

16CTAP

-C1146

19-01

도심지

폐목재

자원화를

위한

리그닌

추출 / 분리공정

개발

최종보고서

2018

국토교통과학기술진흥원
국토교통부

Infrastructure R&D Report

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()

국토교통기술촉진사업 제2차 연도 최종 보고서

R&D /
16CTAP-C114619-01

도심지 폐목재 자원화를 위한 리그닌 추출/분리공정 개발 최종보고서

2018.07.20.

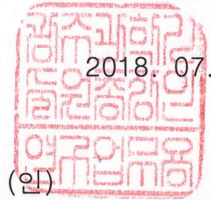
주관연구기관 / 광주과학기술원

국토교통부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통기술부장관(국토교통과학기술진흥원장) 귀하

‘도심지 폐목재 자원화를 위한 리그닌 추출/분리공정 개발’(연구개발 기간 : 2016. 06. 24 ~ 2018 . 06. 23) 과제의 최종보고서 7부를 제출합니다.



2018. 07. 20.

주관연구기관명 : 광주과학기술원 (대표자) 문 승 현 (인)
협동연구기관명 : (대표자) (인)
참여기관명 : (대표자) (인)

주관연구기관책임자: 김 영 모
협동연구기관책임자:
참여기관책임자:

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	16CTAP-C11461 9-01	해당 단계 연구 기간	2017. 06.24 - 2018.06.23	단계구분	2 / 2
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	-			
연구과제명	대과제명	-			
	세부과제명	도심지 폐목재 자원화를 위한 리그닌 추출/분리공정 개발			
연구책임자	김영모	해당단계 참여 연구원 수	총: 3 명 내부: 3 명 외부: 0 명	해당단계 연구개발비	정부:50,000천원 기업: 0 천원 정부 외:0 천원 계:50,000천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 3 명 내부: 3 명 외부: 0 명	총 연구개발비	정부:100,000천원 기업: 0 천원 정부 외:0 천원 계:100,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	광주과학기술원			참여기업명: 없음	
국제공동연구	상대국명: 없음			상대국 연구기관명: 없음	
위탁연구	연구기관명: 없음			연구책임자: 없음	
요약				보고서 면수: 49	
○ 폐목재는 다양한 소재로 활용 가능한 천연 고분자 화합물인 리그닌을 다량 함유하여, 폐목재로부터의 리그닌 추출/분리 기술이 확보될 경우 폐자원 처리 및 리그닌의 고부가 가치화가 가능함. ○ 따라서 본 연구에서는 폐목재로부터 리그닌 추출/분리공정 개발을 위해 폐목재의 최적 전처리 조건 수립 및 dual 멤브레인 공정의 수행에 따른 결합형 시스템에 대한 성능 평가를 제시하였음. ○ 본 연구에서 제시한 폐목재의 organosolv 전처리 공정을 최적인전 조건(반응 온도 178.2 ℃, 산 촉매 농도 2.32 %) 하에서 수행한 결과 12.46 g/100 g of dry wood 의 리그닌 회수율을 보였음. ○ 폐목재 전처리를 통해 생성된 흑액을 이용하여 멤브레인 분리공정을 수행한 결과, 10시간 기준 1-5 kDa 및 5-20 kDa의 분획 분자량 내 존재하는 리그닌은 회수된 리그닌 대비 각각 0.47 % 와 32.18 % 로 나타났음.					

연구의 목적 및 내용	[연구 목적]
	○ 천연고분자 리그닌은 중합개시제로 다양한 공중합체와의 결합을 통하여 바이오 플라스틱, 탄소섬유 등의 고부가 가치 산물의 소재로서 활용이 가능함 ○ 타겟으로 하고 있는 폐목재는 국내 도심지에서 약 200만 톤이 넘게 발생되고 있으나 목질계 바이오매스에 포함되는 자원으로서 리그닌 성분을 다량으로 함유하고 있어 폐목재로부터 리그닌 추출 및 분리할 수 있는 기술만 확보된다면 도심지 폐자원 처리 및 고부가 가치 신소재로 활용이 가능함 ○ 최종목표: 도심지 폐목재로부터 고부가가치 산물인 리그닌 추출/분리 위한 통

	합 공정 개발 및 최적화 1) 최적의 폐목재 전처리 조건 및 최적의 dual 멤브레인 공정 운영 인자 파악 2) 도심지 폐목재로부터 리그닌 추출/분리를 위한 결합형 시스템 성능 평가 및 막 오염 전략 수립 [연구 내용] 1. 최적의 폐목재 전처리 조건 및 최적의 dual 멤브레인 공정 운영인자 파악 ○ 목질계 바이오매스와 관련된 전처리 문헌 조사 등 기초문헌조사 - 목질계 바이오매스 기초성상 분석 및 특성 파악 - 폐목재 전처리 부산물 성분 및 리그닌 정량법 확립 - 멤브레인 공정회수로 예상되는 리그닌 구조물 조사 ○ 실험실 규모 폐목재 전처리 공정 구축 - 실험실 규모 organosolv 장치 제작 - 실제 폐목재를 이용한 전처리 organosolv 실험 수행 ○ 실험실 규모 UF-NF 멤브레인 공정 시스템 구축 - 실험실 규모 UF-NF 멤브레인 공정 장치 제작 - 실제 폐목재 부산물을 이용한 멤브레인 공정 운영 조건 파악 2. 도심지 폐목재로부터 리그닌 추출/분리를 위한 결합형 시스템 성능 평가 및 막 오염 전략 수립 ○ 결합형 리그닌 추출/분리 시스템 성능평가 - 결합형 리그닌 추출/분리 시스템 연계 실험 수행 - UF-NF 운전 장기 성능평가 ○ 시스템 최적 운전인자 도출 및 경제성 평가 - 공정최적 설계인자 구축 - 실험실규모 운전 데이터최적 운전조건 도출
연구개발성과	○ 실험실 규모 폐목재 전처리 공정 구축 - 실험실 규모 organosolv 장치제작 - 폐목재 성분 분리에 유리한 적정 유기용매 사용 - Black liquor 내 리그닌 회수율 분석을 통한 유기용매 정량 조건 최적화 ○ 고순도 리그닌 추출을 위한 실험실 규모 UF-NF 멤브레인 공정 시스템 구축 - 실험실 규모 UF-NF 멤브레인 공정장치 제작 - 리그닌 회수율, 구조를 평가 후 가장 적절한 UF, NF 분리막 선정 - 실제 폐목재 부산물을 이용한 멤브레인 공정 운영조건 파악 ○ 결합형 리그닌 추출/분리 공정 성능평가 - 결합형 리그닌 추출/분리 시스템 연계 실험 수행 - UF-NF 운전 성능평가
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	1. 활용계획 ○ 고부가가치화 기술에 활용: 폐자원 목질계 feed stock을 플랫폼 화합물로 전환하는 기술에 따라 얻어지는 바이오매스 유래 플라스틱 소재 기술, 전분에서 유래되는 PLA 고기능화 기술, 페리그닌을 유용한 자원으로 추출하는 기술로부터 플라스틱과의 복합화 기술로 발전 활용 가능 ○ 신규시장 개척: 목재 산업이 주를 이루는 동남아시아의 폐목재를 이용한 리그닌 추출 기반 폐자원 재활용 시스템 신규시장 개척 가능 2. 기대효과 ○ 기술적 측면: 본 연구팀에서 개발하는 전처리 공정을 통해 일관된 성질의 리그닌을 추출하여 부산물 가치화에 대한 대폭적인 효율 향상을 가져올 것으로 기대됨 ○ 경제적·산업적 측면: 부산물로 얻게 되는 리그닌 활용을 통한 폐목재 재활

	용 대폭적 향상 가능 및 폐목재 이용으로 재생 가능한 산업인프라 구축				
핵심어 (5개 이내)	폐목재	재활용	리그닌	분리	고부가가치화

〈 SUMMARY 〉

Purpose & Contents	[Purpose] ○ Development and optimization of an integrated process for lignin separation from wood waste generated from urban areas 1) Understanding conditions for optimal pre-treatment of wood wastes and operating parameters for an optimal dual-membrane filtration process 2) Evaluation of performance and establishment of strategies for anti-fouling in an integrated process for lignin separation from wood waste [Contents] 1. Understanding conditions for optimal pre-treatment of wood wastes and operating parameters for an optimal dual-membrane filtration process ○ Literature survey for lignocellulosic biomass and pre-treatment of wood waste - Characterization of lignocellulosic biomass and analysis of black liquors - Establishment of analysis of lignin contents in biomass and characterization of by-products from pre-treatment - Understanding of characteristics of lignin fractions from membrane filtration ○ Development of a lab-scale pre-treatment process for wood waste - Set-up of a lab-scale organosolv process - Operation of a lab-scale organosolv process using raw wood waste ○ Development of a lab-scale UF-NF process for lignin separation - Set-up of a lab-scale UF-NF process - Operation of a lab-scale UF-NF process using raw wood waste and evaluation of operating parameters 2. Evaluation of performance and establishment of strategies for anti-fouling in an integrated process for lignin separation from wood waste ○ Evaluation of an integrated process performance of lignin separation from raw wood waste - Operation of integrated processes of organosolv and membrane filtration - Evaluation of the long-term operation of a UF-NF process ○ Determining optimal conditions for operating processes via an economic evaluation - Determination of optimal operating parameters - Determination of optimal conditions through operating a lab-scale process
	○ Development of a lab-scale pre-treatment process handling wood waste - Set-up of organosolv reactors - Selection of an appropriate organic solvent for separation of components in wood waste - Determination of optimal conditions for organosolv reactors via recovery of lignin in black liquors ○ Development of a lab-scale UF-NF process for lignin separation - Set-up of a UF-NF process - Selection of an optimal membrane via evaluation of recovery and fractionation of lignin - Determination of operational parameters for membrane processes treating raw black liquors

	○ Development of an integrated process for lignin separation - Operation of an integrated process for lignin separation - Evaluation of the operation of UF–NF process - Determination of optimal conditions for an integrated process				
Expected Contribution	○ By recycling wood waste generated from urban areas, the utility of biomass can be maximized. Developing new markets in Southeastern Asia could lead to strategies for extracting valuable products from wood waste using recycling systems ○ Expected outcomes - Substantial increase in recycling of wood waste via utilization of lignin - Establishment of sustainable systems for utilization of wood waste in mega cities				
Keywords	Wood waste	Recycle	Lignin	Separation	Valorization

< Contents >

1. Project overview	7
2. Domestic/foreign technology development trends	12
3. Research results	14
4. Achievements and expected contribution	36
5. Application	39
6. Collected information from outside Korea	40
7. Security grade	41
8. Status of facilities and equipments registered in R&D system	42
9. Safety action	43
10. Research archives	45
11. Miscellaneous	46
12. Reference	47

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	7
2. 국내외 기술 개발 현황	12
3. 연구 수행 내용 및 성과	14
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	36
5. 연구개발성과의 활용 계획	39
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	40
7. 연구개발성과의 보안등급	41
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	42
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	43
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	45
11. 기타 사항	46
12. 참고 문헌	47

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

가. 천연고분자 리그닌은 중합개시제로 다양한 공중합체와의 결합을 통하여 바이오 플라스틱, 탄소섬유 등의 고부가 가치 산물의 소재로서 활용이 가능함

나. 타겟으로 하고 있는 폐목재는 국내 도심지에서 약 200만 톤이 넘게 발생되고 있으나 목질계 바이오매스에 포함되는 자원으로서 리그닌 성분을 다량으로 함유하고 있어 폐목재로부터 리그닌 추출 및 분리할 수 있는 기술만 확보된다면 도심지 폐자원 처리 및 고부가 가치 신소재로 활용이 가능함.

다. 최종목표: 도심지 폐목재로부터 고부가가치 산물인 리그닌 추출/분리 위한 통합 공정 개발 및 최적화

- (1) 최적의 폐목재 전처리 조건 및 최적의 dual 멤브레인 공정 운영 인자 파악
- (2) 도심지 폐목재로부터 리그닌 추출/분리를 위한 결합형 시스템 성능 평가 및 막 오염 전략 수립

2. 연구개발의 필요성

가. 연구과제의 배경

- 국내 도심지에서 발생하는 폐목재는 크게 생활폐기물, 건설폐기물 및 산업폐기물로 나눌 수 있으며 2015년 기준 각각 59.4만 톤, 33.3만 톤, 84.3만 톤이 발생되고 있음. 이는 지역별로 연간 수도권 46만 톤, 영남권 18만 톤, 호남권 10만 톤 등 순으로 총 200만 톤이 넘으며, 도시화에 따른 사업장 배출계, 건폐기물계 폐목재가 전체 배출량의 약 70%를 차지하고 있음.
 - 국가적, 세계적으로 폐기물 관리 순서는 감량→재사용→물질재생→에너지회수→매립인데 반해 우리나라 도심지에서 발생하는 폐목재 재활용률은 30%에 못 미칠 정도로 미미한 수준이며, 2·3등급용 대부분 폐목재는 무의미하게 소각되거나 불법으로 매립되고 있음.
 - 특히 2·3등급의 폐목재가 불법 소각 또는 매립될 경우 유독가스 등 대기오염 물질이 발생되며, 장마 등의 지속적인 우기에 노출될 경우에는 접착제 등에서 유해물질이 용출되기 때문에 수질오염 등의 도심지 오염발생원으로 단순히 경제적인 문제에만 국한되지 않음.
 - 소각열을 통한 에너지 재활용에 어려움이 있는 2·3등급의 폐목재는 물질 재활용 측면에서 MDF, 파티클보드와 같은 가공재로 만들 수 있으나 생산량 대비 수요가 적어 재활용 대책으로서 적합하다고 보기 어려움.
 - 따라서 도심지에 발생하는 폐목재의 재활용 활성화를 도모하고자 폐목재로부터 물질 재생 및 에너지 회수가 가능한 기술개발이 절실히 요구되고 있음.
-

도심지 폐목재 200만톤 발생



그림 1. 본 연구개발의 배경

나. 목질계 바이오매스: 리그닌의 활용과 한계

- 리그닌을 다량 함유하고 있는 목질계 바이오매스는 일반적으로 폐목재류, 볏짚류 등을 포함하는 개념으로서 주변에서의 원료확보가 용이하고, 재생가능하다는 측면에서 매우 유리한 대체에너지 및 부가 가치를 가진 원료 물질임.



그림 2. 폐목재의 리그닌 추출을 통한 고부가 가치화 가능성

- 목질계 바이오매스를 구성하는 주요 성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌 중 리그닌을 제외한 성분들은 이미 다양한 연구개발을 통하여 바이오 에탄올 생산 등에 활발히 활용되고 있으나, 30%까지의 많은 양의 리그닌은 불규칙적이고 복잡한 구조를 가지고 있어 지금까지는 이용되지 못한 채 폐자원으로 인식되어 왔음.
- 현재 목질계 바이오매스로부터 리그닌을 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있으나 회수된 리그닌을 단순 연소를 통해 에너지를 생산하는데 주로 사용 되어 일련의 에너지-소모적 저효율 공정을 통해 활용 되고 있는 실정임.

다. 리그닌 활용 패러다임 전환: 리그닌 고부가가치화(Valorization)

- 최근에는 리그닌을 효과적으로 활용하는 기술이 해외 선진 연구기관을 중심으로 진행되고 있으며, 탄화수소 중간체를 리그닌으로부터 회수하여 천연 고분자 리그닌을 중합개시제로 제조하여 다양한 공중합체와 화학적 결합을 시켜 리그닌 바이오공중합체를 제조하면 새로운 용도의 바이오 플라스틱, 탄소섬유, 콘덴서 등의 바이오 신소재로 활용할 수

있음.

라. 본 연구과제의 필요성

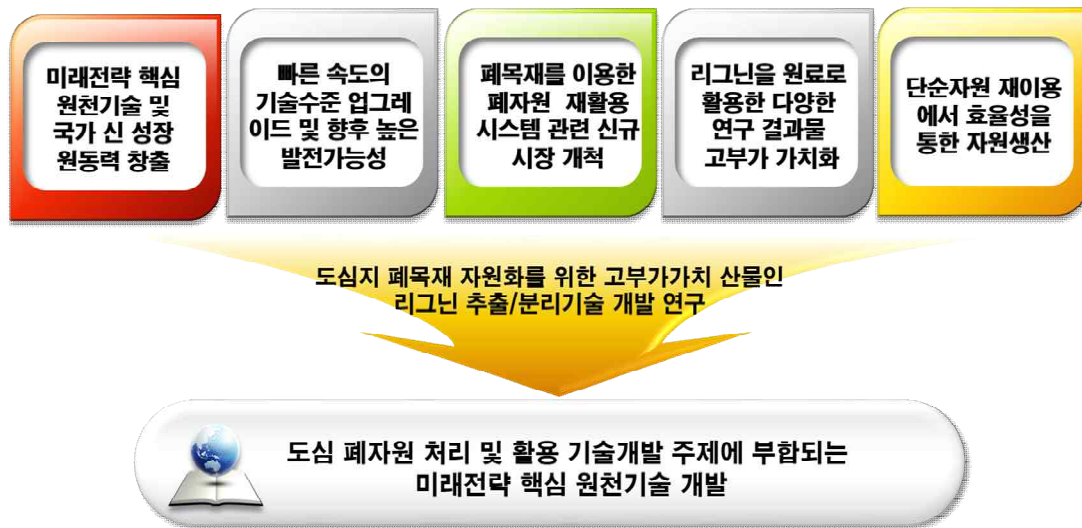


그림 3. 본 연구과제의 필요성

- 세계 폐기물은 배출량 50억톤/년, 약 457조 거대시장으로 폐기물이 새로운 가치창출과 성장 원천으로 주목되면서 자원순환산업 발전이 필요한 상황에 본 “도심지 폐목재 자원화를 위한 고부가가치 산물인 리그닌 추출/분리기술 개발연구”는 국가 신성장동력 창출에 기여할 수 있을 뿐만 아니라 우리정부의 지속가능한 자원순환 촉진 정책 및 국토교통부 중장기 전략 “도심 폐자원 처리 및 활용기술개발” 주제에 부합되는 미래전략 핵심 원천기술임.
- 고부가가치 산물인 리그닌을 폐목재 바이오매스로부터 분리함으로써 양적개념에서 질적 개념으로 전환, 단순자원 재이용에서 효율성을 통한 자원생산으로 자원순환을 지향할 수 있음.
- 또한 1kg의 리그닌 회수를 위해 크라프트 전처리 공정은 \$4.8, 소다 전처리 공정은 \$4.2가 소비되어 비교적 저렴한 단가로 리그닌 분리가 가능하며, 그에 따라 리그닌 분리 및 가치창출에 대한 경제적 편익을 생산할 수 있을 것이라 기대됨.
- 미국의 경우 목질계 바이오매스로부터 리그닌을 고부가 가치화하는 대형 연구 사업단을 구성하여 핵심원천기술 개발 결과물을 내놓고 있으며, 독일의 경우는 폭스바겐에서 자동차 신소재로서의 탄소섬유 제작을 위한 원료를 리그닌으로 활용하는 연구 결과물을 내놓고 있음.
- 전 세계적으로 목질계 바이오매스로부터 리그닌을 고부가 가치화하는 기술성숙도는 약 TRL 5단계로 국토교통부를 비롯한 국가 정부기관의 적극적인 지원이 이루어진다면 빠른 속도로 기술 수준 업그레이드 및 향후 발전 가능성이 높은 분야임.
- 본 폐목재로부터 리그닌을 추출/분리하는 시제품 성능 평가 이상의 기술로 개발된다면 목재 산업이 주를 이루는 동남아시아에 폐목재를 이용하여 리그닌을 추출하는 폐자원 재활용 시스템 관련 신규시장 개척이 가능함.
- 분리되어 나오는 폐액은 소각용 열원, 에탄올 추출 재료로 추가 사용이 가능하며, 부산물인 펄프는 셀룰로오스가 주를 이루는 고형물질로 생분해 과정을 통해 에탄올과 같은 유용 물질을 얻을 수 있음. 폐액의 재활용이 불가능할 경우 일반적으로 폐액의 성상에 맞게 살수여상법, 폭기법, 활성슬러지법 등을 통해 처리하게 되는데, 이때 한 예로 설파이트 공

정을 통해 BOD 200~460 ppm, pH 4~5, 황화물 15ppm 의 폐수를 제 2단의 여상에 살수 처리 시 BOD 및 황화물이 평균 60 % 가량 제거 가능하다는 보고가 있음.

3. 연구개발 범위

가. 1차 연도



그림 4. 1차 연도 연구개발 범위

- (1) 목질계 바이오매스와 관련된 전처리 문헌 조사 등 기초 연구 수행
 - 목질계 바이오매스 기초성상 분석 및 특성 파악.
 - 폐목재 전처리 부산물 (black liquors) 성분 및 리그닌 정량법 확립.
 - HPLC 및 GC-MS 등을 이용한 부산물 (black liquors) 내 유해물질 함량 조사.
 - 멤브레인 공정회수로 예상되는 리그닌 구조물 조사.
- (2) 실제 폐목재를 이용한 전처리 organosolv 실험 수행
 - 실험실 규모 organosolv 장치 제작.
 - 폐목재 성분 분리에 유리한 적정 유기용매 선정.
 - 유기용매 반응조 온도, pH, 반응시간, 압력 조건 선정.
 - Black liquors 내 리그닌 회수율 분석을 통한 유기용매 정량 조건 최적화..
 - 후속 공정을 위한 적정 pH 조건 제어 실험수행.
 - 전처리된 부산물을 침전 후 후속 공정을 위한 정제 과정 최적화.
- (3) 실험실 규모 UF-NF 멤브레인 공정 구축
 - 시중에서 판매되는 ceramic, PVDF 등의 다양한 재료의 친수성, 소수성 막을 공극 크기 별 구입 후 폐목재 부산물 (black liquors)을 대상으로 테스트.
 - 추출물 리그닌의 회수율, 구조를 평가후 가장 적절한 UF, NF 분리막 선정 및 모듈 구성.
 - UF 및 NF 시스템에 일정한 유속으로 폐목재 부산물 및 농축수를 흘린 후 투과유속 산출.
 - 폐목재 부산물 내 TDS 농도, 온도, 모듈 내부에 흐르는 유속, pH를 다양하게 설정하고 각 조건에 따른 flux, 리그닌 회수율, 순도, 파울링 빈도 변화 관측.

- 폐목재 부산물 (black liquors)을 처리하는 UF 시스템에서 발생된 처리수 (리그닌 회수율, 순도) 및 농축수 성상 분석.
- UF 시스템에서 발생된 농축수를 처리하는 NF 시스템에서 발생된 처리수 (리그닌 회수율, 순도) 및 농축수 성상 (헤미셀룰로오스) 분석 정제 과정 최적화.

나. 2차 연도

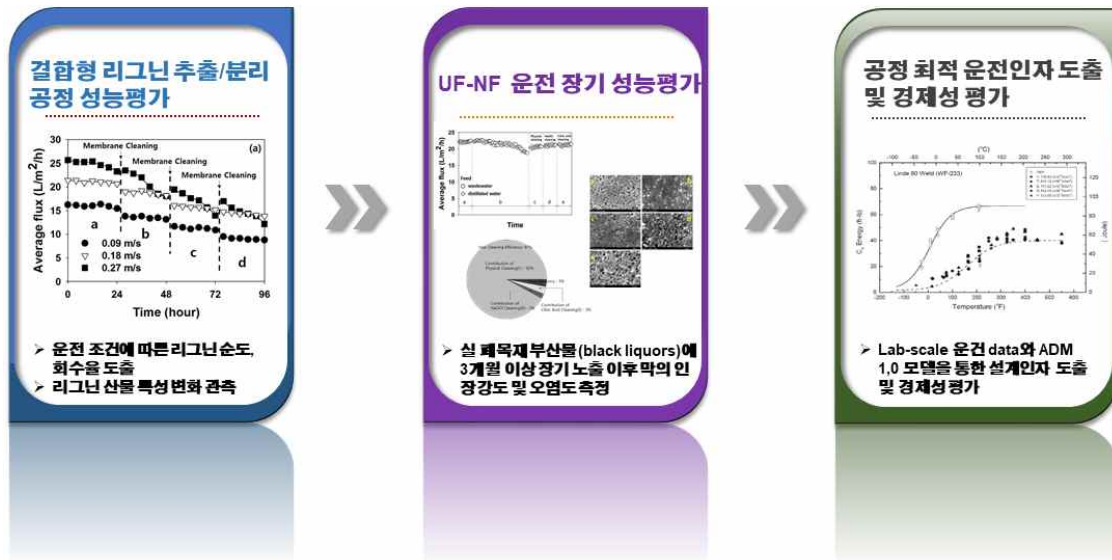


그림 5. 2차 연도 연구개발 범위

(1) 결합형 리그닌 추출/분리 공정 성능평가 및 UF-NF 운전 장기 성능평가

- HRT에 따른 리그닌 순도, 회수율 조사.
- 온도에 따른 리그닌 순도, 회수율 조사.
- 5 L/day 규모 실험실 UF-NF 장치 제작.
- 폐목재 전처리 organosolv 공정, UF-NF 운전이 연속적으로 이루어질 수 있도록 구성.
- 멤브레인 공정 운전인자는 1차년도 연구수행 결과를 반영.
- UF 공정 농축액의 NF 공정으로의 반송률 산정.
- HPLC, FT-IR, NMR, GPC, 원소분석기 등의 분석 장비를 이용한 리그닌 산물 특성 변화 관측.
- 실 폐목재 부산물 (black liquors)에 3개월 이상 장기 노출 이후 막의 인장강도 측정.

(2) 공정 최적 운전인자 도출 및 경제성 평가

- 유입 부하율, 온도, pH, 농축수 반송율, 막 Flux, 운전압력 등 설계인자 도출.
- 막 운전 온도차 및 CFV (cross flow velocity)에 따른 투과유속 관측.
- 막 운전 온도차 및 CFV (cross flow velocity)에 따른 오염관측 및 영향인자 조사.
- 세정조건(세정액, 세정주기, 세정지속시간, 물리적 세정방법 등)에 따른 flux 회복율 관측.
- Lab-scale 운전 data를 통한 설계인자 calibration / 최적 부하율, 온도 등 조건 검증 / 톤당 설치비 산정, 톤당 에너지 소비량 산정 / 약품, 전력, 소비부품 등 톤당 운영비 산정을 통해 개발 시제품의 시장성 및 경제성 검토.

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 국내 현황

- 지난 2015년 국내 연구진에 의해 Ultrafiltration (이하 UF) 기술을 활용하여 용액으로부터 폴리펩타이드와 같은 특정 관심분자를 분리하는 기술에 대한 특허가 출원된 사례가 있으며, 2014년의 경우에는 UF를 적용하여 고도로 농축된 항체를 포함한 조성물을 제조하는 방법이 특허출원된 사례가 있음.
- 2012년에는 수처리 관련 기업인 베올리워 워터사가 UF 및 Nanofiltration (이하 NF) 기술을 활용하여 멤브레인 생물반응기에 부착된 화합물을 제거하는 기술을 출원한 바 있음.
- 하지만, UF 및 NF 기술을 통해 리그닌과 같은 고부가가치 산물을 도심지 폐목재에서 정제하는 등 가치화하는데 활용된 사례는 없음.
- 한편, 국내 최근 기술개발 추이를 살펴보면 리그닌을 활용하여 고부가가치 산물을 제조하는 사례들을 다수 찾아볼 수 있음. 예컨대, 2013년에 국내 연구진이 리그닌 고분자와 점토광물로 구성된 나노복합재를 제조하는 방법론을 출원하여 2016년에 특허 등록한 사례가 있으며, 2014년에는 포항산업과학연구원에서 펄프 제조 공정에서 부산물로 발생된 리그닌에 일정 기공형성제를 혼합한 후, 이를 가열하여 고흡착성 활성탄을 개발한 사례가 있음.
- 따라서 고순도, 고효율 추출/분리 방법인 UF 및 NF를 활용하여 도심지 폐목재와 같은 자원에서부터 리그닌을 회수할 수 있는 기술을 개발한다면 국내 관련 기술연구를 선도함은 물론, 고부가가치산물 생산을 통한 경제성까지 확보할 수 있을 것으로 기대됨.

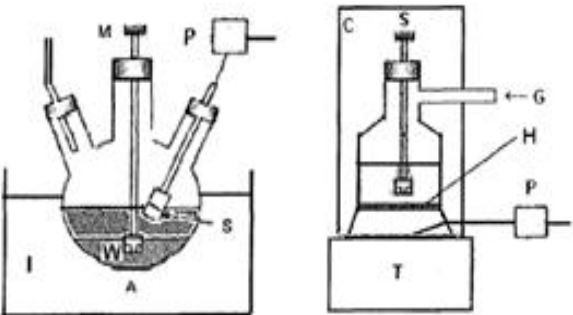
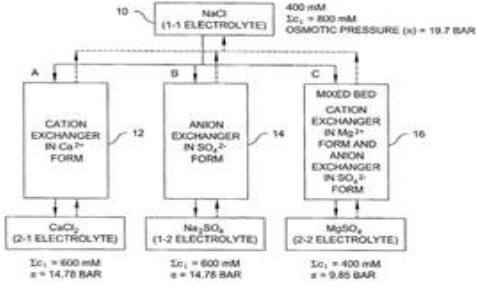
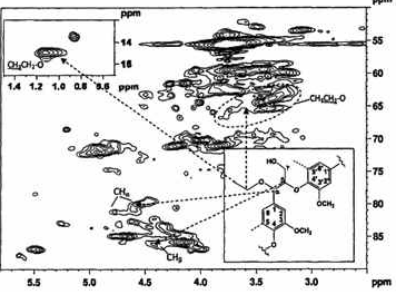
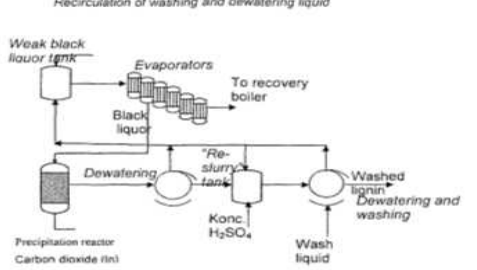
표 1. 연구개발 대상의 국내 현황

듀얼 스테이지 접선 유동 한외여과를 사용하는 폴리펩타이드의 정제 - 출원인: 에프. 호프만-라 로슈 아게 - 등록일(출원일): (2015.05.26) - 등록번호(출원번호): (1020157013846)	역삼투압 및 나노여과 멤브레인의 생물부착 조절용 충전층 바이오파이브러 - 출원인: 베올리아 워터 솔루션즈 - 등록일(출원일): (2012.03.22) - 등록번호(출원번호): (1020127007400)
리그닌 고분자 나노복합재료 및 그 제조 방법 - 출원인: 남재도, 김동관 - 등록일(출원일): 2016.04.25 (2013.11.28) - 등록번호(출원번호): 1016169460000(1020130145826)	펄프 제조 공정에서 발생된 리그닌을 이용한 활성탄 제조 방법 및 그로부터 제조된 활성탄 - 출원인: 포항산업과학연구원 - 등록일(출원일): 2016.01.08 (2014.12.22) - 등록번호(출원번호): 1015854310000(1020140186156)

2. 국외 현황

- 지난 2011년 유럽에서 Xinjiang Ailexin Pharmaceutical사는 알리신 (allicin)을 추출하고 연마제를 조합 생산함과 동시에 저온 교반 UF 여과장치를 특허출원함으로써 UF를 활용한 고부가가치산물 회수기술을 선보인 바 있으며, 2014년에는 유럽 Lanxess Inc.사에서 UF 기술을 적용하여 유기성 용매로부터 폴리아이소올레핀 탄성체 (polyisooolefin elastomer)를 분리해 가치화할 수 있는 방법론을 출원한 바 있음.
- 또한, 2008년에는 미국 SenGupta Arup K사에서 교환-NF (Exchange-Nanofiltration)과정을 활용한 바닷물 원수 탈염기술을 출원, 2011년 특허등록한 사례가 있음.
- 한편, 0.45mmol/g 이상의 에톡시 (ethoxy)함량을 가지는 리그닌 유도체가 지난 2010년 미국의 연구진에 의해 개발되어 2016년 특허등록된 바 있으며, 2005년에는 유럽 LignoBoost AB사가 폐목재 전처리 부산물 (black liquor)로부터 리그닌을 회수하는 방법으로서 산적정법을 활용해 관련 방법론을 최적화한 사례가 있음.
- 위와 같이 미국, 유럽 등지에서 리그닌 고부가가치화 관련 기술이 주목받고 있는 추세이나, 도심지 폐목재로부터 분리/회수할 수 있는 방법은 아직 제안된 바 없음.

표 2. 연구개발 대상의 국외 현황

Preparing Method of Allicin Injection and Low Temperature Continuous Stirring Ultrafiltration Device Thereof  - 출원인: Xinjiang Ailexin Pharmaceutical - 등록일(출원일): 2015.11.25 (2011.06.08) - 등록번호(출원번호): 2586425 (11797456.8)	Brackish and Sea Water Desalination Using a Hybrid Ion Exchange-Nanofiltration Process  - 출원인: SenGupta Arup K - 등록일(출원일): 2011.03.08 (2008.02.13) - 등록번호(출원번호): 7901577 (12030532)
Resin Compositions Comprising Lignin Derivatives  - 출원인: FIBRIA INNOVATIONS INC. - 등록일(출원일): 2016.02.23 (2010.05.27) - 등록번호(출원번호): 9267027 (13322890)	Method for Separating Lignin from Black Liquor  - 출원인: LignoBoost AB - 등록일(출원일): 2012.02.01 (2005.09.08) - 등록번호(출원번호): 1794363 (5778944.8)

1. 1차년도 연구 수행 내용 및 성과

- NREL(National Renewable Energy Laboratory)과 TAPPI(Technical Association of the Pulp and Paper Industry)에서 제시하는 절차대로 전처리에 사용할 폐목재 및 실험대조군으로 쓰일 혼합목재의 수분, 재, 리그닌, 당, 기타 추출물 함량, 원소분석 등의 물질 조성 분석 실시.
- 광주광역시 하남산업단지 내에 위치한 폐기물 재활용 업체에서 2,3등급 폐목재 샘플링을 실시함.
- 광주광역시에 소재한 제재소에서 혼합목재 샘플링을 실시함.
- NREL/TP-510-42621에 따라 수분함량을 분석함. 폐목재의 수분함량은 4.38 ± 0.05 % 이며 대조군 혼합목재의 수분함량은 9.09 ± 0.13 % 로 분석됨.
- NREL/TP-510-42622에 따라 재 함량을 분석함. 폐목재의 재 함량은 17.70 ± 1.30 % 임. 대조군 혼합목재의 재 함량은 0.96 ± 0.10 %로 분석됨.
- NREL/TP-510-42619에 따라 기타 추출물의 함량을 분석함. 폐목재의 물 추출물 함량과 에탄올 추출물의 함량은 각각 3.98 %, 3.92 %였으며 대조군 혼합목재는 각각 0.29 %, 0.12 %였음.
- NREL/TP-510-42618과 TAPPI T222에 따라 리그닌 및 당의 함량을 분석함, 폐목재의 산 가용성 리그닌, 산 불용성 리그닌 함량은 각각 1.57 ± 0.03 %, 26.59 ± 0.32 %이며 대조군 혼합목재는 각각 0.97 ± 0.01 %, 26.20 ± 0.14 %로 분석됨. 폐목재와 대조군 혼합목재의 리그닌 함량이 서로 차이가 없는 것으로 보아 폐목재는 전처리에 적합한 바이오매스인 것으로 판단할 수 있음.



그림 7. 샘플링된 혼합목재

- 14

1.44±0.01 %, 0 %로 분석됨.

- 타 연구사례와 비교했을 때 폐목재의 재 함량이 다른 사례의 원재료보다 훨씬 많은 것을 알 수 있음. 이는 목재를 가공하는 과정에서 보존제, 방수제 등의 약제를 사용하고 폐기 과정에서 철가루, 모래 등의 이물질이 혼입되기 때문으로 보임.

나. 실제 폐목재를 이용한 전처리 organosolv 실험 수행.

- 회전가능한 중심합성계획법(CCD, central composite design)에 따라 organosolv 전처리 실험 계획을 세운 뒤 실험 수행.
- 실험결과를 반응표면분석법(RSM, response surface methodology)을 이용한 분석을 통해 실험 조건과 리그닌 수율 사이의 관계 모델식을 완성하였음.
- Organosolv 전처리를 수행하기 위한 고온·고압반응기를 CHEMRE SYSTEM Inc의 R-101모델을 기반으로 주문제작함.



그림 8. 연구에 이용한 고온·고압반응기

- 전처리에 사용된 유기용매는 에틸알코올 (65%, v/v) 수용액이며, 목재와 총 혼합물의 무게비율을 1 : 10 (30 g : 300 g)으로 하여 전처리를 실시하였음. 유기용매는 반응의 최적화 및 경제성, 안정성 등의 고려를 통해 선정되었음. 반응이 끝나고 나온 펄프와 액체분리를 위해 Whatman grade 1 filter paper를 이용하여 감압여과를 실시하였음. 분리된 펄프는 초순수 600 ml 로 세척 및 건조시킨 후 샘플보관튜브에 넣고 냉장보관 하였음.

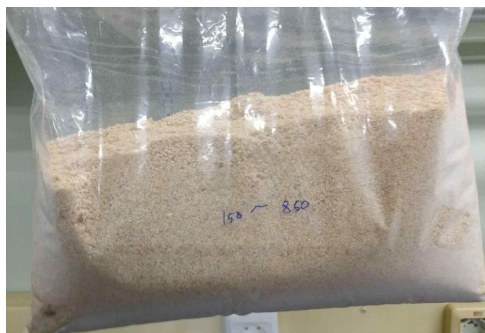


그림 9. 150~850 μm 입자크기를 가진 혼합목재

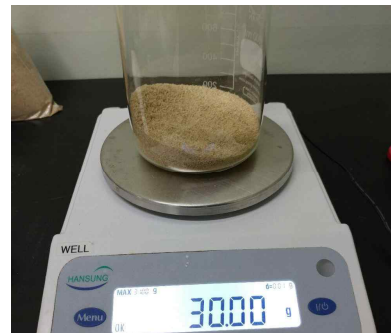


그림 10. 샘플링 된 목재 30g

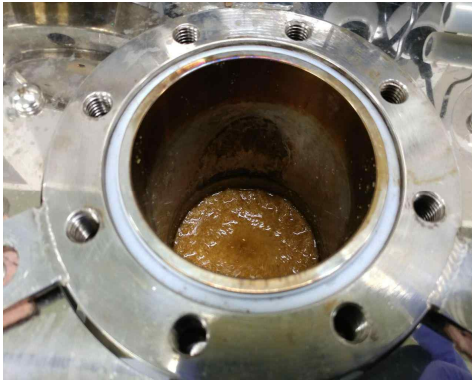


그림 11. 반응기 용기에 넣은 목재, 황산 및 에틸알코올의 혼합물



그림 12. 감압여과중인 반응물

- 펄프 세척액과 여과액을 혼합하여 리그닌을 침전시킨 후 리그닌 침전액을 감압여과하여 리그닌을 얻었음. 감압여과 전, 후 부호너 깔때기의 무게차이를 이용해서 수율을 계산함. 리그닌 수율은 다음 식에 따라 계산함.

$$\text{Lignin yield (\%)} = \frac{\text{recovered lignin (g)}}{\text{dried waste wood (g)}} \times 100$$

- Organosolv 전처리 공정 최적화를 위해 반응온도(℃), 황산의 농도(%) 및 반응시간(min) 등 세 조건을 독립변수, 리그닌 수율을 종속변수로 정해서 회전 가능한 중심합성계획법 (CCD, central composite design)을 사용하여 15개 세트를 가진 실험을 계획함. 각 독립변수의 범위는 반응온도 136.4 - 203.6 ℃, 황산의 농도 0 - 2.5 %, 반응시간 26.36 - 93.64 분 임.

표 3. 세 개의 독립변수를 이용한 중심합성 계획법 실험 세트와 그에 따른 리그닌 수율

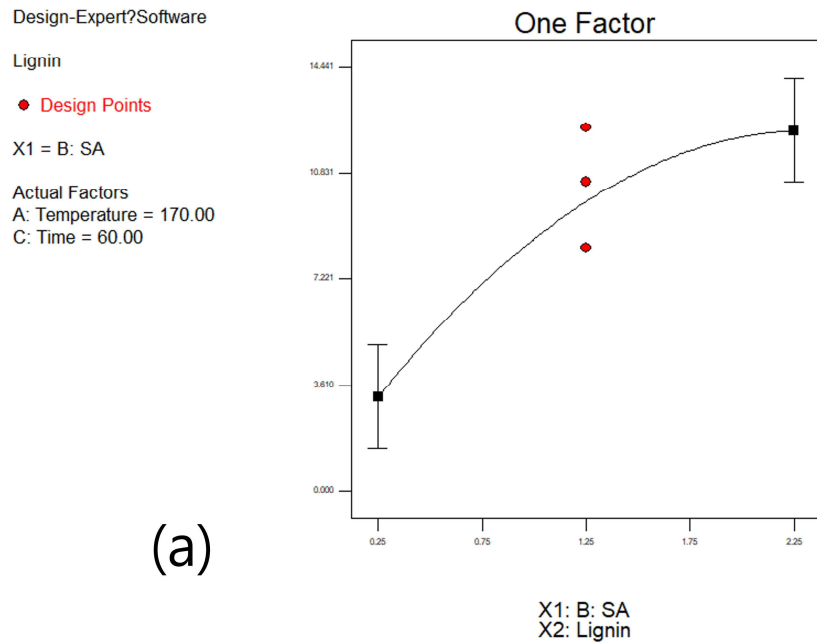
Standard order	Temperature (℃)		Concentration of sulfuric acid in mixture (% w/w)		Reaction time (min)		Lignin yield, % of dry wood	
	Coded value	Real value	Coded value	Real value	Coded value	Real value	actual value	predicted value
1	-1	150	-1	0.5	-1	40	1.117	3.364
2	+1	190	-1	0.5	-1	40	5.002	5.040
3	-1	150	+1	2	-1	40	9.499	10.159
4	+1	190	+1	2	-1	40	11.974	11.836
5	-1	150	-1	0.5	+1	80	2.127	3.364
6	+1	190	-1	0.5	+1	80	6.083	5.040
7	-1	150	+1	2	+1	80	9.185	10.159
8	+1	190	+1	2	+1	80	11.696	11.836
9	-1.68179	136.4	0	1.25	0	60	8.1745	5.634
10	+1.68179	203.6	0	1.25	0	60	7.355	8.451
11	0	170	-1.68179	0	0	60	1.8305	0.956
12	0	170	+1.68179	2.5	0	60	12.758	12.282
13	0	170	0	1.25	-1.68179	26.36	8.112	9.527
14	0	170	0	1.25	+1.68179	93.64	10.398	9.527
15	0	170	0	1.25	0	60	8.296	9.527
16	0	170	0	1.25	0	60	10.527	9.527
17	0	170	0	1.25	0	60	12.371	9.527

- Design-Expert (Version 7.0.0, Stat-Ease Inc.)을 이용해서 실험결과에 대한 반응표면분

석 및 변동성 분석(ANOVA, analysis of variance)을 수행함. 독립변수인 반응온도(X_1), 황산의 농도(X_2) 및 반응시간(X_3)과 종속변수인 리그닌 수율(y)과의 관계에 대한 2차 모델식은 다음과 같음. 후방소거법(Backward elimination)에 의해서 반응시간과 관련된 항은 제거되었음.

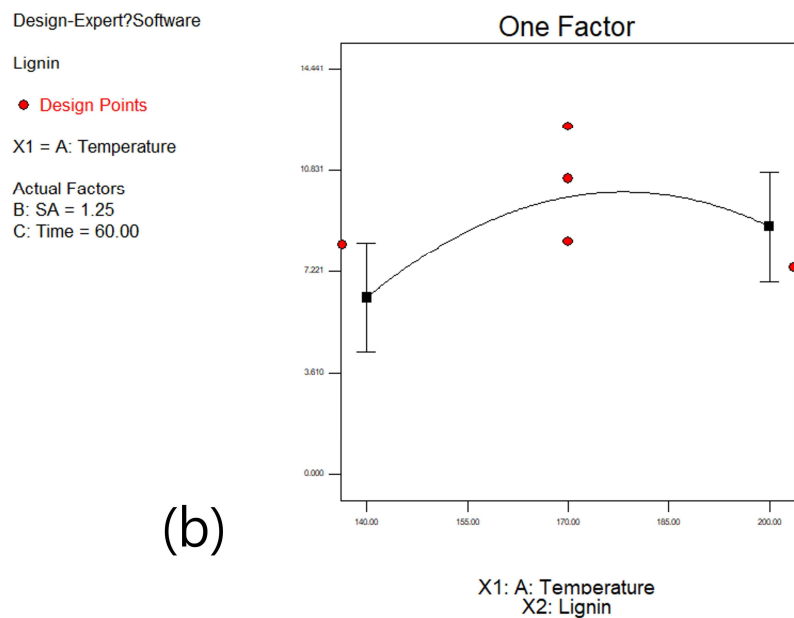
$$y = -79.89 + 0.91X_1 + 9.8X_2 - 2.54 \times 10^{-3}X_1^2 - 2.11X_2^2$$

본 모델식에 따라 황산의 농도 및 반응온도가 리그닌 수율에 어떤 영향을 미치는지 아래 그래프 및 등고선을 통해 나타냄.



(a)

그림 13. 모델식에 따른 황산농도와 리그닌 수율의 관계 그래프



(b)

그림 14. 모델식에 따른 반응온도와 리그닌 수율의 관계 그래프

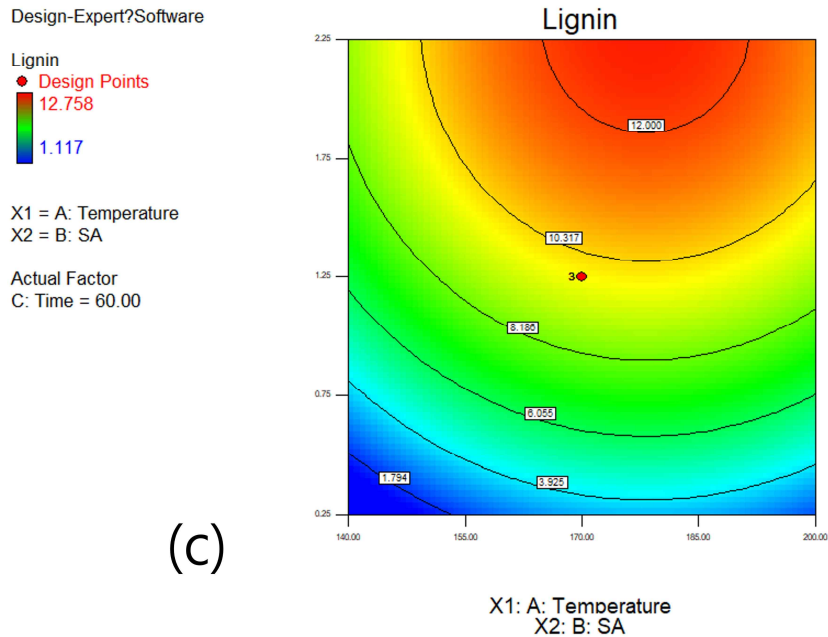


그림 15. 반응온도와 산의 농도가 변함에 따른 리그닌 수율을 등고선의 형태로 나타낸 그래프

- 모델식에 따라 계산된 최적 조건은 반응온도 178.20 °C, 황산의 농도 2.33 % 이며 모델이 제시한 최대 리그닌 수율은 12.459 % 임. 모델이 실제 실험과 일치하는지 확인하기 위해서 폐목재를 반응온도 178.20 °C, 황산의 농도 2.33 % 및 반응시간 60 분에서 organosolv 전처리를 시행했음. 반응시간을 60 분으로 한 이유는 반응시간 관련항이 모델식에 존재하지 않기 때문에 임의로 중심점인 60 분을 선정해서 실험을 진행함. 전처리 결과 얻어진 리그닌 수율은 14.606 %로 나타났는데 이는 모델이 제시한 값보다 약 17 % 높은 값임.
- 모델식에 대한 관측점들의 변동을 표본회귀선이 얼마나 잘 설명해 주는가를 상대적으로 나타내는 결정계수(coefficient of determination; R^2)와 모집단에서 설명되는 실제 변동량을 과대추정하는 경향을 고려해 수정된 결정계수(Adjusted coefficient of determination; Adjusted R^2)를 산출한 결과 $R^2 = 0.8531$, Adjusted $R^2 = 0.8041$ 로 나옴.

2. 2차년도 연구 수행 내용 및 성과

가. organosolv 전처리 최적조건에서 얻어지는 리그닌의 특성 파악

- 기 수행하였던 organosolv 전처리 공정 최적화 결과 회수된 폐목재 리그닌의 특성을 일반 혼합목재로부터 추출된 리그닌과 비교를 통해 폐목재 유래 리그닌 사용의 적합성을 판단하기 위하여 원소분석, TGA, GPC, FT-IR 분석으로 리그닌의 성상분석을 하였음. 이때 리그닌 수율은 폐목재 12.364 g/ 100 g of dry wood, 혼합목재 13.292 g/ 100 g of dry wood 로 나타났음.

(1) 원소분석

- 원소분석을 통해서 폐목재, 폐목재유래리그닌, 일반목재 및 일반목재유래리그닌의 C, H, O, N, S의 무게함량을 분석하였으며, 이 결과를 이용하여 C/O 비율, 단량체식, 불포화도를 계산하였음(표 4, 표 5).

표 4. 폐목재 및 리그닌의 원소분석 결과

함량(%)	C	H	O	N	S
폐목재	42.135	5.860	40.348	2.225	0.184
폐목재 리그닌	63.857	5.813	25.496	1.468	0.440
일반목재	45.155	6.504	43.450	1.443	0
일반목재 리그닌	65.077	5.631	23.737	1.123	0.304

표 5. 원소분석 결과에 따라 계산된 폐목재 및 리그닌의 특성

특성	C/O 비율	단량체식	불포화도
폐목재	1.044	$C_6H_{10.01}O_{4.3}$	2.131
폐목재 리그닌	2.505	$C_{10}H_{10.92}O_{2.99}$	5.649
일반목재	1.039	$C_6H_{10.37}O_{4.33}$	1.897
리그닌	2.742	$C_{10}H_{10.38}O_{2.74}$	5.884

- 보통의 목질계 바이오매스는 0.9에서 1.1사이의 C/O 비율을 가지며, 폐목재와 일반목재의 C/O 비율은 각각 1.044, 1.039로 해당 범위를 만족하며 비슷한 값을 나타냈음. 폐목재 및 일반목재 유래 리그닌의 C/O 비율은 각각 2.505, 2.742로 원재료일 때보다 두 배 이상 증가하였음. 이것은 C/O 비율이 1에 가까운 값을 가지는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 펄프형태로 분리되었기 때문으로 사료됨.
- 두 리그닌의 불포화도 값은 각각 5.649, 5.884로 나타났음. 벤젠과 페놀의 불포화도가 4이므로 본 실험에서 얻어진 두 리그닌은 이중결합 치환체를 한 개 또는 두 개를 갖는 방향족 고리의 형태를 가지는 것으로 보임. 폐목재 및 일반목재 유래 리그닌의 원소분석 결과를 살펴봤을 때, 두 리그닌을 이루고 있는 원소구성과 치환체 구성이 비슷하다는 것을 알 수 있음. 불포화도는 다음 식으로 나타내어짐.

$$\text{불포화도} = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1$$

C, H, N: 단량체 분자식에서의 탄소, 수소, 질소의 원자수

(2) TGA(Thermogravimetric analysis)

- 리그닌의 열중량 분석은 TA Instruments Discovery TGA 기기에 의해 수행되었음. 비활성기체 하에서 온도를 상온에서 800 °C 까지 10 °C/min의 속도로 상승시켜서 온도에 대한 리그닌의 질량감소백분율(TGA 그래프, 그림 16) 및 질량감소속도(DTGA 그래프, 그림 17)를 기록하였음.
- 리그닌은 넓은 분해온도범위(150 - 800 °C)를 가지는 다양한 방향족 고리로 구성되어있어, 온도가 점차 상승함에 따라 리그닌을 구성하는 산소 및 수소는 휘발성 물질로 방출되며 800 °C에 다다르게 되면 탄소만이 잔여물로 남게 됨.

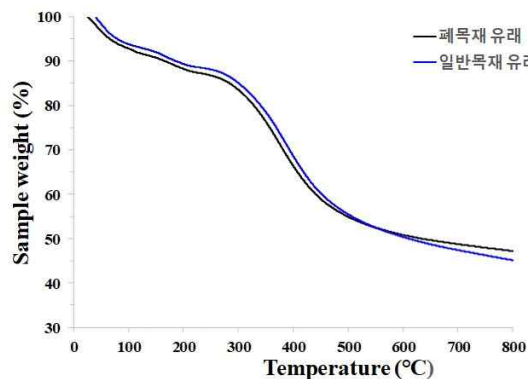


그림 16. 리그닌의 TGA 그래프

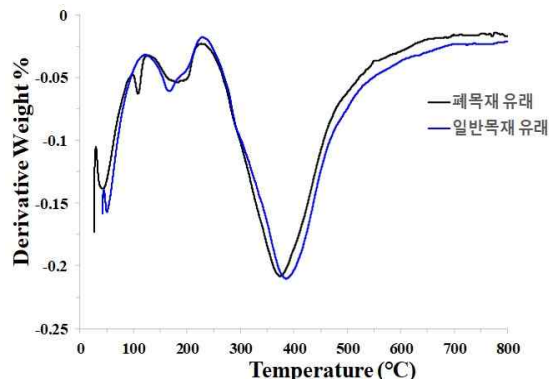


그림 17. 리그닌의 DTGA 그래프

- 헤미셀룰로오스는 200 - 350 °C 범위에서 분해되며, DTGA_{max}는 약 268 °C에서 나타나며 셀룰로오스의 DTGA_{max}는 약 355 °C에서 나타남. 300 °C를 기준으로 저온에서는 리그닌 내 낮은 활성화 에너지를 갖는 결합 절단에 따른 리그닌 분해가 일어나는 반면, 고온에서는 안정된 결합 절단에 의한 분해가 일어났음.
- 본 연구에서 분석한 폐목재 유래 리그닌의 경우 800 °C까지 온도가 상승함에 따라 총 52.6 %의 질량이 감소되었음. DTGA 그래프에 따르면 열에 의한 질량손실은 상온 - 105 °C, 105 - 240 °C (DTGA_{max} = 182 °C), 240 - 500 °C (DTGA_{max} = 373 °C), 500-800°C의 온도영역에서 일어난 것으로 나타났다. 이것으로 볼 때 리그닌은 균일한 구조가 아니며, 서로 다른 온도에서 분해되는 구조를 최소 세 가지 이상 포함하고 있음을 나타내고 있음.
- 105 °C까지의 질량 감소는 수분 증발에 의해 일어나며, 약 8 %의 질량이 감소되었음. 105-240 °C 범위에서는 약 5%의 질량이 감소되는데, 이 범위에서는 헤미셀룰로오스와 단백질, 일부 리그닌의 분해가 일어남. 240-800 °C 범위에서는 리그닌 분해에 따른 질량 감소가 일어났음.
- 일반목재 유래 리그닌의 경우 측정 온도 범위에서 총 54.6 % 감소하였으며, 모든 온도범위에서 폐목재 유래 리그닌과 비슷한 DTGA_{max} 위치를 나타내었음. 이에 따라, 두 리그닌은 비슷한 열적특성을 가짐을 알 수 있음.

(3) FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)

- FT-IR을 이용한 리그닌의 화학구조 분석은 리그닌 샘플을 KBr pellet 형태로 만든 뒤, Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR 분광광도계에 의해서 파수 4000-450 cm⁻¹범위에서 측정되었음. 폐목재 유래 리그닌의 FT-IR 스펙트럼 및 피크 위치가 나타내는 의미는 각각 그림 18과 표 6으로 나타내었음.

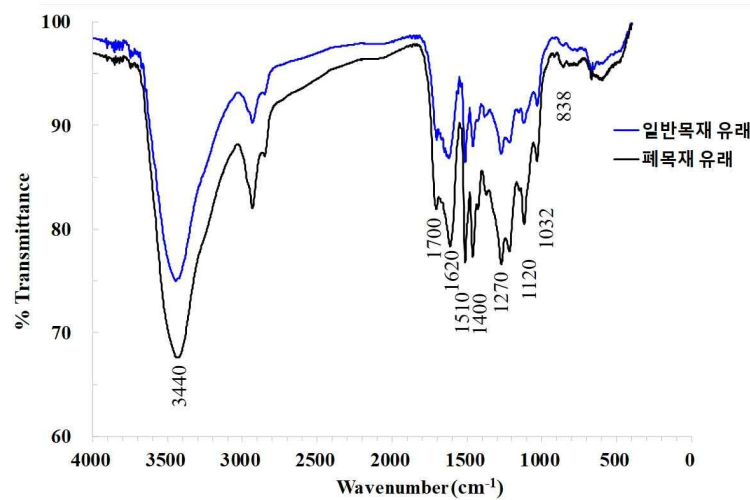


그림 18. 리그닌의 FT-IR 스펙트럼

표 6. FT-IR 스펙트럼에서 피크 위치가 나타내는 결합 및 구조

피크 위치(cm-1)	설명
3430 - 3455	O H stretching
2923 - 2929	C H stretching
1705 - 1711	C O stretching, unconjugated
1633 - 1638	Aromatic skeletal vibrations
1508 - 1511	Aromatic skeletal vibrations
1464 - 1468	C H deformations in CH3 and CH2
1424 - 1429	Aromatic skeletal vibrations
1327 - 1329	S ring breathing
1220	G ring breathing
1116 - 1120	Aromatic C H in plane deformation
1038 - 1044	Aromatic C H in plane deformation
835 - 838	Aromatic C H deformation and ring vibrations

- 두 리그닌 모두 3440 cm^{-1} 부근에서 메틸 및 메틸렌 기 내의 O-H 결합에 의한 피크가 나타났음. 2933 cm^{-1} 부근에서 C-H 결합의 신축운동에 의한 피크를 볼 수 있었으며, 1710 cm^{-1} 의 피크는 카르보닐기의 신축운동으로 인한 피크임. $1620, 1510, 1425\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 리그닌 내의 페닐프로페인 기의 방향족 고리 진동에 의해 나타났음. 1460 cm^{-1} 에서는 방향족 고리 진동과 연결된 C-H 결합에 의한 피크가 나타났음. 1380 cm^{-1} 및 1120 cm^{-1} 에서 syringyl기에 의한 피크가 나타났음. 1268 cm^{-1} 및 1161 cm^{-1} 에서 guaiacyl기에 의한 피크가 나타났음.
- 1117 cm^{-1} 에서는 에테르 스트레칭에 기인하며, 1030 cm^{-1} 에서는 1차 알코올(R-OH)에 의한 피크가 나타났음. 838 cm^{-1} 에서는 C-H 결합의 변형 및 링 진동에 의한 피크가 나타났음. 두 리그닌의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 투과도의 차이만 존재할 뿐 피크의 위치는 파수에서 동일하게 나타났음. 이를 보면 두 리그닌은 비슷한 화학적 결합 및 구조를 지니고 있음을 알 수 있음.

(4) 분자량 분포 분석

- 리그닌의 분자량 분포는 테트라하이드로퓨란(THF, Tetrahydrofuran) 1 ml에 리그닌 5 mg을 용해시키는 샘플 전처리 후에 Thermo Ylultimate 3000 GPC(Gel permeation chromatography) 기기를 이용하여 분석하였음. 분석을 통해 M_w (무게평균분자량), M_n (수

평균분자량), 다분산도(PDI, polydispersity index) 값을 얻었음(표 7). 다분산도는 M_w/M_n 으로 구할 수 있음.

표 7. 리그닌의 평균 분자량 분포 결과

	M_w (Weight Average)	M_n (Number average)	PDI
폐목재 유래 리그닌	983	767	1.28
일반목재 유래 리그닌	1059	805	1.29

- 폐목재 유래 리그닌은 242-4900 범위의 분자량 분포를 보였으며, M_w 는 983 Da 이었음. 일반목재 유래 리그닌은 239-4754 범위의 분자량 분포를 보였으며, M_w 는 1059 Da 이었음. 리그닌 단량체(coniferyl and sinapyl alcohols)의 분자량이 약 200Da 이므로 두 리그닌 모두 5 단량체로 구성된 부분이 제일 많은 것으로 보임. 다분산도(Polydispersity)는 1.28, 1.29로 나타났음. 다분산도가 1에 가까울수록 좁은 분자량 분포를 가지므로 두 리그닌 모두 비교적 좁은 분자량 분포를 가지는 것을 알 수 있음.

(5) 결론

- 본 연구에서 실시한 물리·화학적 특성 결과들을 보면 오염된 상태의 2·3등급 폐목재에서 유래한 리그닌과 일반혼합목재에서 유래한 리그닌의 특성들이 모든 부분에서 비슷하게 나타났음. 이를 봤을 때 오염이 리그닌의 중심구조에 영향을 끼치지 않는 것으로 보임. 따라서 폐목재를 리그닌 관련 물질 재생으로 이용하는 것이 적절하며 후속 연구를 진행할 가치가 높을 것으로 보임.

나. 실험실 규모 UF-NF 멤브레인 공정 구축

(1) 멤브레인 공정 설계

- UF/NF 멤브레인에 의한 리그닌의 분자량별 분리 공정을 수행하기 위한 단일 멤브레인 모듈 장치를 설계하였음. 2L의 실험실규모 반응기에 순환 펌프 (CPXS010L, SEMIFOG Co., Guangdong, China)와, UF 및 NF 멤브레인 사용에 적합한 cross flow filtration (CFF) 모듈(CF016, STERLITECH)을 이용하였음.
- 멤브레인 모듈 전후로 위치한 압력밸브를 이용하여 멤브레인에 적용되는 압력 및 유량을 조정하여 리그닌 분리에 적합한 조건을 설정할 수 있도록 하였으며, 여과액은 저울과 SPDC Data Collection V.2.01 소프트웨어를 통해 실시간 무게 측정이 가능하도록 하였음.

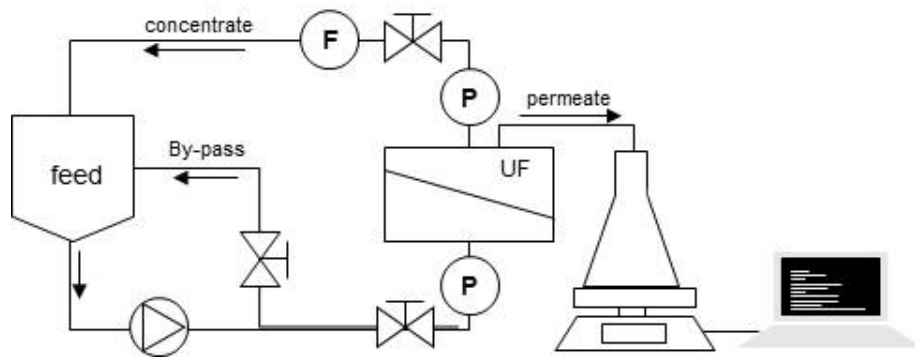


그림 19. Lab-scale 멤브레인 공정 장치 모식도

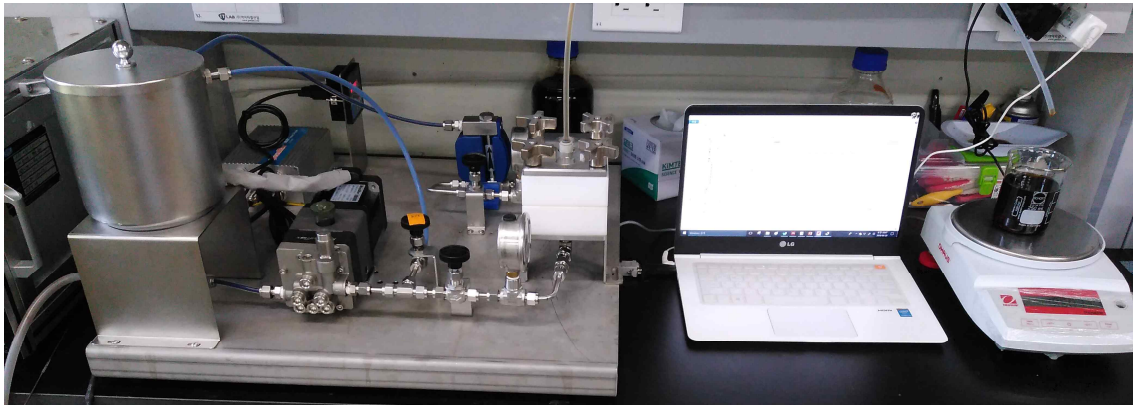


그림 20. 멤브레인 분리에 의한 여과액 획득 데이터가 실시간 측정되는 모습

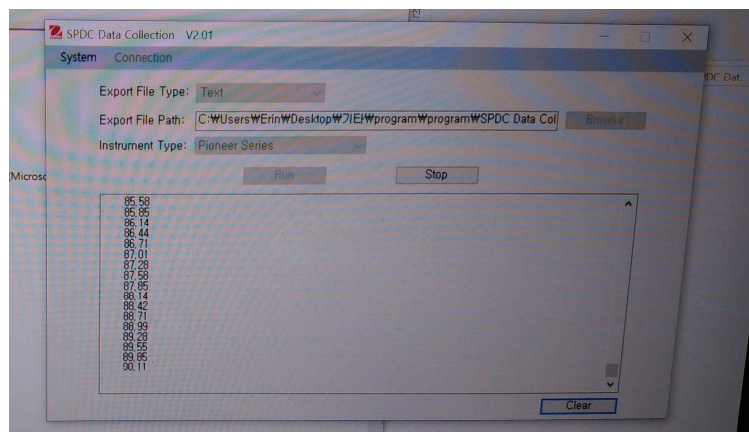


그림 21. 멤브레인 장치 구동 중 실시간 컴퓨터로 데이터 수집을 하는 모습

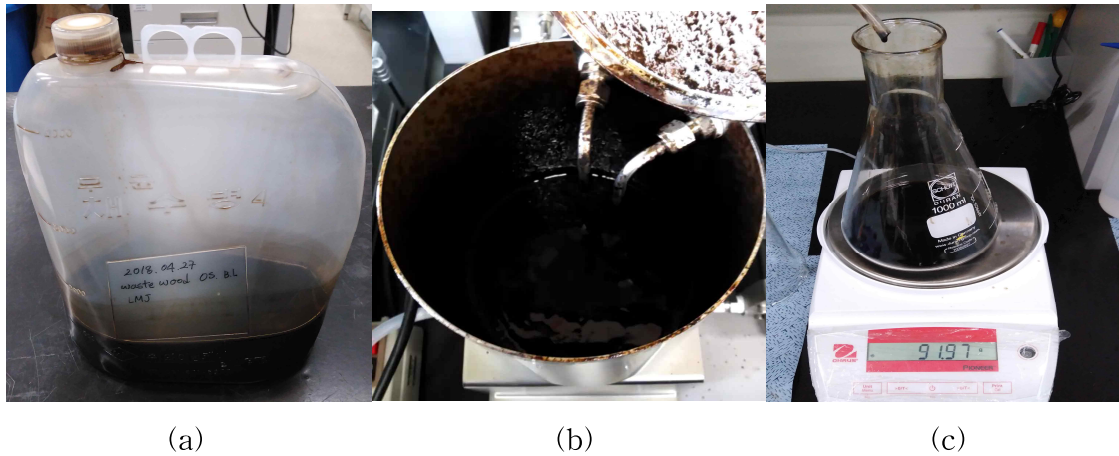


그림22. (a) 멤브레인 분리를 위해 준비된 흑액, (b) 멤브레인 장치 구동중의 유입 수 탱크 모습, (c) 멤브레인 장치 구동중의 여과액 획득량 측정 모습

(2) 멤브레인 선정

- 멤브레인은 리그닌 보다 작거나 큰 기타 불순물의 분리와 리그닌의 분자량 별 분리를 위해 1 kDa, 5 kDa, 20 kDa의 공극을 가진 멤브레인(Synder Filtration, CA, USA)을 선정 하였음. 모든 멤브레인은 사용되는 용액의 pH를 고려하여 강산성 조건에서도 사용 가능한 polyethersulfone(PES) 멤브레인을 채택하였음.

CF016D	
Membrane active area	20.6 cm ²
Hold-up vol.	13 mL
Slot dimension (D*W)	2.28 * 39 mm (0.09 * 1.54 In)
Outer dimension	12.7 * 10 * 8.3 cm
Active area dimension	4.52 * 4.52 cm (1.78 * 1.78 In)
Material	Acetal (Delrin)
Connections	Feed : 1/4 In FNPT Concentrate : 1/4 In FNPT Filtrate : 1/8 In FNPT

그림 23. 멤브레인 공정에서 선택한 모듈 및 사양

표 8. 멤브레인 공정 운영에 적합한 멤브레인 사양

	Name	MWCO	Material	pH	Size	SKU
Synder Filtration™	SM	20,000	PES	2-11	CF016	1120960
	ST	10,000	PES	1-11	CF016	1121036
	MT	5,000	PES	1-11	CF016	1121005
	XT	1,000	PES	1-11	CF016	1121057

- 실험실 규모 멤브레인 장치의 경우 멤브레인 분리 순서에 따라 획득 물질의 수득률 및 공정 운전 시간에 큰 영향을 미칠 수 있음. 이에 따라 예비실험을 통한 각 멤브레인(1 kDa, 5 kDa, 20 kDa)의 특성을 파악하여 효율적인 공정 운영을 설계하고자 함.
- 일반적인 연속 멤브레인 공정의 경우, 작은 공극의 멤브레인을 먼저 사용하여 유입 시료의 장치 내 순환을 유지하면서 여과액(permeate)으로 목적 물질의 연속적인 추출이 가능함. 이에 따라 본 실험에서는 작은 공극 순서대로 멤브레인을 교체하여 연속적인 분리를 진행하는 방법(Type 1)과, 큰 공극(20 kDa)의 멤브레인을 먼저 사용하여 초기 발생되는

파울링(fouling) 현상을 완화 후 나머지 분리를 진행하는 방법(Type 2)으로 두 가지 경우를 고려하였음.

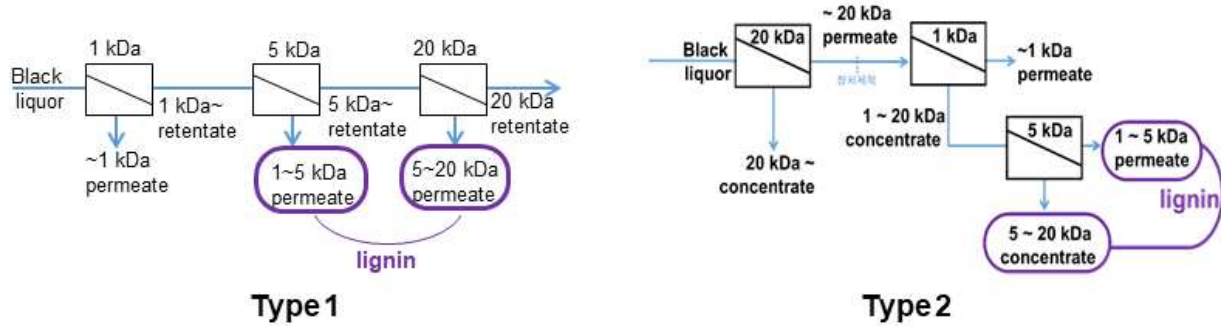


그림 24. 제안된 멤브레인 분리 공정 순서 도안

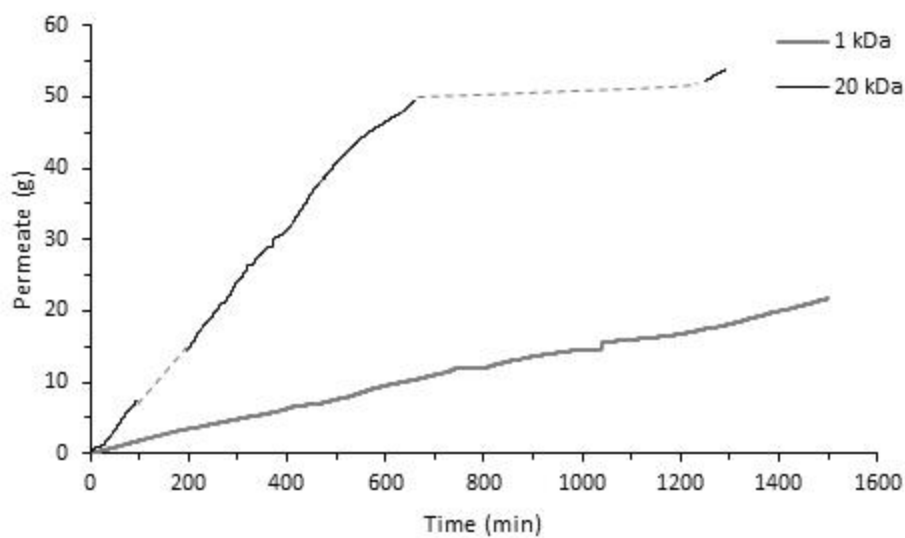


그림 25. 멤브레인 공극에 따른 여과액 획득량 변화

- 위 그래프는 동일 운전조건 (flowrate: 30L/hr, inlet pressure: 20 bar, TMP(trans membrane pressure): 20 bar) 하에서 멤브레인 공극에 따른 여과액 획득량 비교 실험을 수행한 결과를 그래프로 보여주고 있음. 20 kDa의 멤브레인 실험중 데이터 전송이 끊겨 일부 나타나지 않은 값은 검은 점선으로 표기하였음.
- 실험 결과, 20 kDa의 멤브레인 실험에서 약 10시간 후 멤브레인 성능이 급격히 감소하였으며 10시간 동안의 평균 획득속도는 4.64 g/h 이었음.
- 1 kDa 멤브레인에선 실험을 진행하는 도중 급격한 여과액 획득량의 감소는 보이지 않았으나, 10시간 기준 평균 0.95 g/h로, 20 kDa 멤브레인의 여과액 획득량보다 1/4에 못 미치는 속도를 나타내었음.
- 이에 따라, 20kDa의 멤브레인을 먼저 적용하여 permeate를 회수 후 1kDa, 5kDa 멤브레인을 순차적으로 적용하는 Type 2로 실험을 진행하였음.

(3) 멤브레인 운전 조건 선정

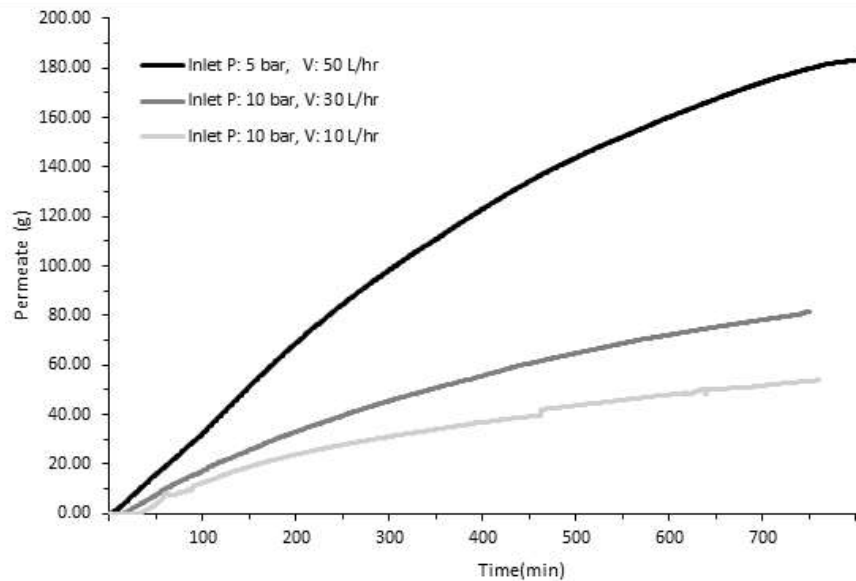


그림 26. 멤브레인 공정 구동 조건별 여과액 획득량 변화

- 위 그림은 5 kDa 멤브레인에서 장치 구동 조건에 따른 여과액 획득량을 나타내었음. 유입 용액으로 흑액 300g을 사용하였으며, 각 조건에 대한 TMP(trans membrane pressure)는 유입액의 압력과 동일하게 설정하였음(TMP = In P).
- 각 실험 조건은 실험실 규모 멤브레인 장치에서 조정 가능한 범위 내에서 설정하였으며 유입 압력의 경우 5bar, 10bar, 유량의 경우 10, 30, 50L/hr를 선정하였음. 이 중 조건별 유의미한 변화를 보기 위하여 3가지 조건을 선정하여 진행하였음.
- 각 실험은 동일 조건에서 수행하기 위해 사용하지 않은 5 kDa의 멤브레인을 이용하여 12시간 이상씩 운전하였음. 그 결과 동일 압력 하에서 유량이 높을수록 여과액 획득량이 많았으며, 유입 압력의 경우 낮은 값에서 높은 획득량을 보였음.

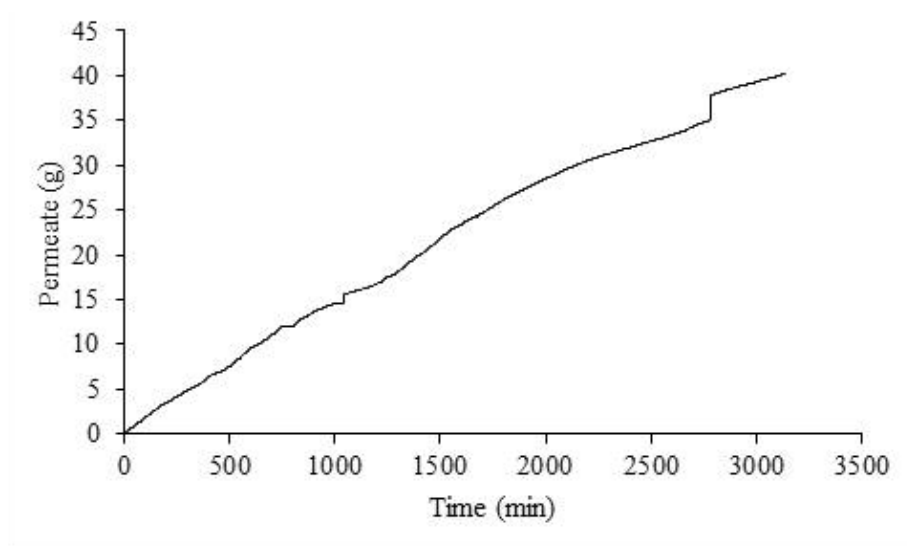


그림 27. 흑액에 대한 1 kDa 멤브레인 분리 장시간 (50시간 이상) 구동 시 그래프

- 위 그림은 흑액을 이용한 1 kDa 멤브레인의 장시간 운전에 따른 여과액 획득량을 나타낸 그래프임. 유입 압력은 5 bar, 유량은 50 L/h로 진행되었으며, 동일한 멤브레인에 대하여 장기 사용에 따른 영향을 동시에 확인하고자 5회 이상 사용 및 세척과정을 거친 멤브레

인을 이용한 실험을 진행하였음. 실험 결과 여과액 획득 속도는 감소하였으나, 50시간 이상의 멤브레인 장치 구동 중 장치 내에서 별다른 특이 사항이 발견되지 않았음.

(4) 멤브레인 세척법 선정

- 멤브레인의 장기 운전가능성 확인을 위하여 세척액 종류에 따른 성능평가를 수행하였음. 일반적으로 사용하는 알칼리성 세척액의 경우 0.5M NaOH를 사용하나, 본 실험에서 사용되는 멤브레인의 pH 조건(1-11)에서 벗어나는 강알칼리성 용액으로, 세척액에 적합하지 않은 것으로 판단하였음.
- 대안으로 유기용매에 용해되는 리그닌 특성을 고려하여 94% 알코올을 세척액으로 선정하여 100 ml의 알코올을 10분간 순환시킨 후 깨끗한 용액이 배출될 때까지 반복하였으나, 장치 내부에 흡착되어 존재하는 리그닌을 완전히 제거하지 못하였으며, 세척 후 5 kDa 멤브레인을 이용한 리그닌 분리 실험 결과(그림 28), 구동 후 8시간 기준 42-45%의 회득량 감소가 존재하였음.

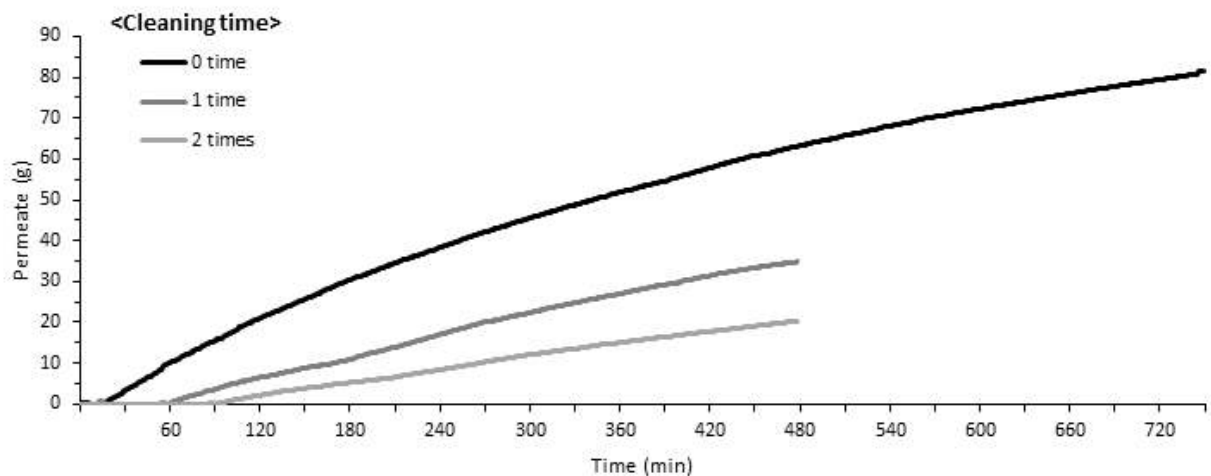


그림 28. 알코올 세척에 따른 멤브레인 여과액 획득량 변화

- 이에 따라 멤브레인의 pH 범위 내에 존재하는 알칼리성 세척액을 제조하였음. 0.01M NaOH + 750 ppm NaOCl을 제조하였을 때의 pH는 10.84로 pH 범위를 만족하였으며, 앞선 방법과 동일하게 100ml의 세척액을 10분간 순환하는 과정을 수차례 반복하였을 때 멤브레인의 표면이 깨끗해지는 것을 확인할 수 있었음.
- 장치 내부 세척의 경우, 세척솔이 닿지 않는 매우 좁은 구조이므로 물리적 작용 없이도 장치 표면에 부착된 리그닌이 완전히 제거될 수 있도록 0.1M의 NaOH 용액을 사용하였음. 세척과정 중 멤브레인의 손상을 막기 위하여 장치 내에 존재하는 멤브레인을 제거한 후 여과액이 배출되는 관로를 막아 세척액의 손실 없이 장치 내부를 순환하며 리그닌이 제거되도록 하였음.
- 본 실험에서는 아래 그림 에서와 같이 세척 과정에 따른 리그닌 손실을 최소화하기 위하여 20 kDa 멤브레인 분리가 진행된 후 1 kDa 멤브레인을 이용한 분리 전 1회 수행되도록 하였음.



(a)

(b)

(c)

그림 29. 파울링 발생(a), 알칼리 세척 후(b), 알콜 세척 후(c)의 멤브레인

(5) 리그닌 분리

- 20 kDa 멤브레인 분리: 1회당 300g의 흑액을 유입 탱크에 넣고 10 시간 기준으로 멤브레인 분리를 시행하였음. 이때 운전 조건은 유입 압력 10 bar, TMP 10 bar, 유량 50 L/h이며 회당 최대 198g의 여과액을 회수하였음. 동일 조건의 실험을 5회 반복하여 수행하여 약 674g의 permeate를 획득하였으며, 최대 여과량 기준으로 여과액 및 농축액 관련 계수는 다음과 같이 나타낼 수 있음.

- Permeation coefficient: $P_c = C_p/C_b = 4.03/2.5 = 1.612$

C_p : solute concentration in the permeate stream

C_b : solute concentration in the bulk stream

- Rejection: $R_0 = (1 - C_p/C_b) = (1 - 4.03/2.5) = -0.612$

- Concentration factor: $CF = \left(\frac{V \text{ of initial water}}{V \text{ of retentate solution}} \right) = 300/102 = 2.94$

P_c 는 장시간 멤브레인 분리를 진행함에 따라 장치 내부 온도가 상승하면서 일부 용매로 존재하던 에탄올이 증발하여 1보다 높은 가지게 되는 것으로 사료됨. 그에 따라 R_0 값 또한 음의 값으로 나타났으며, 이는 멤브레인 분리를 진행함에 따라 용액 내 리그닌이 61.2% 응축되는 경향을 보여줌.

- 1 kDa 멤브레인 분리: 20 kDa 멤브레인 분리를 마친 후 나온 여과액을 이용하여 1kDa 멤브레인 분리를 시행하였음. 본 실험은 리그닌보다 작은 분자량의 물질들을 제거하기 위하여 수행되었으며 이에 따라 응축된 흑액을 이용하여 순도 높은 리그닌을 획득하는 것이 목적임. 장치 운전 조건은 기 수행하였던 조건(유입 압력 10 bar, TMP 10 bar, 유량 50L/h)과 동일하게 수행되었으며, 300 g 및 374 g으로 두 차례 분리하여 용액을 넣은 후 각 10시간동안 구동되었음. 그 결과, 각각 118.6 g, 150 g의 여과액이 제거되었으며, 이때의 CF는 1.65, 1.67 이었음.
- 5 kDa 멤브레인 분리: 1 kDa 멤브레인 분리 후 획득한 405.4g의 농축액을 이용하여 5 kDa 멤브레인 분리를 진행하였음. 실험은 동일한 조건(inlet pressure 10 bar, TMP 10 bar, flowrate 50L/h)에서 유입 용액 300g 대상으로 수행되었음. 멤브레인 분리가 충분히

수행된 후 장치를 중단하였으며, 그 결과 얻어지는 여과액은 87g, 농축액은 150g 이었음. 멤브레인 공정 결과 회수된 용액의 총량이 감소한 이유는 공정 운영 중 용매 증발에 의한 손실분의 존재와 장치 내 채류중인 시료를 완전히 분리할 수 없기 때문임.

다. 회수율 평가

- 멤브레인 분리를 통해 얻어진 여과액 및 농축액 내 존재하는 리그닌 함량을 통해 리그닌 분자량 별 회수율을 평가하고 이에 따른 경제성을 확보하고자 용액 내 리그닌 분리를 수행함.
- 리그닌은 용매에 용해된 상태가 아닌 고체 상태의 시료로서 필요하기 때문에 회수한 용액 내 리그닌을 침전시키는 과정이 필요함. 이를 위하여 분리액의 3배수에 달하는 증류수를 넣어 리그닌을 불용화하고 4000 rpm에서 30분 동안 원심분리 후 상등액 제거 후 건조 과정을 거쳐 고체 형태의 리그닌을 회수하였음

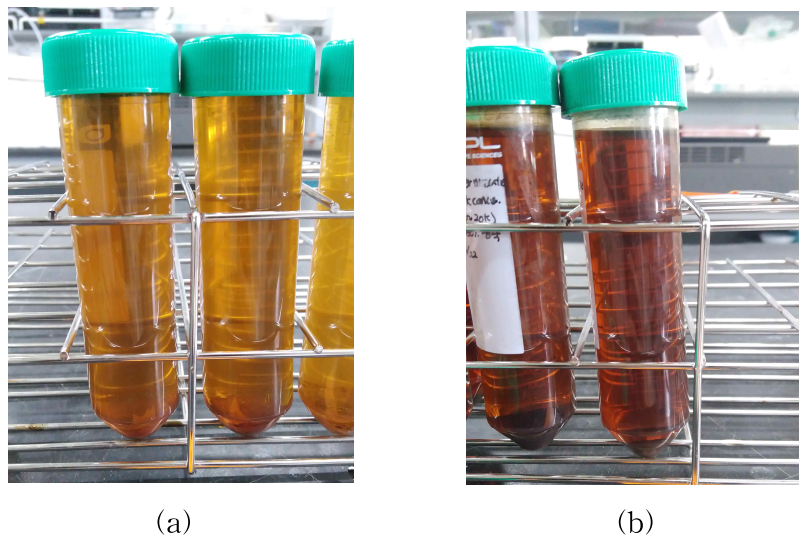


그림 30. 멤브레인 분리 후 증류수를 넣어 침전시킨 1-5 kDa 리그닌 (a)과 5-20 kDa 리그닌 (b)

- 침전후 획득한 1-5 kDa 및 5-20 kDa의 리그닌은 각각 0.089 g, 6.015 g 이었으며, 최종 분리 후 얻어진 용액(87 g, 150 g)에 대하여 각각 0.01 % 및 4.01 % 의 함량을 나타내었음.
- 이를 총 유입된 흑액 1500 g 내 존재하는 리그닌에 대한 회수율을 계산하면 다음과 같음.

$$\text{리그닌 회수율} = \frac{\text{분리된 리그닌 g}}{\text{총 유입된 흑액의 리그닌 g}} \times 100$$

$$1-5kDa : \frac{0.089g \text{ lignin}}{1500g \text{ black liquor} \times \frac{12.46g \text{ lignin}}{(100+900)g \text{ black liquor}}} \times 100 = 0.47\%$$

$$5-20kDa : \frac{6.015g \text{ lignin}}{1500g \text{ black liquor} \times \frac{12.46g \text{ lignin}}{(100+900)g \text{ black liquor}}} \times 100 = 32.18\%$$

라. 분리추출 결과 회수 리그닌의 특성 분석

- 최적조건하에서 분자량에 따라 분리된 organosolv 리그닌의 물리적, 화학적 특성을 파악하고, 그 사용에 대한 적합성을 판단하기 위해 멤브레인 분리 전 리그닌을 대조군으로 두어 분석을 진행하였음. 리그닌의 성상 분석을 위해 GPC(Gel Permeation Chromatography), TGA(Thermal Gravimetric Analysis), FT-IR(Fourier transform infrared), NMR(nuclear magnetic resonance)분석과 저분자 당당류의 제거율을 확인하기 위하여 HPLC 분석을 진행하였음.

(1) GPC 분석

- 한국 고분자시험연구소의 GPC 장비(EcoSEC HLC-8320 GPC, Tosoh)를 통해 분리된 리그닌의 분자량을 확인하였음. 검출기로 리그닌 검출이 용이한 RI-detector를 사용하였으며 THF를 용매로 하여 리그닌 샘플을 3 mg/ml가 되도록 용해시킨 후, 그중 30 μ l를 분석 시료로 사용하였음. 이동상 속도는 0.35 mL/min이며, 컬럼의 온도는 40 $^{\circ}$ C로 설정되었음.
- 리그닌 시료는 전개 용매에 대하여 완전 용해되지 않기 때문에 전처리 과정을 통해 유기 용매에 용해가 잘 되는 형태로 변화시키는 과정이 필요함. 일반적으로 유기용매에 대한 용해성이 뛰어나고 반응 후 안정한 상태로 유지되는 acetylation 전처리법을 많이 채택하고 있으며 본 실험의 전처리과정은 관련 논문(R.Hage et al., 2009)에 따름.

표 9. 멤브레인 분리된 리그닌의 평균 분자량 분포 결과

	M_n	M_w	M_w/M_n
Raw	483	1220	2.52
1-5kDa	337	516	1.53
5-20 kDa	412	791	1.92

- 위 표는 GPC 분석에 따른 멤브레인 분리 전과 후(1-5 kDa, 5-20 kDa) 리그닌의 질량평균 분자량(M_w), 수평균 분자량(M_n) 및 다분산도(PDI)를 나타냄.
- 멤브레인 분리 전의 리그닌의 경우 수평균 분자량과 질량평균 분자량 사이 차이가 커 높은 다분산도를 가지며, 최대 분자량이 10,000까지 분포하는 양상을 보이고 있음. 이에 반해 멤브레인 분리 후의 리그닌은 상대적으로 적은 다분산도를 보이며 분리된 리그닌의 분자량이 작을수록 작은 다분산도를 보이고 있음.

(2) TGA 분석

- 경북대학교 공동실험실습관의 TGA 분석 장비(Q600, TA Instruments)를 통해 해당 물질의 열적 안정성과 승온 과정에서 나타나는 분해 특성을 확인하였음. 질소분위기 내에서 100mg의 샘플을 800 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min의 승온속도에서 측정하였음.
-

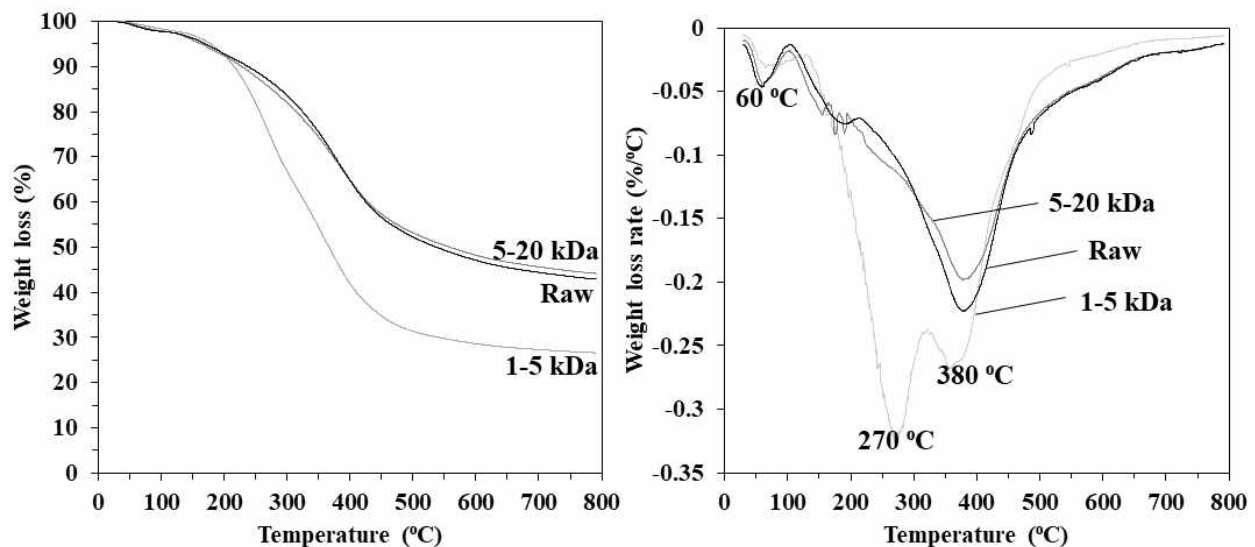


그림 31. 멤브레인 분리된 리그닌의 TGA 및 DTGA 그래프

- 위 그래프는 멤브레인 전후 리그닌의 온도에 따른 열적 분해 특성을 나타내고 있음. 오른쪽 그래프는 온도에 따른 리그닌의 분해 속도를 나타내었음.
- 105 °C 미만에서 나타나는 감소분은 수분으로, 약 2-3%를 차지함. 150°C 부근에서 나타나는 미량의 감소분은 organosolv 전처리 과정에서 사용된 황산 촉매로부터 기인한 황산염에 의한 것으로 추정됨. 1-5 kDa 리그닌에서 크게 나타나는 270 °C 근처의 peak는 작은 페놀성 화합물의 분리와 리그닌 고분자 사슬 말단에 존재하는 H₂O, CO, CO₂의 방출과 관련이 있음. 380 °C 부근에서 리그닌 분해가 가장 많이 일어나며, 리그닌은 다양한 작용기를 포함하고 있어 185-500 °C 범위의 넓은 분포를 가지며 열적 분해가 발생함. 가장 많은 리그닌 분해가 일어나는 380 °C 지점에서 멤브레인 공정을 거친 5-20 kDa의 리그닌이 멤브레인을 거치지 않은 리그닌보다 조금 더 열적으로 안정한 구조를 가지는 것을 알 수 있음.

(3) FT-IR 분석

- 서울대학교 농생명과학 공동기기원에서 리그닌의 화학적 구조 확인을 위하여 Nicolet 6700 기기를 통한 FT-IR 분석을 시행하였음. 시료는 KBr 펠렛을 만들어 사용하였으며 분해능 2 cm⁻¹ 조건에서 4000-400 cm⁻¹ 파장에 나타나는 피크를 관측하였음.

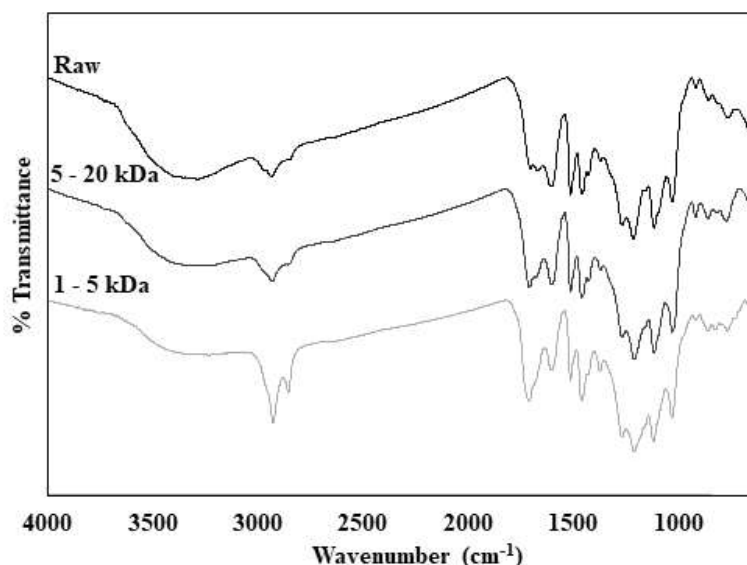


그림 32. 멤브레인 분리된 리그닌의 리그닌의 FT-IR 스펙트럼

표 10. FT-IR 스펙트럼에서 피크 위치가 나타내는 결합 및 구조

wavenumber (cm ⁻¹)			Assignment
Raw	5-20 kDa	1-5 kDa	
3285	3265	-	Phenolic and aliphatic O-H stretch
2935	2932	2924	C-H stretch
-	-	2853	C-H stretch methoxy groups
1701	1707	1708	C=O stretch unconjugated
1669	-	-	C=O stretch conjugated
1605	1599	1601	C-C stretch (aromatic skeletal vibration)
1511	1511	1511	C-C stretch (aromatic skeletal vibration), G>S
1458	1459	1459	C-H deformation methyl and methylene
1426	-	-	C-H deformation (aromatic skeletal vibration)
1369	1369	1372	Phenolic O-H and aliphatic C-H stretch methyl groups
1266	1266	1267	C - O stretch, G
1212	1208	1209	Aromatic C - H deformation, G
1114	1114	1116	Aromatic C-H deformation, S>G
1028	1027	1029	Aromatic C-H deformation, G+ S
916	917	915	Aromatic C-H deformation
855	858	850	C-H deformation, G
-	816	824	C-H deformation, G
767	770	766	C-C stretch ring of the sugar and lignin

○ 위 그림은 멤브레인 분리 전후 리그닌의 FT-IR 분석 결과이며, 해당 피크에 해당하는 설명을 표에 제시하였음.

○ 3200 cm⁻¹ 부근에서 넓은 분포를 보이는 피크는 페놀 및 방향족 내에 존재하는 O-H 결

합에 의한 피크로, 페놀 고리를 가진 리그닌의 단위체 (guaiacyl group, p-hydrophenyl group, syringyl group) 특성상 분자량에 상관없이 모든 리그닌에서 보이고 있음.

- 2935-2853 cm^{-1} 부분에서 C-H 결합의 신축운동에 의한 피크는 작은 분자량의 리그닌에서 더욱 크게 나타났으며, 분석된 모든 리그닌에서 G(guaiacyl) unit에 대한 피크를 많이 관측할 수 있었음.
- 약 1500 cm^{-1} 부터는 지문영역으로서 적외선 분광법에서 물질 간 특성을 명확히 구분해주는 피크가 존재하는 영역으로, 동일한 전처리 공정을 거친 리그닌에서 동일한 특성을 보이며 분자량에 따른 큰 변화는 없는 것으로 사료됨.

(4) NMR 분석

- 전남대학교 공동실험실습관에서 리그닌의 화학적 구조 확인을 위하여 FT-NMR spectrometer (AVANCE III HD 400)를 이용한 H-NMR 및 C-NMR 분석을 시행하였음.

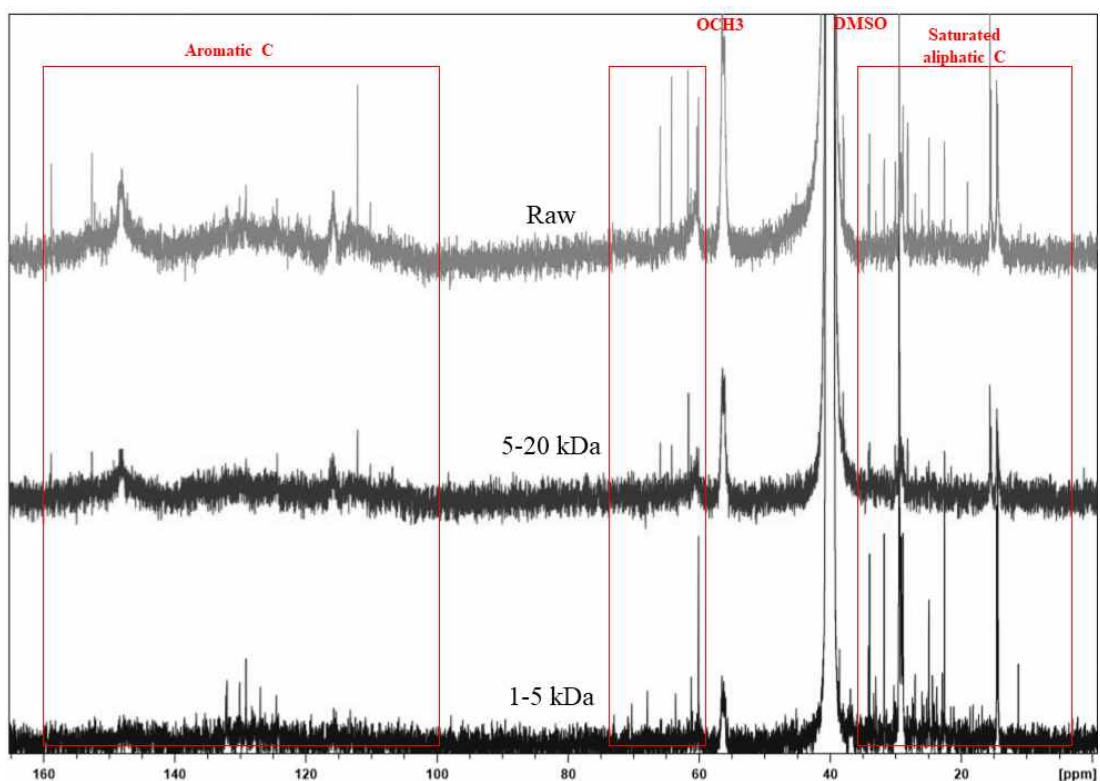


그림 33. 멤브레인 분리된 리그닌의 ^{13}C -NMR 분석 스펙트럼

- C-NMR에서, 방향족 탄소 영역은 양자화 방향족 화합물 영역(123-106 ppm), 축합 방향족 화합물 영역(140-123 ppm), 산화 방향족 화합물 영역(156-140 ppm)으로 나눌 수 있음.
- 산화 방향족 화합물 영역에서의 피크는 방향족 고리 내 C3, C4에서 나타나며, 축합 방향족 화합물 영역에서는 C1 및 5-5 이나 β -5 와 같은 가교결합 내 탄소에 의한 피크가 나타난다.
- 멤브레인 분리를 하지 않은 리그닌의 경우 세 영역에서 모두 피크가 나타난 반면 작은 분자량의 리그닌에서 축합 방향족 화합물 영역(140-123 ppm)에서 피크가 나타났다. 또한 89-58 ppm 영역의 C-O결합 또는 β -5, β -O-4, β - β 결합을 나타내는 피크는 작은 분자량의 리그닌에서 크게 나타났으며, 리그닌과 셀룰로오스 계열 물질 간 결합이 분해됨을 의미함. 40ppm 미만의 지방족 탄소 영역에서 또한 작은 분자량의 리그닌에서 많은 피크가

검출되었으며, 그중 30ppm 및 33ppm 영역은 리그닌의 주 결합인 β -O-4 결합이 분해되어 생성된 메틸렌 기에 의한 피크를 나타냄.

- 결론적으로 작은 분자량을 가진 리그닌에서 β -O-4 결합의 분해가 다량 이루어 졌으며 그 결과에 따른 추가적인 결사슬이 생성되는 것을 확인할 수 있음.

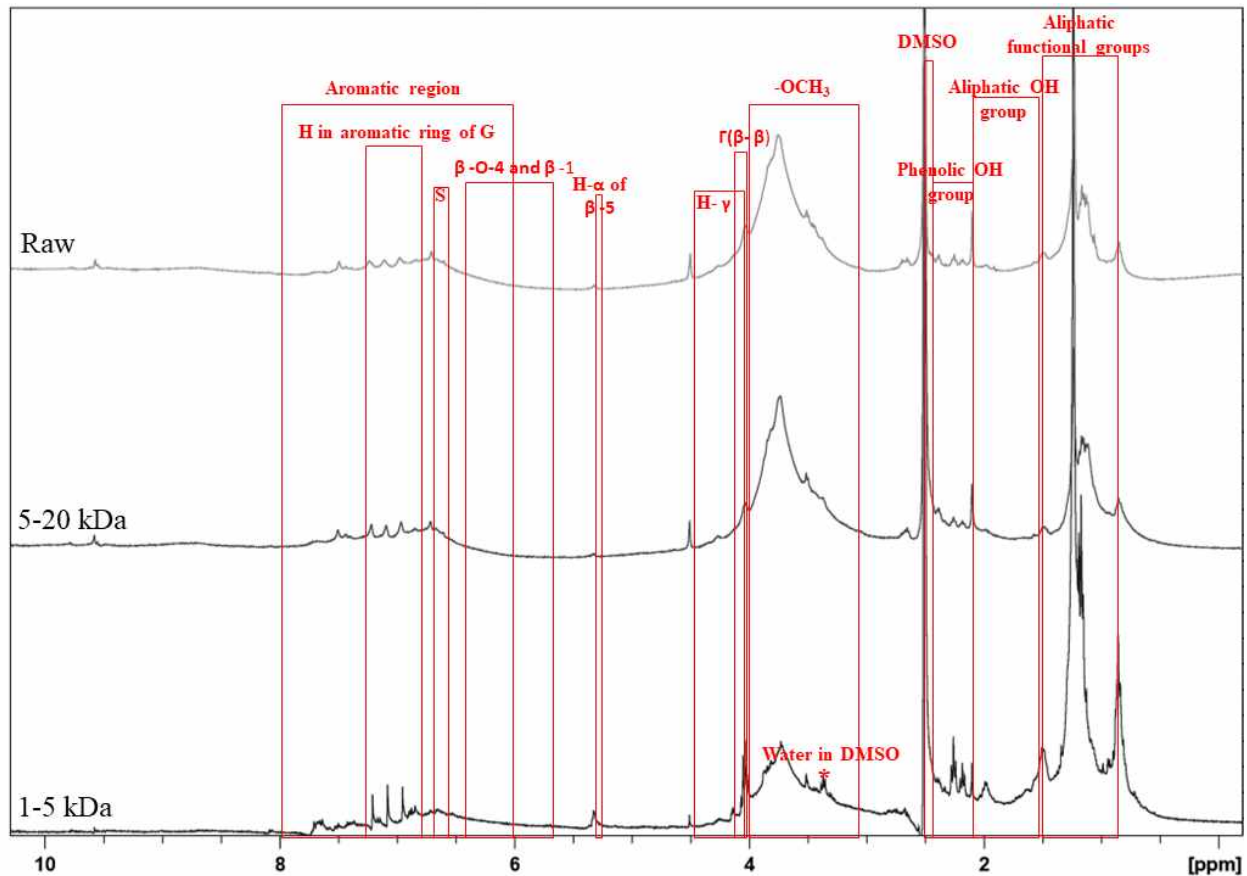


그림 34. 멤브레인 분리된 리그닌의 ^1H -NMR 분석 스펙트럼

- H-NMR에서도 앞선 분석 결과들과 유사한 결과를 보였음. 세 리그닌 모두 β -O-4 결합에 해당하는 피크가 존재하지 않아 해당 결합이 다량 분해가 되었음을 시사하였고, 또한 S unit에 해당하는 피크보다 G unit에 대한 피크가 많이 존재하여 G unit이 많은 리그닌임을 알 수 있음.

(5) HPLC 분석

- 서울대학교 농생명과학 공동기기원에서 리그닌의 멤브레인 분리 후 잔존하는 유리당을 확인하기 위하여 HPLC 분석 (Ultimate 3000)을 진행하였음. NREL/TP-510-42618과 TAPPI T222에 따라 당 함량 분석을 위한 전처리가 수행되었으며 5가지 당류(Glucose, Xylose, Mannose, Galactose, Arabinose)를 포함한 총 당 함량은 아래와 같음.

표 11. 분자량별 리그닌의 당 함량 (%)

Sugar (%)	
Raw	1.02%
1-5 kDa	1.73%
5-20 kDa	0.61%

□ 당 함량은 멤브레인 분리 후의 리그닌에 대하여 높아지거나 낮아지는 값을 보이고 있음. 1-5 kDa 리그닌에서는 당 제거가 완전히 이루어지지 않은 채 잔존하여 리그닌 함량 대비 당류의 상대 비율이 높아지면서 당 함량이 70% 가량 높아진 것으로 추정됨. 5-20 kDa 리그닌에서는 당이 5 kDa 멤브레인에 의해 제거되어 기존 대비 40% 가량 감소한 것으로 추정됨. 이에 따라 저분자량 불순물 제거를 위해서는 기존 제시하였던 1 kDa 멤브레인보다 더 큰 공극의 멤브레인을 적용하여 분리하는 것이 바람직 할 것이라 사료됨.

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도



그림 35. 연구개발의 최종 목표

본 연구의 최종목표는 도심지 폐목재로부터 고부가가치 산물인 리그닌 추출/분리 위한 통합 공정 개발 및 최적화로서 상세 목표는 1) 최적의 폐목재 전처리 조건 및 최적의 dual 멤브레인 공정 운영 인자 파악, 2) 도심지 폐목재로부터 리그닌 추출/분리를 위한 결합형 시스템 성능 평가 및 막 오염 전략 수립으로 구성되어 있음.

구분 (연도)	세부 과제명	세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
1차 연도 (2016)	도심지 폐목재 자원화를 위한 리그닌 추출/분리공정	최적의 폐목재 전처리 조건 파악	실제 도심지 발생 폐목재를 대상으로 Organosolv 전처리를 수행	반응표면분석법에 의한 분석을 통해서 최적의 리그닌 수율을 나타내는 폐목재 전처리조건(반응온도, 산 촉매의 농도 및 반응시간)을 결정하였음
		최적의 dual 멤브레인 공정 운영 인자 파악	Organosolv 전처리 액을 대상으로 리그닌을 분리하는 실험실 규모 멤브레인 공정 인자파악 및 공정설계	본 연구에 적합한 멤브레인을 선정한 후 UF/NF 공정 시스템 설계 및 반응기 제작 주문

구분 (연도)	세부 과제명	세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
2차 연도 (2017)	도심지 폐목재 자원화를 위한 리그닌 추출/분리공 정	최적의 dual 멤브레인 공정 시스템 구축	dual 멤브레인 공정 최적 운영 조건 도출 및 분리 효과 검증	제작된 멤브레인 공정 운영 조건의 변경에 따른 최적 조건 선정 및 공정 운영을 통한 리그닌 분리
		결합형 리그닌 추출/ 분리 공정 성능평가	결합형 리그닌 추출/분리 시스템 연계실험 수행 및 장기운전 성능평가	연계실험 수행 및 장기 운영상의 안전성 평가

2. 관련 분야 기여도

- 리그닌이라는 고부가가치 부산물을 폐목재 바이오매스로부터 분리하는 연구는 국내에 전무한 상태이며, 더욱이 멤브레인 공정을 활용하여 리그닌을 분리하는 기술 개발 역시 조사결과 검색되지 않는 것으로 보아 본 연구 기술개발 과제 아이디어의 차별성과 독창성을 판단할 수 있음.
- 특히 본 연구에서 개발하려는 폐목재로부터 리그닌 분리기술은 널리 사용되는 화학적 산·염기 불연속 침전법이 아닌 리그닌 순도와 회수율이 우수한 멤브레인 기반으로 한 연속분리기술 공정이며, 현재 수처리 시장 등의 확장 등으로 인해 발전된 국내 멤브레인 기술을 본 리그닌 분리 기술에 활용한다면 폐목재 리그닌 분리 기술 발전에 큰 동력을 얻을 수 있을 것으로 사료되며, 현재 핀란드, 스웨덴 등의 멤브레인을 이용한 리그닌 분리 기술수준은 상당히 오랜 기간 TRL 3-4단계에 머물고 있어 비교우위에 있는 멤브레인 공정 기술 활용을 통해 빠른 시간 내에 기술 격차를 좁힐 수 있을 뿐만 아니라 선도 할 수 있는 수준으로 충분히 올라설 수 있을 것이라 사료됨.
- 기술적 측면에서 리그닌을 석유폐놀계 자원의 대체제로의 사용을 통해 선택적인 생화학 촉매를 활용하여 리그닌으로부터 페놀, 벤젠 등 생산 및 재래식 석유화학 방법으로 쉽게 얻을 수 없는 여러 가지 복잡한 방향족 생산할 수 있으며, 전처리 공정을 통해 추출된 일관된 성질의 리그닌은 일련의 프로세스를 통해 얻어지는 부산물 가치화에 대한 영향 최소화 및 대폭적인 효율 향상을 가져올 것으로 기대됨. 또한 추출된 리그닌 화합물을 전환·제조·분리되어 기능성 바이오 신소재 및 신약, 탄소섬유, UV-흡착제, 전자-화학제품 적용 등의 다양한 제품 생산에 적용 및 활용이 가능하며, 특히 본 연구에서 집중 개발되는 전처리 및 리그닌 분리기술은 폐목재를 고부가가치화 원자재로 전환을 가능하게 하는 핵심기술로 간주되어 도심 폐자원처리 활용도를 높일 것으로 기대되며, 폐자원 리그닌 고부가가치화 기술과 관련된 전처리, 효소분해, 촉매, 분리 공정은 다양한 제품 생산을 위한 필수적인 기술로 이를 기반으로 핵심기술 확보 가능성이 비교적 높으며 자동차 제품, 신약제품, 화학제품 개발을 위한 융·복합 기술선점으로 원천 기술 확보가 가능할 것으로 기대됨.
- 경제적·산업적 측면으로, 목질계 바이오매스를 이용한 액상 바이오에탄올 및 바이오화학약품 제조 등의 연구에 이용되는 성분은 주로 탄수화물에 국한되어 왔으나, 부산물로 얻게 되는 리그닌을 활용하게 된다면 목질계 바이오매스의 이용가치를 대폭적으로 향상시킬 수 있을 것이라 기대되며, 본 연구 대상이 폐목재이기 때문에 재생 가능한 산업시스템을 형성하고 폐자원 수집/처리 경영인에게 새로운 비즈니스와 고용기회 창출이 가능함. 또한, 높은 생산단가로 인해 상용화가 어려운 생산 분야의 비용 보전효과를 리그닌 부산물의 고부가가치화를 통해 유도하여 폐목질계 바이오매스 산업화를 이끌어 갈 수 있음.

-
- 경제적·산업적 측면으로, 목질계 바이오매스를 이용한 액상 바이오에탄올 및 바이오화학약품 제조 등의 연구에 이용되는 성분은 주로 탄수화물에 국한되어 왔으나, 부산물로 얻게 되는 리그닌을 활용하게 된다면 목질계 바이오매스의 이용가치를 대폭적으로 향상시킬 수 있어 이에 따른 새로운 비즈니스 및 고용기회 창출이 가능함. 이에 더하여, 신규 융합기술 적용을 통해 리그닌에서 얻어지는 바이오 플라스틱, 바이오 고무, 바이오 섬유, 신약 소재 등으로 자동차 및 제약 산업으로 활용범위를 넓힐 수 있으며 2018년 3천억 달러에 이르는 바이오 유래 화학제품 및 바이오소재 시장 진입에도 우위를 점할 수 있을 것이라 사료됨.
 - 사회적 측면으로 도심폐자원 등의 바이오매스를 활용함으로써 환경 개선 및 이산화탄소 절감효과 등 삶의 질 향상이 기대되며, 본 연구에서 개발되는 융합전처리공정을 통해 전처리 과정에서 필연적으로 발생하는 도심 환경오염 문제 등을 적극적으로 해결 가능함.
-

제5장. 연구개발성과의 활용계획



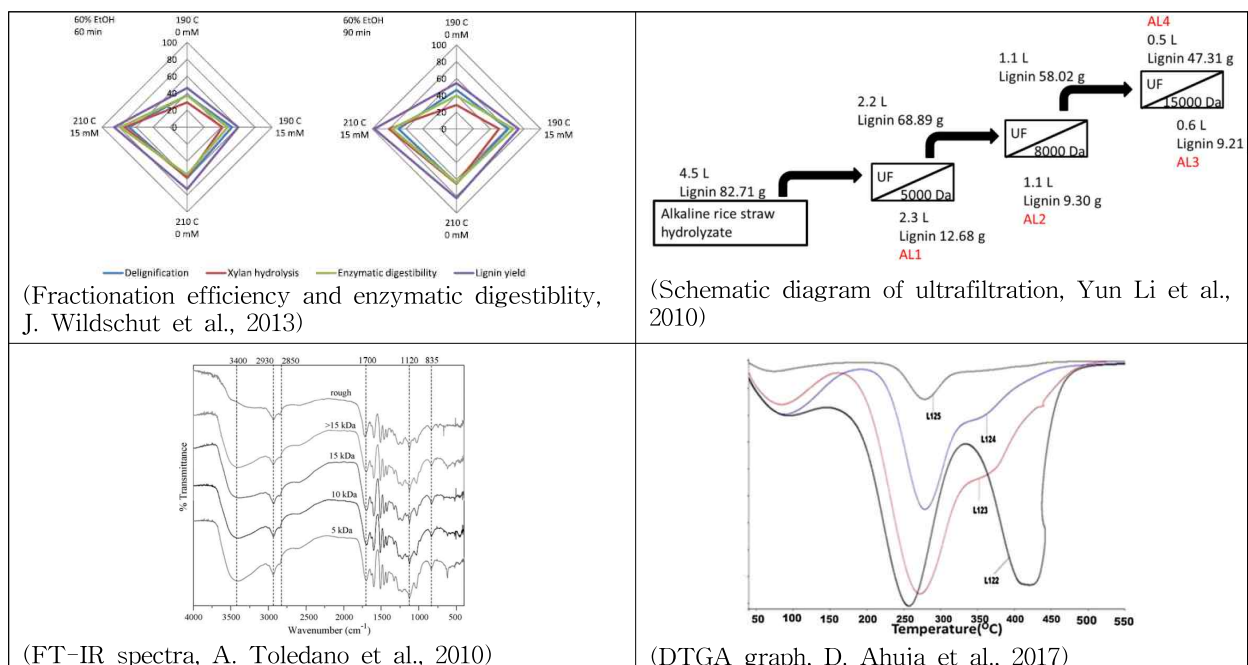
그림 36. 연구개발성과의 활용방안

- 본 과제가 성공적으로 수행된다면 도심지 폐목재뿐만 아니라 건설 폐목재에도 적용범위를 확대함으로써 바이오매스 활용의 효용성을 극대화 할 수 있을 뿐 아니라, 이들로부터 추출된 리그닌으로 다양한 고부가가치의 탄소 중립적 물질을 만들어 활용될 수 있을 것으로 판단됨
- 상용기술화: 본 연구를 통해 얻어질 폐목재 전처리 기술, 리그닌 막분리 기술, 리그닌 추출/분리 통합기술 등의 리그닌 고부가가치화 기술을 적극적인 국내·외 특허출원으로 지식재산권을 확보하고 기술이전 등을 통한 부가가치 생산에 활용할 수 있음
- 고부가가치화 기술에 활용: 폐자원 목질계 feed stock을 플랫폼 화합물로 전환하는 기술에 따라 얻어지는 바이오매스 유래 플라스틱 소재 기술, 전분에서 유래되는 PLA 고기능화 기술, 페리그닌을 유용한 자원으로 추출하는 기술로부터 플라스틱과의 복합화 기술로 발전 활용 가능
- 다양한 바이오매스 활용: 본 연구에서 개발된 융합기술을 목질계 폐자원뿐만 아니라 축산 부산물, 발효산업 부산물, 해조류 등의 다양한 폐자원 바이오매스에 유망하게 적용 및 활용할 수 있음
- 콘크리트 혼화재 신규시장 개척: 본 연구의 최종 부산물인 리그닌은 건설·교통 산업에 주원료인 콘크리트 혼화재의 기초 필수원료로 연간 10만톤 이상 사용되고 있으나, 100% 수입에 의존하고 있는 실정임. 따라서, 폐목재로부터 리그닌을 추출/분리하는 기술이 개발된다면 국내 건설업계의 원가 경쟁력이 한층 강화될 것으로 기대됨

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

- **Organosolv** 전처리 공정에서 사용하는 유기용매는 에탄올 이외에도 메탄올, 프로판올, 부탄올 등 다양한 알코올을 이용하여 전처리가 수행되었으며, 1가 및 2가 알코올에 따른 전처리 효율에 대한 연구가 진행된 사례가 있었음. Jelle Wildschut는 2013년 밀짚을 대상으로 한 에탄올 organosolv 전처리 법에서 황산 촉매 30mM 및 반응온도 210도에서 60분 동안 반응시킨 결과 84%의 리그닌 수율을 얻었으며, Run-Cang Sun은 밀짚을 낮은 온도에서(75도) 40%의 에탄올을 이용하여 산 촉매 0.02M 조건 하에서 두 시간동안 반응시켰을 때 20%의 리그닌 수율을 얻었음. Hiroshi Teramura는 2016년 저농도의 1-butanol을 이용하여 80%의 리그닌 수율을 얻었음.
- 현재 리그닌의 주된 사용 용도인 콘크리트 첨가제는 크라프트 리그닌과 같이 황이 존재하는 형태의 리그닌이 사용되지만, 황이 존재하지 않는 soda 리그닌이나 organosolv 리그닌과 같은 경우 사용 용도에 대한 제약이 있었음. 하지만 A. Nadi는 2002년 모르타르 내 water reducer로서 황이 없는 리그닌을 사용했을 때 황이 있는 리그닌보다 분산도가 더 높음을 시사하였음. B. Kosikova는 2004년 황이 없는 리그닌을 이용하여 스티렌-부타디엔 고무의 강화제로서의 사용 가능성을 시사하였음.
- Yun Li 는 2015년 쌀겨에서 추출된 알칼리 리그닌의 분자량별 분리를 통해 리그닌의 분자량에 따른 효소 가수분해 반응에 미치는 영향을 확인한 결과 큰 분자량의 리그닌을 넣을수록 효소 가수분해 능력이 강화되었다고 보고하였음.
- A. Toledano는 2010년 알칼리 리그닌의 분자량별 분리에 따른 특성을 확인하고자 멤브레인에 의해 분리된 5 kDa, 10 kDa, 15 kDa의 리그닌에 대하여 FT-IR, TGA, GPC 및 HSQC NMR 분석을 수행하였음.
- Dheeraj Ahuja는 2017년 jute bag을 이용하여 알칼리 전처리 시 알칼리 농도 및 pH에 따른 리그닌의 수율, 순도, 화학적 구조 및 열분해 특성에 대한 변화를 관찰하였음. 순도는 각 실험 조건에 따라 27-58 %, 수율 50-94 %의 변화를 보였으며, 알칼리 농도 8 %, pH 2에서의 리그닌은 높은 열적 안정성을 보임을 보고하였음.

표 12. 연구과정에서 수집한 해외 과학기술 정보



제7장. 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	보안	일반
		○
결정 사유	국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정」 제24조의4제1항에 명시된 보안등급 분류에 따라 본 연구과제는 수행성과가 대외로 유출될 경우 기술적, 재산적 가치의 손실이 예상 되지 않으며 일정 수준의 보안조치가 필요한 과제로 판단되지 않기 때문에 일반과제로 분류.	

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

○ 기술적 위험 요소 분석, 안전 관리 대책

(1) 기술적 위험요소 분석

- 연구팀은 연구실 내 기술적 위험요소 분석을 아래에 명시된 위험성 평가 분야별 참고 항목을 바탕으로 실시하며, 정기적인 점검을 실시하였음

구 분	진 단 항 목
일반안전	1) 당해연도 안전관리계획 및 전년도 실시평가서 2) 연구실 안전관리규정 비치·공표, 변경사항 3) 안전교육 실시 현황 4) 사고발생에 따른 후속 조치 사항 및 예방 조치 이행 사항 5) 안전관리 대상목록 작성 여부 6) 일상점검 실시 7) 연구실내 정리정돈 및 청결 8) 연구실내 취침, 취사, 흡연 행위 9) 연구활동종사자 불안전 행동 등 휴먼에러요인 점검 10) 연구에 소요되는 안전장비의 유지 보수 실적 11) 기타 일반 분야 위험 요소 및 연구실 안전활동 이행 사항
기계안전	1) 위험기계 안전검사 실시(프레스, 압력용기, 크레인 등) 2) 방호장치 설치(띠톱, 드릴, 선반, 밀링, 프레스 등) 3) 안전덮개 설치(V-벨트, 회전축, 연삭기 등) 4) 로봇 안전방책 등 방호울 설치 및 관리 5) 위험기계 안전수칙 게시 및 교육 6) 아웃트리거 설치 7) 추락 방지 안전난간대 설치 8) 교류아크용접기 자동전격방지장치 설치 9) 기타 기계 분야 위험 요소
전기안전	1) 분전반내 각 회로별 명판 부착 여부 2) 분전반내 절연효과가 있는 방호망 등의 절연덮개 부착 3) 고용량기기 단독회로 구성 4) 콘센트 문어발식 접속 5) 전선 피복 노후 및 손상, 전기배선·정리상태 6) 연구실 내 개인전열기 비치 7) 전기 충전부 노출 8) 콘센트 사용 및 관리 상태 9) 방폭전기설비 설치 적정성 10) 차단기 및 퓨즈 성능 적합성 11) 분전반내 차단기(배선용, 누전)설치 및 관리 상태 12) 분전반 및 실험기기 접지 실시 여부, 접지 시설의 적합성 13) 차단기 용량 적합 14) 차단기 과부하 접속

(2) 안전 관리 대책

본 연구원 (광주과학기술원)에서는 효율성 높은 연구수행을 위해 연구실 안전환경 조성에 관한 법률」 및 「산업안전보건법」 등 관련 법령에 의거한 안전조치 이행계획을 아래와 같이 실행하였음.

□연구실 안전교육

- 신입생 교육 및 정기 교육은 별도의 계획에 의거하여 시행
- 분기당 1회 이상의 분야별 전문가 초빙을 통한 집체교육 실시
- 정기교육: 사이버 안전교육 실시(6시간/반기)

□연구활동종사자 보험 가입

- 가입기간: 2016년 3월 12일 - 2019년 3월 12일
- 보장범위: 사망/후유장애(1급시) 1억원, 상해 1천만원
- 보험사: 교육시설재난공제회

□연구실 정밀안전진단

1)근거: 연구실 안전환경조성에 관한법률 시행규칙 제13조의2

2)내용: 외부 전문 대행기관 의뢰를 통한 점검

3)후속조치

- 경미한 사항: 현장 시정조치
- 중대한 사항 및 개선·보완을 요하는 사항: 총장 보고

□매월 4일 안전점검의 날 행사

- 시행시기: 매월4일,점검시간은 부서별로 자율적 시행(4일이 휴일인 경우에는 다음날 평일 실시)
- 점검분야: 6개 분야(전기,가스,건축물,소방, RI,사무실)
- 점 검 자: 전 구성원
- 점검결과 제출:해당 월10일 업무종료 전까지 연구안전센터로 제출

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번 호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허 명/기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인 용 횟수 등)
1	논문	Lignin isolation during recycling of waste wood in an urban locale	광주과학기술원	교신저자	DESALINATION AND WATER TREATMENT	1.383	게재 확정	단독 사사	SCI(E)
2	특허	목질계 폐자원으로부터 리그닌 추출을 위한 유기용매 전처리의 최적화 조건 도출 방법	광주과학기술원	연구책임자	대한민국		2017.10.27	단독 사사	
3	논문	폐목재로부터 리그닌 추출을 위한 Organosolv 전처리공정의 최적화	광주과학기술원	교신저자	대한환경공학회지		2017.10.17	단독 사사	

제11장. 기타 사항

없음.

제12장. 참고 문헌

- [1] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1266 - 1290.
- [2] P. Mousavioun, W.O.S. Doherty, Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Ind. Crops Prod.* 31 (2010) 52 - 58.
- [3] S. Kubo, J.F. Kadla, Lignin-based carbon fibers: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties. *J. Polym. Environ.* 13 (2005) 97 - 105.
- [4] N. Reddy, Y. Yang, Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 22 - 27.
- [5] N. Abdi, F. Hamdache, D. Belhocine, H. Grib, H. Lounici, D.L. Piron, N. Mameri, Enzymatic saccharification of solid residue of olive mill in a batch reactor. *Biochem. Eng. J.* 6 (2000) 177 - 183.
- [6] S. Kim, M.T. Holtzaple, Lime pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1994 - 2006.
- [7] H.W. Blanch, B.A. Simmons, D. Klein-Marcuschamer, Biomass deconstruction to sugars. *Biotechnol. J.* 6 (2011) 1086 - 1102.
- [8] M.J. Taherzadeh, K. Karimi, Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *Int. J. Mol. Sci.* 9 (2008) 1621 - 1651.
- [9] R. El Hage, N. Brosse, L. Chrusciel, C. Sanchez, P. Sannigrahi, A. Ragauskas, Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1632 - 1638.
- [10] P. Sannigrahi, A.J. Ragauskas, S.J. Miller, Lignin structural modifications resulting from ethanol organosolv treatment of Loblolly pine. *Energy and Fuels.* 24 (2010) 683 - 689.
- [11] Y. Zheng, Z. Pan, R. Zhang, J.M. Labavitch, D. Wang, S.A. Teter, B.M. Jenkins, Evaluation of different biomass materials as feedstock for fermentable sugar production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 137 - 140 (2007) 423 - 435.
- [12] H. Teramura, K. Sasaki, T. Oshima, H. Kawaguchi, C. Ogino, T. Sazuka, A. Kondo, Effective usage of sorghum bagasse: Optimization of organosolv pretreatment using 25% 1-butanol and subsequent nanofiltration membrane separation. *Bioresour. Technol.* 252 (2018) 157 - 164.
- [13] X. Pan, J.F. Kadla, K. Ehara, N. Gilkes, J.N. Saddler, Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 5806 - 5813.
- [14] X. Pan, D. Xie, R.W. Yu, D. Lam, J.N. Saddler, Pretreatment of lodgepole pine killed by mountain pine beetle using the ethanol organosolv process: Fractionation and

-
- process optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2609 - 2617.
- [15] C. Inkrod, M. Raita, V. Champreda, N. Laosiripojana, Characteristics of Lignin Extracted from Different Lignocellulosic Materials via Organosolv Fractionation. *Bioenergy Res.* (2018) 1 - 14.
- [16] A. Toledano, L. Serrano, J. Labidi, Enhancement of Lignin Production from Olive Tree Pruning Integrated in a Green Biorefinery. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011) 6573 - 6579.
- [17] A. Romani, H.A. Ruiz, J.A. Teixeira, L. Domingues, Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: An integrated and intensified approach. *Renew. Energy.* 95 (2016) 1 - 9.
- [18] M. Brebu, C. Vasile, Thermal degradation of lignin—a review. *Cellul. Chem. Technol.* 44 (2010) 353 - 363.
- [19] C.G. Boeriu, D. Bravo, R.J.A. Gosselink, J.E.G. Van Dam, Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 205 - 218.
- [20] X. Pan, G. Neil, K. John, P. Kendall, S. Shiro, G. David, E. Katsunobu, X. Dan, L. Dexter, S. Jack, Bioconversion of Hybrid Poplar to Ethanol and Co-Products Using an Organosolv Fractionation Process: Optimization of Process Yields. *Biotechnol. & Bioengineering.* 94 (2006) 851 - 61.
- [21] A. Toledano, L. Serrano, A. Garcia, I. Mondragon, J. Labidi, Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation. *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 93 - 99.
- [22] M. Wang, M. Leitch, C. Xu, Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 3380 - 3388.
- [23] T. Rashid, N. Gnanasundaram, A. Appusamy, C.F. Kait, M. Thanabalan, Enhanced lignin extraction from different species of oil palm biomass: Kinetics and optimization of extraction conditions. *Ind. Crops Prod.* 116 (2018) 122 - 136.
- [24] S.S.Y. Tan, D.R. MacFarlane, J. Upfal, L.A. Edye, W.O.S. Doherty, A.F. Patti, J.M. Pringle, J.L. Scott, Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid. *Green Chem.* 11 (2009) 339.
-

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.