

발간등록번호

11-1543000-002217-01

페놀성 리그닌 고분자를 활용한 바이오 흡착제 제조 및 활용기술 개발 최종보고서

2018.1.30.

주관연구기관/ 서울대학교 산학협력단

농림축산식품부
농림수산식품기술기획평가원

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “폐놀성 리그닌 고분자를 이용한 바이오 흡착제 제조 및 활용기술 개발” (개발기간: 2015.12.18. ~ 2017.12.17.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2018. 1. 30

주관연구기관명 : 서울대학교 산학협력단 김성철 (인)



주관연구책임자 : 이 기 훈

협동연구책임자 : 최 순 원

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

과제고유번호	115092-2	해당단계 연구기간	2015.12.18.- 2017.12.17	단계구분	1 / 1
연구사업명	단위사업	농생명식품기술개발사업			
	사업명				
연구과제명	대과제명	(해당 없음)			
	세부과제명	페놀성 리그닌 고분자를 활용한 바이오 흡착제 제조 및 활용기술 개발			
연구책임자	이기훈	해당단계 참여 연구원 수	총: 14 명 내부: 2 명 외부: 12 명	해당단계 연구개발비	정부:200,000천원 민간: 0천원 계:200,000천원
		총연구기간 참여 연구원 수	총: 14 명 내부: 2 명 외부: 12 명	총연구개발비	정부:200,000천원 민간: 0천원 계:200,000천원
연구기관명 및 소속부서명	서울대학교 산학협력단 바이오시스템·소재학부			참여기업명	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	
요약				보고서 면수: 53	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 2mm 크기의 리그닌/알지네이트 복합비드를 제조하였으며, 6가 크롬에 대한 우수한 흡착성능을 나타냄. ○ 250-650μm 크기의 리그닌 단독 비드를 제조하였으며, 연속식 컬럼형 반응기를 이용하여 6가 크롬, 납, 카드뮴에 대하여 우수한 흡착성능을 나타냄. ○ 고온 촉매활성화 공정을 통하여 기존 상용 활성탄에 비해 3배 이상의 비표면적을 갖는 리그닌 활성탄을 제조하였으며, 유기화합물에 대한 뛰어난 흡착성능을 나타내었음. ○ 리그닌을 이용한 다양한 흡착제의 개발로 향후 리그닌의 학술적, 산업적 활용에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 					

요 약 문

		코드번호	D-01		
연구의 목적 및 내용	<p>본 과제는 농산업 바이오매스 부산물을 활용하는 바이오리파이너리 공정에서 유용 부산물로 발생하는 리그닌(페놀성 고분자)을 이용하여 오염된 농업 용지 및 폐광산 폐수에 존재하는 중금속을 대표로 하는 오염물을 제거하기 위한 흡착제 제조 기술에 중점을 둔다.</p> <ul style="list-style-type: none"> - 펄핑 및 전처리 공정에서 생산되는 리그닌 부산물을 이용한 중금속 흡착제 제조 및 성능평가 - 리그닌 기반 고온 촉매 활성화 기술 개발 및 리그닌 중금속 흡착제를 이용한 최적 중금속 흡착 환경 요인 선별 - 리그닌 흡착능 최대화 및 Column reactor 방식을 이용한 중금속 제거 공정의 최적화 				
연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> ○ 리그닌/알지네이트 복합 비드를 제조하였으며 비드의 크기는 2mm 이며, 6가 크롬의 경우 흡착제 1g 당 약 150mg의 흡착성능을 나타내었다. 이는 최근 발표된 리그닌 관련 6가 크롬의 흡착능 대비 최고 수준으로 판단된다. ○ 리그닌 단독 비드의 경우 수백 마이크로미터의 크기를 갖고 있어 매우 높은 충전 밀도를 달성하였으며, 1L 수준으로 비드 생산량의 증대시켰다. 제조된 리그닌 비드는 6가 크롬, 납, 카드뮴에 대한 우수한 흡착능력을 나타냈다. ○ 리그닌 활성탄의 경우 기존 상용 활성탄에 비하여 비표면적을 3배 이상 증대시켜, 유기 화합물에 대한 매우 우수한 흡착능력을 나타냈다. ○ 중금속 흡착에 효과적인 리그닌 비드와 유기 화합물 흡착에 효과적인 리그닌 활성탄을 결합하여 각종 폐수 처리에 효율적인 시스템 개발이 가능하게 되었다. ○ 현재 활성탄은 상당부분 수입에 의존하고 있으나 본 과제에서 리그닌 활성탄을 제조하는 기술을 확보함으로써 수입대체 효과가 기대된다. ○ 본 과제에서 개발된 다양한 리그닌 기반 중금속 흡착제는 국내 리그닌 관련 산업의 확대에 기여할 수 있을 것으로 보이며, 특히 국내에서 생산되는 리그닌도 사용이 가능함을 확인하였다. 				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 연구과정에서 리그닌을 이용한 섬유 제조가 가능함을 확인하여 관련 논문을 투고하였으며 동시에 특허를 출원하였다. 현재 중금속 흡착 섬유에 관심이 있는 기업이 있어, 해당기업으로의 기술이전 또는 공동 연구개발을 추진 중에 있다. ○ 본 과제에 리그닌을 공급한 기업에는 그 활용결과를 통보하였으며, 현재 내부 검토 중에 있다. ○ 2018년 1편의 논문이 게재되었으며, 향후 추가 2편 이상의 논문 성과가 발생할 것으로 예상된다. 연속식 컬럼형 반응기의 경우 breakthrough 실험결과에 보완이 요구된다. ○ 리그닌을 이용한 다양한 흡착제의 개발로 향후 리그닌의 학술 및 산업적 활용에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 				
중심어 (5개 이내)	리그닌	활성탄	중금속	바이오 흡착제	

< SUMMARY >

		코드번호	D-02		
Purpose& Contents	<p>The aim of this project is to prepare a heavy metal adsorbent using lignin. Lignin is a by-product of the paper industry, and recently, it can be obtained from the biorefinery process also. Lignin is a polyphenol polymer but severely damaged during its removal process.</p> <p>In this research project, we will utilize lignin not only from the paper industry but also from biorefinery process. Lignin will be fabricated into particles having a size of micrometers to millimeters. Using hydrothermal carbonization, lignin-derived biochar will be also used as a biosorbent. Optimization of the adsorption process will be performed in a continuous column reactor.</p>				
Results	<ul style="list-style-type: none"> ○ Lignin/alginate blend bead having 2mm in diameter was successfully prepared, The adsorption capacity against Cr(VI) was about 150mg/g which is one of the highest levels so far reported. ○ Solely lignin beads were prepared by reverse-micelle polymerization. The size of beads was in the range of 250-650µm in diameter. Scale-up process for bead preparation was established, and the beads had excellent adsorption capacity against Cr(VI), Pb(II) and Cd(II). After 10 times of operation cycle, 70% of the initial adsorption capacity still remained. ○ In the case of lignin biochar, its specific surface area was 3 times larger than commercial activated carbon. The lignin biochar had excellent adsorption capacity against organic substances. ○ By combining the lignin beads and the lignin biochar, we can now establish a novel system effective not only for heavy metal removal but also for harmful organic substances removal. ○ During the project period, we published 8 peer-reviewed papers and 17 presentations at the conferences. We applied 4 patents for registration. 				
Expected Contribution	<ul style="list-style-type: none"> ○ During the research, we found that lignin-based fiber can be prepared by the wet spinning process. One company gave us a favorable offer on this item, and currently, further cooperation with the company is considered. ○ In addition, another company who provided their lignin material is also considering future collaboration with our group. ○ We expect the results of this project will contribute to the development of new materials using lignin as raw material. 				
Keywords	Lignin	Biochar	Heavy metal	Biosorbent	

<Contents>

1. Introduction	7
2. Current status of domestic and international R&D	12
3. Research methods and results	14
4. Research achievement and contribution	45
5. Future plan of research	47
6. International research trends	47
7. Research security level	47
8. Research facility (NTIS)	47
9. Laboratory safety management	48
10. Representative research achievements	49
11. ETC	49
12. Reference	50

<Appendix> Self-evaluation statement

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요	7
2. 국내외 기술개발 현황	12
3. 연구수행 내용 및 결과	14
4. 목표달성도 및 관련분야 기여도	48
5. 연구결과의 활용계획	50
6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보	50
7. 연구개발결과의 보안등급	50
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황	50
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행실적	51
10. 연구개발과제의 대표적 연구실적	52
11. 기타사항	52
12. 참고문헌	53

<별첨> 자체평가의견서

1. 연구개발과제의 개요

가. 연구개발 목적

(1) 펄핑 및 전처리 공정에서 생산되는 리그닌 부산물을 이용한 중금속 흡착제 제조 및 성능평가

1. 리그닌 확보 : 알칼리 펄핑 공정에서 발생하는 리그닌 (크라프트 리그닌, LCC, 미국) 구매, 바이오에탄올 생산 공정에서 발생하는 리그닌 부산물 (Inbicon 리그닌, Dong energy, 덴마크) 각각 확보
2. 리그닌 종류에 따른 최적 용매시스템 확보 : 25% (w/v) 이상
3. 매크로~마이크로미터 크기를 갖는 입자형태의 중금속 흡착제 제조 : 200 μ m~2mm
4. 중금속 흡착성능 평가 : 6가 크롬을 포함한 대표적인 중금속 3종에 대하여 100mg/l 기준 리그닌 부산물 대비 30% 이상의 중금속 흡착 효율

(2) 리그닌 기반 고온 촉매 활성화 기술 개발 및 리그닌 중금속 흡착제를 이용한 최적 중금속 흡착 환경 요인 선별

1. 흡착능 향상을 위한 리그닌의 고온 촉매 활성화 기술 개발 및 활성화탄 제조 : BET surface area 1500m²/g 이상
2. 중금속의 종류 및 리그닌 종류에 따른 최적 흡착 요인 선정 : pH, 중금속 농도, 흡착제 양, 온도, 시간
3. 최적 중금속 탈착 조건 선정 : EDTA를 비롯한 킬레이터 및 pH 변화를 이용한 탈착 효율 70% 이상
4. 재사용 효율 평가 : 10회 재사용 시 초기 흡착효율의 70% 이상

(3) 리그닌 흡착능 최대화 및 column reactor 방식을 이용한 중금속 제거 공정의 최적화

1. 리그닌 내 작용기 분포 제어를 통한 흡착능 최대화
2. packing density : 200 g/l 이상
3. 10cm 컬럼 기준 : 90% 이상 중금속 제거 효율 (중금속 : 100mg/l 기준)
4. 10회 재사용 기준 : 초기대비 80%이상 중금속 제거 효율

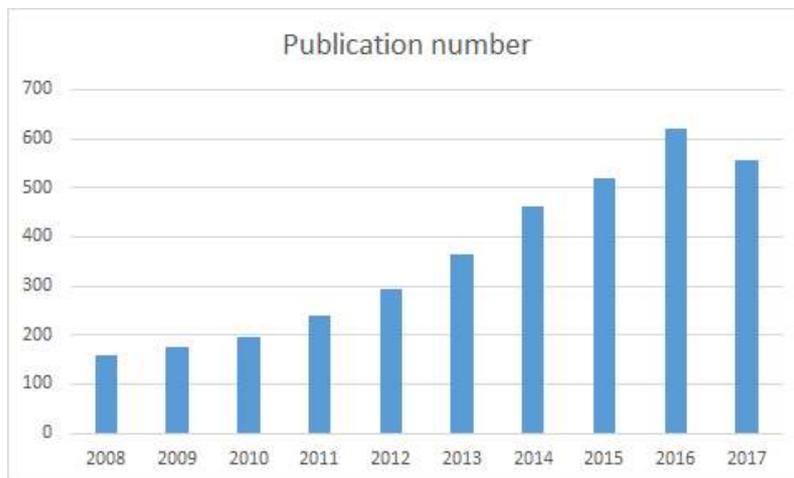
나. 연구개발의 필요성

(1) 리그닌에 대한 개요

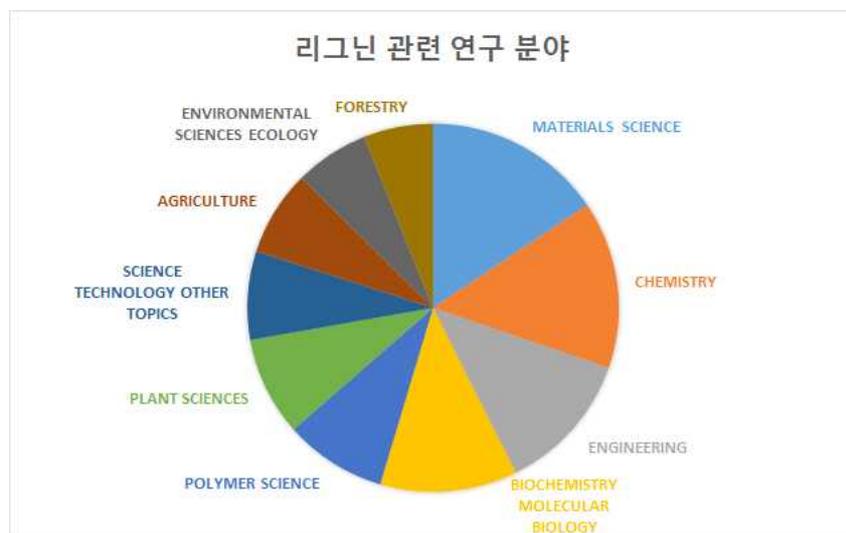
매년 광합성을 통해 생산되는 목질계 바이오매스의 양은 대략 2,200억 odt (oven-dry tones)에 달하며, 이는 세계 1차 에너지 사용 총량의 10배에 해당되는 수치로 충분한 부존량이 존재한다. 리그닌은 이러한 목질계 바이오매스를 구성하는 고분자 중 하나로 수종마다 약 15-30% 정도를 차지하며, 셀룰로오스 다음으로 지구상에 가장 많이 존재하는 페놀성 천연고분자이다.

전 세계적으로 연간 이용 가능한 리그닌의 총량은 3,000억 톤에 달하며 (산업적 가치는 약 3억 달러 수준), 매년 200억 톤씩 증가하는 것으로 보고되고 있다. 하지만 리그닌은 셀룰로오스에 비해 상대적으로 복잡한 구조 및 난분해적 특성을 가지고 있어 효과적인 이용이 어려움이 있다. 현재까지 리그닌 부산물은 대부분 펄프/제지산업에서만 발생하였으며, 이 또한 공정상의 열을 공급하기 위한 저부가가치 열원으로 활용하고 있는 실정이다.

하지만 최근 바이오에탄올이나 sugar based chemical 생산을 위한 바이오리파이너리 관련 연구가 활발하게 진행됨에 따라 “Biomass total utilization (전수활용)”의 측면에서 공정 상 부산물로 생산되는 리그닌의 다양한 방면으로의 활용 방안이 제시되고 있다. 리그닌은 페놀성 고분자이기 때문에 탄소섬유, 수지, 접착제, 고품 연료, 케미컬, 브레이크 패드 등으로의 활용 가능하지만 아직까지 경제성이 확보된 이용방안성이 제시되고 있지 않고 있는 실정이다. 한편, 최근 리그닌을 생분해성 고분자로 활용하기 위한 연구가 관심을 받고 있으며, 매년 발표논문 수가 증가하고 있는 추세이다.



최근 10년간 게재된 리그닌 관련 논문의 수 (검색어 : lignin + polymer)



최근 10년간 게재된 리그닌 관련 논문의 연구 동향

하지만 고분자 재료로서 리그닌은 구조의 불명확성 및 특유의 색상으로 인한 문제를 가지고 있으므로 그 응용분야가 제한적이다. 현재 상업적으로 생산되는 리그닌의 종류에는 Kraft lignin (펄핑 공정), Soda lignin (펄핑 공정), liginosulfonate (펄핑 공정), Organosolv lignin (전처리 공정), Inbicon lignin (바이오에탄올 생산 공정) 등이 존재한다. 이들은 바이오매스의 종류 및 펄핑/전처리 처리 조건에 따라 분자량, 작용기, 열적안정성 등 물리화학적으로 상이한 구조를 갖기 때문에 효과적인 리그닌의 활용을 위해서는 이에 대한 심도 있는 분석이 동시에 진행되어야 한다.

(2) 중금속 흡착제로서의 리그닌

1990년대 후반 이후로 농림수산업 부산물의 중금속 흡착능이 알려지기 시작하였으며 여러 종류의 흡착제가 개발되기 시작하였다. 아래의 표는 구리 이온의 흡착에 사용된 각종 농업부산물에 대한 결과이다.

Table 2
Removal capacity of copper(II) ion (mg/g substrate) at pH 5.5

Common name	Botanical name	Classification	Lignin (%)	Capacity
Sugar cane, bagasse	<i>Saccharum officinarum</i>	Straw fiber	19.9	0.3
Oak	<i>Quercus</i> spp.	Hardwood fiber	23.2	0.5
Aspen	<i>Populus grandidentata</i>	Hardwood fiber	21.8	0.9
Spruce Eastern	<i>Picea orientalis</i>	Softwood fiber	26.3	1.3
Coconut, shell	<i>Cocos nucifera</i>	Shell	35.5	2.6
Flax	<i>Linum usitatissimum</i>	Bast fiber	2.9	5.5
Kudzu, bark	<i>Pueraria lobata</i>	Bast fiber	19.3	8.2
Kenaf, fiber	<i>Hibiscus cannabinus</i>	Bast fiber	9.9	8.5
Hemp	<i>Cannabis sativa</i>	Bast fiber	3.0	9.5
Tobacco, fiber	<i>Nicotina tabacum</i>	Bast fiber	16.5	10.5
Tobacco, bark	<i>Nicotina tabacum</i>	Bast fiber	9.5	14.3

다양한 농업유래 부산물의 구리 이온 제거 효율 (A. Demirbas, 2008)

최근까지 이어온 이러한 연구동향은 임산 부산물인 리그닌 고분자에도 이어져 관련한 연구가 진행되고 있으며, 현재 리그닌은 다양한 종류의 중금속에 대한 흡착성능을 가지고 있는 것으로 보고되었다.

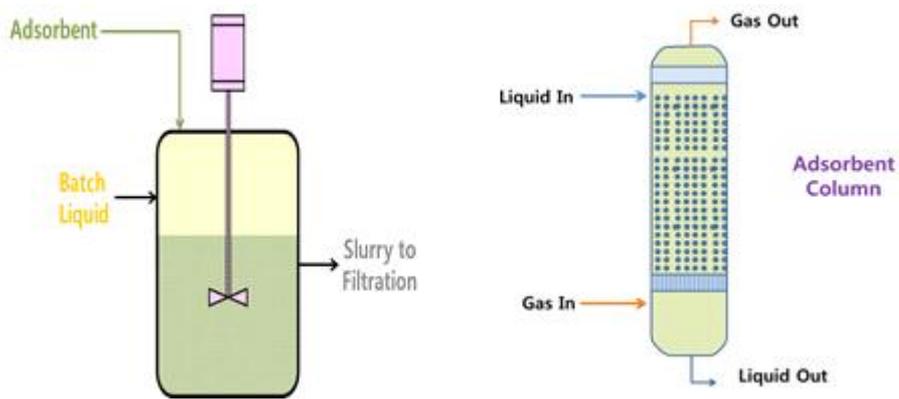
Sorbent	Retained pollutants	Adsorption capacity
Modified lignin	Pb (II)	q = (8.2-9.0) mg Pb/ g
	Cd (II)	q = (6.7 - 7.5) mg Cd/g
Modified corncob: -with nitric acid - with citric acid	Cd(II)	q = 19.3 mg Cd (II)/ g
	Cd(II)	q = 55.2 mg Cd (II)/g
Pine fruit	Cu (II)	q = 4.8 mg Fe(II)/ g
	Fe (II)	q = 14.1 mg Cu (II)/g
Wood apple carbon	Methylene Blue	q = 36.9 mg/g
Kraft lignin	Cu (II)	q = 87.05 mg Cu (II) /g
	Cd (II)	q = 137.14 mg Cd (II) /g
Sawdust	Brilliant Red HE-3B Methylene Blue Rhodamine B Crystal Violet	q = 11.61 mg/g
		q = 7.215 mg/g
		q = 7.309 mg/g
		q = 12.594 mg/g
Peat	Brilliant Red HE-3B Methylene Blue Rhodamine B	q = 16.286 mg/g
		q = 38.314 mg/g
		q = 16.722 mg/g
Rice bran Bagase fly ash of sugarcane <i>Moringa oleifera</i> pods Rice husk	Methyl parathion pesticide	q = 0.9 mmol/g
		q = 1 mmol/g
		q = 1 mmol/g
		q = 0.9 mmol/g
Corncobs	Cu (II)	q = 26 mg/g
Pre-boiled sunflower stem	Cr (VI)	q = 5.34 mg/g
Formaldehyde-treated sunflower stem	Cr (VI)	q = 4.81 mg/g
Black tea waste	Cu (II)	q = 48 mg/g
	Pb(II)	q = 65 mg/g

다양한 중금속 및 염료에 대한 리그닌의 흡착 실험 결과 (Ryan J. Paterson, 2012)

리그닌은 펄프 흑액에서 리그닌을 정제하는 방법을 통해 얻을 수 있으나 현실적인 어려움이 존재한다. 알칼리 상태인 흑액에 황산을 첨가하여 흑액의 pH를 낮춘 후 온도를 높이면 고형분이 석출되는데 이 고형분을 수세 및 건조를 진행하여 리그닌을 얻을 수 있다. 그러나 본 과제 의 개시 시점까지는 리그닌 그 자체 즉 분말 형태로 중금속 흡착에 이용하려고 하고 있으며 기초적인 중금속 흡착여부를 평가하는 수준에 머물고 있었다.

(3) 리그닌의 제형화 필요성

한편 상업적 중금속 제거 공정은 크게 batch type과 column type으로 나눌 수 있는데 batch type은 일정시간의 교반시간 및 흡착제의 제거 회수 공정이 필요한 반면 column type은 고밀도로 흡착제를 충전한 컬럼을 이용하여 연속식으로 중금속 제거를 수행할 수 있기 때문에 효율적인 중금속 해결 방안으로 여겨지고 있다.



흡착제를 이용한 중금속 흡착과정 (왼쪽 : Batch type, 오른쪽 : column type)

최근까지 수행되고 있는 농림업유래 부산물을 이용한 중금속 흡착제에 관한 연구 결과의 경우 부산물 자체를 이용한 batch type의 중금속 제거 공정에 초점이 맞춰져 있다. Column을 제작하기 위해서는 흡착제를 지지하는 지지막 또는 지지체가 필요한데, 리그닌 분말을 사용할 경우 그 크기가 매우 작아 지지막 또는 지지체에 분말이 집적되어 유속이 감소하는 fouling 현상이 발생한다. 이러한 fouling 현상에 의한 유속의 감소는 시간당 처리 용량을 감소시키며, 결과적으로 더 이상 활용이 불가능하게 하는 요인이 된다. 따라서 리그닌을 분말상이 아닌 보다 거대하고 물리적 안정성이 우수한 제형(입자, 섬유 등)으로 가공해야 할 필요성이 대두된다. 최근 리그닌을 이용한 입자, 필름, 섬유 등의 제조 방식이 연구가 진행되고 있으나 대부분 다른 고분자와의 블렌드 및 컴포지트를 제조하는 방식으로 진행되고 있다. 리그닌에 의한 중금속 흡착 효율을 최대한으로 하기 위해서는 타 고분자와의 혼합을 최소화할 필요가 있으며, 가능한 리그닌 단독으로 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 리그닌 단독을 이용한 성형기술의 개발은 현재 국내뿐만 아니라 국제적으로도 관심이 높기 때문에 그 파급효과가 클 것으로 전망된다.

(4) 리그닌 기반 활성탄 제조의 필요성

한편, 일반적으로 중금속 흡착제의 경우 활성탄을 가장 많이 이용하고 있으며 활성탄의 경우 기존 원료에 비해 월등히 높은 기공 수와 비표면적을 가지고 있기 때문에 타 물질과의 물리, 화학적 반응성이 증가하여, 특히 폐수에 있는 오염 물질의 흡착에 뛰어난 성능을 보이는 탄화 물질이다. 또한 활성탄을 이용한 중금속 흡착법은 폐수 정화 방법 중 생화학적 처리법, 화학적

석출법, 이온 교환법 등과 비교해보았을 때 공정 시간이 짧고 염과 같은 부산물이 생성되지 않으며 공정에 드는 비용이 적은 장점이 있다 (Carrott et al., 2007). 현재 국내에선 활성탄의 원자재 대부분을 해외 수입에 의존하고 있기 때문에 원료 가격 변동에 취약하며 전체 수요량 수급에도 어려움을 겪고 있는 실정이다. 따라서 리그닌을 이용하여 활성탄을 제조할 경우 활성탄 원자재의 지속적인 확보에 따른 생산 체계 안정화와 더불어 리그닌의 중금속 흡착 성능 향상에 따른 소재 가치 증대로 인해 이를 기존 활성탄 이용 폐수 정화 시스템에 적용할 경우 상당한 경제적 가치를 창출할 수 있을 것으로 기대된다.

다. 연구개발 범위

본 과제는 펄핑 공정 및 전처리 공정에서 나오는 리그닌 부산물을 활용하여 매크로 및 마이크로미터 크기의 중금속 흡착제를 개발하고, 이를 활용한 column 타입의 연속식 중금속 제거 공정을 개발함과 동시에 높은 비표면적을 지닌 활성탄을 제조하여 흡착 성능이 향상된 리그닌 기반 탄화 물질을 생산하기 위함이다. 이를 위하여 다음의 연구 내용을 포함한다.

(1) 제1세부 과제

(가) 매크로 및 마이크로미터 크기를 갖는 파티클 타입의 중금속 흡착제 개발

- ① 각기 다른 종류의 리그닌의 용매시스템 최적화
- ② 최적 용매를 이용한 매크로 및 마이크로미터 크기의 비드 제조

(나) 제조한 흡착제의 중금속 흡착능 및 제거 최적화 공정 수립

- ① 제조한 흡착제의 중금속 흡착능 평가
- ② 중금속의 탈착 및 재사용 실험 평가

(다) Column타입 reactor를 이용한 중금속 제거 기술 공정 개발

- ① 중금속 흡착제의 크기 및 column의 높이, 유속, 흡착제의 종류에 따른 중금속 제거 효율 평가
- ② 탈착 및 재사용 공정에 따른 중금속 제거 효율 평가

(2) 제2세부 과제

(가) 리그닌 기반 고온 촉매 활성화 공정 기술 개발 및 비표면적이 증대된 탄화 물질 제조

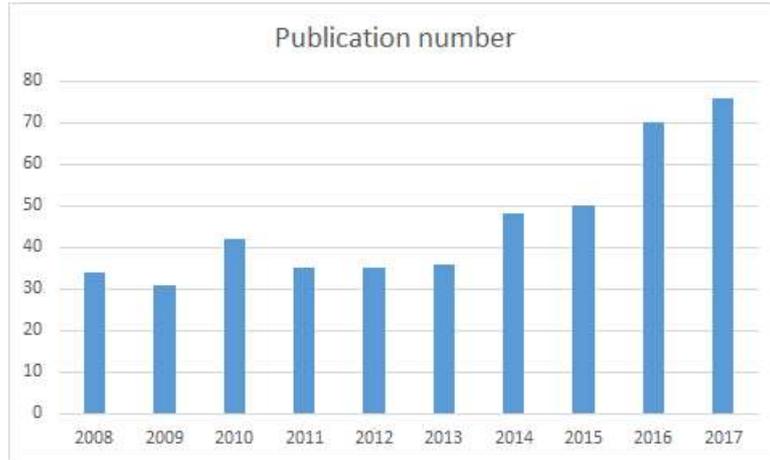
- ① 고온 비활성 가스 유체 반응기를 이용한 리그닌 기반 활성탄 제조 공정 수립
- ② 각기 다른 종류의 리그닌 및 무기 촉매 조건에 따라 제조된 활성탄의 구조적, 화학적 특성 분석

(나) 제조한 리그닌 기반 중금속 흡착제의 흡착성능 극대화 조건 확립

- ① 제조 공정에 따른 활성탄의 중금속 흡착능 평가
- ② 흡착 요인에 따른 활성탄의 중금속 흡착능 평가

2. 국내외 기술개발 현황

아래의 그림은 최근 10년간 리그닌을 활용한 중금속 흡착 관련 연구논문 발표의 건수로 10년 전에 비하여 발표 논문 건수가 2배 이상 증가함을 알 수 있다. 특히 주로 중국에서 대부분의 논문이 발표되고 있는 실정이다.



최근 10년간 리그닌을 활용한 중금속 흡착 관련 논문의 발표 건수

최근 리그닌의 응용분야에 관한 동향 분석 보고에 의하면, 주요 응용분야로 탄소섬유, 바이오 플라스틱, 활성탄소 및 폐놀류 등으로 제시하고 있으며, 중금속 흡착의 경우 아직 상업화가 진행되고 있지 않은 것을 알 수 있다. 국내에서는 무림 P&P에서 부산물인 리그닌을 고부가가치 소재화하기 위한 관심을 가지고 연구를 진행하고 있다. (이배훈, 2016)

회사	국가	생산품
Alberta-Pacific (Alpac)	Ontario	Kraft 펄프 공정으로 얻어진 리그닌에 기초한 가치가 부과된 새로운 재료들 연구 개발 (Lignoworks Network 회사와 공동 개발)
Innventia	Sweden	제지 펄프 공정으로부터 고순도의 리그닌 생산과 함께 탄소섬유 생산 (Chalmers University of Technology와 공동 연구)
Domtar	Canada	Innventia와 함께 리그닌 생산 공정 수립; 바이오훈연료 및 바이오플라스틱 생산
Tecnaro GmbH	Germany	리그닌, 천연 섬유들과 함께 바이오플라스틱 합성. 자동차 내장재, 전자용품 케이스, (제품명: Arboform, 바이오플라스틱)
Green Value	Swiss	고순도 황이 없는 리그닌과 그 유도체 개발 (점착제, 바인더, 분산제)
Ligno Tech	USA	리그닌, lignosulfonate로 유도된 바인딩 분산제 (용도: 분산제, 향산화제)
Tembee	Europe/ North America	년간 5,70,000 MT의 lignosulfonate 생산 (용도: 분산제, 바인더, 착화물)
MeadWestvaco	USA	Non-sulfonated Kraft 리그닌, 방향족 고리 sulfonated 그리고 hydroxyl methylated 리그닌 및 propoxylated 리그닌 폴리올 생산 (응용: 분산제, 염료 및 안료)
KMT Lignin Chemicals	U.K.	Lignosulfonate 생산 (바인더 및 분산제, 살충제)
Melbar	Brazil	Lignosulfonate 생산 (용도: 응집제, 분산제, 착물)
Lennox Polymers	USA	리그닌에 기초한 formaldehyde-free 레진 과 점착제 기술 (2007)
Borregaard	Norway	Lignosulfonate (응용: 바닐린 (vanillin), 식품 첨가품, 화장품, 의약품)

이배훈(2016). 리그닌 응용 분야 동향. BRIC View 2016-T16.

최근 리그닌을 이용한 연구의 증가에도 불구하고 아직까지 리그닌을 이용한 중금속 흡착제의

상용화가 이루어지고 있지 않은 것은 column 형으로 활용 가능한 제형화가 진행되지 않은 한계에 기인한 것으로 판단되며, 본 과제가 수행하고자 하는 기술개발이 향후 리그닌을 중금속 흡착제로 활용하는데 기여할 것으로 판단된다.

한편, 국내 관세청 자료에 따르면 최근 3년간 활성탄 제품에 대해 연간 약 1억 달러의 적자를 내고 있어 활성탄의 해외 수입 의존도가 매우 높은 상황이다. 국내에서 활성탄을 전문으로 제조하는 기업이 있으나 원료는 대부분 석탄계 물질 혹은 야자각 등으로 해외에서 공급하고 있는 실정이다. 그러나 국내외에서 리그닌 탄화물 또는 활성탄을 이용한 연구가 진행 중에 있다. 한국 세라믹연구원과 전남대학교에서는 친환경 원료인 바이오매스의 산 가수분해 후 잔사를 이용하여 활성탄을 제조하고 이를 전극 소재로 활용하기 위한 연구를 수행하였으며, 해외 연구기관 독일 KIT에서는 리그닌 유래 활성탄 제조 과정 중 중간 탄화 처리 공정을 달리 적용하여 최종 산물의 물성을 변화시키는 연구를 진행하고 있다. 앞서 소개한 리그닌 상업화 동향 연구에서도 리그닌 활성탄의 상용화를 위해서는 리그닌 활성탄의 고용량 흡착 성능 등과 같은 고유특성을 확보하는 것이 선결과제임을 지적하였다. 따라서 본 과제에서 수행한 리그닌 활성탄의 비표면적 증대 기술 등은 시의적절한 개발 과제임을 확인할 수 있다.

3. 연구수행 내용 및 결과

가. 연구수행 내용 및 결과

(1) 리그닌 기반 매크로 복합비드의 제조

(가) 리그닌/알지네이트 복합비드 제조

리그닌의 경우 분자량의 한계로 인하여 점성이 매우 낮기 때문에 단독으로 밀리미터 크기의 비드를 형성하기는 용이하지 않았다. 따라서 적합한 고분자 지지체를 활용하여 복합 비드를 제조하고자 하였으며, 최종적으로 알지네이트(alginate)를 고분자 지지체로 활용하여 복합 비드를 제조하였다. (그림 1) 일반적으로 알지네이트를 활용하는 경우 칼슘이온에 의한 가교방식이 적용되지만, 이 경우 리그닌을 담지하는데 문제가 발생하여 산성조건에서 알지네이트를 응고시키는 방식을 적용하였으며, 추후 글루타알데히드를 이용하여 가교처리하였다.

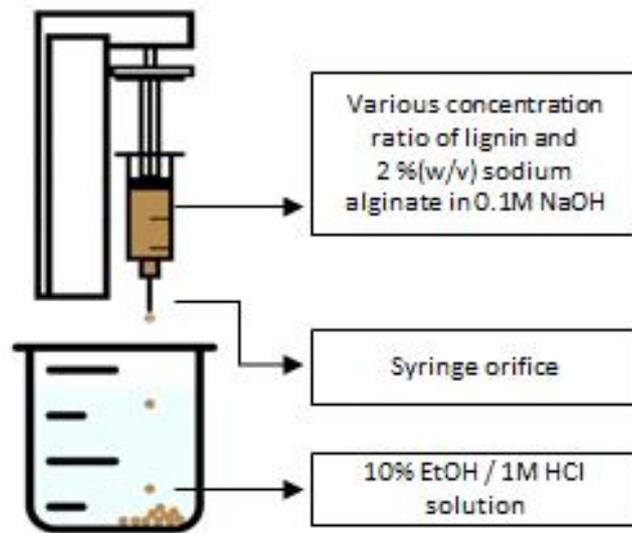


그림 1. 리그닌 기반 매크로 비드의 제조 방법

다양한 리그닌:알지네이트의 비율을 적용하여 최적의 혼합 비율을 찾고자 하였다. 아래의 그림은 리그닌과 알지네이트의 혼합비율에 따른 비드의 형상이며 약 2mm의 크기를 갖는다. (그림 2)

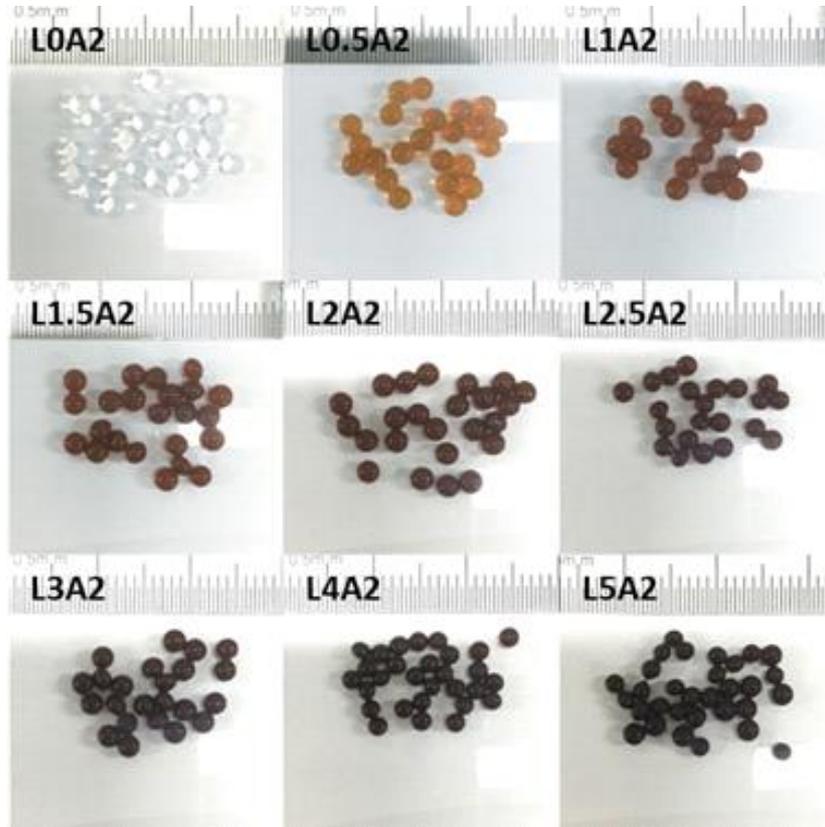


그림 2. 리그닌/알지네이트 복합 비드

각 혼합비율별 리그닌의 담지 효율을 측정한 결과, 리그닌과 알지네이트가 1:1로 혼합된 경우 약 88%의 리그닌 담지효율을 나타내었다. (그림 3)

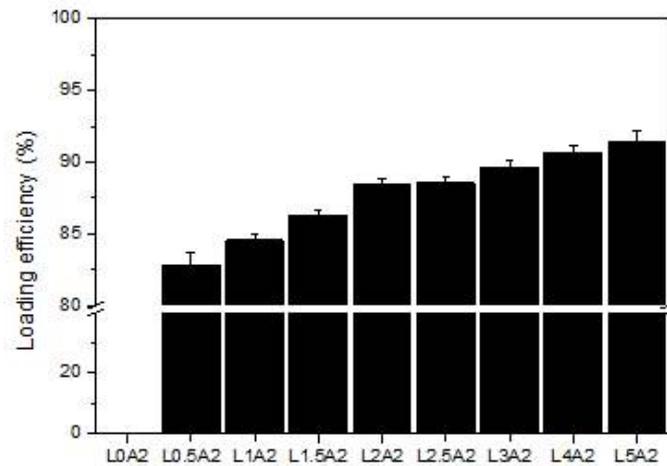


그림 3. 리그닌과 알지네이트의 혼합비율에 따른 리그닌의 담지효율

리그닌과 알지네이트의 혼합비율에 따른 기공 구조를 살펴본 결과 리그닌의 함량이 증가할 수록 보다 조밀한 기공구조를 갖고 있음을 확인하였다. (그림 4)

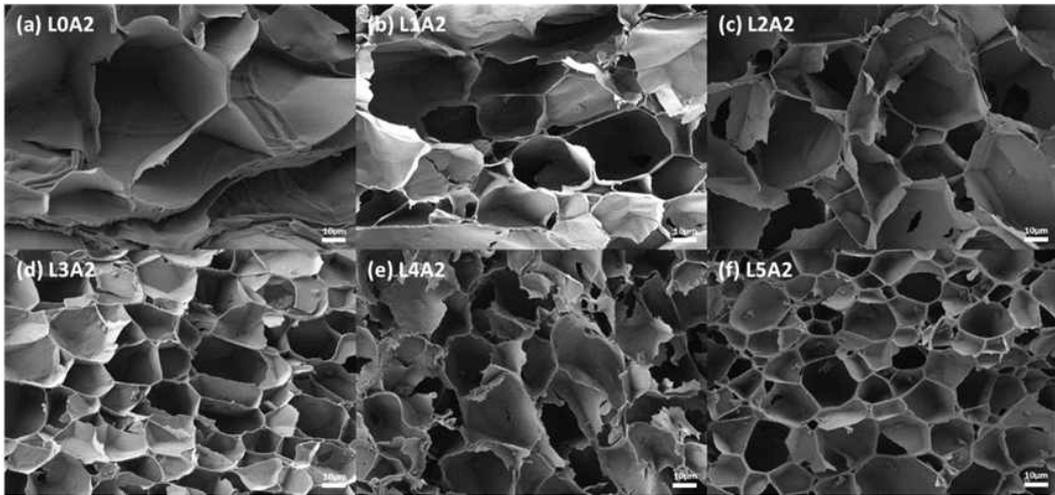


그림 4. 리그닌과 알지네이트의 혼합비율에 따른 기공구조의 변화

리그닌과 알지네이트의 혼합비율에 따른 6가 크롬 이온에 대한 흡착성능을 비교한 결과 리그닌과 알지네이트의 혼합비율이 1:1 이상에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. (그림 5)

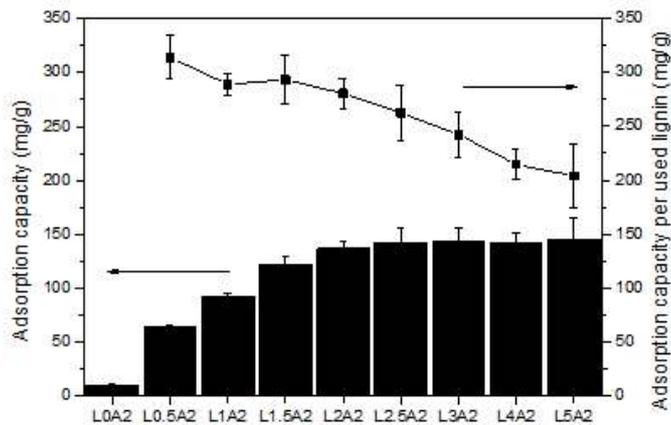


그림 5. 리그닌과 알지네이트의 혼합비율에 따른 6가 크롬 이온에 대한 흡착성능

(나) 리그닌/알지네이트 복합비드의 흡착성능 평가

이상의 결과 리그닌과 알지네이트의 최적 혼합비율은 1:1임을 확인하고 이후 흡착거동에 관한 연구에서 이 비율로 고정하여 연구를 진행하였다. 일반적으로 금속 이온에 대한 흡착성능은 pH의 영향을 많이 받으므로 우선적으로 6가 크롬용액의 pH에 따라 흡착 성능을 확인한 결과 산성 조건에서 높은 흡착 성능을 확인할 수 있었다. (그림 6)

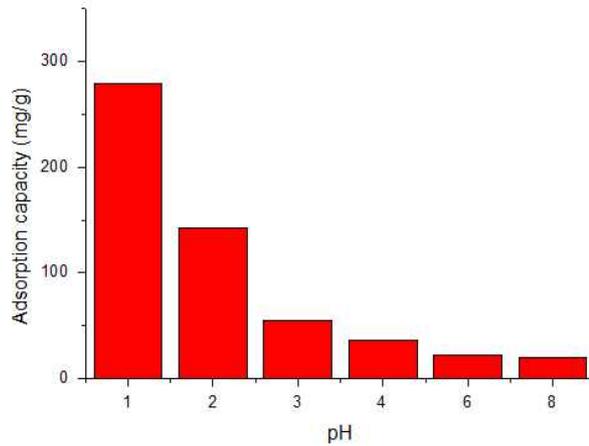
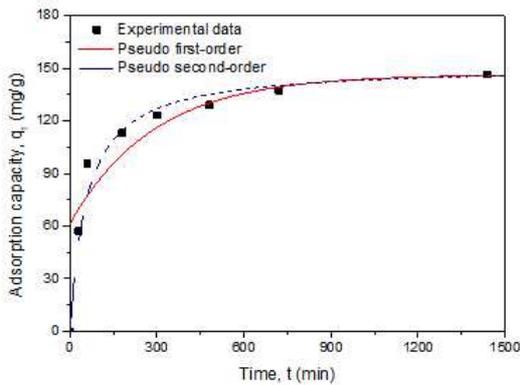


그림 6. 6가 크롬 용액의 pH에 따른 리그닌/알지네이트 복합비드의 흡착효율 평가 결과

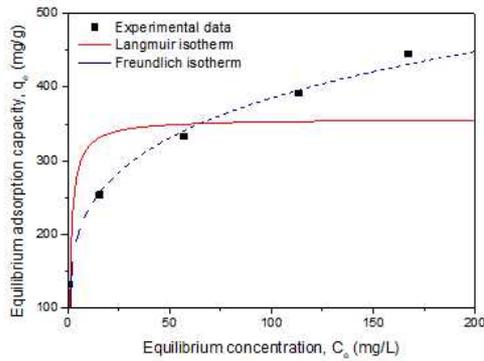
다음으로 시간에 따른 6가 크롬 이온 대한 흡착성능을 측정하였다. 초기에 급격한 흡착이 나타났으며, 최종적으로 리그닌/알지네이트 1g 당 약 150mg의 6가 크롬 이온의 흡착이 가능함을 확인하였다. (그림 7) 6가 크롬 이온 흡착에 대한 속도론적 분석의 경우 pseudo-2차 모델에 적합함을 확인하였으며, 이는 리그닌/알지네이트 복합비드가 6가 크롬 이온과 화학적 방식에 의한 흡착이 일어남을 의미한다.



Kinetics model	Parameter	Cr(VI)
Pseudo-first-order	C_0	97.789
	k_1 (min^{-1})	3.455×10^{-2}
	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	85.035
	R^2	0.8838
Pseudo-second-order	C_0	97.789
	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.137×10^{-4}
	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	151.515
	R^2	0.9989

그림 7. 시간에 따른 6가 크롬 이온의 흡착 거동 및 흡착 속도론 분석

리그닌/알지네이트 복합비드에 대한 6가 크롬 이온의 등온 흡착곡선을 구하여 구체적인 흡착 메커니즘을 제시하고자 하였다. Langmuir와 Freundlich 모델을 적용한 경우 이질적 (heterogeneous) 흡착에 해당하는 Freundlich 모델에 적합한 것으로 나타나, 6가 크롬 이온의 흡착에 있어서 다양한 흡착 메커니즘이 존재함을 확인할 수 있었다. (그림 8)



Isotherm model	Parameter	Cr(VI)
Langmuir isotherm	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	357.143
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.824
	R^2	0.9331
Freundlich isotherm	K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	140.249
	n	3.432
	R^2	0.9982

그림 8. 6가 크롬이온의 흡착 등온곡선 및 모델 분석

이상의 결과 6가 크롬 이온이 리그닌/알지네이트 복합비드에 흡착되는 것은 복합적인 요인이 작용한 것으로 보인다. 이를 확인하기 위하여 리그닌/알지네이트 복합비드 표면에 흡착된 크롬 이온의 형태를 XPS로 분석한 결과 (그림 9), 578.13eV에서 6가 크롬 이온이 관찰되었으며, 동시에 576.83eV에서 3가 크롬 이온도 관찰되었다. 이는 일반적으로 천연고분자를 이용한 흡착에서 나타나는 것으로 6가 크롬 이온의 직접적 흡착과 더불어 6가 크롬 이온이 3가 크롬 이온으로 환원되어 흡착되는 것도 동시에 일어난 것이다. 3가 크롬 이온은 6가 크롬 이온에 비하여 독성이 매우 낮아 이러한 방식도 6가 크롬 이온의 제거로 판단하고 있다.

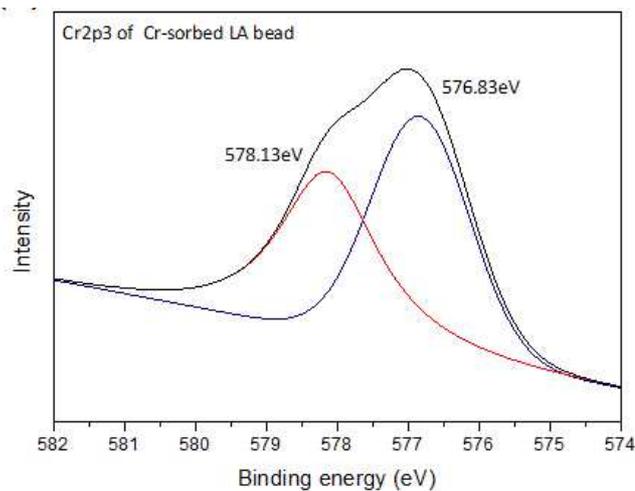


그림 9. 리그닌/알지네이트 복합 비드 표면의 크롬 이온 분석

리그닌/알지네이트 복합비드의 6가 크롬 이온에 대한 제거 성능을 한국화학융합시험연구원을 통해 평가한 결과 66.6%의 제거 성능을 나타내어 공인인증 평가를 받았다. (그림 10)

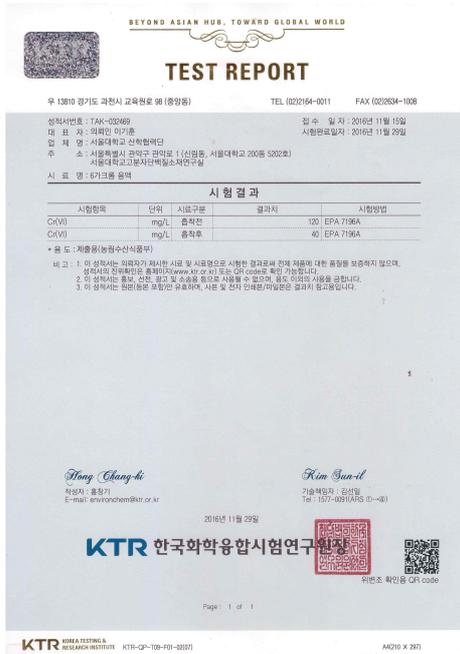


그림 10. 리그닌/알지네이트 6가 크롬 이온 제거효율에 대한 공인시험성적서

(2) 리그닌 기반 크롬 흡착 섬유의 제조

(가) 리그닌 기반 섬유의 제조

리그닌을 함유하는 섬유의 제조는 리그닌과 폴리비닐알코올(PVA)을 혼합하여 제조하였으며, 이 때 방사원액은 DMSO용매에 고분자의 용도를 25%로 고정하고 리그닌과 폴리비닐알코올의 혼합비율을 달리하여 제조하였다. 응고욕은 아세톤을 사용하였으며 물에 대한 안정성을 증대시키기 위하여 글루타알데히드를 이용하여 산성조건에서 가교하였다. 그림 11은 혼합비율에 따른 섬유의 방사결과를 나타낸 것이다.

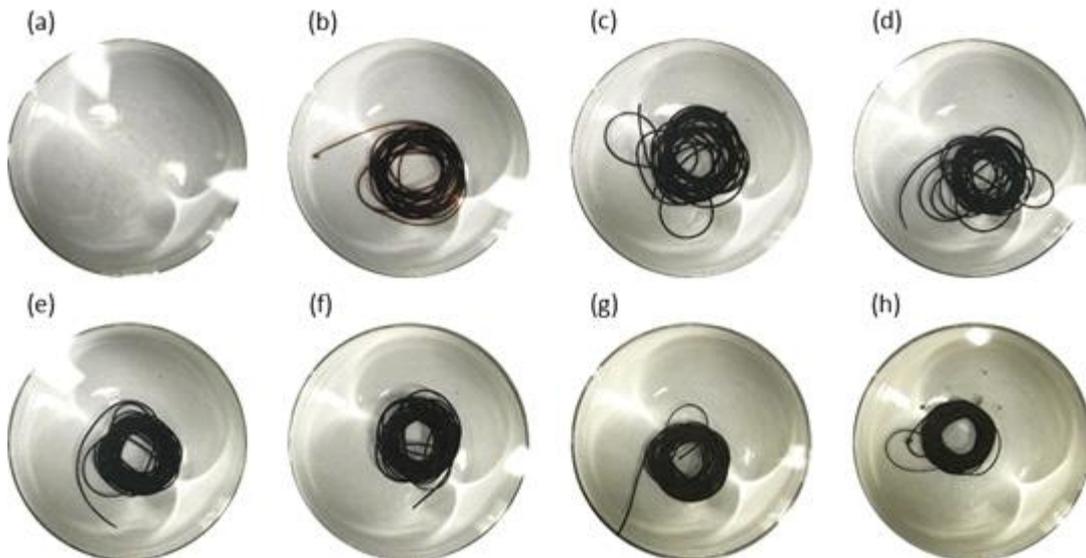


그림 11. 리그닌/PVA의 혼합비율에 따른 섬유의 방사결과 (리그닌/PVA: (a) 0/10, (b) 1/9, (c) 2/8, (d) 3/7, (e) 4/6, (f) 5/5, (g) 6/4, (h) 7/3)

그림 12는 글루타알데히드를 이용한 가교 효과를 나타낸 것이다. 가교 전의 경우 섬유에서 리그닌이 유출되는 결과를 나타내었으나, 가교 후에는 리그닌의 유출이 발생하지 않았다.

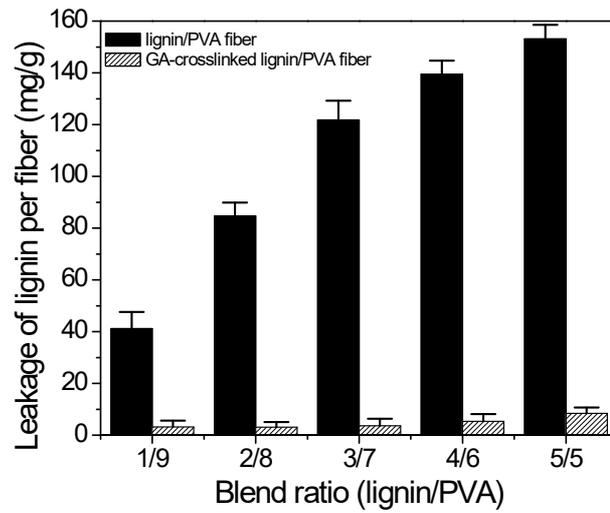


그림 12. 가교 전과 후 리그닌/PVA 혼합섬유에서 유출되는 리그닌의 양 비교

리그닌/PVA 혼합섬유의 크롬 6가 이온에 대한 흡착성능을 검토한 결과 리그닌의 함량이 증가할수록 흡착양도 증가하였다. 리그닌과 PVA를 5/5로 혼합한 섬유의 경우 약 57 mg/g의 흡착성능을 나타내었다. (그림 13) 흡착 거동을 분석한 결과 Freundlich 등은 흡착 곡선에 더 부합하였으며, 동역학적 분석에서는 유사 1차와 2차에 모두 적합하였다. 이는 크롬의 흡착이 다양한 메커니즘에 의하여 일어난다는 것을 보여준다. (그림 14)

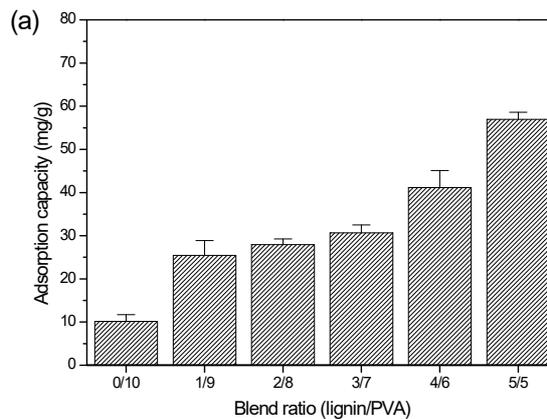


그림 13. 리그닌과 PVA의 혼합비율에 따른 크롬 6가 이온의 흡착성능

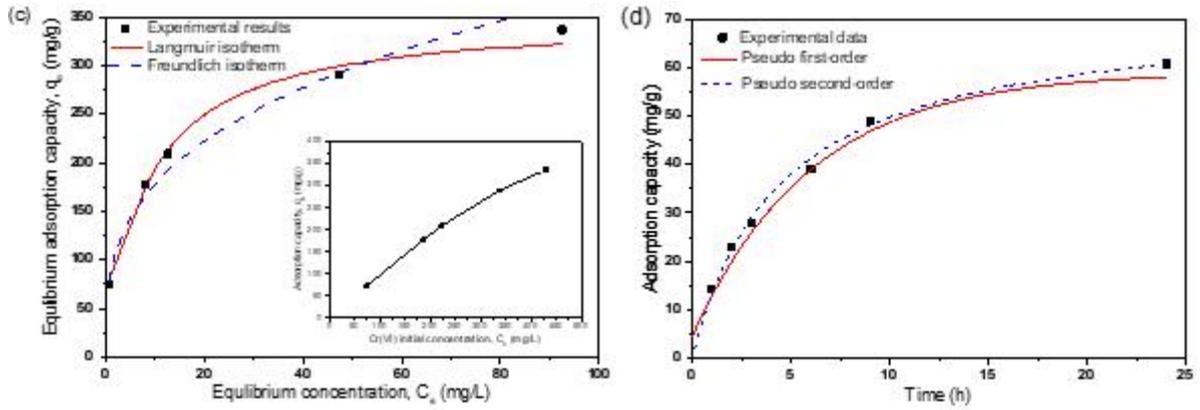
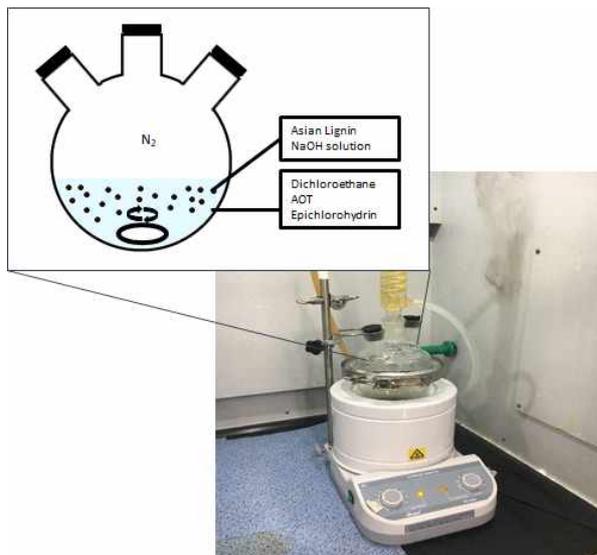


그림 14. 리그닌/PVA 섬유에 대한 흡착거동 분석

(3) 리그닌 단독 마이크로 비드의 제조

(가) 리그닌 단독 비드의 제조

마이크로미터 크기의 리그닌 비드를 제조하기 위하여 가교제와 계면활성제를 활용하여 리그닌 단독 비드를 제조하였으며 중금속 이온에 대한 흡착 성능을 확인하였다. 가교제로 epichlorohydrin을 이용하여 역상 에멀전 중합 방식으로 250-650 마이크로미터 크기의 비드를 제조하였으며, 구체적인 조건은 아래와 같다. (그림 15, 16)



Factor	Numerical value
Akali lignin (wt%)	30
NaOH (M)	1
Epichlorohydrin (mmol/g)	20
AOT (% to dispersed phase mass)	1
Dispersed phase / continuous phase volume ratio	1/5
Reaction temperature (°C)	40±1
Reaction time (h)	24
Stirring speed (rpm)	200

그림 15. 1L 규모의 리그닌 단독 비드 제조 장치 및 제조조건

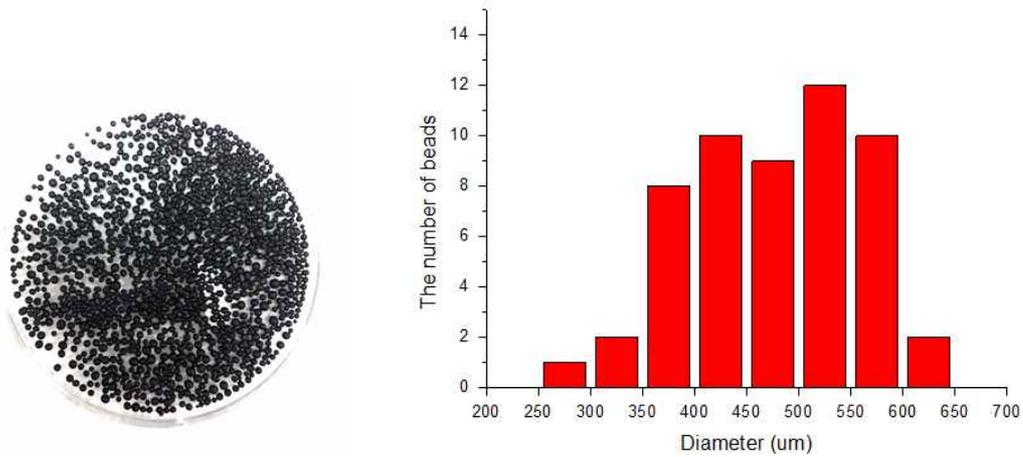


그림 16. 리그닌 단독 비드 이미지 및 리그닌 비드의 크기 분포

리그닌 단독 비드를 이용하여 중금속 이온 흡착 성능을 평가하기 위해 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능을 확인하였다. 6가 크롬 이온의 흡착 전과 흡착 후 비드 표면의 형태학적 변화를 확인하기 위하여 FE-SEM을 확인한 결과 표면에 미세한 공극이 형성된 것을 확인하였으며 (그림 17) 이를 통해 비드 내부에서도 크롬 이온이 침투하는 것으로 보인다. EDS 스펙트럼을 통해 비드 표면에 크롬이온이 존재하는 것을 확인하였으며 이를 통해 6가 크롬 이온이 잘 흡착되는 것을 확인하였다. (그림 18)

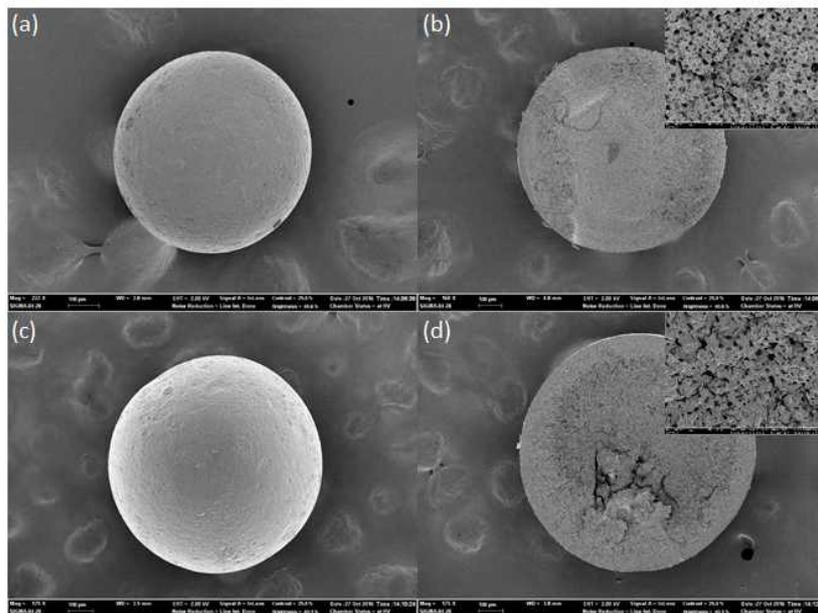


그림 17. 리그닌 단독 비드 표면(a) 및 단면(b)과 6가크롬 흡착 후 비드 표면(c) 및 단면(d)의 FE-SEM 이미지

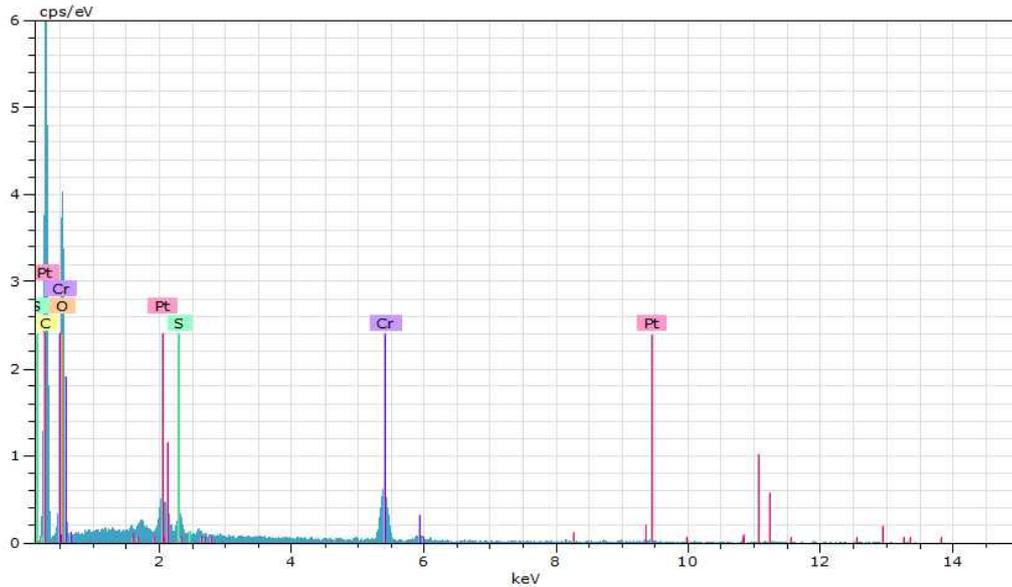


그림 18. 6가 크롬 흡착 후 리그닌 단독 비드의 EDS 스펙트럼

(나) 리그닌 단독 비드의 흡착성능 평가

6가 크롬 이온에 대한 최적 흡착 pH 조건을 찾기 위하여 pH별 흡착성능을 비교하였다. 그 결과 앞선 리그닌/알지네이트 복합비드와 동일하게 산성조건에서 최대 흡착성능을 갖는 것을 확인하였다. 다만 리그닌/알지네이트 복합비드가 pH 2에서 1g당 150mg의 6가 크롬 이온을 흡착한 반면, 리그닌 단독 비드의 경우 pH 1에서 1g당 약 85mg의 6가 크롬이온을 흡착하였다. 이는 가교제의 사용으로 인하여 일부 리그닌의 관능기가 소모되었기 때문으로 보인다. 비드의 크기에 따른 흡착성능을 비교한 결과 비드가 작을수록 비드의 비표면적이 증가하여 흡착성능이 개선되었으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. (그림 19)

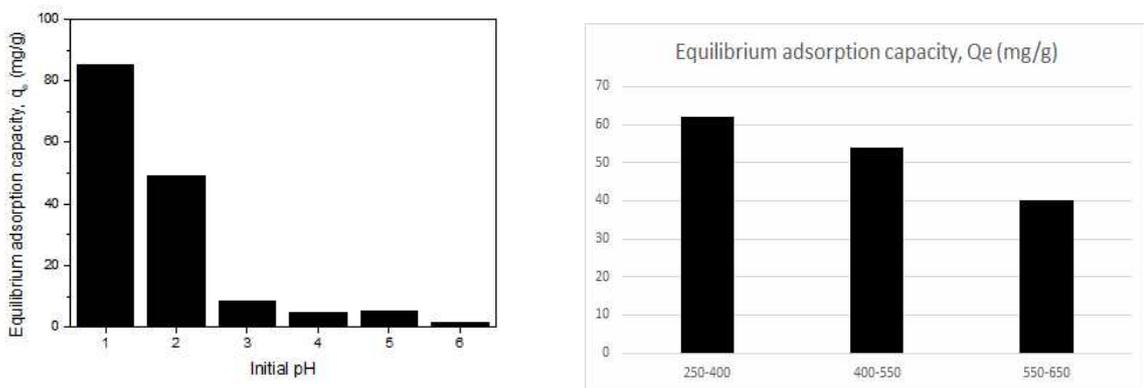


그림 19. pH (좌) 및 비드 크기별 (우) 6가 크롬 이온에 대한 리그닌 단독 비드의 흡착 성능

리그닌 단독 비드에서의 흡착 등온곡선을 분석한 결과 Langmuir와 Freundlich 모델 모두 R² 값이 0.9 이상으로 나왔으나, Langmuir 모델에 보다 적합한 것으로 분석되었다. (그림 20)

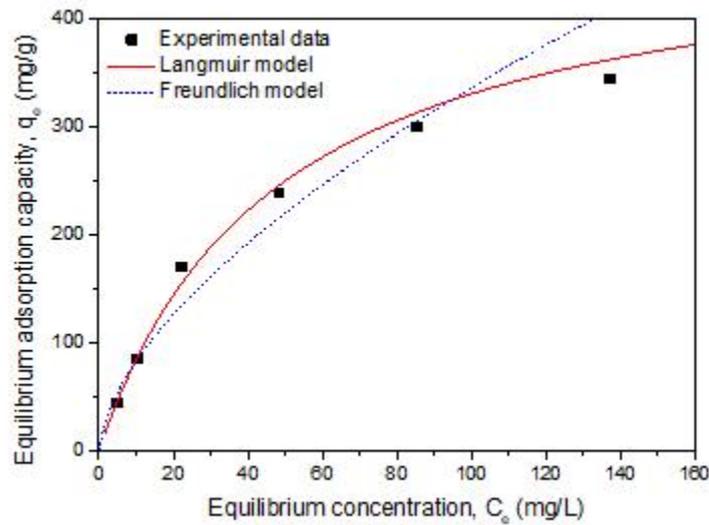
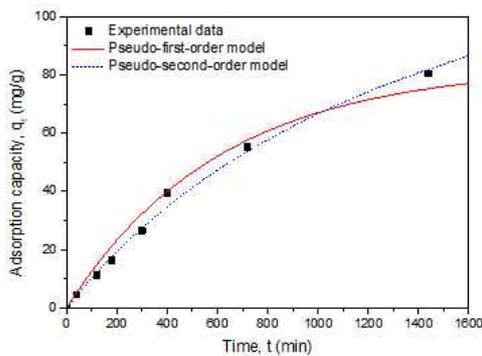


그림 20. 6가 크롬 이온에 대한 리그닌 단독 비드의 흡착 등온선

흡착 속도론에 의거하여 분석한 결과 pseudo-1차 곡선에 가깝게 나왔으며, 이는 리그닌/알지네이트 복합비드의 pseudo-2차 곡선에 따른 것에 비하여 차이가 난다. 이는 리그닌 단독 비드의 경우에는 화학적 결합 방식보다 물리적 결합 방식에 의하여 흡착이 일어난다는 것을 보여 준다. 그러나 두 모델 곡선에 대한 R^2 값이 모두 0.9이상으로 나타나 뚜렷한 차이가 있다고 볼 수는 없다. (그림 21)



Kinetics model	Parameter	Cr(VI)
Pseudo-first-order	C_0	94.211
	k_1 (min^{-1})	1.643×10^{-3}
	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	83.121
	R^2	0.989
Pseudo-second-order	C_0	94.211
	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	3.658×10^{-6}
	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	172.414
	R^2	0.908

그림 21. 시간에 따른 6가 크롬 이온의 흡착거동

납과 카드뮴에 대해서도 최적 흡착 pH 조건을 규명하고자 시도하였다. 6가 크롬 이온은 수용액상에서 산소와 결합한 형태로 존재하여 음이온을 띠는 반면 납은 Pb^{2+} 또는 PbCl^+ 로, 카드뮴은 CdCl^+ 로 존재한다. 원료인 Asian 리그닌은 pH 3 이상에서는 음전하를 가지므로 6가 크롬과 달리 pH 3이상에서 흡착이 진행될 것으로 예상하였다. (그림 22, 23)

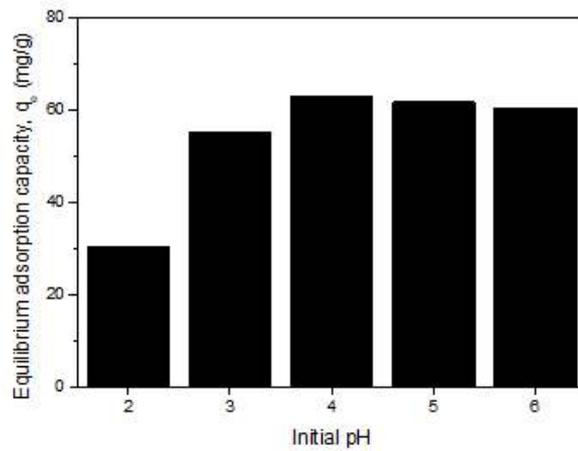


그림 22. pH에 따른 납 흡착성능

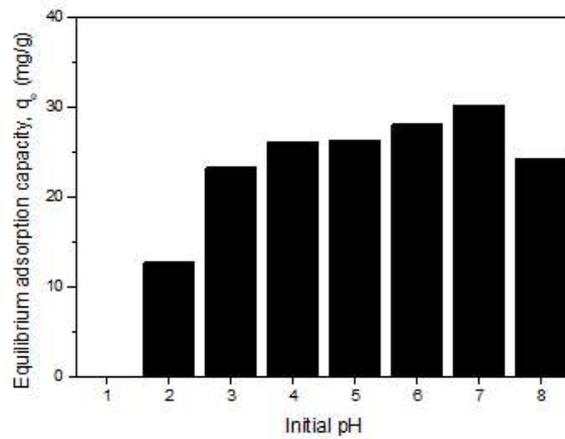


그림 23. pH 별 카드뮴 흡착 성능

상기 실험 결과를 보면 이미 예측하였듯이 납과 카드뮴의 흡착을 위한 최적 pH는 4이상에서 나타났으며, 추후 실험에서는 pH 6으로 고정하여 흡착실험을 진행하였다. 납의 경우 리그닌 단독 비드 1g당 약 62mg의 납의 흡착이 가능하였으며, 카드뮴의 경우에는 약 35mg의 흡착이 가능하였다. (그림 24, 25)

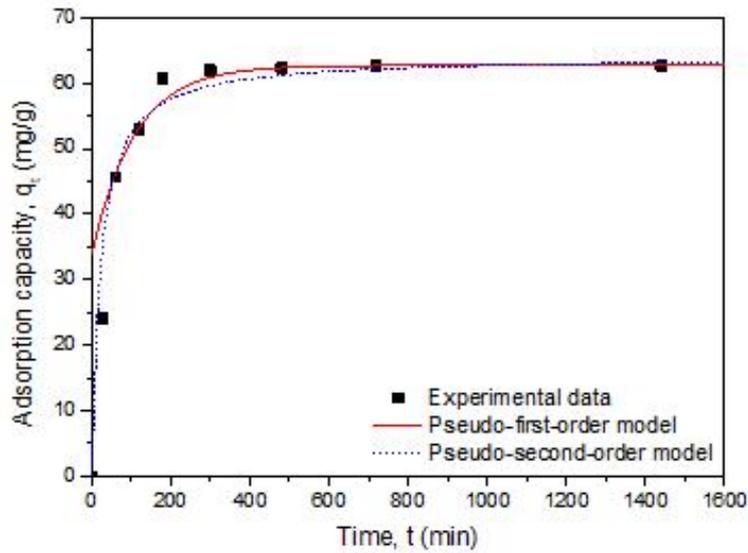


그림 24. 시간에 따른 납 흡착 거동

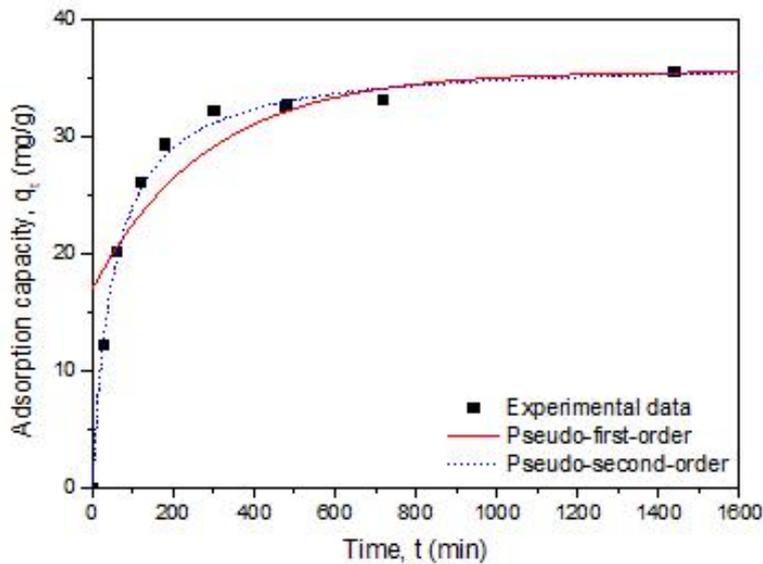


그림 25. 시간에 따른 카드뮴 흡착 거동

(다) 흡착제의 재사용

흡착제의 경우 그 경제성을 확보하기 위해서는 재활용이 가능해야 한다. 탈착제로는 크롬의 경우 1M NaOH 수용액을 사용하였으며, 납과 카드뮴의 경우 1M HCl 수용액으로 설정하였다. 각각의 탈착제에서 흡착과 탈착을 10회 반복한 결과 납과 카드뮴의 경우 10회 재사용 후에도 70%이상의 초기 대비 흡착성능을 유지하였다. 그러나 크롬의 경우에는 10회 재사용시 70%이하로 떨어지는데, 이는 탈착제로 사용된 NaOH가 일부 리그닌의 용해를 일으키기 때문이다. (그림 26)

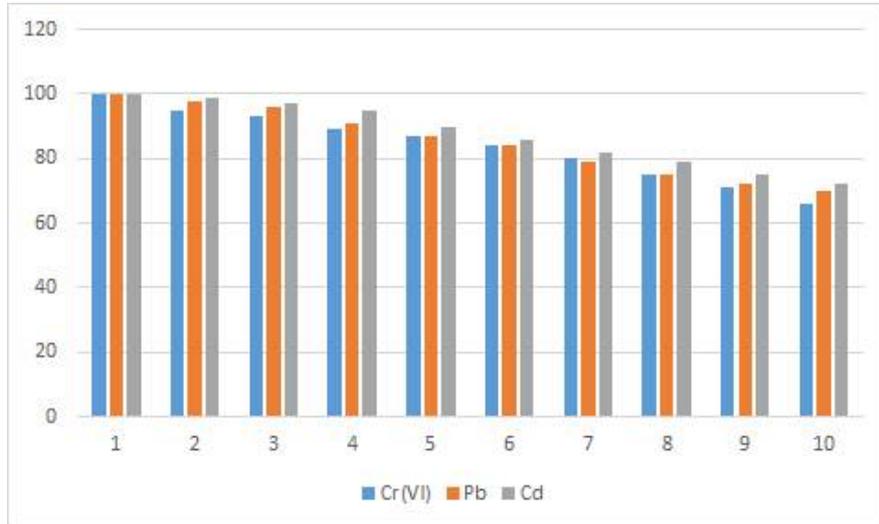


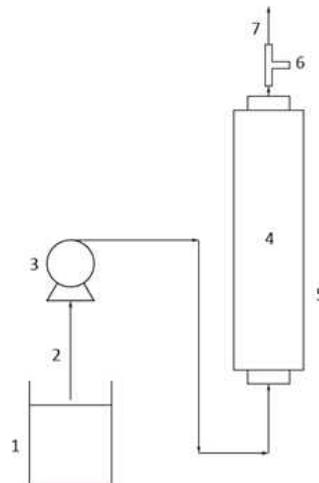
그림 26. 초기 흡착량 대비 10회 재활용시 흡착 성능의 변화

리그닌 비드의 재활용 회수를 증가시키기 위해서는 흡착 및 탈착과정에서 내구성을 갖도록 추가적인 가교가 필요하나 이 경우 가교과정에서 중금속 흡착을 위한 작용기가 소모되므로 적정 가교 정도가 필요할 것을 판단된다.

(4) 리그닌 단독 비드를 이용한 연속식 중금속 제거 공정 수립

(가) 연속식 column 반응기 설계

컬럼 내에 보다 많은 양의 흡착제를 충전하기 위하여 리그닌 단독 비드를 최종 흡착제로 선정하였다. 아래의 장치의 경우 리그닌 단독 비드의 packing density는 500g/l를 상회하였다. (그림 27)



1: Cr(VI) Solution (pH 1), 2: influent, 3: peristaltic pump, 4: adsorbent, 5: column, 6: Effluent.

그림 27. 6가 크롬 이온 제거를 위한 연속식 column 반응기 설치 모습과 모식도

상기의 반응기를 이용하여 다음과 같은 조건으로 운전하여 중금속의 제거 성능을 평가하였다. 납과 카드뮴도 동일한 조건에서 운전하였으며, 다만 납과 카드뮴의 경우 pH 6에서 흡착을 진행하였다.

표 1. 6가 크롬 이온 제거를 위한 연속식 column 반응기 규격 및 운전조건

Factor	Numerical value
Column Height, H_c (mm)	100
Column Diameter, D_c (mm)	13
Column Volume, V_c (mL)	13.5
Flow rate (ml/min)	1
Cr(VI) solution concentration, C_0 (mg/L)	100
pH	1
Temperature (°C)	25±1

(나) 연속식 column 반응기의 흡착성능 평가

유속을 1 ml/min로 고정하고 실험한 결과 breakthrough time 이전에서는 3종의 중금속 모두 95%를 상회하는 흡착성능을 달성하였다. (그림 28)

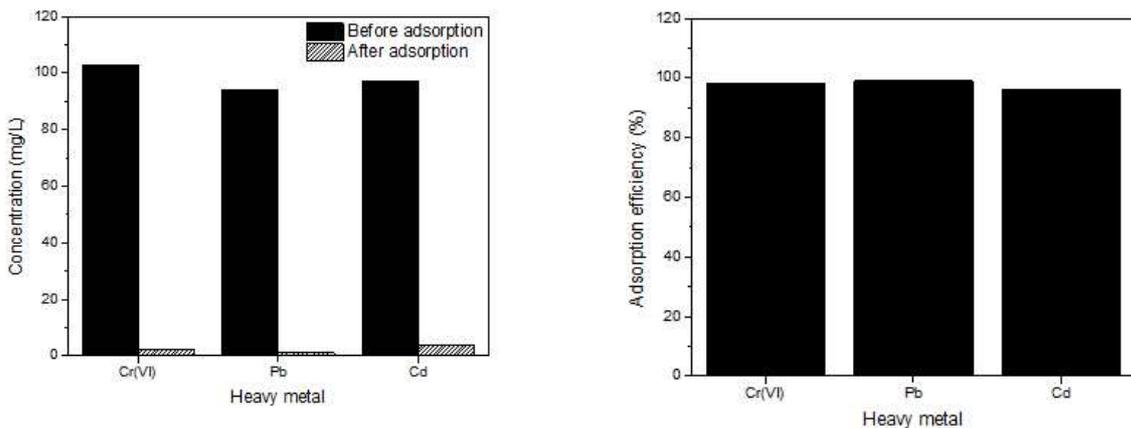


그림 28. 연속식 column 반응기를 이용한 중금속의 흡착성능 (공인시험성적서)

6가 크롬 이온의 흡착 breakthrough 곡선은 아래와 같다. 유속에 따른 흡착 곡선을 구한 결과 1ml/min의 경우 20시간까지 breakthrough 지점이 나타나지 않았다. (그림 29) 즉 100 mg/l 농도의 6가 크롬 이온용액을 1.2 리터까지 처리가 가능하였다. 실제 컬럼 내에는 7g의 리그닌 단독 비드가 있으며, 이 경우 최대 흡착량은 1,050mg 이나 체류시간을 고려하면 100 mg 정도의 6가 크롬 이온의 제거가 가능하다.

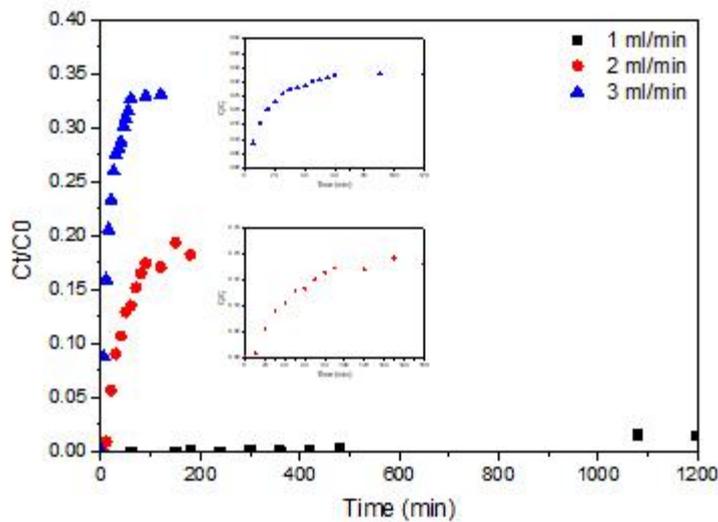


그림 29. 6가 크롬 이온에 대한 breakthrough 곡선

상기와 동일한 조건에서 카드뮴과 납에 대한 breakthrough 실험을 진행하였으며, 주어진 조건 하에서 breakthrough 지점은 나타나지 않았다. 이는 그림 24와 25에서 보듯이 카드뮴과 납의 흡착이 매우 빠르게 진행되기 때문으로 사료된다. (그림 30, 31)

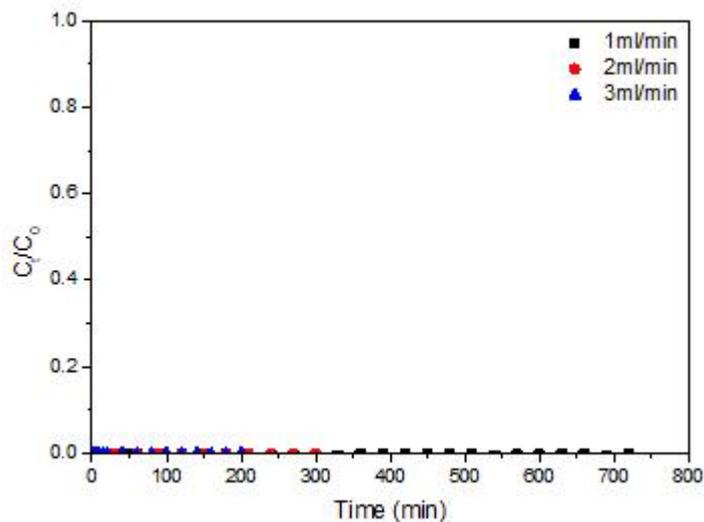


그림 30. Cd 이온에 대한 breakthrough 곡선

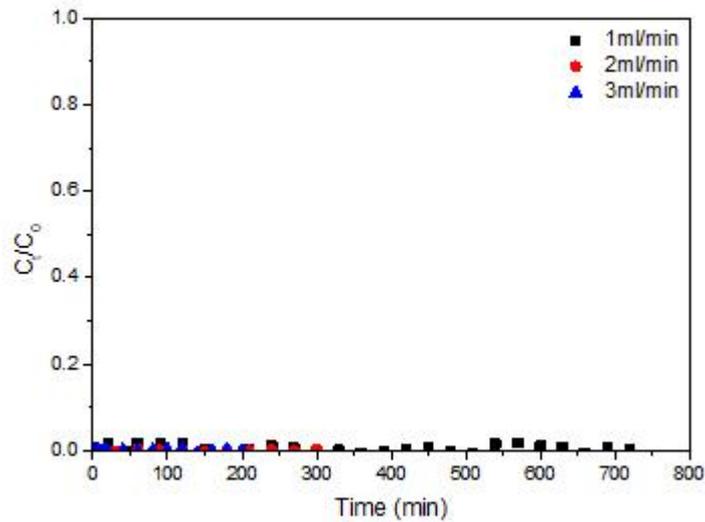


그림 31. Pb 이온에 대한 breakthrough 곡선

(4) 리그닌 기반 고온 촉매 활성화 기술 개발

(가) 리그닌 고온 촉매 활성화 공정 개발

리그닌의 표면적 특성 개질을 위해 촉매를 사용한 고온 촉매 활성화 공정 수행 및 활성화탄 제조를 수행하였다. 리그닌의 종류 (펠핑, 수열처리) 및 온도(700~800℃), 반응시간(30분~2시간), 촉매 투입량 (리그닌:촉매=0, 1:1, 1:2, 1:4, 1:6) 등의 조건을 다변화하여 리그닌 활성화탄 제조를 시도하였다.

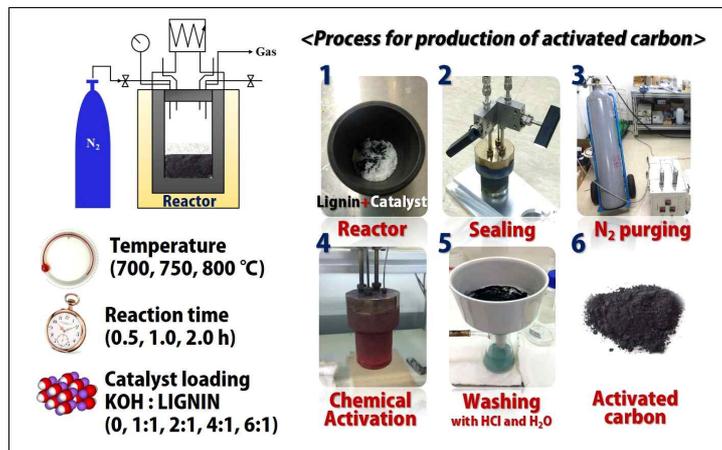


그림 32. 리그닌 고온 촉매 활성화 실험 모식도

동일 질량 기준 리그닌 원료와 제조된 활성화탄의 부피를 관찰한 결과 단순 고온처리에 의한 부피 팽창도 일어나지만, 촉매를 투입했을 경우 그 정도가 상대적으로 더 확연하게 나타남을 확인하였다. (그림 33)



그림 33. 촉매 유무에 따라 제조된 리그닌 활성탄

리그닌 활성탄의 수율은 Asian 리그닌(AL)이 Inbicon 리그닌(IL)에 비해 높은 것으로 나타났으며, 두 리그닌 원료 모두 온도 및 반응시간이 증가할수록 수율이 낮아지는 것을 확인하였다. (그림 34)

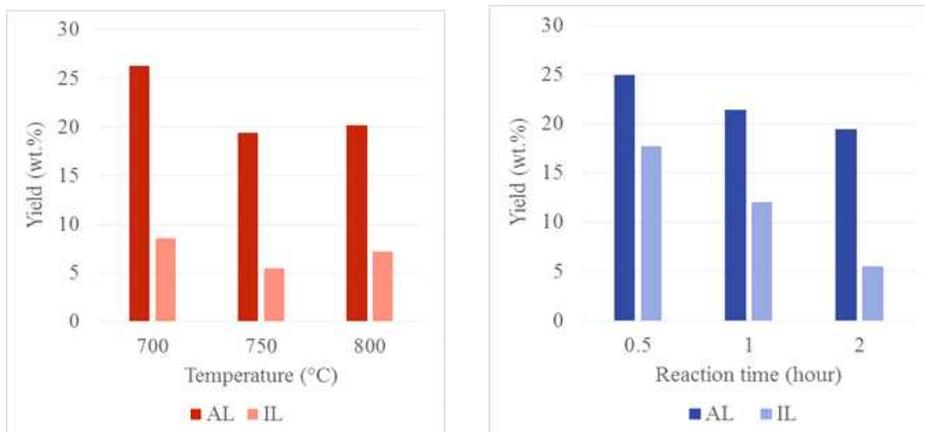


그림 34. Asian lignin(AL)과 Inbicon lignin(IL)을 이용하여 온도에 따른 수율 평가

또한 촉매 투입량에 따라 반응 수율을 확인한 결과 촉매의 양이 증가할수록 반응 수율이 크게 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 리그닌 고온 촉매 활성화 공정은 리그닌의 종류와 촉매의 양에 의해 수율이 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. (그림 35) 이러한 반응 수율은 기존 상용화되고 있는 활성탄의 수율(코코넛껍질 원료 기준, 10wt% 내외)과 비교했을 때 이와 비슷하거나 더 높은 것이다. 따라서 반응 수율적 측면에서 기존의 활성탄에 상응하는 리그닌 활성탄의 제조가 가능함을 확인하였다.

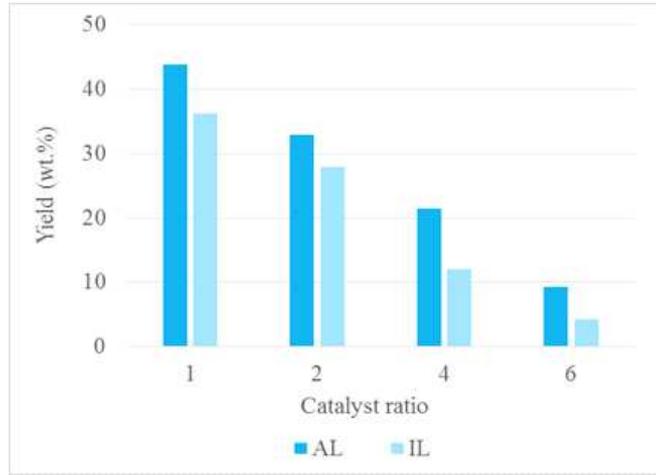


그림 35. AL와 IL을 이용한 고온 촉매 활성화 공정의 촉매 투입량에 따른 반응 수율 결과

(나) 리그닌 활성화탄 분석

FE-SEM 분석을 통해 원료 및 제조한 활성화탄의 표면을 확인한 결과, 리그닌의 경우 750°C 이상의 고온에서 cutting과 etching 과정을 거쳐 변하는 것을 확인하였다. 촉매가 없는 조건 (AL-non, IL-non)에서는 etching에 의한 매끈한 표면이 발견되지만 촉매를 투입할 경우 (AL-cat, IL-cat) 적은 양임에도 구조 붕괴 및 내부 물질 휘발로 인한 다량의 기공이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 더불어 표면이 거칠어지며 다른 물질과 반응할 수 있는 active site를 지닐 것으로 판단되는 edge가 형성되었다. 이러한 경향은 촉매의 투입량이 증가할수록 구조 붕괴 과정이 두드러지며 상대적으로 더 큰 기공을 갖는 구조가 형성됨을 확인하였다. (그림 36)

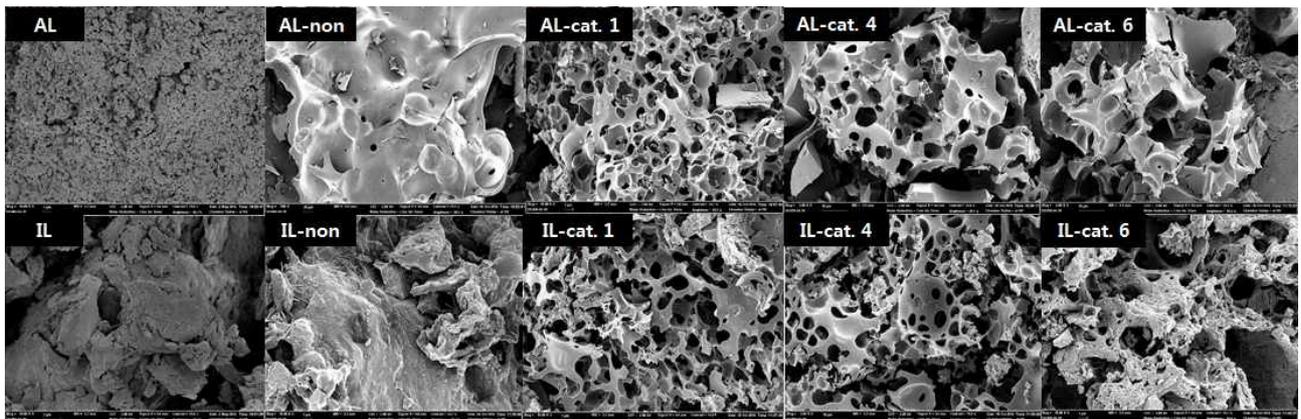


그림 36. 리그닌(AL, IL) 및 KOH 촉매를 이용한 활성화탄 표면의 FE-SEM 이미지

BET 비표면적 분석 결과, 리그닌 자체의 비표면적은 7 m²/g 이하의 낮은 수치를 나타냈으나 본 연구에서 고온 촉매 활성화 공정을 수행한 결과 Asian 리그닌을 750°C에서 촉매 비율이 4:1인 경우 최대 2700 m²/g 이상의 비표면적을 지닌 활성화탄을 제조하였다. 이는 상용화된 활성화탄의 비표면적(900.4m²/g) 대비 약 3배 이상의 값으로 매우 높은 표면적을 가진 리그닌 활성화탄의 제조가 가능하였다.

표 2. 반응온도에 따른 리그닌 활성화탄의 비표면적, 공극부피 및 공극 크기 비교

Sample	Temperature (°C)	S_{total} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	D_{avg} (Å)
AL	-	7.0	0.04	240.6
AAL	700	1402.1	0.79	27.4
AAL	750	2781.6	2.12	29.9
AAL	800	2586.6	2.03	30.2
IL	-	-	0.01	262.8
AIL	700	1806.5	2.11	43.8
AIL	750	2199.6	1.49	29.4
AIL	800	1988.2	1.61	31.9
AC	-	900.4	0.82	49.8

표 3. 반응시간에 따른 리그닌 활성화탄의 비표면적, 공극부피 및 공극 크기 비교

Sample	Time (hour)	S_{total} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	D_{avg} (Å)
AL	-	7.0	0.04	211.6
AAL	0.5	2418.5	1.46	26.3
AAL	1	2644.5	1.74	29.0
AAL	2	2781.6	2.12	29.9
IL	-	-	0.01	178.9
AIL	0.5	895.0	0.56	29.5
AIL	1	2226.7	1.48	28.8
AIL	2	2199.6	1.49	29.4
AC	-	900.4	0.82	49.8

표 4. 촉매 비율에 따른 리그닌 활성화탄의 비표면적, 공극부피 및 공극 크기 비교

Sample	Catalyst ratio	S_{total} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	D_{avg} (Å)
AL	-	7.0	0.04	211.6
AAL	1	690.6	0.47	80.6
AAL	2	1416.6	0.68	24.0
AAL	4	2644.5	1.74	29.0
AAL	6	1821.1	1.13	27.4
IL	-	-	0.01	178.9
AIL	1	232.7	0.24	107.4
AIL	2	920.8	0.57	29.9
AIL	4	2226.7	1.48	28.8
AIL	6	957.2	0.62	27.8
AC	-	900.4	0.82	49.8

활성탄의 비표면적은 온도가 800°C로 높아졌을 경우 촉매 투입 비율이 6:1으로 증가했을 경우 감소하는 것으로 확인되었으며, 이는 고온 및 촉매에 의한 내부 휘발 물질의 제거 외에 탄 구조 내 다량의 C-C 결합이 끊어지며 macromolecular lattice 구조 붕괴에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 최대 비표면적의 활성탄 제조를 위해선 적정 반응 온도 (750°C)와 촉매 투입

비율 (4:1)이 필요할 것으로 사료된다. 본 연구에서 제조한 리그닌 활성탄 (AL, 800°C, 2h, 촉매 비율 4)의 비표면적에 대해 한국고분자시험연구소를 통해 공인인증 평가를 받았다. (그림 37).

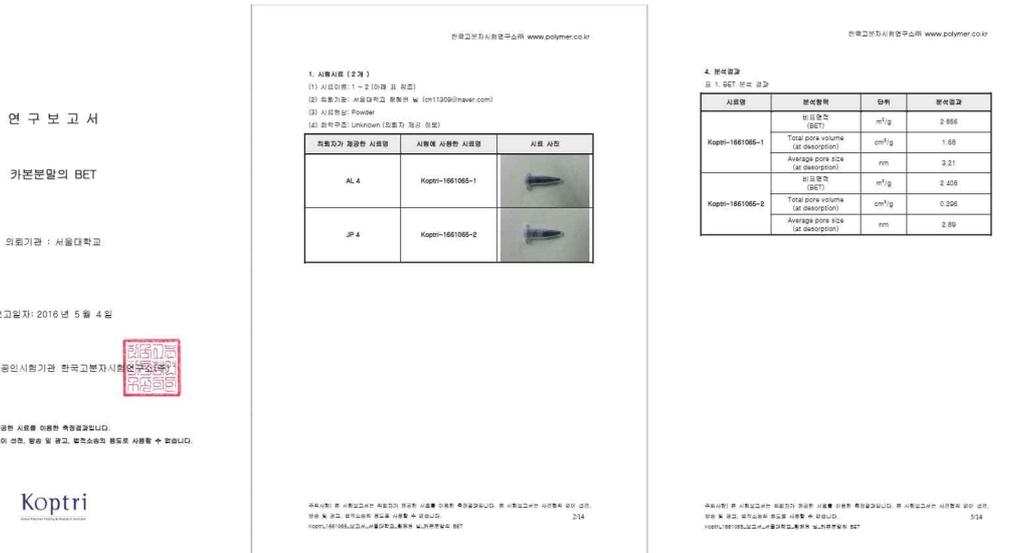


그림 37. 제조된 리그닌 활성탄의 비표면적에 대한 공인인증평가 성적서

제조된 리그닌 활성탄의 경우 상용 활성탄 (0.82cm³/g) 대비 전체 기공의 부피(~최대 2.12cm³/g)가 높으며 평균 기공 지름은 작아져, 리그닌 기반 활성탄 내의 작은 크기의 세공이 다량 존재함을 확인하였다. (표 2, 3 & 4) 기공분포 관찰 결과 상용활성탄(AC)은 micropore 외에 10nm 이상의 mesopore 및 macropore를 다량 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 반면 본 연구에서 제조한 리그닌 활성탄은 2-3nm 크기의 세공이 가장 많이 존재하며 이는 일정 범위 내에 균일한 크기의 기공 형성이 이루어지며 pore size regularity가 향상됨을 의미한다. (그림 38)

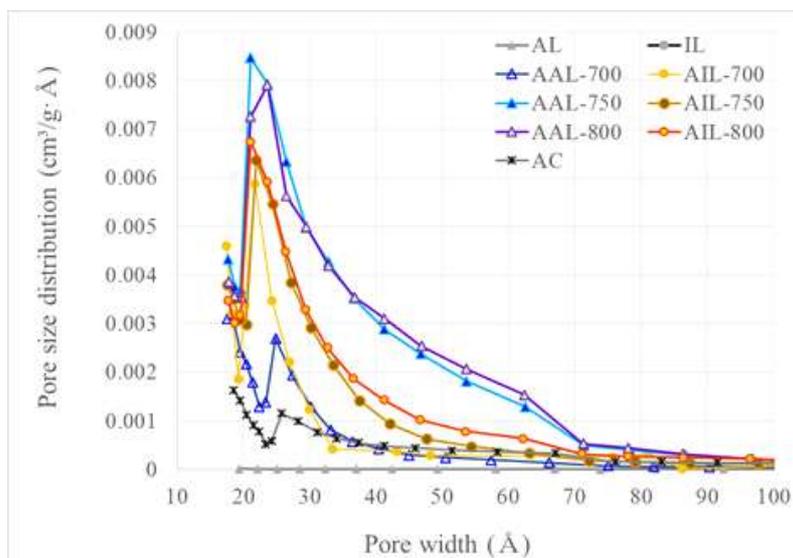


그림 38. 리그닌을 활용하여 제조한 활성탄의 공극 크기에 따른 분포

리그닌을 이용한 고온 촉매 활성화 공정으로 제조한 활성탄을 이용하여 납에 대한 흡착 성능평가를 확인한 결과 50mg/l 용액에서 약 60%의 흡착 효율을 보였다. 상용화 활성탄과의 흡착 성능을 비교한 결과 유사한 흡착 성능을 갖는 것을 화학융합시험연구원을 통해 공인인증평가를 받았다. (그림 39)

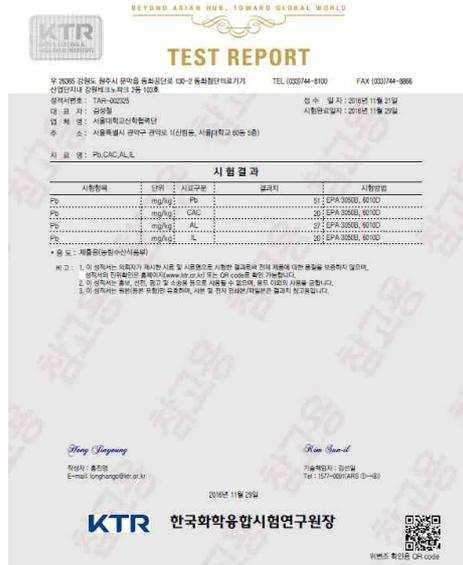


그림 39. 상용화 활성탄 및 리그닌을 이용한 활성탄의 납 이온에 대한 흡착 성능 평가 결과

(다) 리그닌 활성탄을 이용한 오염 물질 제거 효율

상기 연구 결과에 따라 고온 촉매 활성화 공정을 수행하여 고비표면적의 리그닌 활성탄 (lignin AC)을 제조하였다. 제조된 리그닌 유래 활성탄을 중금속 2종 (Pb^{2+} , Cd^{2+})과 유기오염 물질 3종 (Phenol, Bisphenol-A(BPA), 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D))의 표준용액 (100ppm)에 투입하여 흡착 효율을 평가하였다.



그림 40. 리그닌 유래 활성탄 제조 및 오염 물질 제거 실험 진행 과정 모식도

최종 리그닌 활성탄은 반응온도 750℃, 반응시간 1시간 그리고 촉매 비율 4:1로 하여 제조하였으며, 제조 공정 조건이 리그닌 활성탄의 흡착 능력 미치는 영향을 2,4-D의 흡착을 통해 평가하였다.

먼저 리그닌 활성탄의 중금속에 대한 흡착성능을 평가하였다. 활성탄은 50mg을 사용하였으며, 100 ppm의 중금속을 함유하는 50ml 용액에 12시간 동안 흡착을 진행하였으며 최종 흡착성능은 ICP-ES를 이용하여 측정하였다. 납의 경우 32.3-48.2%의 흡착율을 나타냈으며, 카드뮴의 경우 12.2-18.5 %을 나타내었다. 원료 리그닌과 리그닌 활성탄 간 흡착 효율에 큰 차이가 있지 않으나, 기존의 활성탄(CAC)보다는 나은 흡착성능을 나타내었다. (그림 41)

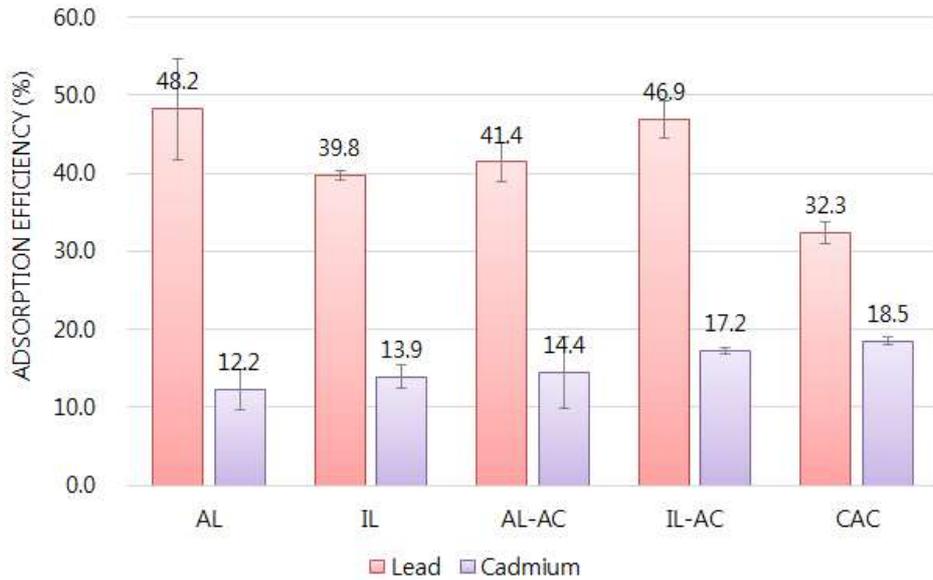


그림 41. 리그닌 및 리그닌 활성탄의 납과 카드뮴 흡착 효율 평가>

(AL: asian lignin, IL: inbicon lignin, AL-AC/IL-AC: activated carbon obtained from AL/IL, CAC: commercial activated carbon)

그러나, 전반적으로 리그닌 기반 활성탄의 중금속에 대한 흡착성능은 기대에 미치지 못하였다. 그 이유로는 알칼리 촉매를 이용한 활성화 공정 이후 표면 관능기의 손실이 일어났기 때문에 중금속과 결합할 수 있는 반응 작용 지점이 감소하여 고비표면적임에도 불구하고 흡착이 잘 이루어지지 않았을 것으로 판단된다.

일반적으로 활성탄은 중금속보다는 유기물에 대한 흡착성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서, 환경호르몬 물질로 잘 알려진, Phenol, Bisphenol-A(BPA), 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D)에 대한 흡착 성능을 추가로 진행하였다. 그 결과 특히 Phenol과 2,4-D의 경우 리그닌 유래 활성탄의 흡착 효율이 더욱 크게 증대됨을 확인할 수 있었다. (그림 42) 이는 알칼리 촉매 활성화 공정 이후 극성 관능기 손실로 인한 표면의 소수성 증가와 표면 화학 구조 중 방향족 결합 구조 (aromatic structure)의 증가에 의해 흡착제인 활성탄과 유기 물질 간 $\pi-\pi$ 결합이 증가하였기 때문으로 사료된다.

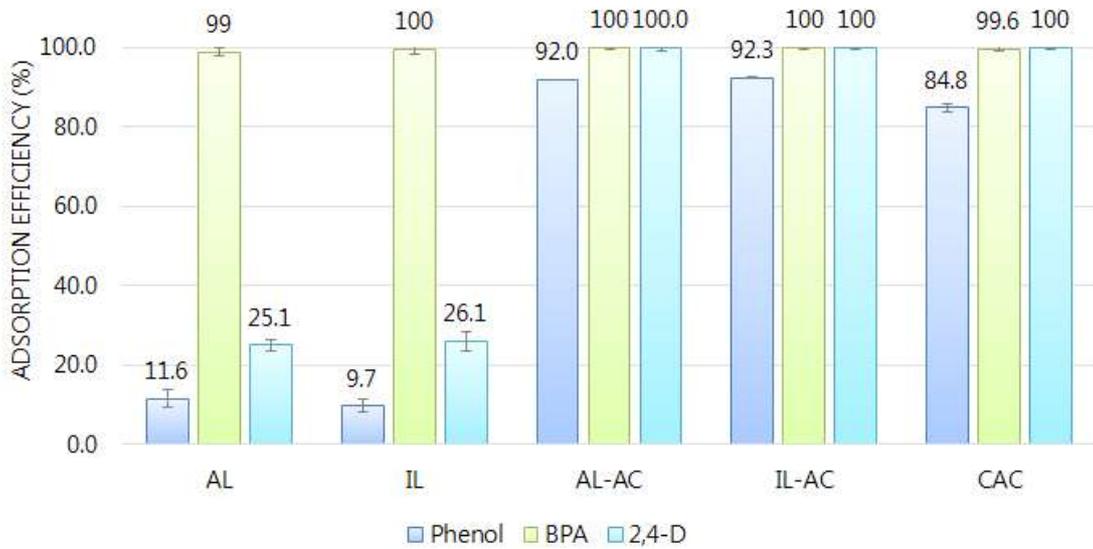


그림 42. 리그닌 및 리그닌 활성탄의 유기 물질 3종에 대한 흡착 효율 평가

활성탄 제조 공정에서 촉매의 투입 비율을 1:1, 2:1, 4:1 (촉매: 리그닌, w:w)로 달리하여 제조된 리그닌 활성탄을 2,4-D (100 ppm) 용액에 투입하여 흡착 효율을 평가하여 제조 공정 조건에 따른 영향을 살펴보았다. (그림 43) 상대적으로 적은 양의 촉매를 투입한 AL-AC-1 (AL-AC, 촉매 비율 1 투입)을 사용하였을 때에도 많은 양의 촉매를 투입하여 제조된 활성탄 (AL-AC-2, AL-AC-4)과 마찬가지로 우수한 흡착 효율을 나타내었다. 따라서 흡착 용도로 사용할 경우 활성탄 제조 시 촉매량을 줄이더라도 우수한 흡착 효율을 지닌 활성탄을 제조할 수 있음을 보여준다.

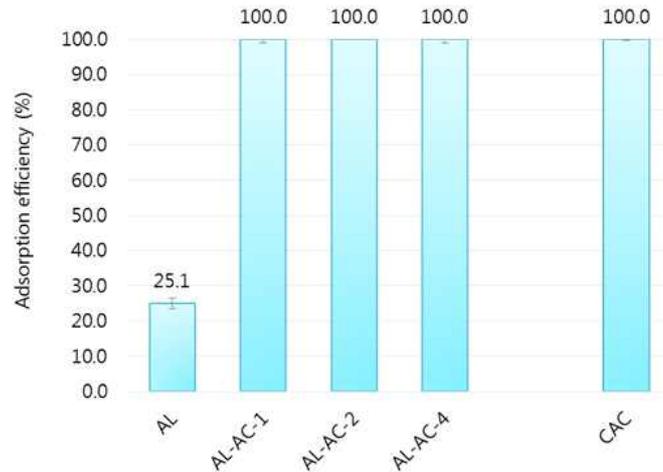


그림 43. 촉매 투입 농도에 따라 제조된 리그닌 활성탄의 2,4-D 흡착 효율 평가

다음으로는 2,4-D 오염물질의 초기 농도 (100-300ppm)에 따라 리그닌 유래 활성탄 (AL-AC-1)의 흡착 효율 평가하였다. 용액의 농도가 증가할수록 흡착 효율이 미미하게 감소하나 여전히 우수한 흡착 성능을 보였다. 300ppm의 경우 99.2%의 제거율을 확인할 수 있었으며, 기존의 상용 활성탄 대비 우수한 흡착 효율을 나타내었다. (그림 44)

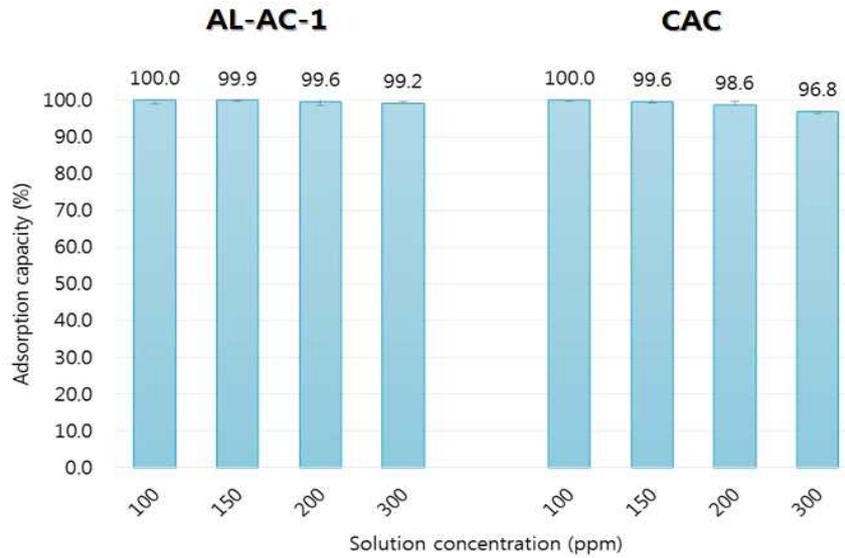


그림 44. 2,4-D 오염물질 농도에 따른 리그닌 활성탄과 상용 활성탄의 흡착 효율 평가

상기의 용액 농도에 따른 흡착량 결과에서 얻어진 데이터를 바탕으로 Langmuir/Freundlich adsorption isotherm model을 적용한 결과, 두 모델 모두 R²값이 0.9 이상으로 계산되었으며 특히 Freundlich model에 더 적합함을 확인하였다. 이는 흡착물질이 단일층을 형성하여 반응하는 단일층 흡착 방식보다 활성탄의 표면이 불균일한 에너지에 의해 선택적으로 흡착되는 다층 흡착 방식으로 흡착이 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다. Freundlich계수 n 값이 1 < n < 5 사이 값을 나타내므로서 효과적인 흡착 (favorable adsorption) 가능성을 알 수 있다. (그림 45) 또한 흡착 평형량을 상용 활성탄과 비교한 결과, 본 과제에서 개발한 리그닌 활성탄이 높은 흡착 평형량을 갖고 있음을 알 수 있다. (그림 46)

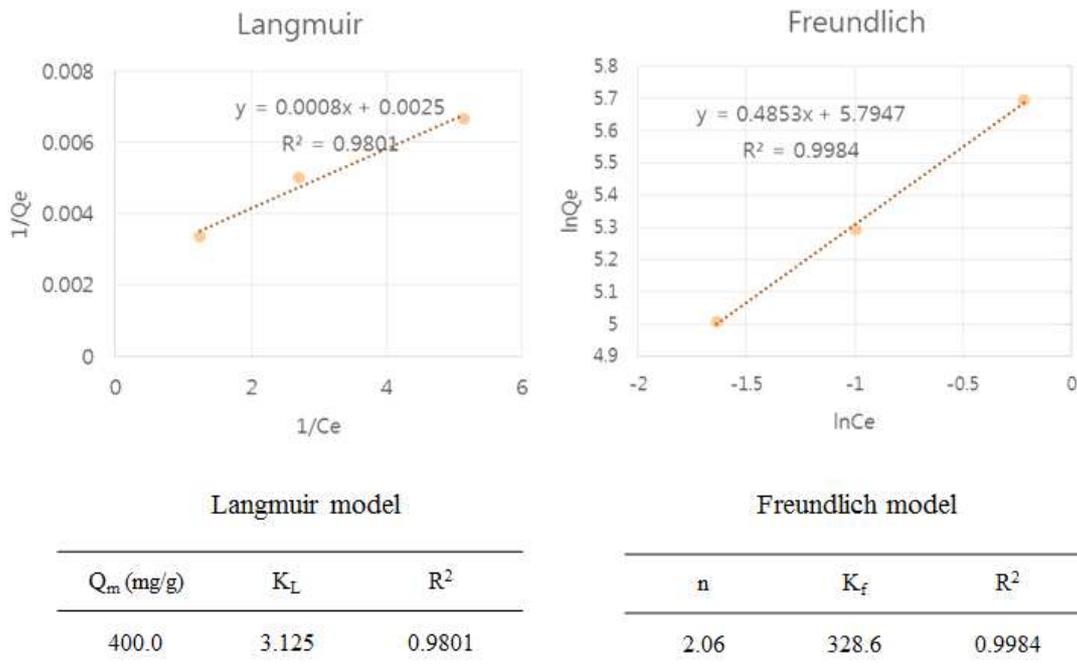


그림 45. 리그닌 활성탄의 흡착 등온식 계산 결과

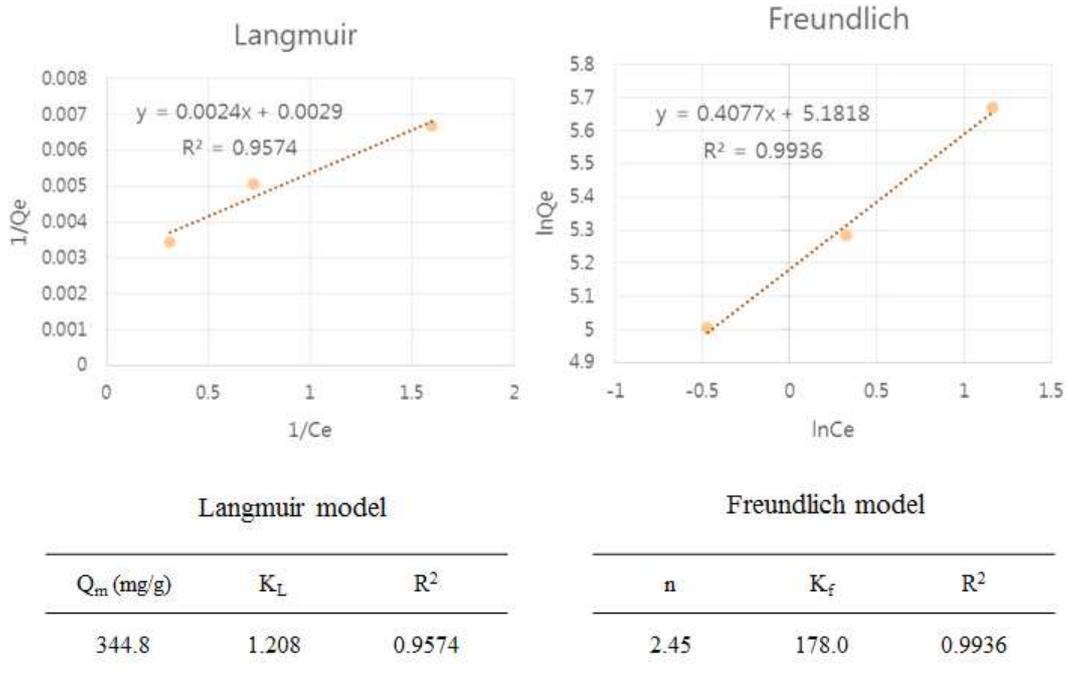


그림 46. 상용 활성탄의 흡착 등온식 계산 결과

SPSS 통계 프로그램을 이용하여 주성분 분석 (Principal component analysis(PCA))을 수행한 결과 총 3개의 변수가 밀접한 상관관계를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 즉 활성탄의 총 흡착 용량 (Capacity), 총 비표면적 (Stotal), 그리고 미세 기공 부피 (Vmicro)가 밀접한 상관관계를 보인다. (그림 47)

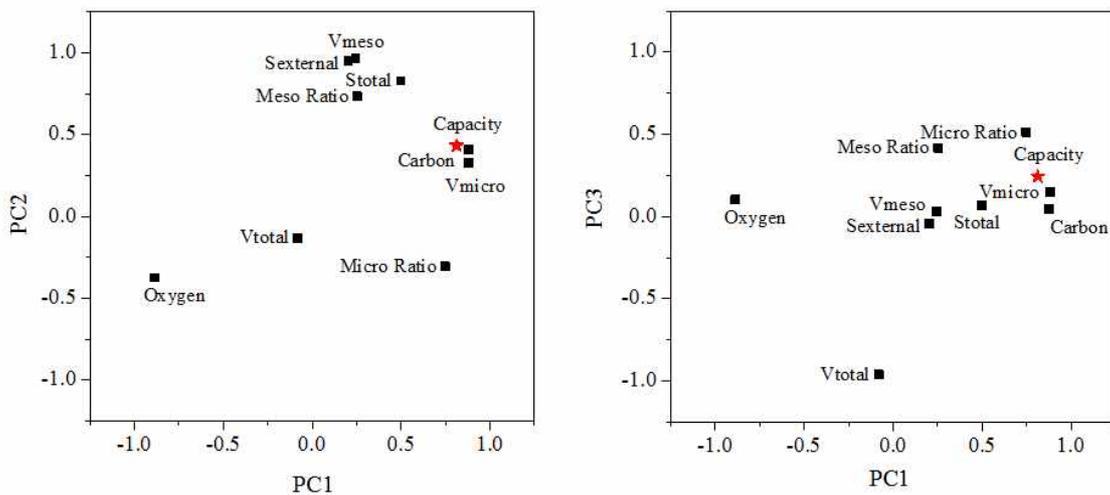


그림 47. 주성분분석을 이용한 리그닌 유래 활성탄의 물성과 흡착 효율 간 상관관계 파악

산업에서 생산되는 리그닌의 활용 가능성을 평가하기 위해 무림 P&P에서 전달받은 리그닌을 원료로 하여 고온 촉매 활성화 공정 후 활성탄을 제조하였다. 또한 1세부에서 제조한 리그닌 비드를 원료로 하는 활성탄의 제조도 실시하였다. 무림 리그닌 유래 활성탄의 경우 기존 리그닌과 비슷한 분말 형태의 산물이 제조되었지만 비드 활성탄의 경우 원료인 비드의 구형 형

태가 활성화 공정 이후에도 남아있으며 어느 정도의 강도로 형태를 유지하는 결과를 나타내었다. (그림 48) 따라서 추후 대량화, 산업화 용도의 활성탄 컬럼 혹은 막을 제조할 때 필터와 유착 관계가 적으며 유동성이 증대된 물질로 사용이 가능할 것으로 기대된다.



그림 48. 무림제지 리그닌과 리그닌 비드를 이용한 활성탄 제조

제조된 무림제지 리그닌 및 리그닌 비드 유래 활성탄의 비표면적, 기공 부피 등 BET 분석을 한국고분자시험연구소에 의뢰하여 물성에 대한 공인인증결과를 획득하였다. (그림 49) 동일 촉매 비율 (4:1)을 사용하여 제조된 활성탄의 비표면적은 각각 무림제지 리그닌 활성탄 (2868 m^2/g), 비드 활성탄 (3190 m^2/g)으로 측정되어 기존의 상용 활성탄의 비표면적인 900 m^2/g 을 상회하는 결과를 얻을 수 있었으며, 비드 활성탄의 경우 더욱 탄소 집약적인 활성탄이 제조됨을 확인하였다. (표 5)

표 5. 무림제지 리그닌과 리그닌 비드 유래 활성탄의 수율 및 특성 분석

	Catalyst ratio	Yield (wt.%)	C	H	N	S	O	S_{total}^a (m^2/g)	V_{total}^b (cm^3/g)	D_{avg}^c (Å)
M-lignin	4	9.0	83.7	-	-	-	16.3	2868	1.6	24
Bead	2	36.4	84.8	-	0.5	-	14.7	1911	1.6	13
Bead	4	21.0	87.6	-	0.3	-	12.1	3190	1.8	25

a BET specific surface area.

b Total pore volume determined from the adsorption isotherm at $P/P_0 = 0.99$.

c Average pore diameter determined by the adsorption data using BJH method.

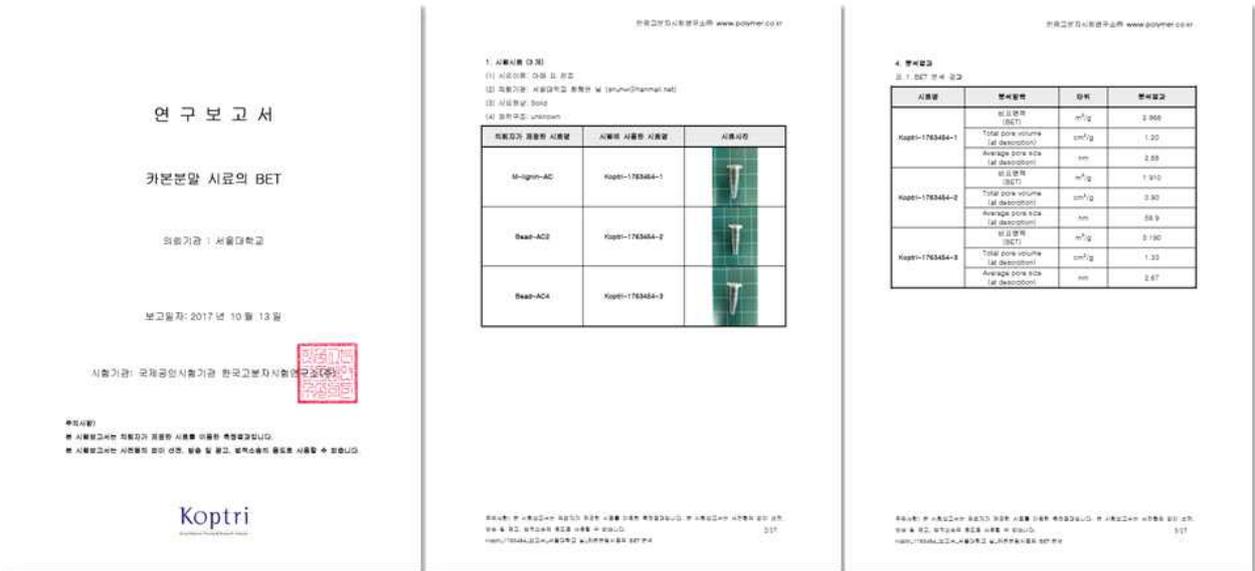


그림 49. 제조된 무림제지 리그닌/리그닌 비드 유래 활성탄의 비표면적에 대한 공인인증평가 성적서

(라) 연속식 컬럼형 흡착 장치 개발 및 성능평가

연속식 컬럼형 흡착 실험을 설계하였으며 시간당 일정량의 오염 물질 투입을 위해 유량 펌프를 사용하여 유속 1 ml/min으로 2,4-D 용액을 흘려보냈다. 셀룰로오스 막으로 상하가 막힌 컬럼 내부에 각 실험에 따라 활성탄을 투입한 후 여과된 용액의 오염물질 농도를 약 5분~10분 간격으로 측정하였다. (그림 50)

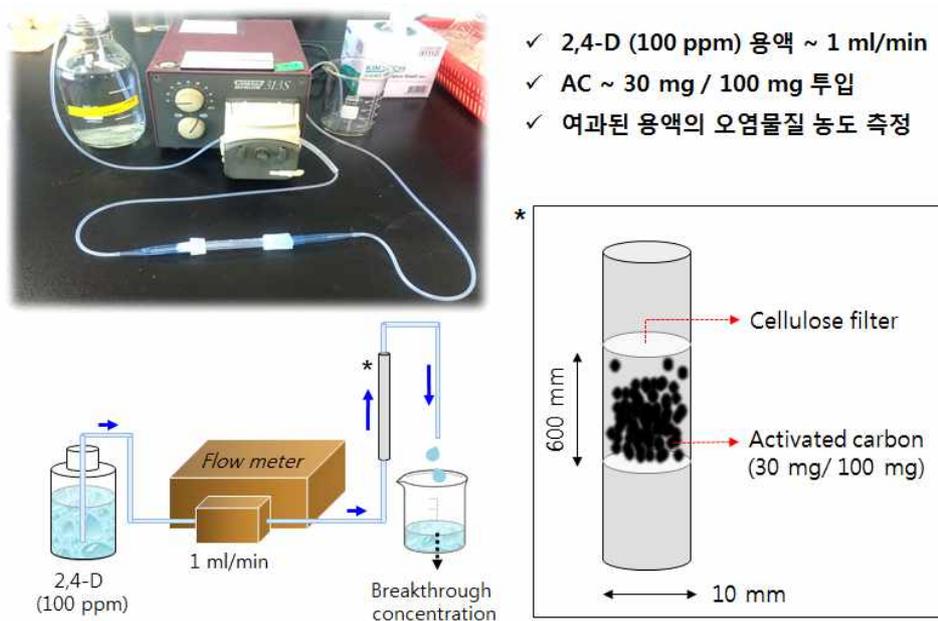


그림 50. 연속식 컬럼형 흡착 실험 설계 및 모식도

리그닌 기반 활성탄(ALI)과 상용 활성탄 (CAC)을 비교한 결과 리그닌 기반 활성탄이 상용 활성탄에 비하여 높은 제거 효율을 가지는 것을 확인하였다. (그림 51) Adsorbent dose를 30 mg에서 100 mg으로 늘릴 경우 150 분 이상까지 흡착 진행되었으며, 100 mg의 경우 초기 약 75% 흡착 성능을 나타내었다. 본 실험에서 사용된 리그닌 기반 활성탄의 경우 적은 촉매 농도로 제조된 활성탄임에도 불구하고 상용 활성탄 대비 우수한 오염물질 제거 효율을 보였다.

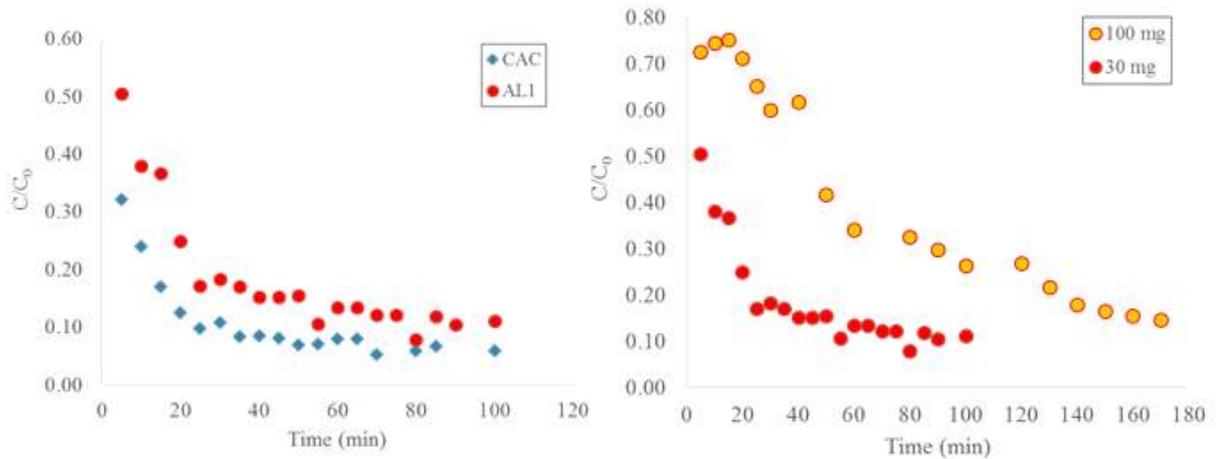


그림 51. 시간의 흐름에 따른 흡착 용량 변화 ((좌) 리그닌 유래 활성탄과 상용 활성탄의 흡착 효율 (30 mg 투입). (우) 투입량을 달리한 리그닌 유래 활성탄의 흡착 효율 변화)

무림 제지 리그닌 활성탄과 비드 활성탄을 사용하여 흡착 실험을 수행한 결과 무림 제지 리그닌 활성탄이 비드 활성탄에 비하여 우수한 성능을 나타내었다. (그림 52) 비드 활성탄에서의 흡착은 약 30-40분 경과 후 감소하지만 무림 제지 리그닌 활성탄의 흡착 효율은 꾸준히 유지됨을 확인하였다. 물성 평가 결과 비드 활성탄의 비표면적이 더 높게 나타났으나 연속식 흡착 효율에서는 무림 제지 리그닌의 흡착 효율이 더 높게 나타났다. 이는 입자 크기에 따른 외부 작용 표면적의 차이에 기인하는 것으로 판단되며 같은 용량의 흡착제를 투입할 경우 분말형이 비드형보다 더 우수한 흡착 효율을 나타냄을 의미한다. 비록 분말형 활성탄을 연속식 컬럼형 흡착 시스템에 사용하였지만 우려되었던 막힘 현상은 발견되지 않았다. 연속식은 고정식에 비해 상대적으로 흡착제-흡착질 간 반응 시간이 적기 때문에 앞서 살펴본 AL-AC(cat.1)에 비해 비표면적이 높은 무림 제지 리그닌 활성탄의 효율이 매우 우수하게 나타난 것으로 사료된다.

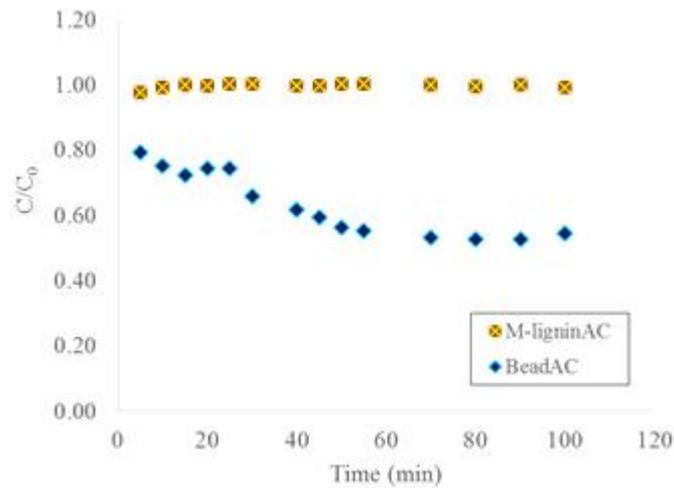
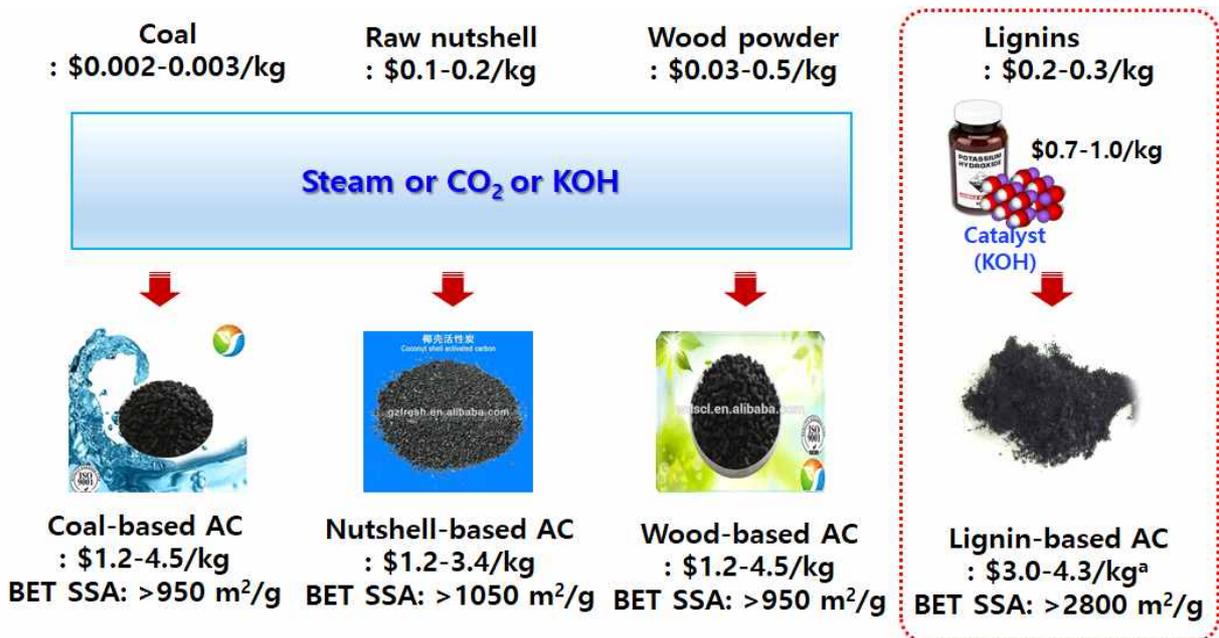


그림 52. 무림 제지 리그닌 활성탄과 비드 활성탄의 연속식 운전시 흡착 효율

(마) 리그닌 활성탄의 가격 경쟁력

리그닌 활성탄이 상업적 가치를 가지려면 기존의 상용 활성탄과의 가격 경쟁력이 있어야 한다. 아래의 그림은 현재 상용화되어 판매되고 있는 활성탄의 원료별 가격현황이다. 원료의 높은 단가로 인하여 현재 수준에서 리그닌 활성탄의 가격 경쟁력을 논하는 것은 무리가 있다. 그러나 기존 활성탄 대비 매우 높은 비표면적은 리그닌 활성탄의 장점으로 활용될 수 있으며, 향후 바이오리파이너리 공정 등에서 추가적인 리그닌의 공급이 이루어지면 향후 충분한 시장성이 있다고 판단된다.



*Price information from Alibaba.com
^aThe estimated price

그림 53. 리그닌 활성탄과 기존 상용화된 활성탄의 가격비교.

나. 연구개발 성과

(1) 국내외 논문 게재

No	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	C-06-01		
							SCI여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록번호
1	Influence of K and Mg concentration on the storage stability of bio-oil	ACS Sustainable Chemistry & Engineering	황혜원	4(8)	USA	AMER CHEMICAL SOC	SCI	2016.06.20	2168-0485
2	Preparation of silk sericin/lignin blend beads for the removal of hexavalent chromium ions	International journal of molecular sciences	곽효원	17	Switzerland	MDPI AG	SCI	2016.09.02	1422-0067
3	Solvent effects on improvement of fuel properties during hydrodeoxygenation process of bio-oil in the presence of Pt/C	Energy	오신영	113 (15)	England	PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD	SCI	2016.07.16	0360-5442
4	Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties	RSC Advances	오신영	7(25)	England	The Royal Society of Chemistry	SCI	2017.03.07	2046-2069
5	Manufacturing a super-active carbon using fast pyrolysis char from biomass and correlation study on structural features and phenol adsorption	RSC Advances	Hyewon Hwang	67(7)	England	The Royal Society of Chemistry	SCI	2017.08.31	2046-2069
6	국내산 소경목으로 제조한 금속열분해 생성물의 특성	Journal of Korea TAPPI	문재관	48(4)	대한민국	한국펄프종이공학회	비SCI	2016.07.16	0253-3200
7	폴리비닐알코올/리그닌 혼합 섬유를 이용한 중금속 흡착	한국 섬유공학회지	윤해성	53(6)	대한민국	한국 섬유공학회	비SCI	2016.12.30	1225-1089

8	2단계 촉매 분해공정을 이용한 리그닌 유래 선택적 페놀화합물 생산	Journal of the Korean wood science and technology	김재영	45(3)	대한민국	한국목재공학회	비SCI	2017.0.25	1017-0715
---	--------------------------------------	---	-----	-------	------	---------	------	-----------	-----------

(2) 국내 및 국제학술회의 발표

No	회의명칭	발표자	발표일시	코드번호	
				장소	C-06-02 국명
1	2016 한국고분자학회 춘계학술대회	곽효원 외 8명	2016.04.07	대전 컨벤션센터	대한민국
2	2016 한국산림바이오에너지학회	황혜원, 최인규, 최준원	2016.04.20	서울국립산림과학원	대한민국
3	21th International symposium on analytical & applied pyrolysis	황혜원, Olga Sahin, 최준원	2016.05.09	Nancy	프랑스
4	12th International Conference on the Fundamentals of Adsorption	곽효원, 윤해성, 이기훈	2016.05.31	Graf-Zeppelin-Haus · Friedrichshafen/Lake Constance	독일
5	2016 한국목재공학회 학술발표대회	황혜원, 최인규, 최준원	2016.08.16	서울 국민대학교	대한민국
6	2016 IUPAC-PSK 40	우희창, 윤해성, 이기훈	2016.10.05	제주	대한민국
7	2016 IUPAC-PSK 40	윤해성, 주지은, 신문주, 우희창, 이기훈	2016.10.05	제주	대한민국
8	2016 한국 섬유공학회 추계학술대회	우희창 외 5명	2016.11.03	부산	대한민국
9	2016 한국 섬유공학회 추계학술대회	윤해성 외 5명	2016.11.04	부산	대한민국
10	253rd ACS national meeting	박신영, 최준원	2017.04.02	샌프란시스코	미국
11	2017 한국고분자학회 춘계학술대회	우희창 외 5명	2017.04.05	대전 컨벤션센터	대한민국
12	2017 한국목재공학회 학술발표대회	황혜원, 최준원	2017.04.15	전주 전북대학교	대한민국
13	2017 한국섬유공학회 춘계학술대회	우희창, 김정수, 신문주, 김정은, 이기훈	2017.04.27.	대전 컨벤션센터	대한민국
14	2017 European Biopmass Conference & Exhibition	곽효원, 신문주, 우희창, 윤해성, 이기훈	2017.06.12	스톡홀름	스웨덴
15	2017 Carbon	황혜원, 최준원	2017.07.23	멜버른	호주
16	The 9th International Symposium for High-Tech Fiber Engineering for Young Researcher: Advanced Materials for Fiber Engineering	우희창, 김정수, 김정은, 이기훈	2017.08.21	신슈대학교	일본

17	2017 한국섬유공학회 한국염색 가공학회 추계공동학술대회	우희창, 김정수, 김정은, 이기훈	2017.11.02	부산 벅스코	대한민국
----	------------------------------------	-----------------------	------------	--------	------

(3) 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

No	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국 명	출원			등록			기여율
			출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호	
1	금속 흡착제 및 이의 제조 방법	대한민국	서울대 학교 산학협 력단	2016. 05.26	10-2016- 0064570				40%
2	리그닌을 함유하는 친환경 마찰재용 조성물 및 이를 이용한 브레이크 패드	대한민국	서울대 학교산 학협력 단	2016. 07.29	10-2016- 0097179				50%
3	리그닌-함유 겔 입자 및 이의 제조 방법, 이를 이용하는 중금속 흡착 방법	대한민국	서울대 학교산 학협력 단	2017.12.1 1	10-2017-01 68997				100%
4	중금속 흡착용 리그닌/고분자 섬유 제조	대한민국	서울대 학교산 학협력 단	2017.12.1 1	10-2017-01 68998				100%

다. 연구결과

(1) 기술적 성과

- 리그닌/알지네이트 복합 비드를 제조하였으며 비드의 크기는 2mm 이며, 6가 크롬의 경우 흡착제 1g 당 약 150mg의 흡착성능을 나타내었다. 이는 최근 발표된 리그닌 관련 6가 크롬의 흡착성능 대비 최고 수준으로 판단된다.
- 리그닌 단독 비드의 경우 수백 마이크로미터의 크기를 갖고 있어 매우 높은 충전 밀도를 달성하였으며, 1L 수준으로 비드 생산량의 증대시켰다. 제조된 리그닌 비드는 6가 크롬, 납, 카드뮴에 대한 우수한 흡착능력을 나타냈었다.
- 리그닌 활성탄의 경우 기존 상용 활성탄에 비하여 비표면적을 3배 이상 증대시켜, 유기 화합물에 대한 매우 우수한 흡착능력을 나타내었다.
- 중금속 흡착에 효과적인 리그닌 비드와 유기 화합물 흡착에 효과적인 리그닌 활성탄을 결합하여 각종 폐수 처리에 효율적인 시스템 개발이 가능하게 되었다.
- 본 과제를 통하여 8건의 논문, 17건의 학술대회 발표, 4개의 특허를 출원하였다.

(2) 경제적 성과

- 현재 활성탄은 상당부분 수입에 의존하고 있으나 본 과제에서 리그닌 활성탄을 제조하는

기술을 확보함으로써 수입대체 효과가 기대된다.

- 본 과제에서 개발된 다양한 리그닌 기반 중금속 흡착제는 국내 리그닌 관련 산업의 확대에 기여할 수 있을 것으로 보이며, 특히 국내에서 생산되는 리그닌도 사용이 가능함을 확인하였다.

3. 목표달성도 및 관련분야 기여도

가. 목표달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
리그닌 소재 확보	3	100	3종의 리그닌을 확보하여 연구개발에 활용함
최적 용매시스템 확보 (25 wt% 이상)	2	100	리그닌 30wt% 용액을 이용하여 리그닌 비드를 제조함.
200 μ m-2mm 크기를 갖는 리그닌 흡착제 제조	15	100	250-650 μ m의 리그닌 단독 비드와 2mm의 리그닌/알지네이트 복합비드 제조
Cr, Pb, Cd 3종에 대한 흡착성능 리그닌 대비 30% 이상 흡착	10	50	당초 목표치가 지나치게 높게 설정된 점이 있음. 목표 달성을 위해서는 300mg/g의 흡착성능을 달성해야 하나 최대 150mg/g를 달성하였음.
리그닌 활성탄 비표면적 1500m ² /g 이상	15	100	2700m ² /g 이상의 비표면적을 갖는 리그닌 활성탄 제조
최적 흡착 요인 선정	5	100	pH, 중금속 농도, 시간 등의 변인을 조절하여 최적 흡착조건을 확인함.
중금속 탈착 조건 설정 (70% 이상)	15	100	6가 크롬은 1M NaOH, 납과 카드뮴은 1M HCl를 탈착제로 선정하였으며 90%이상의 탈착효율을 달성함.
10회 재사용 시 초기 흡착효율 대비 80% 이상	10	80	연속식 운전방식에서 70%이상 달성함.
리그닌 작용기 분포 제어를 통한 흡착능 최대화	2	100	리그닌/알지네이트 복합 비드에서 최적 혼합비율을 설정함.
Packing density 200g/l 이상	3	100	리그닌 비드의 경우 500g/l를 달성함.
90% 이상의 중금속 제거 효율	20	100	연속식 운전에서 breakthrough 이전에서 모두 달성함.
합계	100	93	

나. 관련분야 기여도

- 리그닌/알지네이트 복합 비드의 6가 크롬 이온에 대한 흡착능력 (약 150mg/g)은 현재까지 문헌상에서 보고된 수치대비 최고 수준이다.

표 6. 6가 크롬 이온 제거를 위한 리그닌 기반 흡착제의 흡착 성능

흡착제	형태	흡착 성능 ^{*a, b} (mg/g)	참고문헌
M-lignin-ECH-DET A	입자	123 ^a	Z. Song et al. (2015)
Silk sericin/lignin bead	비드	139.86 ^a	H. W. Kwak et al. (2016)
Lignin-based resin (LBR)	레진	41.847 ^a	F. B. Liang et al. (2013)
Chitosan-lignin composites	분말	111.11 ^a	V. Nair et al. (2014)
Lignin (alkali low sulfonate content)	분말	31.6 ^b	A. B. Albadarin et al. (2011a)
H ₃ PO ₄ -activated lignin	분말	77.85 ^a	A. B. Albadarin et al. (2011b)
Lignin-based resin (LBR)	레진	57.681 ^a	F. B. Liang et al. (2013b)
Activated kraft lignin	분말	75.75 ^a	N. Tazrouti et al. (2009)

- 리그닌 활성탄의 비표면적은 최대 2781.6m²/g을 달성하였으며, 이는 기존 활성탄에 비하여 3배 이상의 비표면적을 달성하였다.
- 리그닌을 이용한 다양한 흡착제의 개발로 향후 리그닌의 학술적, 산업적 활용에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 연구결과의 활용계획

- 연구과정에서 리그닌을 이용한 섬유의 제조가 가능함을 확인하여 관련 논문을 투고하였으며 동시에 특허를 출원하였다. 현재 중금속 흡착 섬유에 관심이 있는 기업이 있어, 해당기업으로의 기술이전 또는 공동 연구개발을 추진 중에 있다.
- 본 과제에 리그닌을 공급한 국내 제지 업체에는 그 활용결과를 통보하였으며, 현재 내부 검토 중에 있다.
- 2018년 1편의 논문이 게재되었으며, 향후 추가 2편 이상의 논문 성과가 발생할 것으로 예상된다. 연속식 컬럼형 반응기의 경우 breakthrough 실험결과에 보완이 요구된다.

6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 2017년에 스웨덴에서 개최된 Europe Biomass Conference에서 연구개발 성과를 발표하여 좋은 호응을 얻었으며, 특히 이 분야에서의 중국의 약진이 두드러짐을 확인하였다.
- 리그노셀룰로오스를 이용한 다양한 생물전환 기술이 개발되고 있으며, 이 과정에서 발생하는 부산물인 리그닌의 양이 기술의 발전에 따라 점차 증대될 것으로 예상된다. 따라서 본 연구개발 과제에서 활용한 다양한 리그닌 자원의 활용이 점차 중요할 것으로 보이며, 시의 적절한 시점에서 정부의 지원을 받은 것으로 판단된다.

7. 연구개발결과의 보안등급

- 일반과제임.

8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

- 해당없음.

9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행실적

1. 연구활동종사자 환경안전교육 실시

가. 신규교육 및 정기교육

- 석/박사 신규교육: 2017년 2월, 8월 (매 학기 당 이틀 간 14시간)
- 석/박사 정기교육: 서울대학교 환경안전원 홈페이지와 교직원 홈페이지에 사고사례 및 안전교육 동영상 공개, 실험실안전 통합관리시스템에서 자체 교육 등록
- 학부생 신규교육: 신입생 오리엔테이션에서 환경안전교육 진행, 실험실 안전 동영상 제공
- 학부생 정기교육: 환경안전원 홈페이지를 통한 온라인 공개강좌 기반 시스템 정기교육에 활용

나. 수시교육: 수시(기관의 요청에 의해 실시)

다. 병원체 및 LMO 실험실 안전교육

- 내용: 생물안전에 관한 이론교육(3시간) 및 실무교육 병행
- 기간: 2017년 2월 ~ 9월(200명/년)

라. 방사선 안전교육:

- 내용: 방사선안전이론교육(6시간)과 방사선취급 실습교육 병행
- 기간: 2017년 2월, 8월(총 6회)

2. 실험실 안전점검

- 실험 특성에 따라 유형별로 분류하여 일상점검, 정기점검, 특별안전점검, 정밀안전진단을 실시

3. 실험실 안전사고 대응 및 예방

- 가. 실험실 안전사고 대응조직을 설치하여 대응 및 처리 매뉴얼 보완 및 사고 대응 훈련 실시하여 유사사고 발생 시 대응능력 향상

- 나. 실험실 안전사고에 대한 경각심을 높이고 유사사고를 예방하기 위하여 사고사례를 이메일, 공문 등을 통해 전파

다. 실험실 사고처리 흐름도 및 비상연락스티커 제작 배포

4. 실험실 안전환경 기반 조성 사업 실시

- 실험실 안전사고 예방과 실험종사자 보호를 위해 안정장비 확충, 시설 및 설비, 노후 기자재 교체 등 실험실 안전환경 기반 조성

5. 실험폐기물관리 강화:

- 실험실에서 발생하는 실험폐수 관리를 위해 처리의뢰부터 반출까지의 이력을 추적 관리하는 실험폐수처리의회 프로그램 구축하고 실험폐기물 발생 저감을 위해 환경안전교육 실시

6. 공기오염도 조사 실시(2017년 11월 ~ 12월)

- 내용: 미세먼지, 휘발성유기화합물, 포름알데히드, 이산화탄소 등 7가지 항목

7. 연구활동종사자 상해보험 가입

가. 가입대상: 연구활동종사자(4대 보험 미가입자)

나. 보험명: 연구활동종사자 상해보험

다. 보험회사: 현대해상화재보험

8. 연구활동종사자 건강검진 실시

- 「연구실 안전환경 조성에 관한 법률」 제18조 4항에 따라 「산업안전보건법 시행령」 제 29조 및 동법 시행규칙 별표 12의2 「특수건강진단 대상 유해인자」 및 바이러스 등에 노출될 위험성이 있는 연구활동종사자를 모니터링하여 건강검진 실시

10. 연구개발과제의 대표적 연구실적

번호	구분 (논문/특허/기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문게재지/ 특허등록국 가	코드번호		D-12	
						Impact Factor	논문게재일 /특허등록일	사사여부 (단독사사 또는 중복사사)	특기사항 (SCI여부/인 용횟수 등)
1	특허	금속 흡착제 및 이의 제조 방법	서울대학 교 산학협력 단	책임	대한민국		2016.05.26	40%	출원
2	특허	리그닌-함유 겔 입자 및 이의 제조 방법, 이를 이용하는 중금속 흡착 방법	서울대학 교 산학협력 단	책임	대한민국		2017.12.11	100%	출원
3	특허	중금속 흡착용 리그닌/고분자 섬유 의 제조	서울대학 교 산학협력 단	책임	대한민국		2017.12.11	100%	출원
4	논문	Manufacturing a super-active carbon using fast pyrolysis char from biomass and correlation study on structural features and phenol adsorption	서울대학 교 산학협력 단	책임	RSC Advances	3.108	2017.08.31	중복사사	SCI
5	논문	Preparation of silk sericin/lignin blend beads for the removal of hexavalent chromium ions	서울대학 교 산학협력 단	책임	International journal of molecular sciences	3.226	2016.09.02	중복사사	SCI

11. 기타사항

○ 해당없음.

12. 참고문헌

- 이배훈, 리그닌 응용 분야 동향, BRIC View, 1-8 (2016)
- A. B. Albadarin, A. H. Al-Muhtaseb, N. A. Al-laqtah, G. M. Walker, S. J. Allen, and M. N. M. Ahmad, Biosorption of Toxic Chromium from Aqueous Phase by Lignin: Mechanism, Effect of Other Metal Ions and Salts, *Chemical Engineering Journal*, **169**, 20-30 (2011a).
- A. B. Albadarin, A. H. Al-Muhtaseb, G. M. Walker, S. J. Allen, and M. N. M. Ahmad, Retention of Toxic Chromium from Aqueous Phase by H₃PO₄-Activated Lignin: Effect of Salts and Desorption Studies, *Desalination*, **274**, 64-73 (2011b).
- A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *Journal of Hazardous Materials*, **157**, 220-229 (2008)
- F. B. Liang, Y. L. Song, C. P. Huang, J. Zhang, and B. H. Chen, Adsorption of Hexavalent Chromium on a Lignin-based Resin: Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**, 1301-1308 (2013).
- H. W. Kwak, M. Shin, H. Yun and K. H. Lee, Preparation of Silk Sericin/Lignin Blend Beads for the Removal of Hexavalent Chromium Ions, *International Journal of Molecular Science*, **17**, 1-18 (2016)
- N. Tazrouiti, and M. Amrani, Chromium(VI) Adsorption onto Activated Kraft Lignin Produced from Alfa Grass (*Stipa Tenacissima*), *Bioresources*, **4**, 740-755 (2009).
- R. J. Paterson, Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy, *Nova Science Publishers, Inc.* 279-305 (2012)
- S. P. J. M. Carrott, M. M. L. R. Carrott, Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, **98**, 2301-2312 (2007)
- V. Nair, A. Panigraphy, R. Vinu, Development of Novel Chitosan-Lignin Composites for Adsorption of Dyes and Metal Ions from Wastewater, *Chemical Engineering Journal*, **254**, 491-502 (2014).
- Z. Song, W. Li, W. Liu, Y. Yang, N. Wang, H. Wang, and H. Gao, Novel Magnetic Lignin Composite Sorbent for Chromium(VI) Adsorption, *RSC Advances*, **5**, 13028-13035 (2015)

[별첨 2]

자체평가의견서

1. 과제현황

			코드번호	D-15	
			과제번호	115092-2	
사업구분	농생명산업기술개발사업				
연구분야	녹색기술		과제구분	단위	
사업명	농생명산업기술개발사업			주관	
총괄과제	기재하지 않음		총괄책임자	기재하지 않음	
과제명	폐놀성 리그닌 고분자를 활용한 바이오 흡착제 제조 및 활용기술 개발		과제유형	(개발)	
연구기관	서울대학교 산학협력단		연구책임자	이기훈	
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차년도	2015.12.18.-2016.12.17	100,000		100,000
	2차년도	2016.12.18.-2017.12.17	100,000		100,000
	3차년도				
	4차년도				
	5차년도				
	계		200,000		200,000
참여기업					
상대국		상대국연구기관			

※ 총 연구기간이 5차년도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망

2. 평가일 : 2018. 1. 31

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
서울대학교 산학협력단	교수	이 기 훈

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확 약	
-----	---

1. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (아주우수)

본 과제에서 제조한 리그닌/알지네이트 복합 비드의 경우 기존의 염화칼슘을 이용한 가교방식이 적합하지 않아 새로운 제형 방법을 고안할 필요성이 대두됨. 알지네이트의 경우 산성 조건에 용해되지 않는 특성이 있어 이를 활용하여 비드의 형태를 한시적으로 유지한 후 화학적 가교를 실시한 결과 내구성 있는 비드의 제조할 수 있었음. 리그닌 활성탄의 경우 상용 활성탄에 비하여 3배 이상의 표면적을 갖는 등 흡착제로서의 우수한 성질을 갖추고 있음. 중금속 제거의 측면에서도 연속식 운전에서 95%이상의 흡착성능을 나타내어 매우 우수한 흡착제로 판단됨.

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (우수)

리그닌을 중금속 흡착제로 이용하는 것은 새로운 것이 없으나, 이를 제형화하여 산업적으로 이용이 가능하게 한 점에서 산업적 파급효과가 기대됨. 특히 활성탄 제조에 적용한 기술의 경우 배터리 전극과 같은 용도의 새로운 탄소소재로서의 활용이 기대됨.

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : (우수)

개발된 리그닌 기반 중금속 흡착제의 경우 높은 흡착능력을 보여하고 있으며, 리그닌 활성탄의 경우에는 유기화합물에 대한 흡착 능력이 상용 활성탄을 능가 함. 따라서 성능적인 측면에서는 충분한 활용 가치가 있다고 판단됨. 이에 본 과제를 수행하면서 국내 제지 업체로부터 리그닌 원료를 공급받고 기술지도를 실시하는 등 산업화를 위한 노력을 아끼지 않음. 또한 연구과정에서 리그닌 섬유의 제조가 가능함을 알아냈고 이에 관심을 보이는 섬유관련 업체와 지속적인 협의를 진행 중에 있음. 정부의 타 부처에서 리그닌 관련 과제가 진행 중이거나 기획 중에 있어 향후 리그닌에 대한 이용 전망은 높다고 할 수 있으나, 아직까지 기업들의 투자의지가 뚜렷하지 않고 국내에서의 리그닌 생산량도 미비하다는 점에서는 약점으로 볼 수 있음. 장기적인 측면에서는 '우수' 등급이나 단기적 측면에서는 '보통'이 합당하다고 판단됨.

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : (우수)

본 과제를 수행함에 있어 리그닌 자체의 특성이 불명확한 탓에 흡착제 제조에 어려움이 있었으나 이를 극복하기 위하여 연구원들이 많은 노력을 하였음. 특히 breakthrough 실험에 있어 5분마다 샘플을 채취하는 시도를 하는 등 과제의 성공적 수행을 위하여 성실하게 임하였음. 다만 breakthrough 실험이 아직 완벽하게 진행되지 못한 점에서 "우수"로 판단함.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (보통)

본 과제를 통하여 5건의 SCI 논문과 3건의 KCI 논문을 발표하였음. 2018년에 이미 1건이 게재될 예정에 있으며, 추가로 2건이 심사 중에 있음. 또한 학술발표회에서 17건의 발표를 수행하였음. 특허의 경우 4건을 출원하였음. 당초 정량적 목표 대비에는 미달하나 연구비 대비 낮은 성과라고는 할 수 없음.

II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
리그닌 소재 확보	3	100	3종의 리그닌을 확보하여 연구개발에 활용함
최적 용매시스템 확보 (25 wt% 이상)	2	100	리그닌 30wt% 용액을 이용하여 리그닌 비드를 제조함.
200 μ m-2mm 크기를 갖는 리그닌 흡착제 제조	15	100	250-650 μ m의 리그닌 단독 비드와 2mm의 리그닌/알지네이트 복합비드 제조
Cr, Pb, Cd 3종에 대한 흡착성능 리그닌 대비 30% 이상 흡착	10	50	당초 목표치가 지나치게 높게 설정된 점이 있음. 목표 달성을 위해서는 300mg/g의 흡착성능을 달성해야 하나 최대 150mg/g를 달성하였음. 현재의 수치로 리그닌을 이용한 흡착연구에서는 최대치에 육박함.
리그닌 활성탄 비표면적 1500m ² /g 이상	15	100	2700m ² /g 이상의 비표면적을 갖는 리그닌 활성탄 제조
최적 흡착 요인 선정	5	100	pH, 중금속 농도, 시간 등의 변인을 조절하여 최적 흡착조건을 확인함.
중금속 탈착 조건 설정 (70% 이상)	15	100	6가 크롬은 1M NaOH, 납과 카드뮴은 1M HCl를 탈착제로 선정하였으며 90%이상의 탈착효율을 달성함.
10회 재사용 시 초기 흡착효율 대비 80% 이상	10	80	연속식 운전방식에서 70%이상 달성함.
리그닌 작용기 분포 제어를 통한 흡착능 최대화	2	100	리그닌/알지네이트 복합 비드에서 최적 혼합비율을 설정함.
Packing density 200g/l 이상	3	100	리그닌 비드의 경우 500g/l를 달성함.
90% 이상의 중금속 제거 효율	20	100	연속식 운전에서 breakthrough 이전에서 모두 달성함.
합계	100	93	

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

본 연구개발 과제를 통하여 리그닌/알지네이트 복합 비드, 리그닌 단독 마이크로 비드 그리고 리그닌 활성탄 등 총 3종의 흡착제를 개발하였음. 각 흡착제에 대한 흡착 조건 등을 할 수 있는 범위 내에서 성실히 수행하였으며, 당초 목표한 거의 모든 항목을 달성함. 일부 미흡한 항목의 경우 원재료 자체의 성능을 과신한 결과로 판단됨. 정량적 성과에서 일부 달성하지 못한 점이 아쉬운 점이나 개발기간 후 달성이 가능할 것으로 보임.

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

리그닌 섬유의 제조를 시도하였고, 현재 논문을 투고한 상태이나 본 계획서 상에 섬유에 관련된 부분이 없어서 일단 최종 보고서에서 제외를 하였음. 당초 리그닌 비드 제조를 위하여 부득이 타 고분자와의 혼합을 결정할 수밖에 없었고 비드를 만드는 과정에서 섬유로도 제조가 가능함을 확인하였음. 계획된 연구범위에는 포함되어 있지 않으나 부수적 연구결과로 최종 보고서에 포함시키고자 함. 논문은 공동사사로 진행 중에 있음. 기술이전을 위해서도 최종보고서에 포함되어야 할 것으로 보임.

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

리그닌 흡착제 보다는 리그닌 활성탄 쪽으로 먼저 기술이전을 시도하고 있음. 리그닌 흡착제의 경우에는 섬유상 흡착제에 오히려 관심이 많아 기술 이전 후 별도의 과제로 진행하는 것을 검토 중에 있음.

IV. 보안성 검토

의견없음

※ 보안성이 필요하다고 판단되는 경우 작성함.

1. 연구책임자의 의견

2. 연구기관 자체의 검토결과

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구 결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.