

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0141452 (43) 공개일자 2017년12월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)		(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(52) CPC특허분류 C01B 32/05 (2017.08) B01J 20/22 (2013.01)		(72) 발명자 이병규 울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호 (옥동, 롯데인벤스로얄아파트)
(21) 출원번호	10-2016-0074504	웬 민 비엣 울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)
(22) 출원일자	2016년06월15일	
심사청구일자	2016년06월15일	
		(74) 대리인 특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 아민화된 바이오차 비드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아민화된 바이오차 비드 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 아민화된 바이오차 비드로서, NO 기능기를 가져 오염물 흡착률이 우수하다. 또한, 바이오차 비드는 크기가 비교적 커 형상화가 용이하고 고온에서 안정하며 포집 및 재사용이 용이한 장점이 있다. 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법은 가금류의 배설물을 원료로 이용하여 제조단가가 저렴하고 제조과정이 간단한 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28007 (2013.01)
B01J 20/28019 (2013.01)
B01J 20/28061 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
C01P 2004/60 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2013-0881
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	(재)울산테크노파크
연구사업명	울산지방과학연구단지 R & D 과제지원사업
연구과제명	가축배설물의 효과적 처리와 흡착제 개발을 통한 유해성 오염물 제거 연구
기 여 율	1/1
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2013.11.01 ~ 2014.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

FT-IR 스펙트럼 측정 시,

1350 내지 1450 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제1 피크(P_1) ; 및

1600 내지 1700 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제2 피크(P_2)를 갖는 아민화된 바이오차 비드.

청구항 2

제1항에 있어서,

비드의 지름은 평균 0.5 내지 10 mm 인 것을 특징으로 하는 아민화된 바이오차 비드.

청구항 3

제1항에 있어서,

제1 피크의 강도에 대한 제2 피크의 강도의 비(P_1/P_2)는 1 내지 2인 아민화된 바이오차 비드.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 바이오차 비드의 BET 비표면적은 평균 250 내지 350 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 아민화된 바이오차 비드.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 바이오차 비드는 세공을 포함하는 다공성 구조이고,

상기 비드에 형성된 세공의 분율(V_{micro})은 평균 0.09 내지 0.25 cm^3/g 인 것을 특징으로 하는 아민화된 바이오차 비드.

청구항 6

제1항에 있어서,

바이오차 비드는 하기 조건 1에 따른 중량 변화를 만족하는 아민화된 바이오차 비드:

[조건 1]

$$100 - w_{\text{후}} < 30 \text{ (wt\%)}$$

상기 조건 1에서, $w_{\text{후}}$ 는 600°C에서 60분 동안 가열 후 바이오차 비드의 중량을 의미한다.

청구항 7

제1항에 있어서,

바이오차 비드는 하기 조건 2에 따른 재생율을 만족하는 아민화된 바이오차 비드:

[조건 2]

$$\frac{R_f}{R_i} \times 100 \geq 60\%$$

상기 조건 2에서, R_i 는 초기 오염물 흡착율을 의미하고, R_f 는 흡착-탈착 사이클을 10회 반복한 후의 오염물 흡착율을 의미한다.

청구항 8

열분해 과정을 거친 가금류의 배설물을 염기성 용액과 반응하여 아민화된 바이오차를 제조하는 단계; 및 아민화된 바이오차, 응집제 및 염화칼슘 용액을 혼합하여 비드를 형성하는 단계를 포함하는 아민화된 바이오차 비드의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 열분해 과정은 400℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 30분 내지 120분 동안 수행하는 아민화된 바이오차 비드의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 응집제는 소듐 알파-엘-글로피라뉴로네이트(sodium α -L-gulopyranuronate), 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine), 폴리설펜(polysulfone), 포름알데하이드(formaldehyde) 및 트라이에틸아민(triethylamine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아민화된 바이오차 비드의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

비드를 형성하는 단계 이후에, 형성된 비드를 건조하는 단계를 더 포함하는 아민화된 바이오차 비드의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

형성된 비드를 건조하는 단계는 100 내지 300℃에서 60 내지 180분 동안 수행되는 아민화된 바이오차 비드의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아민화된 바이오차 비드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업발전에 따른 환경오염이 심각한 문제로 대두되고 있다. 환경오염의 원인 중 하나는, 화석연료의 과도한 사용으로 인한 온실가스의 발생량 증가하여 대기를 오염시키는 것이다. 이로 인해 지구촌 곳곳에서 급격한 기후 변화 징조가 나타나고 있으므로 이에 대한 대책이 시급하다. 현재 대기오염을 줄이기 위한 다양한 물리화학적 및 생물학적 제거기술들이 제시되고 있으나, 고가의 처리비용, 복잡한 처리조건 그리고 2차 오염물질의 발생 등과 같은 문제점을 나타내고 있다.

[0003] 이러한 문제점을 효과적으로 해결하면서도 보다 친환경적인 처리기술 중의 하나로 바이오차를 이용한 처리방법

이 제시되었다. 바이오차는 산소가 제한된 높은 온도의 가마에서 폐기물 목재 같은 유기물(바이오매스)를 연소시켜 생성되는 숯과 같은 물질로 탄소중립의 대기 중의 탄소를 토양에 저장하는 carbon negative 도구가 될 수 있다. 바이오차는 바이오매스의 열분해를 통해 생산되는 가스와 오일로부터 에너지를 회수하고, 토양으로 주입하여 탄소를 반영구적으로 저장함으로써 전체적으로 지구의 탄소함량을 줄일 수 있다. 또한, 바이오차는 표면 특성상 토양에서 영양분이 씻겨 나가는 것을 방지해주며, 토양의 미생물 조성 및 개체수 증가에 긍정적인 영향을 미친다. 따라서, 열을 만들어내기 위해 사용되는 숯과 달리 현재 바이오차는 토양 개질제로 널리 사용되고 있다.

[0004] 그러나 현재 널리 이용되고 있는 바이오차는 분말 형태로 고온에 취약하며 공기 투과율이 낮으며 포집 및 재사용이 용이하지 않다는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 열적 안정성이 우수하며 이산화탄소, 중금속과 같은 오염물질의 흡착능이 우수하고 포집 및 재사용이 용이한 바이오차의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1428552호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 비드 형태로 열적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 NO 기능기를 함유하여 이산화탄소, 중금속 또는 약산성의 오염물질에 대한 흡착능이 우수한 아민화된 바이오차 비드 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은,

[0009] FT-IR 스펙트럼 측정 시,

[0010] 1350 내지 1450 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제1 피크(P_1) ; 및

[0011] 1600 내지 1700 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제2 피크(P_2)를 갖는 아민화된 바이오차 비드를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은,

[0013] 열분해 과정을 거친 가금류의 배설물을 염기성 용액과 반응하여 아민화된 바이오차를 제조하는 단계 ; 및

[0014] 아민화된 바이오차, 응집제 및 염화칼슘 용액을 혼합하여 비드를 형성하는 단계를 포함하는 아민화된 바이오차 비드의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 열적 안정성이 우수하며 크기가 커서 공기 투과율이 높고 포집 및 재사용이 용이하다. 또한, NO 기능기를 함유하여 환경 오염물질의 흡착능이 우수하며, 특히 이산화탄소 흡착능이 우수하다.

[0016] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법은 열분해 과정을 거쳐 공정이 간단한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법을 도시한 이미지이다.

도 2는 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드를 일반 사진 촬영한 이미지이다.

도 3 내지 5는 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드를 주사전자현미경(SEM) 촬영한 이미지이다: 이때 도 3은

50배 배율로 촬영한 것으로, (a)는 2.5% 함량의 아민화된 바이오차 비드를, (b)는 10% 함량의 아민화된 바이오차 비드를 촬영한 것이고, 도 4는 500 배 배율로 촬영한 것으로, (a)는 2.5% 함량의 아민화된 바이오차 비드를, (b)는 10% 함량의 아민화된 바이오차 비드를 촬영한 것이며, 도 5는 10% 함량의 아민화된 바이오차 비드를 3000 배율로 주사전자현미경(SEM)을 촬영한 이미지이다.

도 6은 비교예에 따른 바이오차를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 7은 바이오차 비드 종류별 푸리에 변환 적외선 흡수분광(FT-IR)을 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 열 중량 분석(TGA)를 도시한 그래프이다: (a)는 실시예의 열 중량 분석(TGA)를 도시한 그래프이고, (b)는 비교예의 열 중량 분석(TGA)를 도시한 그래프이다.

도 9는 바이오차 비드 종류별 재생반복 실험 시의 흡착률 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0019] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 바이오차는 농업 생산성 증가와 탄소격리에 있어서의 중요성뿐만 아니라 여러 가지 측면에서 연구와 활용의 필요성을 가지고 있다.
- [0024] 우선, 기후변화 측면에서는 대기 중의 이산화탄소를 바이오차의 형태로 고정화하여 토양에 되돌려 넣음으로써 탄소 순환의 속도를 느리게 하고, 오랜 세월 동안 이산화탄소 배출을 억제할 수 있다. 다른 한편으로는 바이오차를 적용함에 따라 이산화탄소보다 기후변화에 영향이 큰 메탄과 아산화질소의 배출량도 저감할 수 있다.
- [0025] 또한, 바이오차의 원료로서 목재와 같은 농업 폐기물뿐만 아니라, 하수슬러지, 유기성 폐기물 등 다양한 폐기물 바이오매스가 재료로 이용될 수 있어 환경관리 측면에서 유리한 점이 있다. 특히, 우리나라와 같이 국토면적이 좁은 나라에서는 폐기물의 매립 공간이 갈수록 줄어들고 있는데다, 해양투기도 금지되고 있어 폐기물 문제가 갈수록 심해질 것이다. 이러한 폐기물로부터 바이오차를 만든다면 일석삼조 이상의 효과를 얻을 수 있다.
- [0026] 아울러, 환경오염저감 및 방지에 활용되는 것이다. 이미 수처리, 대기오염 방지, 오염토양 복원 등에 광범위하게 활용되는 활성탄의 대체제 또는 보완재로서 다양한 오염물질의 흡착제로 사용될 수 있다. 특히 활성탄에 비해 저렴하게 생산할 수 있고 표면 특성이 다르기 때문에, 중금속과 같이 활성탄이 처리하지 못하는 오염물질에 대해서도 적용이 가능하다는 장점이 있다. 단순한 흡착제거용뿐만 아니라, 오염지역에 적용하여 오염물질의 이동성을 제한함으로써 실질적인 인간 및 생태계 유효성을 저감할 수 있다는 수단이 될 수 있다.
- [0027] 이에, 본 발명은 아민화된 바이오차 비드 및 이의 제조 방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 NO 기능기를 포함함으로써, 이산화탄소, 중금속 또는 약산성 오염물질에 대한 흡착능이 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 크기가 비교적 커서 형상화가 용이하고 고온에서 안정하며 포집 및 재사용이 용이한 장점이 있다. 아울러, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법은 열분해 방법을 사용하여 제조공정이 간단하며 가금류의 배설물을 바이오차의 원료로 사용하여 제조비용이 저렴한 장점이 있다.

- [0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명은 일실시예에서,
- [0033] FT-IR 스펙트럼 측정 시,
- [0034] 1350 내지 1450 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제1 피크(P_1) ; 및
- [0035] 1600 내지 1700 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제2 피크(P_2)를 갖는 아민화된 바이오차 비드를 제공한다.
- [0036] 이때, FT-IR 스펙트럼 측정 시 1350 내지 1450 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제1 피크 ; 및 1600 내지 1700 cm^{-1} 영역에서 위치하는 제2 피크는 바이오차 비드 내에 N-O 결합이 존재하는 것을 의미한다. 상기와 같이 바이오차 비드는 N-O 결합을 가짐으로써, 이산화탄소 등과 같은 오염물질의 흡착능이 우수하다.
- [0037] 하나의 예시에서, FT-IR 스펙트럼 측정시 제1 피크의 강도에 대한 제2 피크의 강도의 비(P_1/P_2)는 1 내지 2일 수 있다. 구체적으로, 제1 피크의 강도에 대한 제2 피크의 강도의 비(P_1/P_2)는 1.2 내지 1.8일 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 지름은 평균 0.5 내지 10 mm 일 수 있다. 구체적으로, 비드의 지름은 1 내지 8 mm 또는 2 내지 6 mm 일 수 있다. 상기 범위의 지름을 가짐으로써, 바이오차 비드는 고온에서 안정하며, 공기 투과율이 높고, 포집 및 재사용이 용이한 장점이 있다.
- [0039] 하나의 예시에서, 상기 바이오차 비드의 BET 비표면적은 평균 250 내지 350 m^2/g 일 수 있다. 구체적으로, 바이오차 비드의 BET 비표면적은 평균 275 내지 325 m^2/g 일 수 있다.
- [0040] 상기 바이오차 비드의 전체 기공 분율(V_T)은 평균 0.10 내지 0.30 cm^3/g 일 수 있다. 구체적으로, 상기 바이오차 비드의 전체 기공 분율(V_T)은 평균 0.12 내지 0.25 cm^3/g 일 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 바이오차 비드는 세공을 포함하는 다공성 구조의 비드 형태이고, 상기 비드에 형성된 세공의 분율(V_{micro})은 평균 0.09 내지 0.25 cm^3/g 일 수 있다. 구체적으로, 상기 비드에 형성된 세공의 분율(V_{micro})은 평균 0.12 내지 0.22 cm^3/g 일 수 있다.
- [0042] 상기 바이오차 비드의 전체 기공 분율(V_T)에 대한 비드에 형성된 세공의 분율(V_{micro})의 비율(V_{micro}/V_T)은 0.8 내지 0.95일 수 있다. 구체적으로, 바이오차 비드의 전체 기공 분율(V_T)에 대한 비드에 형성된 세공의 분율(V_{micro})의 비율(V_{micro}/V_T)은 0.85 내지 0.9일 수 있다.
- [0043] 여기서, 바이오차 비드의 전체 기공 분율(V_T)은 바이오차 비드 내의 모든 크기의 기공의 부피의 분율을 의미하는 것이며, 비드에 형성된 세공의 분율(V_{micro})은 바이오차 비드에 포함된 세공의 부피의 분율을 의미하는 것이다. 이때, 세공은 2 nm 이하의 크기의 기공을 말한다.
- [0044] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 하기 조건 1에 따른 중량변화를 만족할 수 있다:
- [0045] [조건 1]
- [0046] $100 - w_{\text{후}} < 30$ (중량%)
- [0047] 상기 조건 1에서, $w_{\text{후}}$ 는 600℃에서 60분 동안 가열 후 바이오차의 중량을 의미한다.
- [0048] 구체적으로, 상기 바이오차 비드는 상기 조건 1에 따른 중량변화 값이 30 중량% 이하, 28 중량% 이하 또는 25 중량%일 수 있다. 상기와 같은 중량감소를 나타내는 것으로 보아, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 고온에서 안정적인 것을 알 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 하기 조건 2에 따른 재생율을 만족할 수 있다:

[0050] [조건 2]

$$\frac{R_f}{R_i} \times 100 \geq 60\%$$

[0051]

[0052] 상기 조건 2에서, R_i 는 초기 오염물 흡착율을 의미하고, R_f 는 흡착-탈착 사이클을 10회 반복한 후의 오염물 흡착율을 의미한다.

[0053] 구체적으로, 바이오차 비드는 오염물에 대한 초기 흡착율(R_i) 대비 흡착-탈착 사이클을 10회 반복한 후의 오염물 흡착율(R_f)이 60% 이상, 65% 이상 또는 70% 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 바이오차 비드는 오염물에 대한 초기 흡착율(R_i) 대비 흡착-탈착 사이클을 10회 반복한 후의 오염물 흡착율(R_f)이 80% 이상일 수 있다. 상기와 같은 오염물 흡착율을 나타내는 것으로 보아, 본 발명의 바이오차 비드는 오염물을 흡착한 후에도 재사용이 용이하며 내구성도 우수한 것을 알 수 있다.

[0054] 본 발명은 또한, 바이오차 비드의 제조방법에 대한 것이다.

[0055] 도 1을 살펴보면, 가금류의 배설물을 수집하여 건조 및 거르는 과정을 거치고 열분해 시킨다. 그런 다음 열분해 반응을 거친 가금류의 배설물과 질산을 혼합하여 반응시킨 후 세척 및 건조를 거쳐 바이오차를 제조한다. 제조된 바이오차는 염기성 용액(암모니아 용액)과 반응시켜 아민화된 바이오차를 제조한다. 상기 아민화된 바이오차를 응집제 및 염화칼슘과 혼합하여 바이오차 비드를 제조한다. 상기 바이오차 비드는 오염물질을 반응하여 오염물을 흡착하며, 오염물이 흡착된 바이오차 비드는 재생과정을 거쳐 재사용이 가능하다.

[0056] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법은 열분해 과정을 거친 가금류의 배설물을 염기성 용액과 반응하여 아민화된 바이오차를 제조하는 단계; 및

[0057] 아민화된 바이오차, 응집제 및 염화칼슘 용액을 혼합하여 비드를 형성하는 단계를 포함한다.

[0058] 하나의 예시에서, 상기 열분해 과정은 400 내지 800℃의 온도 범위에서 30분 내지 120 분간 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 열분해 과정은 400 내지 700℃의 온도 범위에서 50분 내지 100 분간 수행할 수 있다. 이때, 상기 열분해 과정은 산소가 존재하지 않은 환경에서 진행될 수 있다. 예를 들어, 질소 분위기 하에서 열분해 과정을 수행할 수 있다. 이때 상기 열분해 과정을 통해 가금류의 배설물은 바이오차로 제조될 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 상기 열분해 과정을 거친 가금류의 배설물에 질산을 첨가하여 반응시킨 후 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 가금류의 배설물을 닭, 오리 등의 배설물을 의미한다.

[0060] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 열분해 과정을 거친 가금류의 배설물을 염기성 용액과 반응하여 가아모니아산화(ammonoxidation) 반응을 통해 아민화된 바이오차를 제조할 수 있다. 여기서, 염기성 용액은 암모니아(NH_3) 용액을 포함할 수 있다. 여기서, 가아모니아산화 반응은 400℃ 내지 500℃ 범위의 온도에서 30분 내지 120분 동안 수행될 수 있다. 이때, 가아모니아산화 반응 이전에 상기 열분해 과정을 거친 가금류의 배설물과 질산을 혼합한 후 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0061] 하나의 예시에서, 본 발명의 비드를 형성하는 단계는 아민화된 바이오차 및 응집제를 혼합한 용액에 염화칼슘 용액을 첨가하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 아민화된 바이오차 및 응집제를 혼합한 용액에 염화칼슘 용액을 적가하여 비드를 형성할 수 있다. 상기 응집제는 소듐 알파-엘-글로파이라뉴로네이트(sodium α -L-gulopyranuronate), 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine), 폴리설폰(polysulfone), 포름알데하이드(formaldehyde) 및 트라이에틸아민(triethylamine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 응집제는 소듐 알파-엘-글로파이라뉴로네이트(sodium α -L-gulopyranuronate)일 수 있다. 상기 응집제와 염화칼슘이 반응하여 고형화됨으로써 아민화된 바이오차를 아민화된 바이오차 비드로 제조할 수 있다.

[0062] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법은 비드를 형성하는 단계 이후에 용매로 형성된 비드를 세척하는 과정을 더 포함할 수 있다. 상기 바이오차 비드를 세척하는 과정은 용매로 증류수를 사용할 수 있다. 상기 세척 과정을 통해 비드 형태로 형성되지 않은 바이오차, 용매 및 반응이 진행되지 않은 반응물들을 제거할 수 있다. 특히, 세척과정을 통해 반응하지 않은 염화칼슘을 제거할 수 있다.

[0063] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법은 비드를 형성하는 단계 이후에, 형성된

비드를 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 형성된 비드를 건조하는 단계는 100 내지 300℃에서 60 내지 180분 동안 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 형성된 비드를 건조하는 단계는 150 내지 250℃에서 100 내지 150분 동안 수행될 수 있다. 상기 건조과정은 질소분위기 하에서 수행될 수 있다. 또한, 건조한 바이오차 비드는 상온의 데시케이터에서 보관할 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 제조방법은 오염물이 흡착된 바이오차 비드를 재생하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 오염물이 흡착된 바이오차 비드를 무기산에 첨가하여 교반한 후 여과하고, 여과한 바이오차 비드를 증류수로 세척 및 건조하여 재생할 수 있다. 상기 무기산은 염산, 황산, 질산 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 무기산은 염산 또는 질산일 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 수질, 대기 또는 토양에 존재하는 오염물질을 흡착하여 환경오염물질을 제거할 수 있다. 구체적으로, 상기 바이오차 비드는 수질, 대기 또는 토양에 존재하는 이산화탄소 또는 중금속을 제거할 수 있다. 예를 들어, 상기 바이오차 비드는 대기에 있는 이산화탄소를 흡착하여 제거하여 대기 중에 있는 이산화탄소의 양을 감소시켜 지구 온난화 방지에 기여할 수 있다.

[0067] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0068] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 실시예 1.

[0071] 자연적으로 건조시킨 계분을 600℃로 유지되는 반응로(furnace reactor)에서 60분간 열분해하였다. 열분해 과정을 거친 계분을 150mL 15.7N의 질산(HNO₃)에서 1시간 동안 혼합한 후 체에 거르고 탈이온수로 세척하여 90℃에서 건조시켰다. 다음으로, 건조시킨 계분에 암모니아를 450℃에서 처리하여 가암모니아산화(ammoxidation)시켜 아민화된 바이오차 분말을 제조하였다. 제조된 2.5g의 아민화된 바이오차 분말을 100mL의 증류수에 분산시키고, 2g의 sodium α-L-gulopyranuronate을 녹인 200mL 용액과 혼합하였다. 상기 혼합용액 100mL를 뷰렛을 이용하여 염화칼슘 수용액에 적가하여 바이오차 비드를 제조하였다. 상기 바이오차 비드를 탈이온수로 세척한 후 질소분위기 하에 200℃에서 2시간 동안 건조시키고 상온에서 데시케이터에 2시간 동안 보관하여 바이오차 비드를 제조하였다.

[0072] 실시예 2.

[0073] 바이오차 분말을 5g을 100mL 증류수에 분산시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 바이오차 비드를 제조하였다.

[0074] 실시예 3.

[0075] 바이오차 분말을 7.5g을 100mL 증류수에 분산시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 바이오차 비드를 제조하였다.

[0076] 실시예 4.

[0077] 바이오차 분말을 10g을 100mL 증류수에 분산시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 바이오차 비드를 제조하였다.

[0078] 비교예 1.

[0079] 바이오차를 상업적으로 입수하여 준비하였다.

[0080] 비교예 2 - 아민화된 바이오차의 제조

[0081] 자연적으로 건조시킨 계분을 600℃로 유지되는 반응로(furnace reactor)에서 60분간 열분해하였다. 열분해 후 바이오차를 150 ml 농축(15.7 N) 질산(HNO₃)에서 1시간 동안 혼합하였다. 탄소 샘플을 거르고, 탈이온수로 세척한 뒤, 90℃에서 건조시켰다. 마지막으로, 바이오차에 암모니아를 처리하여 가암모니아산화(ammoxidation)시켰다. 상기 가암모니아산화를 거친 바이오차를 석영 튜브 반응기에 넣고, 무수 암모니아를 450℃에서 1시간 동안

처리하여 아민화된 바이오차를 제조하였다.

[0082] 비교예 3 - 바이오차 비드의 제조

[0083] 상업적으로 입수한 바이오차를 100mL의 증류수에 분산시키고, 2g의 sodium α -L-gulopyranuronate을 녹인 200mL 용액과 혼합하였다. 상기 혼합용액 100mL를 뷰렛을 이용하여 염화칼슘 수용액에 적가하여 바이오차 비드를 제조하였다. 상기 바이오차 비드를 탈이온수로 세척한 후 질소분기 하에 200℃에서 2시간 동안 건조시키고 상온에서 데시케이터에 2시간 동안 보관하여 바이오차 비드를 제조하였다.

[0085] 실험예 1.

[0086] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 성분을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 바이오차 또는 바이오차 비드를 대상으로 원소 성분, BET 비표면적, 전체 기공 부피 및 마이크로 기공 부피를 측정하였으며, 측정된 결과들을 표 1에 나타내었다.

표 1

Sample	C (%)	O (%)	N (%)	H (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)
비교예1	83.56	9.35	2.15	2.36	34.6	0.09	0.065
비교예2	87.92	7.37	6.32	2.94	325.9	0.23	0.214
비교예3	80.03	15.24	0.96	3.97	27.5	0.06	0.038
실시예1	80.31	13.57	1.21	4.34	213.2	0.15	0.128
실시예2	80.38	13.48	1.22	4.30	253.4	0.18	0.152
실시예3	80.47	13.36	1.23	4.26	298.6	0.21	0.196
실시예 4	80.65	13.21	1.24	4.22	301.5	0.22	0.201

[0088] 표 1을 살펴보면, 실시예 1 내지 4의 바이오차 비드는 비교예와 비교하여 질소 및 산소의 함량이 동시에 높은 것을 확인하였다. 구체적으로, 비교예 2의 아민화된 바이오차(분말)의 경우는 실시예 1 내지 4의 바이오차 비드와 비교하여 비표면적, 전체 기공 부피 및 마이크로 부피 값은 큰 차이가 없지만 산소 함량이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있다. 이로 인해, 실시예 1 내지 4의 바이오차 비드는 NO 기능기가 존재하지만, 비교예 2의 아민화된 바이오차는 NO 기능기가 없는 것을 알 수 있다.

[0089] 또한, 실시예 1 내지 4의 바이오차 비드는 비교예 3의 일반 바이오차 비드와 비교하였을 때 비표면적, 전체 기공 부피 및 마이크로 부피가 현저히 높은 것을 알 수 있다. 아울러, 실시예 1 내지 4의 바이오차 비드는 아민화된 바이오차 분말의 함량이 증가할수록 비표면적 값, 전체 기공 부피 및 마이크로 부피가 전체적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 실시예 1 내지 4의 바이오차 비드는 가암모니산화(ammoxidation)을 거치면서 바이오차의 산성 기능기들이 분해되었기 때문이다.

[0090] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 NO 기능기를 가지는 것을 알 수 있으며, 평균 BET 비표면적이 크며, 전체 기공 부피 및 마이크로 부피가 크다는 것을 알 수 있다. 이에 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 오염물을 흡착시키는 효과가 우수함을 알 수 있다. 또한, 상기 바이오차 비드는 아민화된 바이오차 분말의 함량이 증가할수록 흡착능도 증가하는 것을 알 수 있다.

[0091] 실험예 2.

[0092] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 형태를 확인하기 위하여, 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 바이오차 비드를 대상으로 일반 촬영 및 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 촬영을 수행하였으며, 측정된 결과들을 도 2 내지 6에 나타내었다. 이때 도 3은 50배 배율로 촬영한 것으로, (a)는 2.5% 함량의 아민화된 바이오차 비드를, (b)는 10% 함량의 아민화된 바이오차 비드를 촬영한 것이고, 도 4는 500 배 배율로 촬영한 것으로, (a)는 2.5% 함량의 아민화된 바이오차 비드를, (b)는 10% 함량의 아민화된 바이오차 비드를 촬영한 것이며, 도 5는 10% 함량의 아민화된 바이오차 비드를 3000배 배율로 주사전자현미경(SEM) 촬영한 이미지이며, 도 6은 비교예1의 바이오차를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

[0093] 도 2를 살펴보면, 실시예 4의 바이오차 비드는 원형의 비드 형태를 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 도 3 내지 5

를 살펴보면, 실시예 4의 바이오차 비드의 지름은 평균 0.1 내지 10 mm인 것을 확인할 수 있다. 아울러, 바이오차 비드 내의 아민화된 바이오차의 함량이 증가할수록 기공이 많아지는 것을 알 수 있으며, 표면의 미세한 금(hairline channel)과 비교적 큰 기공이 존재하는 것을 알 수 있다. 반면, 도 6을 살펴보면, 비교예 1의 바이오차는 형태가 일정하지 않으며, 아민화되지 않아 바이오차 표면에 기공을 포함하고 있지 않다.

[0094] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 지름이 평균 0.1 내지 10 mm로 비교적 크며 표면에 크고 작은 기공들이 존재하여 비표면적이 커 흡착력이 우수한 것을 알 수 있다.

[0095] **실험예 3.**

[0096] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드를 구성하는 성분들간의 결합 성질을 확인하기 위하여, 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 바이오차 비드를 대상으로 푸리에 변환 적외선 흡수분광(Fourier Transform-Infrared spectroscopy, FT-IR)을 측정하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0097] 도 7을 살펴보면, 실시예 2 내지 4에서 제조된 바이오차 비드는 1647 cm^{-1} 과 1394 cm^{-1} 영역에서 위치한 피크를 통해 N-O 결합이 존재함을 확인할 수 있다. 또한, 3440 cm^{-1} 영역에서 위치한 피크를 통해 N-H 결합이, 1754 cm^{-1} 영역에서 위치한 피크를 통해 C-N 결합이, 1066 cm^{-1} 영역에서 위치한 피크를 통해 C-O 결합이 존재함을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1의 바이오차는 1647 cm^{-1} 과 1394 cm^{-1} 영역에서 위치한 피크를 갖지 않는 것을 확인하여 N-O결합이 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

[0098] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 아민화되어 아민기를 포함하고, NO 기능기를 포함하여 이산화탄소 등과 같은 오염물질 흡착능이 우수함을 알 수 있다.

[0099] **실험예 4.**

[0100] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 열적 안정성을 확인하기 위하여, 실시예 4에서 제조된 바이오차 비드 ; 및 비교예 2에서 제조된 바이오차를 대상으로 열 중량 분석 실험을 하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 이때 도 8의 (a)는 실시예 4의 바이오차 비드에 대한 분석 결과 그래프이고, (b)는 비교예 2의 바이오차에 대한 분석 결과 그래프이다.

[0101] 도 8의 (a) 및 (b)를 살펴보면, 실시예 4의 바이오차 비드는 비교예2의 바이오차보다 고온에서 안정적인 것을 알 수 있다. 구체적으로, 도 8의 (a)를 보면 실시예 4의 바이오차 비드는 100°C 에서 중량감소가 $15\pm0.5\%$ 중량%이고, 200°C 에서 중량감소가 약 $20\pm0.5\%$ 중량%이고, 400°C 에서 중량감소가 $22\pm0.5\%$ 중량%이며, 500°C 에서 중량감소가 $25\pm0.5\%$ 중량%이며, 800°C 에서 중량감소가 $50\pm0.5\%$ 중량%임을 확인할 수 있다. 반면, 도 8의 (b)를 보면 비교예 2의 바이오차는 200°C 에서 중량감소가 $26\pm0.5\%$ 중량%이고, 400°C 에서 중량감소가 약 $55\pm0.5\%$ 중량%이며, 600°C 에서 중량감소는 800°C 에서 중량감소가 $79\pm0.5\%$ 중량%임을 알 수 있다.

[0102] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 아민화된 바이오차 비드로 아민화된 바이오차 분말보다 열적 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0103] **실험예 5.**

[0104] 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드의 형태에 의한 흡착률 변화를 알아보기 위해, 실시예 1의 바이오차 비드 및 비교예 2의 바이오차를 대상으로 이산화탄소 흡착률 실험을 수행하였으며, 그 결과를 표 2 및 도 9에 나타내었다.

표 2

	1회 반복	5회 반복	10회 반복
실시예 1	97%	93%	88%
비교예 3	95%	83%	65%

[0106] 표 2 및 도 9을 살펴보면, 실시예 1의 바이오차 비드는 반복적인 재생과정을 거친 후에도 우수한 흡착률을 보였다. 반면, 비교예 3의 바이오차 비드는 반복적인 재생과정을 거친 후 급격하게 흡착률이 감소하였다. 구체적으로, 실시예 1의 바이오차 비드는 재생과정(흡착-탈착)을 1회 반복한 경우 97%의 흡착률을 나타냈고, 재생과정을 10회 반복한 경우에도 88%의 흡착률을 나타냈다. 반면, 비교예 3의 바이오차 비드는 재생과정을 1회 반복한 경

우 95%의 흡착률을 나타내지만 재생과정을 10회 반복한 경우 65%의 흡착률을 나타냈다. 따라서, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 아민화되지 않은 바이오차 비드에 비해 우수한 흡착률을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0107]

이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 아민화된 바이오차 비드는 아민화 되지 않은 바이오차 비드와 비교하여 반복적으로 사용이 가능하여 오염물 제거율이 우수하며 비용적인 측면에도 장점이 있는 것을 알 수 있다.

도면

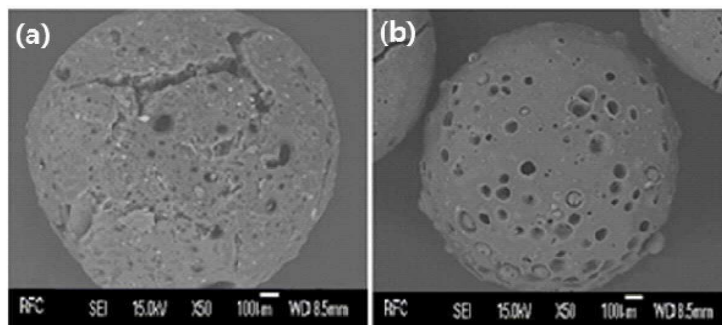
도면1



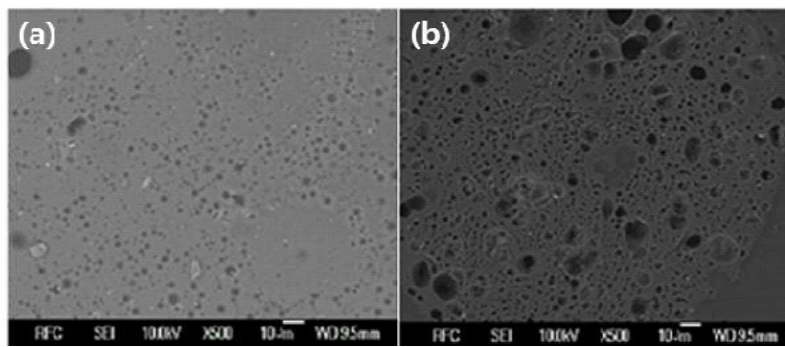
도면2



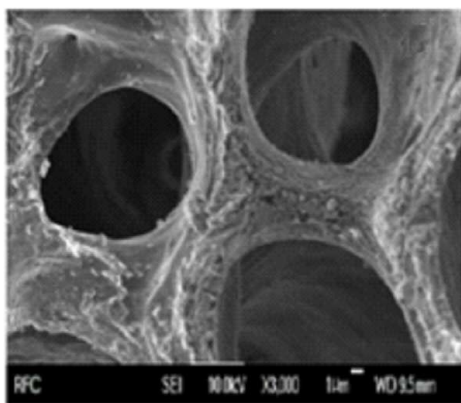
도면3



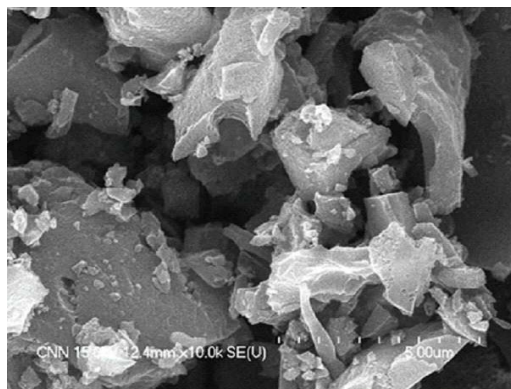
도면4



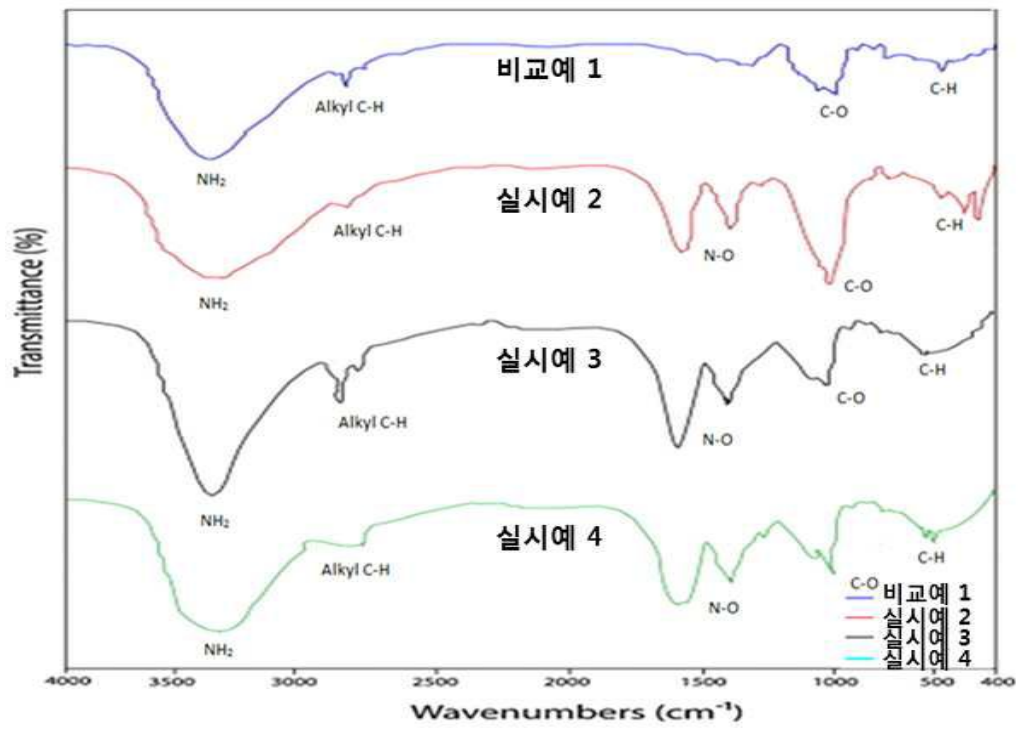
도면5



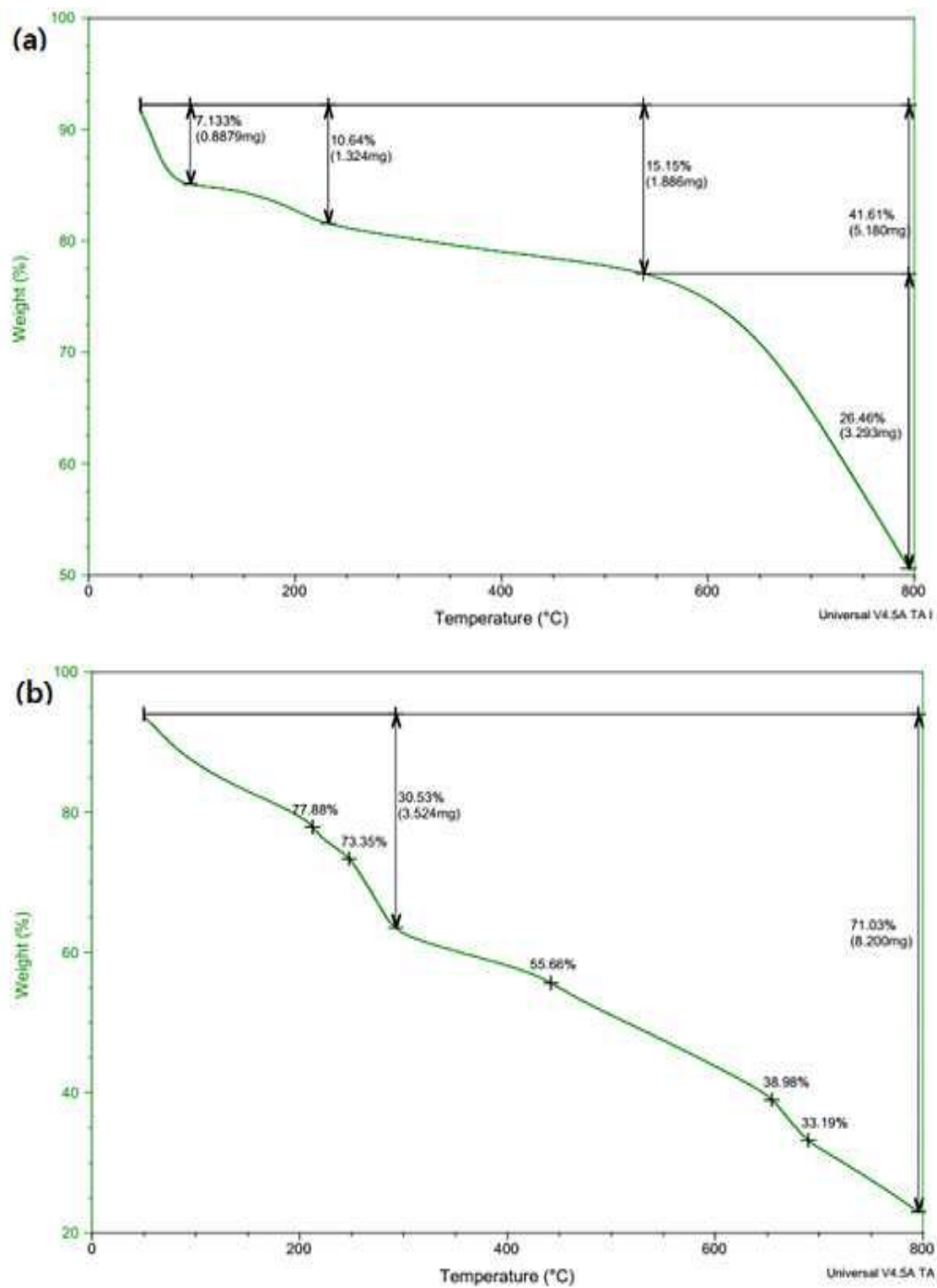
도면6



도면7



도면8



도면9

