

ZnCl₂를 이용하여 폐감귤박으로부터 활성탄 제조

강 경 호* · 감 상 규* · 이 민 규
부경대학교 응용화학공학부, *제주대학교 토목환경공학전공
(2007년 6월 25일 접수; 2007년 9월 13일 채택)

Preparation of Activated Carbon from Waste Citrus Peels by ZnCl₂

Kyung-Ho Kang*, Sang-Kyu Kam* and Min-Gyu Lee

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

*Division of Civil & Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 25 June, 2007; accepted 13 September, 2007)

Activated carbon was prepared from waste citrus peels by chemical activation with ZnCl₂. The optimal condition of carbonization was at 300°C for 1.5 hr. Activation experiments with carbonized samples prepared at optimal carbonization condition were carried out under various conditions such as activation temperature of 400 to 900°C, activation time of 0.5 to 2.0 hr, and ZnCl₂ ratio of 100 to 300%. In order to investigate the physical properties of the activated carbons prepared, iodine adsorptivities and specific surface areas were measured and their morphologies were observed from scanning electron microscopy. As ZnCl₂ ratio increased, activation yield decreased, while iodine adsorptivity and specific surface area increased. The optimal condition of activation was at 300% ZnCl₂ ratio and 300°C for 1.5 hr, and then iodine adsorptivity and specific surface area was measured as about 862 mg/g and 756 m²/g, respectively. SEM photography showed that the surface morphology was changed and many active pore were produced by chemical activation.

Key Words : Chemical activation, Agricultural waste, Citrus peel, Activated carbon

1. 서 론

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

바이오매스 자원을 이용하는 방안중의 하나로써 농산물 폐기물을 이용하여 에너지를 얻거나 농산물

폐기물을 원료로 이용한 활성탄 제조에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. Gergova et al.¹⁾은 살구씨, 포도씨 및 체리씨 등을 이용하여 여러 가지의 활성탄을 제조하였으며, Iley et al.²⁾은 올리브씨를 이용하여 활성탄을 제조하였으며, Avom et al.³⁾은 야자열매를 이용하여 활성탄을 제조한 바 있다. Girgis et al.⁴⁾은 사탕수수를 이용하여 활성탄을 제조하였고, Reinoso와 Molina-Sabio⁵⁾는 복숭아씨를 이용하여 활성탄을 제조하였다. 국내에서도 농산물 폐기물을 이용한 활성탄제조의 연구가 활발히 진행되고 있는데, Bin et al.⁶⁾과 Kim et al.⁷⁾은 왕겨를 원료로 하여 활성탄을 제조하였고, 대추씨와 호도피를 이용한 활성탄 제조가 Kim과 Bae⁸⁾에 의해 연구되었다. 그리고 Lee et al.⁹⁾은 배추를 이용하여 활성탄을 제조한 바 있으며, You와 Kim¹⁰⁾은 커피폐기물을 원료로 활성탄을 제조하였다. 이와 같이 폐기되는 농산물인 바이오매스를 이용하여 활성탄을 제조하면 값싸게 원료를 이용

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-620-1468
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

할 수 있고, 폐기물에 대한 재활용을 할 수 있어 환경적인 측면에서도 장점이 있을 거라고 사료된다.

특히 우리나라 제주도에서 많이 생산되고 있는 감귤은 전체 감귤 총 생산량의 7%정도 가공처리하여 감귤쥬스 등으로 생산하고 있는데, 이 과정에서 많은 양의 감귤박 폐액이 발생한다. 감귤박은 감귤 중에서 습기준으로 50~60% 정도를 차지하며, 매년 약 40,000톤의 감귤박 폐액이 발생하여 하천 등에 무단 폐기되거나 공해상으로 투기되고 있어 환경오염이 우려되고 있다. 이와 같이 버려지고 있는 감귤박을 이용하여 다양한 용도로 재활용될 수 있는 연구가 진행되어 왔다. 감귤박을 가축사료로 활용하거나 퇴비화 하는 방안, 카르테노이드(carotenoid) 등과 같은 기능성 물질을 추출하는 방안이 개발되고 있다^{11,12)}. 그러나 감귤박을 가축사료나 퇴비로 이용하기 보다는 이를 이용하여 보다 고부가제품인 활성탄을 제조한다면 폐기되는 감귤박에 의한 환경오염도 방지하고 제주도의 농업경제에도 크게 기여할 것이라고 사료된다.

따라서 본 연구에서는 제주도에 다량 폐기되고 있는 감귤박을 효율적으로 재활용하는 방안으로 활성탄을 제조하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 활성탄제조

본 연구에서는 제주도 지방개발공사 감귤 복합처리 가공공장에서 부산물로 발생되어 해양으로 투기되는 액상 감귤박을 시료로 사용하였다. 액상 감귤박을 먼저 -20℃의 냉동고에서 24 hr 동안 냉동시킨 다음, 진공 동결건조기(PVTFD200A, 일신랩)에서 72 hr 처리하여 수분을 완전히 제거한 다음에 10-35 mesh 크기로 분쇄하였다. 이와 같이 전처리한 시료의 일정량을 뚜껑이 있는 stainless 용기에 담은 다음 muffle furnace 속에서 N₂ 가스를 주입하여 환원분위기하에서 탄화실험을 행하였다. 탄화온도는 200~700℃로, 탄화시간은 0.5, 1, 1.5 hr으로 달리하여 탄화시켰다. 탄화 시킨 시료를 가지고 활성화 온도를 400~900℃로 달리하고, 활성화제인 ZnCl₂의 침적비율을 100~300%로 변화시키면서 활성화시켰다. 활성화제인 ZnCl₂를 각각 10 g, 20 g 및 30 g씩을 증류수에 녹인 용액 100 ml에 탄화물 시료 10 g씩 넣고 충분히 섞어 stainless 용기에 담은 다음 N₂ 가스를 주입하여 환원분위기하에서 활성화를 시켜 ZnCl₂의 침적비율이 100~300%인 활성탄을 제조하였다.

2.2. 특성분석

감귤박의 열적특성 분석은 열중량 분석기(Ther-

mogravimetric Analyzer, TGA 7)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 전처리한 감귤박 시료를 TGA sample pan 위에 올려놓고, N₂를 흘려주어 시료의 산화를 방지하였으며, 승온속도는 10℃/min으로 설정하였고, 분석온도의 범위는 50~700℃로 하였다.

요오드 흡착능은 KS 활성탄 시험방법에 따라 측정하였고, 시료의 표면 특성과 형태를 파악하기 위해 주사 현미경(SEM; scanning electron microscope, Hitache S-2460N)을 이용하여 20 KV, 1000 배의 배율에서 관찰하였다. 비표면적 및 세공특성은 BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010) 및 Mercury porosimeter(Micromeritics, poresizer 9320)를 이용하여 측정하였다. 또한 탄화시료와 제조된 활성탄에 대한 표면의 원소 조성과 화학적 변화를 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectrometer; XPS)으로 조사하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐감귤박의 탄화

탄화과정에 있어서 열분해 온도는 탄화수율과 흡착특성에 커다란 영향을 미치며 세공구조의 생성에도 관련이 있다. 따라서 적절한 탄화온도를 알아보기 위하여 전처리 과정에서 얻어진 감귤박을 질소 분위기 하에서 50~700℃까지 감귤박의 열중량 분석(TGA)을 실시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Savador and Sanchez¹³⁾는 탄소물질에서 수분과 휘발성물질 등이 열분해되는 온도영역을 3단계로 구분하였는데, 100~260℃에서는 주로 수분과 약간의 휘발성물질이 제거되고, 260~600℃까지는 휘발성물질과 비휘발성물질이 제거되며, 그 이상의 온도에서는 가스화 반응이 일어나 탄소도 소비되는 것으로 설명하였다. Fig. 1에서 감귤박의 온도에 따른 열중

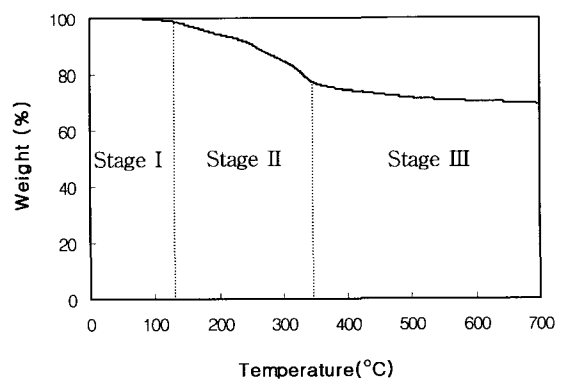


Fig. 1. Thermogravimetric analysis of citrus peel under nitrogen atmosphere.

량변화를 살펴보면 감귤박의 열분해과정도 마찬가지로 3단계로 관찰되었다. 1단계는 약 120°C까지로, 주로 시료내의 수분과 약간의 휘발성물질이 증발하고, 2단계는 약 350°C까지로 시료의 중량 감소율이 매우 크게 나타났으며, 주로 시료내의 휘발성물질이 제거되는 것으로 사료된다. 350°C 이상의 3단계에서는 중량 감소율이 매우 작아지며, 열분해 반응이 서서히 종료되는 것을 관찰할 수 있었다. You and Kim¹⁰⁾의 커피폐기물의 열분해 과정에서는 원료내의 수분과 약간의 휘발성물질이 증발하는 1단계가 220°C까지로 관찰되고, 원료내의 휘발성물질이 제거되는 2단계는 약 500°C까지로 관찰되었다고 하였다. 그러나 본 연구에서 사용된 감귤박 시료는 비교적 낮은 온도에서부터 열분해로 인한 중량감소가 일어났다.

따라서 최적의 탄화조건을 선정하기 위하여 TGA를 통해 얻어진 감귤박의 특성을 고려하여 탄화온도를 200°C부터 시작하여 중량 감소율이 크게 일어나는 400°C까지는 50°C 간격으로 하고 탄화과정을 수행하여 열분해 반응이 서서히 종료되어 안정화되고 있는 400°C에서 700°C까지는 100°C 간격으로 설정하여 탄화과정을 수행하였다. 얻어진 탄화시료의 수율과 요오드 흡착능을 조사하여 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 살펴보면 250°C 이하의 탄화온도에서는 탄화시간에 대해 다소 수율이 차이를 보이지만 평균 69%으로 매우 높게 나타났다. 그리고 탄화온도를 더 높였을 경우, 탄화온도 400°C에서 수율이 평균 38%까지 급격히 낮아지고 있고, 400°C에서부터는 모든 탄화시간에 대해 수율이 서서히 안정화되어 탄화온도 500°C 이상에서는 약 28~32%의 수

율로 탄화시간에 관계없이 비슷한 값을 보였다. 이러한 결과는 앞서 감귤박의 TGA의 결과와 유사한 형태를 보인다. 초기 낮은 탄화온도에서 수율이 높은 이유는 수분과 약간의 휘발성 물질만이 제거되어 완전한 탄화가 일어나고 있지 않기 때문인 것으로 사료된다. 탄화온도가 높을수록 열분해 속도가 높아져 수율이 떨어지는 것으로 나타났는데, You and Kim¹⁰⁾의 커피폐기물을 이용한 활성탄 제조의 연구 결과와, Lee et al.⁹⁾의 배추를 이용한 활성탄 제조 연구의 결과에서도 동일한 결과를 얻고 있다.

Fig. 3은 탄화온도 및 탄화시간에 따른 요오드 흡착능을 나타낸 것으로, 그림에서 보듯이 탄화시간별로 300~400°C 범위에서 최대의 요오드 흡착능을 나타내고 있다. 즉, 300°C의 경우 탄화시간 1.5 hr에서 646 mg/g, 350°C의 경우 탄화시간 1.0 hr에서 614 mg/g, 그리고 400°C의 경우 탄화시간 0.5 hr에서 552 mg/g로 나타났다. 그러나 500°C에서는 258 mg/g로 흡착능이 감소하여 600~700°C 범위에서는 요오드 흡착능이 40~54 mg/g로 매우 낮은 값을 나타내었다. Choi¹⁴⁾는 폐감귤박의 탄화 및 활성화 특성연구에서 탄화온도를 550°C에서 750°C까지로 선정하여 온도별 요오드 흡착능을 분석한 결과 550°C에서 279.18 mg/g으로 가장 높게 나타나 최적 탄화온도를 550°C로 선정하였다고 하였다. Choi의 결과와 본 연구 결과를 비교해보면, 탄화온도 500°C에서는 요오드 흡착능이 258 mg/g로 비슷한 값을 보였다. 그러나 탄화온도 200~700°C의 구간에서 검토해보면 Choi의 결과와는 달리 탄화온도 500°C에서가 아니라 오히려 300°C에서 646 mg/g의 최대 요오드 흡착능을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 최적 탄화조건을 탄화온도는 300°C,

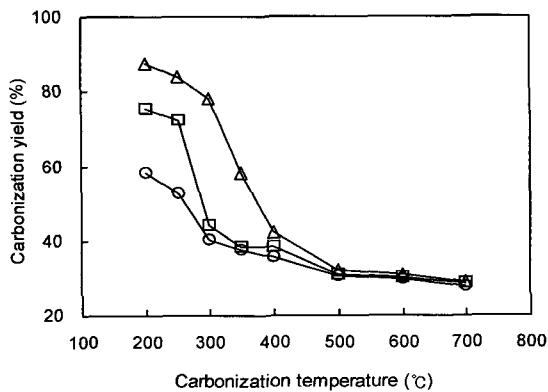


Fig. 2. Yield of carbonized sample as a function of carbonization temperature (△: 0.5 hr, □: 1 hr, ○: 1.5 hr).

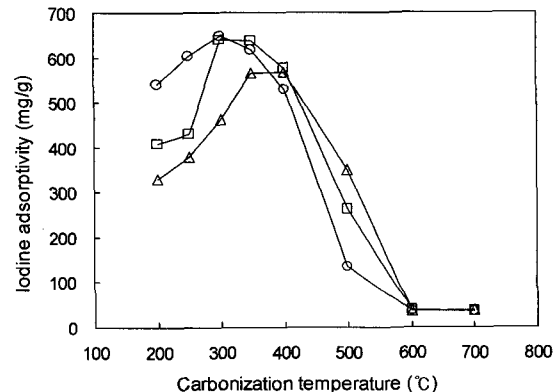


Fig. 3. Iodine adsorptivity of carbonized sample as a function of carbonization temperature (△: 0.5 hr, □: 1 hr, ○: 1.5 hr).

탄화시간은 1.5 hr으로 선정하였다.

3.2. ZnCl₂를 이용한 활성화

약품활성화는 가스활성화에 비하여 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있으며¹⁵⁾, 약품활성화의 경우 탄화물과 약품의 침적 비율, 활성화 온도 등이 활성탄의 특성 및 흡착능에 영향을 주는 것으로 알려져 있다^{15,16)}. 따라서 최적의 탄화조건(탄화온도 300°C, 탄화시간 1.5 hr)에서 탄화시킨 시료를 가지고 ZnCl₂ 활성화제를 이용한 활성화 공정을 수행하였다. Fig. 4는 탄화시료에 대한 ZnCl₂의 증량비율을 100~300 wt%로 달리하여 침적시키고, 활성화온도를 각각 400~900°C로 달리한 경우에 요오드 흡착능 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 활성화 온도 400°C에서 600°C까지는 요오드 흡착능이 증가함을 보여 활성화 온도 600°C에서 침적비율을 300%로 하였을 경우 가장 높은 요오드 흡착능 862 mg/g을 나타냈다. 그러나 600°C 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보여주는데, 고온에서의 흡착능의 감소는 ZnCl₂이 탄화물과 충분한 활성화 반응을 일으키지 못한 상태에서 급격히 용융 휘발되어 비표면적 및 흡착능에 기여하지 못하기 때문이라고 판단된다¹⁷⁾. 이 결과는 Lee et al.¹⁸⁾의 폐슬러지를 이용한 활성탄 제조에서 활성화제로 ZnCl₂을 사용했을 경우 활성화 온도가 600°C 이상에서 요오드 흡착능이 감소하는 경향과 동일하였다.

Fig. 5는 활성화제 ZnCl₂의 침적비율을 300%로 하고 각각의 활성화 온도에서 활성화 시간을 0.5~2 hr으로 변화시켜 제작된 활성탄의 요오드 흡착능을

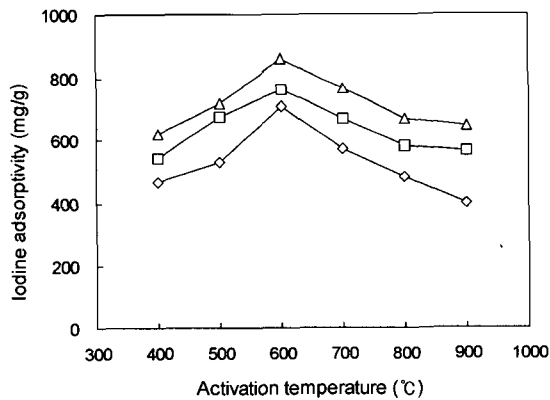


Fig. 4. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation temperature (◇: 100 wt%, □: 200 wt%, △: 300 wt%) for activation time of 1.5 hr.

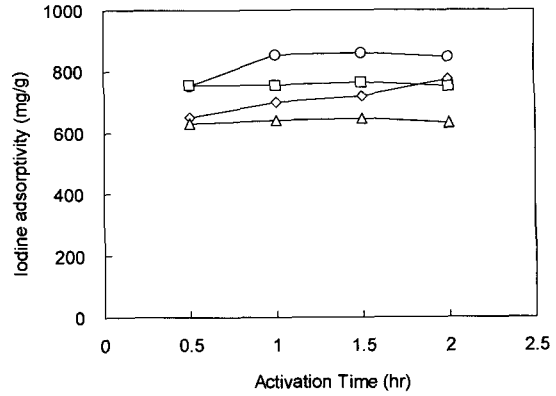


Fig. 5. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation time (◇: 500°C, ○: 600°C, □: 700°C, △: 900°C) for ZnCl₂ ratio of 300%.

나타낸 것이다. 결과에서 보면, 활성화 온도 500°C에서는 활성화 시간이 증가함에 따라 요오드 흡착능 또한 계속 증가하였다. 그러나 활성화 온도 600, 700, 및 900°C에서는 활성화 시간 1.5 hr에서 각각 가장 높은 흡착능을 보였고 이 이상의 활성화 시간에서는 감소하는 경향을 보였다. Kim and Hong¹⁹⁾은 일반적으로 장시간 활성화 반응을 할 경우, 활성탄의 회분 함량이 증가할 뿐만 아니라 과활성화로 인해 macropore가 많이 형성되어 비표면적이 감소하거나 흡착능이 떨어진다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 활성화 시간 2.0 hr에서 요오드 흡착능이 약간 감소하는 경향을 보이고 있지만, 감소폭이 미미하여 전체적인 활성탄의 성능에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

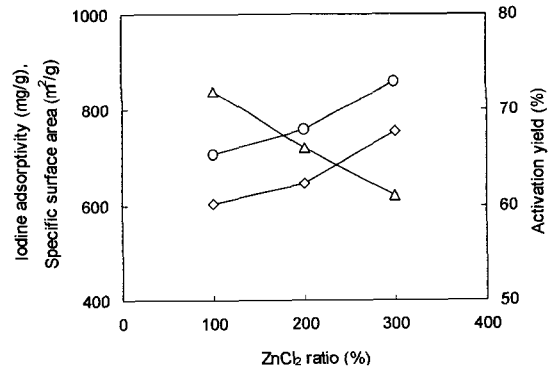


Fig. 6. Comparison of Iodine adsorptivity, specific surface area and activation yield as a function of ZnCl₂ ratio (○: Iodine adsorptivity, ◇: specific surface area, △: yield, activation temperature: 600°C, activation time: 1.5 hr).

ZnCl₂를 이용하여 폐감귤박으로부터 활성탄 제조

Fig. 6은 활성화 온도를 600℃, 활성화 시간은 1.5 hr로 고정시킨 후, ZnCl₂ 활성화제의 침적비율을 각각 100, 200 및 300%로 변화시켜 제조한 활성탄의 요오드 흡착능, 비표면적 및 수율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 ZnCl₂의 침적비율이 100%일 경우 비표면적은 603 m²/g, 침적비율이 200%일 경우 645 m²/g, 그리고 300%의 ZnCl₂로 침적시켰을 경우에는 756 m²/g를 보여 활성화제의 침적비율이 증가할수록 비표면적이 증가하였으며, 침적비율이 높아질수록 요오드 흡착능도 증가하였다. 그러나 침적비율이 높을수록 활성화 수율은 낮아지는 경향을 보였다. You and Kim¹⁰⁾의 커피폐기물을 원료로 사용한 연구와 Ahmadpour와 Do¹⁵⁾의 석탄을 원료로 사용한 연구에서는 침적비율이 증가함에 따라 비표면적 또한 증가한다고 하였으며 본 연구의 결과와 동일하였다. 그러나 Lee와 Yu²⁰⁾의 폐슬러지를 이용

한 활성탄 제조연구에서는 ZnCl₂의 침적비율이 200 wt%까지는 비표면적이 증가하였으나, 그 이상의 침적비율에서는 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 7은 탄화시료와 활성화제 ZnCl₂를 침적시켜 얻어진 활성탄의 SEM 분석을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)는 탄화온도를 각각 300℃, 500℃, 700℃로 탄화 과정을 수행하여 얻어진 SEM 사진이다. Fig. 7(a)에서 보듯이 탄화온도 300℃에서는 감귤박의 수분과 휘발성분이 제거됨으로서 일정 형태의 기공이 형성되었다. 그러나 탄화온도 500℃, 700℃로 증가함에 따라 기공이 상당히 파괴되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 앞서 요오드 흡착능의 결과를 뒷받침하고 있는데, 탄화온도 300℃에서는 646 mg/g의 흡착능을 보였고, 500℃와 700℃에서는 각각 120, 54 mg/g로 나타나 일정 온도 이상의 고온에서는 기공이 파괴되어 흡착능이 떨어지는 것으로

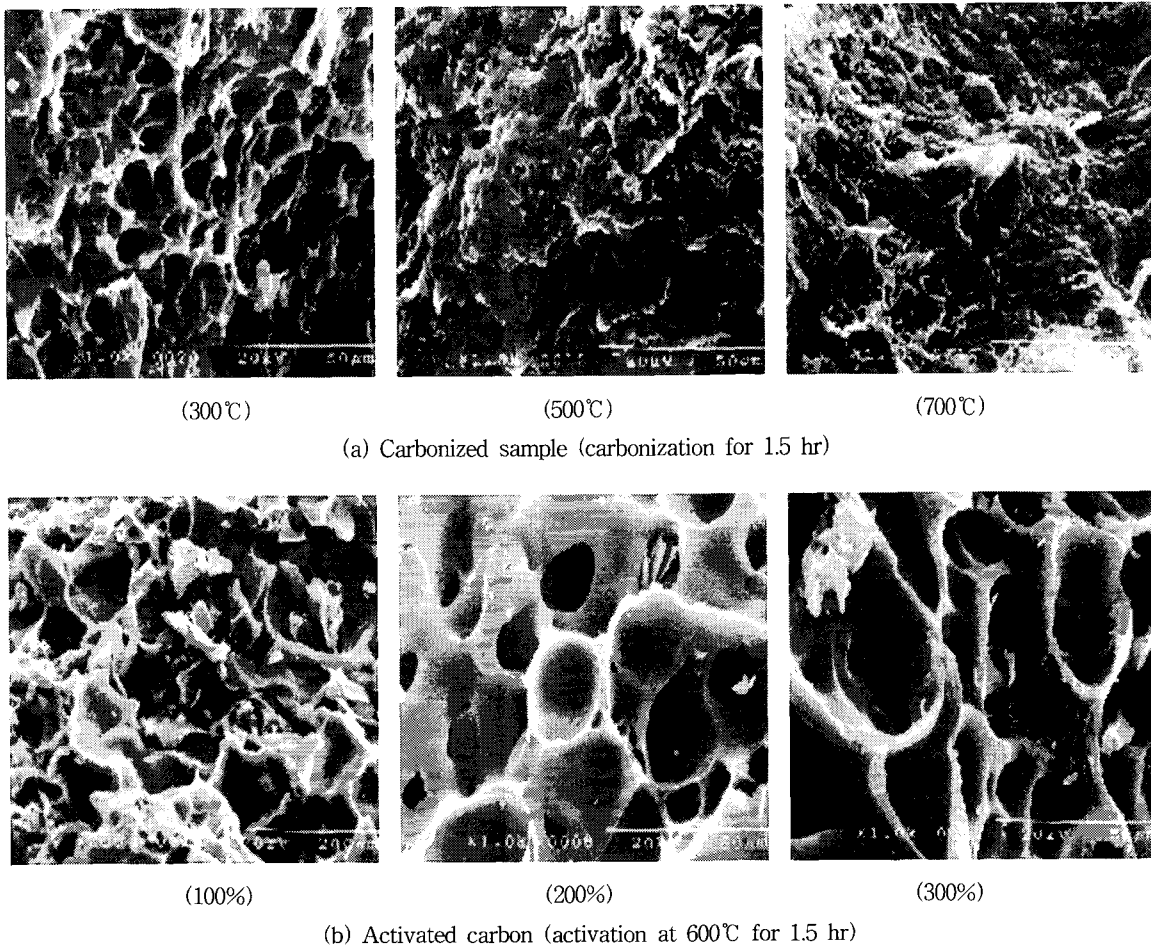
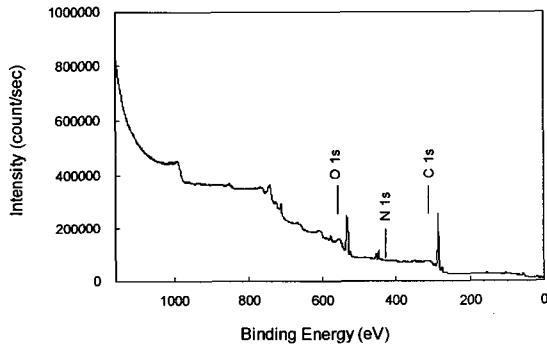


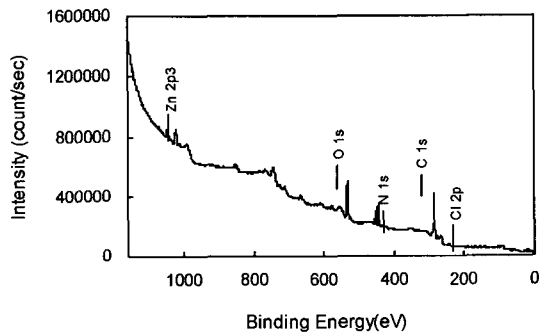
Fig. 7. SEM photographs of (a) carbonized sample and (b) activated carbon (carbonization temperature: 300℃, 500℃, 700℃; ZnCl₂ ratio: 100%, 200%, 300%; magnification ×1,000)

사료된다. Fig. 7(b)는 활성화온도 600°C에서 ZnCl₂ 침적비율을 각각 100%, 200%, 300%로 하여 얻어진 활성탄의 SEM 사진이다. 전체적으로 탄화시료와 비교하여 표면이 더욱 활성화되는 것을 관찰할 수 있는데, 활성화제의 첨가로 회분(무기물)의 용출로 인해 세공이 형성되어 일정한 형태의 폭이 넓은 기공들이 만들어지고 있다고 판단된다¹⁸⁾. 특히, ZnCl₂ 침적비율이 증가함에 따라 보다 넓은 세공이 형성되고 있음을 볼 수 있다. Ahmadpour and Do²¹⁾는 활성화제 ZnCl₂를 사용함으로써 다른 활성화제 보다 좀 더 폭이 넓은 세공을 가진 활성탄이 생산된다고 보고하고 있는데, 이러한 현상의 주요 원인으로 Laine and Calafast²²⁾는 ZnCl₂가 Scholl 응축(중합) 반응을 촉진하기 때문인 것으로 설명하고 있다.

Fig. 8은 탄화시료(탄화온도 300°C, 탄화시간 1.5 hr)와 활성탄(활성화온도 600°C, 활성화시간 1.5 hr, ZnCl₂ 침적비율 300%) XPS 분석을 통해 얻어진 표면의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)에서



(a) Carbonized sample (carbonization at 300°C for 1.5 hr)



(b) Activated carbon (activation at 600°C for 1.5 hr, ZnCl₂ 300%)

Fig. 8. Survey spectrum for elemental analysis of (a) carbonized sample and (b) activated carbon by X-ray photoelectron spectroscopy.

보면 탄화시료의 경우는 285.1 eV 부근의 탄소(C) 피크와 400 eV 부근의 질소(N) 피크, 그리고 532.3 eV 부근의 산소(O) 피크로 이루어져 있으나, 제조된 활성탄의 경우는 Fig. 8(b)에서 보는 바와 같이 탄소, 산소 및 질소 이외에 아연(Zn)과 염소(Cl)의 피크가 각각 1023.0 eV, 200 eV 부근에서 나타났다. Bansal et al.²³⁾은 ZnCl₂를 활성화제로 사용할 경우에 활성화제로 사용된 ZnCl₂는 강력한 탈수제이기 때문에 ZnCl₂가 탈수 반응을 일으켜 탄화시료에서 수소 및 산소를 제거하여 활성탄 세공구조를 형성하게 된다고 하였다. 즉, 주성분이 탄소로 이루어진 탄화시료의 탄소 원소와 ZnCl₂사이 Scholl 중합 반응²²⁾이 일어나기 때문에 활성탄의 표면 구성 원소에서 아연과 염소원자의 피크가 생기는 것으로 사료된다.

Fig. 9와 10은 활성화 온도를 600°C, 활성화 시간

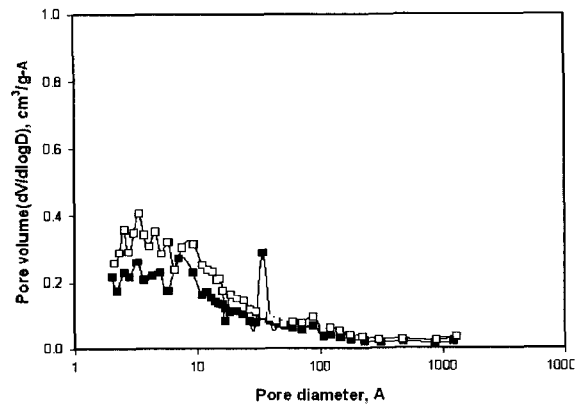


Fig. 9. Pore size distribution measured by specific surface area analysis for activated carbon (□: ZnCl₂ ratio-300%, ■: ZnCl₂ ratio-200%).

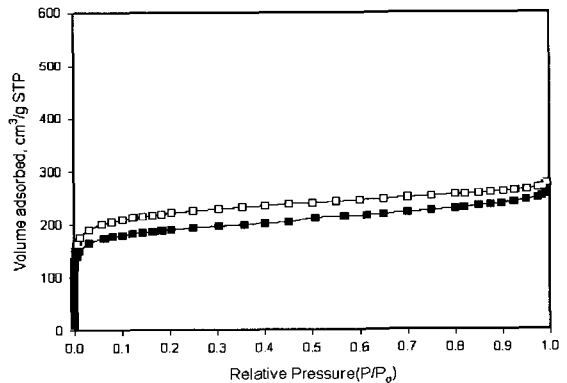


Fig. 10. Adsorption isotherms of nitrogen at 77K for activated carbon (□: ZnCl₂ ratio-300%, ■: ZnCl₂ ratio-200%).

은 1.5 hr, 침적비율 200%, 300%로 하여 제조된 활성탄의 세공분포와 흡착등온선을 각각 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보면 평균세공직경이 30Å 이하의 비교적 작은 세공이 많이 발달함을 볼 수 있었다. Fig. 10에서 보여지는 N₂ 가스에 대한 흡착등온선은 Brunauer et al.²⁴⁾이 분류한 흡착등온선 형태 중에서 기체의 압력이 높아지면 흡착량이 증가되다가 일정한 압력 이후부터는 기체압력에 무관하게 흡착량이 일정해지는 Langmuir type라고 불리어지는 Type 1 흡착등온선의 흡착 특성을 보여주고 있다. 즉, 대부분 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보이고 있으며, 그 이상에서는 상대압을 높여도 흡착량이 더 이상 증가하지 않았고 흡착평형을 이루어 거의 수평에 가까운 거동을 보였다.

4. 결 론

농업폐기물인 감귤박으로부터 활성탄의 제조 가능성에 대하여 조사한 결과는 다음과 같았다.

감귤박의 열분해 과정은 시료내의 수분과 약간의 휘발성 물질이 증발하는 1단계, 휘발성물질이 제거되어 시료의 중량 감소율이 크게 일어나는 2단계, 그리고 열분해 반응이 종료되는 3단계로 관찰되었다. 최적 탄화조건은 탄화온도 300°C, 탄화시간 1.5 hr이었으며, 요오드 흡착능은 646 mg/g로 나타났다. 최적 탄화조건에서 얻어진 시료를 사용하여 제조한 활성탄은 ZnCl₂ 침적비율이 300 wt%, 활성화 온도 600°C 활성화 실험에서 가장 높은 요오드 흡착능 862 mg/g를 보였다. ZnCl₂ 침적비율이 100~300 wt%로 증가함에 따라 활성탄의 비표면적은 603~756 m²/g로 나타나 침적비율이 증가할수록 비표면적은 증가하였으나, 활성화 수율은 감소하였다. SEM 사진 관찰에 의하면 탄화온도 300°C에서는 일정 형태의 기공이 나타났으나 탄화온도가 증가할수록 기공이 파괴된 표면이 관찰되었으며, 활성탄의 경우는 탄화시료에 비해 표면이 더욱 활성화됨을 관찰할 수 있었다. ZnCl₂ 침적비율이 증가할수록 제조된 활성탄의 평균세공직경은 30Å 이하의 세공들이 형성되었으며, N₂ 가스에 대한 흡착등온선은 Type I의 흡착특성을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) Gergova K., Petrov N., Minkova V., 1993, A comparison of adsorption characteristics of various activated carbons, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 56(1), 77-82.
- 2) Iley M., Marsh H., Reinoso F. R., 1973, The adsorptive properties of carbonised olive stones, *Carbon*, 11(6), 633-636.
- 3) Avom J., Mbadcam J. K., Noubactep C., Germain P., 1997, Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree corps, *Carbon*, 35(3), 365-369.
- 4) Girgis B. S., Khalil C. B., Tawfik T. A. M., 1994, Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 61(1), 87-92.
- 5) Reinoso F. R., Molina-Sabio M., 1992, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, 30(7), 1111-1118.
- 6) Bin H. S., Baek I. H., Kim T. Y., Roo W. H., 1999, Adsorption of surfactant on activated carbons using agricultural wastes as raw materials, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, 16(2), 173-180.
- 7) Kim H. H., Lee J. M., Ghung M. K., 2003, Preparation of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 14(4), 381-385.
- 8) Kim J. H., Bae W. K., 2003, Granular activated carbons from jujube seeds and walnut shells and their adsorption characteristics, *J. Korea Soc. Waste Manage.*, 20(5), 521-528.
- 9) Lee S. H., Lee B. H., Park H. J., 2001, Study on the production of activated carbon using Chinese cabbage, *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, 10(5), 373-380.
- 10) You S. H., Kim H. H., 1998, The preparation of activated carbon from coffee waste : ZnCl₂ - activation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 9(4), 509-515.
- 11) Lim S. B., Jwa M. K., 2003, Optimization in extraction conditions of carotenoids from citrus unshiu press cake by supercritical carbon dioxide, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 35(6), 1104-1109.
- 12) Oh D. H., Lee M. H., Park Y. Y., 1981, A study on the feeding value of citrus pulp, *Korean J. Anim. Sci.*, 23(4), 277-283.
- 13) Savador F., Sanchez J. C., 1996, A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under sub-

- critical conditions, *Carbon*, 34(4), 511-516.
- 14) Choi J. M., 2006, Characteristics of carbonation and activation for waste citrus peels, Master Thesis, Dept. of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology, Seoul, p53.
 - 15) Ahmadpour A., Do D. D., 1996, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, 34(4), 471-479.
 - 16) Mattson J. S., Mark H. B., 1971, *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*, Marcel Dekker, Inc., New York, p237.
 - 17) Zhonghua H., Vansant E. F., 1995, A new composite adsorbent produced by chemical activation of elutrilithe with zinc chloride, *J. Colloid Interface Sci.*, 176(2), 422-431.
 - 18) Lee Y. D., Kang H. Y., Kim J. C., 1999, Production of waste sludge activated carbon using a rotary kiln reactor and chemical activation, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, 16(5), 507-517.
 - 19) Kim S. C., Hong I. K., 1998, Manufacturing and physical properties of coal based activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 20(5), 745-754.
 - 20) Lee J. J., Yu Y. H., 2001, Adsorption characteristics of activated carbon manufactured from waste sludge of paper mill, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 23(10), 1659-1665.
 - 21) Ahmadpour A., Do D. D., 1997, The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*, 35(12), 1723-1732.
 - 22) Laine B., Calafast A., 1991, Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalized by potassium, *Carbon*, 29(7), 949-953.
 - 23) Bansal R. C., Donnet J. B., Stoeckli F., 1988, *Active carbon*, Dekker, New York, p482.
 - 24) Brunauer S., Emmett P. H., Deming W. S., Teller E., 1940, On a theory of the van der waals adsorption of gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62(7), 1723-1732.