

포도씨를 再活用한 活性炭의 製造

金學熙 · 尹敬植 · 金命女*

鮮文大學校 化學工學科, *化學科

Preparation of Activated Carbon by Recycling of Waste Grape-seed

Hak Hee Kim, Kyung Sik Yoon and Myung Nyu Kim*

Dept. of Chemical Engineering,

*Dept. of Chemistry 100 Kalsanri, Tangjeongmyun, Asansi, Chungnam 336-840, Republic of Korea

요 약

본 연구에서는 농산물 폐기물인 국산 포도씨를 원료로 사용하여 roasting, carbonization, chemical activation 과정을 각각 거쳐 활성탄을 제조하였다. 화학적 활성화는 NaOH, KOH, ZnCl₂를 활성화제로 사용하였다. 100-300wt%의 중량비율로 활성화하여 제조된 활성탄의 N₂-BET 비표면적은 44.09-121.33 m²/g으로 측정되었다. 포도씨 활성탄에 메틸렌 블루를 흡착 시킨 후 UV spectrometer를 사용하여 투광도를 측정하였으며, 투광도 측정 시 메틸렌 블루의 최대 흡광파장은 660 nm로 설정하였다. 그 결과 메틸렌블루의 흡착은 NaOH 활성화제를 사용하여 제조한 활성탄에서 가장 잘 이루어졌으며, 평형 흡착 시간은 60분인 것으로 나타났다.

주제어 : 국산 포도씨, 농산물 폐기물, 활성탄, N₂-BET 비표면적

Abstract

Korean grape-seed that is one of the agricultural wastes was used as a raw material to prepare activated carbon through roasting, carbonization and chemical activation processes. NaOH, KOH, ZnCl₂ were also used as activation reagents. The mixing of the ratios of the grape-seed and each activation reagent were varied to 100-300 weight percent. The surface areas of the activated carbon manufacture from the grape-seed were 44.09-121.33 m²/g. The adsorbate transmittance of methylene blue was determined UV absorption at 660 nm as maximum adsorption wavelength using by UV spectrophotometer. As a result, adsorption of methylene blue on the activated carbon prepared with NaOH activation was more successful than others. Equilibrium absorption time was approximately 60 min.

Key words : Korean grape-seed, agricultural waste, activated carbon, N₂-BET surface area

1. 서 론

최근 여러 분야의 산업이 급속히 발달함에 따라 활성탄은 다양한 목적으로 사용이 점점 증가하고 있다. 활성탄은 오래전부터 흡착제로써 널리 이용되어 왔는데 오염 물질제거 능력뿐만이 아니라 경제적 환경 친화적인 측면에서 유리하여 현재 여러 가지 오염수나 폐수의 정수처리시설, 액체의 탈색 및 정제를 위한 액상용 활

성탄과 공기분리, 탈취, 공기 청정 등 기체의 흡착에 적합한 기상용 활성탄으로 많이 사용되고 있으며, 그 외에 소각시설의 유해가스제거 촉매와 전기 전자 재료 그리고 의료제 및 열적 단열재로서 사용되고 있다.¹⁻⁵⁾

활성탄은 큰 표면적과 미세한 기공구조와 같은 좋은 표면 특성을 가지고 있기 때문에 뛰어난 흡착제로 알려져 있다. 이러한 흡착 성능은 활성탄소의 기공구조, 표면적, 입자크기, 표면의 극성 등에 의하여 결정된다고 알려져 있다. 외국의 경우 활성탄의 특성에 대한 세분화된 연구를 통해 고부가가치의 활성탄을 생산하고 있다.⁶⁻⁹⁾

*2004년 7월 20일 접수, 2004년 11월 8일 수리

*E-mail: hhkim@sunmoon.ac.kr

원료로 사용된 포도씨(campbell)는 수분 10.9%, 조지방 26.0%, 조단백 8.7%, 조회분 2.4%, 탄수화물 및 기타 52%의 화학적 조성을 가지고 있다.¹⁰⁾ 포도씨에는 카테킨 성분이 함유되어 있고 수렴, 해독, 살균 및 방부작용 등 여러 가지 생리 작용이 있는 것으로 알려져 있으며, 성인병 및 암 예방에 관계하는 항산화, 항돌연변이, 혈중 콜레스테롤 저하 등의 생리 활성 물질에 관심이 모아지고 있다.

본 실험에서는 포도 가공 과정에서 폐기화 되고 있는 포도씨를 부가가치를 높일 수 있는 활용 방법중 하나인 활성탄을 제조하고, 메틸렌 블루 흡착 실험을 통해 시간에 따른 흡착 특성을 알아내고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 Fig. 1에서 보여준 바와 같이 원료 물질을 roasting, carbonization, chemical activation, washing with hot water, drying 과정을 거쳐 활성탄을 제조하였으며, 활성탄의 비표면적 측정과 메틸렌 블루의 흡착 실험을 실시하였다.

2.1. 포도씨의 열처리

이 과정은 포도씨의 섬유구조 및 포도씨 표면에 존재하는 불순물과 휘발성 물질들을 제거시켜 주는 단계로서 고정탄소의 비율을 증가시키는 중요한 과정이다. 포

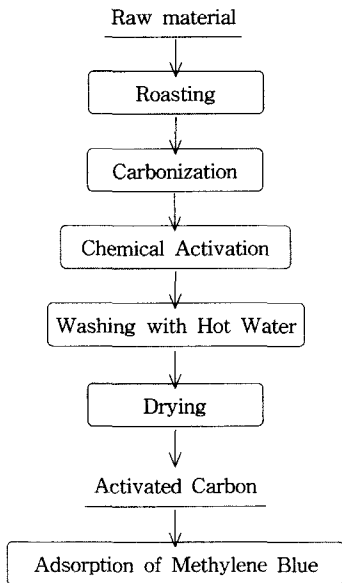


Fig. 1. Process of chemical activation.

도씨의 불순물 및 휘발성 물질들은 대부분 300 이상에서 제거된다고 보고 되었다.^{11,12)}

본 연구에서는 포도씨가 가지고 있는 수분과 휘발성 물질을 제거하여 원료 탄화시에 섬유 구조의 열분해가 잘 이루어지도록 하는 과정으로서 탄화 전에 hot plate에서 300~400°C의 온도 범위를 유지하면서 20분간 roasting process을 실행하였다. Carbonization은 700°C에서 1시간 동안 실시하였다. 탄화 후 얻은 물질을 GS-char(grape-seed char)라 명명하였다.

2.2. 탄화물의 화학적 활성화

활성화 공정은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 탄화물에 활성화제를 사용하여 CO 또는 CO₂ 가스를 발생 시켜 탄화물의 표면 세공을 발달시키는 공정이다.^{13,14)} 본 실험에서는 탄화공정에서 얻은 GS-char를 활성화제인 KOH, NaOH, ZnCl₂를 사용해 각각 100 wt%, 200 wt%, 300 wt%의 중량비율로 총 9가지를 제조하여 실온에서 하루정도 침적시킨 다음 전기로에서 800°C로 1시간 동안 활성화시켰다.^{8,14)} 화학적 활성화에 의해 제조된 활성탄은 증류수를 끓이면서 중성이 될 때까지 수세한 후 110°C에서 하루 밤 건조하였다.

2.3. 비표면적 측정 및 관찰

기상 흡착장치(volumetric adsorption analyzer)인 ASAP 2010(Micromeritics Co., U.S.A.)기기를 사용하여 제조된 grape seed char의 비표면적을 측정하였다. 비표면적 측정시 BET(Brunauer Emmett Teller)식¹⁶⁾을 이용하여 기상흡착장치에서 상대압력(P/Ps)과 흡착량을 구해 흡착등온선을 그리고, BET plot를 이용하여 기울기 및 절편을 구하였으며, 이 값을 이용하여 Vm값을 구하여 비표면적을 계산하였다. 비표면적 측정 시 분석온도는 77K에서 실시하였고, 액체질소를 이용하여 분석온도를 유지하였다. 흡착제로는 N₂를 사용하였으며,

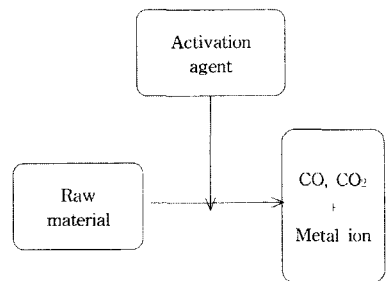


Fig. 2. Process of chemical activation.¹⁵⁾

이 때 N₂ 한 분자가 차지하는 단면적을 0.162 nm² 으로 하여 계산하였다. 활성탄의 세공 구조 및 표면 관찰을 위해 SEM 촬영을 실시하였다.

2.4. 메틸렌 블루의 흡착

증류수를 사용해서 메틸렌 블루를 100 ppm 용액으로 제조하여 110°C에서 건조시킨 활성탄에 흡착 실험을 하였다. 메틸렌 블루 흡착 시 교반과 온도조절은 shaking incubator(Vision Scientific Co., Korea)를 사용하였다. 온도는 27°C, 교반은 200 rpm을 유지하였다.^{11,12)} KOH, NaOH, ZnCl₂를 각각 100, 200, 300 wt%에서 활성탄화시킨 활성탄 0.5 g씩을 취해 메틸렌 블루를 50 ml 넣어 흡착을 시켰다. 적절한 흡착시간을 설정하기 위해 흡착 실험 시 10분마다 시료를 취해 2시간에 걸쳐 UV Spectrometer를 사용하여 투과율을 측정하였다. 또한 UV Spectrometer(Hewlett Packard Co., U.S.A, HP8453)를 통한 투과도 측정 시 메틸렌 블루의 최대흡광파장은 660 nm로 설정하였다.^{17,18)} 흡착실험 후 110°C에서 하루 밤 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 열중량 분석

본 연구에서는 원료인 포도씨의 열적 특성을 알아보고자 열중량 분석을 실시하였다. 기기는 TGA1500을 사용하였으며, 분석 조건은 25~700°C, 5°C/min로 설정하였으며, 700°C에서 1분간 유지시켜 실험하였다. 분석

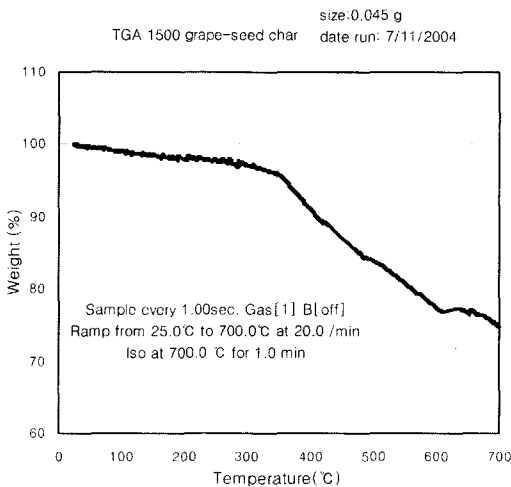


Fig. 3. Thermal gravimetric analysis of grape seed char under nitrogen atmosphere.

결과는 Fig. 3에 나타내었다. 100~300°C에서는 수분과 약간의 VOCs(Volatile Organic Compounds)가 제거되고 300~500°C의 온도에서는 많은 양의 VOCs가 제거됨을 알 수 있었다. 600°C이상에서의 중량 감소율이 떨어져 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

이를 통하여 VOCs의 존재비율을 알 수 있었으며 포도씨가 활성탄으로 제조 가능한 원료임을 예상하고 적정 탄화온도의 구간 설정 시 참고하였다.

3.2. Roasting 과 탄화

Roasting 공정은 섬유구조 내부 및 표면에 존재하는 수분 및 휘발성 물질을 제거하고, 고정탄소의 함유량을 증가 시키는 전처리 단계이다. You¹⁹⁾ 등은 소성공정을 시행한 경우와 생략하고 탄화시켰을 경우로 나누어 비표면적(BET)을 측정하 바 있는데, 전자의 경우 3배정도 비표면적이 크다고 보고한 바 있다. 즉 roasting 공정이 탄화물의 세공구조 형성에 많은 영향을 준다고 생각할 수 있다. 본 실험에서는 300~400°C의 온도 범위를 유지하여 hot plate상에서 20분간 실시하였다. 300~400°C의 온도를 설정한 이유는 수분 및 휘발성 물질이 300°C 이상에서 제거되기 때문이다.

탄화공정은 roasting 공정 후 실시 하였다. 높은 비표면적을 가진 활성탄을 제조하기 위하여 적절한 탄화조건을 설정하였다. 그러한 과정으로 500°C, 600°C, 700°C에서 각각 1시간 동안 공기가 주입되지 않은 상태에서 N₂만을 주입시켜 전기로(Lindberg Co., Germany)를 이용해 탄화를 실시하였다. 탄화 후 각 온도에 따른 비표면적을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 보듯이 500°C에서 16.67 m²/g, 600°C에서 19.52 m²/g, 700°C에서 24.23 m²/g으로 온도가 증가 할수록 비표면적이 증가하는 것을 알 수 있었으며 700°C에서 가장 높은 비표면적인 24.23 m²/g을 나타내어 최적의 탄화 온도 조건임을 알 수 있었다. 이와 같은 실험을 통하여 탄화공정 시 최적조건으로서 700°C에서 승온 온도 20°C/min으로 1시간 동안 탄화시켰다.

3.3. 화학적 활성화

탄화 공정을 거쳐 얻어진 GS-char에 활성화제인

Table 1. Effect of carbonization temperature on the BET surface area.

	Carbonization		
	500	600	700
BET surface area (m ² /g)	16.67	19.52	24.23

KOH, NaOH, ZnCl₂를 사용하여 세가지 각자 100 wt%, 200 wt%, 300 wt%의 중량 비율로 제조하여 실온에서 하루정도 침적시킨 후 전기로에서 800°C, 1시간 동안 활성화시켜 활성탄을 제조하였다.

탈수성이 강한 NaOH를 100, 200, 300 wt%의 중량 비율로 침적시켜 활성화하였다. Fig. 4는 NaOH와 탄화 후 얻은 GS-char를 중량비율로 침적시켜 얻은 활성탄의 흡착 등온선을 나타낸 것이다. 침적 비율에 따른 질소의 흡착량은 300 wt%에서 가장 높게 나타났다. 상대 압력 0.2에서 179cm³/g의 값을 갖는 것으로 측정되었다. 그래프에서 보듯이 중량비율이 증가 할수록 높은 값을 갖는

것을 알 수 있었다. 흡착 등온선을 이용하여 Fig. 5에 나타낸 BET plot를 그려 비표면적(BET)을 계산하였다. 일반적으로 흡착 등온선이 선형을 나타내는 구간인 0.3 이하인 조건에서 기울기와 Y절편 및 단분자층의 단위 흡착량인 V_m값을 구하고, BET식을 이용하여 비표면적을 구할 수 있었다.

GS-char를 KOH를 이용하여 100, 200, 300 wt%의 중량비율로 활성화하였다. Fig. 6은 상대 압력에 따른 질소 흡착으로 활성탄의 흡착 등온선을 나타낸 것이다. 상대압력에 대한 질소 흡착량이 침적비율에 따라 큰 차이 없이 나타났다. 상대 압력 0.2에서 보면 100 wt%일

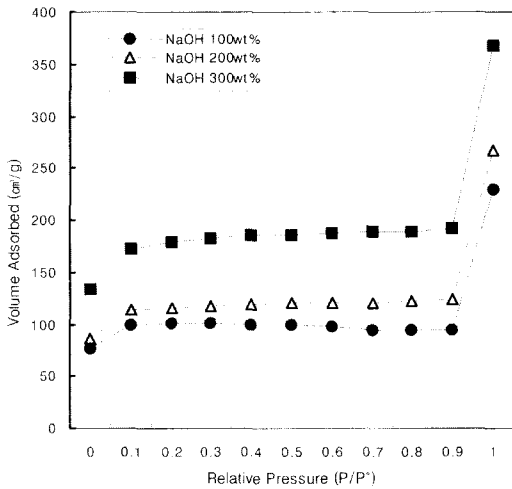


Fig. 4. Adsorption isotherm of nitrogen at 77K on the resulting activated carbon obtained from grape seed.

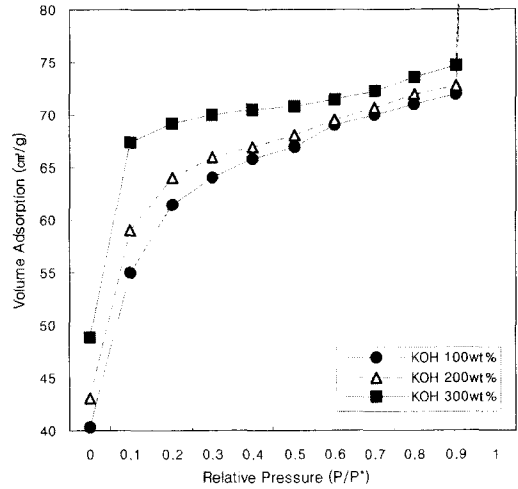


Fig. 6. Adsorption isotherm of nitrogen at 77K on the resulting activated carbon obtained from grape seed.

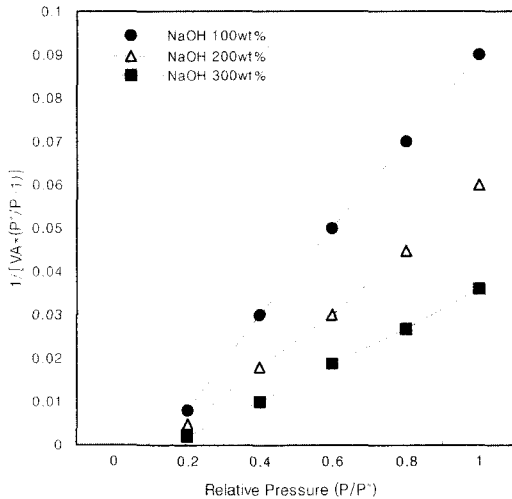


Fig. 5. BET plot for nitrogen on activated carbon at 77K.

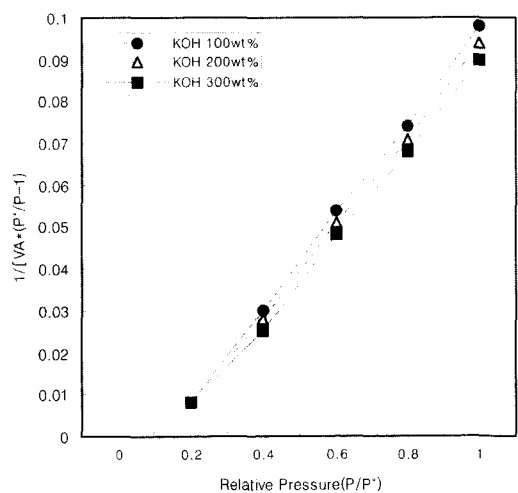


Fig. 7. BET plot for nitrogen on activated carbon at 77K.

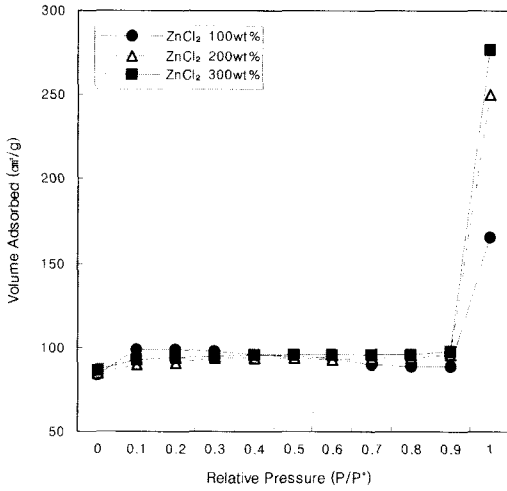


Fig. 8. Adsorption isotherm of nitrogen at 77K on the resulting activated carbon obtained from grape seed.

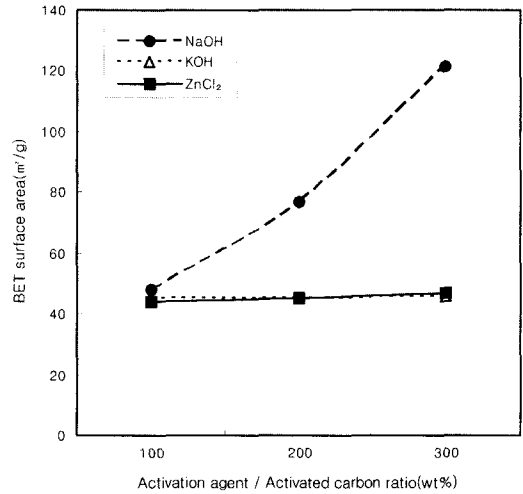


Fig. 10. Effect of chemical activation ratio on the BET surface area.

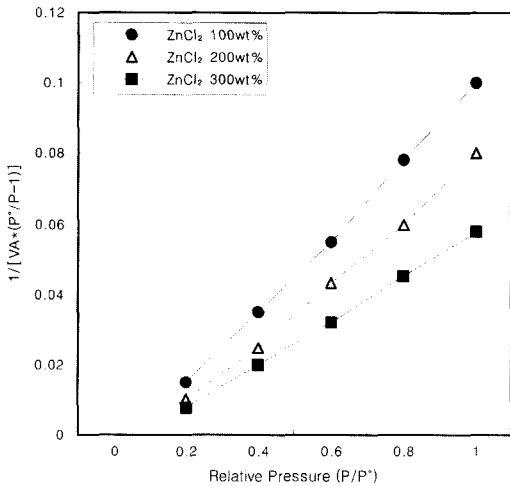


Fig. 9. BET plot for nitrogen on activated carbon at 77K.

때 61.44cm³/g, 200 wt% 일때 64.0cm³/g, 300 wt%일 때 69.14cm³/g의 값을 갖는 것으로 측정 되었다. NaOH 활성화시와 다르게 KOH 활성화는 침적비율이 증가해도 질소 흡착량은 비슷하게 나타났다. 질소 흡착량과 압력을 이용하여 BET 직선을 plot하여 Fig. 7에 나타냈으며 NaOH의 경우와 마찬가지로 기울기와 Y절편을 이용하여 V_m을 구하여 비표면적을 계산하였다.

700°C에서 탄화한 GS-char를 ZnCl₂를 이용하여 100~300 wt%의 중량 비율로 침적시켜 800°C, 1시간 동안 전기로에서 활성화하였다. 질소를 흡착질로 하여

Table 2. BET surface areas of activated carbon produced from grape-seed by various chemical activation.

Activation Agent	Surface Area	BET (m ² /g)		
	wt. ratio	100	200	300
KOH		44.9	45.4	45.9
NaOH		47.9	76.9	121.3
ZnCl ₂		44.1	45.0	46.9

77K에서 활성화시킨 활성탄의 흡착 등온선을 Fig. 8에 나타내었다. 중량 비율이 증가함에 따른 질소 흡착량 값이 거의 차이를 보이지 않았다. 상대압력 0.2에서 비교해 보면 100 wt%일때 98.38cm³/g, 200 wt%일때 91.05 cm³/g, 300 wt%일때 93.83cm³/g의 값을 나타내었다. Fig. 9는 BET plot을 나타냈으며 이로부터 비표면적을 구하였다.

Fig. 10은 활성화제인 NaOH, KOH, ZnCl₂를 이용하여 100~300 wt%의 침적비율로 활성화한 활성탄의 비표면적을 그래프로 나타낸 것이고, Table 2는 그 값을 표로 나타낸 것이다. Table 2와 Fig. 10에서 알 수 있듯이 NaOH 300 wt%로 활성화 하였을 때 가장 높은 비표면적인 121.3 m²/g을 나타냈다.

3.4. 메틸렌 블루의 흡착

메틸렌 블루의 흡착실험은 110°C에서 하루 밤 건조

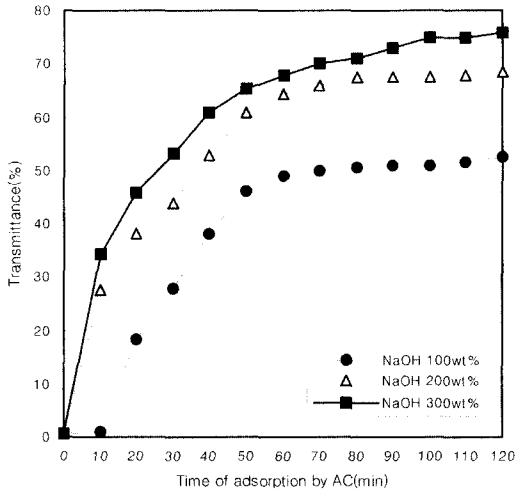


Fig. 11. Optimal contact time for adsorption of methylene blue on activated carbon.

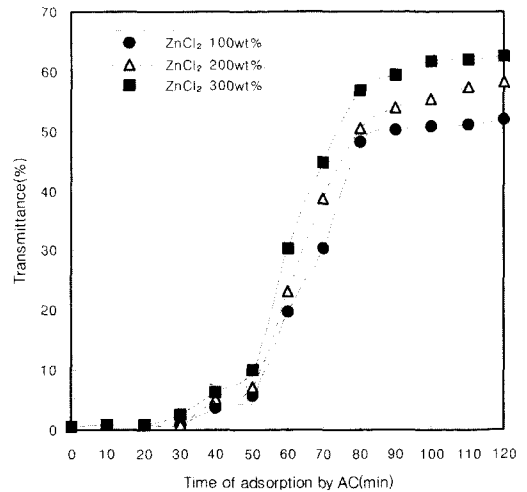


Fig. 13. Optimal contact time for adsorption of methylene blue on activated carbon.

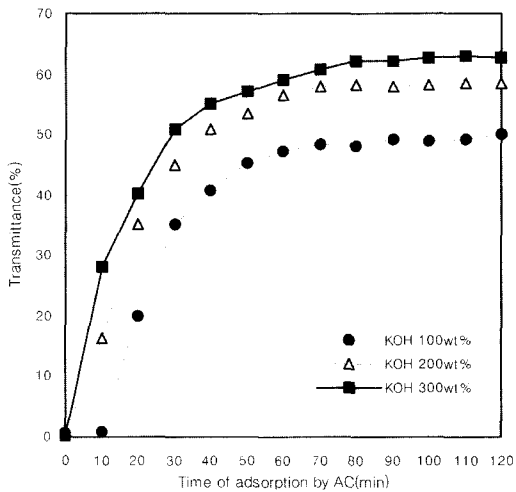


Fig. 12. Optimal contact time for adsorption of methylene blue on activated carbon.

시킨 활성탄에 증류수를 가하여 100 ppm으로 제조된 메틸렌 블루를 흡착시켜 실시하였다.

Fig. 11~13은 NaOH, KOH, ZnCl₂를 이용하여 100wt% 300wt%의 중량 비율로 활성화시킨 시료로 흡착 실험을 하여 표준 검량선을 그려서 시간에 따른 농도 변화와 투광도의 관계를 나타낸 것이다. 흡착 실험 전 메틸렌 블루의 초기 투과율은 0.6으로 측정되었다.

그래프에서 보듯이 침적 비율이 증가함에 따라 투광도가 증가하는 것을 알 수 있으며, Fig. 11~13에서 시

간에 따른 투광도의 변화로부터 평형 흡착시간을 알 수 있었다. NaOH와 KOH로 활성화 시킨 활성탄의 경우 Fig. 11과 12에서 보듯이 약 60분이 평형 흡착시간임을 알 수 있고, ZnCl₂로 흡착시킨 활성탄의 경우 Fig. 13에서 보이는 바와 같이 약 80분이 평형 흡착시간임을 알 수 있다.

3.5. 세공구조 및 흡착 표면의 변화

자세한 미세 세공 구조와 표면의 분석을 위하여 활성화된 활성탄과 메틸렌 블루 흡착 후의 활성탄의 SEM을 촬영하였다. Fig. 14는 NaOH 활성화제를 이용하여 100~300 wt%의 침적 비율로 800°C, 1시간동안 활성화시킨 활성탄을 촬영한 것이다. 사진에서 보듯이 침적 비율이 증가함에 따라 세공 구조 및 미세 세공이 발달하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 15는 가장 높은 비표면적을 나타낸 NaOH 300 wt%로 활성화시켜 제조한 활성탄(Fig. 14(c))을 메틸렌 블루로 흡착실험 후 SEM을 촬영한 것이다. Fig. 15 사진에서 Fig. 14(c)의 시료에 형성된 세공에 메틸렌 블루가 흡착되어 막혀있는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서의 roasting 공정은 원료물질인 포도씨가 갖고 있는 섬유구조에서 수분 불순물 및 휘발성 물질을 제거하여, 탄화 공정에서 효율적인 탄화가 이루어질 수

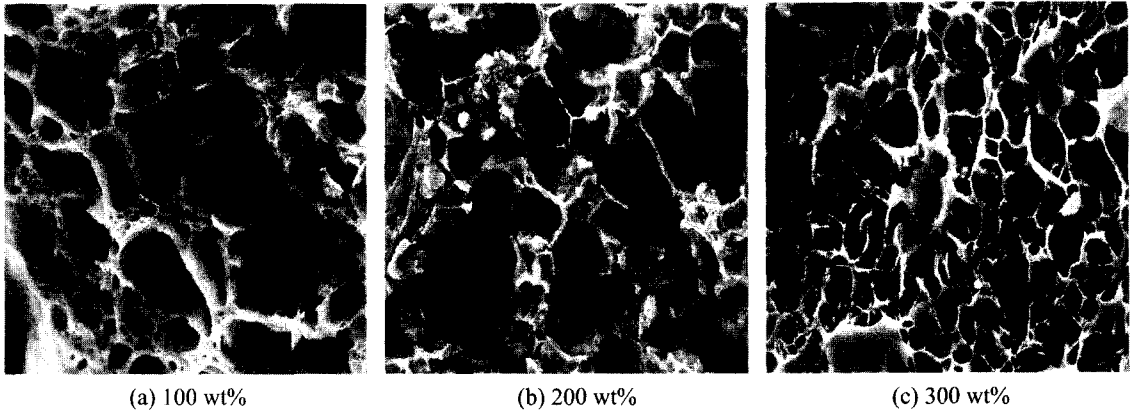


Fig. 14. Scanning electron micrographs of activated carbons prepared from chemical activation with NaOH at 800°C.

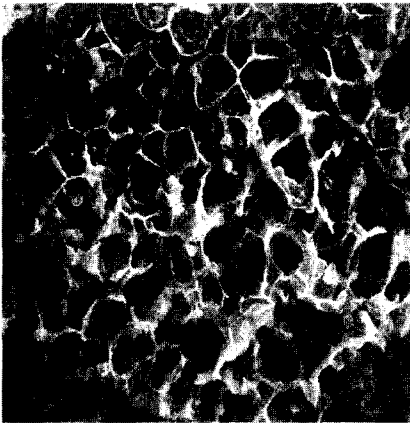


Fig. 15. Scanning electron micrographs of activated carbon after adsorption of Methylene blue.

있도록 하는 공정이라고 할 수 있으며, 따라서 활성탄 제조에서 매우 중요한 공정이라 할 수 있다. 최적의 탄화 조건은 700°C, 1시간으로 나타났으며, 가장 높은 비표면적을 나타낸 활성화 조건은 NaOH 300 wt%이고, BET값은 121.32 m²/g로 측정되었다. 메틸렌블루 흡착결과 NaOH 300 wt%에서 83.2%로 가장 높은 투과도를 나타내었으며, 평형 흡착시간은 약60분인 것으로 나타났다. SEM 촬영을 통해 활성화제의 침적마율이 증가함에 따라 미세 세공의 구조가 잘 발달되는 것을 관찰할 수 있었으며, 메틸렌 흡착도 잘 일어나는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 포도 가공 과정에서 폐기화 되고 있는 포도씨를 식품이나 약용 등으로 이용한 사례¹⁰⁾와는 다르게 국내에서는 아직 시도되지 않은 활성탄을 제조하

였다. 현재 다공질 흡착제인 활성 알루미늄의 비표면적이 15~500 m²/g임을 볼 때 흡착제로써 이용이 가능하고 더 나아가 NO_x 및 SO_x 등의 가스흡착, 요오드 흡착, 그리고 중금속 제거 등의 다양한 공정에 적용하기 위해서는 활성탄의 흡착 특성을 연구하여 보다 세밀한 제조조건의 제어를 통해 사용 목적에 알맞은 활성탄 제조에 관한 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 선문대학교 공조기술 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. You, S. H., Kim, H. S., Kim, H. H., 1997: *Adsorption of Chromium by Heat-treated Microporous Carbon*, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., **8**, p.631.
2. Ahmadvour, A. and Do, D. D., 1996: *Carbon*, **34**, p.471.
3. Ferro-Gracia, M. A. *et al.*, 1988: *Carbon*, **26**, p.363
4. Iley, M., Marsh, H. and Reinoso, F. R., 1973: *Carbon*, **11**, p.633.
5. Martin-Gullon, I., Asensio, M., and Marcilla, R. Font., 1996: *Carbon*, **34**, p.1515.
6. Tsai, W. T., Chang, C. Y. and Lee, S. L., 1998: *Carbon*, **35**, p.1198.
7. Gergova, K. and Eser, S., 1996: *Carbon*, **34**, p.879.
8. Salvador, F. and Sanchez Jimenez, C., 1996: *Carbon*, **34**, p.511.
9. Kdlec, O., Varhanivova, A. and Zukal, A., 1970: *Carbon*, **8**, p.321.

10. Hwang, J. T., Kang, H. C., Kim, T. S. and Park, W. J., 1999: *Lipid Component and Properties of Grapr Seed Oils*, Korean J. Food & Nutr., **7**, p.831.

11. Henry R. Bungry, Energy, 1980: *The Biomass Option*, Wiley, New York.

12. Park, J. L. and Lee, S. H., 2000: *Investigation of Manufacturing the activated carbon from domestic rice hulls*, J. Korean Environ. Admin., **6**, p.179.

13. Kim, K. S., 1996: *Experimental preparations of activated carbon from rice-hull*, J. of Korean Soc. of Environ. Eng., **18**, p.1313.

14. Lua, A. C. and Guo, J., 2001: *Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones fro gas-phase adsorption*, Colloids and surface A: Physicochemi. and Eng. Aspects, p.179.

15. Kim, H. H., Park, S. K. and Kim, H. S., 1998: *Preparation of activated coffee char by KOH activation*, Applied Chem., **2**, p.1048.

16. Barunauer, S. *et al.*, 1940: Chem. Soc. **62**, p.1723.

17. Lee, J. M., Kim, H. H. and Chung, M. K., 2002: J. of Korean Ind. Eng. Chem. **13**, p.156.

18. Lee, J. M., Kim, H. H., Chung, M. K., 2002: *Adsorption of Methylene Blue and Phenol from Aqueous Solution on to Activated Carbon*, Applied Chem., **6**, p.951

19. Langmuir, I. and Am, J., 1918: Chem. Soc., **40**, p.1361.

金學熙



- 1984년: 동국대학교 화학공학과 공학사
- 1987년: 일리노이대 화학공학과 공학석사
- 1992년: 일리노이대 화학공학과 공학박사
- 현 재: 선문대학교 생명화학공학과 정교수

金命女



- 1975년: 부산대학교 약학대학 약학과 학사
- 1986년: 프랑스 국립 파리 앙리 테카르트 대학원 약학석사
- 1990년: 프랑스 국립 파리 사트네 말라브 대학원 약학박사
- 현 재: 선문대학교 화학과 정교수

尹敬植



- 현 재: 선문대학교 화학과 석사과정 재학중

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

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호, IV : 통권 제31~제40호)
- * 한 · 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(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)
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣