(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0127039
(43) 공개일자 2023년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2018.01) *B01J 20/30* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C02F 1/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0024616
(22) 출원일자 2022년02월24일
심사청구일자 2022년02월24일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
송호철
서울특별시 송파구 동남로 225, 114동 1302호(가락동, 래미안파크팰리스)
권기훈
서울특별시 서초구 신반포로41길 25-3, 204호(잠원동)
윤광석
경기도 남양주시 경춘로1350번길 34, 101동 502호(평내동, 효성타운)
(74) 대리인
특허법인리채

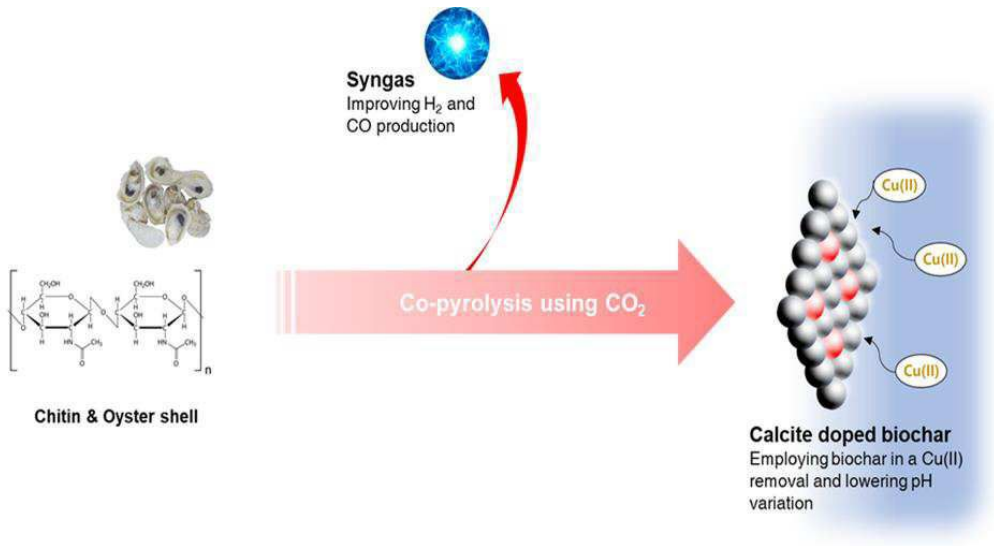
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **금속 이온 흡착용 조성물 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해한 바이오차를 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의하여 재사용이 가능하고, 수중 pH를 덜 변화시키는 금속 이온 흡착용 조성물을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/283 (2013.01)
C02F 1/62 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711132473
과제번호	2021R1A2C1010564
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	폐기물 유래 유·무기복합체 제조기술 개발 및 고도화
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해하여 얻어지는 바이오차를 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 열분해는 이산화탄소 조건 하에 수행되는 금속 이온 흡착용 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 바이오매스는 키틴 함유 바이오매스인 금속 이온 흡착용 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 칼슘 함유 물질은 이매패강(*Bivalvia*)의 패각인 금속 이온 흡착용 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 혼합물은 바이오매스 및 칼슘 함유 물질을 9:1 내지는 1:9 의 중량비로 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 열분해는 500℃ 내지 1,000℃에서 수행되는 금속 이온 흡착용 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 금속 이온은 2가 양이온인 금속 이온 흡착용 조성물.

청구항 8

바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해하여 바이오차를 수득하는 단계; 를 포함하는 청구항 1의 금속 이온 흡착용 조성물 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 공동 열분해를 통해 제조한 바이오차를 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 석탄, 석유, 천연가스와 같은 화석 연료는 현대 생활에서 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 산업혁명 이후 화석연료의 생산 및 소비는 지속적으로 증가하였으며, 2017년을 기준으로 세계 에너지 자원 소비량의 81%를 차지하는 화석연료의 양은 13,9762 Mtoe에 달한다. 화석 연료는 인류의 발전에 많은 부분에서 긍정적으로 기여했다. 하지만 환경적인 측면에서 화석연료는 환경오염과 지구온난화 등의 주요 원인이 되고 있다. 특히, 화석 연료의 연소로 인한 이산화탄소 배출은 기후 변화를 촉발시키는 핵심 요소이며, 자연적인 탄소 순환으로 해결할 수 없는 상태에 이르렀다. 이에 에너지원으로서 화석 연료의 사용을 줄이기 위해 지난 20년간 바이오 디젤, 바이오 에탄올, 바이오 가스 또는 생물학적 수소 등에 대한 심도 깊은 연구가 진행되어 왔으며, 가시적인 성과를 이루기도 하였다.

[0004] 바이오매스를 열분해하여 대체 에너지원을 합성하는 기술은 종래에 버려지던 폐기물을 활용함과 동시에, 화석연료의 대안으로 활용될 수 있는 새로운 에너지원을 제공할 수 있는 기술이다. 열분해에 의하여 생성되는 대표적인 산물은 합성가스(syn-gas), 열분해유 및 바이오차(bio-char)로서, 세 가지 결과물의 상대적인 탄소 성분과 특성은 열분해 조건을 변경하거나 새로운 기술을 추가하는 것과 같은 몇 가지 접근법에 의하여 조절할 수 있다. 종래에 바이오매스의 열분해 과정에서 이산화탄소 가스를 주입하는 경우, 합성가스 중 일산화탄소의 생산을 증가시킬 수 있다는 것이 밝혀졌고 (Kwon, G et al,*J Hazard Mater* (2020)), 이산화탄소 가스의 주입이 계분 바이오차의 이산화탄소 흡착능력을 향상시킨다는 연구가 진행된 바 있다(한국등록특허 제 2203466호).

[0005] 한편, 열분해로 생성된 바이오차는 양이온을 흡착시킬 수 있음이 알려진 바 있어, 금속 이온의 흡착용도로서의 사용가능성에 대해 제시된 바 있다. 다만, 높은 pH를 가진 바이오차의 특성으로 인하여, 수중 중금속 이온의 제거 용도로 바이오차를 사용시 수중 pH가 증가하여 오히려 환경오염을 불러일으킬 수 있는 문제가 발생하였고, 재사용도 불가한 특성에 의하여 활용하기 어려움이 존재한다.

[0006] 따라서, 바이오차의 수중 금속 이온 제거 용도로서의 활용을 위해서는 pH의 변화를 최소화하면서도, 재사용이 가능한 바이오차에 대한 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 2203466호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 금속 이온을 흡착하면서도, 수중 pH 변화를 최소화하고 재사용이 가능한 금속 이온 흡착용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명은 금속 이온을 흡착하면서도, 수중 pH 변화를 최소화하고 재사용이 가능한 금속 이온 흡착용 조성물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 1. 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해하여 얻어지는 바이오차를 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물.

[0013] 2. 위 1에 있어서, 상기 열분해는 이산화탄소 조건 하에 수행되는 금속 이온 흡착용 조성물.

[0014] 3. 위 1에 있어서, 상기 바이오매스는 키틴 함유 바이오매스인 금속 이온 흡착용 조성물.

[0015] 4. 위 1에 있어서, 상기 칼슘 함유 물질은 이매패강(*Bivalvia*)의 패각인 금속 이온 흡착용 조성물.

[0016] 5. 위 1에 있어서, 상기 혼합물은 바이오매스 및 칼슘 함유 물질을 9:1 내지는 1:9 의 중량비로 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물.

[0017] 6. 위 1에 있어서, 상기 열분해는 500℃ 내지 1,000℃ 에서 수행되는 금속 이온 흡착용 조성물.

[0018] 7. 위 1에 있어서, 상기 금속 이온은 2가 양이온인 금속 이온 흡착용 조성물.

[0019] 8. 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해하여 바이오차를 수득하는 단계; 를 포함하는 청구항 1의 금속 이온 흡착용 조성물 제조방법.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해하여 얻어지는 바이오차를 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물을 통하여 환경 오염 문제를 최소화하면서 재사용이 가능하며, 금속 이온 흡착 효과가 우수한 조성물을 수득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 열분해 반응의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 1단, 2단 열분해 실험의 모식도이다.

도 3은 키틴, 키틴/굴패각 혼합물($OS_{10\%}$, $OS_{50\%}$)의 열 중량분석 결과를 나타낸 것이다. 각각, 도 3a, 3c는 N_2 조건에서 열분해 시의 열 중량분석 결과를 나타낸 것이고, 도 3b, 3d는 CO_2 조건에서 열분해 시의 열 중량분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 굴패각, 키틴/굴패각 혼합물($OS_{10\%}$, $OS_{50\%}$) 유래의 바이오차의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 $OS_{50\%}$ 유래의 N_2 바이오차와 CO_2 바이오차의 표면적 분석 결과 및 공극크기 분포를 나타낸 것이다. 각각, 도 5a와 5b는 N_2 바이오차와 CO_2 바이오차의 표면적 분석 결과에 해당하고, 도 5c는 N_2 바이오차와 CO_2 바이오차의 공극 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 6은 N_2 바이오차와 CO_2 바이오차의 표면을 SEM으로 촬영한 사진 및 표면 원소 분포를 EDS 분석으로 나타낸 것이다.

도 7은 N_2 바이오차와 CO_2 바이오차를 이용한 수중 Cu(Ⅱ) 제거 실험 결과를 나타낸 것이다. 각각, 도 7a는 바이오차 처리 전후의 수중 pH 변화를 나타낸 것이고, 도 7b는 방출되는 Ca^{2+} 이온의 농도를 나타낸 것이고, 도 7c는 바이오차의 최대 흡착 농도를 나타낸 것이다.

도 8은 N_2 바이오차와 CO_2 바이오차의 등전점(point of zero charge) 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 Cu(Ⅱ) 흡착 전 후의 CO_2 바이오차의 XPS(X-ray photoelectron spectrometer) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 수중 Cu(Ⅱ)저감 실험에서 CO_2 바이오차의 재사용성 실험 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 발명을 상세히 설명한다. 특별한 정의가 없는 한 본 명세서의 모든 용어는 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 기술자가 이해하는 당해 용어의 일반적인 의미와 동일하고 만약 본 명세서에 사용된 용어의 의미와 충돌하는 경우에는 본 명세서에 사용된 의미를 따른다.

[0025] 본 발명은 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해하여 얻어지는 바이오차를 포함하는 금속 이온 흡착용 조성물을 제공한다.

[0027] 본 발명에서 상기 열분해(pyrolysis)는 공급원료(feedstock)를 높은 온도로 가열하여 일어나는 화학물질의 분해 반응을 의미한다. 외부에서 가해지는 500℃ 이상의 고온으로 인하여 상기 공급원료를 구성하는 원자 간 결합 또는 분자간 결합이 끊어지게 되고, 이 경우 원료가 원자 또는 원자단 등의 각종 성분으로 분해되어, 합성가스, 열분해유 및 바이오차를 생성할 수 있다. 상기 고온을 가하는 단계는 일반적인 대기 조성 또는 무산소 조건에서 수행될 수 있고, 상기 무산소 조건은 퍼지 가스(purge gas)를 주입하여 조성될 수 있다. 다만 이에 제한되지 않는다. 상기 열분해는 도 2에서 보듯, 전기로와 석영관을 이용한 회분식 반응기(batch type tubular reactor) 에서 수행될 수 있고, 그 경우 2개 이상의 반응기(reactor)를 연결하여 2 종류 이상의 공급원료를 분리하여 분해할 수 있다.

[0028] 공동 열분해(co-pyrolysis)는 2 종류 이상의 공급원료를 상기 열분해 과정에서 하나의 반응기에 넣어 공동 분해하는 것을 의미하는 것으로, 앞서 언급한 2 종류 이상의 공급원료를 2 개 이상의 반응기에 각기 넣어 열분해하는 방식과 구별된다. 본 발명의 일 실시예에서는 도 2와 같이 하나의 회분식 반응기에 상기 혼합물을 공급원료로 투입하여 공동 열분해하는 방식을 사용하였다.

[0030] 본 발명에서 제조된 바이오차는 우수한 금속 이온 흡착능을 보일 수 있다. 상기 금속 이온 흡착능은 음전하를 띄는 다공성 탄화물질에 해당하는 바이오차가 수용액에 존재하는 금속 이온과 접촉하면, 금속 이온이 바이오차에 전기적으로 결합하는 기전에 의한 것일 수 있고, 바이오차의 칼슘 성분과 금속 이온이 서로 교환되는 기전에 의한 것일 수도 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 이산화탄소 환경 하에 제조한 바이오차(이하 CO_2 바이오차)가 질소 환경에서 제조한 바이오차(이하 N_2 바이오차)에 비해 더 높은 Cu^{2+} 흡착능을 보이는 것을 확인하였는데, 이는 바이오차의 표면전하에 의한 것이 아니라, CO_2 바이오차에 다수 존재하는 $CaCO_3$ 입자와 Cu^{2+} 간 이온 교환에 의한 것임을 확인하였다.

[0032] 본 발명에서 상기 열분해는 이산화탄소(CO_2) 조건 하에서 수행될 수 있다. 상기 이산화탄소 조건은 시료가 산소와 접촉하는 것을 차단하는 역할을 수행할 수 있고, 또는 상기 열분해 반응에 참여하여 이질적인 생성물을 형성할 수도 있다. 본 발명의 일 실시예에서 CO_2 바이오차는 N_2 바이오차에 비하여 더 높은 $CaCO_3$ 함유량을 가지는데, 금속 이온 흡착 과정에서 $CaCO_3$로부터 방출된 CO_2의 pH 버퍼작용으로 인해 수용액의 pH의 변화를 최소화하면서도 금속 이온을 흡착할 수 있는 특성을 가지는 것을 확인하였다.

[0033] 상기 이산화탄소 조건은 가스를 열분해 반응기에 주입함으로써 조성할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 이산화탄소 가스를 300ml/min의 속도로 반응기에 주입하였으나, 이에 제한되지 않고, 공급원료의 투입량, 반응기의 크기 등의 조건에 따라 당업자가 선택할 수 있는 이산화탄소 조건을 조성하는 방법을 사용할 수 있다.

[0034] 상기 열분해의 최종 온도는 상기 혼합물이 열분해될 수 있는 온도라면 제한 없이 선택될 수 있다. 혼합물이 분해될 수 있는 온도는 Thermo-gravimetric analysis(TGA)로 분석할 수 있고, 분석에 투입된 시료의 질량이 감소되는 온도를 측정하여, 질량이 감소되는 온도 구간으로 열분해 온도를 선택할 수 있다. 구체적으로, 열분해 가열온도는 500℃ 내지는 900℃, 바람직하게는 650℃ 내지는 750℃ 에서 수행될 수 있고, 본 발명의 일 실시예에서는 700℃ 로 가열하여 열분해 하였다. 다만, 이에 제한되지 않는다.

[0036] 본 발명에서 상기 바이오매스는 목초계 바이오매스(lingo-cellulosic biomass), 동물계 바이오매스 등 생물체의 종류를 불문하고 열분해의 대상이 될 수 있고, 바이오차를 구성하는 탄소를 제공하는 공급원으로서 그 종류에 제한되지 않는다. 예를 들면, 목초계 바이오매스인 오일팜(oil palm)의 수간(trunk), 잎자루(frond), 공과방(empty fruit bunch), 해바라기 줄기, 볏짚, 보릿짚, 밀짚, 옥수수 줄기, 갈대, 억새, 스위치그래스, 유채 줄기, 단수수 줄기, 수수 줄기, 부들, 백합나무, 버드나무, 아카시아, 유칼립투스, 가문비, 자작나무, 소나무가 포함될 수 있고, 동물계 바이오매스인 새우(shrimp), 게(crab), 가재(crawfish)의 껍데기 등이 포함될 수도 있다.본 발명의 일 실시예에서의 바이오매스는 새우 껍데기에서 유래한 키틴을 사용하였으나, 이에 제한되지 않는다.

[0037] 본 발명에서 상기 칼슘 함유 물질은 칼슘의 상태(고체, 이온 등)에 관계 없이 칼슘을 함유하고 있는 물질이라면 본 발명의 범위에 포함된다. 본 발명에서 칼슘 함유 물질은 바이오차에 포함된 칼슘과 금속 이온 간 이온 교환을 통해 바이오차에 금속 이온을 흡착시키는 공급원으로서, 그 종류에 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 칼슘 함유 물질은 탄산칼슘, 염화칼슘, 산화칼슘 등일 수 있고, 구체적으로는, 굴 (oyster), 조개(shellfish), 홍합(Mussels), 가리비(Scallop), 바지락(Manila clam) 등 이매패강(*Bivalvia*)의 패각(shell) 또는 달걀 껍데기 등을 들 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 굴 패각을 칼슘 함유 물질로서 사용하였다. 다만, 이에 제한되지 않는다.

[0038] 본 발명에서 상기 금속 이온은 금속 원자에서 생기는 양이온을 통칭한다. 바람직하게는 본 발명의 상기 금속 이온 흡착용 조성물은 Ca^{2+}와 동일한 전하를 띄는 2가 양이온에 대해서 우수한 흡착능을 보일 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 칼슘이온과 대체될 수 있는 금속 이온이라면 본 발명의 금속 이온 흡착용 조성물을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명의 금속 이온 흡착용 조성물이 효과적으로 Cu^{2+} 이온을 흡착하는 것을 확인하였다. 다만, 이에 제한되지 않는다.

[0039] 본 발명에서 상기 바이오매스 및 칼슘 함유 물질 혼합물은 상기 바이오매스와 상기 칼슘 함유 물질을 9:1 내지는 1:9 중량비로 포함할 수 있고, 바람직하게는 2:1 내지는 1:2 중량비로 포함할 때 흡착 효과를 발휘할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니고, 중량에 관계없이 칼슘 함유 물질이 소량이라도 상기 혼합물에 포함되어 있다면, 본 발명의 칼슘에 의한 효과가 나타날 수 있다.

[0041] 본 발명은 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 공동 열분해하여 바이오차를 수득하는 단계; 를 포함하는 청구항 1의 금속 이온 흡착용 조성물 제조방법을 제공한다.

[0042] 상기 금속 이온 흡착용 조성물 제조방법은 바람직하게는 앞서 언급한 바이오매스 및 칼슘 함유 물질의 혼합물을 이산화탄소 기체 하에 공동 열분해한 CO_2 바이오차를 사용하여 제조할 수 있다. 다만 이에 제한되지 않는다.

[0044] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[0046] **실시예 1. 열분해 시료의 제조**

[0047] 새우껍데기에서 유래한 키틴(Poly-(1→4)-β-N-acetyl-D-glucosamine) 파우더(Lot #: C7170)와 cupric nitrate hydrate($CuN_2O_6.5H_2O$, Lot#:MKBF9988V)는 Sigma-Aldrich(St.Louis, USA)에서 구매하여 사용하였다. 칼슘 함유 물질에 해당하는 굴패각(Oyster shell)은 통영의 굴 농장에서 수집하였고, ball mill (Analysette 3 pro, Fritsch,Germany)을 사용하여 빻았다. 키틴과 굴패각은 각각 150 μm 사이즈 이하의 체로 거르고, 70℃ 에서 24시간 동안 오븐에서 건조하였다. 이후, 키틴과 굴패각을 각각 질량비 9:1($OS_{10\%}$) 또는 5:5($OS_{50\%}$)가 되도록 혼합하였다.

[0049] **실시예 2. 열분해(Pyrolysis)**

[0050] 상기 샘플들의 열분해는 전기로와 석영관을 이용한 회분식 반응기(batch type tubular reactor, TR) 에서 수행되었다. 열분해 과정에서는 5g 의 샘플을 반응기의 중간 부분에 위치시켰고, 온도는 20℃에서부터 700℃ 에 도달할 때까지 10℃/min의 속도로 서서히 승온하였다. 시료와 산소와의 접촉을 제한하기 위하여 N_2 또는 CO_2 가스를 300ml/min의 유량으로 주입하였다. 최종 온도는 TGA(Thermo-gravimetric analysis) 분석을 통해 결정되었다. 이하에서 N_2 기체 주입 하에 제작된 바이오차는 N_2 바이오차, CO_2 기체 주입 하에 제작된 바이오차는 CO_2 바이오차로 명명하였다.

[0051] 굴패각이 키틴의 열분해에 미치는 기작을 보다 정확하게 판단하기 위하여, 이산화탄소 환경에서 1단과 2단 열분해를 실시하였다. 1단 열분해는 $OS_{50\%}$을 하나의 전기로로 분해하였으며, 2단 열분해는 2개 전기로를 900mm의 유리관으로 연결하고, 그 중 첫 번째 전기로에는 키틴을, 두번째 전기로에는 돌양의 굴패각을 채운 후 각각의 전

기로가 동시에 온도가 승온하도록 실험하였다. 도 1은 본 발명의 열분해를 통한 바이오차 제조과정의 모식도를 나타낸 것이고, 도 2는 본 연구에서 사용된 1단, 2단 열분해장비의 모식도를 나타낸 것이다.

[0053] **실험예 1. Thermo-gravimetric analysis (TGA)**

[0054] 키틴, $OS_{10\%}$ 및 $OS_{50\%}$을 STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Germany)를 사용하여 20℃ - 900℃ 범위에서 열분해 특성을 분석하였다. 10 ± 0.01 mg 의 샘플을 TGA 장치의 도가니에 배치시키고, mass flow controller(MFC)로 유량을 70ml/min 가 되도록 CO_2 또는 N_2 가스 주입 속도를 조절하였다. 수행과정에서 differential thermogram(DTG)과 thermogram(TG)을 기록하였다.

[0055] 그 결과 도 3에서, 키틴 굴패각 혼합물($OS_{10\%}$, $OS_{50\%}$)을 질소환경에서 열분해 할 경우, 630도 부근에서 질량감소가 관측되었다. 이는 $CaCO_3$로 이루어진 굴패각에서 CO_2가 탈착되면서 CaO를 형성하기 때문이라고 분석하였다. 반면, 이산화탄소 환경에서는 혼합물의 경우, 710도 부근에서 질량감소가 관측되었다. 도 4의 XRD 결과에서 상변이가 일어나지 않은 것으로 보아 이는 이산화탄소와 고체탄소가 반응하여 CO를 형성하는 부다드 반응인 것으로 분석하였다.

[0057] **실험예 2. 고체시료 특성 분석**

[0058] 열분해를 통해 제작된 바이오차의 공극특성 및 공극크기 분포는 Brunnaur-Emmett-Teller(BET) 표면 분석을 통해 (Belsorp-mini Ⅱ, Japan) 확인하였고, 바이오차 샘플 중 무기물의 상(phase)을 확인하기 위하여 X선 회절 분석법(X-ray differection analysis; XRD)를 실시하였다. 또한 바이오차 샘플의 표면 이미지와 표면 원소 분포는 microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (FE-SEM/EDX, JEOLJSM7401F)을 사용하여 분석하였다. 상기 분석법은 당업자에 의해 공지된 기기 사용법에 의해 수행하였다.

[0059] 도 4에서 굴패각, $OS_{50\%}$ 유래의 CO_2 바이오차 및 $OS_{50\%}$ 유래의 N_2 바이오차에 대해 X선 회절 분석을 수행한 결과, 굴패각 및 $OS_{50\%}$ 유래의 CO_2 바이오차에서는 $CaCO_3$ 피크만 확인되는 것과 달리 $OS_{50\%}$ 유래의 N_2 바이오차에서 CaO가 포함되어 있는 것을 확인하였다. 이는 앞서 언급한대로, N_2 바이오차에서는 굴패각에서 CO_2가 탈착되면서 CaO를 형성하나, CO_2 바이오차에서는 CO_2와 고체탄소가 반응하였기 때문인 것으로 분석하였다.

[0060] 도 5에서 $OS_{50\%}$ 유래의 바이오차의 표면적을 BET 분석법을 통해 분석한 결과, 도 5a, 5b에서 CO_2 바이오차 및 N_2 바이오차 모두 H3 타입 패턴의 N_2-흡착/탈착 패턴을 보이는 것을 확인하였다. 이는 도 5c에서, 메소(20-50nm) 사이즈 또는 메크로(50nm 이상) 사이즈의 공극을 가지는 것을 의미하는 것에 해당한다. 또한, 도 6에서 SEM 분석을 통해 표면 이미지를 분석한 결과 각각의 바이오차 모두 납작한 모양(flake-shape)의 입자로 표면을 구성하는 것을 확인하였는데, 이는 바이오차 표면에 분포하는 $CaCO_3$인 것으로 판단하였다.

[0061] 다만, CO_2 바이오차의 경우, N_2 바이오차에 비하여 낮은 N_2-흡착/탈착 수치를 보였는데, 이는 도 5c에서 보듯, N_2 바이오차에 비하여 CO_2 바이오차가 현저히 낮은 표면적 및 공극 크기를 가지고 있음을 의미한다. 이는 Ca에 의해 촉진된 키틴의 열분해에 의하여 탄소 구조가 파괴된 것 때문일 수 있고, N_2 바이오차에 포함된 CaO가 $CaCO_3$에 비해 더 큰 표면적 사이즈를 가지고 있기 때문인 것으로 분석할 수 있다.

[0063] **실험예 3. 바이오차를 이용한 수중 Cu(Ⅱ) 제거 효과 분석**

[0064] Cu 이온 흡착 여부는 25 ± 2 C 에서 20ml 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene (HDPE, Fisher Science, USA)) 바이알에서 배치실험 형식으로 수행되었다. Cu(Ⅱ) 용액의 pH는 1 N 농도의 HNO_3와 NaOH를 사용하여 조절하였고, 0.02g의 흡착제를 20ml의 Cu(Ⅱ) 용액(10.3mg/L)에 처리하였다. 용액은 24시간동안 20 rpm으로 교반하였고, 반응이 끝난 후, 0.45㎛의 실린지 필터(Whatman, USA)를 사용하여 바이알과 흡착제를 분리시켰다. 구리 이온과 칼슘이온의 농도는 Optima 5300 DV ICP-OES (PerkinElmer, USA)를 사용하여 측정하였고, 구리

이온 최대 흡착용량 q_m(maximum adsorption capacity,mg/g)은 Langmuir equation($q_m = q_e \times \frac{1+k_L \times C_e}{k_L \times C_e}$)으로 계산하였다. 상기 q_e(mg/g)는 흡착 총량($q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W}$) 이고, K_L(L/mg)은 Langmuir model의 상수이며, C_e는 최종 구리 이온의 농도에 해당한다.

[0065] 바이오차의 재사용성 테스트는 1g/L 의 흡착제와 pH7로 조절된 10mg/L의 Cu(Ⅱ) 용액을 사용하여 수행하였다. 흡착제에 흡착된 Cu(Ⅱ)은 1N 농도의 HNO_3을 24시간 동안 처리하여 분리시켰고, 동일한 실험을 5회 반복하여 수행하며 용액 중 Cu(Ⅱ) 와 Ca^{2+} 농도는 유도결합플라즈마(ICP-OES)로 측정하였다.

[0066] 바이오차 샘플을 구성하는 원소들(C, Ca 등)의 결합 및 그 정도를 확인하기 위하여 X선 광전자 분석법 (X-ray photoelectron spectrometer; XPS, AXIS-NOVA and Ultra DLD. Kratos)를 수행하여 분석하였다.

[0067] 바이오차 샘플의 등전점(point of zero charge)은 적정 방법(titration)에 의해 분석하였다. 50ml의 증류수의 pH는 HCl과 NaOH를 사용하여 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 로 조절하였고, 각각의 용액에 50mg의 바이오차 샘플을 추가하였다. 혼합물은 200 rpm에서 24 시간동안 상온에서 섞어주었고, 용액의 pH가 평형점에 도달한 후, 각 용액의 pH를 측정하였다.

[0069] 도 7에서 바이오차를 이용하여 수중 Cu(Ⅱ) 제거 실험을 수행한 결과, 도 7a에서 CO_2 바이오차를 사용한 경우에 N_2 바이오차에 비하여 바이오차가 투입된 용액의 pH의 변화가 적은 것을 확인하였다. 또한, 도 7b에서 흡착용량이 증가할수록 방출되는 Ca^{2+}의 농도가 증가하는 것을 확인함으로써, 흡착의 주요 기전이 이온교환반응인 것을 확인하였다. 도 7c에서는 CO_2 바이오차를 사용한 경우에 N_2 바이오차에 비하여 약 2.5배 높은 구리이온의 흡착능을 가지는 것을 확인하였다.

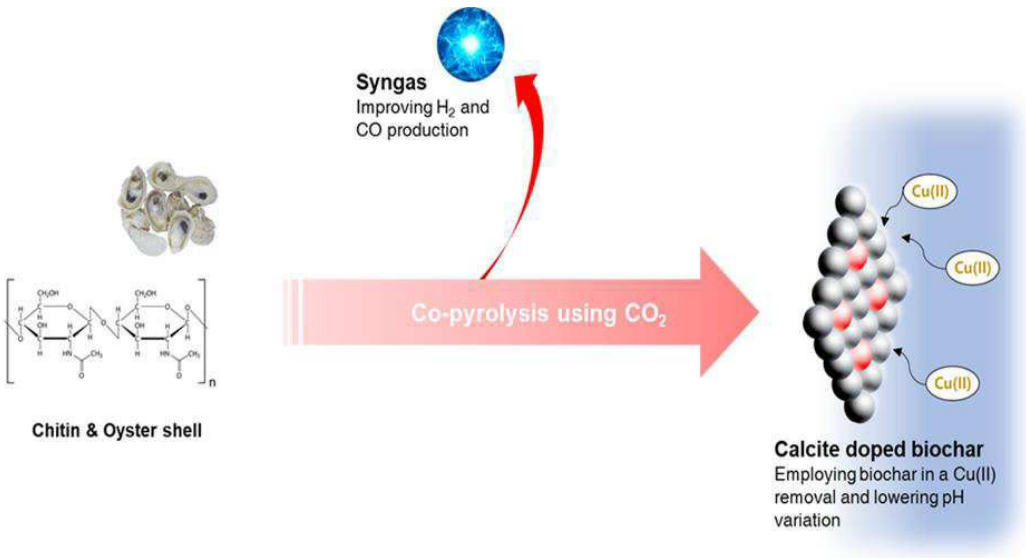
[0070] 도 8에서 N_2 바이오차 또는 CO_2 바이오차의 등전점을 확인한 결과, 빨간색 삼각형으로 표시한 CO_2 바이오차가 검은색 원으로 표시한 N_2 바이오차에 모두 등전점이 약 10인 것으로 확인되었다. 이는 바이오차의 표면 전하가 상기 pH 조건에서 양전하를 띄었음을 의미하고, 따라서 바이오차의 금속 이온 흡착능은 바이오차 자체의 표면 전하에 의한 것이 아닌, Ca^{2+} 이온과 금속 이온간의 이온 교환반응이 주된 기전인 것으로 분석하였다.

[0071] 바이오차의 흡착능이 Ca^{2+}의 이온교환반응에 의한 것임을 확인하기 위하여, 도 9에서 Cu(Ⅱ) 흡착 전 후의 CO_2 바이오차의 XPS 분석을 수행하였고, 흡착 후에 바이오차의 Ca 원자에 해당하는 피크가 현저히 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 본 발명의 바이오차가 바이오차 자체의 전하에 의한 것이 아닌, 칼슘 이온의 이온교환반응에 의하여 금속 흡착능력을 가짐을 재확인하였다.

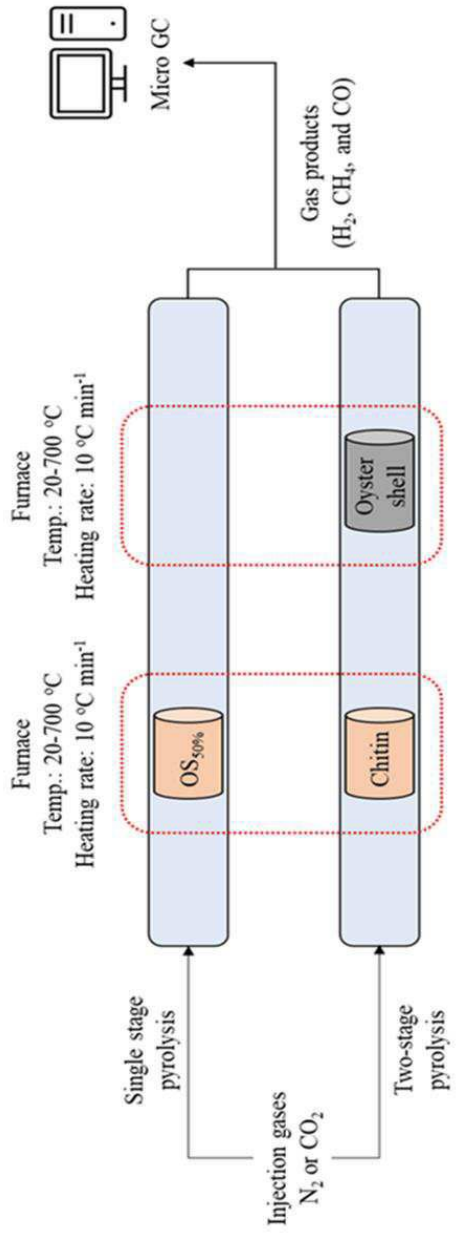
[0072] 도 10에서, 수중 Cu(Ⅱ) 저감 실험에서 CO_2 바이오차의 재사용성에 대해 실험한 결과, 종래에 재사용 시 금속 흡착 효과가 현저히 감소했던 N_2 바이오차와 달리 5회 반복 수행 시에도 여전히 1회 흡착 시와 유사한 흡착능을 보이는 것을 확인하였다.

도면

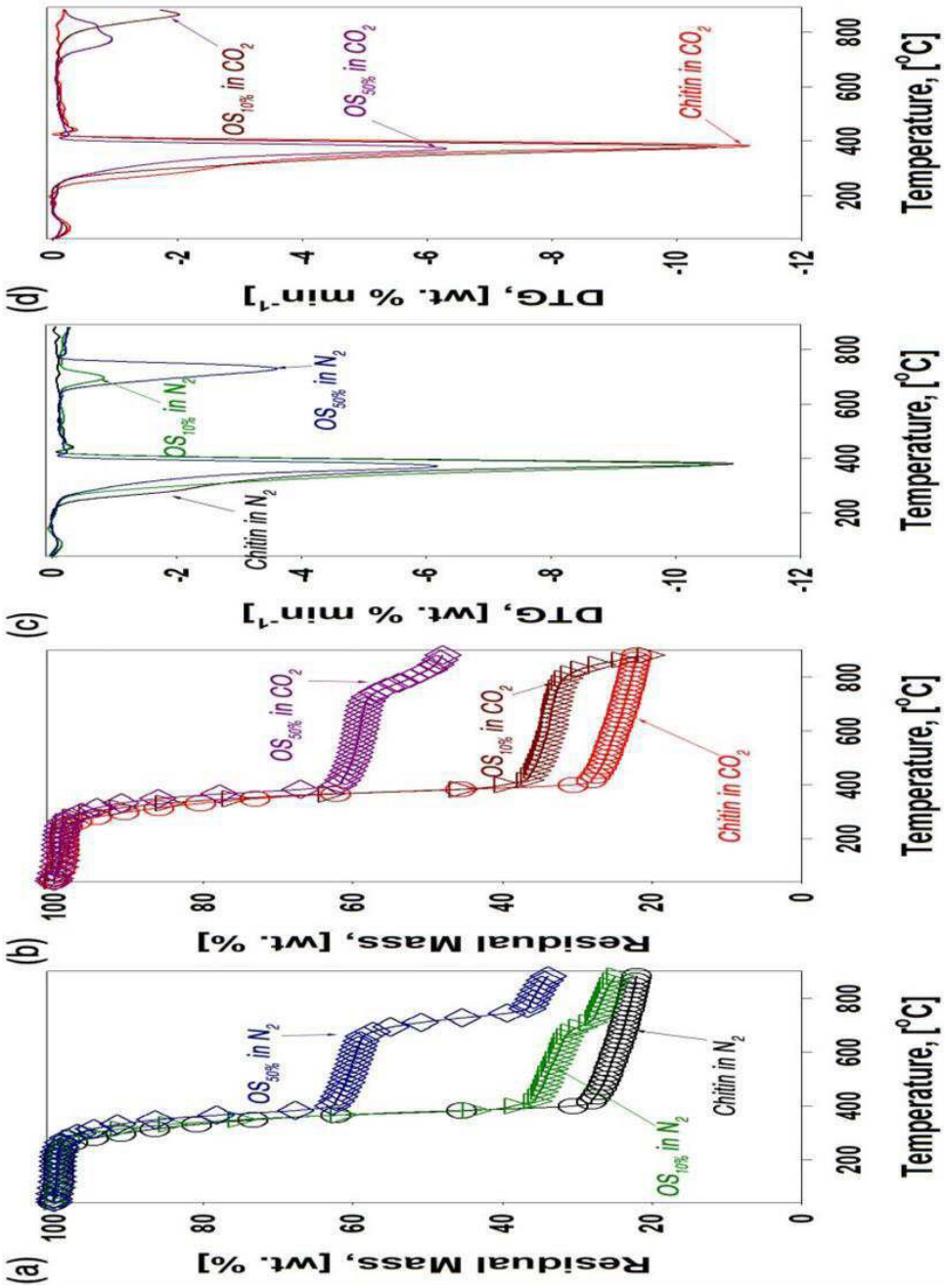
도면1


Syngas
Improving H_2 and CO production
Co-pyrolysis using CO_2
Cu(II)
Cu(II)
Cu(II)
Chitin & Oyster shell
Calcite doped biochar
Employing biochar in a Cu(II) removal and lowering pH variation

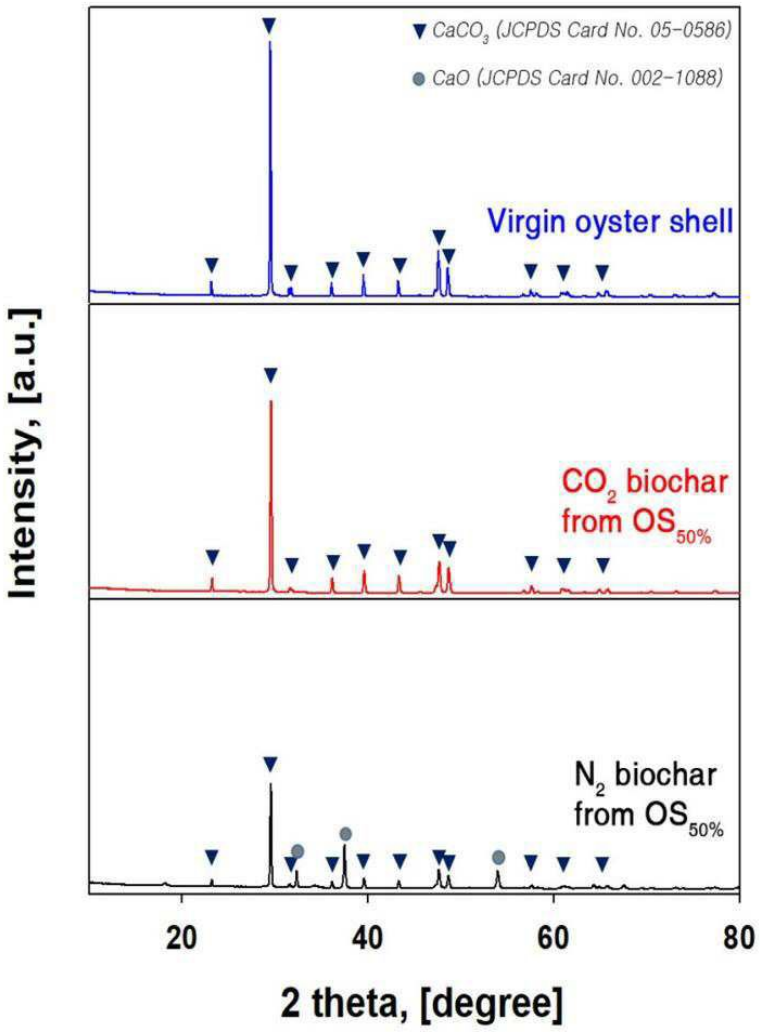
도면2


Micro GC
Gas products
(H_2, CH_4, and CO)
Furnace
Temp.: 20-700 °C
Heating rate: 10 °C min^{-1}
Furnace
Temp.: 20-700 °C
Heating rate: 10 °C min^{-1}
Oyster shell
$OS_{50\%}$
Chitin
Single stage pyrolysis
Injection gases
N_2 or CO_2
Two-stage pyrolysis

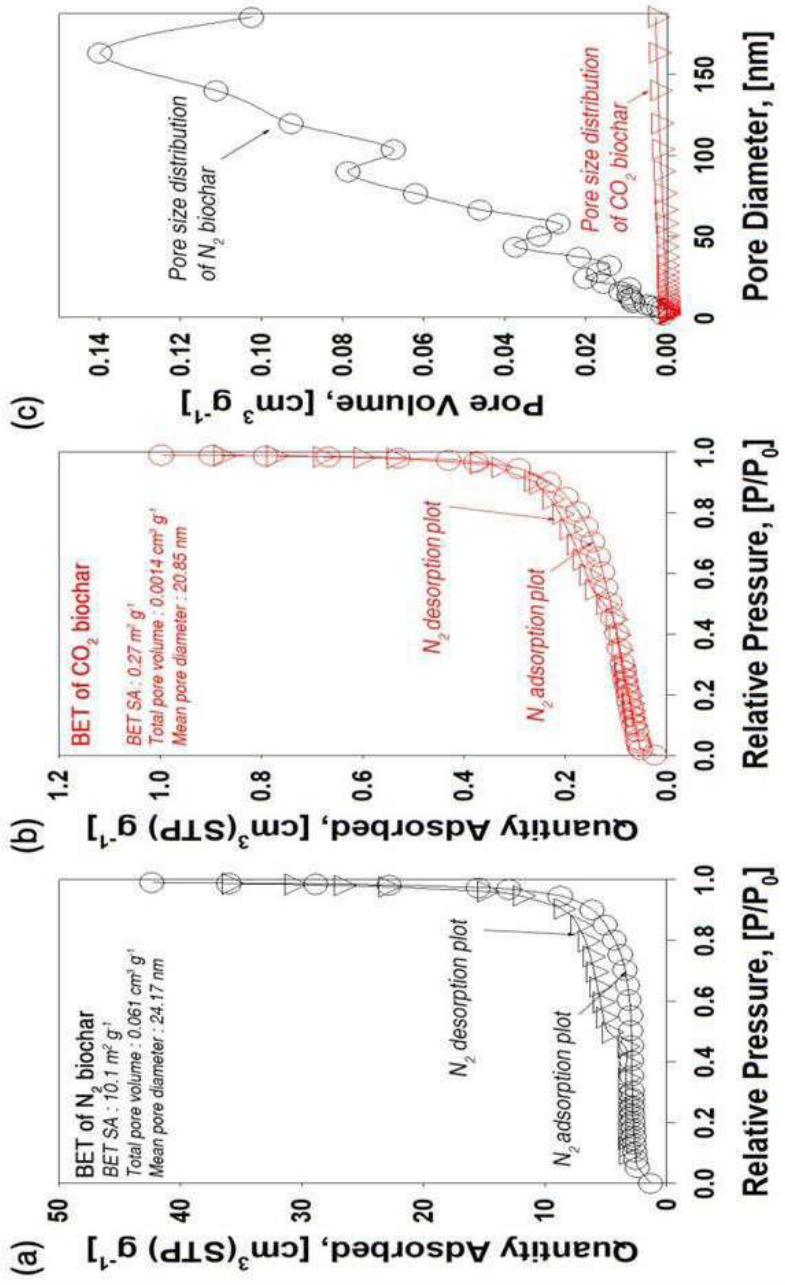
도면3


(a)
Residual Mass, [wt. %]
Temperature, [°C]
OS50% in N2
OS10% in N2
Chitin in N2
(b)
Residual Mass, [wt. %]
Temperature, [°C]
OS50% in CO2
OS10% in CO2
Chitin in CO2
(c)
DTG, [wt. % min-1]
Temperature, [°C]
OS10% in N2
OS50% in N2
Chitin in N2
(d)
DTG, [wt. % min-1]
Temperature, [°C]
OS10% in CO2
OS50% in CO2
Chitin in CO2

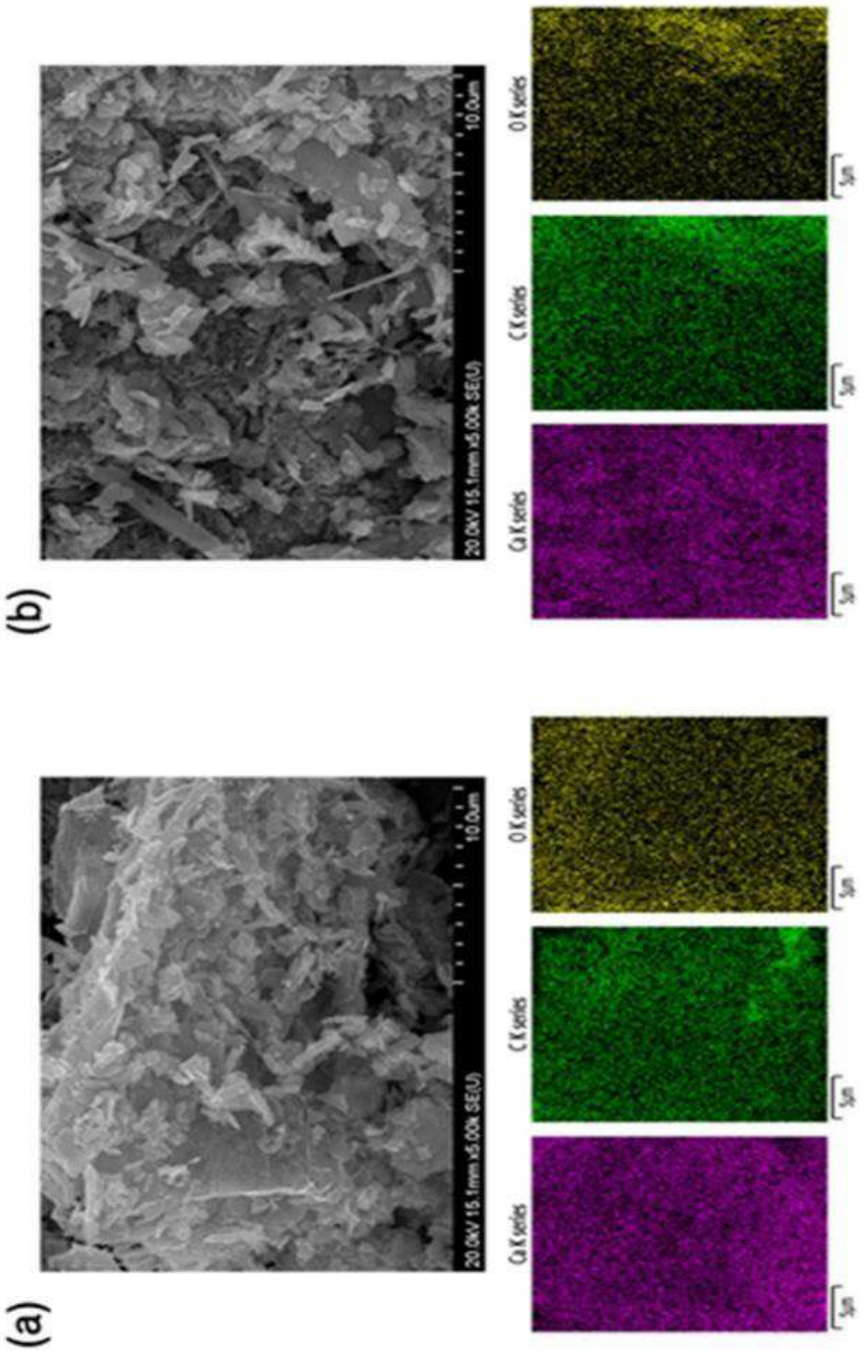
도면4


▼ CaCO3 (JCPDS Card No. 05-0586)
● CaO (JCPDS Card No. 002-1088)
Virgin oyster shell
CO2 biochar from OS50%
N2 biochar from OS50%
Intensity, [a.u.]
20
40
60
80
2 theta, [degree]

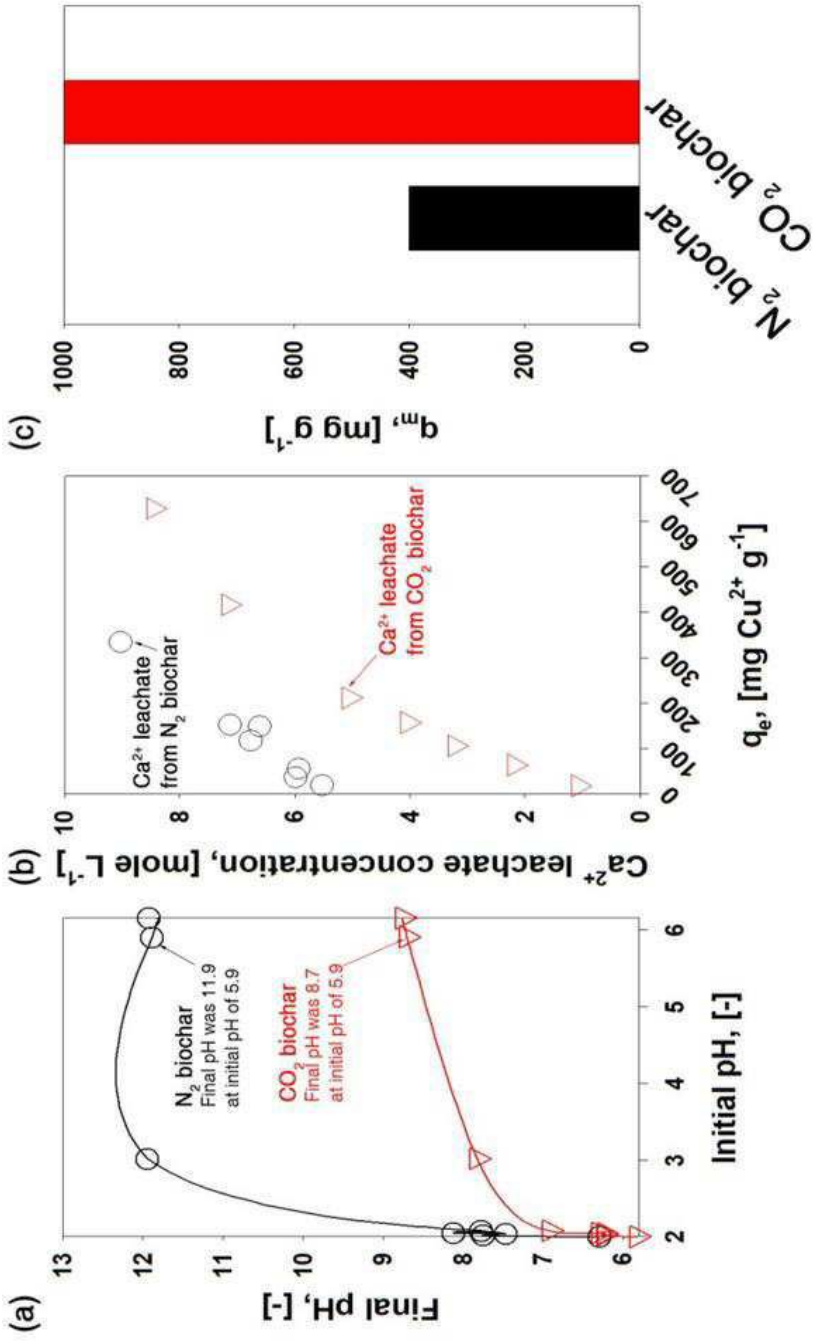
도면5


(a)
Quantity Adsorbed, [cm³(STP) g⁻¹]
Relative Pressure, [P/P0]
BET of N2 biochar
BET SA : 10.1 m² g⁻¹
Total pore volume : 0.061 cm³ g⁻¹
Mean pore diameter : 24.17 nm
N2 desorption plot
N2 adsorption plot
(b)
Quantity Adsorbed, [cm³(STP) g⁻¹]
Relative Pressure, [P/P0]
BET of CO2 biochar
BET SA : 0.27 m² g⁻¹
Total pore volume : 0.0014 cm³ g⁻¹
Mean pore diameter : 20.85 nm
N2 desorption plot
N2 adsorption plot
(c)
Pore Volume, [cm³ g⁻¹]
Pore Diameter, [nm]
Pore size distribution of N2 biochar
Pore size distribution of CO2 biochar

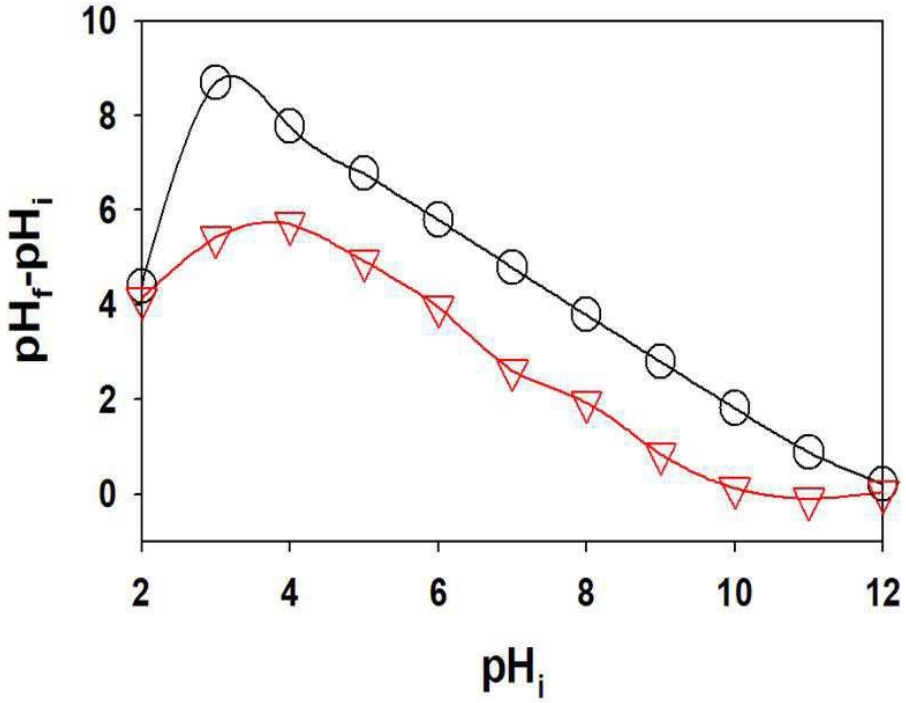
도면6


(a)
20.0kV 15.1mm x5.00k SE(U)
10.0um
O K series
C K series
Cl K series
5μm
(b)
20.0kV 15.1mm x5.00k SE(U)
10.0um
O K series
C K series
Cl K series
5μm

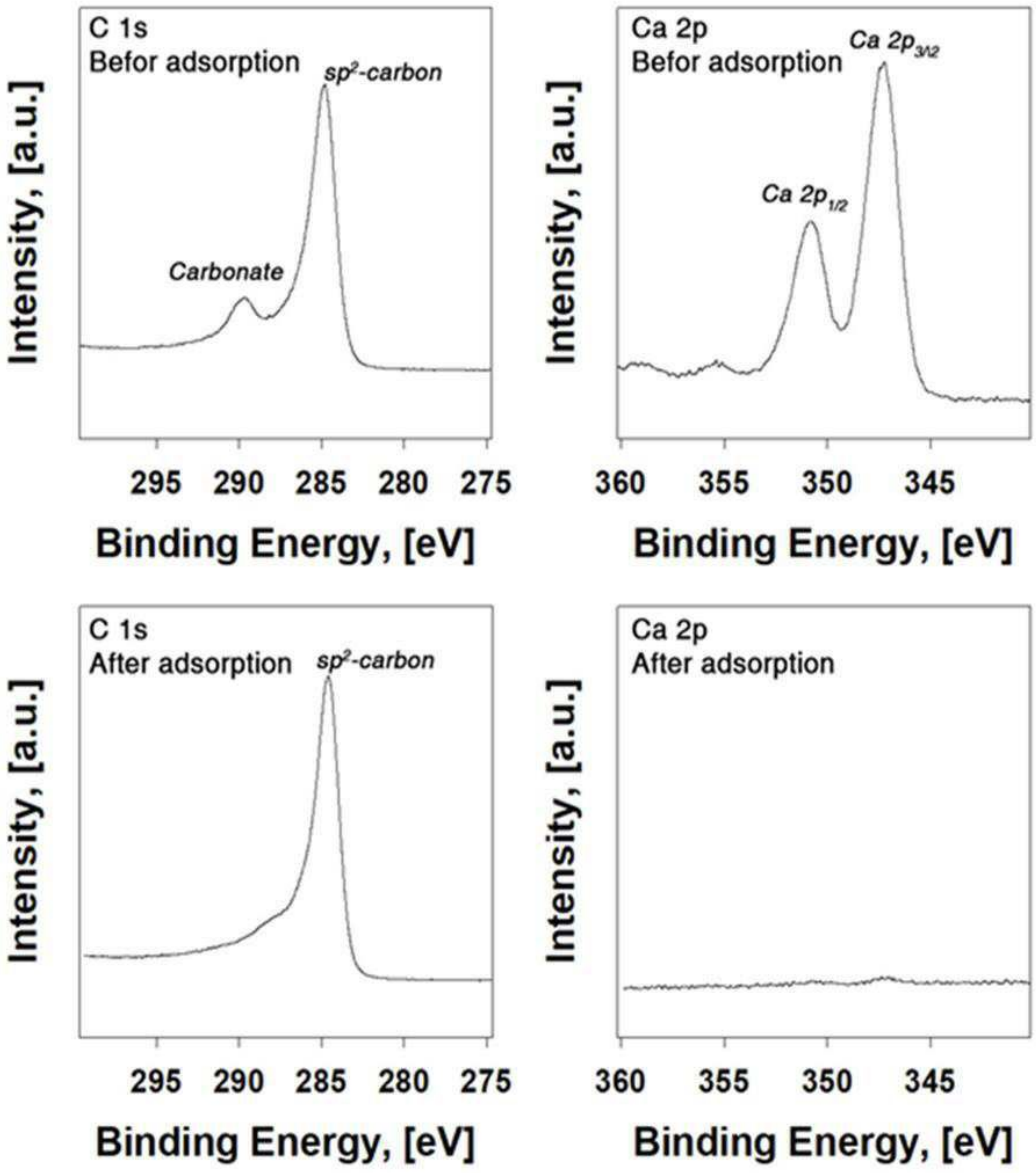
도면7


(a)
Final pH, [-]
Initial pH, [-]
N2 biochar
Final pH was 11.9
at initial pH of 5.9
CO2 biochar
Final pH was 8.7
at initial pH of 5.9
(b)
Ca2+ leachate concentration, [mole L-1]
qe, [mg Cu2+ g-1]
Ca2+ leachate
from N2 biochar
Ca2+ leachate
from CO2 biochar
(c)
qm, [mg g-1]
N2 biochar
CO2 biochar

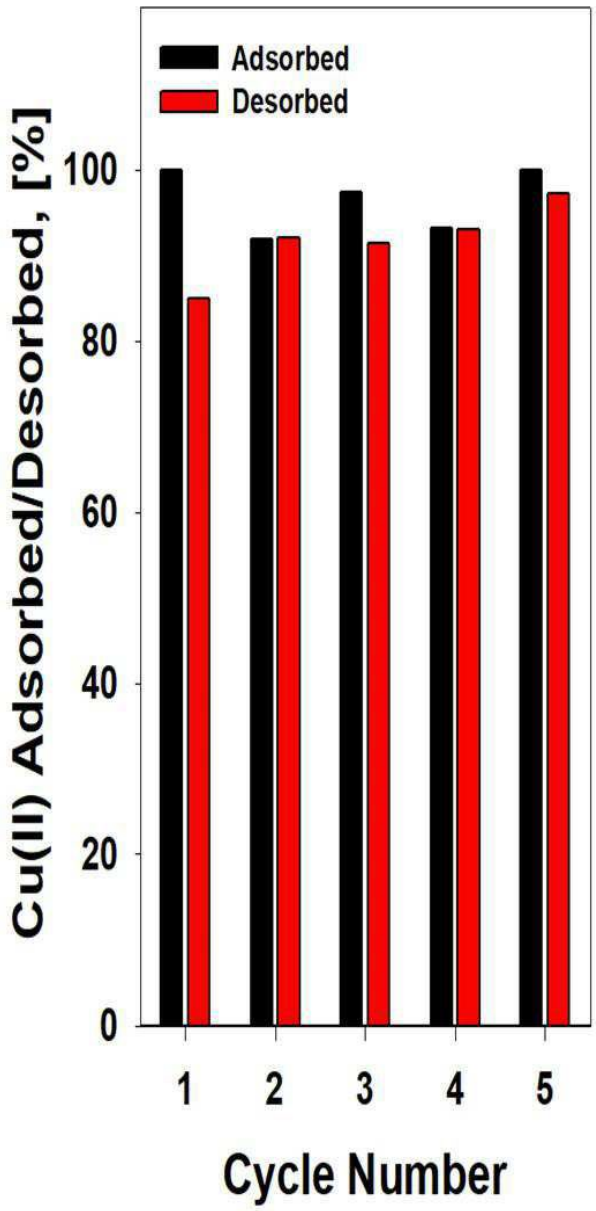
도면8



도면9


C 1s
Befor adsorption
sp²-carbon
Carbonate
Intensity, [a.u.]
295 290 285 280 275
Binding Energy, [eV]
Ca 2p
Befor adsorption
Ca 2p3/2
Ca 2p1/2
Intensity, [a.u.]
360 355 350 345
Binding Energy, [eV]
C 1s
After adsorption
sp²-carbon
Intensity, [a.u.]
295 290 285 280 275
Binding Energy, [eV]
Ca 2p
After adsorption
Intensity, [a.u.]
360 355 350 345
Binding Energy, [eV]

도면10


Adsorbed
Desorbed
Cu(II) Adsorbed/Desorbed, [%]
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
Cycle Number