

돼지 뼈로부터 제조된 활성탄소의 기공구조 및 이종원소가 이산화탄소 흡착에 미치는 영향

정서경* · 임채훈* · 민충기* · 명성재* · 하나는* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2023년 8월 11일 접수, 2023년 9월 14일 수정, 2023년 9월 14일 채택)

Effect of Pore Structure and Heteroelements on Carbon Dioxide Adsorption of Activated Carbon Prepared from Pig Bone

Seo Gyeong Jeong*, Chaehun Lim*, Seongjae Myeong*, Chung Gi Min*, Naeun Ha* and Young-Seak Lee*,**,†

*Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received August 11, 2023; Revised September 14, 2023; Accepted September 14, 2023)

초 록

본 연구는 돼지 뼈 기반의 바이오매스를 가지고 새로운 흡착제의 활용가능성을 조사하였다. 이를 위하여 돼지 뼈 기반 활성탄소(pig bone based activated carbon, PAC)의 물리화학적 특성을 확인하고 이산화탄소 흡착 성능을 고찰하였다. 활성화제로 KOH를 사용하였으며, 활성화 온도가 증가할수록 비표면적이 증가하며 이산화탄소의 흡착 효율도 증가하였다. 800 °C에서 활성화된 샘플은 1208.7 m²/g로 가장 큰 비표면적을 나타내었으며, 273 K, 1 bar에서 3.33 mmol/g로 높은 이산화탄소 흡착 효율을 보였다. 그러나 활성화 온도가 900 °C 이상인 조건에서는 결정성의 변화 및 과활성화로 인하여 비표면적과 이산화탄소 흡착 효율이 감소하였다. 한편 이상흡착용액이론으로 그 선택도 계산을 수행하였을 때, 273 K, 0.8 bar 이하에서 PAC-900 샘플이 가장 좋은 선택도를 보였다. 이러한 결과는 273 K에서의 이산화탄소/질소 흡착은 900 °C에서 돼지 뼈가 활성화될 때 탄산염이 분해됨으로써 형성된 하이드록시아파타이트의 이산화탄소 흡착 성과 그 결정성으로 인해 높은 선택도가 얻어진 것으로 판단된다.

Abstract

This study investigated the possibility of new adsorbent materials made from pig bone-based biomass. To this end, the properties of pig bone-based activated carbon (PAC) prepared from animal biomass were investigated, and its carbon dioxide adsorption performance was examined. KOH was used as the activation agent, and the specific surface area increased with increasing activation temperature, and the adsorption efficiency of carbon dioxide also increased. The sample activated at 800 °C exhibited the largest specific surface area of 1208.7 m²/g and the highest CO₂ adsorption efficiency of 3.33 mmol/g at 273 K, 1 bar. However, the specific surface area and the CO₂ adsorption efficiency decreased at activation temperatures above 900 °C due to crystallinity changes and overactivation. On the other hand, when the selectivity was calculated using the ideal adsorption solution theory, PAC-900 samples at 273 K and below 0.8 bar showed the best selectivity. These results suggest that the high selectivity of carbon dioxide/nitrogen adsorption at 273 K is due to the carbon dioxide adsorption capacity of hydroxyapatite formed by the decomposition of carbonate when pig bone is activated at 900 °C and its crystallinity.

Keywords: Biomass, Biochar, Activated carbon, Carbon dioxide adsorption

1. 서 론

지구온난화는 해수면을 상승시키고 엘니뇨, 라니냐와 같이 기상 이변을 일으키는 심각한 환경문제 중 하나이다. 이에 따라 국제사회에서

는 지구온난화의 원인인 온실가스 배출량을 감소시키기 위해 2015년 파리협정(Paris Agreement)을 체결하였다. 대표적인 온실가스로는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₆) 등이 알려져 있다[1]. 이 중 이산화탄소는 국내 6대 온실가스에서 2022년도 기준 91.4%를 차지하여 배출량을 줄이기 위한 여러 가지 정책이 시행되고 있다. 배출되는 이산화탄소를 포집, 저장하기 위한 기술인 CCUS (carbon capture, utilization, and storage)은 이산화탄소를 포집하고 이를 산업용 원료 등으로 전환하여 활용할 수 있고, 이산화탄소를 저장, 보관하여 탄소 중립에 기여할 수 있어 지속 가능한 발전을 추진하는 핵심적인 전략으로 지구온난

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

화 문제 해결을 위한 방법으로 주목받고 있다. 이러한 CCUS 기술 중 포집에 사용되는 다공성 흡착제는 활성탄소, 제올라이트, 금속유기골격체(MOF), 탄소분자체 등이 있다[2]. 이 중 활성탄소는 높은 비표면적을 지녔으며, 재생이 가능하고, 무기물로서 안정성이 높고 가격이 저렴하여 경제적이다. 활성탄소의 이산화탄소 흡착 성능은 기공 크기 및 구조, 활성탄소 표면의 활성 사이트 및 화학적 성질에 크게 영향을 받는다[3,4]. 1 bar 압력조건에서 0.8 nm보다 작은 기공이 이산화탄소 흡착에 많이 기여하며, 0.1 bar에서는 0.5 nm 이하의 기공이 바람직하다[5,6]. 또한, 저압 및 낮은 이산화탄소 농도에서의 선택적 포집은 흡착제와 피흡착질의 상호작용과 이산화탄소와의 화학적 친화력에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다[7]. 한편, 활성탄소의 기공을 형성하는 활성화법에는 물리적 활성화법, 화학적 활성화법이 있다. 물리적 활성화법은 추가 세척 단계가 필요하지 않으며, 활성화제가 수증기, 이산화탄소 등 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 화학적 활성화법은 물리적 활성화법에 비해 낮은 활성화 온도에서 진행할 수 있으며, 수율이 더 높은 반면, 활성화제가 비교적 비싸다는 단점이 있다[8,9]. 또한, 질소, 칼슘, 마그네슘 등의 이종원소는 이산화탄소 흡착에 이로운 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 이러한 이종원소를 활성탄소 표면에 도입하기 위하여 플라즈마법, 함침법 등의 방법을 이용한 선행 연구들이 진행되고 있다[10-12]. 그러나 원소를 도입하는 공정이 추가되면 번거롭고 경제성이 떨어진다는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 이종원소 도입 단계를 따로 추가하지 않고 제조하는 연구들이 진행되고 있다[13,14]. 이 중 이종원소가 풍부한 바이오매스를 이용하여 활성탄소를 제조하는 연구가 주목받고 있다. 바이오매스는 식물계, 동물계 등 다양한 종류가 있는데, 이 중 동물계 바이오매스는 손톱, 뼈, 인모, 키틴질 껍질 등이 있다. 이들은 질소, 황 등이 풍부하여 활성탄소 제조 시 추가 공정 없이 이종원소가 풍부한 활성탄소를 얻을 수 있으며, 커피시터용 전극, 음극재, 공기 정화 필터, 수계 정화용 흡착제 등으로 사용되고 있다[15]. 이 중 돼지 뼈는 풍부한 질소, 마그네슘, 칼슘 등 이산화탄소 흡착에 유리한 원소를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다[16]. 그리하여 본 연구에서는 산업적으로 무의미하게 폐기되는 돼지 뼈를 이용하여 화학적 활성화법을 통해 돼지 뼈 유래 활성탄소를 제조하여 별도의 이종원소 도입 단계 없이 이산화탄소 흡착에 유리한 활성탄소를 제조하고 그 활용가능성을 조사하고자 하였다.

따라서, 본 연구에서는 이산화탄소 흡착에 이로운 이종 원소(Mg, Ca)가 내재된 돼지 뼈를 다양한 온도에서 화학적 활성화를 통하여 활성탄소를 제조한 뒤, 물리·화학적 특성 및 이산화탄소 흡착 성능을 확인하였다. 그 후 이산화탄소/질소 선택도와 흡착열을 계산하고 이에 따른 이산화탄소의 흡착 특성 및 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

돼지 뼈(지역 정육점 구입)는 활성탄소의 원료로 사용되었다. 활성화제로는 수산화칼륨(KOH, 99.95%, 시그마 알드리치)을 사용하였다. 활성화 시 불활성 가스는 질소(99.95%, Special gas)를 사용하였고, 흡착질로는 질소(N₂ 99.999%, Special gas)와 이산화탄소(CO₂, 99.999%, Special gas)를 사용하였다.

2.2. 돼지 뼈 유래 활성탄소 제조

먼저 돼지 뼈로부터 바이오차(Biochar)를 제조하기 위하여 돼지 뼈를 500 °C에서 3 h 동안 열처리하였다. 이때, 불활성 가스는 질소를

이용하였으며, 승온 속도는 5 °C/min로 하였다. 제조한 바이오차(pig bone based biochar, PBC)는 활성화를 위하여 PBC를 150 μm 체로 거른 뒤, PBC 대비 수산화칼륨의 무게비를 1:3으로 혼합하여 사용하였다. 이때 혼합비는 기초 실험 및 선행연구를 통하여 결정하였다. 혼합한 시료는 전기로에 넣은 후 승온 속도 5 °C/min, 활성화 온도는 기초 실험을 통하여 600, 700, 800, 및 900 °C로 설정하여 2 h 동안 활성화하였다. 제조한 활성탄소는 증류수를 이용하여 세척하고 건조시켰다. 제조한 활성탄소(pig bone based activated carbon, PAC)는 각각 PAC-X로 표기하였는데, 여기에서 X는 활성화 온도를 나타낸다.

2.3. 돼지 뼈 유래 활성탄소의 표면 및 구조 특성 분석

2.3.1. 바이오차 및 활성탄소의 특성 평가

돼지 뼈 바이오차의 성분을 확인하기 위하여 원소 분석(EA, Thermo Fisher Scientific, USA)과 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES, Flash EA 1112 series, OPTIMA 7300 DV, Perkin-Elmer, USA) 분석을 실시하였다. 제조한 바이오차 및 활성탄소의 표면형태를 확인하기 위하여 장방출주사현미경(Hitach, Japan)을 이용하여 FE-SEM 분석을 진행하였다. 활성탄소의 표면의 작용기 특성과 결합구조 비율 변화를 파악하기 위해 광전자분광기(K-alpha+)를 이용하여 Al K α 방사선을 사용하여 XPS 분석을 진행하였다. 서로 다른 활성화 온도에서 제조된 돼지 뼈 바이오차 및 활성탄소의 구조적 특성 및 그 변화를 확인하기 위하여 라만 분광법(Raman spectroscopy, Raman, LabRAM HR Evolution, HORIBA, Japan), 적외선분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, FTS-175C, Bio-Rad Laboratories, Cambridge Inc., USA), X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Bruker, D8 Discover)을 이용하여 분석을 실시하였다. 돼지 뼈 바이오차 및 활성탄소의 기공 특성 변화를 확인하기 위하여, 3-Flex (Micromeritics, USA) 장비를 이용하여 77 K에서 질소 가스를 이용하여 질소 흡착/탈착법 분석을 진행하였다. 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방정식으로, 기공 크기 분포는 비국소 밀도범함수 이론(NLDFT) 모델을 이용하여 계산되었다. 이산화탄소 흡착 성능 평가는 273, 298 K에서 이산화탄소 기체의 흡착법으로 분석하였다. 이산화탄소/질소 분리 성능을 평가하기 위하여 앞서 이산화탄소 흡착법과 동일한 조건에서 질소 흡착 분석을 진행하였고, 이상흡착용액이론(ideal adsorption solution theory, IAST) 선택도 식을 이용하여 선택도를 계산하였다. 이때, 이산화탄소:질소의 분압비는 15:85로 계산하였다. 또한 Clausius-Clapeyron 방정식(1)을 이용하여 이산화탄소 흡착 시 발생하는 흡착열을 계산하였다[17].

$$-Q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \frac{1}{T}} \right)_q \quad (1)$$

여기에서, Q_{st} : 흡착열, R : 기체 상수(8.314 J/mol·K), T : 흡착 온도(K)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조한 돼지 뼈 바이오차의 물리화학적 특성

돼지 뼈를 질소분위기에서 500 °C의 온도로 3 h 동안 열처리하여 바이오차를 제조하였다. 이렇게 제조된 돼지 뼈 기반의 바이오차인 PBC를 원소분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 1에 탄소(C), 수소

Table 1. Elemental Analysis Result and ICP-AES Elemental Analysis of PBC

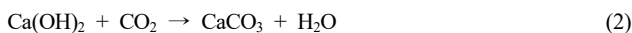
Element	C	H	O	N	S	
Elemental composition (%)	68.7	6.3	17.2	7.8	0	
Element	Ca	P	Na	K	Mg	S
Mass concentration (ppm)	234017	114879	12243	5444	4645	1887

(H), 산소(O), 질소(N), 및 황(S)의 유기원소 성분의 양으로 나타내었다. PBC는 탄소함량이 68.7 wt%로 이루어져 있으며 산소(17.2 wt%), 수소(6.3 wt%), 및 질소(7.8 wt%) 등으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. 또한 유도결합 플라즈마-광학 방출 분광법(ICP-AES) 분석을 실시하고 그 결과값도 Table 1에 동시에 나타내었다. PBC에 칼슘(23.4%), 인(11.5%), 나트륨(1.2%), 칼륨(0.54%), 마그네슘(0.46%), 황(0.19%) 등이 있음을 확인할 수 있었다. 돼지 뼈 내에 상당량의 칼슘을 비롯한 여러 이종원소 등이 이산화탄소 흡착에 영향을 줄 것으로 기대된다.

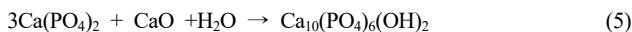
3.2. 온도별로 활성화된 돼지 뼈 바이오매스 유래 활성탄소의 특성

3.2.1. 바이오차 및 제조된 활성탄소의 표면 화학적 특성

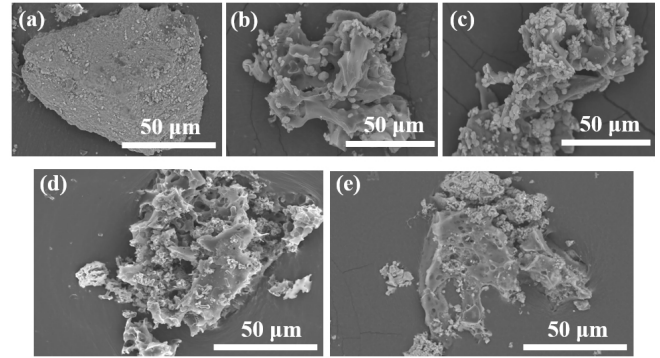
활성화 온도에 의해 변화된 활성탄소의 표면 화학적 특성을 알아보기 위해 PBC와 PAC-X의 표면을 SEM으로 분석하였으며, 이를 Figure 1에 나타내었다. PBC는 활성화된 PAC-X보다 표면이 비교적 매끄러운 편인 것을 확인할 수 있다. 이는 600 °C부터 유기물이 분해되고 활성화 화제로 인해 기공이 형성되며 표면이 거칠어졌기 때문으로 여겨진다 [18]. 또한, 활성화 온도가 증가할수록 표면이 거칠어지며, 작은 결정성 입자가 형성되다가 900 °C에서는 그 결정성 입자가 줄어들음을 확인할 수 있다. 이는 다음 반응식[16]에서 알 수 있듯이, 수산화칼슘이 분해되어 탄산칼슘과 산화칼슘이 되며, 900 °C에서 탄산칼슘이 분해되기 때문으로 판단된다[19-21].



한편, 900 °C에서 산화칼슘으로 분해되는 탄산칼슘은, 돼지 뼈 내에 있는 $\text{Ca(PO}_4)_2$ 와 반응하여 하이드록시아파타이트를 형성한다. 그 반응식은 다음과 같다.



또한, Table 2에는 XPS 분석을 통해 나타난 표면화학적 특성을 나타내었다. 활성화 온도가 높아질수록 표면의 P의 비율이 감소하나, Ca/P 비율은 증가한다. 이는 높은 온도일수록, 하이드록시아파타이트 내의 수산기이온(OH⁻) 또는 인산염이온(PO₄³⁻)이 탄산이온(CO₃²⁻)으로 교체되었기 때문으로 판단된다[22]. PAC-X 표면의 질소 관능기 결합(N1s)은 Table 3, Figure 2에 나타내었다. 활성화 온도가 증가할수록 pyrrolic N 결합이 감소하다가, PAC-900에서 증가하였다. pyridinic,

**Figure 1. SEM image of (a) PBC, (b) PAC-600, (c) PAC-700, (d) PAC-800 and (e) PAC-900.****Table 2. The Surface Chemical Species of PAC**

	Atomic percent (%)					
	C	O	Ca	N	Na	P
PAC-600	32.55	43.68	13.66	1.34	0.28	8.49
PAC-700	49.38	35.71	8.57	1.95	0.26	4.13
PAC-800	51.06	34.58	8.43	1.51	0.37	4.05
PAC-900	41.72	40.93	11.89	1.63	0.4	3.43

pyrrolic N 결합은 이산화탄소 가스의 흡착 특성에 이로운 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[17,23]. 칼슘 결합(Ca2p) 비율은 Table 3, Figure 3에 나타내었다. 활성화 온도가 증가할수록 수산화칼슘의 결합 비율이 감소하고 탄산칼슘과 산화칼슘의 비율이 증가하다가 900 °C에서 감소하였다. 이는 위의 반응식(5)와 같이 PAC-900에서는 탄산칼슘의 비율이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 서술하였듯이, 900 °C에서 탄산칼슘이 산화칼슘으로 분해되고, 하이드록시아파타이트를 형성한 것으로 판단된다. 한편, 수산화칼슘과 산화칼슘, 하이드록시아파타이트는 이산화탄소 흡착 성능에 좋은 영향을 주는 것으로 알려져 있다[24-26]. 이와 같이 PAC-X의 표면에 다양한 이종원소가 있는 화학적 특성이 이산화탄소 흡착에 유리할 것으로 판단된다.

3.2.2. 활성탄소(PAC)의 구조적 특성

활성화 온도에 따른 활성탄소의 구조적 변화를 확인하기 위해 라만 분석을 진행하여 Figure 4(a)에 나타내었다. Figure 4(a)에서는 각각 D-band와 G-band인 1352~1369 cm⁻¹, 1575~1583 cm⁻¹ 피크를 확인하였다. D-band는 탄소 구조의 가장자리 또는 면 내의 결함을 나타내며, G-band는 탄소 sp² 결합에 의한 탄소 구조의 면 내 성장 정도를 나타낸다[27]. D-band와 G-band의 비례값인 I_D/I_G은 탄소 재료의 결함 정도와 결정도를 측정하는 데 사용되며, 이 값이 낮을수록 결함이 적고 균일한 층상 구조를 이루는 것으로 알려져 있다[28]. PAC-600~900의 I_D/I_G 값의 범위는 0.85~0.96이며, 활성화 온도가 증가할수록 그 값이 감소하다가 PAC-900에서 다시 값이 증가하였다. 이는 600 °C에서 활성화 화제로 인해 기공이 형성되다가, 900 °C에서 탄산염인 탄산칼슘이 반응, 제거되며 결정성이 성장하였기 때문으로 여겨진다[20,29]. Figure 4(b)에는 FT-IR 분석을 나타내었다. 560~600 cm⁻¹, 900~1200 cm⁻¹ 피크는 인산염 그룹, 850~890 cm⁻¹, 1403 cm⁻¹, 1445 cm⁻¹ 이중 밴드는 탄산염 그룹이다. PAC-600은 1548, 1634 cm⁻¹에서 피크가 확인되는데, 이는 폴라젠으로 판단된다[20]. PAC-700부터는 이 피크가 제

Table 3. N1s, Ca2p Peak Parameters of PAC

	N species ratio (%)			Ca species ratio (%)		
	Pyridinic	Pyrrolic	Graphitic	Ca(OH) ₂	CaO	CaCO ₃
PAC-600	29.78	44.79	24.43	47.66	34.99	17.35
PAC-700	42.12	40.66	17.22	28.17	39.66	32.17
PAC-800	31.67	31.67	36.66	25.18	40.18	34.64
PAC-900	33.25	33.37	33.38	38.32	27.45	34.23

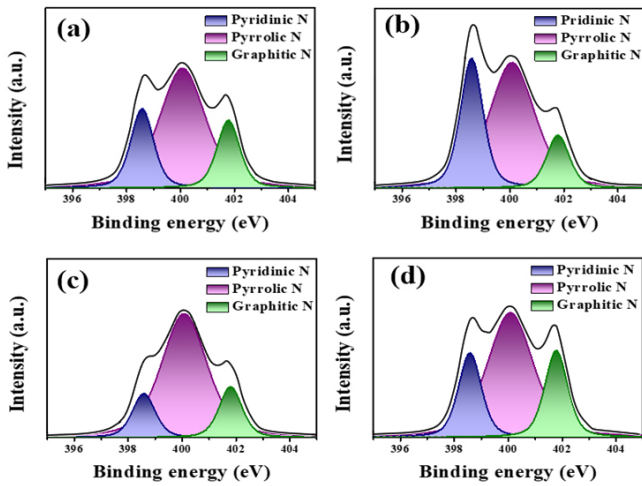


Figure 2. Deconvolution of N1s peaks of XPS spectra of (a) PAC-600, (b) PAC-700, (c) PAC-800 and (d) PAC-900.

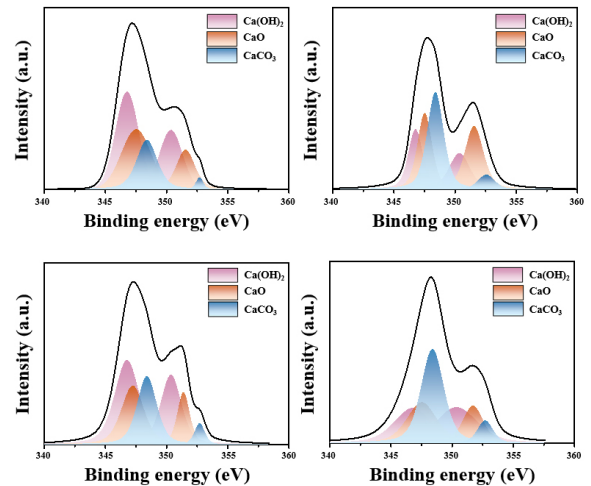


Figure 3. Deconvolution of Ca2p peaks of XPS spectra of (a) PAC-600, (b) PAC-700, (c) PAC-800 and (d) PAC-900.

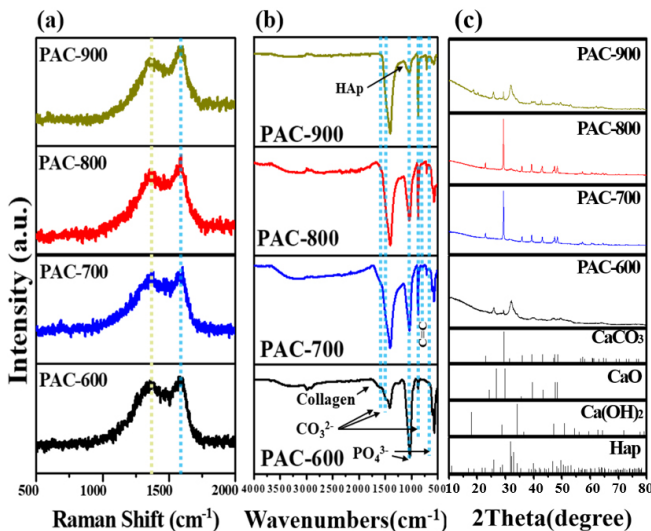


Figure 4. Physicochemical properties of activated carbon prepared at different temperatures: (a) Raman spectra, (b) FT-IR curves, (c) XRD patterns.

거되어 활성화 온도가 700 °C 이상일 때는 유기성분이 제거되었음을 알 수 있다[17,30]. 활성화 온도에 따른 PAC-X의 결정성을 확인하기 위해 XRD 분석을 하고 이를 Figure 4에 나타내었다. PAC-700 및 PAC-800에서 탄산칼슘이 주 피크로 나타나며, 산화칼슘, 하이드록시아파타이트 피크를 확인할 수 있다. PAC-900은 하이드록시아파타이트

트 피크가 주로 나타나며, 탄산칼슘 피크가 존재하나 거의 사라진 것을 확인할 수 있는데, 이는 900 °C에서 탄산칼슘이 반응, 제거되어 PAC-900에는 탄산칼슘 피크가 거의 사라졌기 때문이다[31-33]. 이는 앞서 FT-IR 분광 데이터에서 얻은 결과와 일치됨을 알 수 있다.

3.2.3. 활성탄소(PAC)의 기공 특성

Figure 5과 Table 4에 제조한 활성탄소의 기공 특성을 나타내었다. Figure 5(a)에서 확인할 수 있듯이, PAC-600, PAC-700, PAC-800, PAC-900에서 IUPAC 흡착 등온선 중 미세기공이 발달된 TYPE I 형태의 그래프가 나타났다. 이는 활성화를 통하여 미세기공이 형성되었음을 알 수 있다. 활성화 온도가 증가할수록 질소 흡착량이 증가하다 900 °C에서 감소하였는데, 이는 Table 4에서 확인할 수 있듯 시료의 비표면적 크기에 비례함을 알 수 있다. Figure 5(b)는 NLDFT 모델을 이용하여 계산한 기공 크기 분포도이다. Figure 5(b)에서 확인할 수 있듯이 활성화 온도가 800 °C까지 증가할수록 기공 직경이 증가하고, 활성화 온도가 900 °C가 되었을 때, 미세기공의 양이 전체적으로 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 고온에서 과활성화 되어 기공이 파괴되고, 탄산염인 탄산칼슘이 900 °C에서 분해되어 최종적으로 하이드록시아파타이트를 형성하여 PAC-900의 결정성이 변화하였기 때문으로 판단된다.

3.2.4. 이산화탄소 흡착 특성

273과 298 K의 압력 별 단일 이산화탄소 및 질소 흡착량을 Table 5에 나타내었다. PAC-X의 질소 흡착량이 이산화탄소 흡착량보다 적은데, 이는 이산화탄소 분자 크기가 질소의 분자 크기보다 작아 더욱

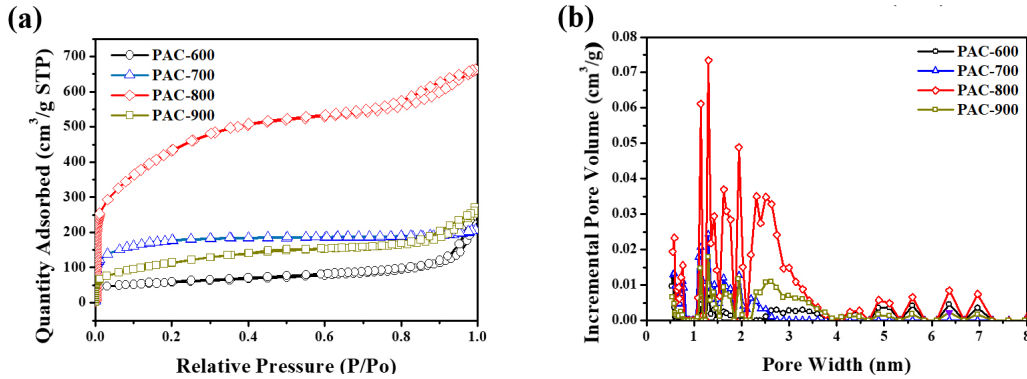


Figure 5. Pore characterization of activated carbon prepared at different temperatures; (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution with NLDFT.

Table 4. Specific Surface Area and Pore Structure Parameters of PAC

	Specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Pore width ≤ 0.8 nm (cm ³ /g)	Pore width ≤ 0.5 nm (cm ³ /g)
PAC-600	202.4	0.39	0.03	0.29	0.06	0.04
PAC-700	645.4	0.32	0.26	0.06	0.06	0.06
PAC-800	1208.7	1.02	0.60	0.42	0.47	0.43
PAC-900	319.7	0.42	0.18	0.24	0.15	0.11

Table 5. CO₂, N₂ Adsorption of PAC [Adsorption Unit: mmol/g]

	Temp.	Pressure	PAC-600	PAC-700	PAC-800	PAC-900
CO ₂	273 K	0.1 bar	0.43	0.72	0.83	0.58
		1 bar	0.90	2.41	3.33	1.78
	298 K	0.1 bar	0.54	0.38	0.67	0.20
		1 bar	1.38	1.59	2.94	0.78
N ₂	273 K	0.1 bar	0.004	0.007	0.012	0.006
		1 bar	0.11	0.09	0.13	0.20
	298 K	0.1 bar	0.005	0.007	0.004	0.005
		1 bar	0.10	0.08	0.04	0.46

작은 크기의 기공에 흡착될 수 있으며, PAC-X의 표면의 이종원소(N, Ca)가 이산화탄소 흡착에 긍정적인 영향을 끼치기 때문이다[20,23, 34]. 두 흡착 온도 조건에서 PAC-800이 가장 많은 이산화탄소 흡착량을 보였는데, 이는 비표면적이 가장 크기 때문인 것으로 판단된다[17]. 273 K에서 얻은 이산화탄소 흡착능은 비표면적의 크기에 비례한다. 그러나 298 K, 0.1 bar에서 분석하였을 때 PAC-600가 PAC-700보다 더 많은 이산화탄소 흡착량을 가진 것을 확인할 수 있다. 이는 0.1 bar에서 이산화탄소 흡착에 바람직한 직경 0.5 nm 이하의 기공을 근사하게 가지고 있으며[5], PAC-600 표면의 pyrrolic N, Ca(OH)₂ 결합이 이산화탄소 흡착에 긍정적인 영향을 주었기 때문이라 사료된다 [19,20,32]. 한편, 모든 조건에서 활성화 온도가 증가할수록 이산화탄소 흡착량이 증가하다가 900 °C에서 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 고찰하였듯이 CaCO₃ 탄산염 분해 및 하이드록시아파타이트 형성으로 인한 결정성 증가 및 기공형태 변화로 인한 비표면적 감소 때문으로 판단된다.

Figure 6은 IAST 선택도 식으로 계산한 273과 298 K의 이산화탄소/질소 선택도이다. 이때, 이산화탄소/질소 비율은 연도 가스를 모사하

여 15:85로 계산하였으며, 음의 값이 나올 경우 제외하였다. 273 K에서 계산한 선택도는 PAC-900의 선택도가 0.8 bar 이하의 압력에서 가장 높다. 그러나 1 bar에 가까워질수록 다른 온도 조건에서 활성화한 활성탄소들의 선택도와 값이 유사해지며 큰 차이를 보이지 않는다. 이산화탄소 흡착량이 가장 큰 PAC-800은 278 K, 0.1 bar에서는 103, 1 bar에서는 40의 선택도를 가진다. 278 K에서 PAC-600과 PAC-900의 선택도는 0.1 bar일 때 190, 433이며, 1 bar일 때 42와 32이고, 압력이 증가할수록 선택도가 낮아짐을 확인할 수 있다. 한편, 298 K에서 PAC-900의 선택도는 0.1 bar에서 65, 1 bar에서 22이며, 다른 시료들보다 낮은 선택도를 가진 것을 확인할 수 있다. 이는 298 K에서 표면 화학적 특성이 이산화탄소/질소 선택도에 더욱 영향을 미치지 때문이라 판단된다[35]. 273, 298 K에서 계산한 선택도의 경향을 확인하면, 각 시료의 비표면적 값 차이와 선택도의 차이는 상관관계가 없음을 알 수 있다. 이는 온도와 압력에 따라 활성탄소의 기공 특성 및 표면 화학적 특성이 복합적으로 영향을 끼치는 것으로 사료된다[35].

제조한 활성탄소의 이산화탄소 흡착열을 Clausius-Clapeyron 식으로 계산하고 이를 Figure 7에 나타내었다. PAC-600, PAC-900의 흡착

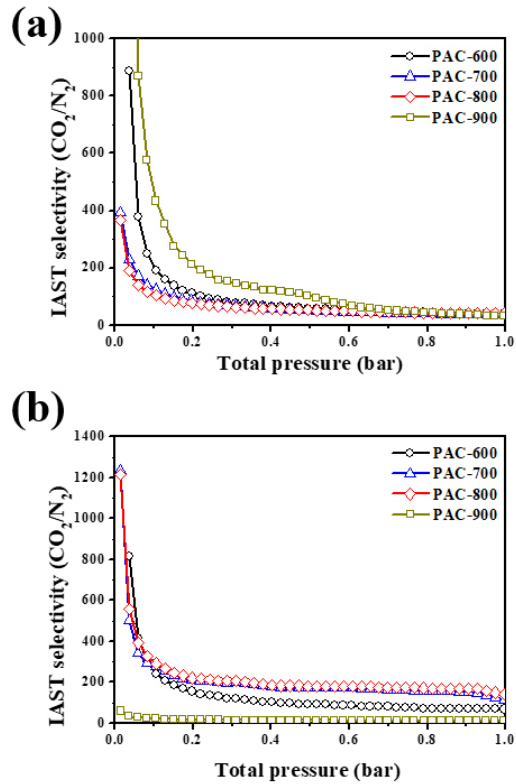


Figure 6. CO_2/N_2 adsorption selectivity of PAC samples (a) at 273 K (b) at 298 K.

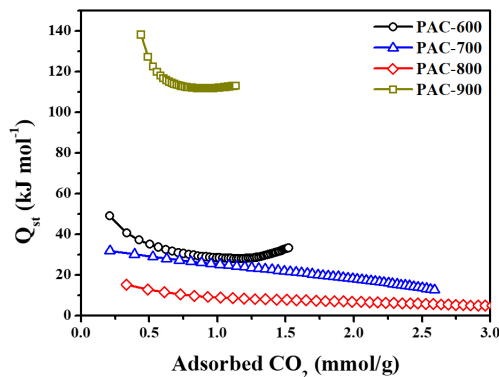


Figure 7. Isosteric heat of adsorption of PACs.

열은 PAC-700, PAC-800과 비교하였을 때 비표면적 및 이산화탄소 흡착량에 비하여 높은 것을 확인할 수 있는데 이는 PAC-600 표면에는 칼슘, 마그네슘, 칼륨 등 많은 이중 원소가 있어 이산화탄소 흡착 시 화학적 흡착이 대부분이기 때문인 것으로 판단되며[20,23,34,36], PAC-900의 경우 이산화탄소 흡착 시 하이드록시아파타이트와 화학적 흡착이 이루어져 흡착열이 높은 것으로 판단된다[37,38].

4. 결 론

본 연구에서는 동물계 바이오매스인 돼지 배를 이용하여 제조한 활성탄소의 활성화 온도에 따른 물리화학적 특성과 그 이산화탄소 흡착 특성을 확인하였다. 분석 결과, 본 실험조건에서 제조된 활성탄소의

비표면적이 클수록 이산화탄소 흡착량이 증가함을 알 수 있었다. PAC-800의 비표면적이 $1208.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 제일 크고, 그 이산화탄소 흡착량은 273 K, 1 bar에서 3.33 mmol/g , 298 K, 1 bar에서 2.94 mmol/g 으로 가장 높았다. 그러나 PAC-600은 PAC-700보다 작은 비표면적을 지녔음에도 298 K, 0.1 bar 조건에서 이산화탄소 흡착량이 PAC-700보다 큰 것을 확인할 수 있었는데, 이는 PAC-600의 표면에 존재하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 Pyrrolic N 결합 비율이 높기 때문이라 판단된다. 따라서 이산화탄소 흡착 시 비표면적이 작아도 표면화학적 특성에 따라 더욱 많은 이산화탄소를 흡착할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 273 K 이산화탄소/질소 이상흡착용액이론(IAST)에 의한 선택도를 계산하였을 때, 0.8 bar 이하에서는 PAC-900의 선택도가 가장 높았다. 이는 탄산칼슘이 분해되어 제거되고, 하이드록시아파타이트가 형성되며 증가한 결정성이 이산화탄소/질소 선택도에 긍정적인 영향을 미치기 때문이라 판단된다. 반면, 298 K에서 계산한 IAST 선택도는 PAC-600의 선택도가 0.05~0.03 bar 사이에서 가장 높았다. 이는 활성탄소 표면의 이중원소(Ca, Mg, N)가 이산화탄소/질소 선택도에 긍정적인 영향을 끼쳤기 때문인 것으로 판단된다. 이에 따라 활성탄소의 선택도는 비표면적에 비례하지 않고 표면화학적 특성에 영향을 받음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 한국 산업기술평가기관리의 탄소산업기반조성사업(고순도 가스 분리용 탄소분자체 및 시스템 제조기술 개발: 20016789)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. M. Dadkhah and J. M. Tulliani, Nanostructured metal oxide semiconductors towards greenhouse gas detection, *Chemosensors*, **10**, 57 (2022).
2. C. G. Min, C. Lim, S. G. Jeong, S. Myeong, and Y.-S. Lee, Improving CO_2 adsorption performance of activated carbons treated by plasma reaction with tetrafluoromethane, *Appl. Chem. Eng.*, **34**, 170-174 (2023).
3. B. C. Bai, E. A. Kim, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Effects of surface chemical properties of activated carbon fibers modified by liquid oxidation for CO_2 adsorption, *Appl. Surf. Sci.*, **353**, 158-164 (2015).
4. A. Jomekian and B. Bazooyar, Activated carbon from municipal waste for enhanced CO_2/CH_4 membrane separation: Experimental, modeling and simulation, *Korean J. Chem. Eng.*, **40**, 2102-2118 (2023).
5. M. Oschatz and M. Antonietti, A search for selectivity to enable CO_2 capture with porous adsorbents, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 57-70 (2018).
6. B. Zhang, Z. Huang, P. Liu, J. Liu, and M. Gu, Influence of pore structure of granular activated carbon prepared from anthracite on the adsorption of CO_2 , CH_4 and N_2 , *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 724-735 (2022).
7. V. Presser, J. McDonough, S. H. Yeon, and Y. Gogotsi, Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3059-3066 (2011).
8. Y. J. Choi, Y.-S. Lee, and J. S. Im, Effect of pore structure of activated carbon fiber on mechanical properties, *Appl. Chem. Eng.*,

- 29, 318-324 (2018).
9. R. H. Hesas, A. Arami-Niya, W. M. A. W. Daud, and J. N. Sahu, Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO₂ or N₂ for CO₂ adsorption, *J. Ind. Eng. Chem.*, **24**, 196-205 (2015).
 10. K.-M. Lee and Y.-M. Jo, Adsorption characteristics of chemically modified sorbents for carbon dioxide, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 533-538 (2008).
 11. H. Wang, G. Qiu, Y. Niu, L. Chen, Y. Li, S. Guo, Y. Zhang, W. Jianjun, and F. Guo, Hierarchical porous composites derived from spent tire char for CO₂ capture: KN co-doped, process intensification and thermodynamic analysis, *J. Ind. Eng. Chem.*, **125**, 410-420 (2023).
 12. J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, The metal-carbon-fluorine system for improving hydrogen storage by using metal and fluorine with different levels of electronegativity, *Int. J. Hydrog.*, **34**, 1423-1428 (2009).
 13. M. Gohain, K. Laskar, A. K. Paul, N. Daimary, M. Maharana, I. K. Goswami, A. Hazarika, U. Bora, and D. Deka, Carica papaya stem: A source of versatile heterogeneous catalyst for biodiesel production and C-C bond formation, *Renew. Energy*, **147**, 541-555 (2020).
 14. M. Gohain, K. Laskar, H. Phukon, U. Bora, D. Kalita, and D. Deka, Towards sustainable biodiesel and chemical production: Multifunctional use of heterogeneous catalyst from littered Tectona grandis leaves, *Waste Manage.*, **102**, 212-221 (2020).
 15. Y. Wang, M. Zhang, X. Shen, H. Wang, H. Wang, K. Xia, Z. Yin, and Y. Zhang, Biomass-derived carbon materials: Controllable preparation and versatile applications, *Small*, **17**, 2008079 (2021).
 16. A. Gupta, P.D. Armatas, P. Sabharwall, B. M. Fronk, and V. Utgikar, Thermodynamics of Ca(OH)₂/CaO reversible reaction: Refinement of reaction equilibrium and implications for operation of chemical heat pump, *Chem. Eng. Sci.*, **230**, 116227 (2021).
 17. C. Lim, S.G. Jeong, S. Ha, N. Ha, S. Myeong, and Y. S. Lee, Unique CO₂ adsorption of pine needle biochar-based activated carbons by induction of functionality transition, *J. Ind. Eng. Chem.*, **124**, 201-210 (2023).
 18. F. Peters, K. Schwarz, and M. Eppe, The structure of bone studied with synchrotron X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and thermal analysis, *Thermochim. Acta*, **1-2**, 131-138 (2000).
 19. C. Cazorla, S. A. Shevlin, and Z. X. Guo, Calcium-based functionalization of carbon materials for CO₂ capture: a first-principles computational study, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 10990-10995 (2011).
 20. M. Figueiredo, A. Fernando, G. Martins, J. Freitas, F. Judas, and H. Figueiredo, Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone, *Ceram. Int.*, **36**, 2383-2393 (2010).
 21. Achanai Buasri, Thaweehong Inkaew, Laorut Kodephun, Wipada Yenying, and Vorrada Loryuenyong, Natural hydroxyapatite (NHAp) derived from pork bone as a renewable catalyst for biodiesel production via microwave irradiation, *Key Eng.*, **659**, 216-220 (2015).
 22. J. Ruiz, D. Moreno, H. Copete, F. Vargas, and M. E. Lopez, Calcium phosphate cements improved by addition of carbonated Hydroxyapatite type B, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **62**, 315-328 (2022).
 23. L. D. Mkukuma, J. M. S. Skakle, I. R. Gibson, C. T. Imrie, R. M. Aspden, and D. W. L. Hukins, Effect of the proportion of organic material in bone on thermal decomposition of bone mineral: an investigation of a variety pled to mass spectrometry, high-temperature X-ray diffraction, and Fourier transform infrared spectroscopy, *Calcif. Tissue Int.*, **75**, 321-328 (2004).
 24. H. Liu, X. Lu, L. Liu, J. Wang, P. Wang, P. Gao, T. Ren, G. Tian, and D. Wang, D. Application of amine-loaded activated carbon fiber in CO₂ capture and separation, *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 2513-2522 (2022).
 25. A. Garcia and J. Carlos, The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃, *Chem. Eng. J.*, **90**, 303-306 (2002).
 26. S.-K. Kam, K.-H. Kang, and M.-G. Lee, Characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peel by KOH activation, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 649-654 (2017).
 27. C. Lim, K. H. Kim, D. An, and Y. S. Lee, Thermal conductivity enhancement of polyimide film induced from exfoliated graphene prepared by electrostatic discharge method, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 143-148 (2021).
 28. D. Kim, C. Lim, S. Kim, and Y. S. Lee, Fabrication and the electrochemical characteristics of petroleum residue-based anode materials, *Appl. Chem. Eng.*, **33**, 496-501 (2022).
 29. S. E. Etok, E. V.-Jones, T. J. Wess, J. C. Hiller, C. A. Maxwell, K. D. Rogers, D. A. C. Manning, M. L. White, E. L.-Capel, M. J. Collins, M. Buckley, K. E. H. Penkman, and S. L. Woodgate, Structural and chemical changes of thermally treated bone apatite, *J. Mater. Sci.*, **42**, 9807-9816 (2007).
 30. M. M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A. Z. Shafullah, and B. B. Saha, A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms, *Energies*, **12**, 4565 (2019).
 31. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, A. D. Zolotareno, and A. D. Zolotareno, Features of physical and chemical adsorption during interaction of polycrystalline and nanocrystalline materials with gases, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **56**, 504-511 (2018).
 32. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. R.-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051-1069 (2015).
 33. N. Hwang and A. R. Barron, BET surface area analysis of nanoparticles, The connexions project, 1-11 (2011).
 34. H. Gheisari, E. Karamian, and M. Abdollahi, A novel hydroxyapatite-Hardystonite nanocomposite ceramic, *Ceram. Int.*, **41**, 5967-5975 (2015).
 35. Y. Yu, R. Wu, and M. Clark, Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell, *J. Colloid Interface Sci.*, **350**, 538-543 (2010).
 36. C. Lim, C. H. Kwak, S. G. Jeong, D. Kim, and Y. S. Lee, Enhanced CO₂ adsorption of activated carbon with simultaneous surface etching and functionalization by nitrogen plasma treatment, *Carbon Lett.*, **33**, 139-145 (2023).
 37. F. S. Souza, M. J. S. Matos, B. R. L. Galvão, A. F. C. Arapiraca, S. N. da Silva, and I. P. Pinheiro, Adsorption of CO₂ on biphasic and amorphous calcium phosphates: An experimental and theoretical analysis, *Chem. Phys. Lett.*, **714**, 143-148 (2019).
 38. Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori, and T. Ishikawa, FTIR study of adsorption of CO₂ on nonstoichiometric calcium hydroxyapatite, *Langmuir*, **14**, 6681-6686 (1998).

Authors

Seo Gyeong Jeong; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; ninpia7407@cnu.ac.kr

Chahun Lim; M.Sc., Ph.D. student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr

Seongjae Myeong; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; seongj99@o.cnu.ac.kr

Chung Gi Min; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201702442@o.cnu.ac.kr

Naeun Ha; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; naen0216@o.cnu.ac.kr

Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr