

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0155806
(43) 공개일자 2022년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/20 (2018.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2021-0063526

(22) 출원일자 2021년05월17일

심사청구일자 2021년05월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

옥용식

서울특별시 성북구 고려대로17가길 64, 104동 702호 (안암동1가, 래미안 안암)

나수현

경기도 이천시 신둔면 황무로251번길 223

장 밍

중국 310018 저장성 항저우 관차오 로드 넘버 68

(74) 대리인

특허법인 남앤남

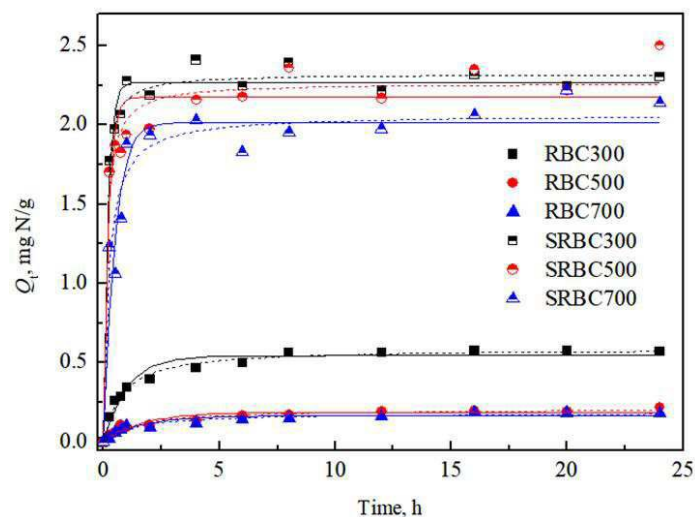
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 수중으로부터 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는 술폰화된 갈대 바이오차, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 암모늄 흡착제 조성물

(57) 요약

본 발명은 수중으로부터 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는 술폰화된 갈대 바이오차, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 암모늄 흡착제 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 방법으로 제조된 술폰화된 갈대 바이오차는 수중으로부터 암모늄을 매우 효과적으로 제거할 수 있는 암모늄 흡착능이 있으므로, 수중으로부터 암모늄을 제거하기 위한 암모늄 흡착제로서 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 20/3021 (2013.01)

B01J 20/3071 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

C02F 1/283 (2013.01)

C02F 1/58 (2013.01)

C02F 2101/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 갈대를 열분해하여 갈대 바이오차를 제조하는 단계; 및
- b) 갈대 바이오차에 숯πον기를 도입하는 단계를 포함하는, 수중 암모늄 제거용 숯πον화된 갈대 바이오차의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 갈대는 갈대 줄기를 세척하고 건조한 뒤 분쇄하여 분말화한 것을 특징으로 하는, 수중 암모늄 제거용 숯πον화된 갈대 바이오차의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 열분해는 300 내지 700℃ 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 수중 암모늄 제거용 숯πον화된 갈대 바이오차의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 a) 단계의 열분해는 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 수중 암모늄 제거용 숯πον화된 갈대 바이오차의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는 갈대 바이오차에 황산 용액을 혼합하여 150 내지 180℃에서 10 내지 15시간 반응시킨 후 세척 및 건조 과정을 통해 갈대 바이오차에 숯πον기를 도입하는 것을 특징으로 하는, 수중 암모늄 제거용 숯πον화된 갈대 바이오차의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 수중 암모늄 제거용 숯πον화된 갈대 바이오차.

청구항 7

제6항의 숯πον화된 갈대 바이오차를 유효성분으로 포함하는, 암모늄 흡착제 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 암모늄 흡착제 조성물은 수중 내 암모늄을 제거하는 것을 특징으로 하는, 암모늄 흡착제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수중으로부터 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는 숯πον화된 갈대 바이오차, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 암모늄 흡착제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 농업혁명, 산업화로 인해 과도하게 증가한 인공 암모늄이 바다, 강 등 물 속에 과다 포함되자 이를 제거하고 하는 기술들이 많이 개발되고 있다.
- [0003] 한편, 바이오차(biochar)는 바이오 숯이라고도 불리며, 다양한 바이오매스(biomass)를 이용하여 산소가 없는 환경에서 열분해할 때 만들어지는 탄소함량이 높은 고체 물질로, 탄소 격리, 재생 에너지, 폐기물 관리, 농업 생산성 개선, 환경 복원 등 중요한 기능으로 최근에 크게 주목을 받고 있다.
- [0004] 최근 몇 년 동안 연구자들은 폐수에서 암모늄을 제거하기 위해 점토광물, 화산성질, 제올라이트, 중합체 교환기, 바이오차와 같은 흡착제의 적용에 초점을 맞추고 있다. 바이오매스 폐기물의 열처리에 의해 생성된 탄소가 풍부한 고체 잔류물인 바이오차는 저비용 흡착제로 많은 주목을 받았다. 높은 양이온 교환 용량(cation exchange capacity; CEC)과 풍부한 산소 함유 기능 그룹은 암모늄 흡수를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 이전의 연구에 따르면 바이오차의 암모늄 흡착 용량은 공급 원료의 종류와 열분해 조건에 따라 크게 달라졌으며, 그 중 일부는 수처리에 적용할 때 암모늄을 방출하기도 한다.
- [0005] 암모늄 흡착 및 제거에 대한 바이오차의 능력을 더욱 강화하기 위한 두 가지 주요 전략에 기초하여 다양한 수정 방법이 시도되었다. 바이오차의 양이온 교환 용량(CEC)을 증가시키면 암모늄에 더 많은 교환 가능한 양이온을 제공할 수 있다. 또한, O/C 몰 비율이 높은 바이오차는 더 높은 암모늄 흡착 용량을 보여주었기 때문에, 바이오차 표면에 산소(O)를 포함하는 작용기를 도입하면 암모늄과의 화학적 결합 또는 정전기 상호작용을 더 촉진할 수 있다.
- [0006] 이러한 배경 하에, 본 발명자들은 수중에서 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는 새로운 흡착제를 개발하기 위해 연구하던 중, 갈대 바이오차에 숯πον화를 통해 암모늄 흡착 효과를 향상시킬 수 있으며, 상기 바이오차 제조에 있어서 암모늄 흡착 성능이 더욱 증진될 수 있는 최적의 온도 조건을 규명함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0106583호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2019-0102927호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서 본 발명의 목적은 수중으로부터 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는 숯πον화된 갈대 바이오차의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 수중으로부터 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는 숯πον화된 갈대 바이오차를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 숯πον화된 갈대 바이오차를 유효성분으로 포함하는, 수중으로부터 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는 암모늄 흡착제 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 a) 갈대를 열분해하여 갈대 바이오차를 제조하는 단계; 및 b) 갈대 바이오차에 숯πον기를 도입하는 단계를 포함하는, 수중 암모늄 제거용 숯πον화된 갈대 바이오차의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 갈대는 갈대 줄기를 세척하고 건조한 뒤 분쇄하여 분말화한 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 열분해는 300℃ 내지 700℃ 온도에서 수행될 수 있다.

- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 열분해는 300℃에서 수행될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계는 갈대 바이오차에 황산 용액을 혼합하여 150℃ 내지 180℃에서 10 내지 15시간 반응시킨 후 세척 및 건조 과정을 통해 갈대 바이오차에 술폰기를 도입하는 단계일 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 수중 암모늄 제거용 술폰화된 갈대 바이오차를 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 술폰화된 갈대 바이오차를 유효성분으로 포함하는 암모늄 흡착제 조성물을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 암모늄 흡착제 조성물은 수중 내 암모늄을 제거할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 방법으로 제조된 술폰화된 갈대 바이오차는 수중으로부터 암모늄을 매우 효과적으로 제거할 수 있는 암모늄 흡착능이 있으므로, 수중으로부터 암모늄을 제거하기 위한 암모늄 흡착제로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 갈대 바이오차(RBC) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC)의 열분해 온도별 형태 변화를 보여주는 주사현미경 사진이다(A: RBC300, B: SRBC300, C: RBC500, D: SRBC500, E: RBC700, F: SRBC700).
- 도 2는 본 발명의 갈대 바이오차(RBC) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC)의 흡착 동력학을 보여주는 그래프이다(Q_t = 흡착암모늄의 양). 실선은 유사 1차 반응속도 모델에 적합하고, 점선은 유사 2차 반응속도 모델에 적합하다.
- 도 3은 본 발명의 갈대 바이오차(RBC) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC)에 의한 암모늄의 흡착등온선을 나타낸 것이다(Q_e = Q_e is the amount of ammonium adsorbed at equilibrium concentration; C_e = equilibrium concentration). 실선은 랑무어(Langmuir) 흡착 모델에 적합한 곡선이다.
- 도 4는 본 발명의 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)에 의한 암모늄의 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸 것이다. 탈착은 15 mL 평형 흡착 용액을 15 mL 물로 대체하여 흡착 후 수행하였으며, 샘플을 다시 밀봉하고 추가 24 시간 동안 교반하였다. 탈착 등온선의 Q_e 는 질량 균형에 의해 계산되었다.
- 도 5는 본 발명의 갈대 바이오차(RBC300) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)의 FTIR 분석을 통한 스펙트럼 결과, 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)의 암모늄 반응 전·후에 따른 차이 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 갈대 바이오차(RBC300) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)의 IR 밴드의 지방족 사중항(aliphatic quartet)을 보여주는 FTIR 분석 결과이다. 스펙트럼은 술폰화 후 지방족 피크의 감소를 보여준다.
- 도 7a는 본 발명의 갈대 바이오차(RBC300) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)에 대한 저해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7b는 본 발명의 갈대 바이오차(RBC300) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)에 대한 S2p의 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7c는 본 발명의 갈대 바이오차(RBC300) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)에 대한 C1s의 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7d는 본 발명의 갈대 바이오차(RBC300) 및 설폰화된 갈대 바이오차(SRBC300)에 대한 O1s의 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 수중의 암모늄을 효과적으로 흡착하여 제거할 수 있는 술폰화된 갈대 바이오차의 제조방법을 제공함에 특징이 있다.
- [0022] 구체적으로 본 발명에 따른 수중 암모늄 제거용 술폰화된 갈대 바이오차의 제조방법은, a) 갈대를 열분해하여 갈대 바이오차를 제조하는 단계; 및 b) 갈대 바이오차에 술폰기를 도입하는 단계를 포함한다.
- [0023] 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 표면

적, 높은 다공성 및 다양한 미네랄 성분과 같은 고유한 특성으로 인해서 유기오염물질 및 중금속 등 다양한 오염물질을 제거하기 위한 용도로 사용 가능하다.

[0024] 본 발명에서 사용하는 바이오매스는 갈대(reed)로 줄여서 갈이라고도 하며, 한자로 노(蘆) 또는 위(葦)라 한다. 습지나 갯가, 호수 주변의 모래땅에 군락을 이루고 자란다. 이 식물은 국내를 포함, 냉온대에서 난온대에 걸쳐 전 세계에 분포하며, 빠른 성장, 가뭄과 홍수에 대한 저항력, 높은 수확량 때문에 물 및 폐수 처리를 위해 건설된 습지에서 자주 사용된다. 게다가, 가을/겨울에 건설된 습지에서 수확한 거대한 갈대 폐기물의 적절한 처리는 시급한 문제이기 때문에, 처리 곤란한 갈대 폐기물을 재활용할 수 있는 경우 산업상 유리한 이점을 갖는다 하겠다.

[0025] 본 발명에서는 갈대 폐기물로부터 바이오차를 제조하였고, 이를 수중에서 암모늄 제거용 흡착제의 제조에 원료로 사용할 수 있는 방법을 고안함으로써, 갈대 폐기물의 새로운 재활용 방법을 제공한다.

[0026] 본 발명의 수중 암모늄 제거용 숯화된 갈대 바이오차의 제조방법의 과정을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0027] 먼저, 본 발명의 제조방법에서 a) 단계는 갈대를 열분해하여 갈대 바이오차를 제조하는 단계로서, 자세하게는 갈대 줄기를 세척하고 건조한 뒤 분쇄하여 분말화한(<100 mesh) 다음 이산화탄소(CO₂) 또는 질소(N₂) 가스 분위기 하에서 열분해를 수행하는 단계이다.

[0028] 본 발명의 a) 단계에서 상기 열분해는 5℃/min의 가열속도로 최고 온도 300℃ 내지 700℃에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 300℃에서 수행할 수 있다.

[0029] 만일 상기 가열속도와 온도를 상기 범위 미만에서 수행하게 되면 열분해가 미비하여 바이오차의 제조 효과가 미비할 수 있고, 반면 상기 가열속도와 온도를 초과한 범위에서 수행하게 되면 제조된 바이오차가 변질되거나 타버릴 수 있는 우려가 있다. 따라서 열분해는 상기 조건에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명에서는 상기 a) 단계를 통해 제조된 갈대 바이오차를 간략하게 RBC로 약칭하였으며, 세 가지 온도 조건(300℃, 500℃, 700℃)에서 열분해된 갈대 바이오차를 각각 'RBC300', 'RBC500', 'RBC700'로 명명하였다.

[0031] 본 발명의 b) 단계는 갈대 바이오차에 숯공기를 도입하는 단계로서, 자세하게는 상기 a) 단계를 통해 제조된 갈대 바이오차에 황산 용액을 혼합하여 150℃ 내지 180℃에서 10 내지 15시간 반응시킨 후 세척 및 건조 과정을 통해 갈대 바이오차에 숯공기를 도입하는 단계이다.

[0032] 본 발명에서는, 상기 b) 단계를 통해 제조된 숯화된 갈대 바이오차를 간략하게 SRBC로 약칭하였으며, RBC300, RBC500, RBC700에서 도출된 최종 숯화된 갈대 바이오차는 각각 'SRBC300', 'SRBC500', 'SRBC700'으로 명명하였다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 수중 암모늄 제거용 숯화된 갈대 바이오차를 제공한다.

[0034] 상기 방법으로 제조된 본 발명의 숯화된 갈대 바이오차는 수중에 있는 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있는바, 수중 암모늄 제거 용도를 갖는 바이오차로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명은 숯화된 갈대 바이오차를 유효성분으로 포함하는, 암모늄 흡착제 조성물을 제공한다.

[0036] 본 발명의 암모늄 흡착제 조성물은 숯화된 갈대 바이오차를 유효성분으로 포함함에 따라, 수중 내 암모늄을 효과적으로 제거할 수 있다.

[0038] 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.

[0040] <실시예>

[0041] 본 발명의 숯화된 바이오차 제조

1. 실험방법

<1-1> 본 발명의 갈대 바이오차 제조

중국 저장성(Zhejiang Province)의 한 습지에서 거대한 갈대줄기(*Arundo donax L.*)를 채취해 수돗물로 씻어 입자와 불순물을 제거한 뒤 오븐에서 60℃로 24시간 동안 말렸다. 마른 갈대 줄기는 조직 분쇄기를 사용하여 분쇄하고 체에 받쳐 고운 분말(<100 mesh)을 얻었으며, 그 후 연속적인 N₂ 분위기에서 5℃/min의 가열속도에서 최고 온도 300℃, 500℃, 및 700℃에서 머플로(Nabertherm B180)를 사용하여 맞춤형 석영 용기에서 열분해하였다. 샘플은 1시간 동안 최고 온도로 보관한 후, 이후의 이용을 위해 실온까지 냉각시켰다. 본 발명에서 상기 과정을 통해 제조된 갈대 바이오차는 ‘RBC’로 약칭하였으며, 상기 세 가지 온도 조건에서 열분해된 갈대 바이오차는 각각 ‘RBC300’, ‘RBC500’, ‘RBC700’로 명명하였다.

<1-2> 본 발명의 숯포화된 갈대 바이오차 제조

갈대 바이오차의 숯pon화는 농축된 황산과 열 반응을 통해 수행되었다. 상세하게, 상기 <1-1>을 통해 제조된 본 발명의 갈대 바이오차(RBC300, RBC500, RBC700)를 유리 원자로의 150℃에서 1:15(g:mL)의 고체 대 액체 비에서 98% H₂SO₄와 개별적으로 혼합한 후, 혼합물을 12시간 동안 자력으로 교반하였다. 고형 잔여물은 세척액이 중성 pH에 도달할 때까지 뜨거운 물에 반복적으로 세척한 후 오븐에서 60℃에서 48 시간 동안 건조하여, 최종적으로 본 발명의 숯pon화된 갈대 바이오차를 제조하였다. 본 발명에서 상기 과정을 통해 제조된 숯pon화된 갈대 바이오차는 ‘SRBC’로 약칭하였으며, RBC300, RBC500, RBC700에서 도출된 최종 숯pon화된 갈대 바이오차는 각각 ‘SRBC300’, ‘SRBC500’, ‘SRBC700’으로 명명하였다.

<1-3> 흡착 실험

흡착 실험을 위한 암모늄 용액을 준비하기 위해 염화암모늄(NH₄Cl, Sinopharm Chemical Reagent Co.)이 사용되었다. NH₄Cl은 증류수에 100 mg N/L의 농도로 용해되었다. 흡착 실험에 사용된 다른 농도의 암모늄은 stock액에서 희석되었다. 이 이상의 용액 화학은 더 이상 조정되지 않았다. 대조군을 포함한 모든 검체에서 암모늄의 최종 농도는 중국의 국가 표준 방법인 살리실산 분광 광도 측정법을 사용하여 측정되었다(Ministry of Environmental Protection, Water quality. Determination of ammonia nitrogen. Salicylic acid spectrophotometry, China Environmental Science Press, Beijing, 2009).

(가) 흡착 동력학

흡착 동력학은 배치 실험을 사용하여 수행되었다. 각 샘플은 5mg N/L 농도의 20 mL 암모늄 용액을 0.05g RBC 또는 0.02g SRBC와 함께 포함하였으며, 22 mL 유리 튜브에 테플론 밀봉 캡을 넣어 밀봉하였다. RBC나 SRBC가 없는 각각 2개의 대조군과 함께 2개의 샘플은 각 시간 간격(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 12.0, 16.0, 24.0시간)으로 준비되었다. 표본은 25±0.5℃ 온도에서 셰이커로 150rpm 속도로 교반하고, 매 시간 간격으로 채취되고, NH₄⁺ 분석 전 0.22 μm의 친수성 주사기 필터를 통해 여과되었다. 각 시간 간격마다 바이오차에 의해 흡착된 NH₄⁺의 양은 다음 방정식을 기반으로 계산되었다.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서 Q_t 는 시간 t 에서 NH₄⁺(mg N/g) 흡착량이고 C_0 과 C_t 는 시간 t 에서 각각 초기 및 잔류 용액상 NH₄⁺ 농도(mg N/L)이다. V 와 m 은 각각 각 샘플에서 바이오차의 용액량(L)과 질량(g)이다.

유사 1차 반응속도 모델(Eq.2)은 액체-고체 흡착물을 설명하기 위해 라거그렌에 의해 처음 제안되었고, 화학 흡착이 일어났을 때 유사 2차 반응속도 모델(Eq.3)은 H₀에 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.

$$Q_t = Q_{e1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_{e2}^2 t}{1 + k_2 Q_{e2} t} \quad (\text{Eq. 3})$$

여기서 k_1 과 k_2 는 각각 1차 및 2차 속도 상수이고 Q_{e1} 과 Q_{e2} 는 각각 유사 1차 및 유사 2차 반응속도 모델에 의해 추정된 최대 흡착량이다.

(나) 흡착등온선(adsorption isotherm)

흡착등온선은 배치(batch) 흡착 실험을 통해 조사되었다. 바이오차(RBC의 경우 0.1g, SRBC의 경우 0.02g)는 테플론 밀봉 캡이 있는 22 mL 유리관에서 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 N 농도가 다양한 20.0 mL 암모늄 용액(1~15mg N/L)과 혼합하였다. 150rpm에서 24시간 동안 교반한 후, 모든 시료는 용액의 암모늄 분석에 앞서 $0.22 \mu\text{m}$ 의 친수성 주사기 필터를 사용하여 여과하였다. 모든 샘플이 반복으로 준비되었고 바이오차 없는 대조군도 포함하였다. 단층 흡착 동작과 흡착 최대값을 설명하는 고전적인 랑무어 흡착 모델(Eq.4)이 비선형 흡착에 적합하도록 본 연구에서 사용되었다.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

여기서 Q_e 는 바이오차들이 평형농도 C_e (mg N/L)에서 흡착한 암모늄(mg N/g)의 양이고, K_L 은 랑무어 흡착 상수이며, Q_m (mg N/g)은 바이오차의 추정 흡착 용량이다.

(다) 본 발명의 갈대 바이오차 및 숯πον화된 갈대 바이오차의 특성

RBC와 SRBC의 형태는 샘플을 Pt 코팅하여 전계방사형 주사현미경(FE-SEM, Hitachi SU-8010)으로 관찰하였으며, 모든 FE-SEM 영상은 10.0kV로 기록되었다.

바이오차의 표면적은 N_2 흡착-탈착 방법을 사용하여 표면적 분석기를 사용하여 분석되었다(Micromeritics' Gemini VII, USA). 모든 샘플은 측정 전 90°C 와 200°C 에서 기체가 제거되었다. 표면적은 N_2 흡착-탈착 데이터와 브루나우어-엠펜트(Brunauer-Emmett)의 다지점 분석을 통해 측정되었다. 텔러(BET) 표면적이 기록되었다. 품질 관리를 위해 표면적이 알려진 표준 표본을 RBC 및 SRBC 샘플과 함께 분석하였다. 바이오차의 원소 구성(C, S, O, H, N)은 원소 분석기(Vario EL Cube, 영국)를 사용하여 측정되었다.

푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) 데이터는 Thermo Fisher Nicolet iS 5 분광기 및 4 cm^{-1} 분해능의 DTGS 검출기를 사용하여 $4,000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ 의 파장범위(Wavenumber Range)에서 수집되었다. 바이오차 샘플의 기능 그룹을 특성화하기 위해 KBr 펠릿에 대한 전송 분석이 수행되었다. X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 열화학 K-alpha+ 분광계를 사용하여 선택된 원소 구성의 화학적 상태를 분석하였다.

2. 실험결과

<2-1> 갈대 바이오차 및 숯πον화된 갈대 바이오차의 형태

RBC와 SRBC의 형태는 스캐닝 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 통해 관찰되었다.

그 결과 도 1에서 나타난 바와 같이, 열분해 온도 조건을 달리하여 제조된 RBC와 SRBC에서 뚜렷한 형태 차이는 보이지 않았다. 열분해 온도가 300°C 에서 700°C 까지 증가하면 바이오차 표면에 가시적인 공극 구조가 형성되지

않는다. 많은 연구에서 바이오차의 표면적(SA)이 바이오매스의 유기성분 분해로 인해 열분해 온도가 증가함에 따라 증가한다고 보고되었지만, 본 발명의 RBC의 표면적(SA)은 열분해 온도와 상관관계가 있는 것으로 나타나지 않았다.

[0078] 본 실험에서 300℃ 내지 700℃에서 열분해된 RBC는 2.63 ~ 39.51 m²/g 범위의 매우 낮은 표면적을 가졌으며, 공극 부피는 0.005 ~ 0.016 cm³/g이었다. 한편, SRBC의 표면 형태(도 1D, E, F)도 동일한 열분해 온도에서 RBC와 큰 차이를 보이지 않은 것으로 나타나, 숯분화가 바이오차의 물리적 형태학을 변화시키지 않았음을 보여주었다. 한편, SRBC 및 RBC의 유사하게 낮은 표면적(4.17-13.31 m²/g) 및 낮은 공극 부피(0.010-0.022 cm³/g)에서 알 수 있듯이 숯분해 공정은 바이오차 표면을 에칭하거나 새로운 기공 구조를 생성하지 않은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 RBC와 SRBC 사이의 암모늄 흡착에 있어서, 어떤 차이도 표면적 차이에서 기인할 수 없음을 의미한다.

[0080] <2-2> 흡착 동역학

[0081] RBC와 SRBC에 의한 암모늄 흡착의 동역학을 서로 다른 시간 간격으로 5 mg N/L의 암모늄 농도로 조사하여 각 등온선의 흡착 속도와 평형 시간을 조사하였다.

[0082] 그 결과 도 2에서 나타낸 바와 같이, 모든 RBC와 SRBC의 경우 흡착 초기에 특히 처음 2시간 동안 급격한 Q_t 증가가 관찰되었으며, 흡착제와 용액 사이의 최대 농도 차이로 인해 초기 흡착 가능성이 더 높았다. 그 후, 곡선은 점차 안정기에 도달했고, 흡착이 평형에 가까워지는 것으로 나타났다. 유사 1차 및 유사 2차 반응속도 모델은 모두 결정 데이터에 잘 맞지만, 유사 2차 반응속도 모델은 R² 값이 0.94보다 높으며 훨씬 잘 수행되었다(표 1 참조). 이는 RBC와 SRBC에 의한 암모늄 흡착이 화학흡착을 통한 것일 수 있음을 나타낸다. 특히, SRBC는 RBC보다 더 빨리 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 도 2에서 나타낸 바와 같이, RBC의 평형 시간이 약 8시간인 반면, SRBC의 평형 시간은 약 2시간이었다. 또한, SRBC의 반응속도 상수인 k₁ 및 k₂ 값이 RBC보다 훨씬 더 높은 것으로 나타나, RBC 대비 SRBC의 암모늄 흡착 속도가 현저하게 빠른 것을 알 수 있었다(표 1 참조). 자세히 하계는, RBC의 k₁ 값은 0.61 ~ 0.98 h⁻¹인 반면, SRBC의 경우 2.09 ~ 5.34 h⁻¹이었다. k₂에도 동일한 경향을 나타내었다. 종래 연구에서 600℃에서 생산된 MgCl₂ 변형 갈대 바이오차에 의한 암모늄 흡착의 평형 시간은 약 10시간이었으며, 운동 곡선은 유사 2차 반응속도 모델에 잘 맞는다고 보고된 바 있다. 따라서, 바이오차 표면과 양이온 교환에서 극성 기능 그룹과의 반응을 포함한 화학 흡착이 암모늄 흡착의 주요 메커니즘임을 추론할 수 있다. 마찬가지로, 종래 연구에서 소나무 톱밥과 밀짚 바이오차(300℃와 500℃)에 의한 암모늄 흡착은 12시간에 평형에 도달한다고 보고된 바 있다. 이러한 결과와 비교했을 때, 본 발명의 SRBC는 종래 기술 대비 훨씬 더 빠른 흡착률을 보였으며, 이는 본 발명의 SRBC가 물이나 폐수 처리에 적합한 것을 시사한다. 또한, 도 2에서 나타낸 바와 같이, SRBC의 평형 흡착량이 동일한 초기 암모늄 농도의 RBC보다 유의하게 높은 것을 확인할 수 있다. 한편, 300℃에서 열분해된 RBC와 SRBC는 500℃와 700℃에서 열분해된 것보다 암모늄에 대한 흡착 용량이 더 높은 것으로 나타났다.

표 1

[0084] 유사 1차 및 유사 2차 반응속도 모델에서 바이오차에 대한 암모늄 흡착 동역학 매개 변수

바이오차	유사 1차 반응속도 모델			유사 2차 반응속도 모델		
	k ₁ , h ⁻¹	Q _{e1} , mg N/g	R ²	k ₂ , g · mg ⁻¹ · h ⁻¹	Q _{e2} , mg N/g	R ²
RBC300	0.98	0.54	0.9497	2.22	0.59	0.9884
RBC500	0.61	0.19	0.8869	3.81	0.21	0.9468
RBC700	0.62	0.17	0.887	4.15	0.19	0.9457
SRBC300	5.34	2.27	0.9763	5.58	2.32	0.9857
SRBC500	4.89	2.18	0.9097	3.91	2.27	0.9589
SRBC700	2.09	2.02	0.9088	2.24	2.07	0.9552

Q_t = 평형 상태에서 암모늄 흡착량
 k_1 = 1차 반응속도 상수
 k_2 = 2차 반응속도 상수

[0086] <2-3> 흡착등온선(adsorption isotherm)

[0087] 암모늄 흡착은 RBC와 SRBC 모두에 대해 0~15mg N/L의 초기 암모늄 농도에서 수행되었으며, 그 결과는 도 3에서 자세히 나타내었다. 등온 곡선은 일반적으로 비선형이며, 바이오차 매트릭스를 행렬로 분할하는 대신 표면 기반 흡착 패턴을 나타낸다. 저농도 암모늄에서는 바이오차의 흡착 부위가 풍부했고, 흡착되는 암모늄의 양이 급격히 증가했다. 수성상의 암모늄 농도가 더 증가함에 따라, 더 적은 흡착 부위를 사용할 수 있게 되었고, 등온 곡선이 구부러지고 수평을 이루는 경향이 있었다. 이후 바이오차 표면의 흡착 부위가 포화 상태가 되어 최대 흡착에 도달했다. 결과적으로 단층 흡착을 기반으로 한 랑무어 모델을 사용하여 등온선 곡선을 맞추고, 각 바이오차의 최대 흡착 용량(Q_m)을 추정하였다. 추정된 흡착 모델 매개 변수는 표 2에 자세히 나타내었다. 결정된 흡착 데이터에 대한 모델의 상관계수(R^2)는 모두 0.94보다 높았고, 랑무어 모델은 RBC와 SRBC에서 암모늄의 흡착 거동을 효과적으로 설명할 수 있음을 보여주었다.

[0088] 도 3에서 나타낸 바와 같이, RBC의 경우 RBC300의 등온 곡선들은 RBC500과 RBC700의 등온 곡선들을 크게 웃돌았고, RBC500의 등온 곡선들은 시험 농도 범위에서 RBC700보다 약간 높았다. 따라서 명백한 흡착 용량 순서는 RBC300 > RBC500 > RBC700이다. RBC300의 랑무어 모델에 기반한 추정된 최대 흡착 용량(Q_m)은 1.92mg N/g로 RBC500(1.09mg N/g)과 RBC700(1.30mg N/g)보다 높은 것으로 나타났다.

[0089] SRBC의 Q_m 값은 RBC의 Q_m 값보다 두드러지게 높은 것으로 나타나, 숯πον화 과정을 통해 바이오차의 암모늄 흡착을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 자세하게는, SRBC300의 Q_m 은 5.19mg N/g로 나타나, RBC300의 1.92mg N/g 대비 2.7배 이상 높은 수치를 보여주었다. 마찬가지로, SRBC500과 SRBC700의 Q_m 값은 각각 RBC500과 RBC700의 Q_m 값 대비 상대적으로 3.85배와 3.65배 높은 것으로 나타났다. 또한 SRBC 간의 Q_m 차이가 RBC의 Q_m 차이만큼 크지 않아 숯πον화 과정이 SRBC의 암모늄 흡착 능력 향상에 기여하는 제어 요인이 될 수 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 실험을 통해, 바이오차의 표면 개질에 있어서 숯πον화 과정이 암모늄 제거 개선을 위해 유용하게 사용될 수 있으며, 암모늄과 바이오차의 결합 능력을 크게 향상시킬 수 있다는 것을 객관적으로 입증하였다.

[0090] SRBC300에 대한 흡착 후 암모늄의 탈착도 조사되었다. 그 결과는 도 4에 자세히 나타내었다. 도 4를 통해 SRBC300에서 탈착된 분해된 적이 거의 없다는 것을 알 수 있으며, 이는 암모늄이 SRBC300 표면에 단단히 결합되어 있음을 나타낸다. SRBC300에 대한 산소(O) 함유 작용기 간의 강력한 상호작용이 이러한 효과에 기여한 것으로 판단된다.

표 2

[0092] RBC 및 SRBC에 암모늄 흡착에 대한 추정된 랑무어 등온선 모델 매개 변수

바이오차	k_L , L/mg	Q_m , mg/g	R^2
RBC300	0.28	1.92	0.9891
RBC500	0.12	1.09	0.9484
RBC700	0.07	1.3	0.9691
SRBC300	0.69	5.19	0.9858
SRBC500	0.67	4.2	0.9649
SRBC700	0.66	4.74	0.9836
k_L = 랑무어 흡착 상수 Q_m = 바이오차의 흡착 용량			

[0094] <2-4> SRBC에 의한 암모늄 흡착 강화 메커니즘

[0095] 술폰화가 암모늄 흡착을 어떻게 향상시키는지에 대한 메커니즘을 밝히기 위해, 암모늄 흡착에 대한 최고의 성능을 갖는 SRBC300 및 RBC300 간의 상세한 비교가 수행되었다. 본 실험에서는 술폰화 과정이 바이오차 표면에 산소(O) 포함 작용기를 도입하여 더 강한 상호작용을 유도하고 결과적으로 물에서 암모늄의 흡착 및 제거를 향상시켰을 수 있다는 가설을 세웠다. 결과적으로 술폰화 전/후의 바이오차의 표면 성질을 특징짓기 위하여 FTIR, 원소 분석, XPS 등을 포함하는 다양한 접근법이 채택되었다.

[0097] (가) FTIR

[0098] 표면 작용기, 특히 산소(O) 포함 작용기는 탄소 표면에서 암모늄의 흡착을 조절하는데 중요한 역할을 한다고 여겨진다. 도 5는 RBC300, SRBC300 및 암모늄 결합 SRBC300의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0099] 도 5에서 나타낸 바와 같이, 고온에 비해 300℃에서 생산된 바이오차는 산소가 함유된 작용기가 많고 방향족 탄소 피크는 덜 두드러진다. RBC와 SRBC의 FTIR 스펙트럼 사이의 가장 큰 차이는 1174cm⁻¹의 밴드이다. 종래 연구에서 황화 바이오차의 1172와 1031cm⁻¹의 FTIR 대역이 -SO₃H의 S=O 확장 modes로 간주될 수 있다고 보고된 바 있으며, 이는 SRBC300의 경우 1174cm⁻¹, 1037cm⁻¹의 밴드에 해당한다(도 5 참조). 이러한 IR 대역은 -SO₃H가 SRBC300 표면에 성공적으로 도입되었음을 나타낸다. 또한 1712cm⁻¹의 밴드는 카복실에서 C=O가 확장되었기 때문으로, 술폰화 후 SRBC300 표면에 -SO₃H 이외의 O가 추가로 유입되었음을 나타낸다. RBC300과 SRBC300 스펙트럼에는 약 1600cm⁻¹과 1400cm⁻¹의 대역이 있으며, 이는 카복실 그룹의 비대칭(ν_{as})과 대칭(ν_{s}) 확장 진동에 해당한다. 또한 술폰화의 경우 2924cm⁻¹의 대역이 상당히 감소한 것으로 나타났다(도 6 참조). 이 밴드는 알리파틱 체인의 CH₂와 CH₃의 대칭 및 비대칭 진동으로 인한 4중주 피크(a quartet of peaks)의 일부이다. 1455, 887, 796cm⁻¹에서 감소된 알리프 집단의 다른 징후를 볼 수 있다. RBC300의 열분해 온도가 300℃였기 때문에, 지방족 고리를 포함하는 비탄소 바이오매스 잔류물의 상당 부분이 남아 있었다. 술폰화 이후 농축된 황산의 탈수 및 탄산화 효과로 지방족 고리의 C-H 결합 유무를 감소시켜 지방족 그룹에 해당하는 띠의 강도가 크게 낮아졌다.

[0100] -SO₃H, -OH, -COOH와 같은 산소(O) 포함 작용기의 도입도 RBC300과 SRBC300의 요소 구성에 반영되었다(표 3 참조). 산소(O)의 중량 비율은 RBC300의 18.35%에서 SRBC300의 33.44%로, 황(S)의 중량 비율은 RBC300의 0.35%에서 SRBC300의 2.73%로 증가했다. RBC300의 O/C 몰비율은 0.21, SRBC300은 0.52였고, RBC300의 Q_m은 1.92mg N/g, SRBC300은 5.19mg N/g였다. 술폰화 후 O/C 몰 비율이 높아지면서 RBC보다 SRBC에서 암모늄 흡착 용량이 더 커졌다. 또한, H의 분율은 RBC300의 3.25%에서 SRBC300의 2.39%로 감소했는데, 이러한 결과는 FTIR 분석을 지원하고 술폰화물이 RBC의 지방족 고리의 C-H 결합을 파괴하여 H의 손실이 발생했음을 시사한다.

표 3

[0102] RBC300 및 SRBC300의 원소 분석

Sample	The weight fraction of elements, %						O/C Mole ratio
	C	H	O	N	S	Ash	
RBC300	66.21	3.25	18.35	1.18	0.35	10.66	0.21
SRBC300	48.5	2.39	33.44	0.98	2.73	11.96	0.52

[0104] (나) XPS

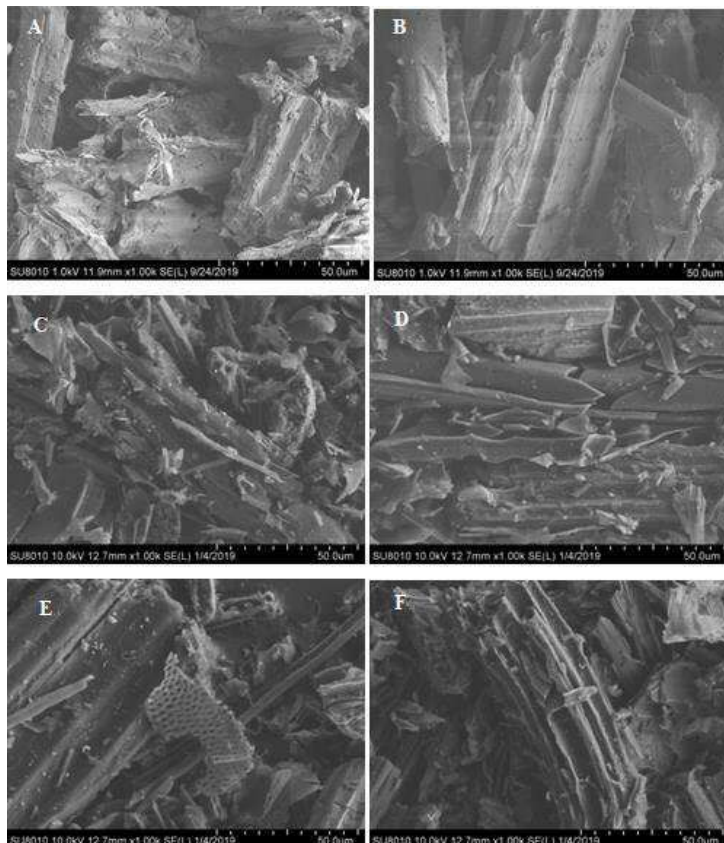
- [0105] XPS 스펙트럼인 RBC300과 SRBC300을 스캔하여 술폰화 전/후의 바이오차 차이를 관찰했으며, 그 결과는 도 7에서 자세히 나타내었다. RBC300과 SRBC300에 대한 저해상도 XPS 스펙트럼은 아황화 시 바이오차의 원소 성분 변화를 보여주었다(도 7a 참조). 따라서 황산 개질은 더 많은 산소 포함 작용기를 SRBC 샘플에 도입했고, 산소 대 탄소(O/C) 원자 비율은 0.17에서 처리 후 0.29로 증가했다. 조사 결과는 또한 황화합물이 황의 원자 퍼센트를 약 2 at.%로 증가시켰다는 것을 암시한다. 질소(N)는 바이오차 샘플 모두에서 검출되었지만 경미한 수준이었다(즉, 1-2 %에서 검출됨). 질소는 N-C 및 N-H 그룹의 형태로 존재했을 수 있지만 산소 결합 N 그룹은 아니었다.
- [0106] S2p, C1s, O1s의 고해상도 XPS 데이터는 황, 탄소, 산소 사이의 결합 상태를 연구하기 위해 스펙트럼의 피크를 분리하였다. 이러한 피크에 Tougaard 배경 보정을 적용하여 정량화를 얻었다. 도 7b에서 나타난 바와 같이, 고해상도 S2p 스캔에 대한 분석은 SRBC300 샘플에서 2개의 S 종을 나타내었다: C-S-C(황화) 또는 C-S-H(티올), 또 다른 peak3/2의 결합 에너지(BE)에서 S2p3/2 피크를 나타냈다. 대부분의 S는 황화합물 및/또는 황화합물 작용기에 존재했고(~92.%), 황화물은 훨씬 적은 정도만 존재했다. 이러한 피크는 유기 황 화합물의 S2p3/2 결합 에너지에 대한 문헌에 보고된 것과 일치한다. RBC300에서 S2p의 고해상도 스캔에서도 BE168-170 eV가 전구물질의 S 함량으로 인해 작은 피크를 보였다.
- [0107] 한편, 도 7c에서 나타난 바와 같이, 흑연질 탄소와 방향족 탄소의 C1 피크(각각 sp3와 sp2C) 사이의 근접한 BE 때문에, 이 두 탄소 결합 상태는 두 개의 별도 피크로 분리되지 않고 284.8 eV에서 하나의 주 피크를 공유했다. 이 단계는 XPS 데이터 및 RBC300과 SRBC300의 XPS 데이터 비교를 위한 일반적인 배경 단계이다. 따라서 C1s XPS 스펙트럼은 6개의 피크로 분리되었다. RBC300의 경우 C-C/C-H=C가 주요 성분(~71 at.%)이었다. 샘플에서 방향족 탄소의 존재는 또한 주 피크의 BE(~6 eV)를 넘어 여러 eV에서 $\pi-\pi^*$ 위성 피크의 존재에 의해 입증되었다. 탄소는 또한 탄산염의 형태로 존재할 수 있었지만 적은 비율(~2%)에 불과했다. 알코올 및 에테르 탄소(C-OH, C-O)는 최대 17 at.%의 두 번째로 널리 사용되는 탄소 결합 상태였다. 케톤과 카복실화탄소도 존재했지만, 작은 비율에서 각각 ~4와 3이 존재했다. 술폰화는 SRBC300에서 C-C/C-H의 비율을 크게 감소시켰고, 지방족 탄소 주성분으로 남아 있었지만 60 at.%까지만 점유했다. 대조적으로, 산소에 결합된 탄소의 원자 백분율은 에테르의 경우 ~ 20 at.%, 케톤의 경우 ~ 7 at.%, 카르복시 작용기의 경우 ~ 7.7 at.%로 증가했다. 이러한 증가는 FTIR 결과와 일치하며(도 5), 이는 RBC300보다 SRBC300의 C=O 기능 그룹의 비율이 더 높다는 것을 나타내는 것이다. SRBC300의 주 탄소 피크의 감소는 방향족 탄소의 황화 현상 때문이기도 하다. 또한 C=C 방향족 탄소의 감소는 SRBC300의 C1s 스펙트럼에서 $\pi-\pi^*$ 위성 피크의 감소(정제)와 일치한다. 또한, 도 7d에서 나타난 바와 같이, RBC300의 O1s 엔벨롭(envelope)은 C형 산소 그룹에 기인하는 4개의 피크로 분리되었다. SRBC300의 O1은 C-SO2-C(설폰) 및/또는 C-SO3H(설폰산)를 설명하기 위해 5개의 피크로 분리되었으며, 이는 S2p와 C1s의 고해상도 스캔과 일치했다.
- [0109] (다) 잠재적 메커니즘
- [0110] FTIR 스펙트럼과 원소 분석 결과, RBC보다 SRBC에서 $-SO_3H$ 및 $-COOH$ 를 포함한 산소(O) 포함 작용기가 더 많았으며, 황화합물이 그러한 작용기를 성공적으로 통합했음을 보여주었다. 따라서, 산소(O) 포함 작용기와 암모늄 사이의 화학적 결합 또는 정전기 상호작용은 황화 바이오차의 암모늄 흡착을 강화하는 주요 메커니즘일 가능성이 높다.
- [0111] Seredych와 Bandosz는 암모니아가 브렌스테드 또는 루이스 산으로 작용하여 O 포함 작용기를 가진 아민이나 아미드를 형성할 수 있으며, 후자의 산은 건조한 환경에서 발생할 가능성이 더 높다고 제안했다. 그들의 연구에 따르면, 천연 물과 폐수의 수용 단계에서 암모늄은 암모니아의 주요 형태이며, 카르복실 그룹과 반응하기 위해 브룬스테드 산(bronsted acid)으로 작용한다.
- [0112]
$$R-COO^- + NH_4^+ = R-COONH_4$$
- [0113] 술폰화 이후 바이오차 표면에 새로운 술폰기와 더 많은 카르복실기가 형성되어 암모늄의 물 흡착을 크게 향상시켰다.
- [0114]
$$R-SO_3^- + NH_4^+ = R-SO_3NH_4$$

[0116] 결론적으로, 본 발명에서는 잠재적 암모늄 제거 능력을 평가하기 위해 갈대 바이오차(RBC)와 술폰화 갈대 바이오차(SRBC) 모두에 대해 일괄 흡착 동력학과 등온선 조사가 수행되었다. 그 결과, 상대적으로 낮은 온도(300℃)에서 열분해된 바이오차는 더 높은 온도(500℃와 700℃)에서 열분해된 바이오차 대비 흡착 용량이 훨씬 더 큰 것으로 나타났는데, 이는 산소(O) 함유 작용기의 확산이 더 높았기 때문이다. SRBC의 암모늄 흡착률은 훨씬 높았고, 최대 흡착 용량은 RBC보다 훨씬 커 황화합물이 암모늄 제거를 위한 바이오카르의 흡착 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 보여주었다. RBC와 SRBC의 추가적인 특성화를 통해 $-SO_3H$ 가 SRBC에 성공적으로 도입되었고 $-SO_3^-$ 와 $-COO^-$ 를 포함한 산소(O) 함유 작용기가 황화 후 증가하였다. 물에 있는 암모늄은 브룬스테드 산(bronsted acid)으로 작용하여 바이오차에서 카르복실 및 설폰 그룹과 반응할 수 있다. 따라서, 황화합물은 산소(O) 함유 작용기를 증가시키고 그 결과 바이오차 암모늄 제거를 크게 개선하는 데 유용하게 사용될 수 있음을 확인하였다.

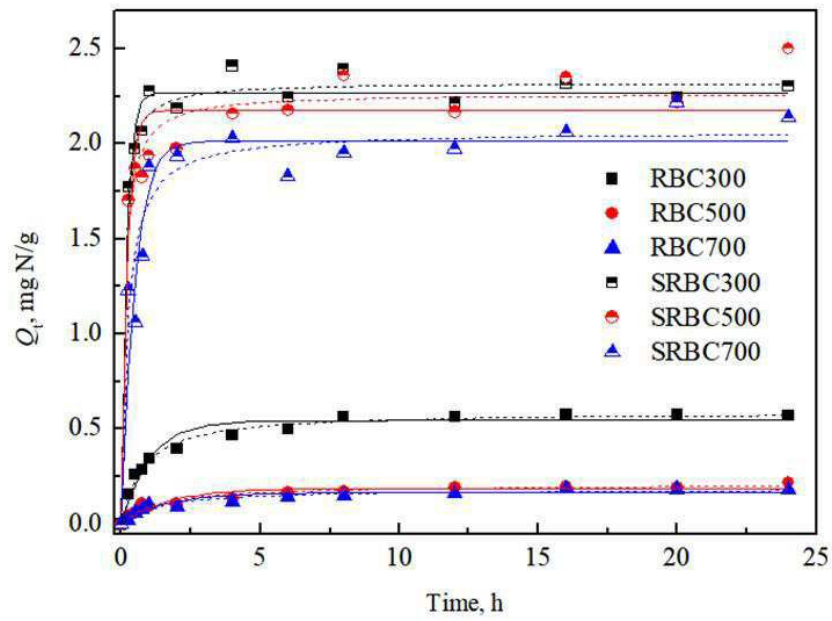
[0118] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

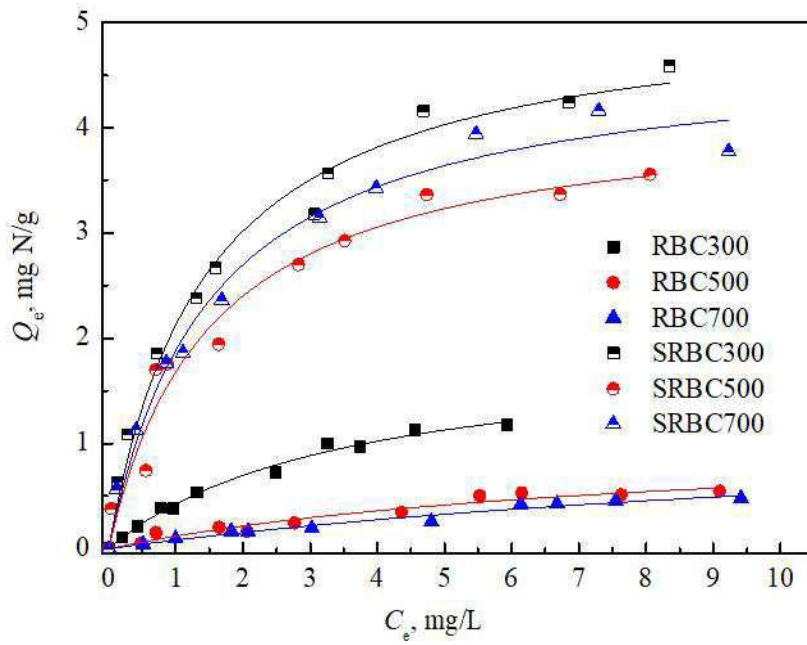
도면1



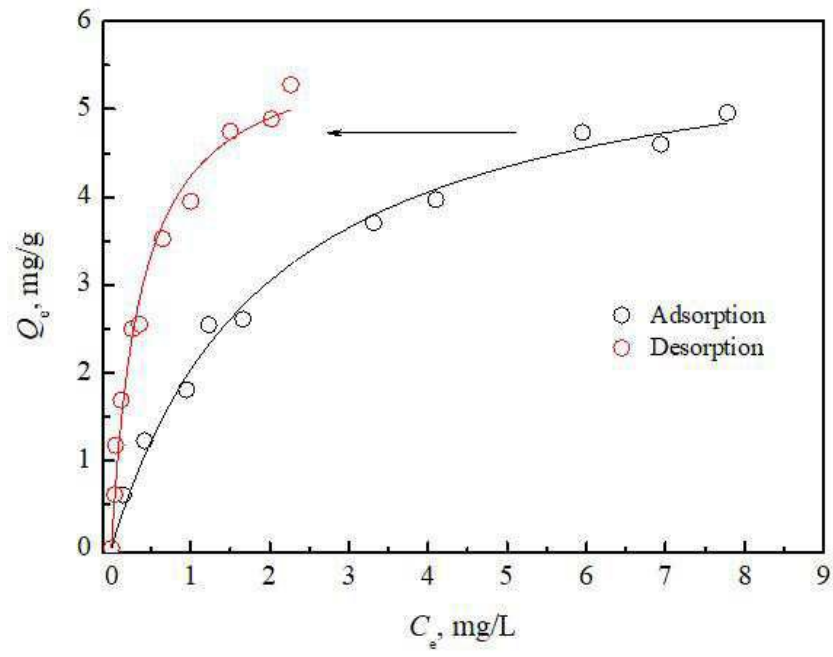
도면2



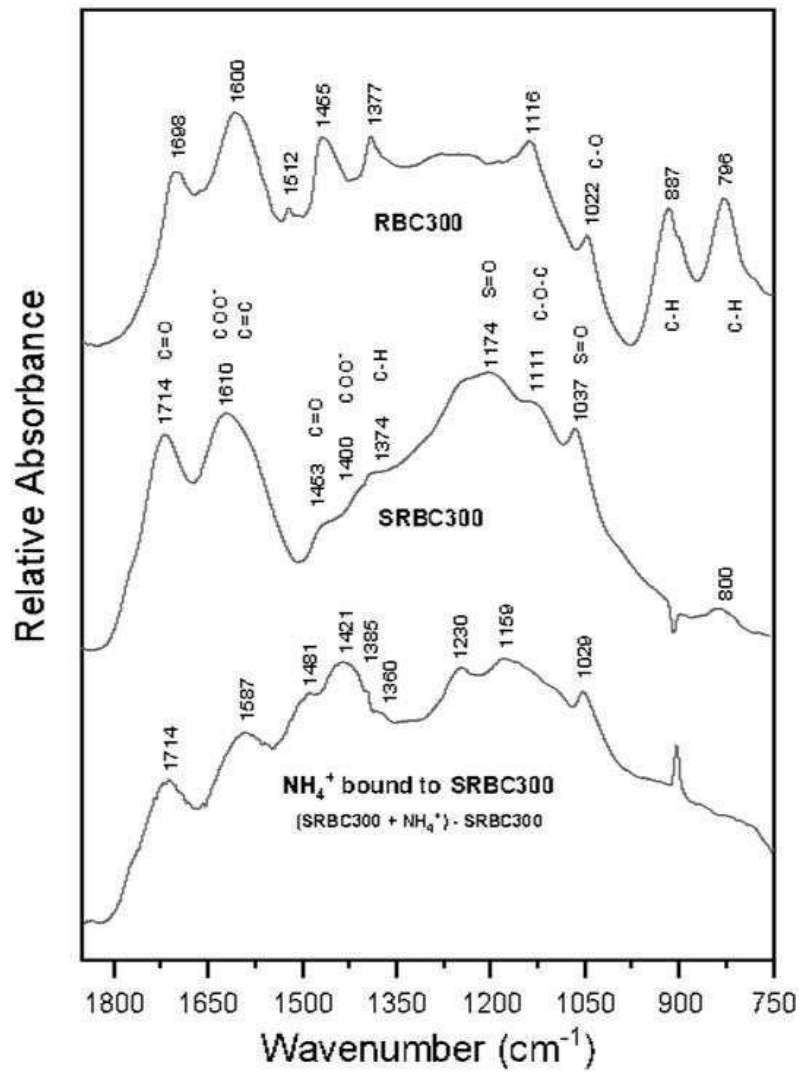
도면3



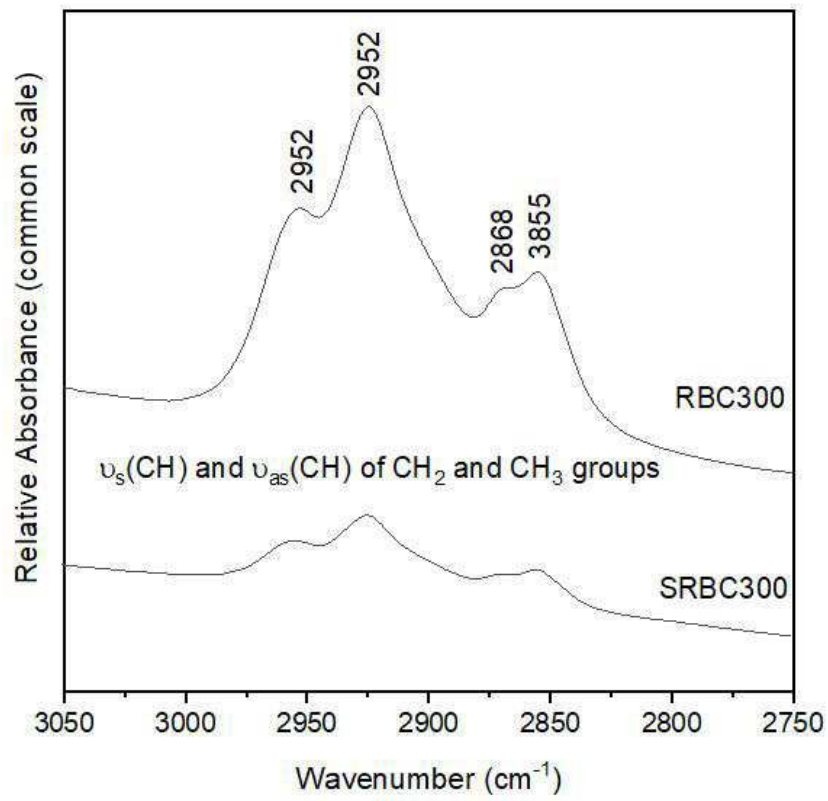
도면4



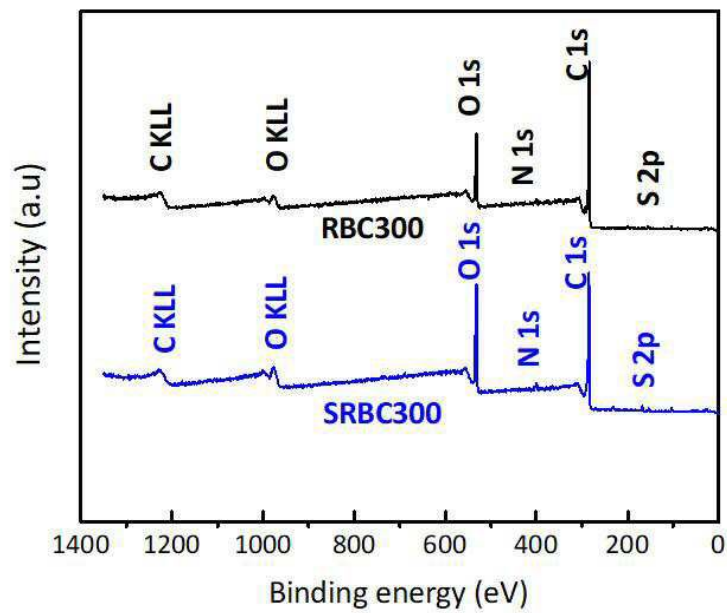
도면5



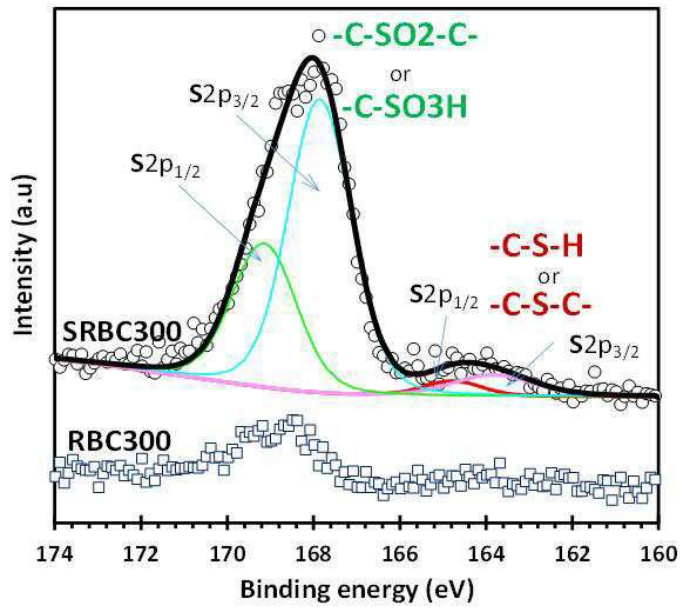
도면6



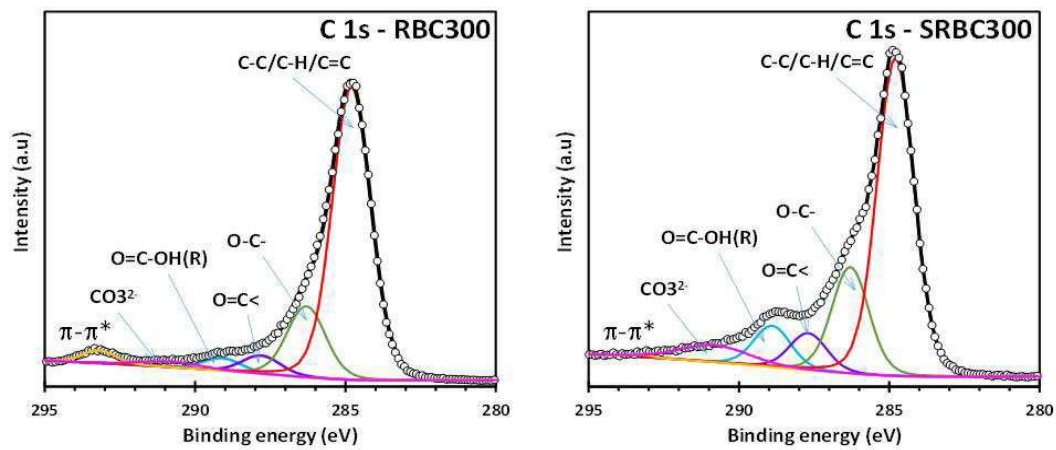
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

