

황산 가수분해 잔사 리그닌을 이용한 나노 세공 활성탄 제조 및 친환경 흡착제로의 활용 가능성 평가¹

황 혜 원² · 최 준 원^{3,4,†}

Preparation of Nanoporous Activated Carbon with Sulfuric Acid Lignin and Its Application as a Biosorbent¹

Hyewon Hwang² · Joon Weon Choi^{3,4,†}

요 약

본 연구에서는 당화 공정 중 축합된 구조로 발생하는 고휘 부산물인 황산리그닌(Sulfuric acid lignin; SAL)의 나노 세공 탄소 소재로의 활용 가능성을 살펴보고자 수산화칼륨 촉매를 투입하여 750℃에서 1 h 동안 고온 촉매 활성화 공정을 진행하였다. 이때 타 바이오매스 시료 유래 활성탄과의 물성 비교를 위해 코코넛셀(CCNS), 소나무(Pinus), Avicel로부터 각각 같은 방법으로 활성탄을 제조하였으며 화학 조성 및 결합 구조, 표면 및 기공 분포 특성을 분석하였다. 열중량 분석 결과 최종 온도 750℃에서 잔존 고형분 함량은 SAL > CCNS > Pinus > Avicel 순서였으며 이 경향은 활성화 공정 후 생성된 활성탄의 수율 순서와 동일하였다. 특히, SAL 유래 활성탄은 탄소 함량이 91.0%, I_d/I_g peak ratio가 4.2로 가장 높게 나타났으며 이는 높은 탄소 고정성과 더불어 비정질의 거대 방향족 구조층이 형성되었음을 의미한다. 또한 제조된 활성탄은 모두 최초 시료의 비표면적($6 \text{ m}^2/\text{g}$)과 기공 부피($0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$)에 비해 촉매 활성화 공정 후 각각 $1065 \sim 2341 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.412 \sim 1.270 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 크게 증가하였으며 이 중 SAL 유래 활성탄의 표면 변화율이 가장 크게 나타났다. 이후 3종의 유기 오염물질(페놀, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 카보퓨란)에 대한 제거율을 평가해보았을 때 모든 활성탄에서 표준 용액 100 ppm 대비 90 mg/g 이상의 높은 흡착 능력을 보였다. 따라서 축합된 구조인 SAL으로부터 고비표면적의 나노 세공 활성탄 제조가 가능할 뿐만 아니라 추후 유기 오염 물질 제거를 위한 카본 필터의 친환경 흡착 소재로 활용가능성이 높을 것으로 기대된다.

ABSTRACT

In this study, catalytic activation using sulfuric acid lignin (SAL), the condensed solid by-product from saccharification

¹ Date Received November 16, 2017, Date Accepted December 13, 2017

² 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부. Department of Forest Sciences, Seoul National University, 599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Republic of Korea

³ 서울대학교 국제농업기술대학원. Graduate School of International Agricultural Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do 25354, Republic of Korea

⁴ 서울대학교 그린바이오과학기술연구원. Institute of Green-Bio Science and Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do 25354, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 최준원(e-mail: cjw@snu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-9454-0475)

process, with potassium hydroxide at 750°C for 1 h in order to investigate its potential to nanoporous carbon. In this study, catalytic activation using sulfuric acid lignin (SAL), the condensed solid by-product from saccharification process, with potassium hydroxide at 750°C for 1 h in order to investigate its potential to nanoporous carbon material. Comparison study was also conducted by production of activated carbon from coconut shell (CCNS), Pinus, and Avicel, and each activated carbon was characterized by chemical composition, Raman spectroscopy, SEM analysis, and BET analysis. The amount of solid residue after thermogravimetric analysis of biomass samples at the final temperature of 750°C was SAL > CCNS > Pinus > Avicel, which was the same as the order of activated carbon yields after catalytic activation. Specifically, SAL-derived activated carbon showed the highest value of carbon content (91.0%) and I_d/I_g peak ratio (4.2), indicating that amorphous large aromatic structure layer was formed with high carbon fixation. In addition, the largest changes was observed in SAL with the maximum BET specific surface area and pore volume of 2341 m²/g and 1.270 cm³/g, respectively. Furthermore, the adsorption test for three kinds of organic pollutants (phenol, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, and carbofuran) were conducted, and an excellent adsorption capacity more than 90 mg/g for all activated carbon was determined using 100 ppm of the standard solution. Therefore, SAL, a condensed structure, can be used not only as a nanoporous carbon material with high specific surface area but also as a biosorbent applied to a carbon filter for remediation of organic pollutants in future.

Keywords : sulfuric acid lignin, potassium hydroxide, activated carbon, pollutants adsorption

1. 서 론

활성탄은 비표면적이 높고 내부 기공을 많이 보유하고 있는 탄소 소재로 외부 물질과의 반응성이 높아 폐수처리, 식음료 가공, 카본필터 및 전극 부품 소재와 같은 산업 분야에 활용되고 있다. Grand View Research사에서 발행한 ‘Activated Carbon Market Size & Share, Industry Report, 2024’에 따르면 전 세계에서 활성탄 소비량이 가장 많은 미국 활성탄 시장의 수익은 2014년 7억 USD에서 2024년 약 25억 USD 이상으로, 깨끗한 음용수에 대한 소비와 수요가 증가하고 산업 오염 공기의 배출을 완화하려는 노력에 따라 그 필요성은 점차 증가할 전망이다 (Grand View Research, 2016).

현재 상용화 되어있는 활성탄의 주요 원료는 석탄계 물질이며, 2016년 기준 시장 점유율 21.2%를 차지하고 있는 세계 최대 활성탄 생산 업체인 Calgon Carbon사 또한 활성탄 생산의 주원료로 역청탄 (bituminous coal)을 사용하고 있다. 하지만 석탄을 채굴 및 정제할 때 발생하는 이산화탄소와 유독 가스는 환경 오염의 주범으로 기후 변화를 초래할 수 있으므로 최근에는 활성탄 생산을 위한 원료로 친환경 물질을 사용하는 것에 대한 연구가 주목받고 있

다. 특히 탄소 함량이 높은 유기물질인 초본류 및 목질계 바이오매스 또는 부산물인 대나무(Choy *et al.*, 2005), 올리브 씨앗(González *et al.*, 2009), 사탕수수 바가스(Qureshi *et al.*, 2008), 코코아 껍질(Cruz *et al.*, 2012), 망고스틴 껍질(Foo & Hameed, 2012), 포도줄기(Ozdemir *et al.*, 2014), 신 앵두(Angin, 2014)와 같이 다양한 원료를 이용한 활성탄 연구가 진행되고 있다.

한편, 황산리그닌은 진한 황산을 사용하여 바이오매스를 가수분해하고 난 후 남은 진한 갈색의 고형분으로 바이오에탄올 및 당화 공정의 부산물로 다량 얻어지고 있다. 바이오매스의 전수 활용과 공정의 경제 효율성을 높이기 위하여 공정 중 생산되는 부산물을 산업적 용도로 활용하고자 하는 시도가 주목 받고 있으며 현재까지 황산리그닌의 활용 방안으로 표면을 개질하여 수용성을 향상시키려는 연구(Matsushita *et al.*, 2009)와 폴리에스터로 전환하려는 연구(Matsushita *et al.*, 2011), 초임계 에탄올을 이용한 열분해를 통해 바이오오일을 생산하는 연구(Hidajat *et al.*, 2017; Riaz *et al.*, 2016) 등이 진행되어 왔다. 이러한 연구들은 주로 리그닌의 구조를 변형 혹은 와해하여 활용하는 것에 초점이 맞춰져 있지만 황산 처리 후 리그닌은 특유의 축합된 구조로

인해 반응성이 낮을 뿐만 아니라 용매 용해도가 떨어지기 때문에 저분자화 활용에 어려움이 따른다고 알려져 있다(Yasuda, 1981). 따라서 거대 분자 상태인 황산리그닌을 직접적으로 활용하기 위한 방법으로 촉매 활성화 공정을 적용하여 나노 세공을 갖는 활성탄을 제조하는 방안이 있으며 고품분인 황산리그닌은 탄소집약적인 유기물이기 때문에 이를 활성탄의 원료로 사용할 경우 고탄소 물질을 제조할 수 있으며 공정 부산물을 활용함으로써 경제적 이익 창출과 더불어 친환경적인 활성탄 원료 개발도 가능할 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 황산리그닌을 사용하여 수산화칼륨 촉매 하에 750℃에서 1 h 동안 활성탄을 제조하였고, 다른 바이오매스 유래 활성탄과 물성을 비교하기 위해 가장 많이 사용되는 바이오매스 활성탄 원료인 코코넛셸과 일반 바이오매스인 소나무 그리고 추가적으로 구성성분 함량에 따른 특성을 비교해보고자 Avicel 기반 활성탄을 제조하였다. 주요 비교 물성으로 화학조성 및 원소조성, 열분해 거동, 비표면적, 기공 크기 및 분포, 탄소 층 구조를 중점적으로 비교하였다. 더 나아가 세 가지 독성 유기물질(폐놀, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), 카보퓨란)에 대해 흡착 능력을 평가하였고, 이를 바탕으로 미래의 친환경 활성탄 원료로써 황산리그닌의 사용 가능성에 대해 살펴보았다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 고무나무(*Ficus Elastica*)의 황산 가수분해 후 얻어진 황산리그닌(Sulfuric acid lignin; SAL)을 광운대학교에서 제공받아 사용하였다. 이 외 코코넛셸(Coconut shell; CCNS), 소나무(*Pinus densiflora*; Pinus), Avicel을 SAL 활성탄 대조군 제조를 위한 공시재료로 사용하였으며 각각 전남대학교, 국립산림과학원, Sigma-Aldrich사로부터 제공받았다. 각 시료들의 입자 크기를 동일하게 맞추기 위해 분쇄기(PULVERISETTE 19, Fritsch, Germany)를 이용

하여 0.2 mm 이하 크기로 분쇄 후 사용하였다.

2.2. 바이오매스 조성 분석 및 열분해 거동 분석

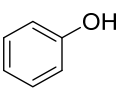
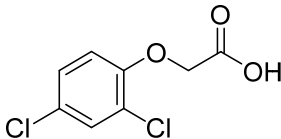
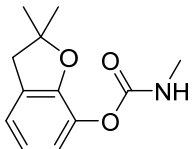
SAL을 포함한 4종의 바이오매스의 원소 조성(C, H, N, S)은 원소분석기(CHN628, LECO Corp, USA)를 이용하여 분석하였으며 산소함량은 전체 백분율에서 탄소, 수소, 질소, 황의 함량을 뺀 값으로 계산하였다. 시료의 홀로셀룰로오스(셀룰로오스와 헤미셀룰로오스), 리그닌, 회분 함량을 구하였고 활성화에 따른 원소조성 변화를 알아보기 위해 원소 분석을 실시하였다. 바이오매스 내 홀로셀룰로오스 함량과 리그닌 정량분석은 각각 Wise법과 72% 황산가수분해법(TAPPI method (T222 om-88))에 준거하여 실시하였고 회분 함량은 NREL 방법에 따라 진행하였으며 추출물의 함량은 48시간 메탄올 침지법에 의해 측정되었다(Sluite *et al.*, 2008; Sluite *et al.*, 2010).

또한 각 시료의 온도에 따른 열분해 거동을 살펴보고자 열중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA)을 실시하였다. 질소 대기 조건에서 3 mg의 시료를 10℃/min 승온 속도로 25-750℃ 범위에서 중량 변화 측정하였으며 측정기기로 TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Swiss)를 사용하였다.

2.3. 고온 촉매 활성화 공정

고정형 반응기 안에 4종 공시재료를 각각 바이오매스 대비 수산화칼륨(Potassium hydroxide; KOH)을 1:3 비율(w/w)로 투입한 후 고르게 혼합하여 질소 투입 및 배출 관을 제외한 입구를 밀봉하였다. 이후 300 ml/min의 유속으로 질소가스를 투입하여 반응기 내부를 비활성화 상태로 유지하였으며 750℃에서 1 h 동안 반응하였다. 촉매 활성화 반응이 끝난 후 반응기를 상온에서 2 h 동안 식히고 반응기 안에 생성된 물질을 1 M의 염산 수용액 250 ml와 증류수 1000 ml를 이용하여 세척한 후 105℃ 오븐에서 12 h 이상 건조하여 회수하였다. 제조된 활성탄의 수율은 식 (1)로 계산하였다.

Table 1. 3 Different Organic Pollutants for Adsorption Test in This Study

Pollutant	Phenol	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	Carbofuran
Chemical structure			

$$\text{활성탄의수율(wt.\%)} = \frac{\text{제조된활성탄(g)}}{\text{투입된시료(g)}} \times 100 \quad (1)$$

회수된 활성탄(activated carbon; AC)은 시료의 종류에 따라 SALAC, CCNSAC, PinusAC, AvicelAC로 각각 명명하였다.

2.4. 제조 활성탄의 화학 구조 및 표면 특성 분석

2.4.1. 화학 조성 및 구조 분석

제조된 활성탄의 원소 조성은 2.2에서 서술한 방법과 동일하게 진행하였다. 탄소 물질 표면의 분자 구조를 파악하기 위하여 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 실시하였으며 T64000 (HORIBA Scientific, Japan) 기기를 이용하여 532 nm 파장의 빛을 주사했을 때 900~2000 nm 범위에서 나타나는 라만 스펙트럼으로부터 분석하였다.

2.4.2. 비표면적 및 기공 분포 분석

제조된 활성탄의 비표면적 및 기공 크기, 분포 분석은 흡착분석기(BELSORP-max, Bel Inc., Japan)를 이용하여 77 K에서 질소 흡, 탈착 등온선으로부터 분석하였다. 분석에 앞서 흡착 분석용 전처리기(BELPREP II, Bel Inc., Japan)를 이용하여 공시재료와 활성탄을 각각 105℃, 350℃에서 4 h 동안 진공 처리 하였다. 비표면적은 Brunauer, Emmett and Teller (BET) 분석법, 기공 분포는 Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) 분석법, 미세기공 분포는 t-plot 분석법에 의해 각각 분석되었다.

2.4.3. 표면 관찰

활성화 공정 전후의 입자 표면 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SIGMA, Carl Zeiss, German)을 이용하여 각 시료와 활성탄의 표면을 3000 배율에서 촬영하였다. 좀 더 선명한 관찰을 위해 탄소 소재 표면의 전도성을 높이기 위하여 촬영에 앞서 백금코팅기(EM ACE200, Leica, German)를 이용하여 샘플을 코팅한 후 촬영을 진행하였다.

2.5. 유기성 오염물질에 대한 흡착성능 측정

제조한 활성탄의 오염 수질 정화용 흡착제로서의 활용성을 평가하기 위하여 3종의 유기 오염물질 페놀, 2,4-D, 카보퓨란 표준용액에 대한 흡착 실험을 진행하였으며 각 물질의 화학식을 Table 1에 나타내었다. 각 물질을 100 ppm 농도로 제조한 유기물질 수용액 20 ml에 활성탄 20 mg을 첨가(1 g/L)한 후 진탕배양기를 이용하여 28℃, 180 rpm 조건에서 12 h 동안 교반하여 흡착 반응을 진행하였다. 이후 진공 여과기와 Nylon membrane filters (0.45 μm, 47 mm, Whatman)를 이용해 흡착 후 활성탄과 용액을 분리 하였다. 활성탄에 흡착되지 않고 여과된 유기물질의 농도를 파악하기 위해 Acclaim PolarAdvantage II (250 mm/4.6 mm/5 μm, Thermo Fisher Scientific, USA) 컬럼이 장착된 HPLC/UV-Vis (UltiMate 3000, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하였다. 이동상으로 acetonitrile (ACN)과 증류수를 유기물질에 따라 각각 다른 비율(ACN : 증류수(%) = 45 : 55 (페놀), 25 : 75 (2,4-D), 50 : 50 (카보퓨란))로 혼합하여 사용하였으며 분석 시간은 10분으로 고정하였다. 분석 중 UV 파장은 각각 260 nm (페놀), 228

Table 2. Chemical and Elemental Composition of Biomass Feedstocks

(wt.%)	SAL	CCNS	Pinus	Avicel
C	53.0	48.8	47.8	42.0
H	5.5	6.0	6.4	6.4
N	0.3	0.1	0.1	0.1
S	0.9	0.1	0.0	0.0
O*	40.3	45.0	45.6	51.5
Extractives	8.3 ± 0.5	0.1 ± 0.1	4.0 ± 0.1	-
Holocellulose	46.5 ± 1.2	69.3 ± 0.5	73.8 ± 0.6	96.7 ± 0.1
Lignin	65.5 ± 0.6	37.3 ± 1.0	31.8 ± 0.0	-
Ash	0.9 ± 0.1	0.5 ± 0.0	0.7 ± 0.0	0.1 ± 0.0

* Oxygen = 100 - (C + H + N + S).

nm (2,4-D), 280 nm (카보퓨란)으로 설정하여 측정을 진행하였다. 반응 후 유기물질에 대한 활성탄의 흡착 성능을 반응식 (2)로 계산하였다.

$$q_e (mg/g) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (2)$$

q_e 는 평형에서의 흡착량(mg/g), C_0 와 C_e 는 각각 처음과 평형에서의 유기물질 수용액 농도(mg/L), V 는 유기물질 수용액의 부피(L), W 는 넣어준 활성탄의 무게(g)를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오매스 조성 분석 및 열분해 거동 분석

4종 바이오매스의 원소 및 화학 조성 분석 결과를 Table 2에 나타내었다 탄소 함량의 경우 SAL이 53.5%로 가장 높았으며 Avicel이 42.0%로 가장 낮았다. 리그닌 함량 또한 SAL이 65.5%로 가장 높았으며 그 다음으로 CCNS (37.3%), Pinus (31.8%)순이었고 셀룰로오스 물질인 Avicel에선 검출되지 않았다. 반면 산소 함량 및 전섬유소 함량은 반대의 경향을 나타내었다. 이때 SAL의 전섬유소 함량 측정값은 시료의 높은 리그닌 함량과 축합된 구조로 인해 실험 중 충분한 성분 분리가 일어나지 못하여 다른 물질의 함량과 중복 측정되었을 가능성이 있다.

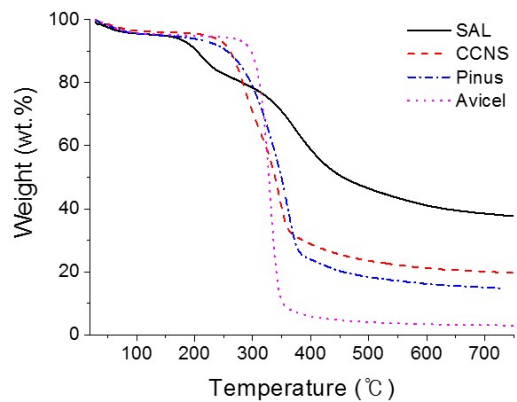


Fig. 1. TG curves of raw biomass samples.

한편, 각 시료에 대한 활성화 공정을 진행하기 전 시료의 열분해 거동을 파악하고자 열중량 분석을 실시하였으며 이는 Fig. 1에 제시하였다. CCNS, Pinus, Avicel의 경우 약 300°C~400°C에서 가장 많은 중량 감소가 일어났으며 이는 헤미셀룰로오스의 분해 혹은 셀룰로오스의 결정성 구조 와해 및 글리코시드 결합의 분해에 의한 것으로 판단된다(Arseneau, 1971; Nair *et al.*, 2000). 반면 SAL의 열중량 곡선에선 180°C 부근에서부터 분해가 시작되며 반응이 종료되는 750°C까지 꾸준히 중량 감소가 일어나는 것을 관찰할 수 있다. SAL의 주요 구성 성분인 리그닌의 경우 D-glucose의 반복적인 결합을 갖는 사슬 구조인 셀룰로오스와는 달리 구조가 불규칙한 랜덤 결

Table 3. Elemental Composition and Yield of Activated Carbons

(wt.%)	SALAC	CCNSAC	PinusAC	AvicelAC
C	91.0	89.7	88.6	81.8
H	0.1	0.1	0.3	0.7
N	0.8	1.0	1.0	0.9
S	0.1	0.0	0.0	0.1
O*	8.0	9.2	10.0	16.5
Yield	20.8	15.7	12.6	6.2

* Oxygen = 100 - (C + H + N + S).

함으로 형성되어 결합의 분해가 일어나는 온도 범위가 넓으며 3차원적 망상 구조 특성으로 쉽게 분해되기 어렵기 때문에 상대적으로 높은 온도에서도 완전히 분해되지 않는 부분이 잔존한다(Yang *et al.*, 2007). 따라서 최초 시료의 구성 성분 구조는 최종 반응 온도인 750℃ 이후 남은 고형물의 양에도 영향을 줄 수 있으며 고온에서 열적 안정성을 갖는 SAL이 37.7%인 반면 CCNS와 Pinus는 각각 19.7%와 14.6%, 그리고 Avicel은 3.0%에 머물렀다. 열중량 분석에서 나타난 SAL의 열분해 거동 특성은 추후 진행될 고온 촉매 활성화 공정 후 생성물의 물성에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

3.2. 나노 세공 활성탄 제조 및 화학 조성, 구조 분석

SAL을 포함한 4종 바이오매스 시료의 고온 촉매 활성화 공정 후 탄소 생성물의 수율 및 원소 조성 결과를 Table 3에 나타내었다. 반응 후 회수된 활성탄의 수율은 SALAC가 20.8%로 다른 바이오매스 유래 활성탄 수율(CCNSAC~15.7%, PinusAC~12.6%, AvicelAC~6.2%)에 비해 최소 30%~최대 230% 이상 더 높은 생산성을 보였다. 각 활성탄의 탄소 함량 또한 SALAC > CCNSAC > PinusAC > AvicelAC 순으로 높았으며 앞서 Table 2에서 살펴본 최초 시료의 탄소 함량 및 리그닌 함량 순서와 비례하였다.

활성탄 원소 분석 결과를 바탕으로 O/C와 H/C 비율 변화를 van Krevelen diagram을 이용해 Fig. 2에 제시하였다. 활성화 공정 중 발생하는 바이오매스의

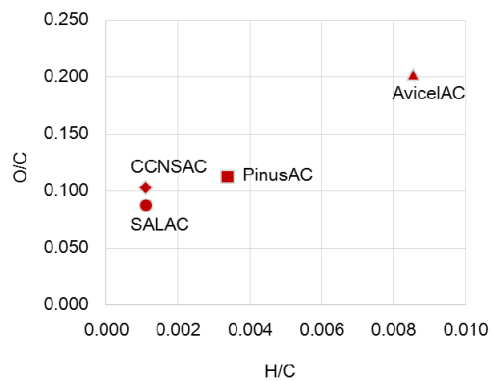


Fig. 2. Van Krevelen diagram of activated carbons.

열분해 과정에서 촉매로 넣어준 KOH에 의한 강력한 탈수, 산화 작용으로 인해 H₂, CO₂, CO의 가스가 방출되게 되며 이때 시료에 존재하는 수소 및 산소의 손실이 일어나게 된다(Fierro *et al.*, 2007). Avicel에 비해 CCNS, Pinus, SAL 시료에서 탈수소화 및 탈산소화 반응이 더욱 높게 진행되어 각각 O/C와 H/C 비율 값이 감소하였으며 특히 SALAC의 경우 가장 큰 감소가 일어나며 탄소 집약적인 구조가 형성됨을 확인하였다. 따라서 SAL을 고온 촉매 공정 후 활성탄의 전구체로 활용할 경우 시료의 열적 안정성 특성으로 인해 가장 높은 탄소 함량(91%)을 지닌 탄소 소재를 높은 수율(20.8%)로 생산할 수 있었다.

Fig. 3에는 제조된 활성탄의 구조를 살펴보기 위한 라만 분광법 측정 후 얻어지는 피크와 이를 1350 cm⁻¹ (I_d), 1600 cm⁻¹ (I_g)에서 분리하여 각 면적을 적분한 값을 바탕으로 계산한 결과를 나타내었다. 일반

Table 4. BET Surface Area and Pore Analysis for Before and After Catalytic Activation of 4 Different Biomass

	S_{total}^a (m ² /g)	V_{total}^b (cm ³ /g)	V_{micro}^c (cm ³ /g)	$V_{meso/macro}^d$ (cm ³ /g)	D_{avg}^e (nm)
SAL	6	0.01	-	0.01	6.739
CCNS	1	-	-	-	6.320
Pinus	1	-	-	-	6.773
Avicel	1	-	-	-	7.704
SALAC	2341	1.344	1.270	0.074	2.296
CCNSAC	1332	0.732	0.633	0.099	2.199
PinusAC	1397	0.775	0.733	0.042	2.219
AvicelAC	1065	0.595	0.412	0.183	2.236

^a S_{total} = BET specific surface area.

^b V_{total} = total pore volume.

^c V_{micro} = micropore volume.

^d $V_{meso/macro}$ = meso- and macro-pore volume calculated by difference between V_{total} and V_{micro} .

^e D_{avg} = average pore diameter.

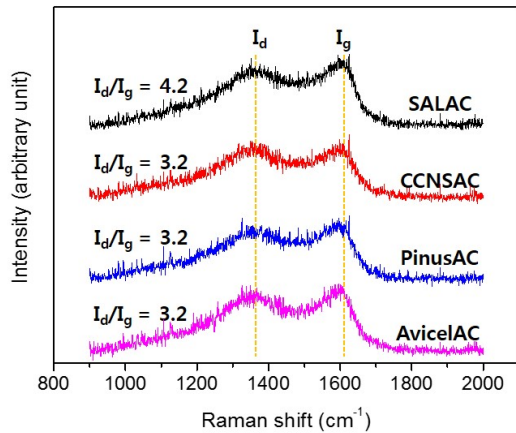


Fig. 3. Raman spectra and I_d/I_g peak ratio of activated carbons.

적으로 I_d 피크는 약 6개 고리 이상의 큰 방향족 구조에서 나타나는 C-C 결합 혹은 탄소막층의 가장자리나 치환 및 결손된 부분, I_g 피크는 그래파이트 구조에 존재하는 sp^2 결합의 진동 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Li *et al.*, 2006; Shimodaira & Masui, 2002; Wang *et al.*, 1990). 모든 활성탄 생성물의 피크가 넓은 면적으로 표현되어 비정질의 탄소 소재가 제조되었음을 확인하였다. SALAC의 경우

다른 활성탄에 비해 상대적으로 높은 I_d/I_g 비율을 나타냈으며 이는 비정질의 탄소막층과 더불어 큰 방향족 구조가 더욱 많이 형성된 것을 의미한다(Li *et al.*, 2006). 따라서 SAL 유래 활성탄은 다른 바이오매스 시료에 비해 탄소 구조 층간 결합이 더욱 확장되어 내부 망상 구조가 발달하며 큰 방향족끼리의 결합 분포가 더 높을 것으로 판단된다.

3.3. 촉매 활성화 공정 전후 표면 및 기공 변화 관찰

고온 촉매 활성화 공정 이후 제조된 활성탄의 비표면적 및 기공 특성을 파악하기 위하여 질소 등온 흡착 실험을 진행하였으며 흡착 등온선을 Fig. 4에 제시하였다. 제조된 활성탄은 국제 순수 응용 화학 연합(International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC)에서 정한 분류에 따라 제 I 형의 흡착 곡선 형태를 나타내었고 따라서 미세기공 분포가 많은 탄소 소재가 제조되었음을 확인하였다. SALAC의 경우 다른 활성탄에 비해 흡착될 수 있는 가스의 총량 또한 높은 것을 볼 수 있다.

흡착 등온선에서 얻어진 활성탄의 비표면적 및 기공 부피, 크기 분포에 관한 수치 데이터를 Table 4

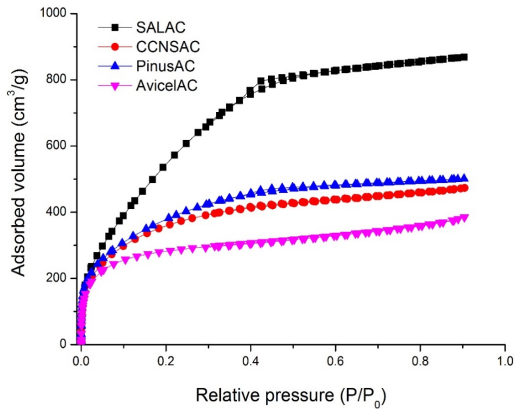


Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of activated carbon from 4 kinds of biomass.

및 Fig. 5에 각각 나타내었다. KOH에 의한 고온 촉매 활성화 공정 이후 4종의 바이오매스 시료는 모두 이전에 비해 BET 비표면적이 크게 증가하였고 기공의 총 부피 또한 증가하였으며 평균 기공 크기의 지름은 작아졌다. 특히 SALAC의 비표면적은 2341 m²/g, 총 기공 부피는 1.344 cm³/g으로 다른 바이오매스에 비해 표면 특성이 더욱 크게 개질되었다. 이러한 비표면적과 기공 부피의 급격한 증가는 촉매 활성화 공정 중 온도가 상승함에 따라 KOH가 시료의 표면뿐만 아니라 탄소 내부 층간 결합 사이에도 침투하여 가스화 반응을 야기하여 탄소 층 사이를 확장시키기 때문으로 판단된다(Romanos *et al.*, 2011). 또한 최초 시료의 높은 탄소 함량은 촉매인 KOH와의 반응 빈도를 높일 뿐만 아니라 층간 결합 팽창 이후 구조의 붕괴를 막을 수 있는 골격 지지 역할을 하기 때문에 개질 특성이 보다 더 두드러질 수 있을 것으로 사료된다. 또한 이 과정에서 구조의 변형이 일어남에 따라 새로운 미세기공 또한 생성될 수 있으며 SALAC의 총 기공 부피 중 약 94.5%가 2 nm 이하 크기의 미세기공인 특징을 보였다. 한편 탄소 함량이 적었던 Avicel 유래 활성탄은 비표면적 및 기공 부피 증가폭이 다른 시료에 비해 낮았으며 상대적으로 중공극 이상 크기의 기공이 더 발달하였다.

Fig. 5에 각 활성탄의 기공 크기에 따른 분포도를 나타내었다. AvicelAC에 존재하는 기공은 0.3 ~ 18 nm

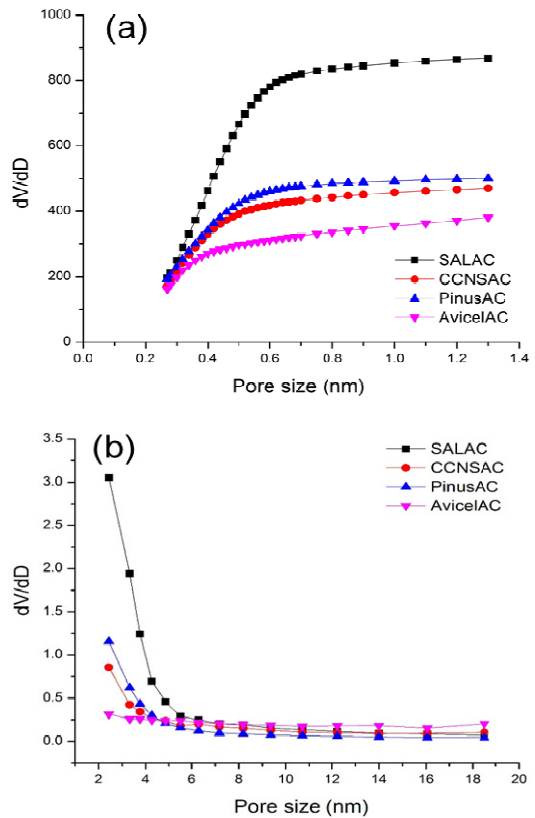


Fig. 5. Pore size distribution of activated carbons ((a) micropore size (b) mesopore size).

범위에서 고르게 분포하는 반면 SALAC, CCNSAC, PinusAC의 경우 4 nm 이하에서 분포도가 집중되어 있으며 특히 SALAC는 2 nm 이하의 미세기공 분포도가 더욱 크게 나타났다. 이러한 기공 분포 특성은 추후 각 활성탄의 활용 분야에도 영향을 미칠 것으로 사료된다.

활성화 공정 전후의 표면 형태 변화를 살펴보기 위해, 네 가지 공시재료와 그에 따른 활성탄에 대해 주사전자현미경(SEM) 촬영을 진행하였다(Fig. 6). 최초 바이오매스 시료는 표면이 밋밋하고 두꺼운 표면을 가지지만 제조된 활성탄의 표면은 층이 얇아지며 갈라짐과 기공이 형성된 것을 시각적으로 확인할 수 있다. 따라서 표면의 거칠기가 증가하며 총 기공 부피 및 비표면적 특성이 크게 개선된 것

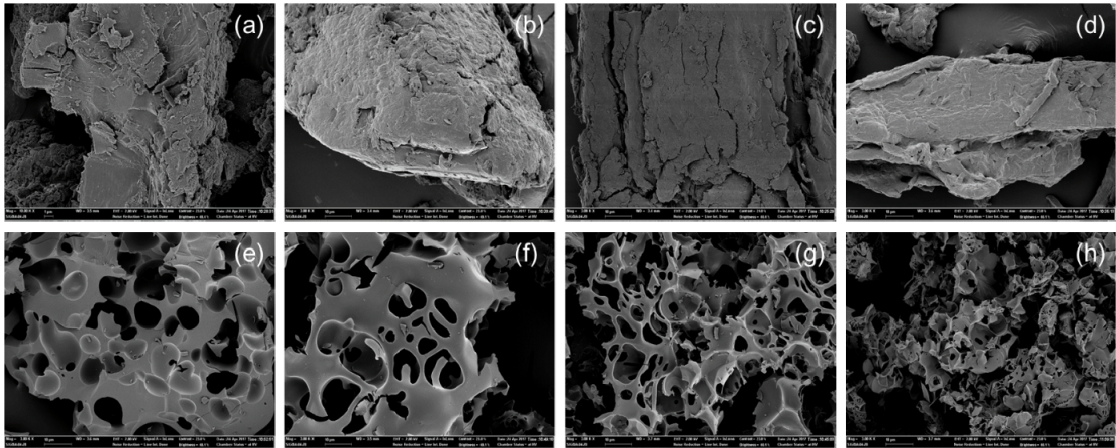


Fig. 6. SEM analysis for before and after catalytic activation of 4 kinds of biomass ($\times 3,000$, (a) SAL, (b) CCNS, (c) Pinus, (d) Avicel, (e) SALAC, (f) CCNSAC, (g) PinusAC, and (h) AvicelAC).

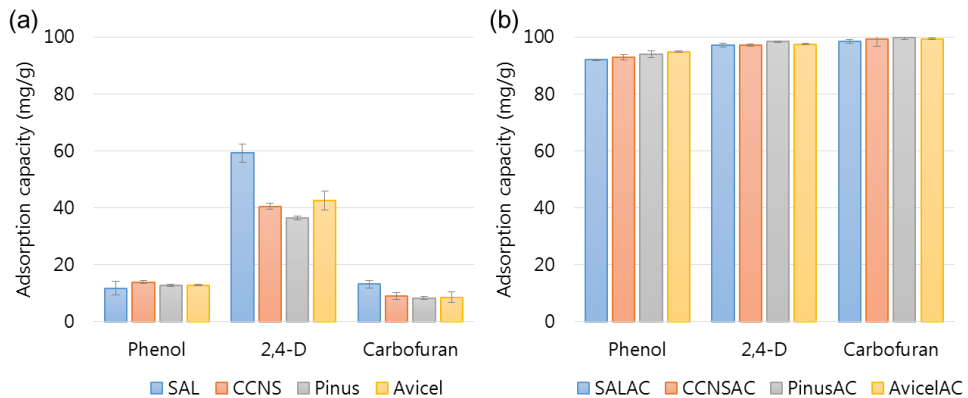


Fig. 7. Adsorption capacity of before and after catalytic activation of biomass samples for 3 kinds of organic pollutants ((a) biomass (b) activated carbon).

로 판단된다. Fig. 6(e)와 나머지 활성탄(f)~(h)를 비교해보았을 때, SALAC은 표면 층을 비롯한 골격 구조가 많이 잔존해있는 반면, 다른 활성탄에선 구조가 붕괴되며 특히 AvicelAC에선 구조 손실이 크게 발생하였다. 이 경향은 앞서 언급한 비표면적 및 미세기공의 개질 정도 결과와도 부합하며 다른 시료에 비해 탄소 함량이 높고 축합된 결합 구조인 SAL의 특성이 촉매 활성화 공정 이후 생성되는 활성탄의 골격 및 구조 발달에도 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

3.4. 3종 유기오염물질에 대한 제거 효율 측정

제조한 활성탄의 친환경 흡착제로서의 활용 가능성을 평가하기 위해 고정형 흡착 실험을 실시하였다. 세 가지 유기물질 페놀, 2,4-D, 카보퓨란을 대상으로 오염물질 표준용액(100 ppm)을 제조하여 각 활성탄의 흡착 효율을 측정한 결과를 Fig. 7에 그래프로 나타내었다. 실험 결과, 각 바이오매스 시료의 흡착 용량(Fig. 7(a)) 8.3 ~ 59.3 mg/g에 비해 제조된 활성탄의 흡착 용량(Fig. 7(b))은 모두 90 mg/g 이상으로

높은 효율을 보였다. 유기물질에 따라 살펴보면, 페놀의 경우 92.0 ~ 94.8 mg/g, 2,4-D와 카보퓨란의 경우 각각 97.1 mg/g과 98.4 mg/g 이상의 흡착 효율을 나타냈으며 이는 다른 문헌에서 제시된 상용 활성탄의 효율(페놀 ~ 51.5 mg/g (Hwang *et al.*, 2017), 2,4-D ~ 80-100 mg/g (Aksu & Kabasakal, 2005; Njoku & Hameed, 2011), 카보퓨란 ~ 96.2 mg/g (Salman & Hameed, 2010))과 비교하였을 때 비슷하거나 더 높은 수치를 나타내었다.

일반적으로 물질 흡착 과정에 관여하는 인자로는 외부 물질과 접촉 기회를 제공하는 비표면적 수치와 직접적인 활성 부위와 관련되어 있는 미세기공의 분포가 존재한다고 알려져 있다. 앞서 살펴본 바에 따르면 본 연구에서 제조한 활성탄의 비표면적이 최소 1065 m²/g에서 최대 2341 m²/g으로 상용 활성탄(~ 900 m²/g)에 비해 높은 수치를 나타내며 생성된 기공의 약 70% 이상이 미세 기공으로 이루어져 있기 때문에 외부 물질을 흡착하기에 좋은 물성을 지닌 것으로 판단된다. 더불어, 탈산소화 및 탈수소화 과정을 거치며 생성된 방향족 구조의 탄소층을 보유하고 있기 때문에 유기물질의 방향족 구조와 반응하는 π - π 결합이 더욱 견고해질 수 있다(Wang *et al.*, 2014). 따라서 바이오매스에 직접적인 촉매 활성화 공정을 적용하여 제조한 활성탄을 유기오염 물질이 함유된 수질에 투입할 경우 효과적으로 오염 물질을 제거할 수 있었다. 더 나아가, 제조 공정 및 활성탄의 물성을 종합적으로 고려해보았을 때 SAL를 이용한 활성탄을 제조할 경우 다른 바이오매스 시료에 비해 더욱 높은 비표면적을 지닌 탄소집약적인 활성탄을 고 수율로 획득할 수 있을 뿐만 아니라 유기오염 수질에 대한 친환경 흡착제로 사용하였을 때 수질 정화 능력 또한 우수한 결과를 나타내었으므로 활성탄 전구체로서의 활용 가능성이 높을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 당화 부산물인 황산리그닌(SAL)과 코코넛셸(CCNS), 소나무(Pinus), Avicel을 원료로 하여 수산화칼륨 촉매를 투입하여 고온 촉매 활성화 공

정을 이용한 나노 세공 활성탄을 제조하였다. 또한 생성된 활성탄(SALAC, CCNSAC, PinusAC, AvicelAC)에 대한 화학, 표면, 기공 특성을 분석한 후 3종 유기 오염물질에 대한 흡착 성능을 각각 평가하였다. 제조된 활성탄의 수율은 20.8% (SALAC) > 15.7% (CCNSAC) > 12.6% (PinusAC) > 6.2% (AvicelAC) 였고 이는 초기 시료의 탄소 함량과 열중량 분석 후 남은 고형분의 함량 순서와 부합하였다. 특히 SALAC의 탄소 함량은 91.0%로 가장 탄소 집약적인 구조를 나타내었으며 라만 분광법 분석으로 비정질의 거대 방향족 구조로 이루어진 탄소막층이 다른 활성탄에 비해 더 많이 존재하는 것을 확인하였다. 비표면적 및 기공 부피 분석 결과 약 6 m²/g, 0.003 cm³/g 미만이었던 바이오매스의 특성이 활성화 공정 이후 각각 1065 ~ 2341 m²/g, 0.412 ~ 1.270 cm³/g으로 크게 향상되었으며 이 중 SALAC의 표면 특성 변화가 가장 두드러지는 것으로 나타났다. 제조 활성탄을 각각 페놀, 2,4-D, 카보퓨란 표준용액에 투입한 후 흡착률을 평가한 결과, 모든 유기물질에 대해 90 mg/g 이상의 우수한 흡착 성능을 보였다. 결과적으로, SAL의 고탄소 촉매 구조가 고온 촉매 활성화 공정 이후 방향족 탄소막층을 함유한 고 비표면적 탄소 소재로 높은 수율로 변환될 수 있으며 더 나아가 유기계 오염 수질에 대한 뛰어난 정화 효율을 나타냈기 때문에 추후 활성탄 전구체 및 친환경 흡착제로써 활용가능성이 높을 것으로 예상된다.

사 사

본 결과물은 농림축산식품부의 재원으로 농림수산식품기술기획평가원의 농생명산업기술 개발사업(115092021CG000)의 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

Aksu, Z., Kabasakal, E. 2005. Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solution on powdered activated carbon. *Journal of Environmental Science and*

- Health Part B 40(4): 545-570.
- Angin, D. 2014. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel* 115: 804-811.
- Arseneau, D.F. 1971. Competitive reactions in the thermal decomposition of cellulose. *Canadian Journal of Chemistry* 49(4): 632-638.
- Choy, K.K., Barford, J.P., McKay, G. 2005. Production of activated carbon from bamboo scaffolding waste—process design, evaluation and sensitivity analysis. *Chemical Engineering Journal* 109(1): 147-165.
- Cruz, G., Pirlä, M., Huuhtanen, M., Carrión, L., Alvarenga, E., Keiski, R. 2012. Production of activated carbon from cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. *Journal of Civil and Environmental Engineering* 2(2): 1-6.
- Fierro, V., Torné-Fernández, V., Celzard, A. 2007. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials* 101(3): 419-431.
- Foo, K., Hameed, B. 2012. Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation. *Chemical Engineering Journal* 180: 66-74.
- González, J., Román, S., Encinar, J., Martínez, G. 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85(1): 134-141.
- Grand View Research 2016. Activated Carbon Market Analysis By Product (Powdered Activated Carbon (PAC), Granular Activated Carbon (GAC)), By Application (Liquid Phase, Gas Phase), By End-Use (Water Treatment, Food & Beverages, Pharmaceutical & Medical, Automotive, Air Purification) And Segment Forecasts To 2024.
- Hidajat, M.J., Riaz, A., Park, J., Insyani, R., Verma, D., Kim, J. 2017. Depolymerization of concentrated sulfuric acid hydrolysis lignin to high-yield aromatic monomers in basic sub-and supercritical fluids. *Chemical Engineering Journal* 317: 9-19.
- Hwang, H., Sahin, O., Choi, J.W. 2017. Manufacturing a super-active carbon using fast pyrolysis char from biomass and correlation study on structural features and phenol adsorption. *RSC Advances* 7(67): 42192-42202.
- Li, X., Hayashi, J.-I., Li, C.-Z. 2006. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel* 85(12): 1700-1707.
- Matsushita, Y., Inomata, T., Hasegawa, T., Fukushima, K. 2009. Solubilization and functionalization of sulfuric acid lignin generated during bioethanol production from woody biomass. *Bioresource technology* 100(2): 1024-1026.
- Matsushita, Y., Inomata, T., Takagi, Y., Hasegawa, T., Fukushima, K. 2011. Conversion of sulfuric acid lignin generated during bioethanol production from lignocellulosic materials into polyesters with ϵ -caprolactone. *Journal of wood science* 57(3): 214-218.
- Nair, K., Kumar, R., Thomas, S., Schit, S., Ramamurthy, K. 2000. Rheological behavior of short sisal fiber-reinforced polystyrene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 31(11): 1231-1240.
- Njoku, V., Hameed, B. 2011. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. *Chemical engineering journal* 173(2): 391-399.
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M. 2014. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation.

- Fuel Processing Technology 125: 200-206.
- Qureshi, K., Bhatti, I., Kazi, R., Ansari, A.K. 2008. Physical and chemical analysis of activated carbon prepared from sugarcane bagasse and use for sugar decolorisation. *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering* 1(3): 145-149.
- Riaz, A., Kim, C.S., Kim, Y., Kim, J. 2016. High-yield and high-calorific bio-oil production from concentrated sulfuric acid hydrolysis lignin in supercritical ethanol. *Fuel* 172: 238-247.
- Romanos, J., Beckner, M., Rash, T., Firlej, L., Kuchta, B., Yu, P., Suppes, G., Wexler, C., Pfeifer, P. 2011. Nanospace engineering of KOH activated carbon. *Nanotechnology* 23(1): 015401.
- Salman, J., Hameed, B. 2010. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination* 256(1): 129-135.
- Shimodaira, N., Masui, A. 2002. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. *Journal of Applied Physics* 92(2): 902-909.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. 2008. Determination of ash in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, Golden, CO.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. 2010. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass: laboratory analytical procedure (LAP). Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory; 2008 April. NREL Report No. Contract No.: DE-AC36-99-G010337. Sponsored by the US Department of Energy.
- Wang, X., Huang, S., Zhu, L., Tian, X., Li, S., Tang, H. 2014. Correlation between the adsorption ability and reduction degree of graphene oxide and tuning of adsorption of phenolic compounds. *Carbon* 69: 101-112.
- Wang, Y., Alsmeyer, D.C., McCreery, R.L. 1990. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials* 2(5): 557-563.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12): 1781-1788.
- Yasuda, S. 1981. Chemical structure of sulfuric acid lignin IV. Reaction of arylglycerol- β -aryl ether with seventy-two percent sulfuric acid. *Mokuzai Gakkaishi* 27: 879-884.