

KOH 활성화법으로 제조한 폐감귤박 활성화탄의 특성

감상규* · 강경호** · 이민규†

부경대학교 화학공학과, *제주대학교 환경공학과, **제주특별자치도 축산과
(2017년 7월 31일 접수, 2017년 9월 4일 심사, 2017년 9월 19일 채택)

Characteristics of Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel by KOH Activation

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

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea

*Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102 Jejudaehak-ro, Jeju-si,
Jeju Special Self-Governing Province 63243, Korea

**Livestock Division, Jeju Special Self-Governing Province, 6 Munyeon-ro, Jeju-si,
Jeju Special Self-Governing Province 63122, Korea

(Received July 31, 2017; Revised September 4, 2017; Accepted September 19, 2017)

초 록

제주도에서 다량 발생하고 있는 폐감귤박을 활성화제로 KOH를 사용하여 활성화탄을 제조하였고, 제조된 활성화탄의 특성을 검토하였다. KOH 침적비율(100~300%), 활성화 온도(400~900 °C) 및 활성화 시간(0.5~1.5 h)의 조건에서 각 조건이 증가할수록 요오드 흡착능은 증가하였으나 활성화탄의 수율은 감소하였다. 그리고 활성화 시간의 경우 1.5 h 이상에서는 요오드 흡착능 및 활성화탄 수율에서 비슷하였다. 또한 KOH 침적비율이 증가할수록 비표면적 및 세공부피는 증가하였으나 세공크기는 감소하였으며, 제조된 평균 세공크기는 20~25 Å이었다. KOH의 침적비율 300%, 활성화 온도 900 °C, 활성화 시간 1.5 h에서 제조된 활성화탄은 비표면적 및 요오드 흡착능이 각각 1,527 m²/g 및 1,246 mg/g으로 가장 높았다.

Abstract

An activated carbon was prepared from waste citrus peel produced in large amounts in Jeju Island, Korea, using KOH activation and its characteristics was examined. Under the condition of the KOH ratio between 100 and 300%, activation temperature from 400 to 900 °C and activation time from 0.5 to 1.5 h, the iodine adsorptivity of the activated carbon prepared increased but the yield decreased with respect to the increase of each conditions. The iodine adsorptivity and yield of the activated carbon prepared at the activation time of more than 1.5 h were similar to those of using 1.5 h. In addition, as the KOH ratio increased, the specific surface area and pore volume of the activated carbon increased, but the pore diameter decreased. The activated carbon has an average pore diameter of 20~25 Å. Also, the activated carbon prepared at 300% KOH and 900 °C for 1.5 h has the highest specific surface area of 1,527 m²/g and iodine adsorptivity of 1,246 mg/g.

Keywords: activated carbon, waste citrus peel, KOH, iodine adsorptivity

1. 서 론

제주도에서 감귤산업은 지역내 총생산의 15% 이상을 차지하는 만큼 큰 비중을 차지하고 있다. 최근 감귤 가공 산업이 더욱 활성화되고 있으며, 이 과정에서 부산물로 폐감귤박이 다량 발생하여 이의 처리가 문제로 대두되고 있다.

활성탄은 다공성이면서 높은 비표면적을 가진 흡착제로서 폐수 처리 및 음용수 정화와 같은 액상 흡착에서 사용되고 있으며, 또한 대기

오염물질 제거와 같은 기상 흡착에서도 사용되고 있어 그 사용용도 및 사용량이 점차 확대되고 있다. 거의 모든 탄소질 물질들이 활성화탄 제조 원료로 사용될 수 있지만 상업용 활성화탄은 일반적으로 목재, 코코넛 껍질, 갈탄 또는 석탄 등을 원료로 하여 제조하고 있다[1]. 따라서 고가의 상업용 활성화탄을 대체하기 위한 방안으로 최근에는 경제적 가치가 낮아 폐기되고 있는 농업 폐기물을 활성화탄 원료로 사용함으로써 폐기물 처리비용도 줄이고, 저비용인 농업 부산물의 경제적 가치도 높이는 연구가 많이 되고 있다. Valix 등[2]은 사탕수수, Mohamed[3]는 왕겨, Hameed 등[4]은 대나무, Kannan과 Sundaram[5]은 코코넛 껍질, 팜콩 껍질, 쌀겨 및 밀짚, Tan 등[6]은 코코넛 껍질, Basar[7]는 살구, Tseng 등[8]은 옥수수대, Stavropoulos와 Zabaniotou[9]는 올리브씨, Attia 등[10]은 복숭아씨, Aygun 등[11]은 아몬드 껍질, 호두 껍질, 헤즐넛 껍질과 살구씨, Chung 등[12]은 칩딩쿨 등과 같은 다양한 농산물 폐기물 자원을 활성화탄 제조 원료로 사용하는 연구가 진행되고 있다.

† Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Chemical Engineering, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547,
Korea
Tel: +82-51-629-6435 e-mail: mglee@pknu.ac.kr

활성탄은 스팀이나 CO₂ 등을 이용하여 탄화물을 활성화시키는 물리적 활성화[13]와 화학약품을 이용하여 활성화시키는 화학적 활성화[14,15] 중 하나를 사용하여 제조된다. Ahmadpour와 Do[16]는 석탄을 화학적으로 활성화시킨 경우가 물리적으로 활성화시킨 경우보다 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있었다고 하였으며, 일반적으로 물리적 활성화는 화학적 활성화와 비교하여 더 고온 및 더 긴 활성화 시간을 필요로 한다. 화학적 활성화에서 가장 일반적으로 사용되는 활성화 시약은 ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄, KOH 및 NaOH과 같은 알칼리성 염이나 산이다[17]. 활성탄의 세공의 특성과 비표면적은 사용하는 활성화제에 종류에 따라 달라지며 그에 따라 흡착용량도 달라진다. Macia-Agullo 등[18]은 탄소 섬유를 활성화시키는 경우에 KOH와 NaOH을 사용하여 화학적으로 활성화시킨 경우가 CO₂를 사용하여 물리적으로 활성화시킨 경우보다 수율도 높고 더 많은 다공성이 발달되었으며, 섬유의 표면도 덜 손상되었다고 하였다. Kim 등[19]은 자당(sucrose)을 이용하여 활성탄을 제조한 경우에 ZnCl₂를 활성화제로 사용한 경우보다는 NaOH를 활성화제로 사용하는 경우에 제조된 활성탄의 비표면적과 세공부피 등이 높게 나타났다고 하였으며, Lee[20]는 고추씨로부터 활성탄을 제조하는 경우에 ZnCl₂를 활성화제로 사용한 경우보다는 NaOH를 활성화제로 사용하는 경우에 제조된 활성탄의 비표면적과 세공부피 등이 높게 나타났다고 하였다. Kim 등[21]은 왕겨를 NaOH로 활성화시킨 경우보다 KOH를 활성화제로 사용한 경우에 활성화 정도와 비표면적이 더 높았다고 하였다. 본 연구자들도 선행연구에서 폐감귤박을 원료로 하여 활성탄을 제조시에 활성화제로 NaOH[14]를 사용한 경우가 ZnCl₂[15]를 사용한 경우보다 높은 비표면적과 미세기공이 더욱 발달된 활성탄을 얻을 수 있었다. 한편, Macia-Agullo 등[22]은 결정성이 서로 다른 탄소 섬유를 이용하여 KOH와 NaOH로 화학적 활성화시킨 경우에 탄소 섬유의 결정성이 낮은 피치계 탄소 섬유에 다공성을 부여하는 경우에는 NaOH가 KOH보다 더 효과적이었으나, 높은 결정성을 가진 고성능 PAN계 탄소 섬유와 나노 섬유를 활성화할 경우에는 KOH가 NaOH보다 더 많은 기공 부피를 생성하였다고 하였다. Fierro 등[23]은 시판되고 있는 Kraft 리그닌을 화학적으로 활성화시키는 경우에 KOH 경우의 표면적과 미세 기공의 크기가 NaOH의 경우보다 각각 1.5배 및 1.2배 높았다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 제주도에서 다량 발생되고 있는 폐감귤박을 KOH로 활성화시키는 경우에 KOH의 침적비, 활성화 온도 및 활성화 시간 등의 영향을 검토하였다. 제조된 활성탄의 요오드 흡착능, 비표면적, 세공분포 등을 조사하고, SEM 분석을 통해 표면특성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 폐감귤박으로부터 활성탄 제조

활성탄 제조의 원료로는 선행연구[14,15]에서와 같이 제주도 지방 개발공사 감귤복합 처리공장 공장에서 부산물로 발생하는 폐감귤박을 사용하였으며, 진공 동결건조기(PVTFD200A, Ilsin Lab)로 -20 °C에서 72 h 처리하여 수분을 완전히 제거한 다음에 일정 크기로 분쇄하였다. 분쇄한 폐감귤박 시료를 뚜껑이 있는 stainless 용기에 일정량 담은 다음 전기회화로에서 N₂ 가스를 주입하여 환원분위기하에서 선행연구에서와 같이 최적의 탄화조건(탄화온도 300 °C, 탄화시간 1.5 h)에서 탄화시켰다. 이 탄화시료는 활성화제로 KOH를 사용하여 활성화 온도를 400~900 °C, 활성화 시간을 0.5~2 h로 달리하고, KOH의 침적비율을 100~300%로 변화시켜 활성탄을 제조하였다.

2.2. 특성 분석

폐감귤박 시료의 탄화공정 및 활성화공정에서 성분변화를 살펴보기 위해 CHN 분석기(Leuco CHN-900)를 이용하여 탄소(C), 수소(H) 및 질소(N)의 조성을 측정하였으며, X-선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer, Shimadzu XRF-2100)를 이용하여 무기물의 조성을 분석하였다. 요오드 흡착능은 KS 활성화 시험 방법(KS M 1802)에 따라 측정하였고, 표면특성과 형태는 주사전자현미경(scanning electron microscope, Hitachi S-2460N)을 이용하여 관찰하였다. 제조된 활성탄의 비표면적 및 세공특성은 BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄의 요오드 흡착능 및 수율

Figure 1은 탄화시료에 대한 KOH 중량비율을 100~300 wt%로 달리하여 침적시키고 각 시료에 대해 활성화 온도를 400~900 °C로 달리하고 활성화 시간을 1.5 h로 하여 얻어진 활성탄에 대한 요오드 흡착능 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 KOH의 침적비율이 증가할수록 활성화 온도가 높을수록 요오드 흡착능이 증가하였으며, 침적비율 300%, 활성화 온도 900 °C에서 최대 요오드 흡착능 1,246 mg/g을 나타냈다. 활성화제인 KOH는 시료의 탄소층으로 침입해가고 그 과정에서 탄산염이나 물, 이산화탄소와 가스화반응이 일어나 탄소를 소비하여 미세세공을 형성시켜 흡착능이 증가하는 것으로 알려져 있는데[24], 본 연구결과에서 KOH 침적비율이 증가할수록 활성화 온도가 높을수록 요오드 흡착능이 높은 것은 이와 같은 반응을 더욱 촉진하기 때문인 것으로 사료된다.

활성탄 제조 시 활성화 시간은 활성탄의 흡착능에 영향을 미치는데, 이는 장시간 활성화 반응을 할 경우 활성탄의 회분함량이 증가할 뿐만 아니라 과활성화로 인해 미세세공의 감소하고 거대세공이 많이 형성되기 때문이다[25]. 활성탄의 요오드 흡착능에 미치는 활성화 시간의 영향을 검토하기 위해 KOH의 침적비율을 300%로 하고 500, 700 °C 및 900 °C의 활성화 온도에서 활성화 시간을 0.5~2 h로 변화시켜 제조된 활성탄의 요오드 흡착능을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보듯이 활성화 온도 500, 900 °C에서 제조된 활성탄의 요오드 흡착능은 활성화 시간에 따라 거의 변화를 보이지 않았으며 700 °C에서는 활성화 시간이 0.5~1.5 h에서는 활성화 시간이 길어짐에 따라 883 mg/g에서 1,088 mg/g으로 증가하였으나 이 이상의 시간에서는 거의 변화가 없음을 보여주고 있다. 따라서 KOH 활성화제를 사용하여 활성탄 제조 시 활성화 온도에 따라 차이를 보이지만 적정 활성화 시간은 1.5 h로 나타났다. 이러한 결과는 Figure 3(b)의 활성화 시간에 따른 활성탄의 수율에서도 1.5 h 이후에 비슷한 수율을 보여 1.5 h가 적정 활성화 시간임을 확인하였다. KOH를 이용하여 제조한 활성탄의 경우에 활성화 온도가 500 °C~900 °C로 증가함에 따라 요오드 흡착능이 증가하였으며, 침적비 300%, 활성화 온도 900 °C에서 최대 요오드 흡착능 1,246 mg/g을 보였다.

본 연구의 활성화 조건에서 제조된 활성탄의 수율을 Figure 3에 나타내었다. 활성탄의 수율은 활성화 전의 탄화시료 무게에 대한 제조된 활성탄 무게의 비로서 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$Yield(\%) = \frac{\text{Amount of activated carbon}}{\text{Amount of carbonized sample}} \times 100 \quad (1)$$

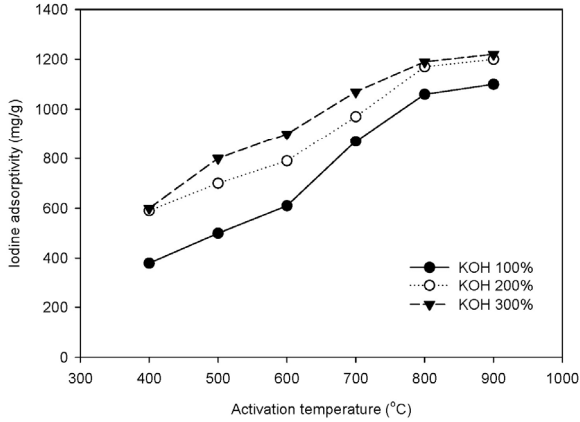


Figure 1. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation temperature and KOH ratio for activation time of 1.5 h.

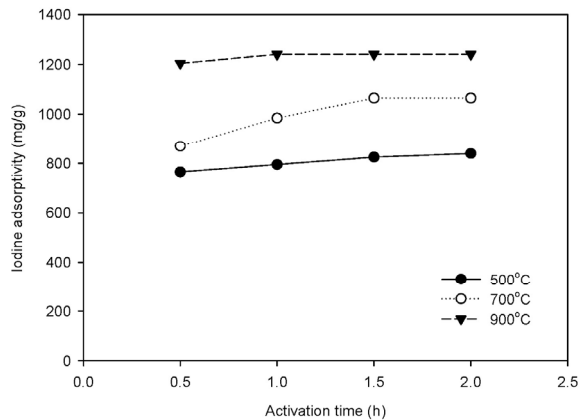
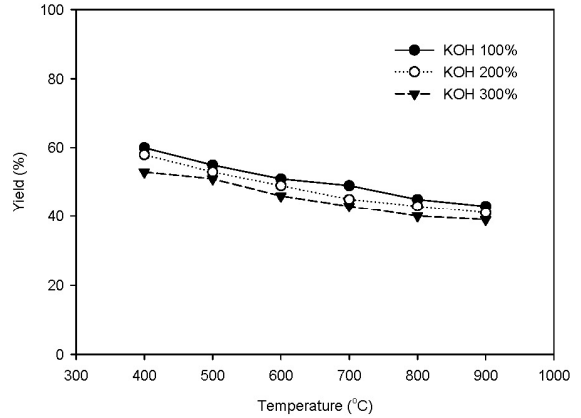


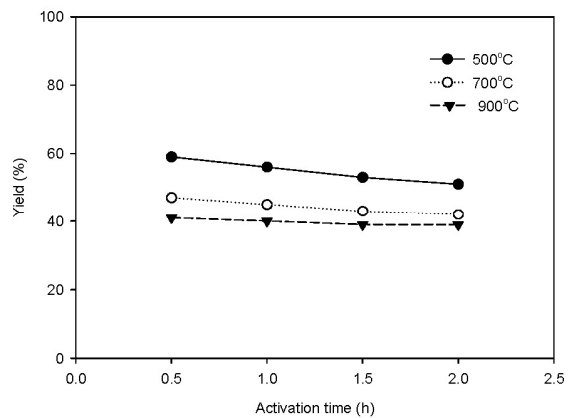
Figure 2. Iodine adsorptivity of activated carbon as a function of activation time for KOH ratio of 300%.

Figure 3(a)에서 보듯이 활성화 시간을 1.5 h로 하고서 활성화 온도를 400 °C에서 900 °C로 증가시키에 따라 활성화탄의 수율은 KOH 침적비율이 100%인 경우에 60%에서 43%, KOH 침적비율이 200%인 경우에 58%에서 41%, KOH 침적비율이 300%인 경우에는 53%에서 39%로 낮아지는 경향을 보였으며, 침적비율이 높을수록 수율이 낮았다. 또한 Figure 3(b)에서 KOH 침적비율을 300%로 하고 활성화 시간을 0.5 h에서 2.0 h으로 변화시켜 활성화하였을 때 활성화탄의 수율은 활성화 온도 500, 700 °C 및 900 °C에 대해 각각 59%에서 51%, 47%에서 42, 41%에서 39%로 각 활성화 온도에서 활성화 시간을 증가시키에 따라 수율은 감소하였으나 1.5 h 이후에는 비슷한 수율을 보였다. 활성화탄 수율의 감소는 앞에서 언급한 바와 같이 시료의 가스화 반응이 일어나 탄소를 소비하기 때문이며 이로 인해 미세세공이 더욱 발달하여 제조된 활성화탄의 흡착능을 증가시키는 것으로 사료된다.

그리고 Figure 2 및 Figure 3(b)에서 보듯이 활성화 온도에 따라 요오드 흡착능 및 수율에 차이를 보이는데 활성화탄 수율은 모든 활성화 온도에서 활성화 시간이 증가함에 따라 감소하나 1.5 h 이상에서는 유사한 경향을 보이며, 요오드 흡착능의 경우 500 °C 및 900 °C의 경우와 700 °C의 경우가 다른 경향을 보였는데, 이는 명확한 설명은 어려우나 500 °C의 경우 본 반응에 사용된 활성화 시간 범위 내에서는 요오드 흡착능에 미치는 미세세공의 형성에의 영향이 미미하다고 사료되며, 900 °C의 고온의 경우에는 0.5 h에서 대부분의 미세세공이 형



(a)



(b)

Figure 3. Activation yield of activated carbon as a function of (a) activation temperature and KOH ratio for activation time of 1.5 h and (b) activation time for KOH ratio of 300%.

성되어 이후의 활성화 시간에서는 미미한 반응을 보이고 있고, 또한 700 °C의 중간 온도에서는 1.5 h까지는 미세세공의 형성이 활발히 이루어지기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 활성화탄의 표면 특성

Figure 4는 탄화시료를 활성화 온도 900 °C, 활성화 시간 1.5 h에서 활성화제 KOH 100, 200, 300%를 사용하여 활성화시켜 얻어진 활성화탄의 SEM 사진이다. 사진에서 보듯이 KOH의 침적비율이 100~300%로 증가됨에 따라 표면이 더욱 활성화되어 일정 형태의 균일한 세공의 발달이 진행되고 미세한 크기의 세공의 수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 침적비율이 증가할수록 KOH의 가스화 반응이 촉진되어 더욱 많은 탄소가 소비되고 이로 인해 미세세공이 더욱 발달하는 것으로 판단된다. Marsh 등[24]은 KOH 활성화에 의한 세공 발달 메커니즘에 대해 KOH가 탄소층으로 침투해 들어가고 그 과정에서 탄산염이나 물, 이산화탄소와 가스화 반응이 일어나 탄소를 소비하여 세공이 형성되는 것이라고 설명하였다.

3.3. 활성화탄의 화학적 성분

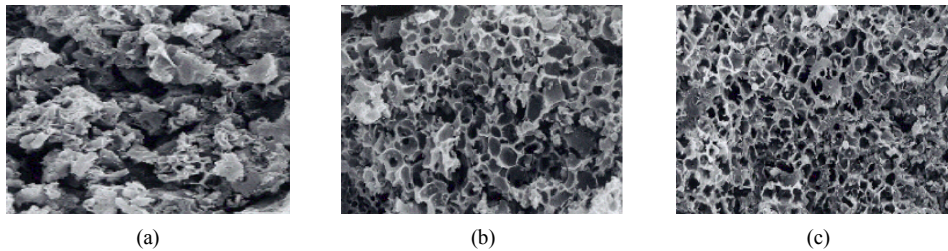
활성화 온도 900 °C, 활성화 시간 1.5 h, KOH 침적비율 300%에서 제조한 활성화탄의 주요 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다. Table 1

Table 1. Compositions of C, H and N of Waste Citrus Peel, Carbonization, and Activation Samples

Sample	Composition, %		
	C	H	N
Waste citrus peel	48.3	6.4	4.1
Carbonization (300 °C, 1.5 h)	68.5	5.3	2.8
Activation (900 °C and 1.5 h)	70.2	0.1	0.2

Table 2. Changes of Inorganic Compounds Composition

Sample	Composition, %											
	CaO	K ₂ O	CuO	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Cl
Waste citrus peel	36.2	29.3	11.2	9.3	4.1	4.8	3.9	1.2	-	-	-	-
Carbonization (300 °C, 1.5 h)	37.6	30.4	2.7	3.2	3.4	7.4	1.9	0.9	7.7	4.8	-	-
Activation (900 °C and 1.5 h)	22.1	64.0	-	0.8	-	2.0	1.9	0.7	5.3	3.2	-	-

**Figure 4. SEM pictures of activated carbons for (a) KOH 100%, (b) KOH 200%, and (c) KOH 300% (activation temperature : 900 °C; activation time : 1.5 h; magnification × 1,000).**

에서 보듯이 제조된 활성탄의 C 함량은 70.2%로 폐감귤박의 48.3% 및 탄화시료의 68.5%와 비교하여 각각 21.9, 1.7% 증가하였으나 H 및 N 함량은 각각 0.1, 0.2%로 함량은 폐감귤박의 6.4, 4.1%에 비해 6.3, 3.9%, 탄화시료의 5.3, 2.8%에 비해 5.2, 2.6% 크게 감소하였다. 이는 고온에서 탈수성과 산화성이 강한 KOH로 인해 활성탄의 표면에 H 및 N를 포함하는 기능기가 상대적으로 감소하였기 때문인 것으로 사료된다.

Table 2는 활성탄의 무기물 조성을 나타낸 것으로 주성분인 CaO는 22.1%로 폐감귤박의 36.2%, 탄화시료의 37.5%와 비교하여 각각 14.1, 15.4% 낮아진 반면 K₂O는 64.0%로 폐감귤박의 29.3%, 탄화시료의 30.4%와 비교하여 34.7, 33.6% 증가하여 K₂O가 전체 무기물의 60% 이상을 차지하였다 이는 활성화제로 사용된 KOH가 탈수 및 산화작용으로 탄소질을 침식하는 과정에서 다량의 K가 침적되었기 때문인 것으로 사료된다. 기타 무기물의 조성 변화에 대해서는 명확한 설명은 어려우나 탄화, 활성화 과정에서 휘발 제거 또는 생성 그리고 생성되는 시료의 세척과정에서 용해되어 제거된 것으로 판단된다.

3.4. 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공분포

Figure 5는 활성화제 KOH의 침적비율을 200, 300%로 하여 제조된 활성탄의 세공분포를 나타낸 것이다. 제조된 폐감귤박 활성탄은 세공의 대부분이 30 Å 이하인 기공이 차지하여 미세기공이 발달했음을 보여주고 있다. KOH의 침적비율이 200%인 경우에는 3~5 Å와 8~20 Å의 미세기공 뿐만 아니라 40~80 Å의 중기공 500 Å 이상의 대기공이 다소 존재하지만 KOH의 침적비율이 300%인 경우에는 40 Å 이상의 중기공은 감소하면서 3~5 Å와 8~20 Å의 미세기공이 상대적

으로 많이 발달되었음을 알 수 있다. KOH를 활성화제로 하여 제조한 활성탄은 20~500 Å의 중간 세공 및 500 Å 이상의 대기공도 다소 존재하지만, Kang 등[14,15]이 NaOH와 ZnCl₂를 이용하여 제조한 활성탄과 비교하여 3~5 Å와 8~20 Å의 작은 세공이 상대적으로 잘 발달되어 있었다.

Kim과 Hong[25]은 식물계 원료인 왕겨를 원료로 하고 KOH를 활성화제로 하여 활성탄을 제조한 결과, 15~40 Å 범위의 세공이 발달하였다고 하였으며, Kim 등[19]은 자당을 원료로 하고 NaOH를 활성화제로 하여 제조한 활성탄은 ZnCl₂를 활성화제로 하여 제조한 활성탄에 비해 10~20 Å 범위의 세공이 보다 발달하였고, ZnCl₂로 제조한 활성탄은 상대적으로 30~100 Å의 중간 세공이 발달한 세공분포를 나타내었다고 하였다. 그리고 Lee 등[26]은 상업용 활성탄인 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄의 세공분포를 서로 비교한 결과, 석탄계 활성탄은 20 Å 이하의 세공보다 중간 세공 및 500 Å 이상의 큰 세공이, 야자계 활성탄은 10 Å 부근의 직경을 가진 작은 세공이, 목탄계 활성탄은 20~500 Å 사이의 중간세공이 발달하였다고 보고하였다. 본 연구에서 폐감귤박으로 제조한 활성탄은 20 Å 이하의 작은 세공이 대부분을 차지하고 있어 Kim과 Hong[25]이 왕겨 및 야자계 등을 원료로 제조한 활성탄과 비슷한 세공분포를 보였고, Lee 등[26]의 석탄계 및 목탄계 활성탄 보다는 작은 세공이 비교적 많이 발달하였다.

Table 3은 제조한 활성탄의 BET 분석을 통해 얻어진 평균세공크기, 세공부피 그리고 비표면적을 나타낸 것이다. KOH의 침적비율이 증가할수록 비표면적과 세공부피는 증가하였으나 세공크기는 침적비율이 증가할수록 감소하였으며, 제조된 활성탄의 평균세공크기는 20~25 Å이었다. 본 연구에서 KOH의 침적비율이 증가할수록 비표면적이

Table 3. Comparison of Specific Surface Area, Total Pore Volume and Average Pore Diameter

Activated carbon	Specific surface area (m ² /g)	Single point total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (Å)
KOH-100%	1,134	0.662	24.2
KOH-200%	1,418	0.935	21.9
KOH-300%	1,527	1.004	20.7

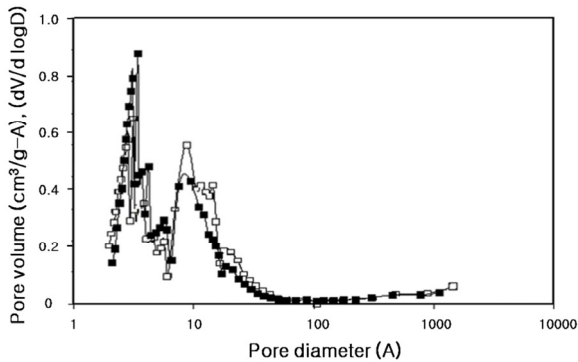


Figure 5. Pore size distribution of activated carbon prepared using KOH (□ : KOH ratio-200%, ■ : KOH ratio-300%).

증가하는 이유는 KOH 침적비율이 증가하면서 활성화 메커니즘이 유리하게 작용하여 보다 많은 미세기공을 형성하기 때문으로 사료된다.

특히 KOH 300%로 제조한 활성탄의 경우에 비표면적이 1,527 m²/g, 세공부피는 1.004 cm³/g로 가장 높은 값을 나타내었다. KOH로 제조한 활성탄은 OH기를 갖고 있는 NaOH로 제조한 활성탄[14]의 비표면적 1,356 m²/g 보다 넓은 비표면적을 가지며, ZnCl₂로 제조한 활성탄[15]보다는 비표면적과 세공부피가 2배 이상의 커지는 것을 알 수 있었다. Ottawa 등[27]은 KOH 활성화시 K원자가 탄소와 K₂O와 같은 중간화합물을 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 것이라고 설명하였다.

4. 결 론

농업폐기물인 폐감귤박을 KOH를 활성화제로 하여 활성탄을 제조하였다. 제조한 활성탄의 화학적 성분은 폐감귤박 및 탄화시료에 비해 C 함량은 크게 증가하였으나 H 및 N 함량은 크게 감소하였고, 무기물 성분은 CaO가 감소하고 K₂O가 전체 무기물의 60% 이상을 차지하는 조성을 보였다. 활성탄을 제조 시 KOH의 침적비율이 100%에서 300%로 증가할수록, 활성화 온도가 500 °C에서 900 °C로 증가할수록 활성탄의 수율은 감소하였으며, 활성화 시간이 0.5 h에서 1.5 h로 증가할수록 수율은 감소하였으나 활성화 시간이 1.5 h 이상에서는 비슷한 수율을 보였다. KOH의 침적비율이 증가할수록 비표면적과 세공부피는 증가하였으나 세공크기는 침적비율이 증가할수록 감소하였으며, 제조된 활성탄의 평균세공크기는 20~25 Å이었다. KOH의 침적비율 300%, 활성화 온도 900 °C, 활성화 시간 1.5 h에서 제조된 활성탄의 경우에 비표면적 및 요오드 흡착능이 각각 1,527 m²/g 및 1,246 mg/g로 가장 높았다.

References

1. S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars, and R. Perry, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review, *Sci. Total Environ.*, **116**, 31-52 (1992).
2. M. Valix, W. H. Cheung, and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, **56**, 493-501 (2004).
3. M. M. Mohamed, Acid dye removal: Comparison of surfactant modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *J. Colloid Int. Sci.*, **272**, 28-34 (2004).
4. B. H. Hameed, A. T. M. Din, and A. L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, **141**, 819-825 (2007).
5. N. Kannan and M. M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study, *Dyes Pigm.*, **51**, 25-40 (2001).
6. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surfacearea activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
7. C. A. Basar, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *J. Hazard. Mater.*, **B135**, 232-241 (2006).
8. R. L. Tseng, S. K. Tseng, and F. C. Wu, Preparation of high surface area carbons from corncob using KOH combined with CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, *Colloids Surf. A*, **279**, 69-78 (2006).
9. G. G. Stavropoulos and A. A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Microporous Mesoporous Mater.*, **82**, 79-85 (2005).
10. A. A. Attia, B. S. Girgis, and N. A. Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigm.*, **76**, 282-289 (2008).
11. A. Aygun, S. Yenisoy-Karakas, and I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.*, **66**, 189-195 (2003).
12. K. B. Chung, H. I. Ryu, S. H. Chang, J. C. Kim, and H. H. Kim, Preparation of activated carbon using a *Pueraria Thunbergiana*, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 272-276 (2001).
13. G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber, *Carbon*, **41**, 1009-1016 (2003).
14. K. H. Kang, S. K. Kam, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peels by NaOH activation, *J. Environ. Sci. Int.*, **16**, 1279-1285 (2007).
15. K. H. Kang, S. K. Kam, and M. G. Lee, Preparation of activated

- carbon from waste citrus peels by $ZnCl_2$, *J. Environ. Sci. Int.*, **16**, 1091-1098 (2007).
16. A. Ahmadpour and D. D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, **34**, 471-479 (1996).
 17. G. M. S. El-Shafei, I. M. A. El-Sherbiny, A. S. Darwish, and C. S. Philip, Silkworms' feces-based activated carbons as cheap adsorbents for removal of cadmium and methylene blue from aqueous solution, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 461-470 (2014).
 18. J. A. Macia-Agullo, B. C. Moore, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *Carbon*, **42**, 1367-1370 (2004).
 19. H. H. Kim, J. M. Lee, and M. K. Chung, Preparation of activated carbon from sucrose by chemical activation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 156-161 (2002).
 20. J. M. Lee, *A Study on the Preparation of Activated Carbon from Pepper-seed*, Master Thesis, Sunmoon University, Korea (2002).
 21. H. H. Kim, J. M. Lee, and M. K. Ghung, Preparation of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 381-385 (2003).
 22. J. A. Macia-Agullo, B. C. Moore, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, Influence of carbon fibres crystallinities on their chemical activation by KOH and NaOH, *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 397-405 (2007).
 23. V. Fierro, V. Torne-Fernandez, and A. Celzard, Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 419-431 (2007).
 24. H. Marsh, D. Crawford, T. M. O'Grady, and A. Wennerberg, Carbons of high surface area. A study by adsorption and high resolution electron microscopy, *Carbon*, **20**, 419-426 (1982).
 25. S. C. Kim and I. K. Hong, Manufacturing and physical properties of coal based activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **20**, 745-754 (1998).
 26. S. W. Lee, J. C. Moon, C. H. Lee, D. C. Ryu, D. H. Choi, B. S. Ryu, and S. K. Song, Analysis of pore characteristics between commercial activated carbons and domestic anthracite-based activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **23**, 1211-1218 (2001).
 27. T. Otawa, M. Yamada, R. Tanibata, M. Kawakami, E. F. Vansant, and R. Dewolfs, *Gas Separation Technology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1990).