

### PH3) 감귤박을 이용한 활성탄 제조에 관한 연구

강경호\*, 김종우<sup>1</sup>, 감상규, 이민규<sup>2</sup>

제주대학교 토목환경공학전공, <sup>1</sup>한라그린텍, <sup>2</sup>부경대학교 응용화학공학부

#### 1. 서 론

최근 제주도에서는 감귤 생산량 증대로 매년 약 40,000 톤의 감귤박 폐액이 발생하고 있는데, 발생되어지는 감귤박 대부분이 하천 등에 무단 폐기되거나 공해상으로 투기되고 있어 이로 인한 환경오염이 우려되고 있는 실정이다. 그러나 감귤박의 특성을 이용하여 재활용을 통해 산업적으로 다양하게 활용되고 있는 고부가제품인 활성탄으로 만들 수 있다면 폐기되는 감귤박(또는 감귤박 폐액)으로부터 환경오염도 방지하고 농업경제에 크게 기여할 것이라고 사료된다.

활성탄은 다공성의 탄소질 흡착제로서 보통 결정질의 다환방향족 분자의 적층집합체와 비정질의 탄화수소로 이루어져 있는데 광학현미경으로 관찰할 수 있는 커다란 세공뿐만 아니라 흡착질 분자와 비슷한 크기의 매우 작은 세공까지 다양한 세공구조를 갖고 있다. 잘 발달한 세공구조를 갖는 활성탄은 기상 및 액상에서 뛰어난 흡착특성을 보여 분리/정제공정, 폐수처리 및 대기정화 등 여러 분야에서 흡착제로 사용되고 있다(Ahmadpour, 1996).

이러한 활성탄은 목재, 톱밥, 야자각, 호도각, 이탄, 갈탄, 역청탄, 무연탄, 핏치, 석유계 탄소, 열분해 탄소 등 다양한 원료로부터 제조되는데(Kim, 1995), 국내에서는 활성탄 중 야자각을 원료로 한 기상용 활성탄만이 15개 업체에서 생산되고 있으며, 원자재 확보난 및 기술 낙후 등의 이유로 1차 가공원료나 완제품을 전량수입하고 있어 대체로 가격이 비싸다. 이러한 이유로 저렴하고 우수한 성능을 가진 활성탄을 얻기 위해 근래에 들어와 폐기물을 이용한 활성탄 제조가 국내에서 많이 연구되었는데(Bin 등, 1999), 이러한 연구는 폐자원에서부터 고부가가치를 창출하는데 그 의미가 있다.

본 연구에서는 최근 갈수록 다량 폐기되고 있는 감귤박의 환경오염을 방지하고 이의 특성을 이용하여 효율적인 재활용 방안으로 산업 및 농축산업에서 다량으로 사용되고 있는 고부가가치 제품인 활성탄을 제조하여 이용하는 가능성에 대하여 조사하였다.

#### 2. 재료 및 실험 방법

본 연구에서 사용된 감귤박 시료는 제주도지방개발공사 제1감귤복합 처리가공 공장에서 부산물로 발생되어 해양으로 투기되는 액상 감귤박을 사용하였으며, 전처리 과정으로 약 200 L의 액상 폐기물을 -20℃의 냉동고에서 24시간, 진공 동결건조기(PVTFD200A, 일신랩)에서 72시간 처리하여 수분을 완전히 제거한 후 10-35 mesh 크기로 분쇄하여 이를 활성탄 제조의 시료로 사용하였다.

전처리한 감귤박의 조성 및 오염물질 여부는 식품공전일반시험법(식품의약품안전성, 2005)에 의해 수행하였다. 탄화과정에서는 전처리 되어진 감귤박 시료를 이용하여 다양한 탄화온도 및 탄화시간 등의 탄화공정을 통해 탄화시료를 제조하였고, 활성화과정에서는 탄화과정에서 탄화온도 및 탄화시간에 대한 요오드 흡착능의 결과를 토대로 시료를 선정하여 NaOH, ZnCl<sub>2</sub>, KOH 등의 활성화제를 첨가하여 활성탄시료를 제조하였다. 또한 활성화공정에서 제조된 시료의 표면 공극의 분포와 형태를 파악하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-2460N)을 이용하여 20 KV, 1,000배의 배율에서 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 감귤박의 조성 및 오염물질 여부

본 연구개발에 사용된 감귤박의 조성 및 오염물질의 여부는 식품공전일반시험법에 의해 분석하였는데, 감귤박의 조성은 대부분이 탄수화물(70.3%)로 구성되어 있고, 그 다음으로 수분(11.2%), 조단백질(10.0%), 회분(4.9%), 조지방(3.6%)의 순으로 함량이 감소함을 알 수 있었다. 감귤박의 오염여부를 분석한 결과, 미생물(황색포도상구균, 장염비브리오, 살모넬라, 대장균), 농약(EPN 등 117종) 및 중금속(Pb, Cd, Sn)은 음성 또는 불검출이었다.

#### 3.2. 탄화시료 및 활성화 시료의 흡착능 검토

탄화과정에서는 전처리 되어진 감귤박 시료를 이용하여 200~700 °C의 탄화온도 영역에서 탄화시간을 0.5, 1, 1.5 시간으로 변화를 주어 실험을 수행하였는데, Fig. 1은 탄화온도 및 탄화시간에 따른 요오드 흡착능을 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이, 탄화시간별로 300~400 °C 범위에서 높은 요오드 흡착능을 보였고, 최대 요오드 흡착능은 탄화온도 300 °C, 탄화시간 1.5 hr에서 648 mg/g으로 나타났다.

Fig. 2는 탄화온도 300 °C에서 1.5 hr동안 탄화를 시킨 시료를 이용하여 활성화 시간을 1.5 hr로 하여 활성화공정을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 활성화제 NaOH와 ZnCl<sub>2</sub>를 첨가한 경우 활성화 온도 700 °C 이상에서는 흡착능이 감소하는 경향을 보였지만, KOH를 첨가한 경우에는 활성화 온도 900 °C에서 요오드 흡착능이 1,246 mg/g으로 가장 높게 나타났다.

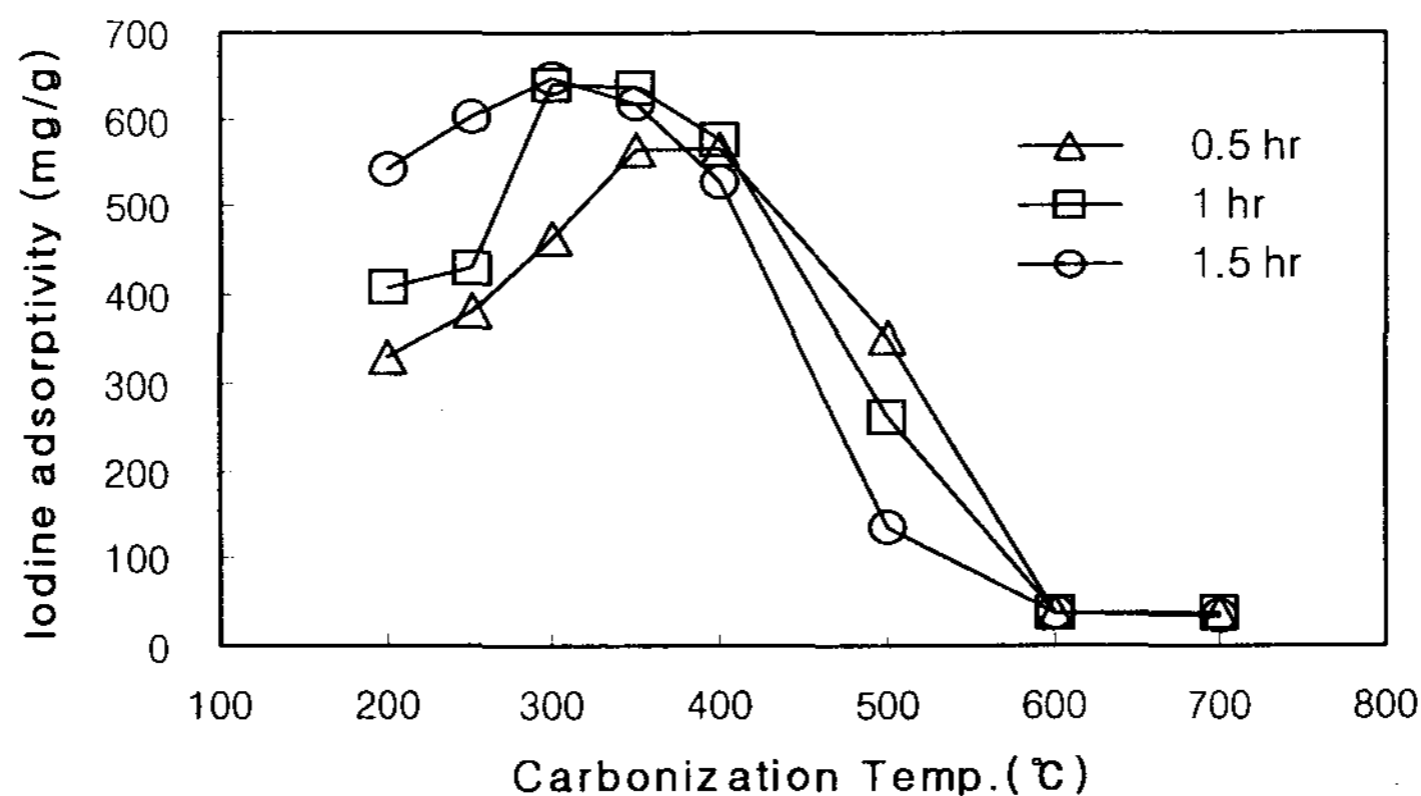


Fig. 1. Adsorption of carbonized sample as a function of carbonization temperature and carbonization time.

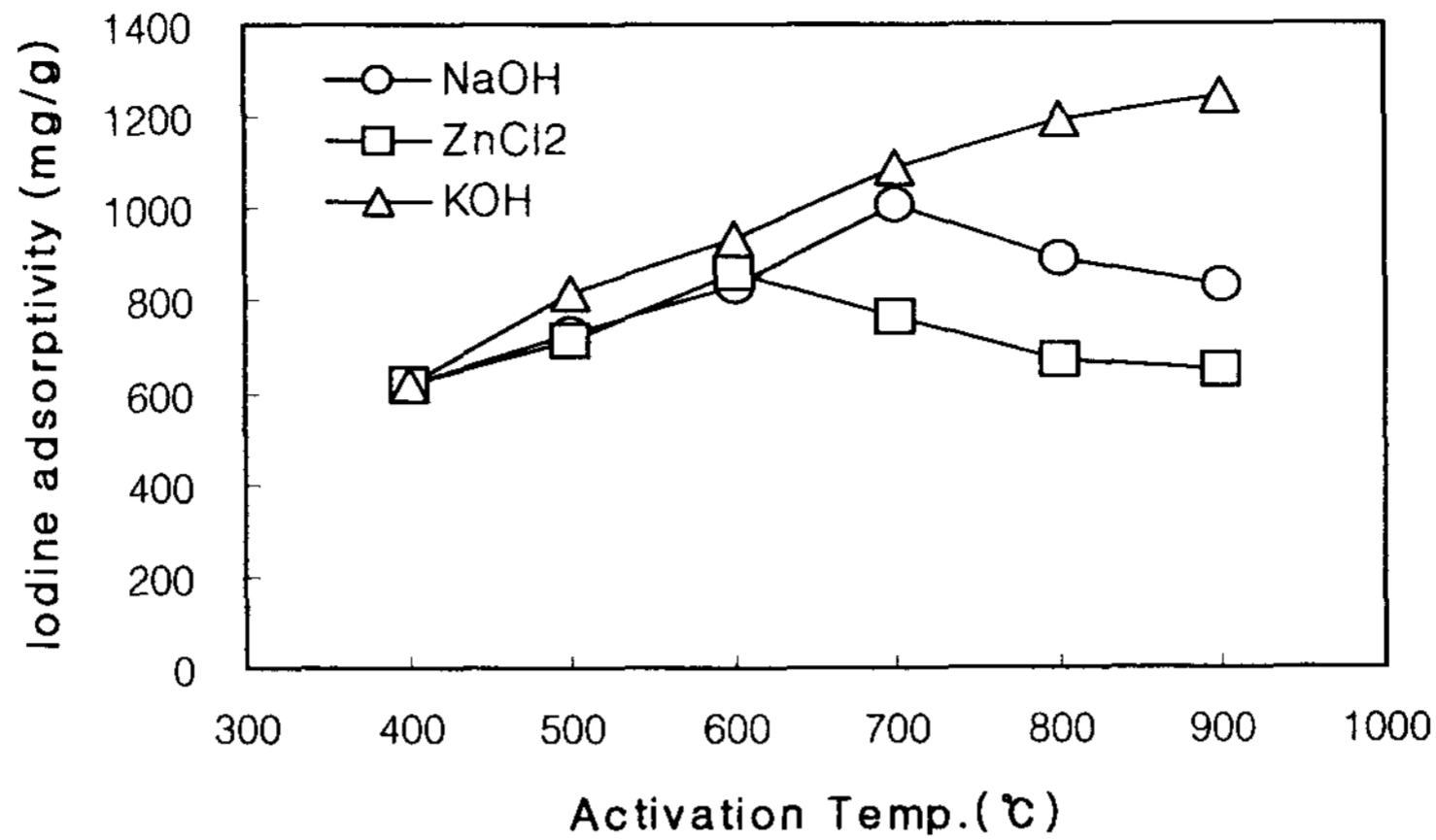


Fig. 2. Adsorption of activated sample as a function of activation agent and activation temperature.

### 3.2. 활성탄시료의 SEM 분석

Fig. 3의 (a), (b), (c)는 활성화제 NaOH, ZnCl<sub>2</sub>, KOH를 탄화시료에 첨가하여 제조된 활성탄 시료를 SEM으로 1,000배 확대하여 촬영한 사진을 나타낸 것이다. ZnCl<sub>2</sub>를 사용하여 제조된 활성탄은 상대적으로 NaOH와 KOH를 사용하여 제조된 활성탄에 비해 폭이 넓은 세공을 가지고 있는데, 특히 KOH를 첨가한 경우에는 다른 활성화제에 비해 미세세공이 발달하고 있음을 알 수 있다. 이는 Ahmadpour and Do(1997)의 연구에서도 KOH는 주로 미세공 구조를 가진 활성탄을 만들어내는 반면, ZnCl<sub>2</sub>의 경우 좀 더 폭이 넓은 세공을 가진 활성탄을 생산한다고 보여주었다.

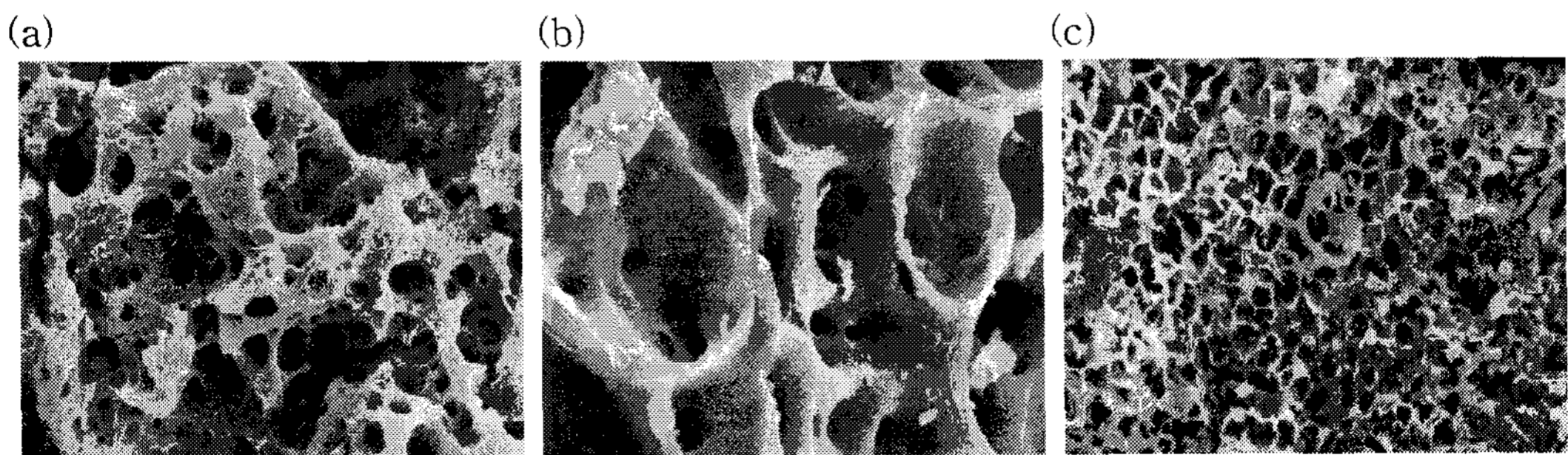


Fig. 3. SEM photographs of the activated carbon ((a): addition of NaOH, (b): addition of ZnCl<sub>2</sub>, (c): addition of KOH).

## 4. 요약

본 연구에서는 농업폐기물인 감귤박의 효율적인 재활용 방안으로 고부가가치 제품인 활성탄을 제조하여 이용하는 가능성에 대하여 조사한 결과, 감귤박 폐액으로부터 건조한 시료의 조성은 대부분이 탄수화물로 구성되어 있으며, 또한 이는 미생물, 농약 및 중금속에 오염되지 않은 순수한 천연 재료로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 또한 탄화공정 및 활성화공

정을 통해 제조된 활성탄의 요오드 흡착능이 KS 규격 중 1급(활성탄 1,100 mg/g 이상)보다 높은 값으로 나타나 공업용 활성탄으로의 활용이 가능할 것으로 사료된다.

### 사 사

본 연구는 2004년도 중소기업 기술혁신개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- Ahmadpour, A. and D. D. Do, 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, 34(4), 471-479.
- Kim, W. K., 1995. The 1-st Workshop for Development and Application of Carbon Masterials, Chungnam National Univ., 33.
- Bin, H. S., Baek, I. H., Kim, T. Y. and Roo, W. H., 1999. Adsorption of Surfactant on Activated Carbons using Agricultural Wastes as Raw Materials, *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*, 16(2), 173-180.
- 식품의약품안정성, 2005. 식품공전일반시험법.
- Ahmadpour, A. and D. D. Do, 1997. The preparation of active carbons from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*, 35, 1723-1732.