

표면 개질된 활성탄소 섬유 Propylamine 탈착과 XPS 분석

김병구* · 양범호
KT&G 중앙연구원
(2005년 6월 2일 접수)

Thermal Desorption of Propylamine and XPS Analysis on Surface Modified Activated Carbon Fibers

Byeoung-Ku Kim* and Burm-Ho Yang

KT&G Central Research Institute

(Received June 2, 2005)

ABSTRACT : Activated carbon fiber (ACF) was surface modified by nitric acid to improve the adsorption efficiency of the propylamine. The adsorption amount of propylamine of the modified ACF increased 17% more than that of as-received ACF. Desorption of propylamine from the propylamine saturated ACF was occurred in two steps, the first step started around 50°C showing the desorption of physically adsorbed propylamine and the second step started at 200°C showing the decomposition of chemically adsorbed propylamine. Total desorption amount of propylamine from the modified ACF was larger than that of the as-received ACF because of increased functional groups. The oxygen and nitrogen contents on the modified ACF increased by 1.5 and 3 times compared with the as-received ACF. A part of propylamine adsorbed on ACF formed pyridine-like or pyrrolic structures with 2 carbons exposed on the surface of the ACF. It was found that propylamine reacted with strong or weak acidic functional groups such as -COOH or -OH existed on ACF surface.

Key words : activated carbon fiber, surface modification, functional groups

1차 아민, 2차 아민, 3차 아민과 heterocyclic-amines 들은 악취와 강한 독성을 갖고 있다. 또한 2, 3급 amines들은 nitroso화하는 물질과 반응하여 환경 및 인체에 큰 해를 주는 1급 발암물질로 알려진 *n-nitrosoamine*이 생성된다고 보고하였다(Pietsch et al, 2001; Akita et al, 1996; Neurath et al, 1964). 이들 중 aliphatic과 ethanol계 아민 들은 극성이 큰 염기성 화합물로서 고분자, 석유화학 그리고 정밀화학 분야에서 매우 중

요한 원료로 사용량이 점차 증가되고 있다 (Pietsch et al, 2001; Elvers, B. 1991). 이 들은 화학공정 외에도 수산업 육류 등의 식품공업과 하수 및 쓰레기 처리공정 등에서도 발생되어 수질 및 대기의 환경에 심각한 오염을 일으키고 있다. 1차 아민류인 propylamine은 끓는점이 49°C로 휘발성과 자극성이 강하여 생활주변에 쉽게 확산되어 암모니아와 유사한 악취를 발생시킨다. 또한 극성이 있으며 분자량이 작고 강한 독성수치

*연락처 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, KT&G 중앙연구원

*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

(LD₅₀ orally in rats) 0.57 g/kg(Budavari et al, 1983)을 갖고 있기 때문에 액상이나 기상 중에 존재하는 propylamine을 효과적으로 제거하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 액상중의 아민류를 제거하기 위해서는 미생물 분해법, polyaluminium chloride나 Fe(III)ClSO₄ 등을 이용한 응집침전법(flocculation) 등이 연구되어 왔다(Elvers, B. 1991; Turk et al, 1973; Islam et al, 1990; Boger et al, 1997). 또한 Turk 등(1973)은 활성탄소가 대기 중에 존재하는 아민류를 빠르게 제거한다고 발표하였고, Islam과 Chakmaa(1990)는 활성탄소 충전 흡착탑에서 아민류에 대한 과실험을 수행하였으며, Boger 등(1997)은 VTSA(combined vacuum and temperature swing adsorption)공정을 이용하여 활성탄소와 소수성 Y-zeolite 등의 흡착제들에 대한 아민류들의 흡탈착을 연구하였다. 한편 김병구 등(2003)의 연구에서 대기 중의 아민류 중 propylamine의 제거를 위하여 활성탄소섬유(ACF)의 표면을 산처리하여 개질시킨 후 흡착 제거율을 조사한 바, 대기 중 낮은 농도의 propylamine에서는 활성탄(AC)보다 활성탄소섬유(ACF)가 흡착능이 우수하다고 보고하였다. 그 결과 산처리된 활성탄소섬유의 propylamine의 흡착효율은 산처리 되지 않은 시료에 비하여 약 17% 더 증가함을 확인하였다. 그러나 산처리에 의한 propylamine의 제거능 향상에 영향을 미치는 것으로 판단되는 표면 산성관능기를 정량적으로 분석하였지만, 표면관능기 종류에 따른 효과와 역할에 관해서는 구체적으로 구명하지 못하였다. 따라서 본 논문에서는 산처리에 의해 활성탄소섬유의 표면에 도입된 표면관능기의 변화와 propylamine에 대한 이들의 상호 역할에 관하여 상세하게 조사하였다.

실험장치 및 방법

실험재료

실험에 사용된 시료는 레이온계 활성탄소섬유(비표면적 : 1423 m²/g, KF-1500, Toyobo Co., Japan)이며, 비교를 위하여 코코넛계 활성탄소(비표면적 : 1100 m²/g, activated carbon, (주)한일그

린텍)가 사용되었다. 이들 시료들은 표면에 잔류하는 오염물질 및 불순물을 제거하기 위하여 3차 증류수로 세척하고, 383K로 유지된 건조기에서 24시간 건조한 후 밀봉하여 데시케이터에 보관하면서 사용하였다. 산처리 활성탄소섬유는 세척 건조된 활성탄소섬유 10 g을 각각의 질산 농도에 맞추어 수용액 500 ml에 담그고 끓는 점에서 1시간 처리하여 제조하였으며, 표면에 잔존하는 산 성분을 제거하기 위하여 3차 증류수로 세척하고 383K에서 24시간 건조한 후 즉시 밀봉하여 보관하였다. 표면처리에 사용된 질산은 Aldrich Co.를 사용하였고 흡착질 propylamine(CH₃-CH₂-CH₂-NH₂, Mw.: 59.11)은 시약급(Sigma-Aldrich Co.)으로 끓는점은 49℃이다.

활성탄소섬유의 TGA 분석 및 propylamine의 탈착

Propylamine을 흡착시킨 활성탄소섬유 시료의 열중량 감소 및 propylamine의 탈착 시험은 TGA (TA. Instruments SDT 2960)를 사용하였다. 활성탄소섬유에 흡착되어있는 propylamine의 탈착온도는, 200, 500 및 900℃에서 실시하였으며, 이때 승온 속도는 5℃/min, N₂ 하에서 수행하였다.

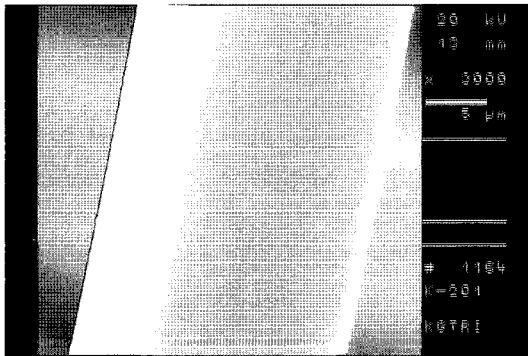
활성탄소섬유의 XPS 분석

열에 의해 propylamine이 탈착된 활성탄소섬유들의 표면에 대한 화학적 조성변화는 XPS (ESCA210; V.G Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. 측정에 사용된 X선 광원은 Mg-K 를 사용하였으며 chamber 내의 압력은 base(2x10⁻¹⁰ mbar), working pressure는 10⁻¹¹ mbar였다. 이 XPS 분석을 통하여 활성탄소섬유 표면을 구성하는 원소들에 대한 비율(atomic ratio)를 구하였다. 또한 질소와 산소에 대한 XPS 피크 파장 범위에서 파형분리를 통하여 이들에 대한 결합형태 및 관능기 종류를 구별하였다. 이 때 base line은 Shirley type을 사용하였으며 피크 타입은 Gaussian 80%로 설정하여 분석하였다.

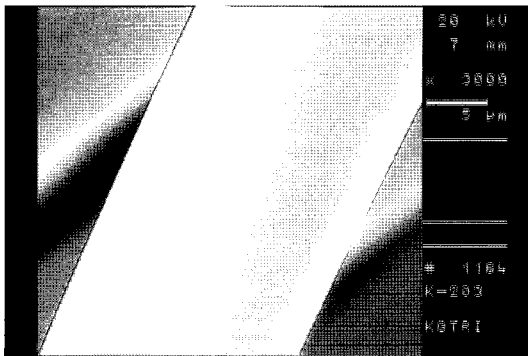
결과 및 고찰

활성탄소섬유의 표면 상태

활성탄소섬유의 표면 상태를 비교하기 위하여 산처리 전 후의 시료들에 대한 SEM($\times 3,000$) 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사진으로 부터 산처리된 활성탄소섬유들도 산처리되지 않은 시료와 같이 깨끗한 표면을 유지하였으며, 산처리 방법에 의해서 활성탄소섬유의 겉 표면은 변화되지 않았음을 확인하였다.



(a) as-received



(b) 1M-HNO₃ treated

Fig. 1. SEM images($\times 3,000$) of ACF.

Propylamine이 흡착된 활성탄소섬유의 열중량

Fig. 2에 질산처리 및 처리되지 않은 propylamine을 흡착한 활성탄소섬유 시료에 대한 질소분위기에서의 열중량 분석 결과를 나타내었다. Propylamine이 흡착되지 않은 시료 Fig. 2(a), (c)의 경우 200 $^{\circ}\text{C}$ 이전에서 일어나는 무게 감소는 활성탄소섬유에 흡착된 미량의 수분이 탈

착되는 현상에 의해서 나타나는 것으로 판단된다. 300 $^{\circ}\text{C}$ 이 후 질산처리된 활성탄소섬유는 무게감소가 크게 나타나는데 이는 흡착제 표면에 존재하는 산성관능기 중 carboxylic기와 phenolic기가 열분해 되어 CO₂로 탈착되며, 500 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 안정한 표면관능기들이 더 열분해 되어 CO를 발생하여 무게 감소가 일어난다는 다른 연구결과 (Bansal et al, 1988; Park et al, 1997; Carasco et al, 1997; Haydar et al, 2003)와 일치하는 경향을 보였다. Propylamine이 흡착된 시료들(b, d)에 대한 열중량 분석결과에서는 propylamine이 흡착되지 않은 시료들과는 달리 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 부터 급격한 무게 감소가 일어났다. 이는 propylamine이 대부분 미세공에 물리적으로 흡착되어 있음을 의미한다. 또한 propylamine은 끓는 점이 49 $^{\circ}\text{C}$ 이지만 수용성이므로 미세공 속에서 미량의 수분과 함께 탈착되기 때문에 100 $^{\circ}\text{C}$ 이 후에서 급격한 중량감소를 보이는 것으로 판단된다. 200 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서도 많은 량의 무게 감소가 발생하였는데 이는 시료의 표면에 존재하는 표면관능기와 화학적으로 흡착된 propylamine 및 표면관능기 자체가 열분해된 후 탈착되는 과정에서 나타나는 무게

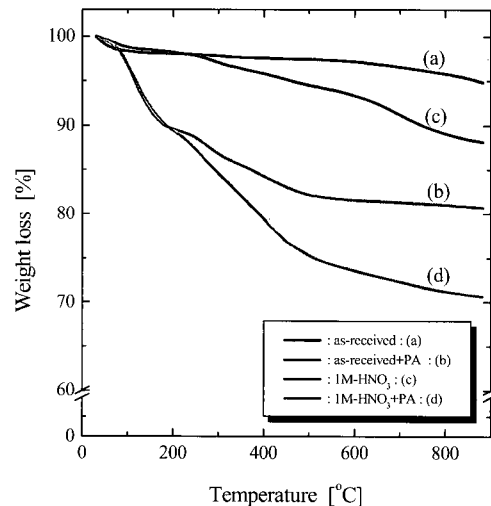


Fig. 2. TGA curves of ACFs on propylamine desorption.

감소로 추측된다. 특히, 질산처리된 (d)에서 더 큰 무게감소가 발생한 것은 산성관능기의 증가와 이들에 의한 propylamine의 화학적 흡착량이 증가되었기 때문이다. 500°C 이 후에서 발생하는 무게 감소는 propylamine이 흡착되지 않은 시료의 경우와 같이 열적으로 안정한 표면관능기들이 분해되어 CO로 방출되고 있다. 이와 같은 결과로부터 질산처리된 활성탄소섬유는 propylamine을 흡착할 경우 물리적 흡착과 더불어 표면에 다량으로 도입된 산성관능기와 화학적 흡착에 의해 흡착량이 증가할 뿐만 아니라 흡착력도 증가하며, 100°C 이하의 온도에서는 탈착되지 않음을 알 수 있다.

Propylamine이 흡착된 활성탄소섬유 질소관능기의 XPS

질산처리 전 후의 시료 및 propylamine을 흡착시킨 활성탄소섬유를 각각 200, 500, 900°C의 온도에서 1시간 질산 처리한 시료들에 대해 XPS N1s 스펙트럼을 Fig. 3에 도시하였다. 이로부터 구한 원소 원자 조성을 Table 1에 정리하였다.

그 결과 질산 처리하지 않은 경우 4.3%에서 질산 처리 하면 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 산소의 량은 10.6%로 약 1.5배 증가하였으며, 질소의 량도 0.4%에서 1.4%로 3배 이상 증가하였다. 이러한 산소와 질소의 증가에 따라 탄소의 비율은 95.3%에서 88%로 상대적으로 7.3% 감소하였다. 질산처리 하였으나 propylamine을 흡착하지 않은 시료에 비하여 흡착시킨 시료에서는 질소의 원자 비율이 약 2배 이상 증가하였고 산소의 원자 비율은 다소 감소하였다. 이는 활성탄소섬유의 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착된 propylamine의 질소성분 때문으로 판단된다. 또한, 탈착 온도의 상승에 의하여 산소와 질소 원자 비율이 감소하였으나 처리 전에 비하여 900°C의 처리 후에도 상당량의 산소 및 질소원자가 존재하는 것으로 나타났다.

질산처리 전 후의 시료인 Fig. 3(a) 와 (c)에서는 질소관능기를 확인할 수 없었다. 그러나 propylamine을 흡착시키면 질소관능기가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 이것은 활성탄소섬유의 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착된

Table 1. XPS elemental atomic compositions of propylamine adsorbed ACFs

ACF	Atomic ratio(%)			
	C1s	O1s	N1s	N/C
As-received	95.3	4.3	0.4	0.004
PA-as received	94.6	3.1	2.3	0.024
1M HNO ₃ treated	88.0	10.6	1.4	0.016
PA-1M HNO ₃ treated	88.8	7.8	3.4	0.038
PA-1M HNO ₃ ACF 200°C desorbed	90.4	7.1	2.5	0.028
PA-1M HNO ₃ ACF 500°C desorbed	92.2	5.7	2.1	0.023
PA-1M HNO ₃ ACF 900°C desorbed	93.1	5.6	1.3	0.014

propylamine의 질소성분 때문이다. Fig. 3(b), (d)와 같이 질산처리를 한 활성탄소섬유에 propylamine을 흡착시킨 후 온도 상승에 따라 탈착시켰을 때 질소관능기의 양이 현격히 감소하고 있다. 한편,

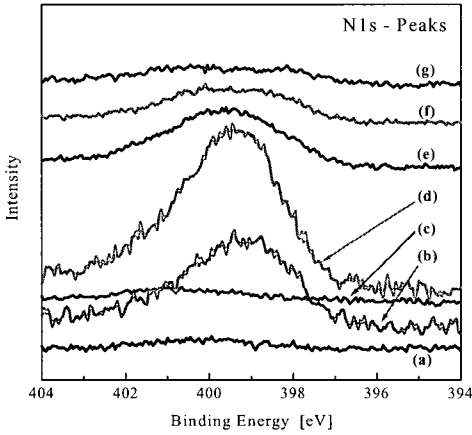


Fig. 3. XPS N1s spectrums of propylamine adsorbed/desorbed ACFs. (a) as-received (b) as-received+PA (c) 1M- HNO₃ (d) 1M- HNO₃ +PA (e) 1M- HNO₃ PA desorbed at 200°C, (f) 500°C, (g) 900°C .

XPS를 측정하기 위해 10⁻¹¹ torr로 탈기 시켰을 경우 물리적으로 흡착된 대부분의 propylamine이 탈착되지만, 약간의 propylamine은 활성탄소섬유의 표면에 화학적으로 결합되어 있는 것으로 판단된다. 즉, 물리적으로 흡착되어 있는 propylamine 들은 200°C 이 전에서 상당량 탈착되나 화학적으로 강하게 흡착된 propylamine의 일부는 500°C 까지도 잔류하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 (b)와 (d)의 propylamine이 흡착된 질산처리 전 후의 활성탄소섬유 들에 대한 질소관능기를 과형 분리한 것이다. 이 결과에 의하면 질산처리에 의한 활성탄소섬유 표면의 질소관능기의 변화는 pyridine-like(BE=398.6±0.2 eV) 및 pyrrolic 또는 amines(moieties) (BE=400.2±0.2 eV)에 의한 것으로 분석되었으며, Biniak 등 (1997)의 연구결과와도 일치하였다. 즉, 일부의 propylamine에 -NH₂가 활성탄소섬유의 표면에 노출된 인접한 두개의 탄소원자와 결합함으로써 pyridine-like 구조를 형성하는 것으로 판단되며, 일부 propylamine은 활성탄소섬유의 표면에 흡착하는 과정에서 pyrrolic 구조에 화학적 흡착이 발생하거나 propylamine 자체에 의한 peak가 400.2

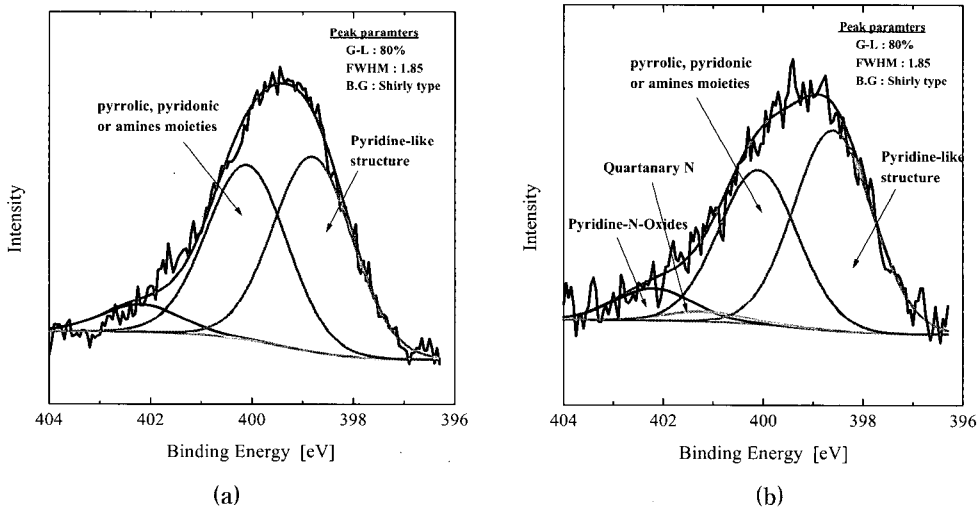


Fig. 4. Deconvoluted N1s-XPS spectras. (a)As-received+PA , (b)1M-HNO₃+PA.

eV의 binding energy 영역에서 발생하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Fig. 3(a) 와 (c)의 propylamine이 흡착되지 않은 as-received 활성탄소섬유와 질산처리된 활성탄소섬유에서는 거의 나타나지 않는 것과 크게 대비된다 .

Propylamine이 흡착된 활성탄소섬유 산소관능기의 XPS

Fig. 5는 질산처리 전 후의 시료 및 이들 시료에 propylamine을 흡착시킨 후 온도에 따라 탈착시켰을 때의 O1s-XPS 분석 결과이다. Fig. 5의 (a) 와 (c)에 나타난 바와 같이 활성탄소섬유에 존재하는 표면산소관능기는 질산처리에 의하여 증가하였다.

질산처리 전 후의 시료들에 propylamine을 흡착시킴에 따라 peak의 중심은 낮은 결합에너지(binding energy)의 영역으로 이동(Fig. 5(a)→(b), (c)→(d))하였다. 이러한 peak 중심의 이동은 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 산소관능기들이 propylamine과 화학적인 흡착을 함으로써 더 낮은 결합에너지를 갖는 산소관능기의 구조로 변화하였음을 의미한다. 또한, Fig. 5의 (d)와 (e)에서는 산소에 대한 피크의 이동(shift) 및 형태(shape)의 인지 할 만한 변화가 나타났는데 이는 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 산소관능기에 propylamine이 화학적으로 흡착한 후 200℃의 온도에서 탈착됨으로써 나타나는 결과로 판단된다. Donnet 및 Bansal(1990) 연구에서도, 탄소섬유의

표면에 존재하는 산소의 XPS peak는 200℃의 온도에서 높은 결합에너지를 갖는 영역으로의 인지 할 만한 피크의 이동이 발생하지만 피크의 형태는 크게 변화하지 않는다고 보고하였다. 또한, propylamine을 흡착시킨 활성탄소섬유는 200℃ 이상의 열처리에 의하여 피크는 더 높은 결합에너지 영역으로 이동하였으며 피크의 형태도 점점 좁아지는 형태를 나타낸다. 이러한 더 높은 결합

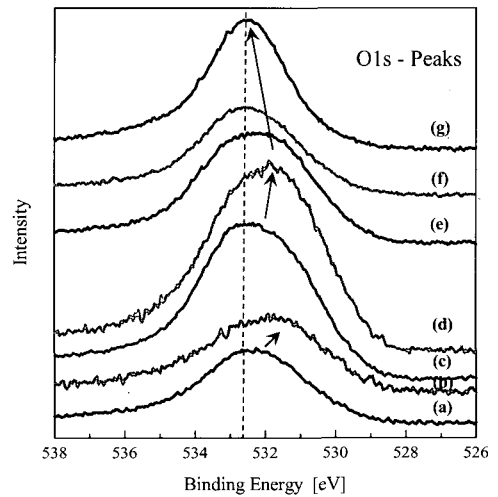


Fig. 5. XPS O1s spectrums of propylamine adsorbed/desorbed ACFs.

- (a) as-received (b) as-received+PA
- (c) 1M- HNO₃ (d) 1M- HNO₃ +PA
- (e) PA desorbed at 200℃, (f) 500℃,
- (g) 900℃ .

Table 2. The functional groups of ACFs calculated by O1s XPS

Samples	Surface Functional groups (%)	C=O [BE=530.9 eV]	C-OH or C-O-C [BE=532.4 eV]	COOH [BE=533.8 eV]	Chemi- sorbed oxygen or water [BE=535.2 eV]	Total (%)
	As-received		26.1	46.3	20.1	7.5
As-received +PA		37.8	37.0	17.5	7.7	100
1M-HNO ₃ treated		30.1	41.9	21.8	6.2	100
1M-HNO ₃ +PA		37.0	38.5	17.6	6.9	100

표면 개질된 활성탄소 섬유의 Propylamine 탈착과 XPS 분석

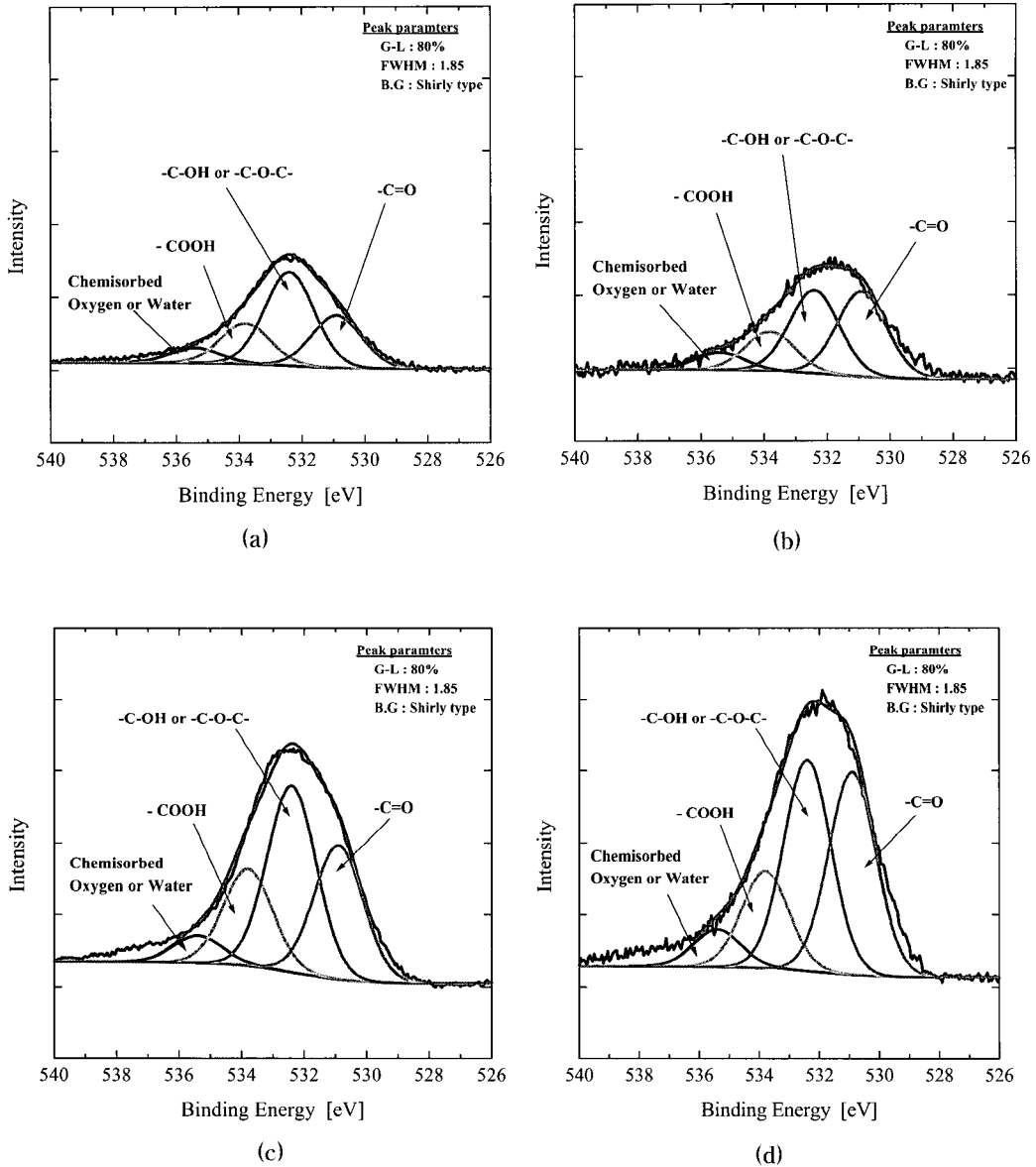


Fig. 6. Deconvoluted O1s-XPS spectras of ACFs. As-received(a), As-received+PA(b), 1M-HNO₃(c), 1M-HNO₃+PA(d).

에너지 영역으로의 피크 이동은 Jansen과 Bekkum(1995)이 보고한 바와 같이 열분해에 의한 carboxylic acid와 amide type의 관능기들의 감소와 hydroquinones 및 ethers와 같은 열분해 되

기 어려운 산소관능기의 증가에 따른 것으로 판단된다.

Fig. 6은 Fig. 5의 (a), (b), (c)와 (d)의 피크들을 파형분리(deconvolution)한 결과이며, 이들에 대한

각각의 산소관능기들의 조성을 Table 2에 정리하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 propylamine을 흡착시켰을 때 질산처리 전 후의 시료들에 비하여 강산성의 -COOH 및 약산성의 -C-OH 또는 C-O-C의 조성비는 각각 감소하였고, 낮은 결합 에너지를 갖는 중성의 -C=O(BE=530.9 eV)의 조성비는 크게 증가되었다. 이는 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 강산성 또는 약산성의 산소관능기와 염기성을 나타내는 propylamine의 amine기 (-NH₂)가 중화반응(Neutralization) 또는 수소결합 등에 의해 중성을 나타내는 -C=O 관능기의 양이 크게 증가된 것으로 판단된다.

결 론

질산처리에 의하여 활성탄소섬유 표면의 산성관능기인 카르복실기와 페놀기가 증가하였고 따라서 염기성인 propylamine의 흡착량이 상승하였다. Propylamine이 흡착된 활성탄소섬유의 열중량 변화는 흡착되지 않은 시료에 비하여 propylamine이 탈착됨으로써 200℃ 이하에서 급격한 무게 감소가 일어났다. 그 후 200~500℃ 사이에서는 표면관능기 및 화학적으로 흡착된 propylamine과 결합되어 있는 관능기들이 각각 열분해되어 탈착됨으로 더욱 무게 감소가 발생하였다. XPS 실험 결과 질산처리된 활성탄소섬유의 표면원소 구성비를 분석한 결과 처리되지 않은 것에 비하여 산소가 1.5배 질소는 3배 이상 증가되었다. Propylamine을 흡착시킨 활성탄소섬유의 N1s, O1s 피크들을 분석한 결과 propylamine은 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 2개의 탄소와 결합하여 pyridine-like 구조 및 pyrrolic 또는 amines의 형태로 흡착되며, propylamine을 흡착시켰을 때 질산처리 전 후의 시료들에 비하여 강산성의 -COOH 및 약산성의 -C-OH 또는 C-O-C의 조성비는 각각 감소하였고, 낮은 결합에너지를 갖는 중성의 -C=O(BE=530.9 eV)의 조성비는 크게 증가되었다. 이는 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 강산성 또는 약산성의 산소관능기와 염기성을 나타내는 propylamine의 amine기 (-NH₂)가 중화반응 등에 의하여 중성을 나타내는 -C=O 관능기

의 양이 크게 증가되었다. 이러한 TG 및 XPS의 실험결과 질산으로 활성탄소섬유를 개질하면 활성탄소섬유의 표면에 관능기가 도입되어 이들 관능기와 propylamine과의 반응에 의하여 흡착량이 크게 증가되는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- Akita, S. and Takeuchi, H.(1996) Equilibrium Distribution of Aromatic Compounds between Aqueous Solution and Coacervate of Nonionic. *Surfactants. Sep. Sci. Technol.* 31: 401-412.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F.(1988) *Active carbon*. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.
- Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski J. and Swiatkowski A.(1997) The characterization activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 36(12): 1799-1810.
- Budavari, S. Blumetti, R. F., Otterbein, E. S. and Windholz, M.(1983) *The Merck Index* 10th ed. Merck & Co. Inc. Rahway N. J., U. S. A. 7743.
- Boger, T., Salden, A. and Eigenberger, G.(1997) A combined vacuum and temperature swing adsorption process for the recovery of amine from foundry air. *Chemical Engineering and Processing* 36: 231-241.
- Carasco, M. F., Mueden, A., Centeno, T.A., Stoeckli, F. and Moreno, C. C.(1997) Water adsorption on activated carbon with different degrees of oxidation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 73(12): 2211-2215.
- Donnet J. B. and Bansal. R. C.(1990) *Carbon Fibers*. Marcel Dekker Inc. New York and Basel.
- Elvers, B.(1991) *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5th ed. VCH, Weinheim and New York.
- Haydar, S., Ferro. M. A., Rivera, U. J. and Joly, J.

- P.(2003) Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. *Carbon* 41: 387-395.
- Islam, M. R. and Chakmaa, A.(1990) Simulation of activated carbon adsorbers used in gas plants. *Gas Separation & Purification* 4(2): 103-108.
- Jansen, R. J. J. and Bekkum, H. van.(1995) XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon* 33: 1021-1027.
- Neurath, G., Pirmann, B. and Wichern, H.(1964) The question of the N-Nitrosocompounds in tobacco smoke. *Beitr. Tabakforsch* 2: 311-319.
- Park, G. I., Lee, H. K., Park, Y. T. and Moon, H.(1997) A Study on the adsorption characteristics of NH_3 on H_3PO_4 impregnated carbon in fixed bed. *J. KSEE*. 19(9): 1125-1134.
- Pels, J. R.(1995) Nitrous Oxide in Coal Combustion. Ph. D. Thesis Delft University of Technology. The Netherlands.
- Pietchsch, J., Sacher, F., Schmidt, W. and Brauch, H. J.(2001) Polar nitrogen compounds and their behaviour in the drinking water treatment process. *Wat. Res.* 35(15): 3537-3544.
- Stanczyk, K., Dziembaj, R., Piwowarska, Z. and Witkowski, S.(1995) Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by xps. *Carbon* 33: 1383.
- Turk, A., Mehlman, S. and Levine, E.(1973) Comparative odor control performance of activated carbon and permanganated alumina. *Atmospheric Environmen.* 7(11): 1139-1148.
- 김병구, 양범호, 이영택, 김시몽, 조시형(2003) 산 처리된 활성탄소함유 Propylamine의 흡착 특성. *한국연초학회지* 25(2) : 111-119.