

## 리그닌의 응용(제 1 보). 활성탄 제조 및 성능조사

朴柄珪 · 李丙根 · 李甲龍

경북대학교 공과대학 공업교육과

(1975. 1. 22 접수)

### Application of Lignin(I). Preparation of Active Carbon and It's Adsorptivity

Byung Kak Park, Byung Guen Lee and Gab Yong Lee

Department of Industrial Education, College of Engineering,

Kyung Pook National University, Daegu, Korea

(Received Jan. 22, 1975)

요 약. 1기압하에서 한국산 소나무로부터 lignin을 추출할 수 있는 실험실에서의 최적 조건을 구했고, m. p, 증색반응, IR 등의 방법으로 순수한 lignin임을 확인했다.

추출한 순수 lignin을 진한 황산으로 탄화한 후 전기로 속에서 650°C로 공기 부활하여 활성탄을 제조하였다. 이 활성탄의 광전 비색계에 의한 흡착능을 조사한 결과 89%였다.

**ABSTRACT.** The purpose of this paper is to use lignin. Lignin was obtained by digestion of Korean pine wood, purified, and identified.

After carbonizing lignin by con c-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the resulting carbon was converted into active carbon by activating it in the electric kiln. The adsorptivity of this active carbon was obtained by measurement with a spectro-photometer.

It has been found as a result that adsorption power is 89%.

### 1. 서 론

고분자무정형 물질로서 주로 木質化한 식물의 세포막상에 존재하며 펄프제조시 폐액으로 버려지는 리그닌에 관한 연구가 최근에 대단히 활발하다. 리그닌에 관한 연구는 두분야로 크게 나누어 행해지고 있다. 즉 리그닌의 반응성, 구조의 모델등을 연구하는 소위, 리그닌자체를 연구하는 분야<sup>1~5</sup>와 리그닌에 함유되어 있는 여러기들을 이용하여 자원개발에 중점을 둔 응용리그닌 화학분야이다.

후자의 분야에서 연구한 사람은 적지않다.

Tamlinson, Hibbert<sup>6</sup>는 펄프제조시 아황산 폐액 중의 lignosulfone 산석회를 이용하여 와니린을 제조하였고 또 아황산 폐액중에 황산알루미늄 황산크롬등을 가하여 lignosulfone 산의 알루미늄염 또는 크롬염을 만들어 포름알데히드와 반응시켜 유제(懸濟)의 제조를 시도하였다.

Bridge<sup>7</sup>는 리그닌을 전류하여 페놀류를 얻을 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 실험실에서의 리그닌추출의 최적조건을 구하고 추출한 리그닌의 탄소성분을 이용하여 활성탄을 제조하고 그 흡착성을 조사하였다.

## 2. 실험

시료 및 시약. 시료는 임의의 우리 나라 소나무 톱밥 30 mesh 입도의 30 g을 사용했으며, 아세톤, 염산, 수산화나트륨, dioxane, 에틸에테르 등은 특급 또는 일급 시약을 사용했다.

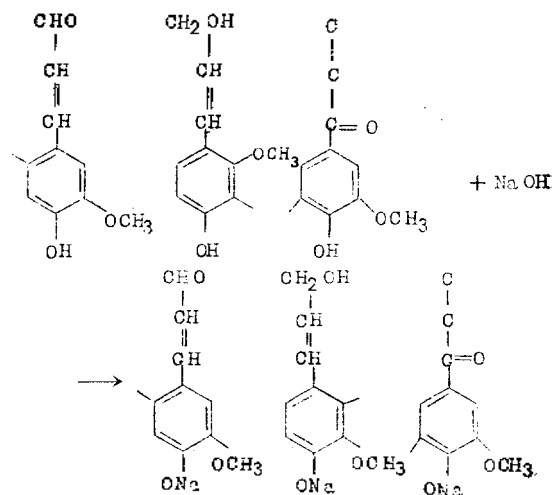
**Lignin의 추출 과정.** Lignin을 분별 채취하는 방법에는 크게 나누어 두 가지로 나눌 수 있다<sup>7</sup>. 즉 첫째는 섬유소 및 기타 탄수화물을 용해시키고 lignin을 불용해 잔사로 얻는 방법과 둘째는 섬유소 및 탄수화물을 불용해로 남기고 lignin을 용해해서 얻는 방법이다.

본 실험에서는 후자의 lignin 용해법을 이용했다. 즉 30 mesh 입도 30 g의 톱밥과 수산화나트륨용액 1 l을 둥근 플라스크에 넣고 환류 증해(蒸解)시켰다. 그리고 이때 일어나는 반응은 cellulose를 포함한 대부분의 hemicellulose는 불용해 상태로 남고 lignin과 일부의 hemicellulose, 수지, 기타의 유기 불순물이 용해된 상태로 남는다. 이것을 여과하여 분리시키고 수산화나트륨 용액에 용해된 물질을 염산으로 중화시키면 lignin을 포함한 일부의 hemicellulose 등은 침전한다. 이 침전물을 아세톤으로 용해시켜 lignin 등의 용해되는 물질과 불용성물질을 다시 여과시켜 분리한 뒤 아세톤에 의해 용해된 물질만을 20%의 염산으로 염색시키면 lignin은 침전하며 일부의 hemicellulose, 수지, 기타의 유기 불순물은 용액속에 용해된 상태로 남게 된다. 이것을 다시 여과하여 lignin을 채취할 수 있었다. 채취한 lignin을 정제하는 방법은 dioxane에 lignin을 용해시키면 lignin은 용해되고 기타의 유기 불순물은 불용해 상태로 남으며 이것을 다시 여과하여 용해된 lignin을 역시 20% 정도의 염산으로 염색시켜 얻은 다음 다시 lignin을 에틸에테르 용액에 넣으면 lignin은 불용해 상태로 남고 나머지의 hemicellulose가 용해 됨으로 정제된 lignin을 분리시킬 수 있었다. 이렇게 해서 얻은 lignin의 확인 방법은 적외선 스펙트럼과 용점을 측정한 결과 본 실험에서 얻은 lignin은 184~185° 정도 였으며 spruce milled wood lignin은 185~186°에 가까웠다<sup>8</sup>. 또한 염산 산성 하에서 lignin에 페놀을

넣으면 청록색을 나타내고 염산염이나 황산염의 존재하에 약산성의 아닐린을 lignin에 넣으면 황색을 나타내는 lignin의 증색 반응의 결과를 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

Lignin 분자 내의 활성기로서는  $-OCH_3$ ,  $-OH$ ,  $>CO$ ,  $-CHO$ 가 등이 포함되어 있음이 알려져 있는데<sup>12</sup> 전술한 바와 같이 아직까지 어떠한 활성기가 어떻게 결합되어 있는가에 대한 정확한 구조 또는 반응성을 단언할 수 없으나 용해반응 기구는 실제로 여러 반응 단계로 진행된다고 생각할 수 있으며 그 중에서 수산화나트륨 용액속에서 일어나는 중요한 한가지 반응 기구는 다음과 같이 추측된다.



**활성탄 제조.** 정제한 lignin을 진한황산에 넣으면 검게 탄화된 lignin이 침전한다. 진한황산으로 인한 점성이 큰 용액의 점도를 줄이기 위해 수산화나트륨 용액으로 중화하고 계면활성제를 넣어 원심분리시켜 건조하였다. 이것을 전기로 속에서 500~650°C<sup>11</sup>로 탄화 lignin 1g당 20분간 공기로 활성화시켜 활성탄을 제조하였다. 이때 650°C에서 공기로 활성화된 활성탄의 광전 비색계에 의한 흡착능은 88~89%였다.

이외의 반응 기구도 추측할 수 있으나 페놀성  $-OH$ 에 수산화나트륨이 반응해  $-ONa$ 의 염을 형성해서 용해하는 반응이 일반적인 것으로 추

측된다.

실험실에서 lignin을 추출하는 최적 조건을 구하기 위해 농도와 수득률, 가열 시간과 수득률 간의 관계를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 1, 2에 각각 도시하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 수산화나트륨 용액의 최적농도가 3.0~3.5% 일 때가 수득률(8%)이 가장 높음을 알 수 있다. 공업적인 펄프제조 공정에서는 수산화나트륨 용액의 최적 농도가 6.5~8.5%일때 수득률(20~35%)이 가장 높은 것으로 알려져 있다. 이 공업적인 방법과 실험실에서 lignin을 증해할때 농도가 일치하지 않는 이유는 다음과 같이 생각된다.

Fournier에 의하면 수산화나트륨 용액의 농도가 너무 높으면 목재에 대한용액의 침투력이 약화된다고 하였다<sup>13</sup>. 공업적으로 목재를 증해할 때는 증해관의 내부 압력이 5.5~6.5 atm 정도 이므로 끓는 점이 높아서 일반적으로 160~170°가 되며 농도가 높다 하더라도 목재에 대한 침투력은 증가한다고 본다. 그러나 실험실에서는 상압에서 환류 증해 했으므로 끓는 점은 101~104°C에 불과하였다. 끓는 점이 101~104°C 정도로서는 목재의 섬유소와 lignin 사이의 결합력을 파괴하는 농

도는 당연히 저하할 것이라는 것을 추측할 수 있다.

Fig. 2.에서 알 수 있는 바와 같이 가열 시간은 5시간이 최적임을 알 수 있다. 약 5시간이 지나면 NaOH 용액이 침투된 부분은 모두 용해되어 lignin 염이 용액 속으로 추출되어 평형에 도달하며 가열 시간을 더 많이 하면 할수록 수득율이 감소하는 이유는 수산화나트륨 용액 속에 용해된 lignin이 분해 또는 축합등의 반응 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3, 4에서 우리 나라 소나무 lignin과 Björkman's lignin인 spruce milled wood lignin (MWL)과 Brauns native lignin (BNL)의

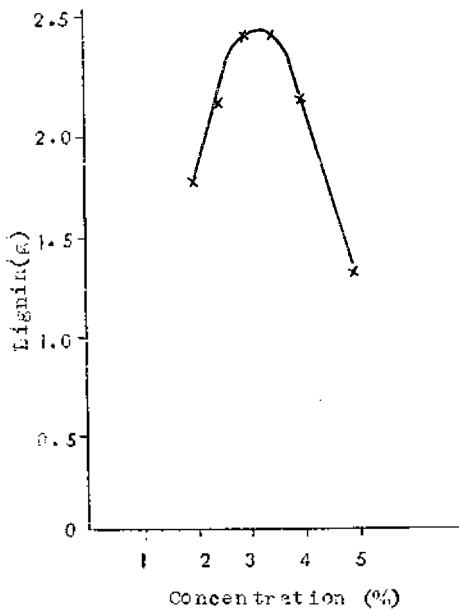


Fig. 1. A plot of yield versus NaOH concentration.

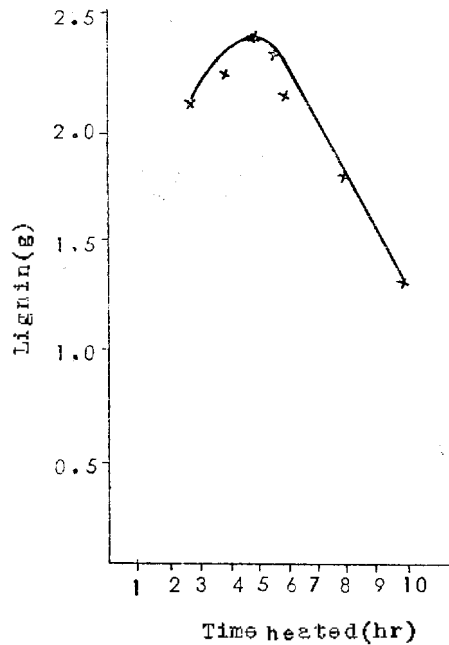


Fig. 2 The relation between yield and time heated.

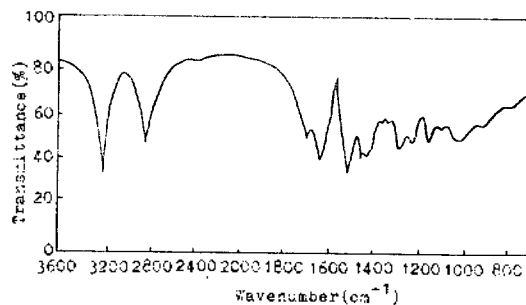


Fig. 3. IR Spectrum of the Korean pine tree lignin.

적외선 스펙트럼을 비교하였다.

여기서 3,200 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 —OH, 2,800 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 —OCH<sub>3</sub>, 1,660 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 >CO, 1,600 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 방향족 CH 등을 나타내는 특성 피크들이 보는 바와 같이 잘 나타나 있다. 그리고 1,400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 우리나라 소나무 lignin 과 MWL, BNL 이 나타내는 적외선 스펙트럼에 차이가 있음을 발견할 수 있다. 이것은 수중에 따라 lignin, 활성기들이 결합을 다르게 하고 있는 것으로 추측된다.

그리고 본 실험에서 추출한 우리나라 소나무 lignin 은 MWL 및 BNL 과를 비교해 볼때 거의 일치된 특성 피크들에 의해 순수한 lignin 임을

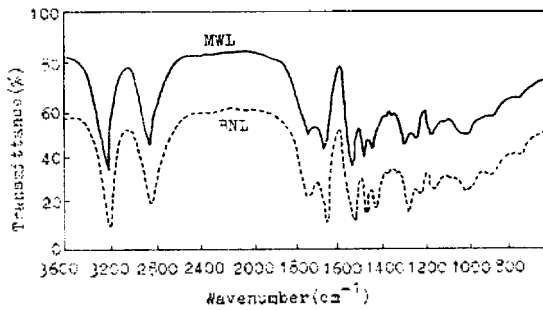


Fig. 4. IR Spectra of MWL and BNL.

확인할 수 있었다.

Table 1 에서 진한황산으로 탄화시킨 lignin 의 공기 부활 온도와 활성탄이 흡착하는 시간과의 관계를 표기해 놓았다. 공기 부활 온도를 높임으로 활성탄의 흡착능이 증대함을 알 수 있다. 그러나 650°C 이상에서는 완전 연소됨을 실험 결과 알았다. 그리고 일제 시중 활성탄과 메틸렌 블루 용액의 흡착능을 비교한 결과 일제 시중 활성탄보다 흡착능이 다소 떨어지는 결과를 보았다. 그 이유는 공기 부활의 조건 등이 문제인 것으로 추측된다. 그리고 이때 활성탄의 흡착 시간을 5분과 13분으로 제한한 이유는 시간이 경과함에 따라 흡착능의 변화를 고찰하기 위함이며 13분이 지나면 활성탄의 흡착은 거의 끝남을 알았다.

Table 2 에서 lignin 의 공기 부활 온도에 따라 활성탄의 수득률을 나타내었다.

#### 4. 결 론

(1) 실험에서 환류 증해하여 lignin 을 추출할 수 있는 최적 조건을 구했다. 즉 수산화나트륨의 농도는 3.0~3.5 % 이고 가열시간은 짧은 온도하에서 5시간일 때가 최적임을 알았다. 그리고 순

Table 1. A comparison of adsorptivity between our active carbon and commercial active carbon.

Sample	Our active carbon				Commercial active carbon			
	Time (min)	Ads. (%)	Time (min)	Ads. (%)	Time (min)	Ads. (%)	Time (min)	Ads. (%)
400(°C)	0.384	63.40	0.352	66.30				
500(°C)	0.190	81.89	0.145	86.21				
600(°C)	0.153	85.62	0.131	87.32				
650(°C)	0.134	87.28	0.188	88.78	0.175	88.16	0.075	92.83

Ads. : Adsorptivity, wave length: 610mμ absorbance: 1.05, methylene blue solution: 40ml, our active carbon: 0.01g, commercial active carbon: 0.01 g.

Table 2. A comparison of yield between lignin and active carbon.

Sample	Lignin(g)	Active carbon(g)	Yield(%)
400(°C)	2.0	1.61	80.5
500(°C)	2.0	1.50	75.0
600(°C)	2.0	1.38	69.0
650(°C)	2.0	1.32	66.0

수한 lignin 의 확인 방법은 적외선 스펙트럼, 증색반응, 용점 측정의 방법이였다.

(2) 순수한 lignin 을 진한 황산으로 탄화하고 650°에서 공기부활시켜 활성탄을 제조하고 그 활성탄의 광전 비색계에 의한 메틸렌 블루 용액의 흡착능을 조사한 결과 88~89 %의 흡착을 나타내었다.

인용 문헌

1. S. Rydholm, "Pulping Process" John-Willey & Sons, Ltd. 194~207, 1965.
2. E. Aldr, *Papier*, 15, 604 1961.
3. F. E. Brauns, "Chemistry of Lignin", Press New York, 1952.
4. F. E. Brauns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 2121 (1939).
5. E. Hägglund, "Wood Chemistry", Academic Press New York, (1951).
6. G. H. Tamlinson etal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 348 (1936).
7. G. L. Bridge, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1174 (1938).
8. E. Hägglund, H. Richtzenhain, *Tappi*, 35, 281 (1952).
9. Adzuki, "Pulp and Paper", Marzen Publishing Company in Japan, 168, 1954.
10. N. K. Chaney, *Trans. Electro chem. Soc.*, 36 (1919); *U. S. Patents*, 2, 497, 543;1, 497, 543; 1, 499, 908.
11. V. N. Alkseev, *Colloid J. (U. S. S. R.)*, 3, 667 (1937).
12. J. J. Morgan and C. E. Fink, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 219 (1946).
13. Yonezawar etal, "Wood Chemistry (I)," Kyoritz Publishing Company in Japan, 317, 1968.
14. E. Hägglund, "Wood Chemistry," Academic Press, New York, 1953.