(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0091513
(43) 공개일자 2023년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) *B01J 20/20* (2018.01)
C02F 1/28 (2006.01) *G21F 9/12* (2006.01)
C02F 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2021-0180691
(22) 출원일자 2021년12월16일
심사청구일자 2021년12월16일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
옥용식
서울특별시 성북구 고려대로17가길 64, 104동 702호 (안암동1가, 래미안 안암)
쿠무두니, 팔란수리야
서울특별시 성북구 안암로 117 (안암동5가)
박정훈
부산광역시 해운대구 센텀동로 25, 104동 2202호 (우동, 대우월드마크센텀아파트)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

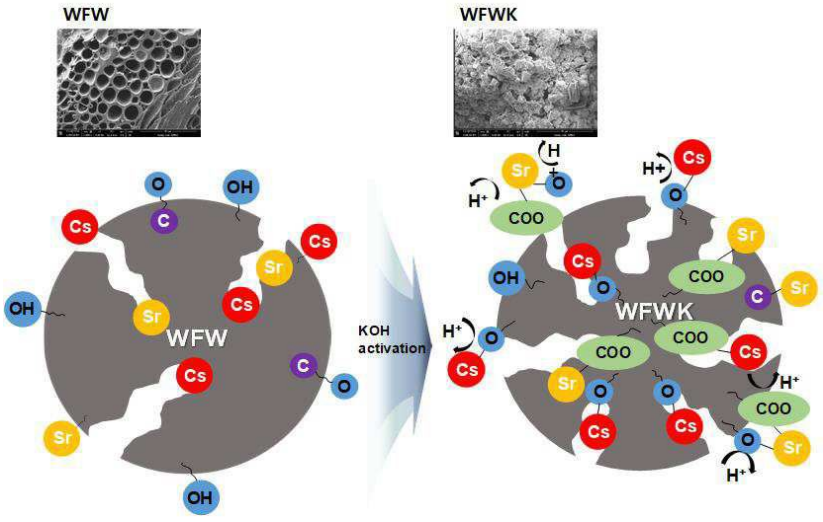
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **수중으로부터 방사성핵종을 효과적으로 제거할 수 있는 음식물 및 목재 폐기물 가스화 바이오차, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 방사성핵종 흡착제 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 수중으로부터 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)을 효과적으로 제거할 수 있는 음식물 및 목재 폐기물 가스화 바이오차, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 방사성핵종 흡착제 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 화학적으로 활성화된 음식물 및 목재 폐기물 가스화 바이오차는 수중으로부터 세슘 또는 스트론튬을 매우 효과적으로 제거할 수 있는 방사성핵종 흡착능이 있으며, 특히, 높은 농도의 경쟁 이온 조건에서도 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)에 대한 높은 선택성을 갖는바, 수중으로부터 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)을 제거하기 위한 흡착제로서 유용하게 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/283 (2013.01)
G21F 9/12 (2013.01)
C02F 2101/006 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물이 혼합된 혼합물을 800-900℃의 온도 범위에서 열분해 가스화 공정을 통해 바이오차를 제조하는 단계;

b) 바이오차를 수산화칼륨(KOH) 용액에 넣고 교반시킨 후 건조하는 단계; 및

c) 건조된 바이오차를 800 내지 900℃의 온도 조건에서 활성화시키는 단계를 포함하는, 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a) 단계에서 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물은 4:6의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는, 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서 수산화칼륨(KOH) 용액은 1M의 농도인 것을 특징으로 하는, 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 c) 단계에서 활성화는 7℃ min^{-1} 가열속도에서 2시간 내지 3시간 동안 활성화시키는 것을 특징으로 하는, 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방사성핵종은 세슘 또는 스트론튬인 것을 특징으로 하는, 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 수중 방사성핵종 제거용 바이오차.

청구항 7

제6항의 바이오차를 유효성분으로 포함하는, 방사성핵종 흡착제 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 방사성핵종 흡착제 조성물은 수중 내 세슘 또는 스트론튬을 제거하는 것을 특징으로 하는, 방사성핵종 흡착제 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수중으로부터 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)을 효과적으로 제거할 수 있는 음식물 및 목재 폐기물

가스화 바이오차, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 방사성핵종 흡착제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세계적으로 에너지 수요가 증가하고 기후 변화에 대한 우려가 증가함에 따라, 원자력 에너지는 많은 국가에서 화석 연료의 대안으로 사용되고 있다. 에너지부족 문제를 극복하기 위해 경제협력개발기구(OCED) 소속 국가와 중국, 러시아, 일본, 인도, 브라질 등 비회원국에서도 원자력발전은 40% 이상 전기를 생산하였다. 그러나 원자력발전은 핵연료 사용 후 발생하는 연간 수천 톤의 방사성폐기물 및 핵연료 재처리 등과 같은 문제를 수반하고 있으며 실제로 원자력 관계 시설의 운전 보수 및 방사성 동위원소의 사용과정에서 발생하는 방사선 동위원소 세슘($^{137}Cs^{+}$) 및 스트론튬 이온($^{90}Sr^{2+}$)은 높은 수용성을 가지고 있고, 핵분열 에너지가 높으며 반감기가 약 30년으로 길기 때문에 이들을 안전하게 처리 및 저장하는 것은 매우 중요한 사항이다(Delacroix, D.; Guerre, J. P.; Leblanc, P.; Hickman, C. Radionuclide and Radiation Protection Data Handbook 2002. Radiat. Prot. Dosim. 2002, 98, 1-168). 또한 세슘과 스트론튬은 화학적으로 칼륨 및 칼슘과 유사하며 장기 반감기($^{137}Cs^{+}$의 경우 30.23년, $^{90}Sr^{2+}$의 경우 28.9년)를 가지므로 먹이 사슬을 통해 인간과 다른 동물에 쉽게 흡수될 수 있다. 따라서 오염수에서 $^{137}Cs^{+}$와 $^{90}Sr^{2+}$를 동시에 제거하는 것은 원자력발전소 운전 중 발생하는 방사성 액체폐기물의 효과적인 처리와 원전사고 후 지하수, 해수 등 오염수 정화에 매우 중요하다.

[0003] 오염수에서 세슘과 스트론튬을 제거하기 위해 연구자들은 침전, 증발농축, 흡착 및 이온교환법을 통해 농축하여 드럼통에 넣어 굳히거나 화학적으로 처리한 후 대량의 물로 희석해서 방류한다(El-Kamash, A. M.; El-Naggar, M. R.; El-Dessouky, M. I. Immobilization of Cesium and Strontium Radionuclides in Zeolite-Cement Blends. J. Hazard. Mater. 2006, 136, 310-316). 이때 발생하는 오염수에 녹아 있는 미량의 세슘($^{137}Cs^{+}$) 및 스트론튬 이온($^{90}Sr^{2+}$)을 제거하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 오고 있으며 수용액에서 방사성 핵종 제거에 molecular sieves, 제올라이트 등 다양한 흡착제가 사용되었다.

[0004] 대량의 오염수를 처리하기 위해서는 저비용·고효율 흡착제의 개발이 필요하다. 음식 및 목재 등으로부터 재활용된 바이오차는 오염수에서 방사성핵종인 세슘($^{137}Cs^{+}$) 및 스트론튬 이온($^{90}Sr^{2+}$)을 제거할 잠재적 흡착제 중 하나이다. 하지만 낮은 제거 효율로 인해 저비용·재활용 바이오차는 실제 적용에 부적합한 것으로 보고되었다. 이에 본 연구진들은 다양한 물리적, 화학적 변형으로 순수 바이오차를 엔지니어링 바이오차로 추가 개발하는 연구를 수행하고 있다. 이를 위해 바이오차의 물리화학적 특성을 변형하여 방사성핵종을 제거할 수 있는 유망 물질로 만들 수 있다. 제거능력과 선택성을 높이기 위해 방사성핵종의 이온교환용량 또는 정전기적 상호작용, 방사성핵종과 상호작용할 수 있는 구조적 유연성(표면적, 기공량 등)등의 개선이 필요하다.

[0005] 이러한 배경 하에, 본 발명자는 수중에서 방사성핵종을 효과적으로 제거할 수 있는 새로운 흡착제를 개발하기 위해 연구하던 중, 음식물 및 목재 폐기물 가스화 바이오차에 수산화칼륨(KOH)을 적용하여 화학적으로 활성화시키는 경우 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)의 흡착 효과를 향상시킬 수 있으며, 특히, 높은 농도의 경쟁 이온 조건에서도 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)에 대한 높은 선택성을 가짐을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2019-0078124호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명의 목적은 수중으로부터 방사성핵종을 효과적으로 제거할 수 있는 바이오차의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 수중으로부터 방사성핵종을 효과적으로 제거할 수 있는 바이오차를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 바이오차를 유효성분으로 포함하는, 수중으로부터 방사성핵종을 효과적으로 제거할 수 있는 방사성핵종 흡착제 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 a) 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물이 혼합된 혼합물을 800-900℃의 온도 범위에서 열분해 가스화 공정을 통해 바이오차를 제조하는 단계; b) 바이오차를 수산화칼륨(KOH) 용액에 넣고 교반시킨 후 건조하는 단계; 및 c) 건조된 바이오차를 800 내지 900℃의 온도 조건에서 활성화시키는 단계를 포함하는, 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계에서 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물은 4:6의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계에서 수산화칼륨(KOH) 용액은 1M의 농도일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계에서 활성화는 7℃ min^{-1} 가열속도에서 2시간 내지 3시간 동안 활성화시킬 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 방사성핵종은 세슘 또는 스트론튬일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 수중 방사성핵종 제거용 바이오차를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 바이오차를 유효성분으로 포함하는 방사성핵종 흡착제 조성물을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 방사성핵종 흡착제 조성물은 수중 내 세슘 또는 스트론튬을 제거할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 화학적으로 활성화된 음식물 및 목재 폐기물 가스화 바이오차는 수중으로부터 세슘 또는 스트론튬을 매우 효과적으로 제거할 수 있는 방사성핵종 흡착능이 있으며, 특히, 높은 농도의 경쟁 이온 조건에서도 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)에 대한 높은 선택성을 갖는바, 수중으로부터 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)을 제거하기 위한 흡착제로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 음식물 및 목재 폐기물 가스화 바이오차(WFW) 및 수산화칼륨(KOH)으로 활성화된 음식물 및 목재 폐기물 가스화 바이오차(WFWK)의 표면 구조를 보여주는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 세슘 이온 흡착 속도 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 스트론튬 이온 흡착 속도 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 세슘 이온 교환 등온선을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 스트론튬 이온 교환 등온선을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)를 이용하여 다량의 경쟁 이온(Na^{+}, Ca^{2+})이 존재하거나 존재하지 않는 조건 하에서 미량의 방사성 세슘 이온(^{137}Cs) 또는 스트론튬 이온(^{90}Sr) 제거율을 측정한 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 세슘 이온 흡착 전·후 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 스트론튬 이온 흡착 전·후 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 세슘 이온 흡착 후 XPS C1s 디콘볼루션 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 스트론튬 이온 흡착 후 XPS C1s 디콘볼루션 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 세슘 이온 흡착 후 XPS Cs 3d 디콘볼루션 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 스트론튬 이온 흡착 후 XPS Cs 3d 디콘볼루션 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 세슘 이온 흡착 후 SEM-EDX 분석 결과를 나타낸 것이다(상: SEM 이미지, 하: 원소의 종류와 함량w%)

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 4가지 유형의 가스화 바이오차(W, WCM, WFW, WFWK)에 대한 스트론튬 이온 흡착 후 SEM-EDX 분석 결과를 나타낸 것이다(상: SEM 이미지, 하: 원소의 종류와 함량w%)

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 2가지 유형의 가스화 바이오차(W, WFWK)에 대한 세슘 이온 흡착 후 K-edge EXAFS 스펙트럼을 나타낸 것이다((a) k3x(k) 진동, (b) 해당 방사형 구조 함수(RSF)). 검은색 실선은 실험 데이터를 나타내며, 검은색 점선은 적합 데이터를 나타냄.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 수중의 방사성핵종을 효과적으로 흡착하여 제거할 수 있는 바이오차의 제조방법을 제공함에 특징이 있다.

[0021] 구체적으로 본 발명에 따른 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법은, a) 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물이 혼합된 혼합물을 800-900℃의 온도 범위에서 열분해 가스화 공정을 통해 바이오차를 제조하는 단계; b) 바이오차를 수산화칼륨(KOH) 용액에 넣고 교반시킨 후 건조하는 단계; 및 c) 건조된 바이오차를 800 내지 900℃의 온도 조건에서 활성화시키는 단계를 포함한다.

[0022] 탄소 기반의 흡착제인 바이오차(biochar)는 저비용, 자연으로부터 얻을 수 있는 바이오매스를 이용가능하며, 풍부한 탄소 함량, 다양한 환경 분야에 적용가능성 등의 장점으로 인하여 주목을 끌고 있다. 바이오차는 큰 표면적, 높은 다공성 및 다양한 미네랄 성분과 같은 고유한 특성으로 인해서 유기오염물질 및 중금속 등 다양한 오염물질을 제거하기 위한 용도로 사용 가능하다.

[0023] 본 발명에서 사용하는 바이오매스는 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물이다.

[0024] 본 발명에서는 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물로부터 가스화 바이오차를 제조하였고, 상기 가스화 바이오차를 수산화칼륨(KOH)으로 활성화하여 바이오차의 표면에 다양한 작용기(C-OH, O-C=O)를 도입함으로써 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)의 흡착 효과를 향상시킬 수 있는바, 이를 수중에서 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬) 제거용 흡착제의 원료로 유용하게 사용할 수 있음을 확인하였다.

[0025] 본 발명의 수중 방사성핵종 제거용 바이오차의 제조방법의 과정을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0026] 먼저, 본 발명의 제조방법에서 a) 단계는 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물이 혼합된 혼합물을 열분해 가스화 공정을 통해 바이오차를 제조하는 단계로서, 자세하게는 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물을 4:6의 중량비로 혼합한 혼합물을 800-900℃의 온도 범위의 가스화기로 공급하여 건조, 열분해, 연소 및 가스화의 4가지 반응 영역에 3시간씩 체류하는 과정을 거쳐 최종적으로 수득될 수 있다. 이때, 공급원료인 음식물 쓰레기는 탈수기를 사용하여 68℃에서 12시간 동안 건조시켜 수분을 제거된 형태일 수 있으며, 목재 폐기물은 메스키트 목재 폐기물(Kingsford Manufacturing Co., USA)일 수 있다.

[0027] 본 발명에서는 상기 a) 단계를 통해 제조된 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물 가스화 바이오차를 간략하게 'WFW'로 명명하였다.

[0028] 본 발명의 b) 단계는 바이오차를 수산화칼륨(KOH) 용액에 넣고 교반시킨 후 건조하는 단계로서, 자세하게는 상

기 a) 단계를 통해 수득한 바이오차에 고체 대 용액 1:1 비율로 1M 수산화칼륨(KOH) 용액을 넣고 25℃에서 2시간 동안 계속 교반한 다음, 오븐에서 110℃에서 하루동안 건조할 수 있다.

[0029] 본 발명의 c) 단계는 건조된 바이오차를 800 내지 900℃의 온도 조건에서 활성화시키는 단계로서, 자세하게는 상기 b) 단계를 통해 수득한 바이오차를 7℃/min의 가열속도로 최고 온도 800℃ 내지 900℃에서 2시간 내지 3시간 동안 활성화시킬 수 있다.

[0030] 본 발명에서는 상기 b) 및 c) 단계를 통해 제조된 수산화칼륨(KOH)으로 활성화된 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물 가스화 바이오차를 'WFWK'로 명명하였다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 수중 방사성핵종 제거용 바이오차를 제공한다.

[0032] 상기 방법으로 제조된 본 발명의 수산화칼륨(KOH)으로 활성화된 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물 가스화 바이오차(WFWK)는 수중에 있는 세슘 또는 스트론튬과 같은 방사성핵종을 효과적으로 제거할 수 있는바, 수중 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬) 제거 용도를 갖는 바이오차로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명은 수산화칼륨(KOH)으로 활성화된 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물 가스화 바이오차(WFWK)를 유효성분으로 포함하는, 방사성핵종 흡착제 조성물을 제공한다.

[0034] 본 발명의 방사성핵종 흡착제 조성물은 수산화칼륨(KOH)으로 활성화된 음식물 쓰레기 및 목재 폐기물 가스화 바이오차(WFWK)를 유효성분으로 포함함으로써, 수중 내 방사성핵종(세슘 또는 스트론튬)을 효과적으로 제거할 수 있다.

[0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0038] **<실시예>**

[0040] **1. 재료 및 실험방법**

[0042] <1-1> 화학물질 및 시약

[0043] 비방사성 염화세슘(CsCl, assay 99%, Junsei Chemical, Japan)과 염화스트론튬 육수화물($SrCl_2 \cdot 6H_2O$, American Chemical Society 등급 시약, Sigma)을 비방사성 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온의 공급원으로 사용하였다. 모든 용액은 증류된 탈이온수에 용해시켜 제조되었다.

[0045] <1-2> 본 발명의 가스화 바이오차 제조

[0046] 본 실험에서는 4가지 유형의 가스화 바이오차를 사용하였다. 바이오차는 이전 연구에서 기술된 방법으로 회전 오거(10kW, All Power Labs, Berkeley, CA)가 있는 배치 호퍼로 구성된 고정층 하향 기류 가스화기에서 합성되었다(Ng, W. C., You, S. , Ling, R., Gin, K. Y.-H., Dai, Y. and Wang, C.-H. (2017) Co-gasification of woody biomass and chicken manure: Syngas production, biochar reutilization, and cost-benefit analysis. Energy, 139, pp. 732-742; Yang, Z., Koh, S.K., Ng, W.C., Lim, R.C., Tan, H.T., Tong, Y.W., Dai, Y., Chong, C., Wang, C.-H. 2016. Potential application of gasification to recycle food waste and rehabilitate acidic soil from secondary forests on degraded land in Southeast Asia. Journal of environmental management, 172, 40-48.). 목재 폐기물은 닭 비료와 음식물 쓰레기와 혼합하기 위해 사용되었다. 바이오차는 W(100% 목재), WCM(30% 닭 비료, 70% 목재), WFW(음식 쓰레기 40%, 60% 목재) 등 3종을 사용하였다. 혼합물에 목재 폐기물, 닭 비료, 음식물 쓰레기 비율을 다르게 사용한 이유는 기체화 시 호퍼의 브리지를 방지하기 위해서였다. 공급원료비는 예비실험에서 호퍼의 차단을 최소화하기 위해 최적화되었으며, 따라서 원료가 아래로 흘러내리는 흐름을 방해하지 않도록 하였다. 또한 목재 폐기물은 바이오차의 탄소 함량을 증가시키면

서 에너지 소비의 효율성을 높이는 데 기여하였다.

[0047] 자세하게는, 공급 원료로 닭 비료, 음식물 쓰레기 및 메스키트 목재 폐기물(Kingsford Manufacturing Co., USA)을 준비하였다. 닭 비료는 양계장에서 수거한 닭의 분변을 탈수기(Excalibur Parallex 9 Trays commercial dehydrator)를 사용하여 68℃에서 24시간 동안 건조시켜 수분을 제거하여 준비하였다. 음식물 쓰레기는 탈수기(Excalibur Parallex 9 Trays commercial dehydrator)를 사용하여 68℃에서 12시간 동안 건조시켜 수분을 제거하여 준비하였다. 메스키트 목재 폐기물(Kingsford Manufacturing Co., USA)의 크기는 대략 2.54-3.81 cm였다. 상기 과정을 통해 준비한 공급 원료들은 하기 표 1의 조성으로 혼합한 후 혼합 가스화(co-gasification) 공정을 통해 바이오차를 제조하였다. 가스화기는 10kg/h의 공급원료 섭취율을 갖는 10kW 고정층 하향기류 가스화기(All Power Labs, Berkeley, CA)를 사용하였으며, 가스화기 내부의 반응기를 가열하여 800-900℃의 온도 범위에 도달하면 회전식 오거가 시작되어 10kg/h의 속도로 공급 원료를 가스화기로 공급하고 건조, 열분해, 연소 및 환원(가스화)의 4가지 반응 영역을 거쳤다. 각 영역에서 약 3시간씩 체류하였다. 이러한 가스화 공정을 적용하여 생산한 본 발명의 바이오차는 각각 “W”, “WCM”, “WFW”로 명명하였다(하기 표 1 참조).

표 1

[0049] 가스화 바이오차의 공급 원료의 조성(중량%)

공급 원료	약칭
100% 목재 폐기물	W
30% 닭 비료 및 70% 목재 폐기물	WCM
40% 음식물 쓰레기 및 60% 목재 폐기물	WFW

[0051] 한편, WFW 바이오차의 경우 흡착성을 높이기 위해 1M KOH로 활성화시켰다. 자세하게는, WFW 바이오차에 고체 대 용액 1:1 비율로 1M KOH 용액을 넣고 25℃에서 2시간 동안 계속 교반하였다. 그런 다음 혼합물을 오븐에서 110℃에서 하루동안 건조하였다. 건조된 바이오차는 850℃에서 2시간 동안 활성화되었으며 가열 온도 속도는 7℃ min^{-1}로 맞추어 주었다. 이러한 과정을 거쳐 최종적으로 제조된 본 발명의 바이오차는 “WFWK”로 명명하였다.

[0053] <1-3> 흡착 동역학

[0054] 흡착 속도 평가는 배치 실험을 사용하여 수행되었다. 세슘 이온 흡착 속도의 경우 각 시료에 0.1 g 바이오차와 함께 5 mg/L 세슘 농도의 200 mL 용액이 함유되어 있는 350 mL 폴리프로필렌 병에 테플론 밀봉 마개로 밀봉하여 실험을 수행하였다. 스트론튬 이온 흡착 속도의 경우 시료마다 50 mg/L 스트론튬 농도의 80 mL 용액에 0.2 g 바이오차와 함께 350 mL 폴리프로필렌 병에 테플론 밀봉 마개로 밀봉하여 실험을 수행하였다. 각 시간 구간(0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 30.0, 60.0, 150.0, 300, 600, 1440 및 2880분)마다 시료를 채취하여 분석하였고, 실험의 정확성을 높이기 위해 중복 실험을 수행하였다. 용액의 잔류 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 농도는 ICP-MS(ELAN DRC II, PerkinElmer, USA)를 사용하여 분석하였다. 각 시간 간격마다 바이오차에 의해 흡착된 Cs^{+} 및 Sr^{2+}의 양은 다음 방정식(Eq.1)을 기반으로 계산되었다.

[0055] $$Q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \qquad (Eq.1)$$

[0056] 여기서, Q_t는 시간 t에서 Cs^{+} 또는 Sr^{2+}의 흡착량이고(mg/g), C_0과 C_t는 시간 t에서 각각 초기 및 잔류 용액상 Cs^{+} 또는 Sr^{2+} 농도(mg N/L)이다. V와 m은 각각 각 샘플에서 용액의 부피(L) 및 바이오차의 투여량(g)이다.

[0057] 유사 1차 반응속도 모델(Eq.2)은 액체-고체 흡착률을 설명하기 위해 라거그렌에 의해 처음 제안되었고, 화학 흡착이 일어났을 때 유사 2차 반응속도 모델(Eq.3)은 Ho에 의해 제안되었다. 두 가지 모두 흡착 운동학 데이터를 적합시키기 위해 종종 잠재적 예측 모델로 적용되며, 두 가지 모두 결정된 운동학 데이터에 적합하기 위해 이

연구에서 사용되었다.

[0058] $$Q_t = Q_{e1}(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (Eq.2)$$

[0059] $$Q_t = \frac{k_2 Q_{e2}^2 t}{1 + k_2 Q_{e2} t} \qquad (Eq.3)$$

[0060] 여기서 k_1과 k_2는 각각 1차 및 2차 속도 상수이고 Q_{e1}과 Q_{e2}는 각각 유사 1차 및 유사 2차 반응속도 모델에 의해 추정된 최대 흡착량이다.

[0062] <1-4> 흡착 등온선

[0063] 흡착 이온 교환 등온선은 배치 실험을 통해 조사되었다. 바이오차(0.2 g)를 50 mL 센트리퓨즈 튜브로 25±0.5℃에서 다양한 세슘이온 농도(20 ~ 2000 mg/L)의 35 mL 용액과 혼합하였다. 바이오차(0.05 g)를 50 mL 센트리퓨즈 튜브로 25±0.5℃에서 다양한 스트론튬 농도(5 ~ 500 mg/L)의 20 mL 스트론튬 용액과 혼합하였다. 모든 시료는 150rpm에서 24시간 동안 교반한 후 0.2 μm 친수성 주사기 필터를 사용하여 여과하여 ICP-MS(ELAN DRC II, PerkinElmer, USA) 및 원자흡광분석법(AAS)을 통해 분석하였다. 실험을 통해 얻은 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착 데이터는 최승 제곱법을 사용하여 비선형 회귀분석을 통해 Langmuir(Eq.4), Freundlich(Eq.5), Sips(Eq.6) 및 Redlich-Peterson(Eq.7) 흡착등온식을 기반으로 계산되었다.

[0064] Langmuir isotherm: $$q_e = \frac{bC_e q_m}{1 + bC_e} \qquad (Eq.4)$$

[0065] Freundlich isotherm: $$q_e = K_f C_e^{1/n} \qquad (Eq.5)$$

[0066] Sips isotherm: $$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/n}}{1 + K_s C_e^{1/n}} \qquad (Eq.6)$$

[0067] Redlich-Peterson isotherm: $$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha R C_e^g} \qquad (Eq.7)$$

[0069] 여기서, C_e(mg L^{-1})는 Cs^+ 또는 Sr^{2+}의 평형 농도이다. q_m은 바이오차의 잠재적 흡착 최대값(mg g^{-1})이다. b는 결합 에너지 상수(L mg^{-1})이고, K_f[(mg g^{-1})(L mg^{-1})$^{1/n}$] 및 1/n(L g^{-1})은 각각 평형 상태에서 Freundlich 상수와 지수 인자이다. K_s는 흡착 친화도를 나타내는 상수(L mg-1)이다. K_R은 흡착 용량 상수(L g^{-1})이며, αR 및 g는 각각 등온 상수(L mg^{-1}) 및 지수 인자이다.

[0071] <1-5> 데이터 모델링

[0072] 결정계수(R^2)(Eq.8), 수정된 결정계수(R^2_{adj})(Eq.9), 예측의 제곱 평균 제곱근 오차(RMSEP)(Eq.10) 및 편차에 대한 성능 비율(RPD)을 설명하는 방정식 (Eq.11)은 아래와 같다.

[0073] $$R^2 = 1 - [(\Sigma^n (q_{e'meas} - q_{e'calc})^2 \div (\Sigma^n (q_{e'meas} - q_{e'measmean})^2)] \qquad (Eq.8)$$

[0074] $$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \times \frac{(n-1)}{(n-p)} \qquad (Eq.9)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n-1}} \Sigma_i^n (q_{e'meas} - q_{e'calc})^2 \quad (Eq.10)$$

[0075]

[0076] $$RPM = SD/RMSEP \quad (Eq.11)$$

[0077] 여기서 n은 표본 수, p는 독립변수 수이며, $q_{e'\ meas}$는 관측치, $q_{e'\ calc}$은 추정치, $q_{e'\ meas\ mean}$은 관측치의 평균치를 나타낸다.

[0079] <1-6> 경쟁 이온 존재 시 방사능 제거

[0080] W, WCM, WFW 및 WFWK 바이오차에 대해 ^{137}Cs와 ^{90}Sr를 사용하여 방사능 시험을 수행하였다. 바이오차(20mg)는 방사능이 각각 290 Bq/mL(약 90.63ppt), 185 Bq/mL(약 35.5ppt)인 ^{137}Cs과 ^{90}Sr 용액 20 mL(0.001 g/mL)으로 실험하였다. 경쟁 이온 효과를 분석하기 위해 ^{137}Cs와 ^{90}Sr 용액에 Na^+와 Ca^{2+} 이온(100ppm)도 첨가하였다. 24시간 후 상등액을 샘플링하여 0.2㎛ 시린지 필터를 사용해 여과하였다. 흡착 전·후의 ^{137}Cs 및 ^{90}Sr 방사능은 다채널 분석기가 장착된 고순도 게르마늄 검출기를 이용한 고해상도 감마 분광법(CANBERRA Industries,USA) 및 액체 섬광 계수기(Hidex 300SL, Finland)를 이용하여 방사능을 측정하였다.

[0082] <1-7> 분자 및 거시적 관찰을 위한 바이오차 특성화

[0083] SEM-EDX, BET, XRD, FT-IR 및 싱크로트론 기반 조사(EXAFS)를 사용하여 흡착 메커니즘을 확인하였다.

[0084] 에너지 분산 분광계가 장착된 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM; Quanta 250 FEG)을 사용하여 바이오차의 표면 형태 및 원소 조성을 결정하였다. 비표면적, 기공 부피, 기공 크기 및 기공률은 -196℃에서 N_2 흡착-탈착 등온선 분석을 사용하여 부피 흡착 분석기(ASAP 2020, Micrometrics)를 사용하는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법에 의해 결정되었다. 푸리에 변환 적외선 분광기 스펙트럼은 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착 전·후의 바이오차에 대한 Auto IMAGE microscope(Perkin-Elmer)이 장착된 Spectrum GX system을 사용하여 기록되었다. FT-IR은 4000-550 cm^{-1} 범위에서 측정하여 Cs^+/Sr^{2+}와 바이오차의 기능기 간의 분자 결합을 확인하였다. 선택된 원소 신호(C1s, N1s, Cs3d, Sr3d)의 변화를 XPS를 이용하여 결정함으로써 물질의 작용기와 관련된 특성을 평가하였다. 스펙트럼은 40 eV 통과 에너지에서 단색 Al Kα(1486.6 eV) X선 소스에서 수집되었다. 바이오차의 결정학적 구조는 Cu Kα 방사선 소스(40kV 및 40mA)가 있는 Bruker AXS D8 diffractometer를 사용하여 X선 회절 분석에 의해 확인되었다.

[0085] K-edge EXAFS spectra는 Si(111) 이중 결정 모노크로메이터(double-crystal monochromator)와 두 개의 거울을 사용하여 Pohang Light Source(PLS, Pohang, Korea)의 10C XAFS beamline에서 기록되었다. 자세하게는, Cs K-edge(35.984 keV)에 대한 에너지 보정은 농도가 질화붕소(BN)를 사용하여 희석된 고체 CsCl 표준을 사용하여 투과 모드에서 수행되었다. 샘플의 EXAFS 스펙트럼은 게르마늄(Ge) 반도체 검출기를 사용하여 기록되었다. 기록된 EXAFS 스펙트럼은 REX2000(Rigaku Co. Ltd., 일본) 및 FEFF 7.0을 사용하여 피팅되었다. 초기에 원시 스펙트럼에서 배경을 빼서 EXAFS 진동을 추출한 다음 $k^3x(k)$ EXAFS 함수의 푸리에 변환을 1.5-8.0 범위로 계산하여 방사형 구조 함수(RSF)를 얻었다. 적합도의 정확도를 보장하기 위해 적합도 매개변수 잔차 계수(R_f, %)를 다음 방정식(Eq.12)을 기반으로 계산되었다.

$$R_f = \Sigma \frac{\{k^3 x_{obs}(k) - k^3 x_{cal}(k)\}^2}{\{k^3 x_{obs}(k)\}^2} \quad (EQ.12)$$

[0086]

[0087] 여기서 $x_{obs}(k)$ 및 $x_{cal}(k)$는 각각 주어진 k(Å-1)에서 실험 및 계산된 흡수 계수를 나타낸다.

[0089] **2. 실험결과**

[0091] <2-1> X선- 회절 패턴 분석

[0092] 상기 <1-2>에서 제조된 본 발명의 가스화 바이오차 및 화학적으로 활성화된 바이오차(W, WCM, WFW 및 WFWK)의 XRD 패턴을 연구하여 물질의 결정적 성질을 평가하였다. 4개의 바이오차의 XRD 스펙트럼은 탄소, 실리콘, 칼슘 및 알루미늄의 광범위한 광물 성분의 존재를 나타냈고, 뾰족한 피크는 더 높은 방향성을 나타내는 것을 보여준다. 네 개의 바이오차에는 quartz, calcite, coeruleolactite, aragonite, CaO, and $Ca(OH)_2$와 같은 다량의 결정 물질이 나타났다(도 2 참조). 그러나 WFWK와 WFW 바이오차는 더 많은 결정물질을 보였으며 WCM과 W 바이오차에서 감소 또는 제거되었다. W 바이오차만이 무정형 유기성분에 기인한 15~30° 사이의 회절 피크를 보였다. 네 개의 바이오차 모두에서 약 29.4°의 강도 피크가 calcite($CaCO_3$)의 존재를 드러낸 반면, WFWK와 WFW는 다른 두 개의 바이오차에 비해 마이크로 범위에 있지만 더 많은 calcite($CaCO_3$)의 존재를 나타내는 최고 강도 피크를 보였다.

[0094] <2-2> 바이오차의 물리적 특성

[0095] 상기 <1-2>에서 제조된 본 발명의 가스화 바이오차 및 화학적으로 활성화된 바이오차(W, WCM, WFW 및 WFWK)의 물리적 특성에서 WFWK(841.3m^2/g, 0.36cm^3/g)에서 가장 높은 표면적(SA)과 기공 체적이 관찰되었고, 그 다음으로 WCM, W, WFW 바이오차 순으로 높은 것으로 관찰되었다. KOH 활성화로 WFW에 비해 WFWK의 표면적과 기공 체적이 8.5배 증가하였다. 이는 KOH 처리를 통해 타르 입자를 세척(제거)함으로써 모공의 막힘이 제거되었기 때문일 수 있다. 회분(Ash) 함량은 WFW와 WFWK(하기 표 2 참조) 모두 높았으며, 이는 원료에 음식물 쓰레기가 있기 때문일 가능성이 높다. 식품 폐기물에 뼈와 달걀껍질 잔류물과 같은 높은 미네랄 성분이 존재하면 결과 바이오차의 회분 함량이 증가한다. 회분은 물에 용해될 수 있어 표면 위치에서 교환 가능한 양이온이 증가하여 이온 교환을 통해 Cs^+ 및 Sr^{2+} 고정화를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 바이오차 4종은 유사한 휘발성 물질 함량을 보였으나, Resident matter(고정 탄소) 함량은 W(47.02%)와 WCM(43.38%)으로 가장 높았다. 이는 W와 WCM 바이오차가 C/Aromatic C가 안정적이라는 것을 의미한다. 이는 WFW 및 WFWK 바이오차에 비해 WCM과 WCM 바이오차의 혼합 원료에서 목재 폐기물의 비율이 높기 때문일 수 있다. 이러한 결과는 고정 탄소 함량 또한 공급 원료에 의존했음을 의미한다.

표 2

[0097] 바이오차의 물리화학적 특성

바이오차	총 표면적 m^2/g	기공 체적 cm^3/g	회분(ash) wt%	휘발분(Volatile Matter) wt%	고정탄소(Resident matter) wt%
W	112.9	0.01	8.82	37.05	47.02
WCM	347.8	0.08	20.37	26.38	43.38
WFW	98.9	0.04	48.00	34.40	12.20
WFWK	841.3	0.36	54.80	19.70	18.20

[0099] <2-3> 수용액에서 바이오차의 세슘 및 스트론튬 이온 흡착 속도 평가

[0100] 상기 <1-2>에서 제조된 본 발명의 가스화 바이오차 및 화학적으로 활성화된 바이오차(W, WCM, WFW 및 WFWK)의 동적 거동을 평가하기 위해 세슘 이온과 스트론튬 이온 흡착 속도를 평가하였다. 세슘 이온 및 스트론튬 이온 흡착 속도 데이터가 유사 1차(Pseudo-first order, PFO) 및 유사 2차(Pseudo-second order, PSO) 반응속도 모델로 피팅을 하였다. 모형 적합 매개변수는 하기 표 3에 나타내었고, 바이오차의 모델 피팅은 도 3 및 4에 나타나 있다. 그 결과 W, WFW, WFWK 바이오차는 유사 2차 반응속도 모델에 잘 적합하였으나 WCM 바이오차는 세슘 이

온과 스트론튬 이온(하기 표 3 참조) 모두 유사 1차 반응속도 모델에 적합하였다. 결과에 따르면 세슘 이온과 스트론튬 이온은 화학 흡착 과정을 통해 W, WFW, WFWK 바이오차에 흡착되었으며, 이는 바이오차 표면의 기능기와 세슘 이온과 스트론튬 이온 간의 화학 반응을 나타낸다(Ballova, S., Pipiska, M., Fristak, V., Duriska, L., Hornik, M., Kanuuchova, M., Soja, G. 2020. Pyrogenic carbon for decontamination of low-level radioactive effluents: Simultaneous separation of 137Cs and 60Co. Progress in Nuclear Energy, 129, 103484). 또한, 세슘과 스트론튬 이온의 흡착 속도는 용액 내 세슘과 스트론튬 이온 농도보다 바이오차 표면의 흡착 부위의 가용성에 더 많이 의존한다는 것을 의미한다(Liu, Y. 2008. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 320(1), 275-278; Liu, 2008; Mandal, A., Singh, N. 2016. Kinetic and isotherm error optimization studies for adsorption of atrazine and imidacloprid on bark of Eucalyptus tereticornis L. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 51(3), 192-203). 그러나 유사 1차 반응속도 모델에 WCM 바이오차가 피팅됨에 따라 세슘과 스트론튬 이온 흡착은 물리 흡착을 통해 WCM 바이오차에 흡착되는 것으로 나타났다. 또한, 흡착은 주로 용액의 평형 세슘 이온과 스트론튬 이온 농도에 좌우된다는 것으로 나타났다.

표 3

[0102] 바이오차의 세슘 및 스트론튬 이온 흡착에 예측된 속도 모델 인자

흡착물질	속도 모델	매개변수	바이오차			
			W	WCM	WFW	WFWK
세슘	유사 1차(Pseudo-first order)	q_e(mg/g)	7.28	5.61	5.65	12.40
		k_1(/min)	7.01	3.06	4.52	2.74
		R^2	0.66	0.81	0.72	0.71
		R^2_{Adj}	0.61	0.78	0.68	0.66
		RMSEP	0.06	0.21	0.12	0.99
		RPD	1.33	1.91	1.58	1.04
	유사 2차(Pseudo-second order)	q_e(mg/g)	7.31	5.69	5.71	13.04
		k_2(g/mg.min)	9.00	1.51	2.95	0.24
		R^2	0.66	0.66	0.85	0.97
		R^2_{Adj}	0.60	0.60	0.82	0.96
		RMSEP	0.05	0.28	0.09	0.32
		RPD	1.29	1.26	2.21	5.26
스트론튬	유사 1차(Pseudo-first order)	q_e(mg/g)	7.80	5.63	5.71	11.56
		k_1(/min)	2.77	3.31	2.32	2.92
		R^2	0.52	0.87	0.86	0.49
		R^2_{Adj}	0.44	0.85	0.84	0.41
		RMSEP	0.62	0.14	0.25	0.82
		RPD	1.03	2.45	2.34	1.07
	유사 2차(Pseudo-second order)	q_e(mg/g)	8.22	5.71	5.87	11.94
		k_2(g/mg.min)	0.59	1.73	0.79	0.49
		R^2	0.84	0.76	0.88	0.81
		R^2_{Adj}	0.81	0.73	0.86	0.78
		RMSEP	0.37	0.19	0.23	0.50
		RPD	2.19	1.65	2.52	2.02

q_e: 평형 상태에서 세슘 또는 스트론튬 이온 흡착량
k_1 = 1차 반응속도 상수
k_2 = 2차 반응속도 상수
R^2: 결정계수(coefficient of determination)
R^2_{Adj}: 수정된 결정계수(adjusted coefficient of determination)
RMSEP: 평균 제곱근 편차(root mean square error of prediction)
RPD: 성능 대 편차 비율(ratio of performance to the deviation)

[0104] <2-4> 수용액에서 바이오차들의 세슘 및 스트론튬 이온 흡착 최대량 평가

[0105] 흡착 이온 교환 등온선은 배치 실험을 통해 조사되었다. 도 5 및 도 6은 바이오차를 이용한 세슘 및 스트론튬 이온 흡착에 가장 적합한 이온 교환 등온선 (ion-exchange isotherm) 중에 Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson 및 Sips 모델을 나타내며, 표 4는 등온체 모델의 모델 피팅 매개변수를 보여준다. 4개의 바이오차는 상관 계수가 더 높고 성능 대 편차 비율이 더 높은 세슘 이온 흡착에서는 Redlich-Peterson 모델에 가장 적합하였다. 그럼에도 불구하고, Redlich-Peterson 방정식은 Langmuir와 Freundlich 방정식에 기초해 도출되었다. Redlich-Peterson 방정식에서 지수 "G"가 0에 도달하면 방정식은 Freundlich 조건에 접근한다. 반면 지수 "G"가 1에 도달하면 방정식은 더 Langmuir가 된다. 바이오차 4개의 'G'값(0.92 ~ 1.81)이 1에 가깝거나 그 이상이기 때문에, 4개의 바이오차에 의한 세슘 이온 흡착은 Langmuir 흡착 이온 교환 등온선에 따른다는 것이 명백하다. 따라서 세슘 이온 흡착은 세슘 이온과 바이오차의 작용기 사이에 강한 화학적 상호작용이 있는 균질환 표면에서 발생하며, 모든 흡착 부위는 동일한 흡수 에너지를 가진다(Ifthikar, J., Wang, J., Wang, Q., Wang, T., Wang, H., Khan, A., Jawad, A., Sun, T., Jiao, X., Chen, Z. 2017. Highly Efficient Lead Distribution by Magnetic Sewage Sludge Biochar: Sorption Mechanisms and Bench Applications. Bioresource Technology, 238, 399-406).

[0106] W 바이오차의 스트론튬 이온 흡착 운동 데이터는 heterogeneous 표면에서 다층 흡착을 제안하는 Freundlich 모델에 잘 맞았다(Palansooriya, K.N., Kim, S., Igalavithana, A.D., Hashimoto, Y., Choi, Y.-E., Mukhopadhyay, R., Sarkar, B., Ok, Y.S. 2021. Fe(III) loaded chitosan-biochar composite fibers for the removal of phosphate from water. Journal of Hazardous Materials, 415, 125464). WCM과 WFW 바이오차는 Redlich-Peterson 모델에 가장 적합하였다. WCM(G=0.58)과 WFW(G=1.45)의 Redlich-Peterson 방정식에서 더 높은 "G" 값은 스트론튬 이온 흡착이 Langmuir 흡착을 따르는 것을 나타낸다. WFWK는 Langmuir와 Freundlich 모델이 결합된 Sips 모델에 가장 적합하였다(Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2-10). Sips 방정식의 무차원 이질성 인자 (n)는 또한 "n"이 0과 1 사이일 때 시스템의 이질성을 설명하는 데 사용될 수 있다. n=1일 때 Sips 방정식은 균질 흡착 공정을 추론하는 Langmuir 방정식에 도달한다(Kumara, N., Hamdan, N., Petra, M.I., Tennakoon, K.U., Ekanayake, P. 2014. Equilibrium isotherm studies of adsorption of pigments extracted from Kuduk-kuduk (Melastoma malabathricum L.) pulp onto TiO2 nanoparticles. Journal of Chemistry, 2014). 따라서 WFWK 바이오차에 의한 스트론튬 이온 흡착은 이질성 인자 값(n=0.76)이 1.0에 근접함에 따라으로 명백하게 나타나는 균질 흡착 공정이다.

[0107] 세슘 및 스트론튬 이온에 대한 4개의 바이오차의 단층 흡착 용량은 Langmuir 흡착 등온 모델을 사용하여 계산되었다(하기 표 4 참조). 4개의 바이오차에 평형 세슘 이온과 스트론튬 이온 농도로 흡착된 세슘 이온과 스트론튬 이온의 양은 WFWK > WFW > WCM > W의 순서를 따랐다. WFWK, WFW, WCM, W 바이오차의 Langmuir 최대 세슘 이온 흡착 용량은 각각 62.73, 41.04, 36.2, 32.02mg/g이었다. WFWK, WFW, WCM, WCM 바이오차에서 각각 42.95, 26.76, 22.89, 19.44mg/g의 최대 스트론튬 이온 흡착 용량이 관찰되었다. 이 결과는 WFWK 바이오차의 흡착 성능이 다른 3개의 바이오차보다 우수하다는 것을 보여준다. 따라서 WFWK 바이오차는 KOH와의 화학적 활성화를 통해 개선된 물리화학적 특성을 가지고 있어 높은 세슘 이온과 스트론튬 이온 흡착 용량을 얻었다고 판단할 수 있다. 이러한 활성화로 인해 활성화되지 않은 WFW, WCM 및 W 바이오차에 비해 KOH으로 화학적으로 활성화된 WFWK 바이오차의 경우 세슘 및 스트론튬 이온 흡착이 향상되었다. 이전의 연구들은 수용 매체에서 세슘과 스트론튬 이온 제거를 위한 저비용 바이오 기반 흡착제를 개발하였다. 예를 들어, 코코넛 쉘 활성탄(0.76mg/g), 변형 소나무 바이오매스(8.74mg/g), 산화 다벽 탄소나노튜브(12.75mg/g), 호두껍질(4.94mg/g)의 세슘 이온 흡착 용량은 본

연구에서 기체화된 바이오차에 비해 낮았다. 또한 본 연구에서 바이오차의 스트론튬 이온 흡착 용량은 코코넛 쉘 활성탄(2.02mg/g), 피칸 쉘 기반 활성탄(8.8mg/g), 하수 슬러지 유도 활성탄(12.11mg/g) 등 활성탄 흡착제에 비해 크다. 문헌의 결과와 비교했을 때, 본 연구에서 가스화 및 화학적 활성화된 바이오차, 특히 WFWK 바이오차는 수용액에서의 세슘 이온과 스트론튬 이온 제거에서 매우 우수한 것으로 나타났다.

표 4

[0109] 바이오차의 세슘 및 스트론튬 이온 흡착에 예측된 이온 교환 등온선 모델 인자

흡착물질	등온선 모델	매개변수	바이오차			
			W	WCM	WFW	WFWK
세슘	Freundlich	K_F(mg/g) (L/mg)$^{1/n}$	1.23	1.39	1.57	1.97
		1/n (L/g)	0.45	0.43	0.43	0.47
		R^2	0.87	0.75	0.79	0.91
		R^2_{Adj}	0.86	0.73	0.78	0.90
		RMSEP	4.30	5.53	5.34	5.65
		RPD	2.63	1.83	2.09	3.36
	Langmuir	q_m(mg/g)	32.02	36.21	41.04	62.73
		b (L/mg)	0.004	0.005	0.003	0.005
		R^2	0.85	0.85	0.90	0.97
		R^2_{Adj}	0.84	0.84	0.89	0.96
		RMSEP	4.69	4.23	3.82	3.25
		RPD	2.02	2.64	3.08	5.89
	Sips	q_m (mg/g)	37.61	32.11	40.45	68.77
		K_s(L/mg)	0.002	0.003	0.0001	0.008
		1/n	1.11	1.11	1.63	0.84
		R^2	0.95	0.88	0.78	0.97
		R^2_{Adj}	0.94	0.87	0.75	0.96
		RMSEP	2.70	3.85	5.57	3.12
		RPD	4.36	2.72	2.63	5.99
	Redlich-Peterson	K_R(L/g)	0.124	0.123	0.085	0.340
		αR (L/mg)	0.0008	0.0004	0.0001	0.009
		G	1.81	1.26	1.35	0.92
		R^2	0.95	0.89	0.93	0.97
		R^2_{Adj}	0.94	0.87	0.92	0.96
		RMSEP	2.61	3.63	3.11	3.20
		RPD	4.55	2.99	3.63	5.92

스트론튬	Freundlich	K_F(mg/g) (L/mg)$^{1/n}$	2.94	1.11	1.35	5.20
		1/n (L/g)	0.32	0.47	0.46	0.35
		R^2	0.86	0.94	0.94	0.90
		R^2_{Adj}	0.85	0.93	0.93	0.89
		RMSEP	2.64	1.70	1.95	4.81
		RPD	2.40	3.78	3.61	2.70
	Langmuir	q_m(mg/g)	19.44	22.89	26.76	42.95
		b (L/mg)	0.03	0.007	0.009	0.029
		R^2	0.79	0.91	0.98	0.98
		R^2_{Adj}	0.76	0.90	0.97	0.97
		RMSEP	3.28	2.04	1.22	1.98
		RPD	2.05	3.03	6.26	7.24
	Sips	q_m (mg/g)	18.54	25.68	23.42	39.82
		K_s(L/mg)	0.26	0.01	0.002	0.012
		1/n	0.35	0.85	1.31	1.31
		R^2	0.61	0.90	0.98	0.99
		R^2_{Adj}	0.52	0.88	0.97	0.98
		RMSEP	4.43	2.18	1.14	1.72
		RPD	0.83	2.73	6.89	8.59
	Redlich-Peterson	K_R(L/g)	1.01	1.22	0.174	1.07
		αR (L/mg)	0.32	0.79	0.0003	0.015
		G	0.69	0.58	1.45	1.09
		R^2	0.82	0.94	0.99	0.99
		R^2_{Adj}	0.78	0.93	0.98	0.98
		RMSEP	3.03	1.70	0.92	1.84
		RPD	2.34	3.88	8.62	7.84

K_F 및 1/n 평형 상태에서 Freundlich 상수 및 지수

q_m = 바이오차의 흡착 용량

b: 결합 에너지 상수

K_s: 흡착 친화도를 나타내는 상수

K_R: 흡착 용량 상수

αR: 등온 상수

R^2: 결정계수(coefficient of determination)

R^2_{Adj}: 수정된 결정계수(adjusted coefficient of determination)

RMSEP: 평균 제곱근 편차(root mean square error of prediction)

RPD: 성능 대 편차 비율(ratio of performance to the deviation)

[0111] <2-5> 실제 오염수의 다양한 경쟁 이온들에서 본 발명 바이오차에 의한 방사성 세슘 및 스트론튬 제거 평가

[0112] 상기 <1-2>에서 제조된 본 발명의 가스화 바이오차 및 화학적으로 활성화된 바이오차(W, WCM, WFW 및 WFWK)에 대해 ^{137}Cs와 ^{90}Sr를 사용하여 방사능 시험을 수행하였다. W와 WFWK 바이오차에 의한 방사능 ^{137}Cs 제거는 ^{137}Cs과 ^{90}Sr 방사능의 290과 185 Bq/mL(약 90.63과 35.5ppt)에서 경쟁 이온(Na^+ , Ca^{2+} 100ppm)에서 측정되었다. 도 7에서 볼 수 있듯이, WFWK 바이오차는 경쟁 이온 Na^+와 Ca^{2+}가 존재하더라도 방사능 ^{137}Cs와 ^{90}Sr의 80%, 47% 이상을 제거하였다. 단, Na^+와 Ca^{2+}가 존재하는 경우 제거 효율은 Na^+가 없는 경우(83.7%, 세슘 이온 제거율), Ca^{2+} 치료

제 없는 경우(70.7%, 스트론튬 이온 제거율)에 비해 약간 낮은 것으로 나타났다.

[0113] W, WFWK 바이오차는 ^{137}Cs 제거 효율은 경쟁 이온인 Na^+ 이온 미포함 대비 경쟁 이온 Na^+ 포함시에 각각 38.1%, 6.0% ^{137}Cs 제거율이 감소했다. 이는 Na^+와 같은 경쟁 이온들의 수용액 내 ^{137}Cs 제거 효율에 부정적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 마찬가지로, Yamauchi와 연구진은(2014) Li^+, Na^+, K^+와 같은 단가 양이온의 존재가 2가 양이온(Mg^{2+}, Ca^{2+})보다 일본 참나무 숯에 대한 세슘 이온 흡착에 훨씬 강한 차단 효과를 보였다고 보고하였다(Yamauchi, S., Yamagishi, T., Kirikoshi, K., Yatagai, M. 2014. Cesium adsorption from aqueous solutions onto Japanese oak charcoal I: effects of the presence of group 1 and 2 metal ions. Journal of wood science, 60(6), 473-479). Na^+와 Cs^+ 3.6 Å, 3.25 Å으로 수화 반지름이 유사하다. 유사한 수화 반지름으로 인해 Na^+ 이온과 Cs^+ 이온의 바이오차 흡착에 대한 경쟁은 흡착 과정에서 반대 효과(antagonistic effect)를 보인다. WFWK 바이오차에 대한 스트론튬 이온 제거율은 경쟁 이온이 없거나 존재하는 경우 모두에서 W, WCM, WFW 바이오차의 2배 가까이 높은 것으로 나타났다(100mg/L Ca^+ 이온). 이러한 결과를 통해, 본 발명의 WFWK 바이오차의 경우 실제 오염수와 같은 다량의 경쟁 이온 조건 하에서 미량의 세슘 또는 스트론튬 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 우수성이 있음이 확인되었다.

[0115] <2-6> 세슘 및 스트론튬 이온 제거기작 분석을 위한 분자 및 마이크로스코픽 분석

[0116] 흡착 속도 및 이온 교환 등온분석 결과, 본 발명의 4개의 바이오차에서 세슘과 스트론튬 이온의 흡착은 화학흡착 과정이 지배하는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 세슘과 스트론튬 이온 흡착 제거의 메커니즘을 조사하기 위해, 흡착 전·후의 4개 바이오차의 FTIR 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과를 도 8 및 9에 표시하였다.

[0117] 도 8 및 9에서 나타낸 바와 같이, WFW와 WFWK 바이오차는 WCM 바이오차에 비해 기능기가 더 많은 것으로 나타났다. 분석 피크는 세슘 흡착 후 유의한 변화를 보이지 않았는데, 이는 검출 한계 때문일 수 있다. 그러나 바이오차 내 aromatic π -와 수용액 내 Cs^+ 이온 간의 상호작용에 의해 세슘 이온 흡착이 발생했다고 가정할 수도 있다(Khandaker, S., Chowdhury, M.F., Awual, M.R., Islam, A., Kuba, T. 2020. Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal. Chemosphere, 262, 127801). 또한 차콜(charcoal) 기반 흡착제에 대한 카복실기(-COOH), 카보닐기(-C=O), 페놀기-O-H와 같은 산소가 함유된 산성 기능기는 더 높은 세슘 이온 제거에 기여하는 것으로 보고되었다(Ballova, S., Pipiska, M., Fristak, V., Duriska, L., Hornik, M., Kanuchova, M., Soja, G. 2020. Pyrogenic carbon for decontamination of low-level radioactive effluents: Simultaneous separation of 137Cs and 60Co. Progress in Nuclear Energy, 129, 103484. Ballova et al., 2020; Khandaker, S., Chowdhury, M.F., Awual, M.R., Islam, A., Kuba, T. 2021. Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal. Chemosphere, 262, 127801). 마찬가지로, 4개의 바이오차에 -O-H/-N-H와 페놀릭-O-H가 있으면 세슘 이온 흡착이 촉진될수 있다.

[0118] $1380cm^{-1}$ 주변의 stretching vibration은 스트론튬 이온의 바이오차 흡착 이후에 4개의 바이오차 모두에서 스트론튬 이온 흡착에 따라 사라지거나 이동된 페놀성 -O-H를 나타낸다(도 9 참조). 스트론튬 이온을 흡착한 WFW 바이오차에서 P-O/Si-O-Si 그룹을 나타내는 $1060cm^{-1}$의 sharp peak가 나타났다. 이러한 기능기는 이전 문헌에서 보고한 대로 효과적인 방법으로 스트론튬 이온을 결합할 수 있다(Goyal, N., Gao, P., Wang, Z., Cheng, S., Ok, Y.S., Li, G., Liu, L. 2020. Nanostructured chitosan/molecular sieve-4A an emergent material for the synergistic adsorption of radioactive major pollutants cesium and strontium. Journal of Hazardous Materials, 392, 122494). 또한 WFW 및 WFWK 바이오차에서 약 $1600-1630cm^{-1}$에 위치한 aromatic group들의 aromatic C=O ring stretching (likely-COOH), C-O and C=C stretching의 high intensity peaks는 기능기와 금속의 킬레이션을 통해 스트론튬이 제거되었음을 나타내었다(Hu, R., Xiao, J., Wang, T., Chen, G., Chen, L., Tian, X. 2020. Engineering of phosphate-functionalized biochars with highly developed surface area and porosity for efficient and selective extraction of uranium. Chemical Engineering Journal, 379, 122388).

[0119] 바이오차에 의한 세슘과 스트론튬 이온 흡착에 대한 추가적인 통찰력을 확인하기 위해, 흡착 후 XPS 분석을 수

행하였다. 도 10은 세슘 이온 흡착 후 바이오차의 C1s 디콘볼루션 스펙트럼을 나타낸 것이다. C1s의 주 피크는 284eV 전후로 관측되었으며, 이는 지방족 C-H와 C-C를 나타내며, 그 외 C=C와 지방족 C-C에 해당하는 피크는 세슘 이온 흡착 WFWK 바이오차를 제외한 바이오차에서 관측할 수 있다. 그러나 WFWK 바이오차는 더 많은 기능을 보였는데, 이는 WFWK 바이오차에 의한 세슘 이온 흡착이 높은 이유일 수 있다. WFW는 유기금속 화합물에 해당하는 281 eV의 피크를 보였다. 유기금속 화합물을 형성하기 위해 바이오차에서 세슘 이온과 탄소 사이에 공유 결합이 발생했다고 가정할 수 있다(Helmke, P.A., Sparks, D.L. 1996. Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods, 5, 551-574).

[0120] 도 12는 세슘 이온의 흡착에 따른 바이오차의 디콘볼루션된 Cs+ 3d 스펙트럼을 나타낸 것이다. WFWK 바이오차의 스펙트럼은 Cs $3d_{3/2}$(740 eV) 및 Cs $3d_{5/2}$(726 eV)에 대해 두 개의 뚜렷한 피크를 나타내었는데, 이는 다른 바이오차의 스펙트럼에서는 관찰되지 않았다. 상기와 같은 결과는 WFWK 바이오차가 다른 바이오차 대비 더 많은 세슘 이온을 흡착한다는 것을 나타내는 것이다. XPS 유도 원소 조성은 WFWK, W, WFW 및 WCM이 각각 질량으로 4.60, 0.90, 0.20 및 0.10%의 세슘 이온의 함유함을 보여주었다(표 5 참조). 이러한 결과는 SEM-EDX 결과와 일치하며, 바이오차의 세슘 이온 질량 백분율이 WCM < WFW < W < WFWK 순서로 증가함을 보여주었다(도 14 참조).

[0121] (1) 지방족 C-H 및 C-C와 (2) C=C 및 지방족 C-C에 해당하는 스트론튬 흡착 바이오차에서 두 가지 주요 피크를 관측할 수 있었다(도 11 참조). WFWK 바이오차를 제외한 나머지 3개 바이오차는 약 281eV의 유기금속 화합물에 대한 최고치를 나타냈다. 세슘 이온 흡착 바이오차의 C1s XPS 디콘볼루션 결과와 유사하게 WFWK의 스펙트럼은 C-OH, O-C=O와 같은 기능기를 포함하는 산소가 더 높게 나타났다(도 11 참조). 이러한 결과는, WFWK 바이오차에 의한 스트론튬 이온 흡착이 다른 바이오차 보다 높은 것을 나타내는 것이다. 한편, 도 13에서 나타낸 바와 같이, WFWK 스펙트럼에서 Sr $3d_{5/2}$ 및 Sr $3d_{3/2}$의 뚜렷한 피크는 다른 바이오차에 비해 Sr^{2+}에 대한 WFWK의 더 높은 흡착 능력을 나타낸다. 바이오차의 XPS 유도 원소 조성은 Sr^{2+}의 질량 백분율이 WFWK(1.5%)에서 가장 높았고 WCM(0.4%)이 그 뒤를 이었다. 이러한 결과와 일치하게, EDX 원소 지도는 WFWK 바이오차가 2.34 w%의 Sr^{2+}를 함유하고 있는 반면, 다른 바이오차에서는 Sr^{2+}가 검출되지 않았다(도 15 참조). WFWK에 대한 스펙트럼은 SrO 및 SrCO3 형태가 흡착된 Sr2+의 지배적인 화학적 상태임을 보여주었다. 세슘 및 스트론튬 이온의 흡착 동안 약간의 화학적 관여가 있지만, 결과는 탄소-금속 착물을 직접 형성하는 대신 OH- 및 산소 기반 작용기가 흡착 과정에 관여할 수 있음을 시사한다. 따라서 KOH에 의한 활성화가 바이오차 표면의 특정 표면적과 수산화기의 증가를 수반하여 세슘과 스트론튬 이온에 대한 흡착 친화력이 높은 것으로 사료된다.

[0122] EXAFS 스펙트럼은 세슘 이온과 바이오차 사이에 형성된 결합을 특성화하기 위해 기록되었다. 도 16에서 표시된 Cs K-edge EXAFS 스펙트럼은 모든 샘플에서 3.11 Å에서 Cs-O 결합에 할당된 첫 번째 배위 껍질(first coordination shell)을 나타낸다. 이 외에도 두 번째 배위 껍질(second coordination shell)에 대한 뚜렷한 판독 값은 없었으며 이는 내부 구(inner-sphere) 흡착이 발생하지 않았음을 나타낸다. 따라서 수화된 세슘 이온은 외부 구체 복합체(outer-sphere complex)로서 바이오차의 표면에 정전기적으로 흡착된다. XPS 결과에서 알 수 있듯이 세슘 이온과 스트론튬 이온의 흡착은 KOH로 활성화된 WFWK 표면의 OH 작용기에 의해 유도될 수 있습니다.

표 5

[0124] 바이오차의 XPS 유도 원소(C1s, N1s, Cs3d) 조성

바이오차	Component	Binding Energy	Atomic conc.	Mass conc.
W	C 1s	284.35	98.8	97.7
	N 1s	398.55	1.2	1.3
	Cs 3d	723.9	0.1	0.9
WCM	C 1s	284.55	99	98.8
	N 1s	399.9	0.9	1.1
	Cs 3d	722.3	0	0.1

WFW	C 1s	284.6	99.3	99
	N 1s	400.3	0.7	0.8
	Cs 3d	725.5	0	0.2
WFWK	C 1s	284.38	99	94.7
	N 1s	401.03	0.6	0.7
	Cs 3d	726.03	0.4	4.6

표 6

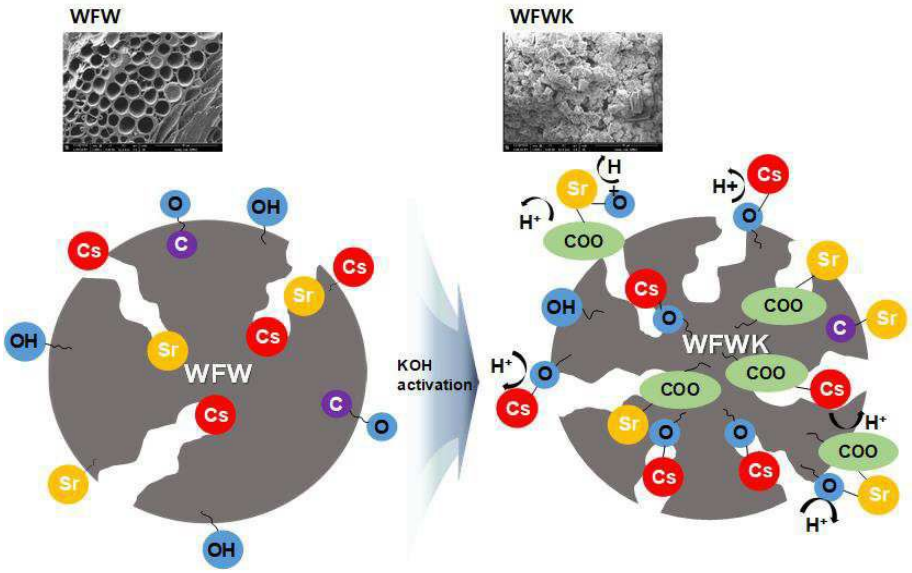
[0126] 바이오차의 XPS 유도 원소(C1s, N1s, Sr3d) 조성

바이오차	Component	Binding Energy	Atomic conc.	Mass conc.
W	C 1s	284.55	98.7	98.3
	N 1s	400.6	1.3	1.5
	Sr 3d	133.6	0	0.2
WCM	C 1s	284.45	99.1	98.6
	N 1s	399.35	0.9	1.1
	Sr 3d	133.65	0.1	0.4
WFW	C 1s	284.55	98.7	98.3
	N 1s	400.5	1.3	1.5
	Sr 3d	130.05	0	0.2
WFWK	C 1s	284.48	98.9	97.4
	N 1s	400.33	0.9	1
	Sr 3d	133.63	0.2	1.5

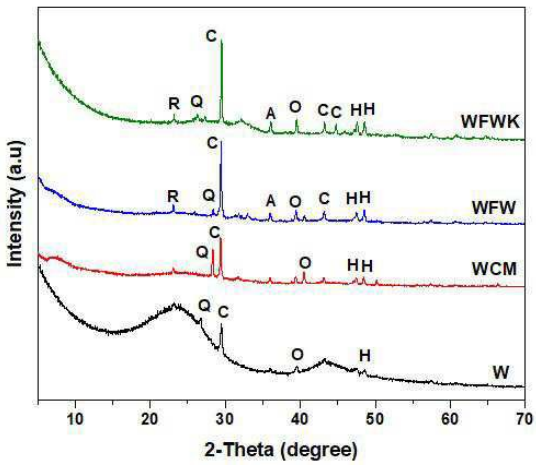
[0128] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



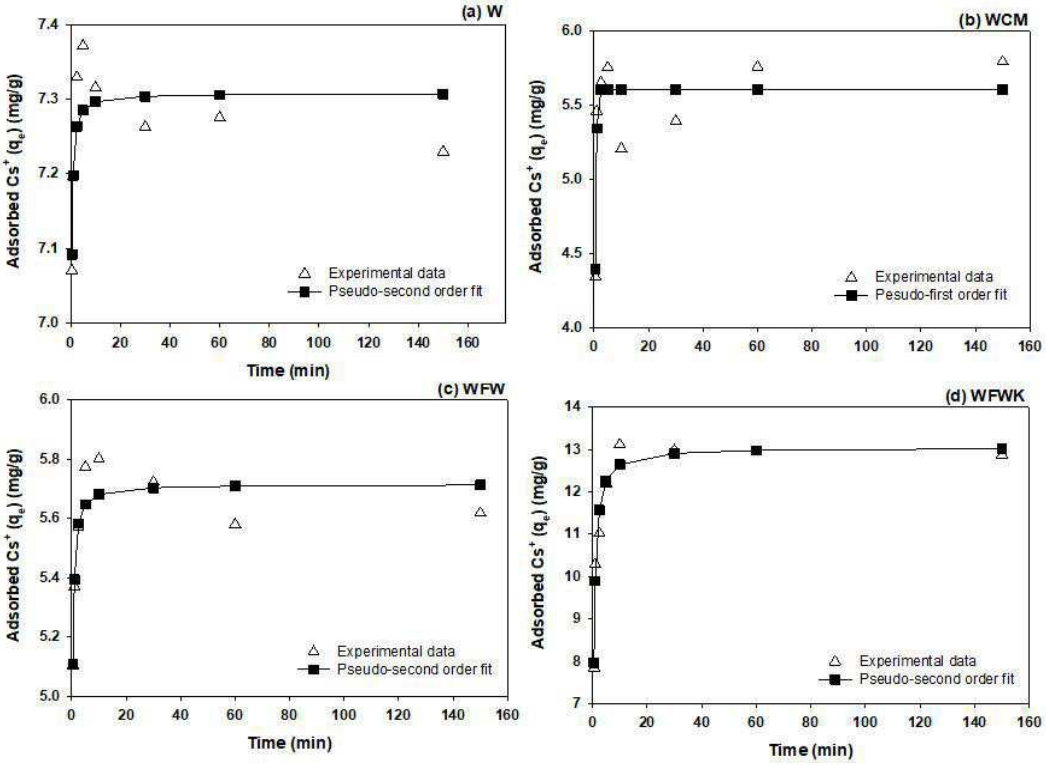
Q: Quartz, dauphine-twinned (SiO_2)

C: Calcite ($CaCO_3$)

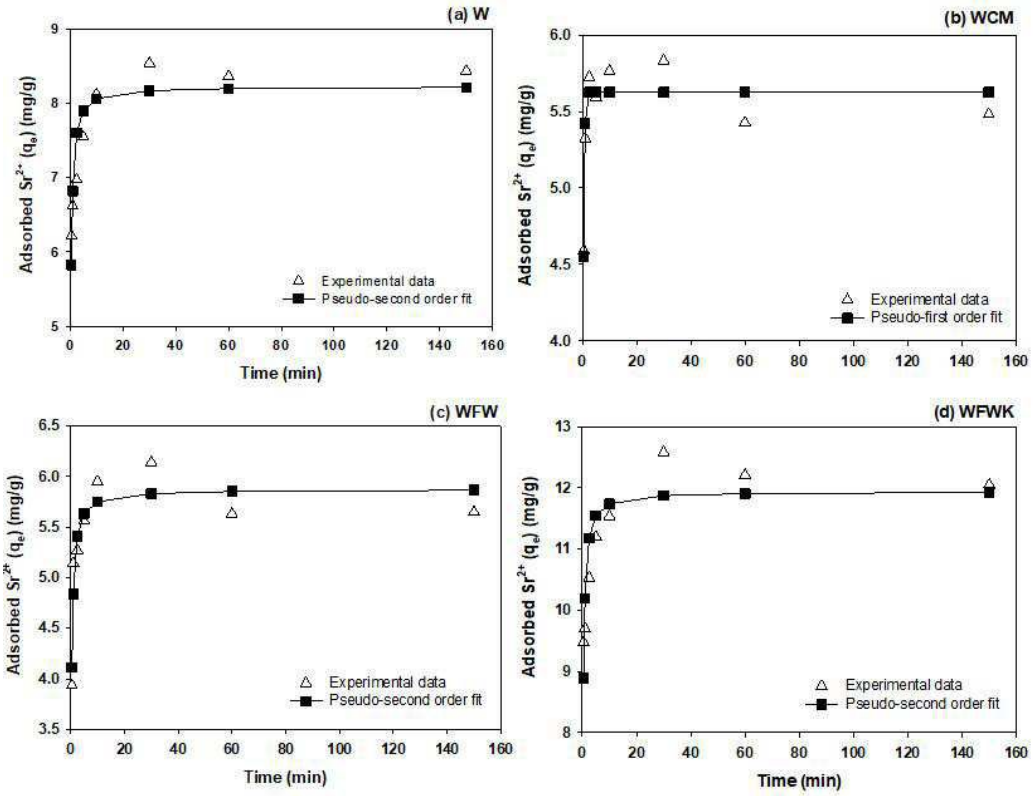
R: Coeruleolactite

A: Aragonite

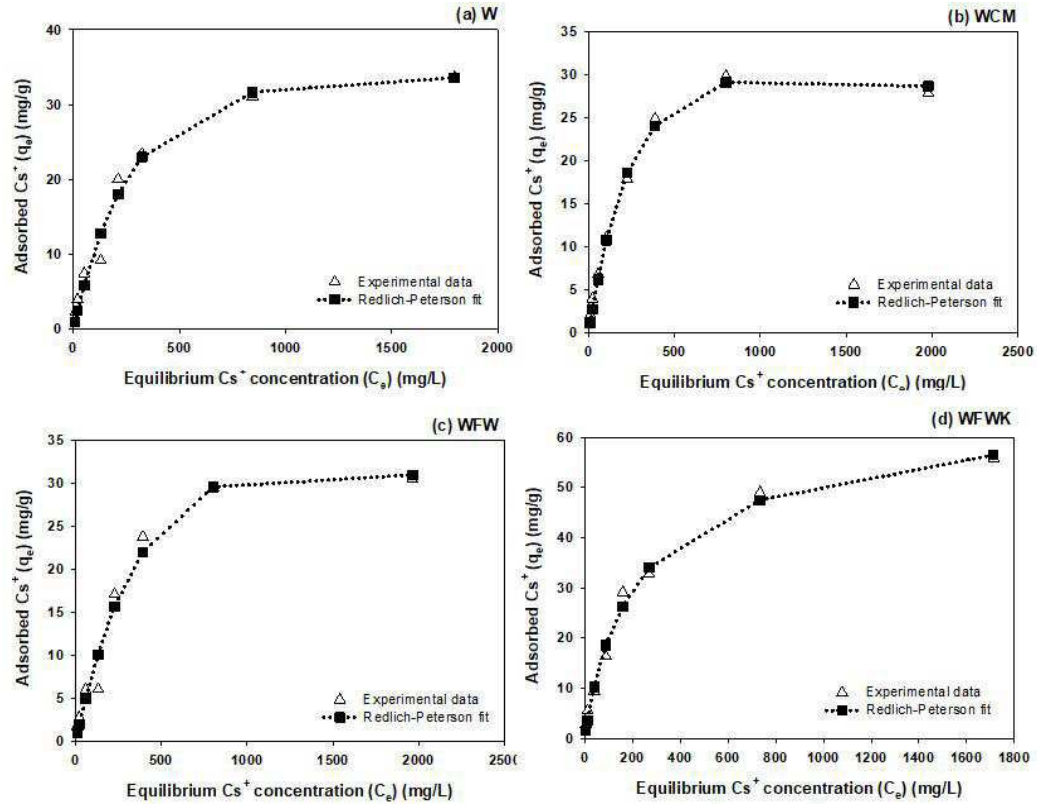
도면3



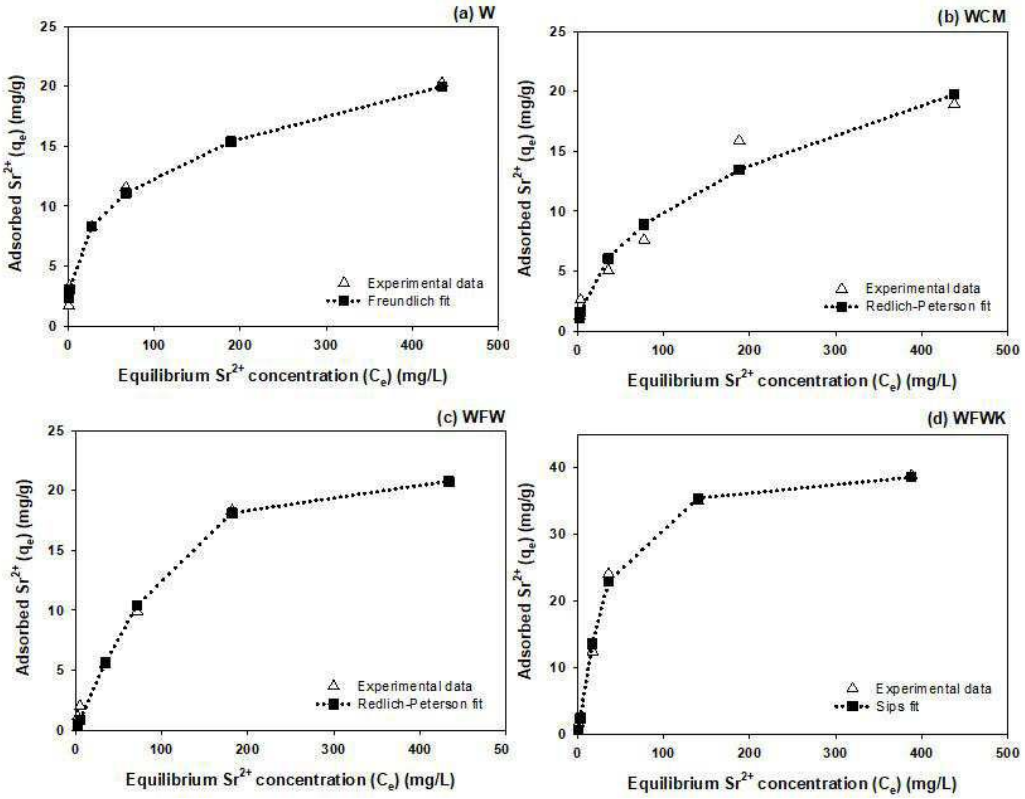
도면4


(a) W
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Time (min)
Experimental data
Pseudo-second order fit
(b) WCM
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Experimental data
Pseudo-first order fit
(c) WFW
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Time (min)
Experimental data
Pseudo-second order fit
(d) WFWK
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Time (min)
Experimental data
Pseudo-second order fit

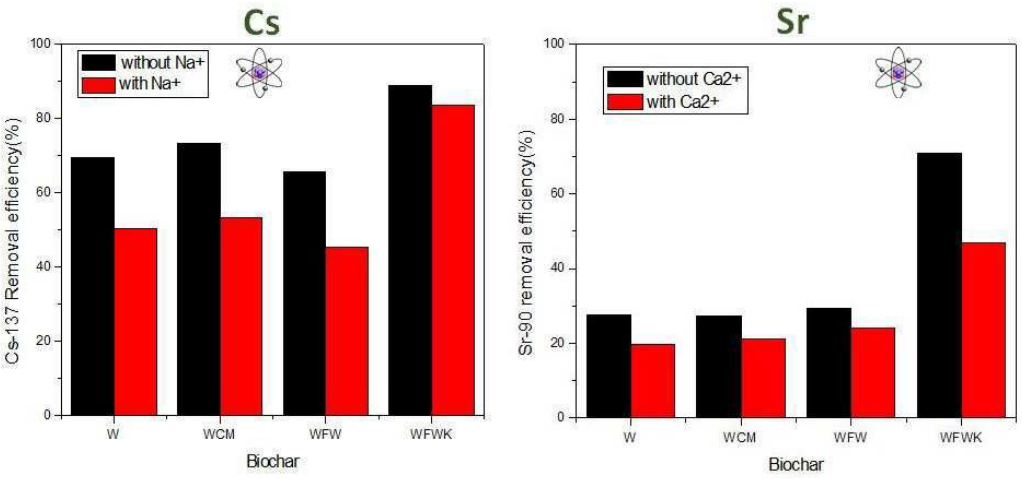
도면5


(a) W
Adsorbed Cs^+ (q_e) (mg/g)
Equilibrium Cs^+ concentration (C_e) (mg/L)
Experimental data
Redlich-Peterson fit
(b) WCM
Adsorbed Cs^+ (q_e) (mg/g)
Equilibrium Cs^+ concentration (C_e) (mg/L)
Experimental data
Redlich-Peterson fit
(c) WFW
Adsorbed Cs^+ (q_e) (mg/g)
Equilibrium Cs^+ concentration (C_e) (mg/L)
Experimental data
Redlich-Peterson fit
(d) WFWK
Adsorbed Cs^+ (q_e) (mg/g)
Equilibrium Cs^+ concentration (C_e) (mg/L)
Experimental data
Redlich-Peterson fit

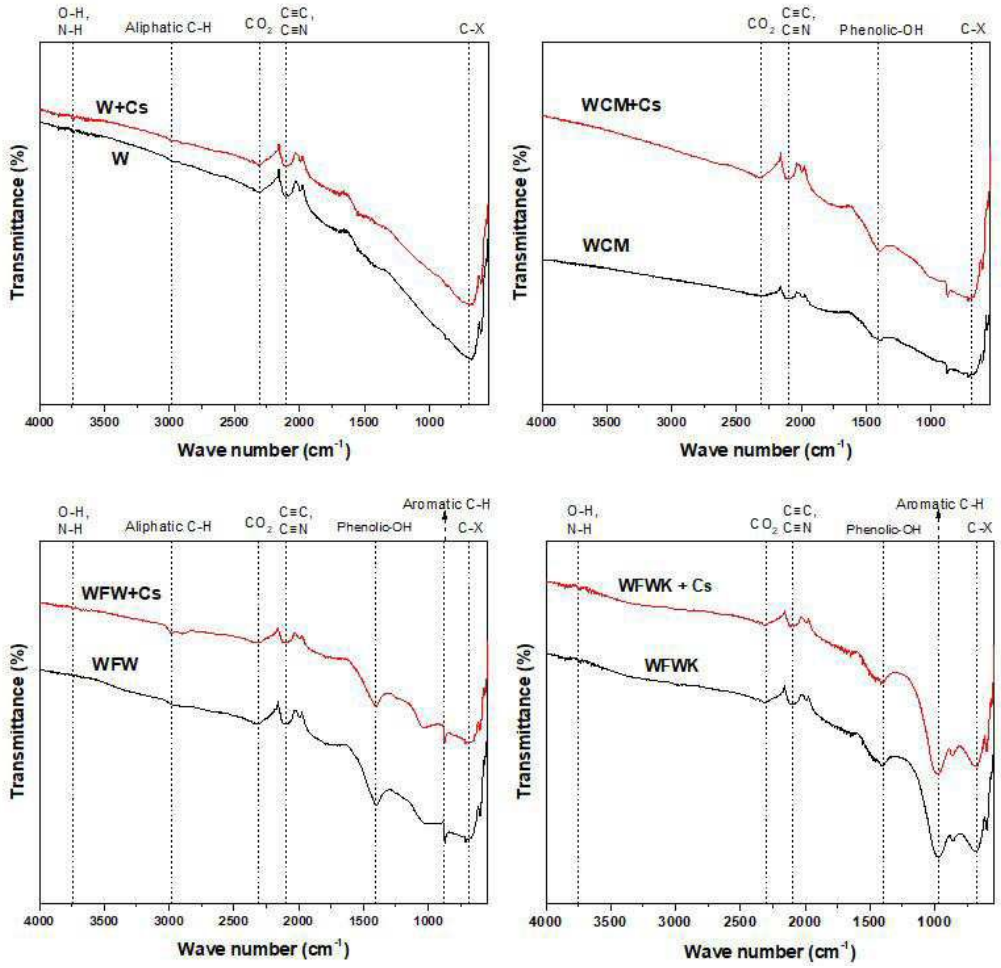
도면6


(a) W
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Experimental data
Freundlich fit
Equilibrium Sr^{2+} concentration (C_e) (mg/L)
(b) WCM
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Experimental data
Redlich-Peterson fit
Equilibrium Sr^{2+} concentration (C_e) (mg/L)
(c) WFW
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Experimental data
Redlich-Peterson fit
Equilibrium Sr^{2+} concentration (C_e) (mg/L)
(d) WFWK
Adsorbed Sr^{2+} (q_e) (mg/g)
Experimental data
Sips fit
Equilibrium Sr^{2+} concentration (C_e) (mg/L)

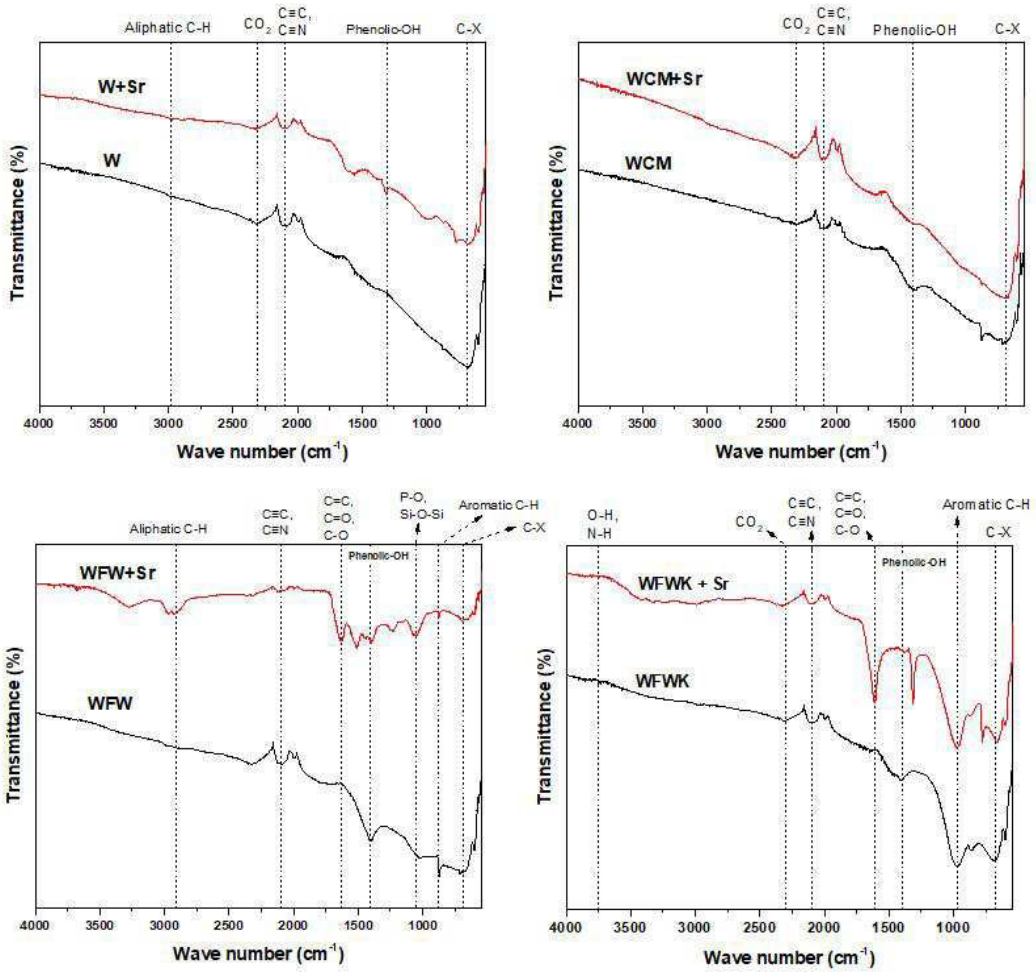
도면7


Cs
without Na+
with Na+
Cs-137 Removal efficiency(%)
W
WCM
WFW
WFWK
Biochar
Sr
without Ca2+
with Ca2+
Sr-90 removal efficiency(%)
W
WCM
WFW
WFWK
Biochar

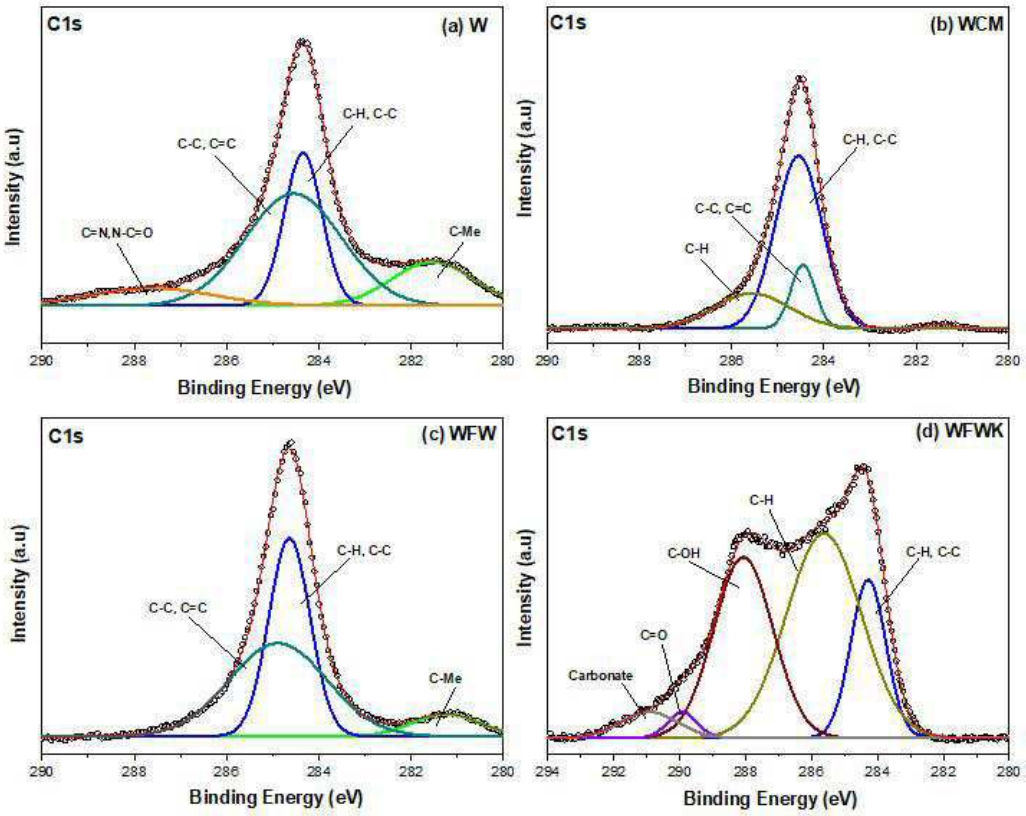
도면8


O-H, N-H
Aliphatic C-H
CO2
C≡C, C≡N
C-X
W+Cs
W
Transmittance (%)
Wave number (cm-1)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
CO2
C≡C, C≡N
Phenolic-OH
C-X
WCM+Cs
WCM
Transmittance (%)
Wave number (cm-1)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
O-H, N-H
Aliphatic C-H
CO2
C≡C, C≡N
Phenolic-OH
Aromatic C-H
C-X
WFW+Cs
WFW
Transmittance (%)
Wave number (cm-1)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
O-H, N-H
CO2
C≡C, C≡N
Phenolic-OH
Aromatic C-H
C-X
WFWK + Cs
WFWK
Transmittance (%)
Wave number (cm-1)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000

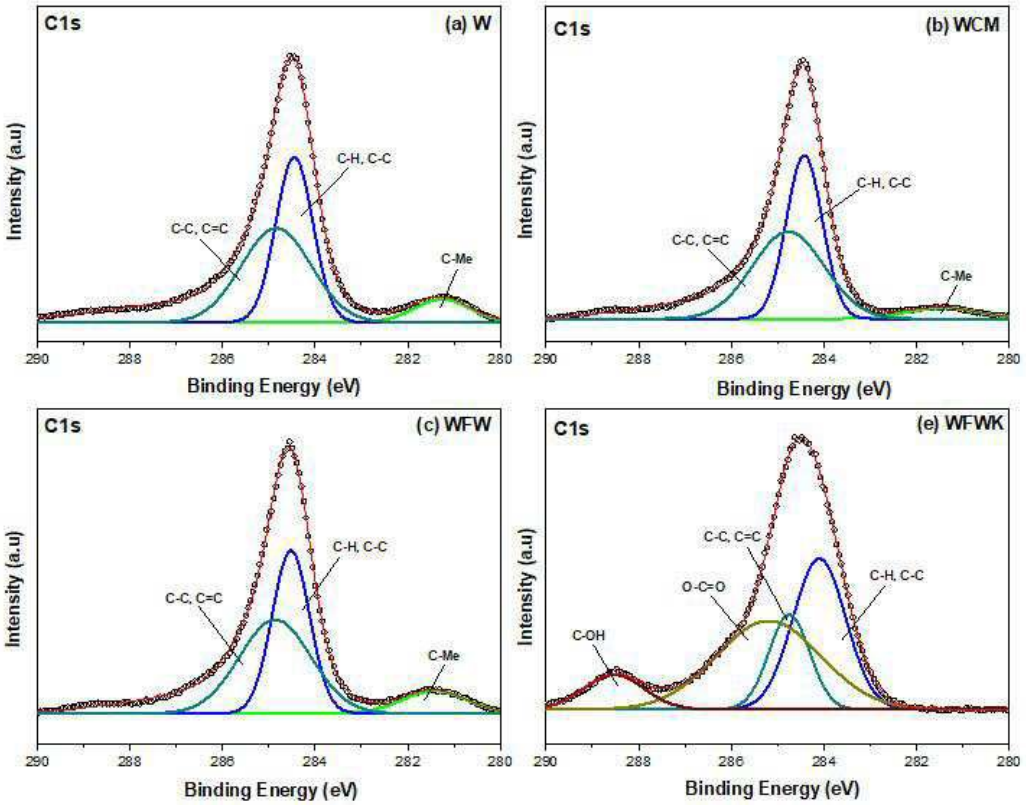
도면9


Aliphatic C-H
CO2
C≡C, C≡N
Phenolic-OH
C-X
W+Sr
W
WCM+Sr
WCM
WFW+Sr
WFW
WFWK + Sr
WFWK
Transmittance (%)
Wave number (cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
C=C, C=O, C-O
P-O, Si-O-Si
Aromatic C-H
O-H, N-H

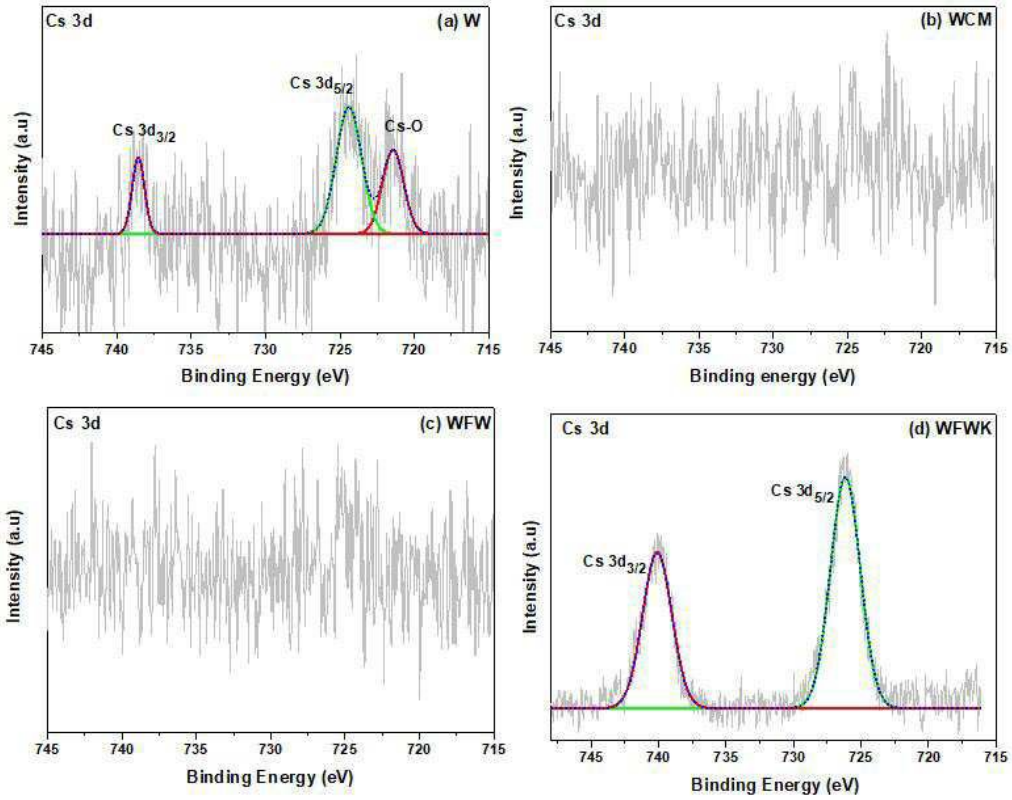
도면10


C1s
(a) W
C-C, C=C
C-H, C-C
C=N,N-C=O
C-Me
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
C1s
(b) WCM
C-H, C-C
C-C, C=C
C-H
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
C1s
(c) WFW
C-H, C-C
C-C, C=C
C-Me
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
C1s
(d) WFWK
C-H
C-OH
C-H, C-C
C=O
Carbonate
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

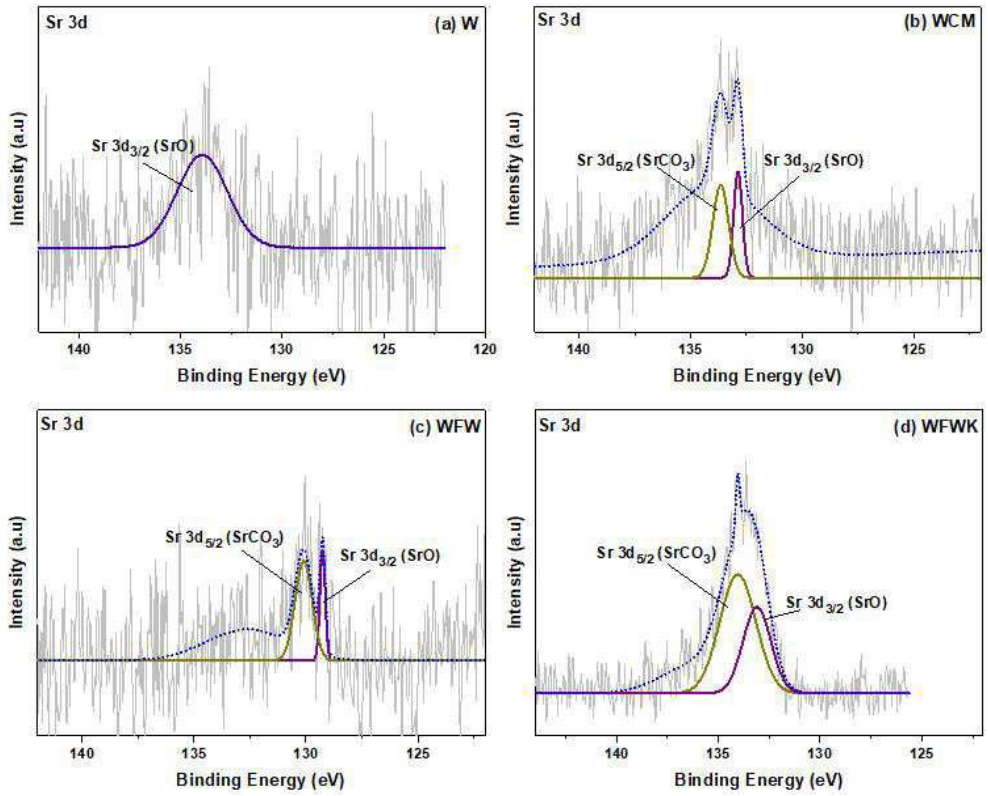
도면11


C1s
(a) W
C-H, C-C
C-C, C=C
C-Me
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
C1s
(b) WCM
C-H, C-C
C-C, C=C
C-Me
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
C1s
(c) WFW
C-H, C-C
C-C, C=C
C-Me
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
C1s
(e) WFWK
C-C, C=C
O-C=O
C-H, C-C
C-OH
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

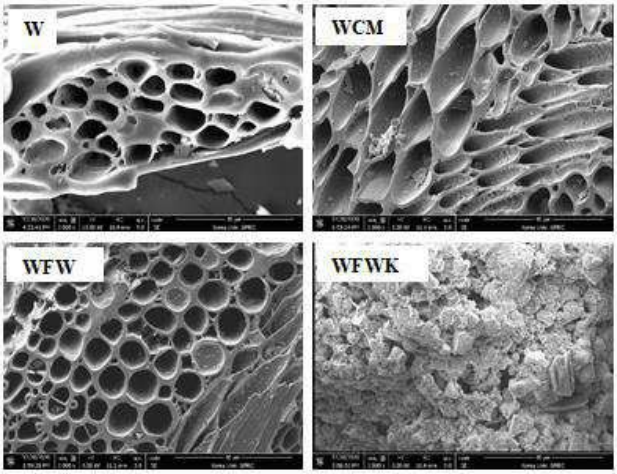
도면12


Cs 3d
(a) W
Cs 3d5/2
Cs 3d3/2
Cs-O
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
Cs 3d
(b) WCM
Intensity (a.u)
Binding energy (eV)
Cs 3d
(c) WFW
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
Cs 3d
(d) WFWK
Cs 3d5/2
Cs 3d3/2
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

도면13

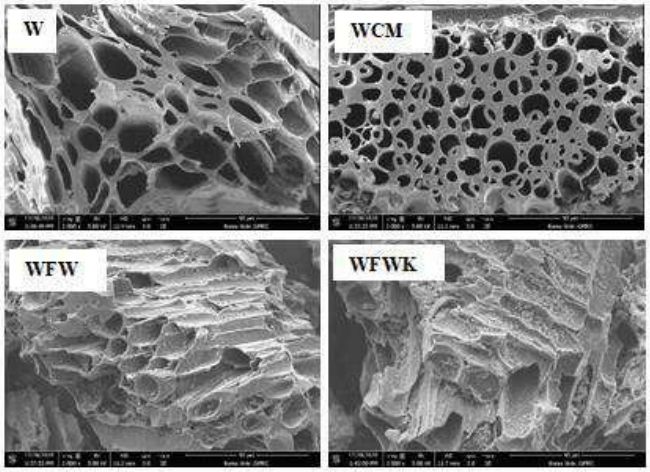

Sr 3d
(a) W
Sr 3d3/2 (SrO)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
Sr 3d
(b) WCM
Sr 3d5/2 (SrCO3)
Sr 3d3/2 (SrO)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
Sr 3d
(c) WFW
Sr 3d5/2 (SrCO3)
Sr 3d3/2 (SrO)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
Sr 3d
(d) WFWK
Sr 3d5/2 (SrCO3)
Sr 3d3/2 (SrO)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

도면14



Element	W		WCM		WFW		WFWK	
	Weight	Atom	Weight	Atom	Weight	Atom	Weight	Atom
	——————————————————%——————————————————							
C	70.16	80.04	79.78	86.97	79.25	87.98	10.61	18.40
O	20.78	17.80	13.48	11.03	10.75	8.96	38.54	50.18
Mg	0.28	0.16	0.19	0.10	0.93	0.51	2.82	2.41
Al	NA	NA	NA	NA	NA	NA	11.15	8.61
Si	NA	NA	NA	NA	NA	NA	12.63	9.36
S	0.22	0.10	0.35	0.14	0.62	0.26	NA	NA
K	1.01	0.35	0.84	0.28	0.74	0.25	4.21	2.24
Ca	3.28	1.12	4.14	1.35	5.46	1.82	15.60	8.10
Cs	4.28	0.44	1.22	0.12	2.25	0.23	4.45	0.70
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

도면15



Element	W		WCM		WFW		WFWK	
	Weight	Atom	Weight	Atom	Weight	Atom	Weight	Atom
----------%----------								
C	78.77	84.92	88.10	92.49	83.23	89.49	64.62	75.11
O	16.59	13.43	7.82	6.16	10.14	8.18	24.09	21.02
Mg	0.51	0.27	0.14	0.07			0.26	0.15
Na	NA	NA	NA	NA	0.68	0.38	NA	NA
Cl	NA	NA	NA	NA	0.61	0.22	NA	NA
Al	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1.87	0.97
S	0.46	0.18	0.39	0.16	NA	NA	NA	NA
K	1.51	0.50	0.68	0.22	1.19	0.39	1.46	0.52
Ca	2.17	0.70	2.88	0.91	4.16	1.34	5.36	1.87
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.34	0.37
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

도면16

