

리그닌 열분해 잔류고형물을 원료로 한 활성탄의 제조

이종집* · 윤성욱 · 이병학

*천안공업대학 공업화학과
단국대학교 공업화학과

(1999년 7월 12일 접수, 1999년 10월 8일 채택)

Manufacture of Activated Carbon based on Solid Residue after Lignin Pyrolysis

Jong-Jib Lee* · Sung-Wook Yoon · Byung-Hak Lee

**Dept. of Industrial Chemistry, Chonan National Technical College
Dept. of Industrial Chemistry, Dankook University*

ABSTRACT

In this study, activated carbon was prepared from solid residue after lignin pyrolysis by using zinc chloride as an activation agent. The steam activation method was adopted to manufacture activated carbon from solid residue after lignin pyrolysis. The effect of process operation variables such as activation temperature, activation time and mass of activation agent added to char on the pore structure and specific surface area of the activated carbon was investigated. Activated carbon with high surface area and well-developed pore structure could be prepared, when solid residue after lignin pyrolysis was mixed with zinc chloride of 300 wt% and then the mixture was activated for 1 hour at 1000°C in a stream of nitrogen.

Key Words : Activated Carbon, Adsorption, Solid Residue after Lignin Pyrolysis

요 약 문

리그닌의 열분해반응 후 발생하는 잔류고형물을 활용해보고자 $ZnCl_2$ 로 활성화하여 활성탄을 제조하였다. 공정변수로 설정한 활성화 온도, 활성화 시간 및 활성화제의 첨가량 등이 활성탄의 세공구조와 비표면적에 미치는 영향을 조사하여 최적 활성화 조건을 구하였다. 리그닌의 열분해 잔류고형물에 활성화제인 염화아연을 300wt% 첨가한 것을 질소분위기에서 $1000^{\circ}C$ 로 1시간 동안 활성화시켰을 때 비교적 높은 비표면적과 흡착능을 가지면서 세공구조가 잘 발달된 활성탄을 제조할 수 있었다.

주제어 : 활성탄, 흡착, 리그닌 열분해 잔류고형물

1. 서 론

활성탄은 다양한 크기의 세공이 잘 발달된 세공구조를 가지고 있기 때문에 기상 및 액상에서 흡착능이 우수하여 최근의 산업 발전과 더불어 배출이 늘어나고 있는 각종 환경오염물질에 대한 공해방지 대책의 한 수단으로 적극 활용되고 있다.¹⁾

활성탄의 제조원료로는 아자각, 목재, 톱밥, 호도각 등의 목질계와 이탄, 갈탄, 역청탄, 무연탄, 찻잎 등의 석탄계가 많으며 석유계탄소 및 열분해탄소 등도 이용되고 있는데 활성화 조건에 따라 활성탄의 물성이 크게 달라진다고 알려져 있다.

현재 국내의 활성탄 소비량은 연간 3~4만 톤 정도이며 매년 약 10% 정도 수요가 증가하고 있는 추세이지만 대부분 아자각을 원료로 사용하고 있기 때문에 원료의 다양화가 필요하다.²⁾ 리그닌은 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 함께 목재를 이루고 있는 고분자 무정형 물질로서 효과적으로 다양하게 이용할 수 있는 가능성이 높다. 본 연구에서는 펄프제조 시 폐액중에 함유되어 다량 버려지고 있는 리그닌을 회수·정제하여 $400^{\circ}C$ 에서 acetone을 사용한 액화 열분해에 의해 1,3,5-trimethyl benzene, mesityl oxide 및 methyl isobutyl ketone 등과 같은 액상의 연료 및 연료첨가물질을 제조하는 과정에서 발생하는 열분해반응 후의 잔류고형물로부터 활성탄을 제조한 다음 등온흡착계수를 검토하고 흡착제로서의 이용 가능성을 분석하여 폐기물로부터 유용한 자원을 회수 사용할 수 있는 재활용방법에 대해 조사해 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

펄프공장에서 부산물로 얻어지는 리그닌을 정제된 분말상의 kraft lignin인 Indulin AT(Westvaco Co.)에 아세톤을 첨가한 다음, $350\sim 400^{\circ}C$ 의 온도에서 20~80분간 열분해반응을 거쳐 액상의 연료 및 연료첨가제를 제조하는 과정에서 폐기물로 발생하는 고상물질을 원료로 사용하였다. 이 잔류고형물을 건조기에서 $110\pm 5^{\circ}C$ 로 24시간 이상 건조하여 활성탄의 제조원료로 사용하였다.

2.2. 활성화반응장치

전기로에 $1000mm(l)\times 60mm(d)\times 5.5mm(t)$ 크기의 스테인레스강관을 설치하고 일정량의 시료를 알루미늄나 보트에 담아 로속에 넣고 활성화 반응을 수행하였다. Silicon 고무로 막은 관내부를 불활성 분위기로 만들기 위해 질소기체를 통하게 하였으며 temperature controller를 사용하여 반응온도를 조절하였다.

2.3. 활성탄 제조

약 50mesh로 분쇄한 탄화상태의 리그닌 액화열분해 잔류고형물을 일정량 취한 다음, 활성화제인 $ZnCl_2$ 의 첨가량을 시료무게의 100, 200 및 300

wt%로 다르게 첨가하고, 활성화 촉매인 염산과 증류수를 10wt%씩 가하여 충분히 교반한 후, 약 30 분간 침적시켜 반고체상태로 만들었다. 이것을 알루미늄나 보트에 담아 활성화반응장치 내부에 넣고 질소 분위기 하에서 활성화시켰다. 이 때 활성화 온도는 700~1100℃범위에서 100℃ 간격으로 달리하였고, 활성화 시간은 1, 2 및 3시간으로 변화시켜 활성탄을 제조하였다.

제조한 활성탄은 약 50mesh로 분쇄하고, 시료 내에 남아있는 Zn분을 제거하기 위하여 10% 염산 용액으로 끓인 후, 온수로 여러 번 세척하였다. 이를 건조기에서 110±5℃로 24시간 이상 건조시킨 다음, 데시케이터에 보관하여 물성조사 및 흡착능 실험에 사용하였다.

2.4. 비표면적 및 세공분포의 측정방법

활성탄의 비표면적과 세공분포는 BET 비표면적 측정장치 (Micromeritics instrument Co. ASAP 2010)를 이용하여 측정하였다. 105±5℃에서 충분히 건조한 시료 0.1g을 시료관에 넣고 전처리 포트에 장착한 다음, 온도를 300℃로 유지시키면서 8~12시간 동안 50µmHg 이하의 압력에서 배기하여, 세공내의 미량의 수분 및 공기를 제거하였다. 완전히 배기된 시료의 정확한 무게를 잰 다음, 분석 포트로 옮겨 액체질소온도에서 상대압력을 변화시켰을 때, 흡착 및 탈착되는 질소의 양으로부터 등온선을 구하고, 세공분포를 조사하였으며, 상대압력 0.2 이하에서 8 point를 선택한 후, plot하여 BET식에 의한 비표면적을 측정하였다.

2.5. EBT 흡착실험

2.5.1. pH별 흡착실험

초기 농도가 20mg/l 인 eriochrome black T (C₂₀H₁₂N₃NaO₇S, 이하 EBT로 표기)수용액 100 ml의 pH를 완충용액을 사용하여 3~10까지 다르게 고정시킨 후, 순수로 충분히 침지시킨 입상활성탄을 각각 50mg(건조기준 질량) 첨가하였다. 이것을 항온진탕기에서 20℃로 12시간 동안 충분히 진탕시켜 평형농도에 도달시킨 후 여과하고, 여액 중에 남아있

는 EBT의 농도를 분석하여 흡착율을 조사하였다.

EBT의 농도는 540nm의 고유흡수파장에서 UV-Spectrophotometer(Hitachi Co. N-2000)를 이용하여 흡광도를 측정한 다음, 미리 준비된 검량선에 의해 결정하였다.

2.5.2. 등온흡착실험

최적 pH로 고정시킨 초기농도 20 mg/l 의 EBT 수용액 100ml에 침지된 활성탄을 건조기준 질량으로 10, 30, 50 및 60mg씩 각각 다르게 첨가하였다. 이것을 20℃에서 항온진탕기로 12시간 동안 충분히 진탕시켜 평형농도에 도달시킨 후, 여과하여 여액 중에 남아있는 흡착질의 농도를 UV-Spectrophotometer로 분석한 결과로부터 흡착등온선을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 제조

3.1.1. 활성화 온도의 영향

활성화 온도가 활성탄의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 활성화 시간을 1시간, 활성화제의 첨가량을 100wt%로 고정하고, 활성화 온도를 700~1100℃까지 100℃ 간격으로 변화시켜 활성탄을 제조하고, 각각의 비표면적을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다.

활성화 온도에 따른 비표면적을 살펴보면, 700℃에서 900℃까지는 온도상승에 따라 800 < 830 < 840m²/g으로 서서히 증가하다가 900℃와 1000℃ 사이에서는 크게 증가하여, 1000℃에서 가장 높은 960m²/g을 나타냈으나 1100℃가 되면 오히려 비표면적이 900m²/g으로 감소하는 현상을 보였다. 이와 같은 현상은 고온에서 과활성화로 인해 미세공끼리 합쳐지는 세공의 합체현상이 발생하여 보다 큰 세공이 생성되었기 때문이다.³⁾

3.1.2. 활성화 시간의 영향

본 실험에서는 최적 활성화 시간을 규명하기 위하

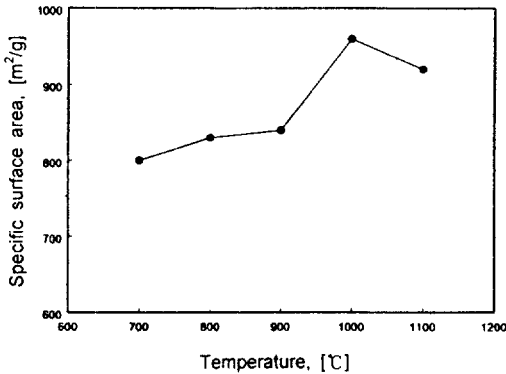


Fig. 1. Effect of activation temperature on specific surface area of activated carbon prepared from solid residue after lignin pyrolysis. Amount of ZnCl₂ added : 100 wt%, activation time : 1 hr.

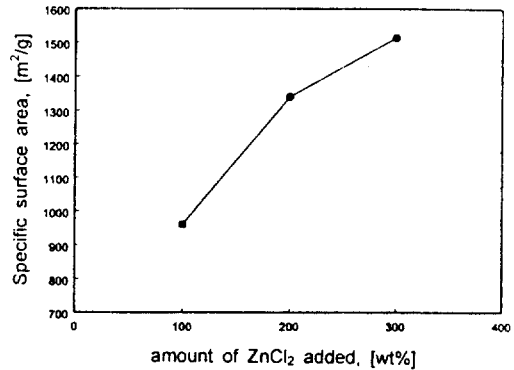


Fig. 3. Effect of amount of ZnCl₂ added on specific surface area of activated carbon prepared from solid residue after lignin pyrolysis at 1000°C. Activation time : 1 hr.

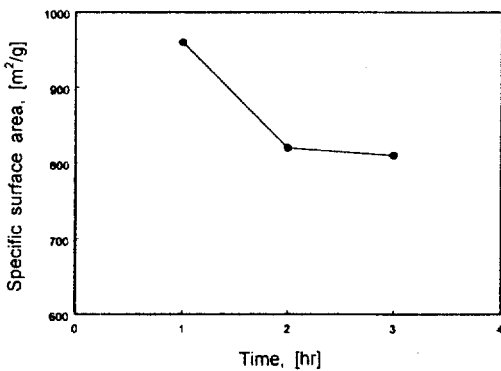


Fig. 2. Effect of activation time on specific surface area of activated carbon prepared from solid residue after lignin pyrolysis at 1000°C. Amount of ZnCl₂ added : 100 wt%.

여 활성화온도는 1000°C, 활성화제 첨가량은 100 wt%로 고정하고, 활성화시간을 1~3시간 범위에서 1시간 간격으로 변화시켜 활성화하였다. Fig. 2는 활성화시간에 따른 비표면적을 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 활성화 시간이 1시간 일 때가 가장 좋은 비표면적값을 나타냈는데, 이때의 비표면적은 960m²/g였다. 그러나 활성화 시간이 2시간 이상이 되면 비표면적이 820>810m²/g로 급격히 감소하는데, 이것은 장시간 활성화 반응을 할

경우, 활성탄의 회분 함량이 증가할 뿐만 아니라, 과 활성화로 인해 비표면적값을 크게 해주는 micropore 보다 macropore가 많이 형성되기 때문이라고 생각 된다.⁴⁾

3.1.3. 활성화제 첨가량의 영향

활성화 시간을 1시간, 활성화 온도를 1000°C로 고정시킨 후, 리그닌 액화열분해 잔류고형물에 대한 ZnCl₂의 첨가량을 질량비로 각각 100, 200, 및 300wt%로 변화시켜 활성탄을 제조하였으며, 이들의 비표면적을 조사하여 Fig. 3에 나타냈다.

그림에서 보듯이 활성탄 제조시 ZnCl₂의 첨가량이 100wt%에서 300wt%로 증가함에 따라 비표면적도 960 < 1340 < 1514m²/g로 계속 증가한다. 이러한 경향은 리그닌에 아세톤을 용매로 가해 액화열분해반응을 하고 난 잔류고형물의 표면에는 여러 종류의 열분해 생성물이 잔존해 있어서 활성화 반응시 시료내부로 ZnCl₂가 침투하기가 어려워져서 과량의 ZnCl₂가 필요한 것으로 생각된다.

이상에서 보듯이 리그닌 액화열분해 잔류고형물을 원료로 하여 활성탄을 제조할 경우, 최적의 활성화 조건은 1000°C의 활성화 온도에서 활성화제인 ZnCl₂의 첨가량을 시료무게의 300wt%로 첨가하여 1시간 동안 활성화시키는 경우였으며, 이때의 비표면적은 1514m²/g이었다. 한편 비표면적은 ZnCl₂의

첨가량이 100wt%에서 300wt%로 증가하여도 계속 커지는 것으로 나타났기 때문에 ZnCl₂를 300 wt% 이상으로 첨가하는 것에 대해 차후 좀더 검토할 필요가 있을 것으로 생각된다.

3.2. 세공분포

최적의 활성화조건에서 제조한 활성탄을 액체질소온도에서 질소압력(P)을 포화증기압(P₀)까지 흡착한 후 바로 탈착한 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

그림을 보면 질소압력을 높여가면서 얻은 흡착등온선과 압력을 낮추어가면서 얻은 탈착등온선이 서로 일치하지 않는 히스테리시스(hysteresis)가 나타나는데, 이것은 모세관 응축으로 생성된 매니스커스(meniscus)의 반지름과 모양이 흡착과 탈착시에서로 다르기 때문이며 활성탄내부에는 모세관 응축을 일으키는 세공크기인 세공직경 4nm 이하의 micropore와 4~200nm의 mesopore가 생성되었음을 예측할 수 있었다.

흡-탈착곡선의 히스테리시스 형상으로 세공의 모양을 추정할 수가 있는데, Fig. 4의 히스테리시스의 모양은 de Boer⁵⁾가 분류한 히스테리시스 루프(hysteresis loop)에서 B형과 유사하여 평행판상형의 세공이 주로 생성된 것으로 추측할 수 있었다.

또 질소흡착등온선의 각 점은 압력(P)에 해당하는 세공직경 이하의 전체 모세관 내에 응축된 질소의 부피를 나타내며, 이 값에 의하여 각 압력에 대한 세공직경 이하의 전체 세공부피를 얻을 수 있고, 세공직경에 따른 세공분포도 알 수 있다. Fig. 5에서는 최적 조건에서 제조한 활성탄의 세공분포를 나타내었다. 그림을 보면 활성탄의 세공은 직경 2nm부근에서 다량 분포하여 micropore가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었으며, 20~100nm 부근의 mesopore도 다소 생성되어 목질계활성탄의 세공구조특성인 이원구조(bimodal)가 나타나는 것을 알 수 있었으며 이에 따라 흡착곡선과 탈착곡선의 히스테리시스가 일어나는 것을 세공분포로부터 다시 확인할 수 있었다.

3.3. EBT 흡착실험

최적 활성화 조건인 활성화 온도 1000℃, 활성화

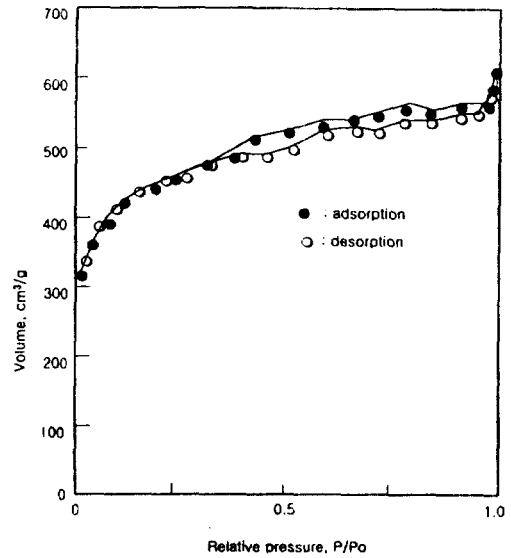


Fig. 4. Nitrogen isotherm of activated carbon based on solid residue after lignin pyrolysis.

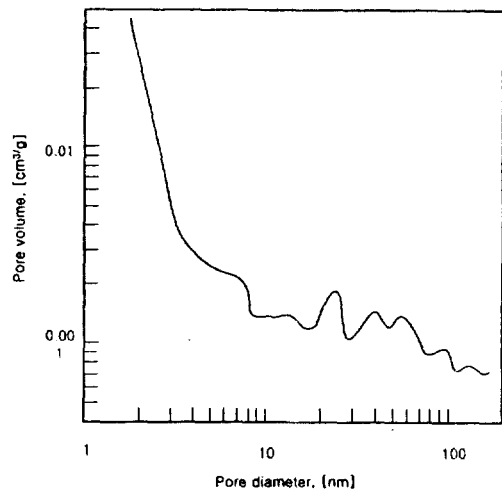


Fig. 5. Pore volume distribution of activated carbon based on solid residue after lignin pyrolysis.

제 첨가량 300wt%, 활성화 시간은 1시간에서 제조한 활성탄에 대해 EBT 흡착실험을 수행하였다.

3.3.1. pH의 영향

pH 값이 다르게 고정된 초기농도 20mg/l의 EBT수용액에 제조한 활성탄을 50mg씩 가하여 흡착시킨 후, 각 활성탄의 pH별 흡착율을 Fig. 6에 나

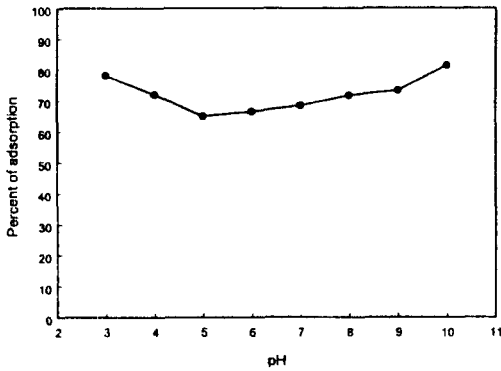


Fig. 6. Effect of pH on adsorption of EBT by activated carbon.

타내었다. 그림을 보면, 중성부근에서의 흡착율은 낮지만 산성과 염기성 부근에서 높은 흡착율을 나타내어, pH 3에서 초기농도의 78.1%, pH 10에서 81.4%가 각각 흡착·제거되었다. 이것은 지시약으로도 사용되는 EBT가 pH 변화에 따라 아조형 염기성형태 및 chinoid형 산성형태로 존재하기 때문에 산성과 염기성 영역에서 모두 흡착율이 높은 것으로 판단된다.⁶⁾

3.3.2. 흡착등온선

액상흡착에 있어서 용액의 평형농도 C와 흡착량 q 사이의 흡착평형관계는 대부분 다음과 같이 선형화된 Freundlich식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{ Freundlich식 : } \ln q = \beta \ln C + \ln k$$

활성탄을 20℃의 항온하에서 EBT흡착실험으로부터 얻은 평형농도와 평형 흡착량과의 관계를 Freundlich 식을 사용하여 선형화시킨 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 최소자승법을 사용하여 구한 흡착계수를 Table 1에 표기하였다.

Freundlich의 흡착평형식에 대한 일치성을 나타내는 상관계수 r은 0.991로 EBT흡착실험에서 평형농도와 흡착량과의 관계가 Freundlich식에 잘 적용됨을 알 수 있다. 그리고 北川睦夫⁷⁾에 의하면 Freundlich식의 흡착계수 중에서 평형흡착량을 나타내는 k값은 클수록 좋으며 흡착등온선의 기울기를 나타내는 β의 값은 0.1~0.5 범위에 있는 것이

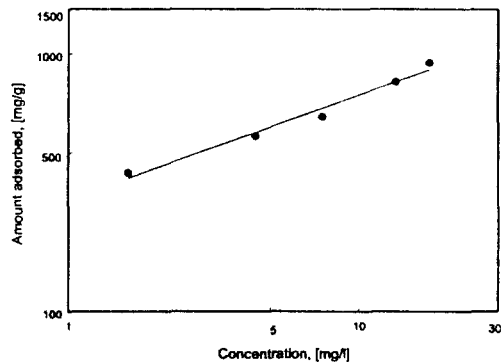


Fig. 7. Freundlich isotherm for EBT adsorption.

Table 1. Estimated adsorption parameters and correlation factors

Freundlich isotherm		
k	β	r
268.0	0.409	0.991

활성탄량의 증가에 따른 수중의 잔존물질량의 감소가 크기 때문에 흡착처리에 효과적이라고 했는데 본 연구에서 얻은 k값은 268.0으로 매우 크고, β값은 0.409로 EBT의 흡착처리가 효과적일 수 있다는 것을 나타낸다. 따라서 리그닌 액화열분해 잔류고형물로부터 제조한 활성탄을 실제적인 흡착처리에 효과적으로 활용할 수 있으며 이에 따라 본 연구자료는 폐기물재활용 및 자원회수의 한 방법으로 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

- 1) 리그닌을 원료로 하여 활성탄을 제조하는데 최적의 활성화 조건은 각 조건별로 제조한 활성탄의 비표면적을 살펴본 결과, 활성화 온도는 1000℃, ZnCl₂ 첨가량은 시료무게의 300wt%, 활성화 시간은 1시간으로 나타났으며, 이 조건에서 제조한 활성탄의 비표면적은 1514m²/g이었다.
- 2) 최적조건에서 제조한 활성탄의 질소흡착·탈착등온선에서 나타난 히스테리시스(hystere-

sis)는 de Boer에 의한 히스테리시스 루프(hysteresis loop)의 B형에 가깝게 나타나 형성된 세공의 형태가 주로 평행판상형의 세공임을 예측할 수 있었다. 또한 세공분포를 살펴본 결과, 주로 세공직경 2nm 부근의 micropore가 잘 발달되어 있었으며, 20~100nm의 mesopore도 다소 생성되었음을 확인할 수 있었다.

- 3) 최적조건에서 제조한 활성탄의 pH별 EBT 흡착실험 결과, 산성과 염기성에서는 높은 흡착율을 중성에서는 저조한 흡착율을 보였다. 또한 산성보다는 염기성에서의 흡착율이 다소 우수했으며, pH 10에서 초기농도(20mg/l)의 81.4%로 최고의 흡착율을 나타냈다.
- 4) EBT 등온흡착실험치를 Freundlich식에 각각 적용시켜 살펴본 결과, 흡착평형관계는 상관계수 0.991로 Freundlich식에 잘 맞았으며, Freundlich식의 흡착계수인 β 값이 0.409로 리그닌으로부터 제조한 활성탄이 효과적인 흡착처리에 이용될 수 있음을 알았다.

사 사

본 연구는 에너지관리공단 R&D 센터의 대체에너지개발사업 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

기 호 설 명

- C : concentration in equilibrium
- k : Freundlich parameter
- q : amount adsorbed
- r : correlation factor for Freundlich equation
- β : Freundlich parameter

참 고 문 헌

1. 北川陸夫 外, 活性炭工業, 重化學工業通信社, pp. 29~37(1974).
2. 김용건, "흡착제와 그 활용에 관한 Workshop (III)," 한국화학공학회, p. 251(1995).
3. 김상철, 홍인권, "석탄을 원료로 하는 활성탄의 제조와 물성," 대한환경공학회지, 20, 745 (1998).
4. 박병옥, "리그닌 응용(제1보), 활성탄 제조 및 성능조사," 대한화학회지, 20, 153(1976).
5. 柳井 弘, 吸着工學要論, 共立出版, p. 85(1977).
6. Ivanova, L. S., et al., Adsorption and Adsorbent No. 1, John Wiley & Sons, pp. 25~30(1973).
7. 北川陸夫 著, 활성탄 수처리 기술과 관리, 신광문화사, p. 69(1995).