

논문

저농도 이산화탄소 포집을 위한 국내산 대나무 기반 목질계 활성탄 제조 및 특성평가

Preparation and Characterization of Bamboo-based Activated Carbon for Low-level CO₂ Adsorption

허수정[†], 김우람[†], 조영민^{*}

경희대학교 환경응용과학과

Sujeong Heo[†], Wooram Kim[†], Young Min Jo^{*}

Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, Yogin,
Republic of Korea

접수일 2023년 8월 30일
수정일 2023년 10월 28일
채택일 2023년 11월 27일

Received 30 August 2023
Revised 28 October 2023
Accepted 27 November 2023

[†]These two authors contributed
equally to this work as co-first authors.

*Corresponding author
Tel : +82-(0)31-201-2485
E-mail : ymjo@khu.ac.kr

Abstract An activated carbon adsorbent for dry capture of low concentration (3000 ppm) carbon dioxide (CO₂), which is frequently found in public indoor spaces, was prepared from domestic bamboo. The intrinsic properties of bamboo with a high potassium content and narrow open channels could enhance selectivity for CO₂ molecules. The bamboo activated carbon (BAC) was composed mainly of micropores with an average pore size of 0.7 nm, and showed a specific surface area of 984 m²/g. Amine functionalities such as pyridine, pyrrole and quaternary-N were formed on the surface of BAC through dry amination, resulting in a high adsorption capacity with 43.13 mg/g for low-level CO₂ and 79.2 mg/g for pure CO₂ flow at the ambient condition. This result shows the possibility of manufacturing an adsorbent using domestic natural resources, as imports of biomaterials have recently been restricted.

Key words: Indoor air quality, Adsorption, Carbon dioxide, Activated carbon, Surface functionality

1. 서론

이산화탄소(Carbon dioxide, CO₂) 농도는 다중이용실내공간의 공기질의 주요 인자로서 2003년부터 시행되고 있는 실내공기질관리법의 중요한 항목으로 지정되어 있다. 이산화탄소는 인체에 노출되었을 때, 직접적인 위해를 일으키기보다는 공간농도에 따라 재실자의 집중력을 낮추어 업무능률을 저하시키거나, 졸음을 유발하는 원인이 되며, 고농도에 장시간 노출되면 두통이나 구토를 발생하기도 한다. 따라서 환기를 통하여 일정한 농도 이하로 관리하는 게 바람직하지만 최근의 에너지 비용 등으로 인하여 건물의 밀폐

도가 높아지면서 실내공간의 이산화탄소 농도가 기준치(1000 ppm 또는 2000 ppm) 이상으로 상승하는 경우가 빈번하다.

실내공간에 존재하는 이산화탄소는 산업체의 연소 공정으로부터 배출되는 10% 이상의 온실가스 개념의 고농도 흐름과는 차별되는 것으로서 제어 방법에서 차이가 있을 수밖에 없다(Lim *et al.*, 2010). 산업배출원에서 발생하는 고농도 이산화탄소는 주로 모노에탄올아민(Monoethanolamine, C₂H₇NO)을 적용하는 흡수법이 일반적으로 사용된다(Kim *et al.*, 2016; Huston, 2004). 그러나 액상에서 이산화탄소 분자와의 화학적인 결합이 이루어지므로 재생하기가 어렵고, 모

노에탄올아민의 강한 알칼리 특성으로 인하여 관련 장치를 부식시키는 부작용이 있다(Strazisar *et al.*, 2003; Pintola *et al.*, 1993).

지하철, 버스, 도서관, 학교교실, 사무실, 실내작업장 등 다중이용실내공간에서 발견되는 1000~3000 ppm 정도의 저농도 이산화탄소를 상온에서 포집할 수 있는 가장 효과적이고 상용화된 공정은 고체흡착법을 이용한 건식 방법이다(Herzog, 1999). 특히 흡착법은 추가적인 에너지 공급이 필요 없고, 흡착제의 재생을 재활용이 가능하므로 비용이 낮고, 넓은 범위의 온도 및 압력 조건에서 사용할 수 있다는 장점이 있으므로 이에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다(Gamal *et al.*, 2018; Rougerol *et al.*, 2012). 활성탄 흡착제의 다양한 원료 중, 대나무는 상록성 목본인 바이오매스(Biomass) 물질로 국내에 풍부하게 서식하며, 벌죽 후 하루 60 cm까지 성장하는 등 생장이 빠른 수종이다(Duan *et al.*, 2022). 대나무는 야자계와 유사한 셀룰로스(Cellulose)와 리그닌(Lignin) 성분으로 구성되어 있으므로, 탄화와 활성화 과정을 거치면 기체상 물질을 흡착하기에 유리한 미세기공 구조를 형성할 수 있는 것으로 알려져있다(Shao *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2021). 또한, 석탄이나 야자수와는 달리 대나무에는 높은 함량의 칼륨(Potassium, K) 성분이 포함되어 있고, 약산성의 이산화탄소 분자를 포집하기에 유리하게 작용하며(Wu *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2012), 칼륨계 작용기가 다공성 흡착제의 표면에 존재할 경우, 이산화탄소 흡착능이 향상될 수 있음이 확인되었다(Goel *et al.*, 2021). 알칼리 금속에 속하는 칼륨은 리튬, 나트륨보다 상대적으로 분자량이 크고, 이온화경향이 높아서 활성화 과정에서 유용하게 사용된다(Park *et al.*, 2019). 수산화칼륨(Potassium hydroxide, KOH) 활성화제는 전구체에 쉽게 함침(Impregnation)되는 특성으로 인해 활성탄 제조 시 활성화 과정에 자주 사용되지만, 대나무 소재를 원료로 사용하여 활성탄을 제조할 때 일반적으로 적용하는 활성화 온도는 대체로 700~900°C인 바, 수산화칼륨의 끓는점(1327°C)보다 낮기 때문에 기화되지 않고 잔류하여 활성탄의 백화

현상을 유발하며, 재생을 위한 세척 과정에서 수계로 방출되어 독성물질(LC₅₀: 80 mg/L day)로 작용할 수 있다(Hui and Zaini, 2015).

따라서 본 연구에서는 실내공기질 기준물질 가운데 하나인 저농도 이산화탄소를 높은 선택도로 포집할 수 있는 흡착제를 개발하기 위하여 기존의 야자계 활성탄을 대신하여 국내산 대나무를 기반으로 목질계 활성탄을 제조해보았다. 이때, 칼륨을 다량 함유한 대나무의 특성을 활용하여 미세기공의 비율을 증가시키고, 완성된 활성탄의 표면에 안정적으로 질소작용기를 도입하고자 하였다. 제조한 활성탄 흡착제를 실내유지 기준 농도보다 높은 3000 ppm 수준의 이산화탄소 흐름에 적용하여 기존의 야자계 활성탄 소재와 물성 및 흡착능을 비교해봄으로써 실제 현장에 적용할 수 있을지에 대한 가능성을 실험적으로 평가해보았다.

2. 연구 방법

2.1 재료 및 시약

본 연구에서 시험제조한 목질계 활성탄은 국내에서 별죽한 대나무 시편을 탄화와 활성화 과정을 거쳐 준비하였다(Park *et al.*, 2019). 대조군 시료는 상업용 야자계 활성탄인 CAC1 (2TAC, Kuraray, Japan)과 CAC2 (SD8, Wi-fine tech., Korea) 소재를 준비하였다. CAC1은 1000 m²/g 이상이고, CAC2는 1100 m²/g 이상의 비표면적으로 구성되어 있는 2~3 mm 조립형 활성탄이며, 포름알데히드(Formaldehyde, HCHO)나 톨루엔(Toluene, C₆H₅CH₃)과 같은 실내공간의 가스상 유해물질 포집에 특화된 흡착제이다. 흡착능 비교시험을 위하여 우선 소재 내에 함유되어 있는 수분을 제거하고, 공기 중 상온에서 흡착되어 있을지도 모르는 잠재적인 가스상 물질들을 탈착시키기 위하여 110°C 오븐에서 24시간 건조시킨 후, 이산화탄소 흡착실험을 실시할 때까지 음압으로 기밀된 데시케이터에 보관하였다.

2.2 활성탄 흡착제 제조

대나무 시편들은 탄화 과정에서 열분해를 통해 탄

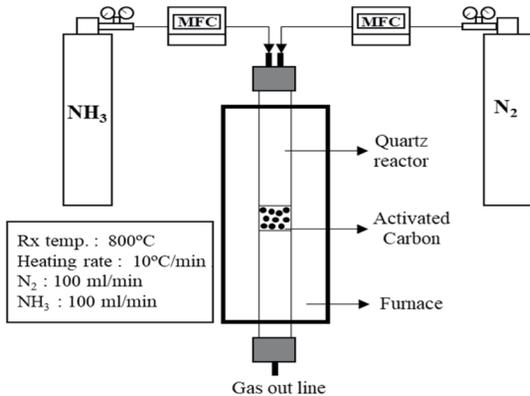


Fig. 1. Lab-scale amination set-up using high temperature ammonia.

소 구조체로 전환되며, 활성화 과정을 거치면서 기공이 형성되고, 표면적이 증가한다. 제조 과정에서 대나무 원 소재에 포함되어 있는 리그닌 및 셀룰로오스가 모두 분해되지 않도록 600°C의 질소분위기 전기로에서 3시간 동안 탄화시켰다(Laine and Yunes, 1992). 탄화시킨 시편의 비표면적을 증가시키기 위하여 800°C에서 1.4 mL/(g_{char} h) 유량으로 수증기를 가하면서 2시간 동안 활성화시켰다. 탄화 및 활성화가 완료된 활성탄은 막자사발에서 분쇄하여 2~3 mm 크기의 조립을 선별해서 기밀된 상온의 음압 데시게이터에 보관하였다.

2.3 활성탄 표면 화학 처리

충분히 활성화시킨 시료는 고온의 가스상 암모니아를 이용하여 그림 1에 도시한 장치에서 표면 처리를 실시하였다. 고순도의 질소가스를 100 mL/min의 유량으로 반응기 내부로 흘려줌으로써 불활성 분위기를 조성하였고, 내부 온도를 10°C/min의 속도로 최대 800°C까지 상승시켰다. 목표 온도에 도달하면 암모니아 가스를 100 mL/min으로 2시간 동안 공급하면서 표면 화학 처리를 실시한 후, 다시 상온까지 온도를 낮추었다(Adelodun and Jo, 2013).

표 1은 본 연구에서 사용한 각각의 활성탄 흡착제에 대한 정의로서 표면 처리를 하지 않은 시료는 CAC1,

Table 1. Description of prepared activated carbon samples.

Sample	Description of sample preparation
CAC1	Coconut shell (commercial grade), Kurary
CAC2	Coconut shell (commercial grade), Wi-fine tech.
BAC	Bamboo, steam activation (1.4 mL/(g _{char} h), ≤800°C)
CAC1-N	CAC1 → Amination (NH ₃ , 800°C)
CAC2-N	CAC2 → Amination (NH ₃ , 800°C)
BAC-N	BAC → Amination (NH ₃ , 800°C)

CAC2, BAC으로 명명하였고, 암모니아 가스로 개질한 시료는 각 활성탄 시료에 -N을 추가하여 CAC1-N, CAC2-N, BAC-N으로 표기하였다.

2.4 활성탄 흡착제의 물리화학적 특성 분석

활성탄의 세공구조에 따라 특정 가스상 물질들의 최대흡착량이 결정되고, 표면의 화학적 특성에 따라 피흡착 물질에 대한 선택도가 차이가 나기 때문에 본 연구에서 준비한 시료에 대하여 우선 물리/화학적 물성을 조사하였다(Mochizuki *et al.*, 2022). 비표면적과 기공의 크기분포는 비표면적 측정기(BET, Belsorpmini, MicrotracBEL, Japan)를 이용하였으며, BET method 및 MP-plot 분석을 통해 이산화탄소 흡착에 유리한 크기의 미세기공 분포를 중점적으로 고찰하였다. 제조한 시료는 사전에 순수한 상태를 유지시키기 위하여 가능한 공기에 대한 노출을 억제하면서 110°C 질소 분위기에서 6시간 동안 보관함으로써 다른 가스상 물질의 흡착을 억제하였다.

활성탄 표면의 화학적 조성은 X-선 형광분석법(X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF, Rigaku, Japan)을 적용하는 ZSX Primis (Rigaku, Japan) 장비에서 정량적으로 관찰하였다. 시료에 조사되는 파장의 분산특성을 이용하여 주기율표상의 수소부터 산소를 제외한 원소들을 분석하였다. 고온에서의 아민화 처리로부터 활성탄의 표면에 생성되는 질소작용기는 X-선 광전자 분광분석법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS; K-Alpha, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)을 기반으로 하는 K-Alpha (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) 장비에서 확인하였다. 시료 표면에

X-선 광전자를 조사시켜 원소의 화학적 결합 상태를 확인할 수 있으므로, 활성탄의 표면 화학 처리 후 변화를 관찰하였다. 활성탄 입자의 형상과 표면원소는 전계방출형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM; LEO SUPRA 55, Germany)을 이용하여 시각적으로 관찰하였다.

2.5 이산화탄소 흡착 실험

상온상압의 조건에서 3000 ppm 수준의 저농도 이산화탄소 포집 시험을 위한 반응기는 그림 2에 개략적으로 도시한 형태로 구성하였다. 충전층 반응기는 STS-316 소재로 지름 2.5 cm, 높이 15 cm 크기로 관형으로 제작하였으며, 약 3~4 g의 흡착제 시료를 채워서 이산화탄소의 포집량을 확인하였다(Hwang *et al.*, 2016).

$$q = \frac{Q C_i}{m} \left(\int_0^t \left(1 - \frac{C_0}{C_i} \right) dt \right) \quad (1)$$

반응기 유출부에서의 이산화탄소 농도는 비분산적 외선 센서(CO₂ engine K30, Esense air, USA)를 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 흡착량은 연속흐름 공정에 대한 파과곡선(Breakthrough curve)을 이용하여 수식 (1)로부터 산출하였다(Hwang *et al.*, 2016). 여기서, q는 흡착반응기에 채워진 활성탄의 단위무게당 이산화탄소 흡착량(mmol/g)이고, Q는 반응기 입구에서의 공급가스 유량(cm³/s), C₀는 반응기 후단에서

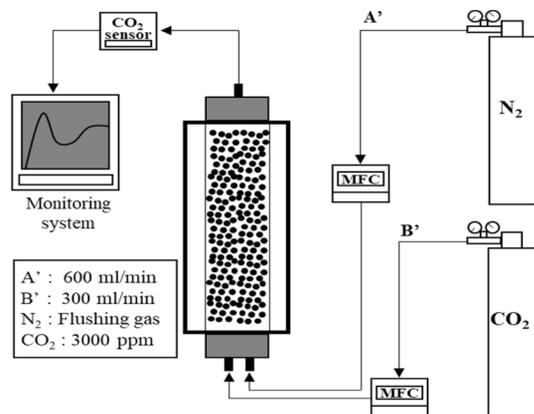


Fig. 2. Schematic diagram of adsorption test set-up for 3000 ppm CO₂.

의 이산화탄소 농도(ppm), C_i는 반응기 전단에서의 이산화탄소 농도(ppm), m은 흡착제의 질량(g)이며, t는 포화 흡착 시간(s)을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

다중이용시설의 실내환경에 존재하는 가스상 오염 물질을 포집할 수 있는 최적공정은 건식흡착제를 활용하는 방법인 바, 본 연구에서는 실내 재실자들의 호흡으로부터 주로 발생하는 이산화탄소를 저감할 수 있는 포집체로서 국내산 대나무를 소재로 활성탄을 제조하여 조건별로 흡착량을 실험적으로 고찰하였다(Huston, 2004).

3.1 활성탄 시험제조

대나무 시편은 600°C에서 탄화시킨 후, 탈수/탈산 등의 분해반응을 유도하여 이물질을 최소화시킨 고정탄소 전구체를 생성하였다. 탄화 과정에서 대나무에 존재하는 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스(Hemicellulose) 등의 유기물질이 가스상으로 분해되면서 방출되어 기공을 형성한다(Zhu *et al.*, 2020). 대나무의 주성분인 셀룰로오스는 350°C 이상의 온도에서 열분해되어 고체 탄화물질, 증기, 이산화탄소와 같은 가스로 분해되는 반면, 반결정성 상태로 남은 셀룰로스 중합체는 350~600°C에서 분해된다(Czernik and Bridgwater, 2004).

미세기공구조를 발달시키면서 비표면적을 증가시키기 위하여 활성화 단계를 거쳤다. 800°C에서 진행한 활성화 과정에서는 화학적 첨가제를 배제하고, 고온스팀 분위기를 조성하여 물리적으로 표면구조를 조절하는 방법을 선택하였다(Ly *et al.*, 2020; Park *et al.*, 2019). 기공이 충분히 형성된 활성탄 표면에 이산화탄소와의 친화도가 높은 알칼리성 작용기를 도입하기 위하여 가스상 암모니아를 고온에서 분해하여 질소 작용기들을 생성시켜 함침시키는 기존의 방법을 활용하였다(Adelodun and Jo, 2013).

원료 목재소재인 대나무로부터 제조한 활성탄의 수

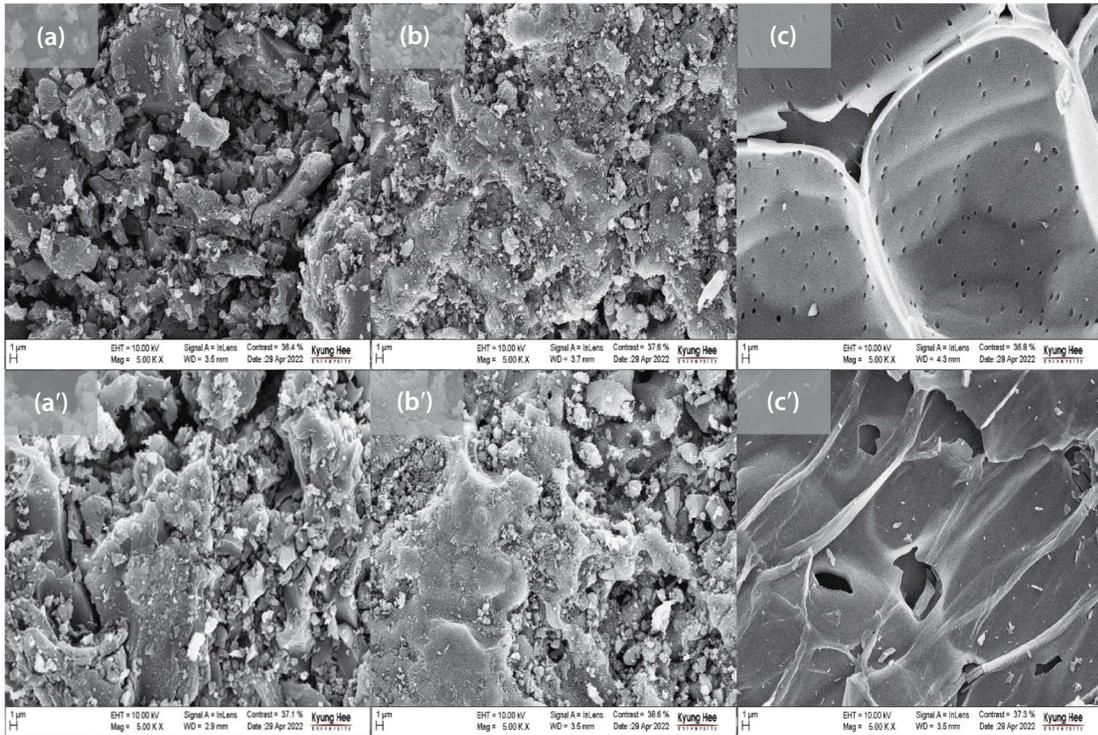


Fig. 3. SEM images of (a) CAC1, (a') CAC1-N, (b) CAC2, (b') CAC2-N, (c) BAC, (c') BAC-N.

율은 세척 및 건조 과정을 거친 원료의 무게(M_i)와 최종적인 활성화 단계로부터 얻어진 활성탄의 무게(M_f)를 수식 (2)와 같은 정의로부터 계산하였으며 (Patawat *et al.*, 2020), 최종적으로 12% 내외의 수율을 획득하였다. 이는 기존의 연구에서 폐 바이오매스를 원료로 KOH나 K_2CO_3 로 활성화시켜 제조한 활성탄의 수율과 유사한 수준이다 (Tay *et al.*, 2009).

$$\text{Yield (\%)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

3.2 물리적 고찰

3.2.1 형태학적 관찰

그림 3은 대나무 활성탄(그림 3(c), (c'))과 야자계 활성탄(그림 3(a), (a'), (b), (b'))의 형상 차이를 나타낸다. 본 연구에서 제조한 대나무 기반의 활성탄의 경우, 규칙적인 사방형 벌집구조가 형성되어 있으나, 기

존 상업용 제품인 야자계 활성탄은 불규칙적인 무정형 표면형태와 세공구조로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 식물들은 종류에 따라 리그닌이나 셀룰로오스의 분포위치와 함량이 다르기 때문에 고온의 탄화 과정에서 분해되면서 다양한 크기와 형상으로 기공을 형성하는 것으로 알려져있다 (Zhu *et al.*, 2020; Zuo *et al.*, 2003). 표면 아민화 처리 전후에 대한 각 시료의 형태적 차이는 크게 돋보이지 않는데, 이는 800°C의 활성화를 이미 거친 시료이므로 추가적인 열변형이 없었던 것으로 판단된다.

3.2.2 표면구조 분석

표 2는 시험제조한 활성탄의 구조적 특성을 BET 분석을 통하여 비교한 결과이다. 비표면적은 야자계 활성탄 상업제품인 CAC1과 CAC2가 각각 $1247 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $1336 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 본 연구에서 제조한 대나무 기반 활성탄인 BAC의 비표면적인 $984 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 크게 나타났

Table 2. Textural properties of BAC and coconut-based activated carbons.

Test adsorbent	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Micro pore volume (cm ³ /g)
CAC1	1247	0.56	0.55
CAC2	1336	0.77	0.54
BAC	984	0.42	0.42
CAC1-N	1358	0.62	0.60
CAC2-N	1351	0.77	0.57
BAC-N	1175	0.51	0.51

다. 그러나, 활성탄의 표면을 화학적으로 처리한 후 시료에 대한 비표면적의 변화량은 CAC1-N, CAC2-N, BAC-N가 각각 8.9, 1.1, 19.4%로서 대나무 활성탄의 비표면적이 훨씬 큰 폭으로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 고온(800°C)에서 실시하는 표면 아민화 과정에서 BAC 표면에 존재하는 칼륨과 잔존하는 유기성분들이 추가적으로 반응하여 가스상 형태로 방출되면서 미세한 기공들을 다량 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 인위적으로 유기물을 제거한 활성탄 시료와 유기물을 비롯한 불순물이 포함되어 있는 활성탄의 차이를 고찰하였을 때, 이물질들이 존재하는 활성탄이 고온에서 활성화시켰을 때 40배 이상 미세기공이 발달되었다는 연구 결과가 있다 (Zhang *et al.*, 2021). 그러나, 석탄계 활성탄을 사용했던 기존의 연구에서는 화학적인 표면 처리가 비표면적을 감소시키는 것으로 나타나기도 하였다 (Adelodun *et al.*, 2016; Adelodun and Jo, 2013). 따라서 초기 원료물질인 목질계 바이오매스에 함유되어 있는 칼륨성분이 활성탄의 세공 발달과 직접적인 관계가 있는 것으로 추측된다.

한편, 세공의 크기분포는 표면 아민화 처리에 의한 변화량이 거의 없는 것으로 나타났다. 시료 BAC와 CAC1은 평균 1.8 nm였고, CAC2는 2.3 nm였지만, 아민화 처리 이후에도 유사한 크기를 유지하고 있었다. 이는 미세기공 (micro pore)만을 별도로 분리하여 측정할 크기분포에서도 표면 처리 전·후의 차이가 없이 0.7 nm 정도의 크기를 나타냈다.

활성탄에 형성되어 있는 전체 기공 대비 미세기공의 상대적인 부피는 CAC1-N, CAC2-N, BAC-N이 각

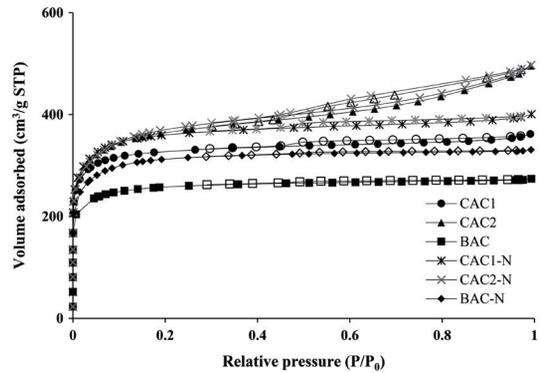


Fig. 4. N₂ - adsorption/desorption isotherms of activated carbons.

각 97, 74, 100%로서 기존의 상업용 활성탄과 본 연구에서 제조한 대나무 기반 활성탄 모두에서 미세기공이 훨씬 우세하게 형성되어 있는 바, 이산화탄소 분자들을 포집하기에 유리한 기공구조가 발현된 것으로 판단된다 (Adelodun and Jo, 2013).

그림 4는 각 시료들에 대한 질소흡착 등온선으로서 흡착제의 기공구조를 예측할 수 있다. 본 연구에서 시험평가한 활성탄들은 상대압력인 0.1 이하인 조건에서 표면흡착이 크게 일어나고, 이후에는 흡착이 거의 진행되지 않거나 완만한 증가세를 나타내는 유형인 Type I 등온흡착모델에 해당하는 것으로 보인다 (Sing, 1985). CAC2 및 CAC2-N은 P/P₀>0.5에서 흡착량과 탈착량의 차이를 보이는 히스테리시스 (hysteresis) 현상이 관찰되었다. 이러한 히스테리시스 현상은 메조기공 (mesopore)이 존재할 때 나타나며, 기공의 양 끝이 개방된 원통형 또는 잉크병 형태를 보일 것으로 추정된다.

그림 5는 각각의 활성탄에 형성되어 있는 2 nm 이하의 미세기공에 대한 크기분포 (pore size distribution)를 나타낸다. 기공 분포도에서 CAC2와 CAC2-N 시료는 미세기공 외에 2 nm에서 50 nm 범위의 메조기공이 일부 존재하는 것을 확인하였다. 또한, 표 2에 요약한 메조기공의 상대적인 비율에서도 CAC2와 CAC2-N이 각각 29.8과 25.9%로 나타났다. 즉, 대나무 활성탄은 야자계 활성탄과 유사한 미세기공의 분포를

보이고, 충분한 양의 미세기공이 이산화탄소 흡착을 촉진시킬 것으로 사료된다. 이러한 미세기공에는 내부에 전하가 갇혀 존재하는 전위우물 (potential well) 이 생성될 수 있으므로 이산화탄소와 활성탄 표면의 결합에너지를 상승시켜 흡착력을 증가시키기도 한다 (Sevilla and Fuertes, 2012).

3.3 화학구조 고찰

3.3.1 표면 화학조성 분석

아민화 과정에서 가스상 암모니아 분자는 라디칼 형태로 분해되어 활성탄 표면에 침착됨으로써 알칼리성 작용기들을 구성한다 (Swietlik *et al.*, 2014). 형성된 알칼리 활성점은 약산성의 이산화탄소 분자에 대한 친화도를 향상시켜 선택적 흡착을 유도하는 결과를 기존의 연구로부터 확인하였다 (Adedeji *et al.*, 2016).

표 3은 활성탄 시료의 표면 처리 전후에 대한 조성 변화를 XRF를 이용하여 분석한 결과이다. 주요 성분

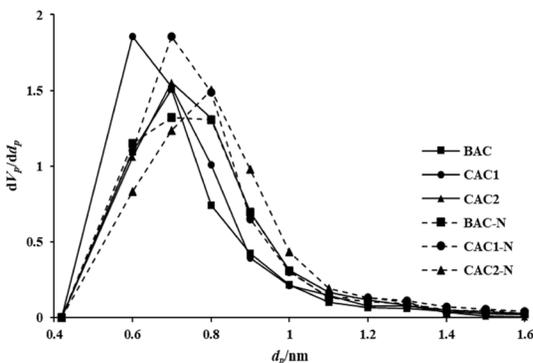


Fig. 5. Pore size distributions of prepared activated carbons.

가운데, 시료별로 가장 많은 원소는 CAC1에서 철 (Iron, Fe)이 35.03 wt%를 차지하고 있었으며, CAC2는 염소 (Chlorine, Cl)가 36.53 wt%, BAC는 칼륨이 74.48 wt%로 관찰되었다. 이산화탄소 흡착에 유용하게 작용하는 염기성 활성점을 제공할 수 있는 무기성분인 칼륨은 대나무 활성탄에 가장 많이 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 칼륨 함량은 표면 아민화 처리 후에는 80.06 wt%로 증가하였는데, 이는 화학 처리 과정에서 다른 원소들이 분해되거나 소멸되어 칼륨이 상대적으로 증가하게 된 것으로 판단된다.

표면에 대한 화학적인 처리를 800°C에서 실시함으로써 미량성분들이 추가적으로 소멸할 수 있었고, 이에 따라 특정한 원소성분들이 상대적으로 증가하는 경향을 볼 수 있다. 예를 들면, CAC2에서 금속성 구리 (Copper, Cu)는 초기에 기기분석상의 의미 있는 양이 존재하지 않았지만, 표면 아민화 처리 후에 미량으로 등장하고, 같은 중금속성 물질인 철도 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 초기 시료에는 산성의 염소나 황성분이 많았으나 암모니아가 분해되어 생성되는 활성종들에 의해 대부분이 산-염기 반응에 참여하면서 사라지는 것으로 추측되었다. 이와 같이 염기성 가스에 의한 후처리는 알칼리 활성점을 형성할 뿐만 아니라 활성탄에 존재하는 화학적 구조에도 변화를 주는 것으로 나타났다.

3.3.2 표면 작용기 고찰

화학적으로 개질한 활성탄의 표면에 형성된 질소작용기를 XPS로 관찰하였다. 아민화 과정에 의해 형성되는 질소작용기는 비전자공유쌍을 가진 루이스 염기

Table 3. Elemental composition of prepared activated carbons analyzed by XRF.

Sample	Element (wt%)								
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu
CAC1	1.41	11.37	4.41	8.23	-	20.09	19.46	35.03	-
CAC2	2.03	6.78	3.72	13.82	36.53	12.18	7.54	17.39	-
BAC	0.37	6.75	1.10	0.95	4.21	74.48	10.34	1.52	-
CAC1-N	1.02	6.79	15.03	-	-	37.41	22.38	17.38	-
CAC2-N	4.08	17.63	8.67	6.10	-	18.39	9.39	31.05	4.69
BAC-N	-	4.30	2.48	-	-	80.06	11.10	1.67	-

이다. 이러한 약 염기성 작용기는 루이스 산의 구조인 이산화탄소와 산-염기 인력형태를 구성하며, 궁극적으로 혼합가스상 오염물질 중 저농도 이산화탄소 분자에 대한 선택도를 증가시킬 수 있다(Adedeji *et al.*, 2016; Lim *et al.*, 2012).

아민화 과정에서 활성탄 내에 도입되는 질소작용기들 가운데 이산화탄소에 대한 흡착능은 pyridine > quaternary > pyrrole 작용기 순으로 알려져 있다(Sathish *et al.*, 2022; Dilokekunakul *et al.*, 2020). 표 4에 요약한 XPS 분석 결과에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 얻은 시료의 표면에 형성되는 질소성분의 함량은 동일한 아민화 처리 조건에서도 활성탄 원료물질에 따라 차이가 있을 수 있다. 아민화 처리 전의 시료에는 quaternary 형태와 pyrrole 위주의 질소화합물들이 존재하였지만 표면 아민화를 실시한 시료에서는 pyridine이 가장 많이 발견되었다. 즉, 암모니아 가스가 분해되면서 생성되는 pyridine이 활성탄에 침착되어 표면활성점들에 강염기 특성을 추가하여 이산화탄소 분자들을 선택적으로 흡착하기에 유리할 것으로 판단된다. 실제로 고분자 폴리머의 탄화, 활성화, 그리고 아민화 공정으로 제조된 활성탄소섬유 표면상에 존재하는 pyridine의 비율증가에 따라 약 30% 더 높은 이산화탄소 흡착능 상승효과를 얻은 연구 결과도 있다(Hwang *et al.*, 2016).

활성탄의 표면에 존재하는 질소성분은 표면 아민화를 거친 대나무 활성탄인 BAC-N 샘플에서 가장 많이 발견되었다. 이렇게 질소작용기가 충분히 형성될 수 있는 원인은 초기 원료인 대나무에 알카리성 칼륨이 상대적으로 풍부하게 함유되어 있기 때문이다. 식물

에 포함되어 있던 칼륨은 탄화와 활성화 과정을 거치면서 시료에 포함되어 있는 이물질들과 결합하여 활성탄 내부의 열린공간과 표면에 물리적인 결합구조를 형성시킴으로써 향후 아민기가 외부로부터 도입될 때, 상대적으로 넓은 분포로 침착시킬 수 있는 조건을 부여하기 때문이다(Hui and Zaini, 2015).

3.4 이산화탄소 흡착특성 고찰

다중이용 실내공간에서 재실자들의 호흡으로부터 주로 발생하여 실내환경을 악화시키거나 쾌적성을 저하시키는 이산화탄소는 시설에 따라 1000 ppm 또는 2000 ppm으로 규정하고 있으나 실제 현장에서는 2000 ppm을 훨씬 웃도는 경우가 많다. 따라서 본 연구에서는 3000 ppm의 농도값을 정하여 제조한 흡착제의 효용성 여부를 고찰해보고자 하였다(Heo *et al.*, 2021). 그림 6은 3000 ppm의 이산화탄소 흐름에 대하여 각 시험흡착제들이 흡착하는 속도를 최대흡착량에 도달할 때까지의 시간에 따라 도시해본 결과이다. 동일한 상온-상압의 실내환경 조건에서 각 시료들의 최대흡착량은 CAC1, CAC2, BAC, CAC1-N, CAC2-N, BAC-N 순으로 각각 4.84, 3.52, 27.29, 6.16, 5.28, 43.13 mg/g으로 산출되었다. 본 연구에서 개발하고자 하는 대나무 기반의 활성탄(BAC, BAC-N)은 대조시험군 활성탄과는 다른 형태의 흡착속도변화를 보여주고 있다. 즉, 야자계열의 활성탄들(CAC1, CAC2, CAC1-N, CAC2-N)은 흡착이 진행되는 초기 단계에서 급격하

Table 4. Surface nitrogen functional group of prepared activated carbons via XPS.

Sample	N-Atomic (%)	N 1s Area	Main peak
CAC1	1.68	86.5	Quaternary
CAC2	0.62	605.3	Pyrrole
BAC	0.50	475.5	Pyrrole
CAC1-N	3.61	4187.4	Pyridine
CAC2-N	3.42	4385.7	Pyridine
BAC-N	4.25	5651.5	Pyridine

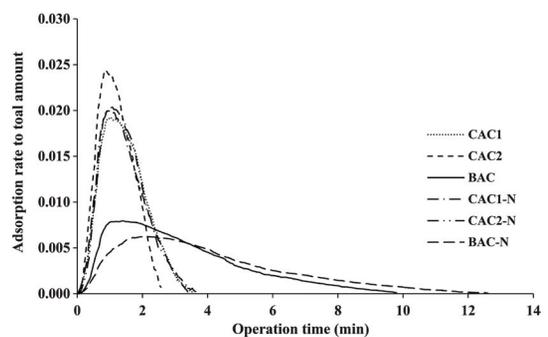


Fig. 6. Adsorption rate to maximum adsorption amount with operation time for 3000 ppm- CO₂.

게 빠른 속도로 이산화탄소 분자를 포집하는 경향을 보여주었지만, 대나무 기반의 활성탄들은 상대적으로 낮지만 장시간 동안 흡착을 지속하고 있는 것을 알 수 있다. 비표면적이나 미세기공의 크기분포뿐만 아니라 표면 칼륨성분의 농도와 질소작용기 함량에 따라 유효한 활성점이 다르게 분포하게 되므로 대상 가스별 흡착메카니즘이 다양하게 나타날 수 있다.

관련 연구에 따르면 칼륨성분이 도핑된 활성탄의 경우, 흡착된 이산화탄소는 주로 94~117°C, 423~457°C 및 828~900°C에서 탈착되지만, 질소작용기가 첨착된 활성탄은 위의 온도범위 외에 593~619°C에서도 탈착이 발생하는 것으로 나타났다(Liu *et al.*, 2023; Tiwari *et al.*, 2017). 이는 칼륨과 질소작용기가 서로 다른 활성점에서 이산화탄소 분자를 흡착하고 있다는 사실을 입증하는 것이다. 즉, 대나무 기반의 활성탄은 식물 자체에 함유되어 있는 칼륨성분에 더하여 아민 작용기가 함침됨으로써 흡착 활성점이 추가적으로 형성되고, 이로 인하여 저농도 가스분자에 대한 선택적 흡착활동이 지속화될 수 있고, 궁극적으로는 최대흡착량을 증가시킬 수 있는 요인이 된다고 판단한다.

한편, 상온, 상압 조건에서 각 활성탄들의 이산화탄소에 대한 최대흡착량을 고찰하기 위하여 순수한 CO₂ 흐름에 대한 실험을 진행하여 3000 ppm 조건에서의 흡착량과 비교하였다(그림 7). BAC 및 BAC-N 시료가 각각 73.9 mg/g과 79.2 mg/g으로 높은 흡착능을 나타냈다. 아민화 처리를 거친 야자계 활성탄 시료인 CAC1-N은 66.0 mg/g의 흡착능을 보임으로써 대나무 활성탄보다는 16.7%가 낮은 값을 나타냈다. 미세기공 부피가 0.60 cm³/g으로 높지만 물리적 인력 위주로 포집함으로써 화학적인 상호인력이 더하여진 야자계 활성탄보다는 다소 낮은 수준에 머무르고 있다.

전체 활성탄 시료의 3000 ppm의 이산화탄소에 대한 흡착량 변화를 고찰해보았을 때, 평균적으로 비표면적이 700 m²/g에서 1100 m²/g으로 증가했을 때, 흡착량은 최대 60.77%까지 증가하였다. 또한 동일한 비표면적을 갖는 시료를 아민화 처리하였을 때, 700, 900, 1100 m²/g 시료들이 각각 43.65%, 23.45%, 19.38%씩 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 활성탄

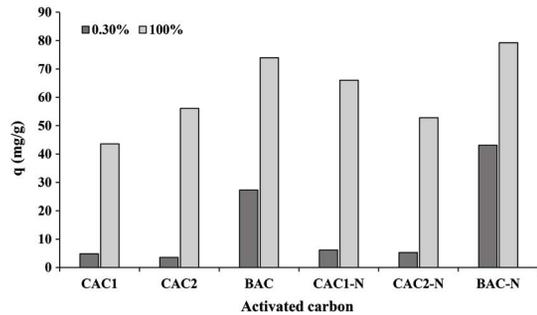


Fig. 7. CO₂ adsorption capacity of prepared activated carbon.

흡착제의 표면구조와 화학작용기가 저농도 이산화탄소에 대한 포집효율을 결정하는 요소라는 것을 실험적으로 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 다중이용시설 실내공기질법에 지정되어 있는 이산화탄소에 대한 선택적 포집용 건식 흡착제로서 국내산 바이오매스인 대나무를 기반으로 목질계 활성탄을 제조하고, 흡착능을 평가하였다. 입상의 대나무 시료는 탄화 후, 스팀활성화를 진행하였으며, 암모니아가스를 이용한 표면 아민화 과정을 거침으로써 표면활성점을 증가시키고자 하였다. 활성화시킨 흡착제의 비표면적은 984 m²/g이었고, 기공부피는 0.42 cm³/g을 나타냈으며, 이후 표면 처리를 실시한 시료의 비표면적은 1175 m²/g으로 증가하였고, 기공부피도 0.53 cm³/g으로 증가하였다. 시료 BAC-N은 3000 ppm의 이산화탄소 흐름에 대하여 최대 43.13 mg/g의 흡착능을 보여주어, 야자계 활성탄에 해당하는 CAC1-N이나 CAC2-N보다 높은 흡착능을 나타내었다. 이는 XPS 분석을 통하여 관찰하였듯이 활성탄 표면에 생성되는 아민계열의 pyrrole 및 pyridine 질소작용기가 안정적으로 이산화탄소 분자에 대하여 화학적인 인력을 유도함으로써 저농도 수준인 3000 ppm 이산화탄소 흐름에서도 선택적인 흡착을 시도하기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2022R1F1A1065477).

References

- Adelodun, A.A., Jo, Y.M. (2013) Integrated basic treatment of activated carbon for enhanced CO₂ selectivity, *Applied Surface Science*, 286, 306-313. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.076>
- Adelodun, A.A., Jane, C.N., Kim, D.-G., Jo, Y.M. (2016) Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Studies of Selective CO₂ Adsorption on Chemically Modified Carbon Surfaces, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 3312-3329. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.01.0014>
- Czernik, C., Bridgwater, V. (2004) Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy Fuels*, 18(2), 590-598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- Dilokekunakul, W., Teerachawanwong, P., Klomkliang, N., Supasitmongkol, S., Chaemchuen, S. (2020) Effects of nitrogen and oxygen functional groups and pore width of activated carbon on carbon dioxide capture: Temperature dependence, *Chemical Engineering Journal*, 389, 124413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124413>
- Duan, C., Meng, M., Huang, H., Wang, H. (2022) Performance and characterization of bamboo-based activated carbon prepared by boric acid activation, *Materials Chemistry and Physics*, (in press). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127130>
- Gamal, M., Mousa, H.A., El-Naas, M.H., Zacharia, R., Judd, S. (2018) Bio regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Fuel Processing Technology, Separation and Purification Technology*, 197, 345-359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>
- Goel, C., Mohan, S., Dinesha, P. (2021) CO₂ capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review, *Science of The Total Environment*, 798, 149296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149296>
- Heo, S., Kim, W., Lee, T.J., Adelodun, A.A., Jo, Y.M. (2021) Dry Capture of Low-level CO₂ from Public Indoor Spaces using Chemically Modified Carbonaceous Adsorbents - A Review, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 15(1), 1-13. <https://doi.org/10.5572/ajae.2020.132>
- Herzog, H. (1999) An introduction to CO₂ separation and capture technologies, Massachusetts Institute of Technology MA, 1-8.
- Hui, T.S., Zaini, M.A.A. (2015) Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary, *Carbon Letters*, 16(4), 275-280. <https://doi.org/10.5714/CL.2015.16.4.275>
- Huston, N.D. (2004) Structural effects on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrocalcite, *Chemistry of Materials*, 16(21), 4135-4143. <https://doi.org/10.1021/cm040060u>
- Hwang, S.H., Kim, D.W., Jung, D.W., Jo, Y.M. (2016) Impregnation of Nitrogen Functionalities an Activated Carbon Fiber Adsorbents for Low-level CO₂ Capture, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(2), 176-183. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.2.176>
- Kim, Y.E., Choi, J.H., Yun, S.H., Nam, S.C., Yoon, Y.I. (2016) CO₂ capture using aqueous solution of K₂CO₃-methylpiperazine and monoethanolamine: specific heat capacity and heat of absorption, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(12), 3465-3472. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0186-3>
- Laine, J., Yunes, S. (1992) Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell, *Carbon*, 30(4), 601-604. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90178-Y](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90178-Y)
- Li, S., Zhou, S., Zhao, G. (2021) Tuning the morphology of micro and nano spheres from bamboo shoot shell acetosolv lignin, *Industrial Corps and Products*, 171. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113860>
- Lim, H.H., Lim, Y.H., Jo, Y.M. (2012) Characterization of AC-based adsorbents for CO₂ capture, *Journal of Korean Society for Indoor Environment*, 9(1), 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109660>
- Lim, Y.H., Lee, K.M., Lee, H.S., Jo, Y.M. (2010) Adsorption capacity of CO₂ adsorbent with the pretreatment temperature, *Journal of Korean Society for atmospheric Environment*, 26(3), 286-297. <https://doi.org/10.5572/kosae.2010.26.3.286>
- Liu, P., Wang, J., Yao, M., Yu, G., Song, X., Lv, P., Bai, Y. (2023) Preparation of K-N co-doped commercial cylindrical carbon via the coal partial steam gasification for CO₂ adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109660.
- Ly, H.B., Park, J.W., Kim, S.-S., Hwang, H.T., Kim, J., Woo, H.C. (2020) Catalytic pyrolysis of bamboo in a bubbling fluidized-bed reactor with two different catalysts: HZSM-5 and red mud for upgrading bio-oil, *Renewable Energy*, 149, 1434-1445. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.141>

- Mochizuki, Y., Bud, J., Byambajav, E., Tsubouchi, N. (2022) Influence of ammonia treatment on the CO₂ adsorption for activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107273. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107273>
- Park, J.W., Ly, H.V., Oh, C., Kim, S.-S. (2019) Preparation and Characterization of Bamboo-based Activated Carbon by Phosphoric Acid and Steam Activation, *Clean Technol*, 25(2), 129-139.
- Patawat, C., Silakate, K., Chuan-Udom, S., Supanchaiyamat, N., Hunt, A.J., Ngernyen, Y. (2020) Preparation of activated carbon from *Dipterocarpus alatus* fruit and its application for methylene blue adsorption, *RSC Advances*, 36, 21082. <https://doi.org/10.1039/d0ra03427d>
- Pintola, T., Tontiwachwuthikul, P., Meisen, A. (1993) Simulation of pilot plant and industrial CO₂ MEA absorbers, *Gas Separation & Purification*, 7(1), 47-52. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)85019-R](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)85019-R)
- Rougerol, F., Rougerol, J., Sing, K. (2012) Adsorption by powders and porous solids, Academic Press: London. <https://doi.org/10.1016/c2010-0-66232-8>
- Sathish, C., Kothandam, G., Selvarajan, P., Lei, Z., Lee, J., Qu, J., Al-Muhtaseb, A.H., Yu, X., Breese, M.B.H., Zheng, R., Yi, J., Vinu, A. (2022) Ordered Mesoporous Boron Carbon Nitrides with Tunable Mesopore Nanoarchitectonics for Energy Storage and CO₂ Adsorption Properties, *Advanced Science*, 9(15), 2105603. <https://doi.org/10.1002/advs.202105603>
- Sevilla, M., Fuertes, A.B. (2012) CO₂ adsorption by activated templated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 366(1), 147-154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.038>
- Shao, Y., Li, J., Fang, X., Yang, Z. (2022) Chemical modification of bamboo activated carbon surface and its adsorption property of simultaneous removal of phosphate and nitrate, *Chemosphere*, 287, Part 1. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132118>
- Sing, K.S.W. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Strazisar, B.R., Anderson, R.R., White, C.M. (2003) Degradation pathways for monoethanolamine in a CO₂ capture facility, *Energy Fuels*, 17(4), 1034-1039. <https://doi.org/10.1021/ef020272i>
- Swietlik, U., Grzyb, B., Torchala, K., Gryglewicz, G., Machnikowski, J. (2014) High temperature ammonia treatment of pitch particulates and fibers for nitrogen enriched microporous carbons, *Fuel Processing Technology*, 119, 211-217. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.009>
- Tay, T., Ucar, S., Karagoz, S. (2009) Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 481-485. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.011>
- Tiwari, D., Goel, C., Bhunia, H., Bajpai, P.K. (2017) Melamine-formaldehyde derived porous carbons for adsorption of CO₂ capture, *Journal of Environmental Management*, 197, 415-427. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.013>
- Wei, H., Deng, S., Hu, B., Chen, Z., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2012) Granular Bamboo-Derived Activated Carbon for High CO₂ Adsorption: The Dominant Role of Narrow Micropores, *ChemSusChem*, 5(12), 2354-2360. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200570>
- Wu, W., Wu, C., Zhang, G., Liu, J., Li, Y., Li, G. (2023) Synthesis and characterization of magnetic K₂CO₃-activated carbon produced from bamboo shoot for the adsorption of Rhodamine b and CO₂ capture, *Fuel*, 332, 126107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126107>
- Zhang, D., Wei, W., Lu, L., Jin, H., Guo, L. (2021) Variation of pore structure in Zhundong coal particle with stepped K₂CO₃ loading during supercritical water gasification, *Fuel*, 305, 121457. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121457>
- Zhu, Y., Huang, J., Wang, K., Wang, B., Sun, S., Lin, X., Song, L., Wu, A., Li, H. (2020) Characterization of Lignin Structures in *Phyllostachys edulis* (Moso Bamboo) at Different Ages, *Polymers*, 12(1), 187. <https://doi.org/10.3390/polym12010187>
- Zuo, S.L., Gao, S.Y., Yuan, X.G., Xu, B.S. (2003) Carbonization mechanism of bamboo (*Phyllostachys*) by means of Fourier Transform Infrared and elemental analysis, *Journal of Forestry Research*, 14, 75-79. <https://doi.org/10.1007/BF02856768>

Authors Information

허수정(경희대학교 환경응용과학과 박사과정)
(hsuuj@khu.ac.kr),
김우람(경희대학교 환경응용과학과 연구교수)
(woojoa@khu.ac.kr),
조영민(경희대학교 환경응용과학과 교수)
(ymjo@khu.ac.kr)