J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 109-115

단 신

하수슬러지 활성탄화로 개발

정동현 · 임문섭 · 송주섭* · 전영남†

조선대학교 환경공학과 · BK21 바이오가스기반수소생산 사업팀, *보람이엔티(주)
(2008년 8월 5일 접수, 2008년 12월 11일 채택)

Development of a Carbonization Activator

Dong Hyun Jung, Mun Sup Lim, Joo Sub Song*, and Young Nam Chun†

Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea · BK21 Team for Hydrogen Production
**Boram Environment & Technology Co. Ltd., Gwangju 500-460, Korea*
(Received August 5, 2008; accepted December 11, 2009)

본 연구는 현재 크게 문제가 되고 있는 하수슬러지를 처리하고 흡착제로 재활용하기 위해 탄화와 수증기 활성화를 동시에 진행시켜 하수슬러지 흡착제를 제조하고 흡착특성을 파악하였다. 양질의 흡착제를 제조하기 위해 변수별 연구를 진행하였고, 그 결과 최적 탄화 수증기활성화 조건은 유입 탄화활성화 온도 840 ℃, 수증기량 70 g/min, 탄화활성화 시간 30 min, 건조슬러지 주입량 10.8 kg/d로 결정되었다. 이때 요오드 흡착능은 328.1 mg/g으로 나타났다. nanoPOROSITY, FE-SEM, EDS를 이용하여 각각의 세공 발달과 구조, 원소성분 및 함량을 확인하였다. 이를 통해 하수슬러지 흡착제의 경우 매립장 침출수 흡착제, VOCs 처리용 흡착제 등의 사용이 가능함을 확인할 수 있었다.

The purposes of this study are to treat sewage sludge that has increasingly become an issue and to recycle it as the adsorbent. The adsorbent was produced by carbonization and simultaneous steam activation, and its characteristics were studied. Parametric screening studies were carried out for the preparation of good adsorbent. Optimum operating conditions were confirmed as input carbonization-activated temperature of 840 ℃, feed steam flow rate of 70 g/min, carbonization-activated time of 30 min and feed dried sludge of 10.8 kg/day, respectively. At this time, the iodine adsorptivity was maximized as 328.1 mg/g. Pore development, structure, element compound and content were confirmed by using nanoPOROSITY, SEM (Scanning electron microscope), and EDS (Energy dispersive spectroscopy). Through this result, it was known that the adsorbent derived from sewage sludge could be used for the treatment of leachate in a landfill, VOCs (Volatile organic compounds), and so on.

***Keywords**: adsorbent, carbonization, steam activation, sewage sludge, pore development*

1. 서 론

하수슬러지의 육상처리라는 큰 문제에 직면한 현재 많은 연구자들에 의해 여러 가지 처리방법이 연구되고 있다[1-3]. 하수슬러지는 80% 이상의 많은 수분을 함유하고 슬러지의 탈수성능을 높이기 위해 주입된 응집제는 점성을 가지게 한다. 또한 슬러지에 함유된 유기물이 부패되면서 악취를 발생시킨다. 이러한 슬러지의 특성은 처리비용을 증가시키고, 처리에 많은 어려움을 야기시킨다. 현재 하수슬러지의 처리는 대부분 해양배출에 의해 이루어지고 있지만 곧 해양배출이 전면 금지되는 상황에 직면하게 된다. 선진국들의 경우 오래전부터 슬러지 처리 문제에 관심을 가지고 연구를 진행시켜 대부분 육상처리체계를 구축하였다[4]. 이에 반해 우리나라의 경우 아직까지도 해양배출 의존도가 높은 실정이다. 따라서 현재 하수슬러지의 육상처리 연구가 적극적으로 진행되고 있다. 그 중 탄화와 활성화를 이용한 흡착제 제조 기술은 하수슬러지 처리뿐만 아니라 흡착제로 재활용할 수 있는 친환경적 기술이다. 탄화를 통해 세공이 형성되고, 활성화를 진행시키므로 더욱 세공을 발달시켜 흡착력을 향상시킨다. 발달된 세공은 하수슬러지 처리에 문제가 되는 중금속을 세공 내에 흡착시켜 거의 용출되지 않게 하고, 무산소 상태에서 공정이 진행되므로 다이옥신 등의 유해물질의 발생이 없다는 장점이 있다.

본 연구는 탄화와 활성화 공정을 각각 진행한 이전 연구[5]와 달리 두 공정을 동시에 진행시켜 하수슬러지를 이용한 흡착제를 제조하고자 하였다. 이를 위해 활성화 방법은 수증기를 이용한 수증기활성화로 선정하였으며, 운전 영향변수로 유입 탄화활성화온도, 수증기 주입량, 탄화활성화시간, 건조슬러지 주입량을 변화시켜 변수별 연구를 진행하여 최적탄화활성화 조건을 파악하였다. 본 연구를 통해 하수슬러지 탄화 수증기활성화 공정을 간소화시키고자 활성탄화로를 개발하였고, 운전비용 및 에너지 비용의 최소화하여 보다 양질의 흡착제를 제조 가능한 방법을 제시하고자 하였다.

† 교신저자 (e-mail: ynchun@chosun.ac.kr)

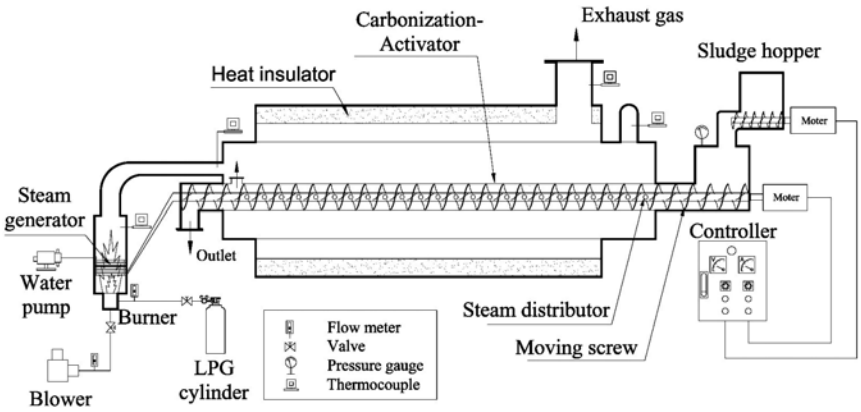


Figure 1. The schematic diagram of carbonization-activator.

2. 실 험

2.1. 실험 장치

본 연구에 의해 개발된 탄화활성화로는 간접열교환 방식에 의해 탄화 수증기활성화 공정이 진행되도록 설계되었으며, 구성은 Figure 1에 나타냈다. 활성탄화로는 호퍼, 활성탄화부, 단열부, 열풍 및 수증기 공급부, 제어 및 온도 측정부로 크게 구성된다. 본 장치는 stainless steel로 제작하였고, 공정이 진행되는 활성탄화부의 직경과 길이는 60.5 mm, 1200 mm 이다. 호퍼는 두 단으로 구성되며, 상부호퍼는 활성탄화부의 과부하를 방지하고 정량적으로 건조슬러지 공급을 위해 안내스크류가 있다. 활성탄화부는 이송스크류, 수증기 분사공, 건류가스 배출구, 배출호퍼로 구성된다. 이송스크류는 모터의 회전수에 따라 적정 체류시간을 유지하며 주입된 건조슬러지를 배출호퍼까지 이송시킨다. 수증기 분사공은 수증기활성화가 원활히 진행 되도록 이송스크류 축(내부가 빈 파이프)에 90° 간격으로 일정거리를 유지하여 홀을 뚫어 건조슬러지에 직분사 되게 하였다. 건류가스 배출구는 열풍이 지나는 위치에 위치시켜 건류가스가 배출되는 동시에 연소시켜 열원의 일부로 사용되도록 하였다. 단열부는 가열로, 이중관, 단열재로 구성되며, 가열로 내부로 열풍이 분사되어 활성탄화로의 온도를 유지시키고 열효율을 높이기 위해 가열로 외부를 이중관으로 하여 고온의 건류가스가 이중관을 순환하고 연도를 통해 외기로 빠져나가도록 하였고, 이중관 외부는 단열재로 감싸 보온되도록 하였다. 열풍 및 수증기 공급부는 가스버너, 연소로, 열풍공급라인, 수증기 발생기, 수증기 공급라인으로 구성된다. 연소로는 가스버너(VM-20, Heat combustion Co. Ltd, Korea)에서 발생된 화염이 잘 탈 수 있게 충분한 공간을 확보하였고, 가열로로 열풍이 공급되도록 하였다. 수증기 발생기는 정량펌프(AX1-12, Cheon-sei, Korea)로부터 정량 공급된 물을 수증기로 발생시키기 위해 동관을 사용하였으며, 수증기 발생기를 통과하여 발생된 수증기는 수증기 공급라인을 통해 활성탄화부로 공급된다. 제어 및 온도 측정부는 컨트롤러, 열전대, 데이터 분석장치(Hydra data logger 2625A, Fluke, USA), 모니터로 구성된다. 컨트롤러는 활성탄화로의 전원 제어 및 내부에 장치된 인터버에 의해 안내스크류와 이송스크류의 회전수를 조절할 수 있도록 하였다. 온도 측정은 K-type (O.D.: 3 mm) 열전대와 데이터 분석장치를 이용하여 정량적인 수치로 모니터를 통해 연속적으로 모니터링 하였다.

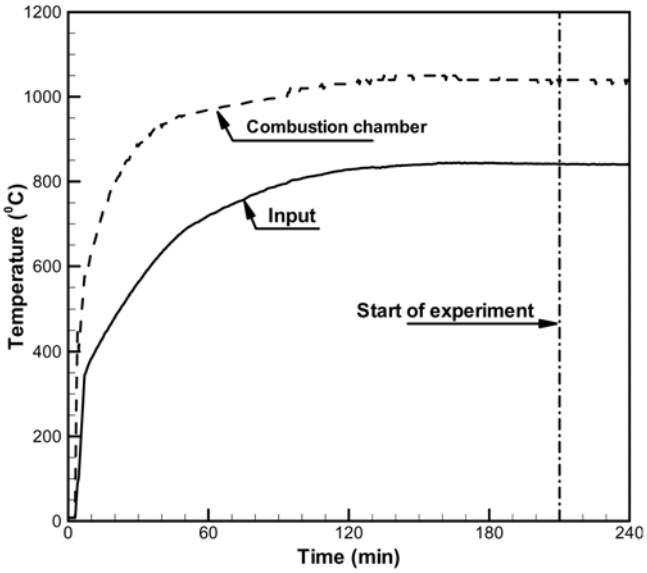


Figure 2. Initial operated characteristic of experimental apparatus.

2.2. 실험방법

본 실험은 탄화 수증기활성화 공정 시 건조슬러지의 산화를 방지하기 위해 환원성 분위기 상태를 유지하고 탄화 수증기활성화 반응의 향상을 위해 건조슬러지로의 수증기 직분사와 혼합이 중요하다. 건조슬러지는 이전 연구[6]에서 개발한 로타리킬른형 건조로를 이용하여 함수율을 10～15%까지 건조시킨 것이다.

본 실험은 먼저 정량펌프를 가동하여 수증기 발생기로 물을 70 g/min 공급하였다. 수증기 발생기로 물이 공급되면 프로판과 송풍기에 의해 공급되는 공기량을 조절하여 버너에 주입시켜 버너를 가동하고, 발생된 열풍을 가열로에 공급하여 주입탄화활성화 온도를 840 ℃까지 예열한다. 이때 활성탄화로 시동특성은 Figure 2에 나타냈다. 온도가 안정화되면 이송스크류의 회전 속도는 탄화활성화 체류시간이 30 min이 되도록 인버터를 조절하여 작동한다. 탄화활성화 체류시간은 식 (1)에 의해 산출된다.

$$RT = \frac{L}{P \times R} \tag{1}$$

Table 1. Results of Experiment for Standard Condition

Standard condition	Input activated temperature (℃)	840
	Input of steam (g/min)	70
	Activated time (min)	30
	Dried sludge feeding (kg/d)	10.8
Experimental condition	Iodine adsorptivity (mg/g)	328.1
	Particle size (mm)	Under 5
	Water content (%)	5

여기서, RT (min)는 탄화활성화 체류시간을 나타내고, L (mm)은 유효이송스크류 길이, P (mm/Rev)는 1회전당 피치간격, R (Rev/min)은 이송스크류 회전속도를 나타낸다. 활성탄화로의 운전 조건이 안정화 되면 상부호퍼의 안내스크류 회전수를 건조슬러지 주입량이 10.8 kg/d가 되게 작동시켜 하부호퍼로 건조슬러지를 정량공급한다. 공급된 건조슬러지는 이송스크류에 의해 활성탄화부로 이송되고, 수증기 발생기에서 공급되어 분사되는 수증기에 의해 탄화 수증기 활성화 공정이 진행된다. 공정이 완료되어 배출호퍼로 최초 하수슬러지 활성탄화물(이하 활성탄화물)이 배출되면 20 min 후 부터 활성탄화물 분석샘플로 하였다. 이러한 과정을 통해 활성탄화물을 제조하였다. 최적 활성탄화로 운전조건을 파악하기 위한 실험은 영향변수인 주입탄화활성화 온도, 수증기 주입량, 탄화활성화 시간, 건조슬러지 주입량을 각각 700～1000 ℃, 20～90 g/min, 14～57 min, 4.8～12.7 kg/d로 변화시켜 변수별 연구를 진행하였다.

2.3. 분석방법

본 연구를 통해 제조된 활성탄화물의 흡착특성을 파악하기 위해 요오드 흡착능을 분석하였다. 세공발달 및 구조를 파악하기 위해 질소흡착을 nanoPOROSITY (nanoPOROSITY-XQ, MiraeSI Co. Ltd., Korea)로 측정하였고, 표면의 세공 형성 및 발달정도는 FE-SEM (S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 10000배 확대 촬영하여 관찰하였다. 또한 활성탄화물의 원소성분 및 함량을 측정하기 위해 EDS (7593-H, Horiba, UK)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기준조건

하수슬러지 탄화 수증기활성화에 의해 제조된 활성탄화물의 흡착특성을 파악하기 위해 영향변수별 실험을 진행하였고, 최종적으로 파악된 최적 활성탄화로 운전조건을 기준조건으로 하였다. 연구결과 Table 1의 최적 활성탄화로 운전조건과 흡착특성을 확인하였다. 기준조건은 주입탄화활성화 온도, 수증기 주입량, 탄화활성화 온도, 건조슬러지 주입량이 각각 840 ℃, 70 g/min, 30 min, 10.8 kg/d로 확인되었다. 이때 오요드 흡착능은 328.1 mg/g으로 가장 높게 나타냈고, 탄화 수증기활성화 공정이 완료되고 배출된 활성탄화물은 함수율 5% 정도의 입경이 5 mm 이하인 입자상으로 배출되었다. 이는 자체 분석결과 확인된 상용 입상활성탄의 요오드 흡착능 650 mg/g과 비교하여 50% 정도의 흡착능을 가지는 것으로 확인되었다. 하지만 하수슬러지 흡착제는 유·무기성 오염물질의 흡착에 이용 가능 하여 매립지의 복토제나 침출수 처리 공정 중에 적용이 가능하며, VOCs와 중금속 흡착도 어느 정도 기대할 수 있다[7,8].

Figure 3은 건조슬러지와 활성탄화물의 물리적 상태를 비교한 것으로 탄화활성화 공정으로 슬러지가 무게와 부피가 감량된 것을 확인할 수 있었다. 또한 건조슬러지는 일부 악취가 발생하였지만 활성탄화물의 경우 냄새가 없었다. Figure 3(a)는 건조슬러지로 입경은 5～10 mm 정도로 갈색과 부분적으로 검정색을 보였고, Figure 3(b)는 활성탄화물로 입경은 5 mm 이하로 검정색을 띄었다.

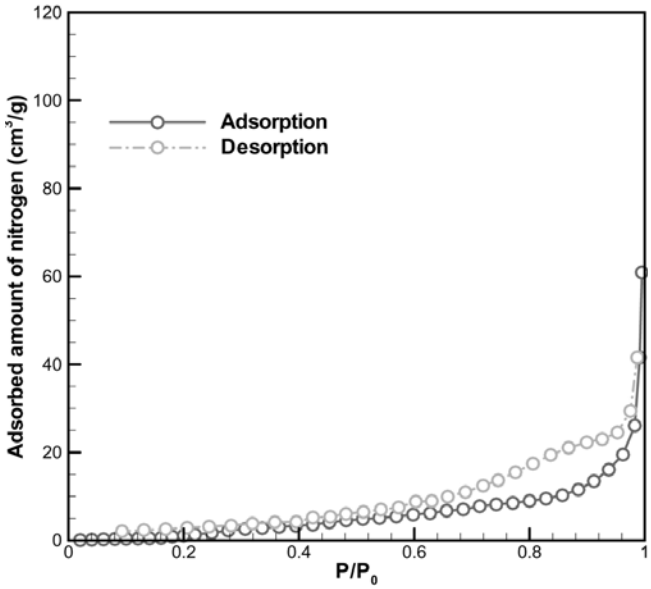
(a) Dried sludge

(b) Activated sludge

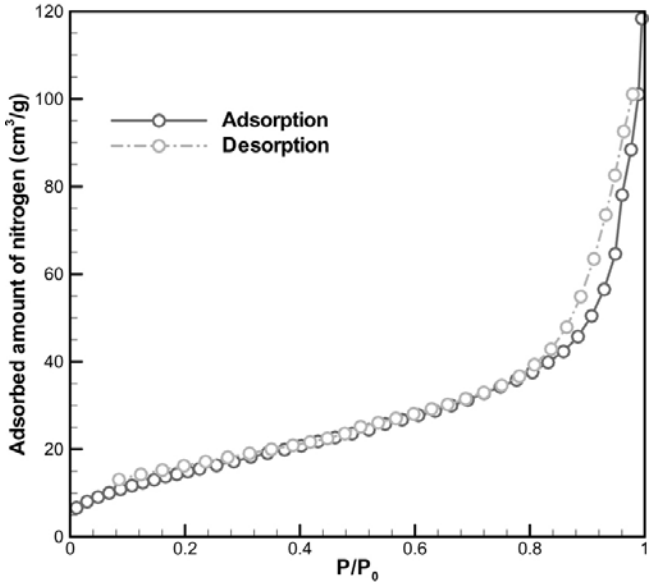
Figure 3. Photographs of dried sludge and activated sludge.

Figure 4는 질소흡착 분석을 통해 탄화 수증기활성화에 따른 활성탄화물의 질소흡착등온선을 건조슬러지와 비교한 것으로 세공발달 및 세공구조를 확인하였다. 흡착등온선은 6가지 형태로 분류되고, hysteresis loop는 4가지 형태로 분류된다[9].

Figure 4(a)의 건조슬러지의 경우 세공이 거의 존재하지 않는 Type Ⅲ의 형태를 보이고 있지만 일부 형성된 중간세공에서 모세관 응축으



(a) Dried sludge

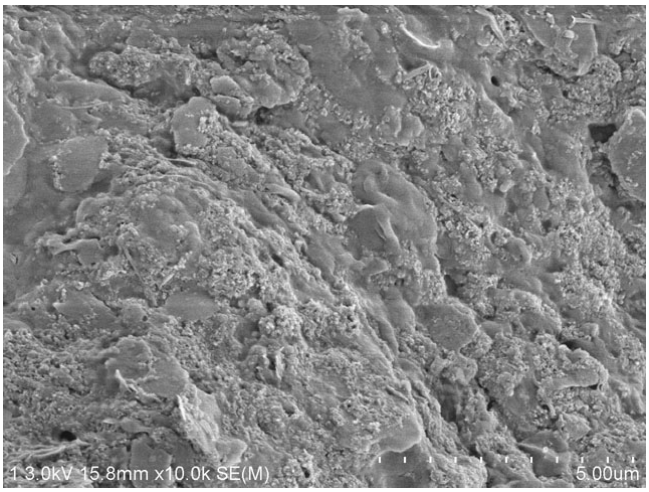


(b) Activated sludge

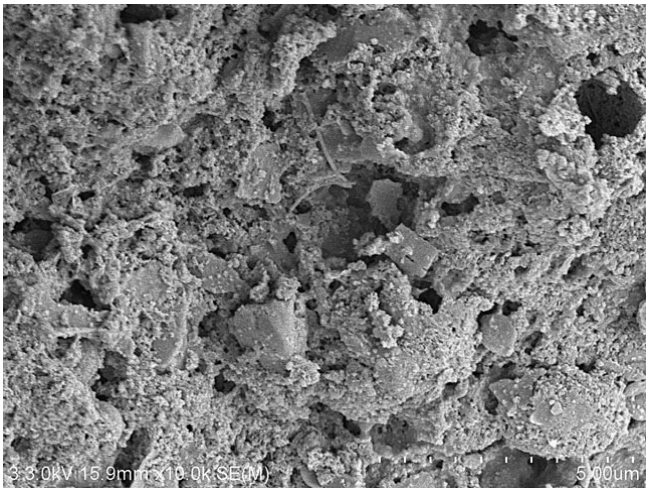
Figure 4. Adsorption isotherm on dried sludge and activated sludge.

로 발생된 hysteresis loop가 존재한다. hysteresis loop는 Type H4로 건조슬러지는 가늘고 좁은 세공 구조를 가진 것으로 파악된다. 이는 건조로에서 건조과정 중 일부 탄화가 함께 병행되었기 때문이다. Figure 4(b)의 활성탄화물은 Type Ⅳ의 형태로 Figure 4(a)의 건조슬러지와 비교하여 세공이 발달되었음을 확인하였다. 이때 발달된 세공은 hysteresis loop Type H3으로 평판 같은 입자에 가늘고 긴 형태의 구조를 가진다.

Figure 5는 활성탄화물의 표면 관찰을 통해 탄화 수증기활성화에 의한 세공 형성 및 발달정도를 파악하고자 FE-SEM을 이용하여 확대 촬영한 것이다. Figure 5(a)는 건조슬러지로 표면에 세공을 찾아볼 수 없고 표면이 평탄하게 확인되었지만, Figure 5(b)의 활성탄화물의 경우 탄화 수증기활성화로 인해 세공이 발달함을 뚜렷이 확인할 수 있었다. 또한 활성탄화물의 표면은 건조슬러지와 달리 굴



(a) Dried sludge



(b) Activated sludge

Figure 5. SEM photographs of dried sludge and activated sludge.

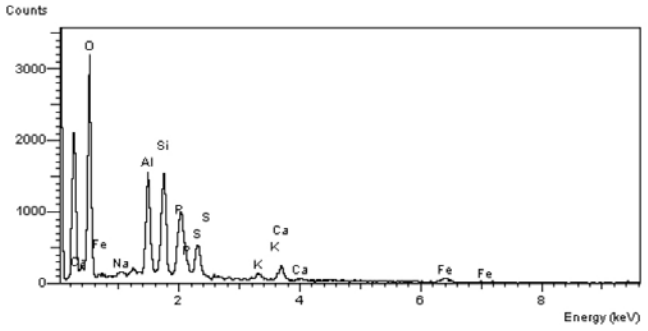
곡이 심하고 거친 것을 확인하였다. 이는 주입된 수증기가 탄화에 의해 휘발성분이 방출되고 잔존하는 Char에 분사되므로 이때 식 (2)와 같이 탄소 표면에 머무르는 수증기가 분해되어 수소는 방출되고 탄소표면에 머무르는 산소는 부분산화 반응을 일으켜 일산화탄소를 생성하고 동시에 방출되어 세공을 형성하기 때문이다[10].

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \tag{2}$$

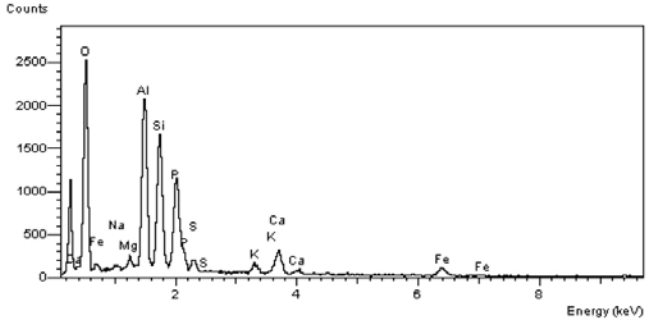
Figure 6과 Table 2는 탄화 수증기활성화에 의한 활성탄화물의 원소성분 및 함량을 EDS에 의해 측정한 것이다. Figure 6은 건조슬러지와 활성탄화물에 존재하는 각각의 원소성분과 함량을 도표로 나타낸 것으로 Figure 6(b)의 활성탄화물은 Figure 6(a)의 건조슬러지에 비해 탄화 수증기활성화로 인해 산소와 탄소가 소모됨을 보이고 있다. Table 2는 원소성분 함량에 대한 정량적 수치를 나타낸 것으로 유기물인 탄소와 황은 71.3%, 3.3%에서 62.3%, 0.9%로 탄화 수증기활성화로 인해 함량이 감소하였고, 이로 인해 상대적으로 활성탄화물의 무기물 함량은 증가한 것처럼 나타났다. 여기서 탄소함량의 감소는 식 (2)의 수증기 활성화 반응에 기인된 것으로

Table 2. Chemical Component in Dried Sludge and Activated Sludge

Item	C	Na	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
Dried sludge	71.3	0.4	6.9	6.5	5.7	3.3	0.6	2.7	2.6
Activated sludge	62.3	0.4	10.4	9.6	7.8	0.9	1.2	3.3	4.1



(a) Dried sludge



(b) Activated sludge

Figure 6. Element compounds measured by EDS.

파악된다.

3.2. 변수별 연구

3.2.1. 주입 탄화활성화 온도 변화

활성탄화로 최적 운전조건을 파악하기 위해 영향변수를 각각 변화시켜 연구를 진행하였고, 최적 조건은 요오드 흡착능을 기준으로 선정하였다. Figure 7은 주입 탄화활성화 온도 변화에 따른 활성탄화물의 흡착특성을 파악한 것으로 700∼1000 ℃로 변화시키며 실험을 진행하였다. 이때 수증기 주입량, 탄화활성화 시간, 건조슬러지 주입량은 50 g/min, 30 min, 7.2 kg/d 조건으로 고정하였다. 그 결과 최적 주입 탄화활성화 온도는 840 ℃로 나타났고, 요오드 흡착능은 228.4 mg/g으로 최대값을 나타냈다. 수증기 활성화 반응은 750 ℃보다 높은 온도에서 진행되는 것과 같이 Figure 7에서 750 ℃ 이상부터 요오드 흡착능이 활발하게 증가함을 확인하였다[8]. 하지만 840 ℃ 이상의 온도에서는 활성탄화물의 세공이 고온으로 인한 수축 및 소결에 의해 손상되어 흡착능이 저하된다[11].

3.2.2. 수증기 주입량 변화

Figure 8은 수증기 주입량에 따른 활성탄화물의 흡착특성을 파악하기 위한 것으로 20∼90 g/min으로 수증기량을 변화시켜 실험을 진행하였다. 이때 주입 탄화활성화 온도는 Figure 7에서 확인된 최적 조건인 840 ℃로 하였다. 그 결과 최적 수증기 주입량 조건은

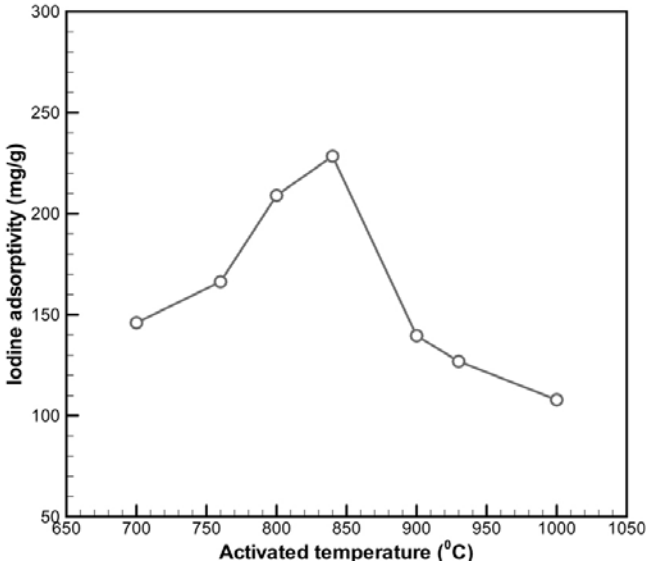


Figure 7. Variation of input activated temperature.

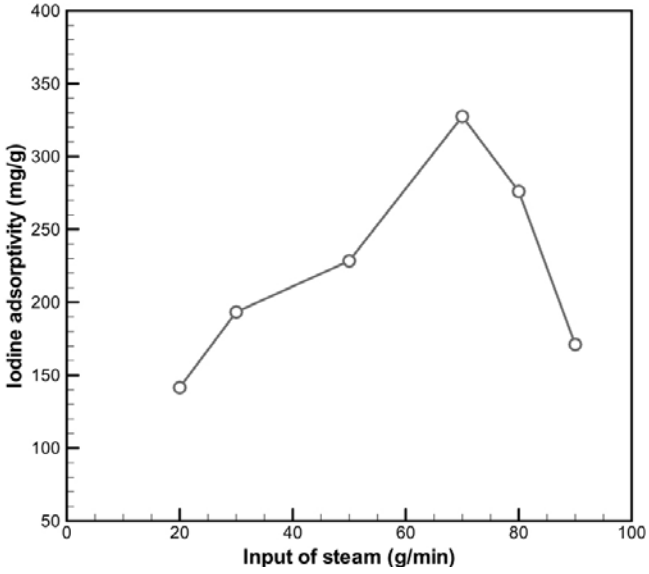


Figure 8. Variation of input amount of steam.

70 g/min으로 확인되었고, 이때 요오드 흡착능은 327.4 g/min으로 최대값을 보였다. 본 실험에서 수증기 주입량은 증가할수록 식 (2)의 반응이 활발히 진행되므로 흡착능이 증가하였다. 하지만 70 g/min 이상 수증기를 주입할 경우 식 (3)의 반응과 같이 수소가 탄소표면에 머무르면 활성화를 저해하고 과잉의 산화성 가스에 의해 세공이 손상되기 때문에 흡착능이 오히려 감소하였다[10]. 또한 흡착특성은 수증기 주입량에 따라 크게 영향이 있음을 확인할 수 있

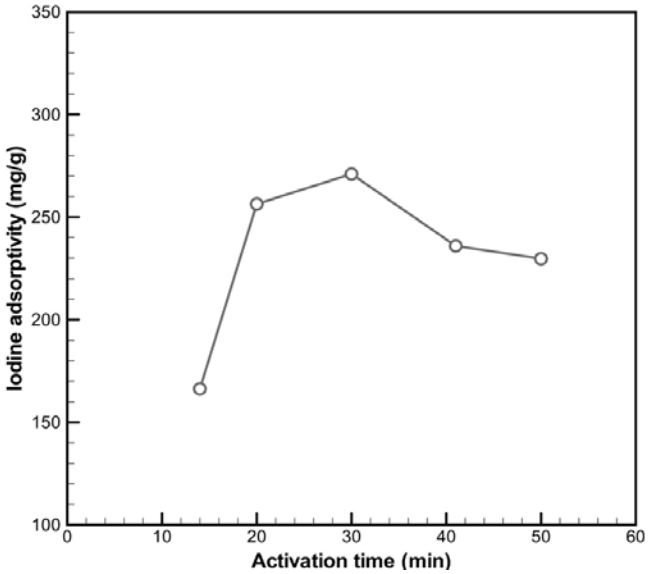


Figure 9. Variation of carbonization-activated time.

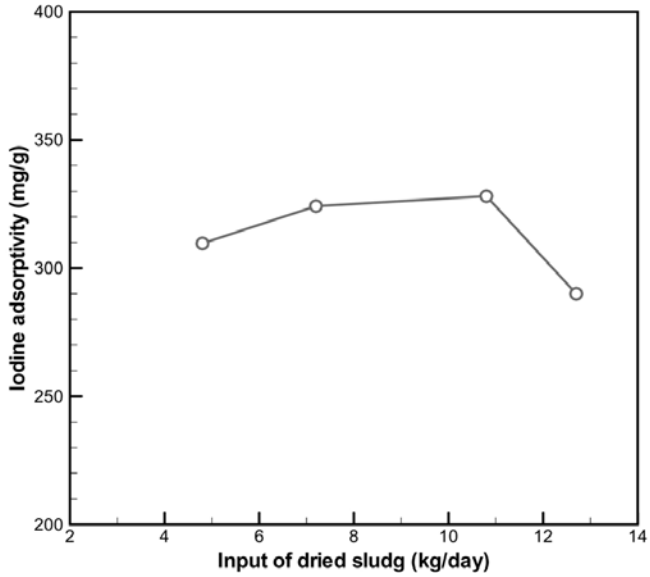


Figure 10. Variation of input amount of dried sludge.

었다.

$$C + H_2 \rightarrow C(H_2) \quad (3)$$

3.2.3. 탄화활성화 시간 변화

Figure 9는 탄화활성화 시간 변화에 따른 활성탄화물의 흡착특성을 파악하기 위해 14～57 min으로 탄화활성화 시간을 변화시켜 진행한 것으로 수증기 주입량은 Figure 8의 최적조건인 70 g/min으로 하였다. 그 결과 탄화활성화 시간은 30 min에서 가장 좋은 흡착특성을 나타냈고, 이때 요오드 흡착능은 271.0 mg/g 이었다. 탄화활성화 시간은 공정이 진행될 수 있는 시간을 충분히 확보해 주므로 탄화활성화 반응이 활발히 진행되어 흡착능을 증가시킨다. 하지만 탄화활성화 시간이 30 min 이상으로 길어지면 흡착능이 감소하는데, 이는 세공이 확장되고 세공사이의 벽이 소멸되어 다공성이 줄어들기 때문이다[12].

3.2.4. 건조슬러지 주입량 변화

Figure 10은 건조슬러지 주입량 변화에 따른 활성탄화물의 흡착특성을 파악한 것으로 건조슬러지 주입량을 4.8～12.7 kg/d로 변화시키며 실험을 진행하였다. 그 결과 건조슬러지 주입량은 10.8 kg/d에서 최적 흡착능을 나타냈고, 요오드 흡착능은 328.1 mg/g 이었다. 건조슬러지를 10.8 kg/d까지는 부하량을 증가시켜도 흡착특성에 큰 영향을 주지 않고 거의 비슷한 수준으로 흡착능이 나타났다. 하지만 그 이상 건조슬러지를 주입할 경우 과부하에 따른 탄화활성화 공정의 진행이 어려워 흡착능이 저하된다.

4. 결 론

본 연구에 의해 개발된 하수슬러지 활성탄화로의 영향변수별 실험을 통해 최적운전조건을 파악하고자 하였으며 주입 탄화활성화 온도, 수증기 주입량, 탄화활성화 시간, 건조슬러지 주입량을 각각 변화시켜 실험을 진행하였다. 그 결과 최적조건은 주입 탄화활성화 온도 840 ℃, 수증기 주입량 70 g/min, 탄화활성화 시간 30 min, 건조슬러지 주입량 10.8 kg/d로 나타났으며, 요오드 흡착능은 328.1 mg/g으로 확인되었다.

영향변수별 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 본 연구의 영향변수 중 주입 탄화활성화 온도, 수증기 주입량, 탄화활성화 시간의 조건은 흡착특성에 큰 영향을 주는 것으로 확인되었지만 건조슬러지 주입량의 경우 부하량 내에서는 영향이 거의 없었다.

2) 주입 탄화활성화 온도의 경우 840 ℃까지 온도가 증가할수록 흡착능이 증가하지만 그 이상의 온도에서는 세공의 수축 및 소결 현상에 의해 흡착능이 저하하였다.

3) 수증기 주입량이 70 g/min 이상으로 과잉 주입될 경우 수증기 활성화 공정 중 생성된 수소에 의해 활성화가 저해되고, 과잉의 산화성 가스에 의해 세공이 손상되어 흡착능을 저하시킨다.

4) 탄화활성화 시간의 경우 30 min 이상으로 체류시간이 길어지면 흡착능이 감소하는데 이는 세공이 확장되고 세공 사이의 벽이 소멸되어 다공성이 줄어들기 때문이다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel, and H. Bockhorn, *Fuel*, **85**, 1498 (2006).
2. D. Fytili and A. Zabaniotou, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **12**, 116 (2008).
3. A. Mountouris, E. Voutsas, and D. Tassios, *Energy Convers. Manage.*, **49**, 2264 (2008).
4. Ministry of Environment Republic of Korea, General Planning of Sewage Sludge Treatment (2007).
5. D. H. Jung and Y. N. Chun, *J of KSEE*, **29**, 515 (2007).

6. D. H. Jung and Y. N. Chun, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 575 (2007).
7. S. S. Park and H. Y. Kang, *J of KSEE*, **27**, 130 (2005).
8. H. Y. Lee and Y. J. Kim, *J of KSWM*, **24**, 581 (2007).
9. K. S. W. Sing, *Pure and Appl. Chem.*, **54**, 2201 (1982).
10. Y. T. Park, New Activate Carbon, 1, 72, DongHwaTechnology Publishing Co., Seoul, (1993).
11. S. C. Kim and I. K. Hong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 177 (1998).
12. R. M. Suzuki, A. D. Andrade, J. C. Sousa, and M. C. Rollemberg, *Bioresource Technol.*, **98**, 1985 (2007).