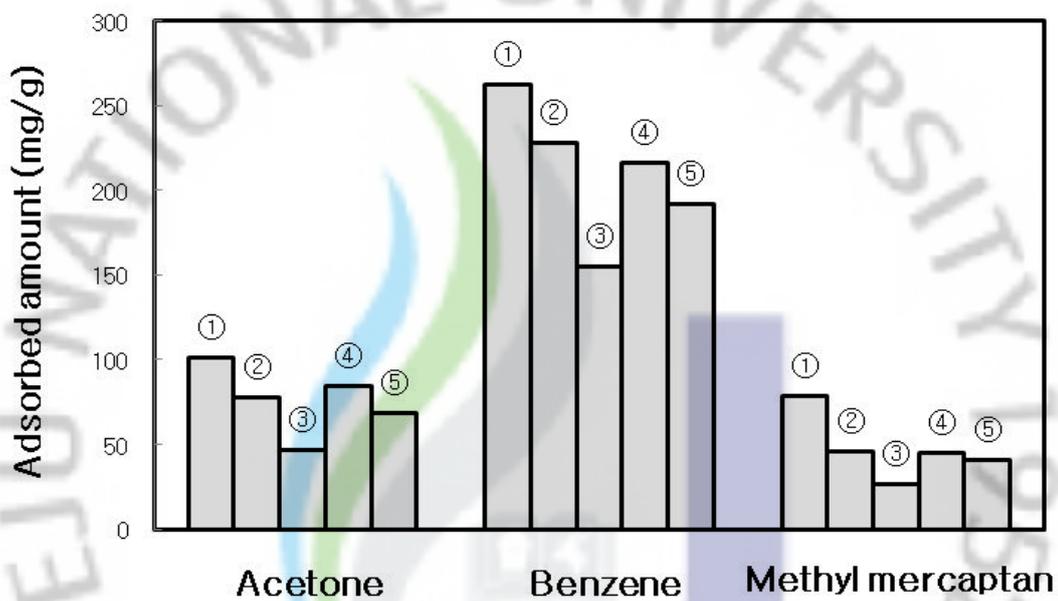


Fig. 40. Comparison of adsorbed amount of acetone, benzene and MM for various activated carbons (①: WCP-K300-AC, ②: WCP-Na300-AC, ③: WCP-Zn300-AC, ④: CG-AC, ⑤: WV-AC).

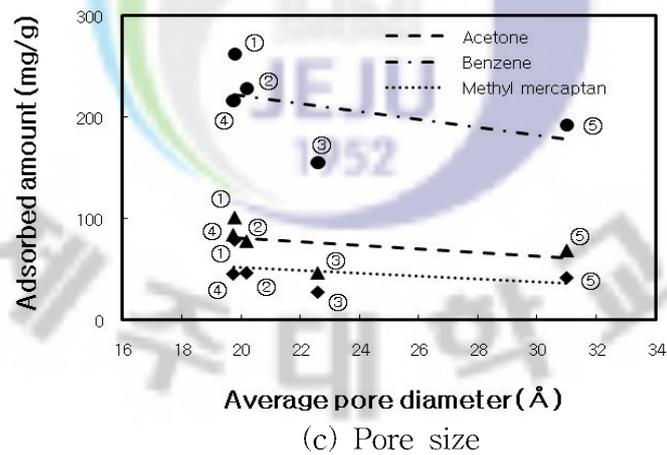
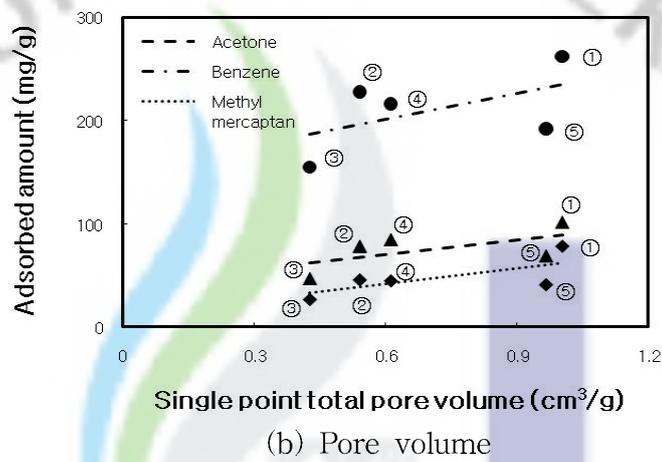
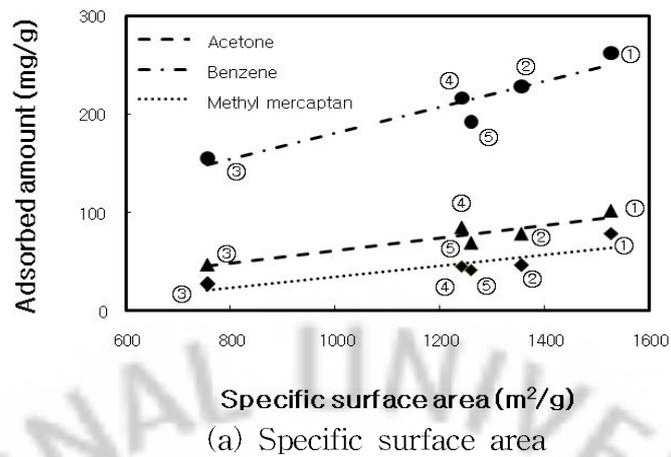


Fig. 41. Correlation of equilibrium adsorbed amount of acetone, benzene and methyl mercaptan according to specific surface area, pore volume and pore size for various activated carbons (①: WCP-K300-AC, ②: WCP-Na300-AC, ③: WCP-Zn300-AC, ④: CG-AC, ⑤: WV-AC).

## (2) 혼합가스의 파과특성

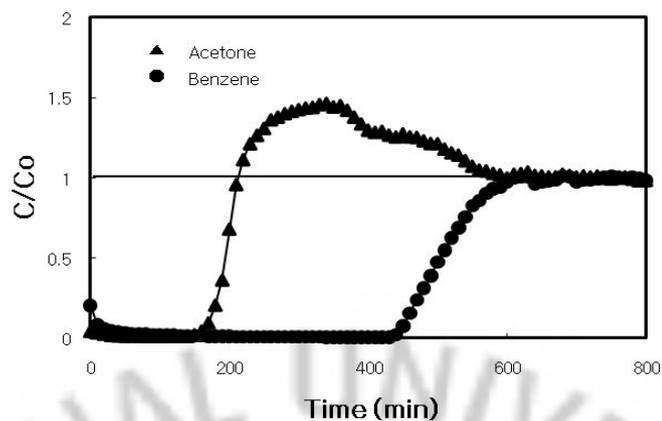
VOCs와 황화합물은 실제 산업현장에서 단일성분보다는 다성분계로 배출되는데, 이러한 혼합가스 물질을 제거하거나 회수공정을 설계하기 위해서는 혼합가스의 흡착 특성을 아는 것이 중요하다. 혼합가스의 흡착공정은 흡착질 성분 간의 경쟁과 상호작용으로 흡착현상이 매우 복잡하여 단일성분에 비해 측정이 용이하지 않을 뿐 만 아니라 흡착 파과곡선의 형태도 크게 다르게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 WCP-K300-AC에 대해 극성물질인 acetone, 비극성물질인 benzene 그리고 황화합물인 methyl mercaptan으로 이루어진 혼합가스의 흡착특성을 살펴 보았다.

### 가) 2성분계 파과특성

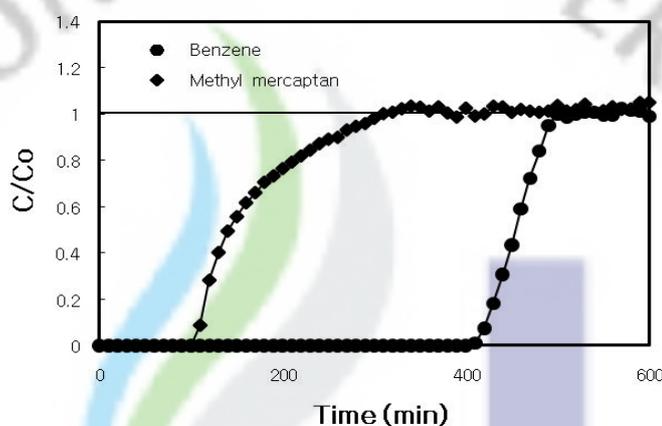
WCP-K300-AC 0.1 g을 충전한 반응기에 100 mL/min 유량으로 각 대상가스의 유입농도를 150 ppmv으로 동일하게 하여 실험한 결과를 Fig. 42에 나타내었다. 그림에서 보면 acetone과 benzene의 혼합가스의 경우 benzene은 파과시간 이후 완만한 곡선을 나타내며 유입농도( $C_0$ )가 유출농도( $C$ )와 같아지는 포화시간까지 도달하여 더 이상 흡착은 일어나지 않았고, 이는 단일성분 파과곡선의 형태와 유사함을 보였다. 그러나 acetone은 파과시간 이후로 급격히 유출농도가 증가하여  $C/C_0$ 이 1이 되는 시점까지 매우 steep한 형태의 곡선을 보여주고 있고, 유출시간이 증가함에 따라 acetone의 유입농도보다 유출농도가 커지게 되는 overshoot 현상을 보였다. Acetone의 overshoot 현상은 benzene이 포화되는 시점까지 유지되었으며, 그 이후로는  $C/C_0$  값이 모두 1로 수렴하였다. 이러한 overshoot 현상은 흡착층 내에서 물질간의 상호작용과 WCP-K300-AC에 대한 acetone과 benzene의 친화력 차에 기인하는 것으로 사료된다. 즉 흡착 초기에 친화력이 높은 benzene이 우선적으로 활성탄이 충전되어 있는 흡착층의 입구에서부터 흡착되고, 흡착 친화력이 낮은 acetone은 층을 따라 흐르면서 다음 흡착영역에 흡착이 이루어진다. 그러나 시간이 경과함에 따라 benzene이 초기 흡착층의 전체 영역에 걸쳐 포화되고 미흡착된 benzene은 acetone이 흡착되어 있는 영역으로 이동되면서 이미 흡착된 acetone을 밀어내고 그 자리에 benzene이 흡착되는 과정을 거치게 된다. 이러한 연구 결과는 Yun 등<sup>106)</sup>의 연구에서도 보고되었으

며 overshoot 현상을 흡착 친화력이 큰 물질이 흡착 친화력이 작은 물질을 치환함으로 인해 생긴다고 설명하였다.

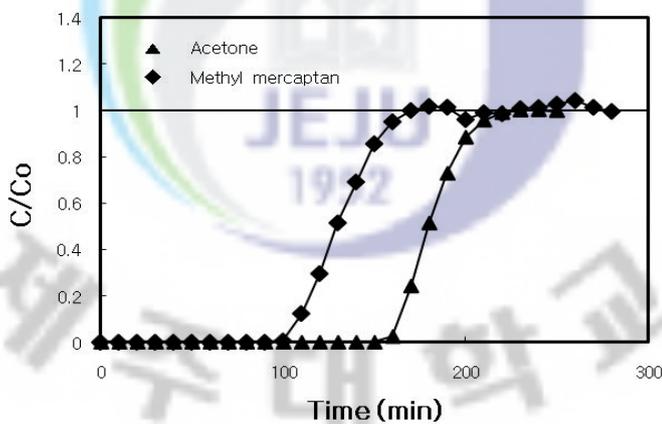
Fig. 42에서 benzene과 methyl mercaptan, acetone과 methyl mercaptan의 혼합가스의 파과곡선을 보면  $C/C_0$  값이 1을 넘는 overshoot 현상은 나타나지 않았다. 그러나 극성인 acetone과 비극성인 benzene에 대해 황화합물인 methyl mercaptan이 혼합되어 나타나는 곡선의 형태는 서로 다르게 나타남을 볼 수 있다. Fig. 42(b)와 (c)에서 methyl mercaptan의 파과시간은 110 min으로 동일하게 나타났으나, benzene과 혼합되어 있을 경우 methyl mercaptan의 유입농도와 유출농도가 같아지는 포화시간이 310 min, acetone과 혼합되어 있을 경우에는 포화시간이 170 min으로 약 2배 정도의 포화시간 차이를 보이고 있다. 즉 acetone과 methyl mercaptan 혼합가스의 곡선은 기울기의 변화가 없이 단지 파과시간만이 차이가 나는 전형적인 S자 파과곡선을 나타내고 있는 반면, benzene과 혼합되어 있는 경우 methyl mercaptan의 파과곡선은 유입농도의 10%가 유출되는 시간인 파과시간부터 유입농도의 50%가 유출되는 시점까지는 매우 짧은 유출시간을 가졌고, 그 이후부터 포화되는 시간까지는 100 min 이상이 소요되어 완만한 형태의 곡선을 나타내었다.



(a) Acetone - benzene system



(b) Benzene - methyl mercaptan system



(c) Acetone - methyl mercaptan system

Fig. 42. Comparison of breakthrough curves for binary gas systems composed of acetone and benzene(a), benzene and methyl mercaptan(b) and acetone and methyl mercaptan(c) for WCP-K300-AC (inlet concentration: 150 ppmv, flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1 g).

### 나) 3성분계 파과특성

Fig. 43은 WCP-K300-AC를 이용하여 acetone, benzene 그리고 methyl mercaptan의 3성분계 혼합가스의 파과실험을 수행한 것으로, 반응기에 활성탄 0.1 g을 충전하고 100 mL/min 유량으로 각 대상가스의 유입농도를 300 ppmv로 동일하게 하였다. 그림에서 보듯이 benzene의 경우 210 min에서 유입농도의 10%에 해당하는 농도가 검출된 후 포화까지 약 50 min이 소요되었으며 단일성분 및 2성분 혼합가스에서 나타난 파과곡선의 형태와 유사하였다. Acetone은 운전 100 min에서 overshoot 현상이 일어났으며 이후 benzene이 포화되는 시점까지 유지되어 운전 260 min에 benzene과 동일하게  $C/C_0$  값이 1를 나타내었다. 이는 benzene과의 2성분 혼합가스에서 나타난 파과곡선의 형태와 유사한 것이다. 즉 acetone은 황화합물인 methyl mercaptan보다 비극성물질인 benzene과 혼합되어 있을 경우에 흡착영향을 크게 받는 것으로 사료된다. 3성분 혼합가스 중 methyl mercaptan은 40 min을 전후로 농도가 검출된 후 운전 약 100 min 부근에서  $C/C_0$  값이 1에 수렴하였으며 overshoot 현상은 일어나지 않았다.

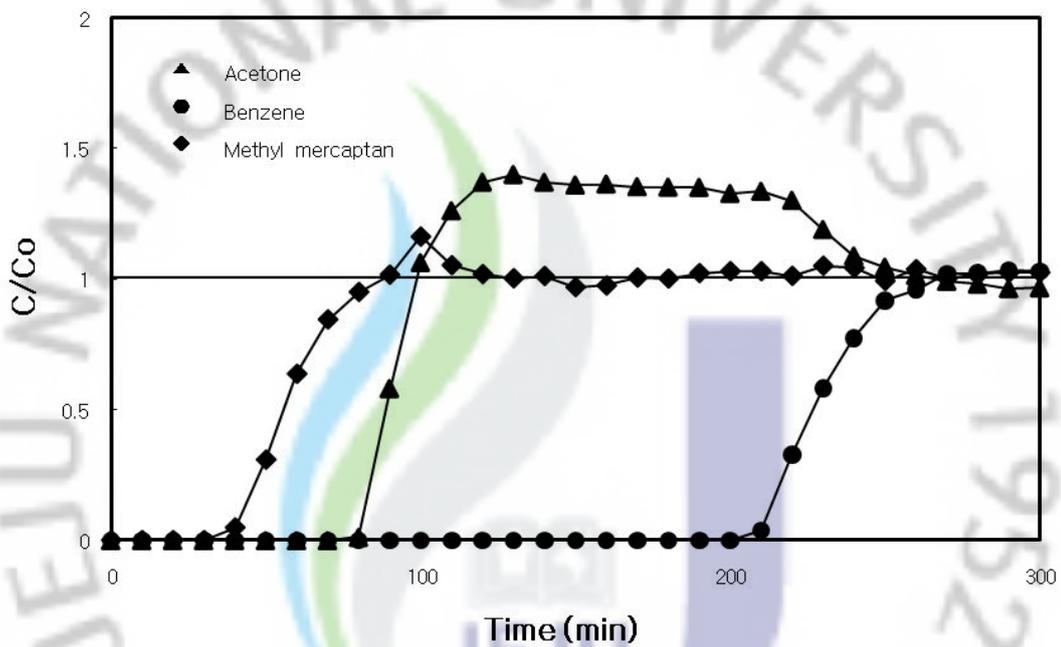


Fig. 43. Comparison of breakthrough curves for ternary gas system composed of acetone, benzene and methyl mercaptan for WCP-K300-AC (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate: 100 mL/min, WCP-K300-AC: 0.1 g).

## IV. 결 론

제주도에서 다량 폐기되고 있는 폐감귤박을 효율적으로 재활용하는 방안으로써, 화학적 활성화법에 의하여 고부가제품인 활성탄을 제조하고, 이를 이용하여 제주도의 청정 이미지에 위해가 되고 있으며, 주요 민원의 대상이 되고 있는 acetone, benzene 등의 VOCs 및 methyl mercaptan의 황화합물에 대한 흡착특성을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Biomass 자원인 폐감귤박 원료는 경제적이면서 양적으로 원활하게 확보할 수 있는 장점을 가졌으며 주요 성분의 함량을 조사한 결과, 탄소함량은 48.3%, 회분함량은 4.9%로 상업용 활성탄에 이용되는 원료의 함량과 비슷하고 다른 biomass 자원과 비교하여 탄소함량은 높고 회분함량은 낮아 활성탄 원료로서 적합하였다.
2. 폐감귤박 원료의 열적 특성을 조사하기 위한 TGA 분석 결과, 약 200°C 까지 주로 원료내의 수분과 휘발성물질 등이 증발하며, 200 ~ 350°C에서 급격한 중량감소가 일어나면서 폐감귤박 원료의 약 60% 정도의 중량이 감소하였고, 350°C 이상에서 중량 감소율이 작아지면서 열분해 반응이 서서히 종료되었다. 즉, 폐감귤박이 갖는 열분해 특성은 짧은 온도 구간에서 급격한 중량감소가 일어나고 비교적 낮은 온도에서 열적 안정화가 나타났다.
3. 탄화공정에서 탄화시료의 탄소함량, SEM에 의한 표면분석 및 침출액의 색깔 측정으로 최적 탄화조건은 탄화온도 350°C, 탄화시간 1.5 hr으로 나타났다.
4. 탄화시료에 활성화제 KOH, NaOH 및 ZnCl<sub>2</sub>를 이용하여 활성화 공정을 수행하여 제조된 활성탄을 평가한 결과, 최적의 활성탄은 활성화제 KOH의 침적 비율 300%, 활성화 온도 900°C, 활성화 시간은 1.5 hr에서 얻어졌으며, 이 때

비표면적은  $1,527 \text{ m}^2/\text{g}$ , 요오드 흡착능은  $1,246 \text{ mg/g}$  이었다.

5. 최적의 활성화 조건에서 얻어진 활성탄의 세공분포를 살펴 보면, KOH 활성화제를 사용한 경우 다른 활성화제와 비교하여 상대적으로  $3 \sim 5 \text{ \AA}$  및  $8 \sim 20 \text{ \AA}$  의 작은세공이 잘 발달되어 있었고  $\text{ZnCl}_2$  활성화제를 사용한 경우 다른 활성화제와 비교하여 상대적으로 중간세공이 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다.
6. WCP-K300-AC에 의한 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 회분흡착실험으로 얻어진 결과를 흡착등온식에 적용한 결과 Langmuir 식 보다는 Freundlich 식에 더 잘 부합하는 것으로 나타났으며, 흡착용량은 benzene > acetone > methyl mercaptan의 순이었다. 그리고 흡착속도식에 적용한 결과, 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 잘 부합됨을 알 수 있었다.
7. 연속실험으로 구한 WCP-K300-AC의 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 파과시간은 유입농도 및 유량이 증가할수록 감소하였으나 형상비가 증가할수록 증가하였다. 파과곡선으로부터 구한 흡착량은 유입농도 및 형상비가 증가할수록 증가하였으나 유량증가에 따른 흡착량은 대상가스에 따라 차이를 나타내었다.
8. 본 연구에서 제조한 WCP-K300-AC는 기상 오염물질 제거에 우수한 제거능을 보이는 것으로 알려진 야자껍질을 원료로 한 시판제품인 CG-AC 및 WV-AC 활성탄에 비해 높은 비표면적 등으로 acetone, benzene 및 methyl mercaptan에 대해 우수한 흡착능을 보이는 것으로 나타났다.
9. 제조한 활성탄에 의한 acetone과 benzene, benzene과 methyl mercaptan, acetone과 methyl mercaptan 등의 2성분계 및 acetone, benzene 및 methyl mercaptan의 3성분계 혼합가스의 파과특성은 활성탄 내에서의 대상가스간의 상호작용 및 활성탄에 대한 대상가스의 친화력에 기인하여 acetone이

benzene과 혼합되어 있는 2성분계 및 acetone, benzene 및 methyl mercaptan 이 혼합되어 있는 3성분계에서 acetone의 파과곡선은 단일성분의 파과곡선과 다르게 유입농도보다 유출농도가 커지게 되는 overshoot 현상을 보임을 알 수 있었고 다른 2성분계 혼합가스(acetone과 methyl mercaptan, benzene과 methyl mercaptan) 및 3성분계의 혼합가스에서 acetone을 제외한 다른 대상 가스에서는 overshoot 현상은 나타나지 않았다.



## 참고문헌

1. Lim, S. B. and Jwa, M. K., "Optimization in extraction conditions of carotenoids from citrus unshiu press cake by supercritical carbon dioxide," *J. Korea Food Sci. Technol.*, **35**(6), 1104~1109(2003).
2. Oh, D. H., Lee, M. H. and Park, Y. Y., "A study on the feeding value of citrus pulp," *Korean J. Anim. Sci.*, **23**(4), 277~283(1981).
3. Carrasco-Martin, F., Alvarez-Merino, M. A. and Moreno-Castilla, C., "Microporous activated carbons from a bituminous coal," *Fuel*, **75**(8), 966~970(1996).
4. Akah, B. A. and O'brien, W. S., "The production of activated carbon from a bituminous coal," *Inter. J. Energy Research*, **20**(10), 913~922(1996).
5. Razvigorovaa, M., Budinovaa, T., Petrova, N. and Minkovaa, V., "Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite," *Water Research*, **32**(7), 2135~2139(1998).
6. Tolesa, C., Rimmera, S. and Howerb, J. C., "Production of activated carbons from a washington lignite using phosphoric acid activation," *Carbon*, **34**(11), 1419~1426(1996).
7. Lyubchik, S. B., Benaddi, H., Shapranov, V. V. and Beguin, F., "Activated carbons from chemically treated anthracite," *Carbon*, **35**, 162~165(1997).
8. Gergova, K., Eser, S., Schobert, H. H., Klimkiewicz, M. and Brown, P. W., "Environmental scanning electron microscopy of activated carbon production from anthracite by one-step pyrolysis-activation," *Fuel*, **74**(7), 1042~1048(1995).
9. Chiang, Y. C, Chiang, P. C. and Huang, C. P., "Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon," *Carbon*, **39**(4), 523~534(2001).
10. Yoon, K. S., Kim, M. N., Han, S. M., and Kim, H. H., "Preparation of

- activated carbon from biomass and adsorption of  $\text{Cr}^{+6}$ ," *Appl. Chem.*, **7**(2), 827~830(2003).
11. Kim, J. H. and Bae, W. K., "Granular activated carbons from jujube seeds and walnut shells and their adsorption characteristics," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **20**(5), 521~528(2003).
  12. Gergova, K., Petrov, N. and Minkova, V., "A comparison of adsorption characteristics of various activated carbons," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **56**(1), 77~82(1993).
  13. Iley, M., Marsh, H. and Reinoso, F. R., "The adsorptive properties of carbonised olive stones," *Carbon*, **11**(6), 633~636(1973).
  14. Avon, J., Mbadcam, J. K., Noubactep, C. and Germain, P., "Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree corps," *Carbon*, **35**(3), 365~369(1997).
  15. Kim, H. H., Lee, J. M. and Ghung, M. K., "Preparation of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(4), 381~385(2003).
  16. Romero, L. C., Bonomo, A. and Gonzo, E. E., "Acid-activated carbons from peanut shells: synthesis, characterization and uptake of organic compounds from aqueous solutions," *J. Adsorption Science & Technology*, **21**(7), 617~626(2003).
  17. Bin, H. S., Baek, I. H., Kim, T. Y. and Roo, W. H., "Adsorption of surfactant on activated carbons using agricultural wastes as raw materials," *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **16**(2), 173~180(1999).
  18. Girgis, B. S., Khalil, C. B. and Tawfik, T. A. M., "Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **61**(1) 87~92(1994).
  19. Lee, S. H., Lee, B. H. and Park, H. J., "Study on the production of activated carbon using chinese cabbage," *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **10**(5), 373~380(2001).

20. You, S. H. and Kim, H. H., "The preparation of activated carbon from coffee waste : ZnCl<sub>2</sub>- activation," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**(4), 509~515(1998).
21. Chung, K. B., Ryu, H. I., Chang, S. H., Kim, J. C. and Kim, H. H., "Preparation of activated carbon using a *Pueraria thunbergiana*," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(3), 272~276(2001).
22. Teng, H. and Yeh, T. S., "Preparation of activated carbon from bituminous coal with zinc chloride activation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(1), 58~65(1998).
23. Tsai, W. T., Chang, C. Y. and Lee, S. L., "Preparation and characterization of activated carbons from corn cob," *Carbon*, **35**(8), 1198~1200(1997).
24. Ahmadpour, A. and Do, D. D., "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation," *Carbon*, **34**(4), 471~479(1996).
25. Mattson, J. S. and Mark, H. B., *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker Inc., New York, 237pp.(1971).
26. Kang, K. H., Kam, S. K., Hu, C. G. and Lee, M. G., "Comparison of reduction effect of contaminants and odor according to DO change and EM additon in maturation process of piggery slurry," *J. Environ. Sci.*, **15**(6), 563~569(2006).
27. 이택관, 이민규, 감상규, 허철구, "제주도 양돈장 분뇨의 액비화에 따른 유발 약취성분의 효율적인 처리기술개발," 제주지역환경기술개발센터 2005년도 최종보고서, 05-4-40-44(1), 119pp.(2005).
28. 배정환, "원료의 안정적 확보 방안: 국내 농촌 경제 활성화와 연계한 에너지 작물 경작 필요성 및 활성화 방안," *News & Information for Chemical Engineers*, **27**(6), 682~685(2009).
29. 제주하이테크 산업 진흥원, "제주산 감귤의 바이오메탄올 생산원료 이용 가  
능량 예측," (2008).
30. Daleya, M. A., Tandonb, D., Economya, J. and Hippob, E. J., "Elucidating

- the porous structure of activated carbon fibers using direct and indirect methods," *Carbon*, **34**(10), 1191~1200(1996).
31. Kawabuchi, Y., Kawano, S. and Mochida, I., "Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene," *Carbon*, **34**(6), 711~717(1996).
  32. Mukherjee, S. and Buttacharjia, S., "Effect of chemical treatments on the properties of activated charcoal," *J. Am. Chem. Soc.*, **71**(5), 1725~1729(1949).
  33. 김용권, 활성탄 수처리 기술과 관리, 신광문화사, 226pp.(1996).
  34. San Miguel, G., Fowler, G. D. and Sollars, C. J., "A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber," *Carbon*, **41**(5), 1009~1016(2003).
  35. Gonzalez, M. T., Rodriguez-Reinoso, F., Garcia, A. N. and Marcila, A., "CO<sub>2</sub> activation of olive stones carbonized under different experimental conditions," *Carbon*, **35**(1), 159~162(1997).
  36. Laine, B. and Calafast, A., "Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalized by potassium," *Carbon*, **29**(7), 949~953(1991).
  37. Kim, S. C. and Hong, I. K., "Manufacturing and physical properties of coal based activated carbon," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **20**(5), 745~754(1998).
  38. Illán-Gómez, M. J., García-García, A., Salinas-Martínez, de Lecea C. and Linares-Solano, A., "Activated carbons from spanish coals. 2. Chemical activation," *Energy Fuels*, **10**(5), 1108~1114(1996).
  39. Zhonghua, H. and Vansant, E. F., "A new composite adsorbent produced by chemical activation of elutrilithe with zinc chloride," *J. Colloid Interface Sci.*, **176**(2), 422~431(1995).
  40. Martin-Gullon, I., Asensio, M., Font, R. and Marcilla, "Steam-activated carbons from a bituminous coal in a continuous multistage fluidized bed

- pilot plant," *Carbon*, **34**(12), 1515~1520(1996).
41. Gregg, S. J., "Sixty years in the physical adsorption of gases," *Colloids and Surfaces*, **21**, 109~124(1986).
  42. Bashkova, S., Bagreev, A. and Bandosz, T. J., "Effect of surface characteristics on adsorption of methyl mercaptan on activated carbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(17), 4346~4352(2002).
  43. Boehm, H. P., "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons," *Carbon*, **32**(5), 759~769(1994).
  44. Lee, S. W., Lee, M. G. and Park, S. B., "Comparison of surface characteristics and adsorption characteristics of activated carbons changed by acid and base modification," *J. Environ. Sci.*, **17**(5), 565~571(2008).
  45. Lee, S. K., Park, Y. S. and Lee, Y. J., "Adsorption characteristics of H<sub>2</sub>S on activated carbon impregnated with NaOH and (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(6), 682~689(2004).
  46. Bashkova, S., Bagreev, A. and Bandosz, T. J., "Adsorption/oxidation of CH<sub>3</sub>SH on activated carbons containing nitrogen," *Langmuir*, **19**(15), 6115~6121(2003).
  47. Yang, R. T., Gas Separation by Adsorption Process, Butterworth, Boston, 352pp.(1987).
  48. Ruthven, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, 433pp.(1984).
  49. Wankat, P. C., Equilibrium Staged Separations, Prentice-Hall, New Jersey(1998).
  50. Mackay, D., Shiu, W. and Ma, K., Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, vol. 5, Pesticide chemicals, Lewis Publishers, Chelsea(1997).
  51. Makram, T. S., Zhu, X. and Paik, B. C., "Characteristics of trickle bed biofilter for treatment of VOC containing diethyl ether in waste gases," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **18**(12), 1583~1596(1996).

52. Franco, G., Santagostino, G., Lorena, M. and Imbriani, M., "Conjugated serum bile acid concentrations in workers exposed to low doses for toluene and xylene," *Br. J. Med.*, **46**, 141~142(1989).
53. Fishbein, L., "An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons," *Sci. Total Environ.*, **42**, 267~288(1985).
54. Leson, G. and Winer, A. M., "Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1045~1054(1991).
55. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., "Select the best VOC control strategy," *Chem. Eng. Prog.*, **89**(7), 28~35(1993).
56. Smet, E., Lens, P. and Langenhove, H., "Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds," *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, **28**, 89~117(1998).
57. Tsai, C. H., Lee, W. J., Chen, C. Y. and Liao, W. T., "Decomposition of CH<sub>3</sub>SH in a RF plasma reactor: reaction products and mechanisms," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2384~2395(2001).
58. 환경부 대기관리과, "악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구," 215 pp.(2001).
59. Lin, C. C., Wei, T. Y., Hsu, S. K. and Liu, W. T., "Performance of a pilot-scale cross-flow rotating packed bed in removing VOCs from waste gas streams," *Sep. Purif. Technol.*, **52**(2), 274~279(2006).
60. Heymes, F., Manno-Demoustier, P., Charbit, F., Fanlo, J. L. and Moulin, P., "A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene," *Chem. Eng. J.*, **115**(3), 225~231(2006).
61. Kam, S. K., Kang, K. H. and Lee, M. G., "Removal characteristics of ethyl acetate and 2-butanol by a biofilter packed with Jeju scoria," *J. Microbiol. Biotech.*, **15**(5), 977~983(2005).
62. Preis, S., Falconer, J. L., Asensio, R. D., Santiago, N. C., Kachina, A. and Kallas, J., "Photocatalytic oxidation of gas-phase methyl tert-butyl ether

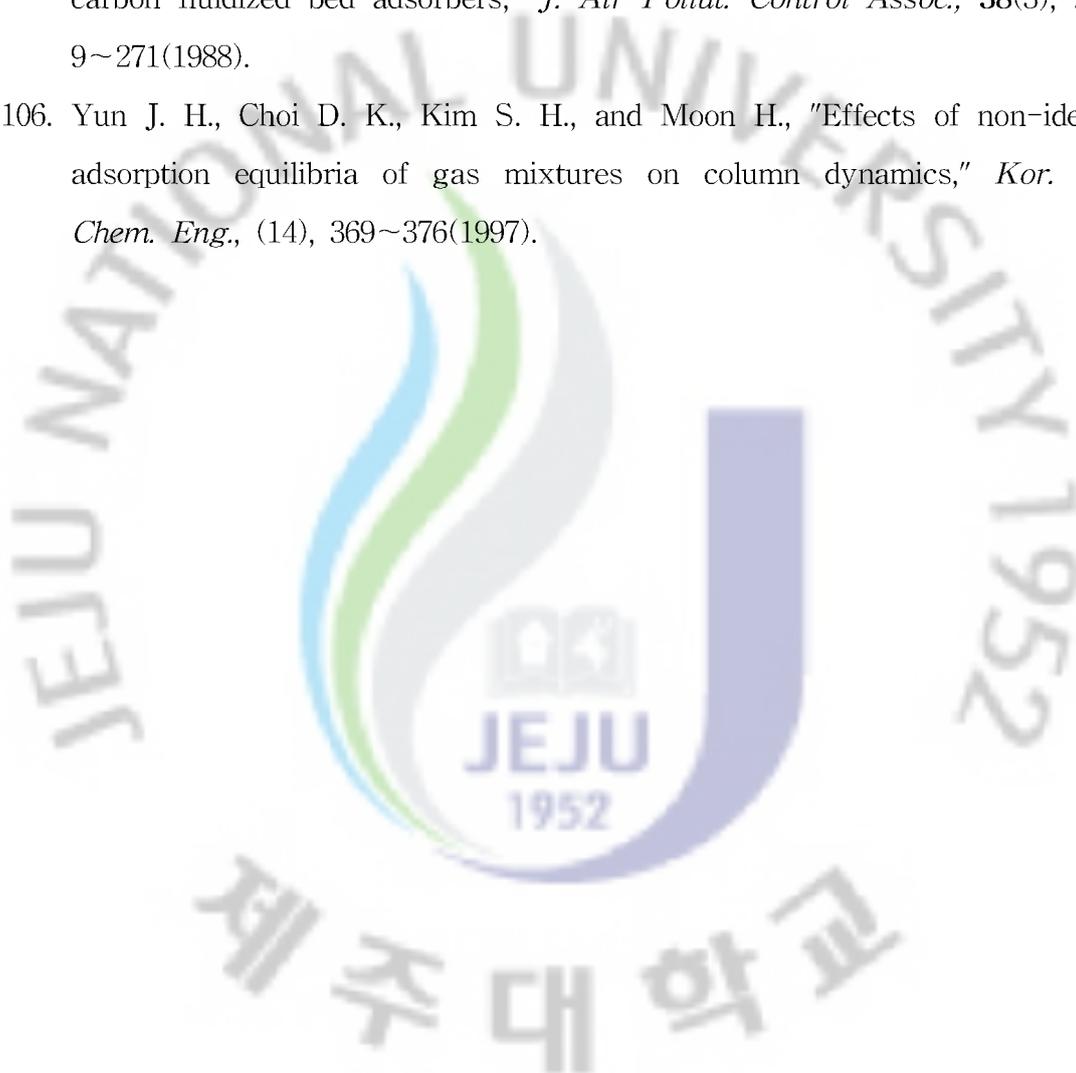
- and tert-butyl alcohol," *Appl. Catal. B : Environ.*, **64**(1), 79~87(2006).
63. Einaga, H. and Futamura, S., "Effect of water vapor on catalytic oxidation of benzene with ozone on alumina-supported manganese oxides," *J. Catal.*, **243**, 446~450(2006).
64. Song, Y. H., Kim, S. J., Choi, K. I. and Yamamoto, T., "Effects of adsorption and temperature on a nonthermal plasma process for removing VOCs," *J. Electrostatics*, **55**(2), 189~201(2002).
65. Liao, W. T., Lee, W. J., Chen, C. Y., Hsieh, L. T. and Lai, C. C., "Decomposition of ethoxyethane in the cold plasma environment," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **75**(9), 817~827(2000).
66. Miyake, Y., Sakoda, A., Yamanashi, H., Kaneda, H. and Suzuki, M., "Activated carbon adsorption of trichloroethylene (TCE) vapor stripped from TCE-contaminated water," *Water Research*, **37**(8), 1852~1858(2003).
67. Yun, J. H., Choi, D. K. and Moon, H., "Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(23), 5857~5872(2000).
68. Grisdanurak, N., Chiarakorn, S. and Wittayakun, J., "Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) adsorption," *Kor. J. Chem. Eng.*, **20**(5), 950~955(2003).
69. Kim, H. S. and Park, Y. S., "Binary component adsorption characteristics of benzene and toluene at the fixed-bed adsorption column with activated carbon," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(8), 977~983(2003).
70. Ha, T. W. and Choi, S. J., "Biofilter technology for odor and VOCs elimination," *J. Environ. Sci.*, **14**, 14~23(2000).
71. McNevin, D. and Barford, J., "Biofiltration as an odour abatement strategy," *Biochem. Eng. J.*, **5**, 231~242(2000).
72. Kennes, C. and Thalasso, F., "Waste gas biotreatment technology," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**, 303~319(1998).

73. Barret, E. P., Joyner, P. B. and Halenda, P., "The determination of pore volume and area distribution in porous substances, I. Computations from nitrogen isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373(1951).
74. 식품의약품안정성, 식품공전일반시험법(2005).
75. Lua, A. C. and Yang, T., "Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell," *J. Colloid Interface Sci.*, **274**, 594~601(2004).
76. Emmet, P. H., "Chemisorption and catalysis," *ASTM Special Technical Publication*, **340**, 42(1963).
77. Wan Daud, W. M. A. and Wan Ali, W. S., "Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell," *Bioresource Technology*, **93**, 63~69(2004).
78. Guo, J. and Lua, A. C., "Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO<sub>2</sub> activation for removal of gaseous pollutants," *Materials Letter*, **55**, 334~339(2002).
79. Oh, G. H. and Park, C. R., "Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity," *Fuel*, **81**, 327~336(2002).
80. Savador, F. and Sanchez Jimenez, C., "A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions," *Carbon*, **34**(4), 511~516(1996).
81. Shafizadeh, F. and Fu, Y. L., "Pyrolysis of cellulose," *Carbohydr. Res.*, **29**, 113~122(1973).
82. Kim, Y. J., Lee, J. M. and Kim, H. H., "Preparation of activated carbons from pepper-seed by chemical activation," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(8), 883~889(2000).
- 83 Gergova, K. and Eser, S., "Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones," *Carbon*, **34**(7), 879~888(1996).

84. Moenea, R., Boon, H. Th., Schoonman, J., "Makkee M. and Moulijn J. A., Coating of activated carbon with silicon carbide by chemical vapour deposition," *Carbon*, **34**(5), 567~579(1996).
85. Zhonghua, H. and Srinivasan, M. P., "Preparation of high-surface-area activated carbons from cocohut Shell," *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**(11), (1999).
86. Marsh, H., Crawford, D., O'Grady, T. M. and Wennerberg, A., "Carbons of high surface area. A study by adsorption and high resolution electron microscopy," *Carbon*, **20**(5), 419~426(1982).
87. Lee, W. H. and Reucroft, P. J., "Vapor adsorption on coal and wood-based chemically activated carbon(II) adsorption of organic vapor," *Carbon*, **37**, 15~20(1999).
88. Ahmadpour, A. and Do, D. D., "The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation," *Carbon*, **35**(12), 1723~1732(1997).
89. Allen, T., Particle Size Measurement, 4th ed., Chapman & Hall(1990).
90. Brunauer, S., Emmett, P. H., Deming, W. S., and Teller, E., "On a theory of the van der waals adsorption of gases," *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**(7), 1723~1732(1940).
91. Kim, H. H., Lee, J. M. and Chung, M. K., "Preparation of activated carbon from sucrose by chemical activation," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(2), 156~161(2002).
92. Lee, S. W., Moon, J. C., Lee, C. H., Ryu, D. C., Choi, D. H., Ryu, B. S. and Song, S. K., "Analysis of pore characteristics between commercial activated carbons and domestic anthracite-based activated carbon," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **23**(7), 1211~1218(2001).
93. Otawa, T., Yamada, M., Tanibata, R., Kawakami, M., Vansant, E. F. and Dewolfs, R. Editors, Gas Separation Technology, Elsevier, Amsterdam, pp. 263~270(1990).

94. Huang, Z. H., Kang, F., Zheng, Y. P., Yang, J. B. and Liang, K. M., "Adsorption of trace polar methyl-ethyl-ketone and non-polar benzene vapors on viscose rayon-based activated carbon fibers," *Carbon*, **40**, 1363~1367(2002).
95. Thomas, J. M., Evans, E. L., Barber, M. and Swift, P., "Determination of the occupancy of valence bands in graphite, diamond and less-ordered carbons by X-ray photo-electron spectroscopy," *Trans Faraday Soc.*, **67**, 1875~1886(1971).
96. Moreno-Castilla, C., Lopez-Ramon, M. V. and Carrasco-Marin, F., "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation," *Carbon*, **38**(14), 1995~2001(2000).
97. Langmuir I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." *J. Am. Chem. Soc.*, **40**(9), 1361~1403(1918).
98. Freundlich H. M. F., "Over the adsorption in solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385~471(1906).
99. Singh, B. K. and Rawast, N. S., "Comparative sorption kinetic studies of phenolic compounds on fly ash and impregnated fly ash," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **61**(1), 57~65(1994).
100. Kannan, N. and Sundaram, M. M., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study," *Dyes Protection*, **51**(1), 25~40(2001).
101. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, **34**(5), 451~465(1999).
102. Hwang, K. S., Choi, K. D. and Kong, Y. S., "The thermal regeneration characteristics of volatile organic compounds on an activated carbon bed ( I ) : Adsorption step," *J. Korean. Ins. Chem. Eng.*, **36**(2), 159~168(1998).
103. Lee, J. J. and Yu, H. Y., "Adsorption characteristics of BEAM by granular activated carbon(II)," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **20**(4), 50

- 9~518(1998).
104. Min, B. M., Yoo, K. P. and Kim, S. H., "Adsorption of CO and CO<sub>2</sub> on fixed bed of activated carbon impregnated with cuprous chloride," *J. Korean. Ins. Chem. Eng.*, **32**(2), 195~205(1994).
105. Hori, H., Tanaka, I. and Akiyama, T., "Breakthrough time on activated carbon fluidized bed adsorbers," *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **38**(3), 269~271(1988).
106. Yun J. H., Choi D. K., Kim S. H., and Moon H., "Effects of non-ideal adsorption equilibria of gas mixtures on column dynamics," *Kor. J. Chem. Eng.*, (14), 369~376(1997).



## 감사의 글

누군가 시작이 반이라 했습니다. 그러나 깨닫지 못하였습니다. 그 시작을 위해 어떠한 마음가짐을 가져야 하는지 또 얼마나 많은 준비를 해야 하는지를... 시작이 반이라는 것, 그것은 준비된 자만이 가질 수 있음을 박사학위논문을 마무리하면서 깨닫게 됩니다. 많은 고마운 분들의 도움이 없었으면 불가능했음을 절실히 느낍니다. 그러기에 제가 또 무언가를 새롭게 시작할 수 있게 열정과 용기를 주신 분들에게 글로써 감히 감사의 마음을 전하고자 합니다.

먼저 학부, 석사 그리고 박사과정을 거쳐 오면서 학문의 길이란 이런 것임을 몸소 보여주시고, 이러한 과정이 어려운 길임을 잘 알기에 제가 계속하여 그 길을 이어나가고 마무리를 할 수 있게 염려와 사랑으로 지도해 주신 감상규 교수님께 머리 숙여 진심으로 감사드립니다. 평소 모든 일에 올바른 기준을 제시하여 주시고 버팀목이 되어 주시는 허철구 교수님, 심사과정에서도 때로는 질책을 때로는 격려를 해주신 모든 부분이 저에게 큰 도움이 되었습니다. 감사합니다. 그리고 이민규 교수님~ 지면으로 감사의 마음을 다 전할 수 없음을 압니다. 또한 앞으로 배움을 게을리 하면 안되는 것도 잘 압니다. 그러기에 말이 아닌 행동으로 보여드리도록 노력하겠습니다. 그리고 심사과정 동안 격려를 아끼지 않으시고 논문의 완성도를 높여주시기 위해 문장 하나하나를 교정하여주신 이기호, 조은일 교수님께 깊은 감사의 마음을 드립니다. 또한 제가 환경공학과에 입학하고 석사, 박사과정을 거쳐 오는 동안 깊은 관심과 많은 가르침을 주신 허목, 이용두 교수님께도 감사의 글을 올립니다.

제가 환경공학과에 입학하여 박사과정을 마무리하는 동안 인연으로 맺은 선배님, 동료들 그리고 후배들이 너무나도 많습니다. 우선 친구처럼 편하게 대해주시고 후배들을 잘 이끌어 주시는 김길성 선배님께 감사드립니다. 그리고 저보다 저의 앞날을 더 걱정해주시는 류성필 선배님~ 감사드리고 많이 도와주십시오. 밤새 실험하고 공부하며 내 학교생활의 전부였다고 말할 수 있는 환경화학실험실... 그곳에서 인연을 맺은 현익현 선배님, 오재영 선배님, 현성수 선배님, 고병철 선배님, 김대경 선배님, 김경훈 선배님께 감사드리며, 명찬이를 비롯하여 태현, 룬

용, 정태, 주희, 현우 후배들에게도 감사의 마음을 전합니다. 또한 직장업무에 바쁘신데도 불구하고 졸업논문을 쓰시느라 고생하셨던 한경용 선생님, 정근식 선생님, 오순미 선생님, 김세라 선생님, 김종우 선생님 그리고 이택관 사장님께도 깊이 감사드립니다. 그리고 각자 현재의 역할에 충실히 하고 계시면서 후배들에게 귀감이 되는 이준호 선배님, 강진영 선배님께도 감사드리고, 항상 가까이 있으면서 서로서로에게 힘이 되어주는 시범, 동명, 형건이에게도 고맙단 말을 꼭 전해 주고 싶습니다. 아직도 감사의 마음을 표현해야 할 분들이 많이 있지만 일일이 거명하지 못한 점 죄송하고 다시한번 많은 관심과 격려를 아끼지 않으셨던 모든 분들께 깊이 감사드립니다.

아버지, 어머니~ 제가 작지만 결실 하나를 이루게 되었습니다. 부족하고 못한 자식이지만 항상 정성을 다해 기도해주시고 믿어 주신 점 정말로 고맙고 감사합니다. 평소 잘 표현은 못하지만 옆에 계셔서 정말 힘이되고 든든합니다. 앞으로는 제가 아버지, 어머니에게 힘이되고 든든한 아들이 될겁니다. 오래도록 건강하세요... 란이 누님, 근화 누님 그리고 매형들에게도 고맙단 말을 전하고 지영이도 좋은 사람을 빨리 만나길 바라며 모두 감사합니다. 그리고 언제나 하나라도 더 챙겨주시고 신경써주시고 또 걱정해주시는 장인, 장모님에게도 이 작은 결실을 드리면서 감사하단 말씀을 올립니다. 건강하십시오... 그리고 빠뜨리면 서운해 할 것이 분명한 은화처제, 안나처제에게도 고맙단 말을 전하며, 안나처제와 동호아우님과의 결혼 정말 축하합니다.

마지막으로 힘들고 지칠 때 웃는 얼굴만 보아도 피로를 없애주는 그런 신통한 재능을 지닌 나의 아내 고명화 님~ 고맙고, 사랑합니다. 그리고 앞으로 태어날 우리 '소야'에게도 이제까지 별 탈 없이 잘 크고 건강해서 고마워요...