

弗素 이온 吸着剤로서의 活用을 위한 廢굴껍질의 特性 分析[†]

李真淑 · 徐明順 · [‡]金東秀

梨花女子大學校 環境工學科

Investigation on the material properties of Waste Oyster Shell to use as an Adsorbent for Fluoride Ion[†]

Jin-Suk Lee, Myung-Soon Seo and [‡]Dong-Su Kim

Department of Environment of Science and Engineering of Ewha Womans University

要　　約

수산물 처리과정중에서 다양으로 발생하는 폐굴껍질을 흡착제로 활용하는 방안을 모색하고자 이의 물성을 분석하였다. 폐기되는 굴껍질의 조성은 대부분 CaCO_3 인 것으로 나타났으며 온도를 증가시키면서 굴껍질을 열분해를 시키면 온도에 따라 수분과 CO_2 에 의한 분해가 일어나 약 46% 의 무게 감량을 보인다. pH 가 증가할수록 흡착되는 불소 이온의 양은 크게 감소했다. 또한 산성 불소 폐수가 흡착 반응의 평형에 도달하였을 경우 굴껍질에서 용해된 CO_3^{2-} 의 의해 중화되는 경향이 관찰되었다.

주제어 : 폐굴껍질, 물성, 흡착제, 불소이온

Abstract

The material properties of waste oyster shell, which is largely generated from the treatment of marine products, have been investigated for its possible utilization as an adsorbent for fluoride ion-containing wastewater. The major composition of waste oyster shell was analyzed to be CaCO_3 and loss of 46% in weight reduction occurred during its thermal treatment by the emission of moisture and CO_2 . The surface structure of oyster shell was decomposed by the heating and its surface potential was negatively increased with pH. As the pH of wastewater was increased, the adsorbed amount of fluoride ion onto oyster shell was decreased and the wastewater was found to be neutralized during adsorption process by CO_3^{2-} which generated from the partial dissolution of oyster shell.

Key words : waste oyster shell, material properties, adsorbent, fluoride ion

1. 서　　론

불소(Fluorine)와 불소화합물(Fluoride)은 현대 산업 사회가 발달함에 따라 용제 혹은 원료로 사용하는 철강, 비철재련 및 비료공업과 유리 제조, 전기도금, 알루미늄/철 생산 및 전기부품제조 그리고 금속재의 표면세척 및 표면처리공장 등에서 고농도의 불소가 함유된 폐수가 다양으로 배출되고 있다.

적당량의 불소는 인체에 유익한 면도 있으나 음료수

도 3ppm 이상일 때, 이를 장기복용할 경우, 치아결손과 근육, 골격의 변화를 일으키는 불소침착증(Fluorosis)라는 만성중독증을 유발하기도 한다.¹⁻⁴⁾ 또한 산업공정에서 불소는 부식성이 강해 공정 설비에 영향을 줄 뿐만 아니라 처리되지 않고 방류되었을 시 수중 생물에 악영향을 미치기도 한다. 따라서 우리나라의 경우 산업폐수는 3ppm 이하로 규제되고 있으며 음용수는 한국 및 미국은 1ppm, 일본, 유럽, WHO에서는 각각 0.8, 0.7-1.5, 1.5ppm을 권장하고 있다. 이에 따라 폐수 중의 불소제거를 위해 여러 가지 공정이 사용되고 있지만 제거 가능한 불소농도의 한계, 다양한의 잔사발생과 그 처리 문

[†] 2006년 12월 26일 접수, 2007년 4월 30일 수리

* E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

제, 잔사로부터 불소의 재용출 가능성을 등으로 인하여 완벽하게 불소를 처리할 수 있는 공정이 확립되어 있지 않다. 반도체 및 LCD 공장 등의 전자산업에서 발생되는 불소폐수의 처리는 소석회 공정과 Alum응집의 2단 및 회토류 금속에 의한 3단 처리가 결합된 것으로 높은 비용이 소요되므로 비효율적이고^{5,6)} 이때 쓰이는 Alum과 회토류 금속 역시 매우 고가의 약품일 뿐만 아니라 주 처리제인 소석회 또한 용해도가 낮아 과량의 약품을 소요함으로써 과다한 슬러지가 발생하여 2차 오염에 노출되고 있다.⁷⁾

국내의 남해안에서 연간 발생되는 폐굴껍질의 양은 28 만톤에 이르고 그 중에 약 30% 정도만이 종래 부착용, 비료, 그리고 시멘트 제조 공정 등으로 국한되어 재활용되고 있다.⁸⁾

본 연구에서는 폐기물의 형태로 버려지고 있는 해안 가의 굴껍질을 수거하여 굴껍질의 기초 물성 검사를 실시하여 탄산칼슘의 주성분임을 파악하여 이에 의거하여 칼슘과 불소와의 결합에 의한 불소의 제거반응을 상정해 불소 제거 처리에 대한 흡착제로서의 가능성을 연구하였으며, 특히 산성 불소 폐수의 처리제로서 이용하는 방안에 대한 흡착제의 개발에 관한 기초 연구를 수행하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 굴껍질의 물성 분석

2.1.1. 열처리에 의한 굴껍질의 물성변화

2.1.1.1. XRD 분석

굴껍질의 온도에 따른 결정 상태와 가열 반응 전후의 생성물을 확인하기 위하여 굴껍질을 각각 500°C에서 2 hr, 그리고 900°C에서 5 min 및 2 hr 반응시켰다. 그런 다음 마노절구를 이용하여 200 mesh이하의 미세 분말로 분쇄하여, 이를 XRD(X-ray diffraction, RIGAKU, X-RAY DIFFRACTOMETER SYSTEM "GEIGERFLEX", D/MAXRB)를 이용하여 측정하였다. Scan 속도는 2% min으로 작동하여 200~800의 범위에서 분석하였다.

2.1.1.2 SEM 분석

열처리하지 않은 굴껍질과 각각 500°C와 900°C에서 2 hr 동안 반응시킨 굴껍질의 표면 변화를 살펴보기 위해 굴껍질을 30분 동안 gold coating을 하여 전처리 한 후, SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL, JSM-5400)을 이용하여 ×10k의 배율로 관찰하였다.

2.1.2 TGA/DT 분석

굴껍질의 온도 변화에 따른 무게 변화 및 분해특성을 살펴보기 위하여 준비된 표준 시료를 Air의 조건으로 하여 160°C에서 900°C까지 습은 속도를 10°C/min으로 하여 TGA/DTA(Thermal Gravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis, PL Science, STA-1500, UK)를 수행하였다.

2.2. 수중 조건에 따른 표면전위 변화

pH 조건에 따른 굴껍질 입자의 표면전위의 변화를 조사하기 위해 -400 mesh 크기의 굴껍질 입자로부터 안정한 혼탁액을 조제하였다. 이의 pH를 적절히 조절한 다음, electrokinetic potential measurement kit(Zeta-Meter, Model 3.0+)를 사용하여 입자의 표면전위의 거동을 관찰하였다.

2.3. 초기 pH의 변화에 따른 반응과 산성 폐수의 중화반응

수중 환경에 따른 굴껍질의 불소 이온의 흡착 정도를 알아보기 위해 500 mg/L 인공 불소 폐수(NH₄F, >97% pure) 50 mL를 조제한 후 각각 0.2N의 HCl와 NaOH 수용액을 이용하여 pH 3~12로 조절하였다. 그리고 예비 실험을 수행하여 흡착반응의 최적조건으로 간주되는 -100/+200 mesh 크기의 굴껍질을 흡착제로서 1.0 g을 첨가한 후 25°C에서 200 rpm으로 교반하면서 흡착의 평형 시간에 도달하였을 때 pH 변화를 측정하였으며, 또한 불소 용액의 흡착 정도를 살펴보았다.

2.4. 불소의 분석

2.4.1. 수중 이온의 거동 형태

본 연구에서 중요한 요인으로 작용하는 pH의 변화에 따른 수중 이온들의 존재 형태를 파악하기 위하여 MINTEQ 프로그램을 사용하였으며, 그 결과를 바탕으로 하여 실험 조건을 결정하였다. 이번 연구에서 오염 물질로 설정한 불소 이온을 MINTEQ 프로그램을 사용하여 pH에 따른 수중 거동 형태를 판단하였다.

2.4.2 농도 분석

흡착 반응을 거친 인공 폐수 중의 불소 잔류량을 측정하기 위해 완충액을 첨가하여 처리수의 이온 강도 및 분석 pH를 일정하게 조절한 후 pH/ISE(Ion Selective Electrode, Model 710A, ORION, USA)를 이용하였다. 불소의 농도 측정에 일반적으로 사용되는 fluoride 전극은 용액 속의 fluoride ion의 활동도를 측정하는 것으로 fluoride ion의 활동도는 용액의 total ionic strength와

pH, 그리고 fluoride complexing species 등에 의해 영향을 받는다. 따라서 완충액(Total Ionic Strength Adjustment Buffer III, Orion Research Incorporated, U.S.A.)을 넣어 일정한 ionic strength와 적정 pH로 조절하였으며 Al^{3+} , Fe^{3+} 등 다른 이온의 방해 작용을 막기 위해 complex를 분리시켜 정확한 활동도의 측정이 가능하게 하여 이를 농도로 전환하였다.⁹⁻¹⁰⁾ 본 실험에서는 완충 용액으로 시판되는 TISABIII 용액을 사용하여 pH 5.0~5.5로 조절을 하였다. 그리고 처리수와 TISABIII 용액의 비는 10:1로 하였으며, 처리된 불소 폐수는 중류수로 10 배 희석하여 그 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 굴껍질의 물성 분석

3.1.1. 열처리에 의한 굴껍질의 물성 변화

미세한 분말 형태의 굴껍질을 온도별로 열처리하여 온도 변화에 따라 굴껍질이 어떠한 형태로 존재하며 흡착 반응에 사용될 적절한 굴껍질의 형태와 열처리 온도에 대한 검토를 위해 온도에 따른 굴껍질의 XRD pattern의 변화를 조사하였다. 그 결과 Fig. 1(a)에서 보듯이 열처리 전의 굴껍질은 대부분의 성분이 CaCO_3 으로 20의 값이 29° 일 때 최대피크를 보이는 것으로 관찰되었으며 각각의 온도와 시간 조건에 맞추어 열처리

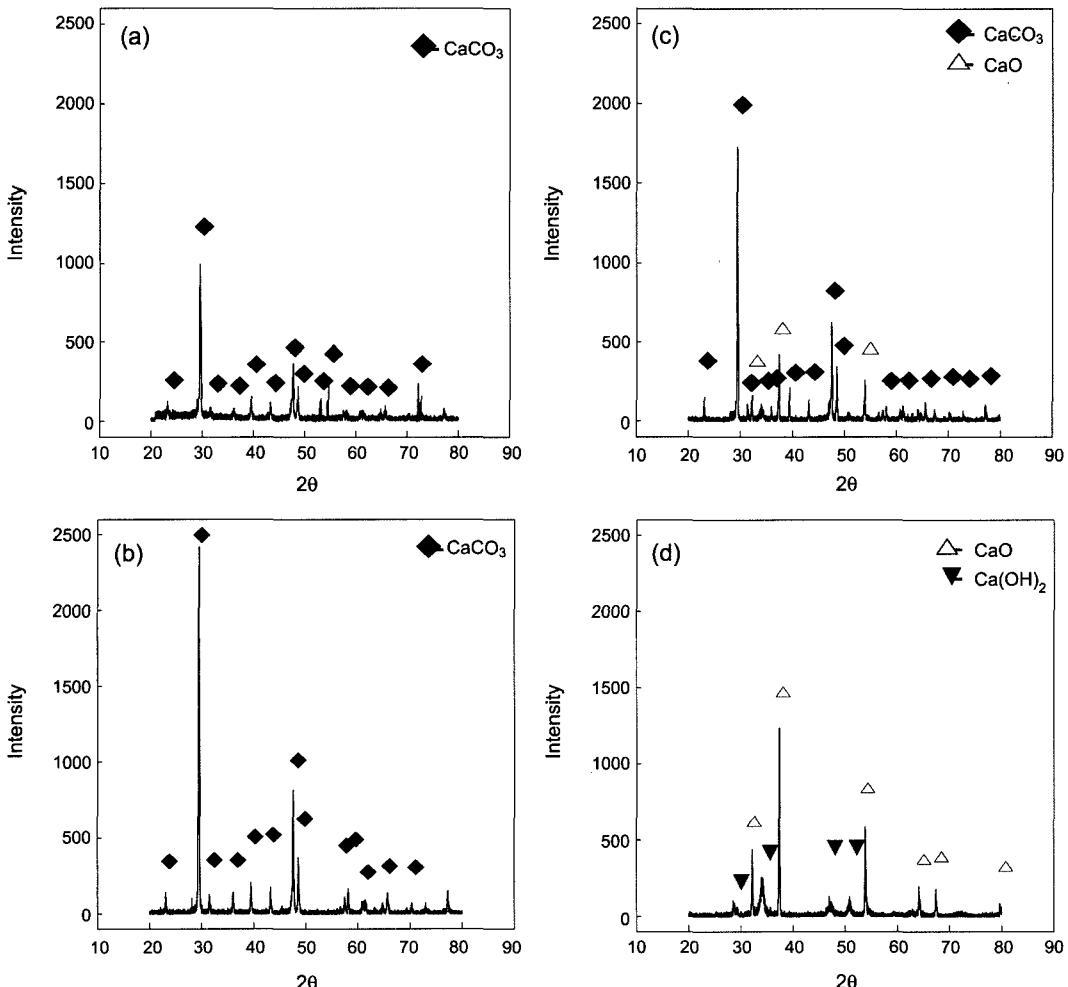


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of oyster shell conditioned at (a) room temperature, (b) 500°C and 2 hr, (c) 900°C and 5 min and, (d) 900°C and 2 hr.

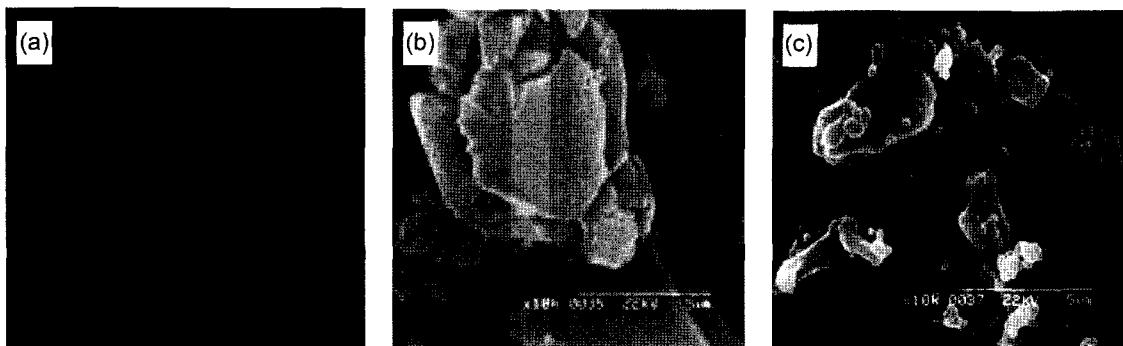


Fig. 2. SEM micrographs of oyster shell conditioned at (a) room temperature, (b) 500°C and 2 hr and, (c) 900°C and 2 hr.

시 Fig. 1(b), (c), (d)와 같은 측정 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 CO_2 의 방출이 시작되기 전인 500°C에서 굴껍질의 성분은 결정질의 CaCO_3 형태로 존재하고 900°C에서 5 min 동안 열처리 시켰을 때는 CaCO_3 의 일부가 CO_2 로 분해되어 CaO 로 전환되었으며 900°C에서 2 hr 동안 반응시킨 경우는 CaCO_3 가 CaO 로 완전히 전환된 것으로 파악되었다. 즉, 고온에서 완전히 열분해 된 굴껍질의 경우 37%에서 최대 CaO 의 최대피크를 보였다. 한편, Fig. 1(d)에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 피크가 일부 관찰된 것은 열처리 산물인 CaO 가 공기 중의 수증기와의 결합으로 인한 결과로 사료된다.

따라서, 굴껍질을 불소폐수에 흡착제로 사용하는 반응에서는 이를 CaCO_3 의 형태로 적용하기 위해 500°C에서 2 hr 동안 열처리한 후 흡착실험에 이용하였다. 열처리 온도의 변화에 의한 굴껍질의 표면 상태의 변화를 SEM으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었으며, 온도가 상승함에 따라 판상형의 입자가 잘게 형성되는 것을 통하여 표면 조직의 열분해가 진행됨을 파악할 수 있었다.

3.1.2. TGA/DTA 분석

본 연구에서 TG/DTA를 이용한 굴껍질의 온도에 따른 열적거동을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 900°C까지 열분해 하였을 때 굴껍질은 초기 21.25 mg에서 11.47 mg로 무게 감소하였으며 이를 전체 연소감량으로 표현하면 46%를 나타내었다. 약 100°C 부근의 첫 번째 무게 감소 단계는 시료 중에 포함된 수분의 증발에 의한 것으로 파악되었으며 이때 DTA 결과를 살펴보면 흡열반응을 나타내고 있다. 그 이후의 미약한 무게 감소는 굴껍질 표면에 부착된 유기물의 분해에 의한 별열반응으로 나타나고 있으며. 또한 700°C 부근에서 시작되는 두 번째 무게 감소는 시료의 성분 중 CO_2 의 분해에 의해 발생된 것으로 흡열반응으로 관찰

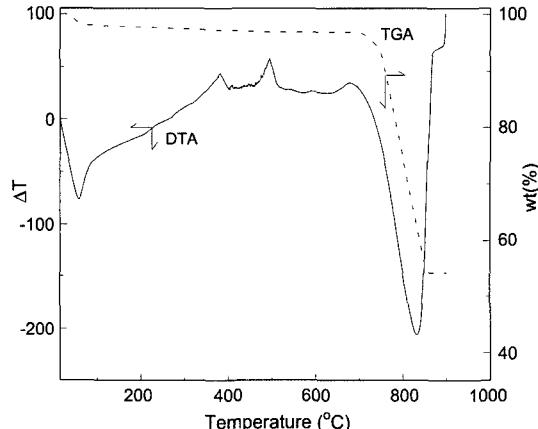


Fig. 3. TGA(--)/DTA(—) analysis for oyster shell in air condition.

되었다. 그리고 굴껍질의 주성분인 CaCO_3 의 CO_2 방출로 인한 이론적인 무게 감량을 계산하면, 약 700°C에서 분해가 시작되어 CO_2 가 완전히 방출되기까지의 무게 감량은 43.97% (M.W. of CO_2 /M.W. of $\text{CaCO}_3=44.01/100.09=0.4397$) 정도일 것으로 예상되었다. Fig. 3에서 CO_2 분해에 의해 무게 감량이 시작되는 700°C 지점과 무게 감량이 끝나는 지점인 850°C 사이의 실험 결과로부터 계산된 실제 CO_2 에 의한 무게 감소량은 이론적인 값과 유사한 44.04% 정도인 것으로 파악되었다.

3.2. pH에 따른 굴껍질의 Electrokinetic potential 변화

수중에서 입자들은 그 자체의 등전점(isoelectric point)과 pH와의 관계에 따라 각기 다른 값의 정전기력을 나타내게 된다. 일반적으로 대부분의 수중 입자에 대해 pH가 상승하게 되면 그 표면은 전하가 음의 값으로

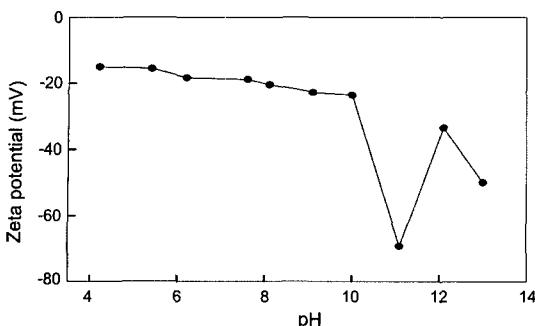


Fig. 4. Variation of the electrokinetic potential of waste oyster shell particle with the pH.

증가하는 경향을 보이게 된다. 이는 pH 증가에 따른 수중 OH⁻ 이온의 농도가 상승하게 되어 입자 표면에 대한 흡착으로 인해 표면전하밀도가 음의 방향으로 상승하고, 따라서 electrokinetic potential도 동일한 방향으로 증가하기 때문인 것으로 알려져 있다. Fig. 4는 미세분말의 형태인 굴껍질의 electrokinetic potential의 변화를 관찰한 것으로, pH가 증가할수록 음의 방향으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, pH 11 부근에서 그 최대치를 나타내었는데 현재 이에 대한 정확한 원인을 파악할 수 없으나 굴껍질에 함유된 이물질에 의한 일시적 현상인 것으로 생각된다. 산성영역에서 electrokinetic potential이 음의 값을 보이는 이유는 굴껍질의 주성분인 CaCO₃의 용해에 의해 형성된 OH⁻의 재흡착에 의한 결과인 것으로 사료되었다.

3.3. MINTEQ 프로그램을 이용한 수중의 불소 이온 존재 형태

본 연구에서는 수중에서 불소 이온이 pH의 변화에 따라 어떠한 형태로 존재하는지를 파악하기 위하여 MINTEQ 프로그램을 사용하여 이를 검토하였다. Fig. 5

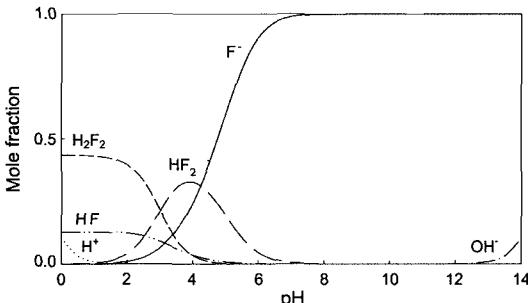


Fig. 5. MINTEQ diagram of F⁻ ion.

는 흡착질인 불소 이온의MINTEQ 프로그램 결과이다.

강한 산성 영역에서 불소 이온은 수중에 존재하는 수소 이온과 반응하여 H₂F₂와 HF의 형태로 존재하며, pH가 증가할수록 결합된 형태에서 해리되어 pH 4이상에서는 주로 F⁻의 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 불소폐수를 흡착처리 하고자 할 경우 폐수의 pH에 따른 흡착제의 표면전하 및 불소 이온의 형태를 동시에 고려하여 공정을 설계하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

3.4. 굴껍질에 의한 불소 폐수의 중화 및 흡착

불소를 함유하고 있는 폐수는 일반적으로 산성일 경우가 많으며 굴껍질은 주로 CaCO₃로 구성되어있으므로, 이러한 굴껍질이 산성인 불소폐수에 첨가되었을 경우 수중에서 CaCO₃의 용해에 의해 식 (1)과 (2)의 반응이 형성될 것으로 예상할 수 있다. 이러한 경우 해리된 CaCO₃에 의해 알칼리도 유발물질인 CO₃²⁻, HCO₃⁻, 그리고 OH⁻가 생성될 것이며 이를 통해 pH가 상승하게 되어 산성 폐수를 중화시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있을 것으로 고찰되었다.

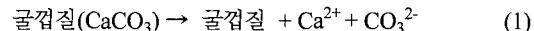


Fig. 6은 초기 pH의 변화에 따라 불소폐수를 굴껍질을 이용한 흡착 반응에 적용한 결과를 나타낸 것이다.

실험에 사용된 불소 폐수는 농도가 500 mg/L로 0.2 N HCl과 0.2 N의 NaOH를 사용해 그 pH를 조절하였다. 초기 pH 3.2인 불소폐수는 흡착 반응에 의해 평형 상태에 도달하였을 때 pH가 8.4정도의 값을 보였으며,

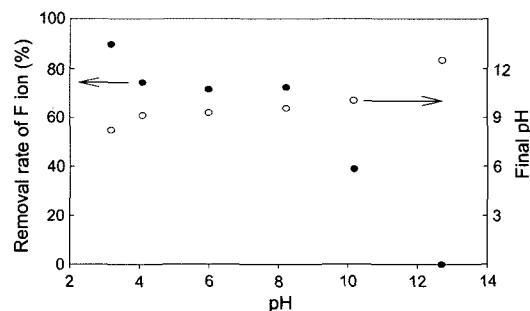


Fig. 6. Changes of adsorption rate and final pH of F⁻ ion-containing artificial wastewater: ● removal rate of F⁻ ion, ○ final pH of wastewater (initial concentration of F⁻ ion, 500 mg/L; agitating speed, 200 rpm; size of oyster shell, -100/+200 mesh).

4.1 인 경우 pH가 9.1로 상승하였다. 초기 pH를 알칼리 영역으로 조절하였을 경우에는 흡착 반응 후 pH의 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었다. 따라서, 굴껍질에 의한 산성 불소폐수의 흡착 반응은 CO_3^{2-} 의 용출로 인해 pH가 상승할 것이라는 이론에 잘 부합됨을 알 수 있었다. 또한 불소 이온의 흡착은 용액의 pH에 의해 영향을 받을 것으로 생각할 수 있는 바, pH가 감소할 수록 불소의 제거율은 크게 증가하는 경향을 보이고 있으며, pH가 높아질수록 그 제거율은 감소되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착과정에서 흡착제 표면의 칼슘 이온과 불소 이온의 결합에 의해 생성된 CaF_2 의 표면에서 불소 이온과 수증 OH^- 간의 이온교환이 일어나게 되고 pH가 높아짐에 따라 OH^- 의 농도가 상승하게 되어 이의 결과로 수증에 잔류하는 불소 이온의 농도가 증가하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.¹¹⁻¹²⁾

4. 결 론

본 연구에서는 폐굴껍질을 불소폐수 처리에 있어 흡착제로서 활용하는 방안에 대한 기초조사를 수행하였으며 다음의 결과들을 얻을 수 있었다.

XRD를 이용한 굴껍질의 성상분석 결과, 대부분 CaCO_3 인 것으로 나타났으며 굴껍질을 각각의 조건에 맞추어 열분해 시 500°C에서 굴껍질은 CaCO_3 로 존재하고 900°C에서 5 min 동안 열처리 시켰을 때는 CaCO_3 의 일부가 CO_2 로 분해되어 CaO 로 전환되었으며 900°C에서 2hr 동안 반응시킨 경우는 CaCO_3 가 CaO 로 완전히 전환되었다. 또한, 온도를 증가시키면서 열분해를 할 경우 약 100°C 부근에서 수분의 증발에 의한 무게 감소를 보였으며, 약 700°C 부근에서 CO_2 의 방출에 의한 무게 감소가 시작되었다. 전체 연소 감량은 약 46%이었으며, CO_2 의 방출에 의한 무게 감소량은 이론치와 유사한 44.04%를 나타내었다.

굴껍질의 표면조직은 온도 상승시 열분해 되었으며, pH의 증가에 따른 굴껍질 입자의 표면 전하는 음의 방향으로 상승하는 것으로 파악되었다.

용액의 pH 변화에 따른 불소 이온의 흡착 제거율과 불소 폐수의 중화 능력을 살펴 본 결과, pH가 산성 영역에서 알칼리 영역으로 증가할수록 굴껍질에 흡착되는 불소 이온의 양은 감소하는 것으로 관찰되었다. 그리고

산성 불소 폐수가 흡착 반응의 평형에 도달하였을 경우 굴껍질에서 용해된 CO_3^{2-} 의 의해 중화되는 경향을 나타내었으며, 알칼리 영역의 폐수일 경우에는 흡착과정에서의 pH의 변화가 미약한 것으로 관찰되었다.

참고문헌

- Desai, V.K. et al., 1998: Epidemiological study of dental fluorosis in tribals residing near fluorspar mines, *Fluoride* 21(3), pp.142-148.
- Samal, U.N. and Naki, B.N., 1988: Dental fluorosis in school children in the vicinity of an aluminium factory in India, *Fluoride* 21(3), pp.137-141.
- Cauley, J.A. et al., 1995 : Effect of fluorinated drinking water on bone mass and fractures the study osteoporotic fractures, *J. Bone Min. Res.*, 10, pp.1076-1086.
- Fratzl, P. et al., 1994 : Abnormal bone mineralization after fluoride treatment osteoporosis a small-angle X-ray scattering study, *J. Bone Min. Res.* 9, pp.1541-1549.
- Benefield, L.D. et al., 1982 : Process Chemistry for water and Wastewater Treatment, pp.405-406, Prentice-Hall International, London.
- Zaban, X. and Jewett, H.W., 1967 : The treatment of fluoride wastes, Proc., Twenty-Third Purdue Industrial Waste Conference pp.706-715.
- Clup, R.L. and Stoltzenberg, H.A., 1958 : Fluoride reduction at Lacrosse, Kansas, JAWWA, 50(3).
- Moon, J. I. et al., 2001 : The study on the dewaterability improvement of water treatment sludge using powdered waste oyster shells, *Korea Journal of Environmental Health and Society*, 27(2), pp. 17-21.
- Shen, F. et al., 2003 : Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Science*, 58 pp.987-993.
- Cengelolu, Y. et al., 2002: Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology*, 28 pp.81-86.
- Wu, L., and Forsling, W., 1995: Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 174 pp.178-184.
- Lee M. J. et al., 2002 : Defluoridation of wastewater using by calcium chloride and alum", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 24(12), pp.2151-2161.

李 眞 淑

- 현재 이화여자대학교 환경학과 석사과정
- 당 학회지 제 13권 3호 참조

徐 明 順

- 현재 이화여자대학교 환경학과 재학중
- 당 학회지 제 13권 4호 참조

金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경학과 교수
- 당 학회지 제 8권 5호 참조

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- | | |
|--|----------------------------|
| * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, | 價格 : 20,000원 |
| (The 2th International Symposium on East Asian Recycling Technology) | |
| * 자원리싸이클링의 실제(1994) 400쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 학회지 합본집 I, II, III, IV, V, VI | 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원) |
| (I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호, IV : 통권 제31~제40호,
V : 통권 제41호~제50호, VI : 통권 제51호~제60호) | |
| * 한·일자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원 | |
| * 한·미자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원 | |
| * 자원리싸이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, | 價格 : 18,000원 |
| * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 日本의 리싸이클링 產業(1998년 1월) 395쪽, | 價格 : 22,000원, 발행처-文知社 |
| * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, | 價格 : 100,000원 |
| (The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology) | |
| * 오재현의 자동차 리싸이클링기행(2003년 2월) 312쪽, | 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어 |
| * 리싸이클링백서(자원재 활용백서, 1999년) 440쪽, | 價格 : 15,000원, 발행처-文知社 |
| * 리싸이클링백서(자원재 활용백서, 2004년), 578쪽, | 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣 |