



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0004904
(43) 공개일자 2017년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
H01M 8/0662 (2016.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/20 (2013.01)
B01J 20/3071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0083675
(22) 출원일자 2016년07월01일
심사청구일자 2016년07월01일
(30) 우선권주장
1020150093905 2015년07월01일 대한민국(KR)

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
우희철
부산광역시 남구 분포로 111, 133동 406호 (용호
동, 엘지메트로시티아파트)
최재형
부산광역시 부산진구 동평로183번길 67, 105동
1602호 (연지동, 연지자이아파트1차)
박용범
부산광역시 부산진구 연지로39번길 25 (연지동)
(74) 대리인
최규환

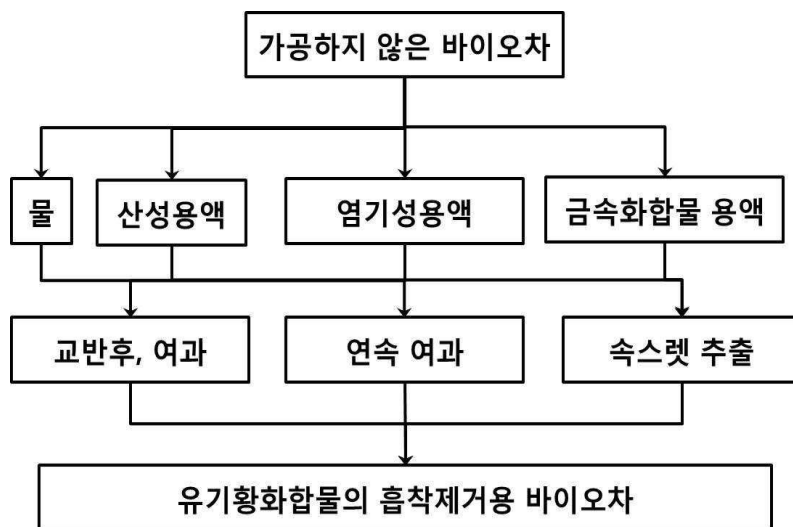
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차는 주위 온도 및 기압에서 CH_4 연료 스트림 내의 DMS, THT 및 TBM에 대하여, 종래의 활성탄 또는 제올라이트에 비하여 현저하게 높은 흡착 용량을 나타내며, 재생 후에 흡착 성능이 감소함에도 불구하고, 흡착 용량이 활성탄 또는 제올라이트에 비하여 높은 값을 나타냄으로써, 연료 기체의 흡착성 탈황을 위한 흡착제거용 바이오차로서 상당한 잠재력을 가짐을 알 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/0675 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20140559

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원

연구사업명 해양수산생명공학기술개발

연구과제명 해조류 바이오매스 통합활용기반 구축

기 여 율 1/1

주관기관 부경대학교 산학협력단

연구기간 2014.12.30 ~ 2015.07.29

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 해조류를 무산소 조건으로, 350~550℃에서 열분해 하여 가공하지 않은 바이오차를 제조하는 단계;
- (2) 상기 단계 (1)에서 제조한 가공하지 않은 바이오차를 물, 산성용액, 염기성 용액 및 금속화합물 용액 중에서 선택된 어느 하나의 용액으로 전처리하는 단계; 및
- (3) 상기 전처리된 바이오차를 교반 후, 여과; 연속 여과; 또는 속스렛 추출; 하는 단계를 포함하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산성용액은 황산용액, 질산용액 또는 아세트산 용액이며, 상기 염기성 용액은 수산화나트륨 용액이고, 상기 금속화합물은 질산구리인 것을 특징으로 하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 해조류는 녹조류(green algae), 갈조류(brown algae) 또는 홍조류(red algae)인 것을 특징으로 하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 녹조류는 파래, 청각, 매생이, 염주말, 반달말 및 해감 중에서 선택된 1종 이상이고, 상기 갈조류는 미역, 다시마, 톳 및 모자반 중에서 선택된 1종 이상이며, 상기 홍조류는 도박, 김, 우뚝가사리 및 꼬시래기 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기황화합물은 디메틸설파이드(dimethylsulfide; DMS), t-부틸머캡탄(t-butylmercaptan; TBM), 에틸머캡탄(ethylmercaptan), 테트라하이드로티오펜(tetrahydrothiophene; THT), 이소프로필머캡탄(isopropylmercaptan), n-프로필머캡탄(n-propylmercaptan) 및 sec-부틸머캡탄(sec-butylmercaptan) 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 바이오차는 미네랄을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 바이오차(Biochar)는 바이오매스(biomass)를 이용하여 산소가 없는 환경에서 열분해 할 때 만들어지는 탄소함량

이 높은 고체 물질로, 탄소 격리, 재생 에너지, 폐기물 관리, 농업 생산성 개선, 환경 복원 등 중요한 기능으로 최근에 크게 주목을 받고 있다. 바이오차를 생산하기 위해서는 산소가 없는 환경에서 약 300~1,000℃로 가열하는 열분해 기술을 이용하는데, 열분해 방식에 따라 저속 열분해(5~7K/min), 고속 열분해(300 이상 K/min) 및 고온고압의 플래쉬 열분해(수초 이내)로 구분할 수 있다. 이러한 열분해 방법 중 가열 속도가 느리고, 온도가 낮을수록 생성되는 고형물의 비율은 증가하므로, 바이오차의 생산량을 올리기 위해 주로 저속 열분해를 사용하고, 바이오-오일의 생산량을 늘리기 위해서는 고속열분해를 사용한다. 일반적으로 바이오차의 수율은 20~50% 정도이며, 대부분 탄소가 주성분을 이루며, 산소, 수소와 무기물을 포함한다.

[0003] 다양한 유형의 바이오매스, 가금류 퇴비, 축산 분뇨, 하수 오니 및 제지 슬러지 등 상이한 특성들을 갖는 바이오차를 생산함으로써, 토양중금속 제거, 악취물질 및 휘발성 유기화합물 제거, 오염수 처리 등 다양한 분야에 적용하고자 하는 노력이 증폭되고 있으나 아직까지는 미비한 실정이다. 해조류 바이오매스는 목질계 바이오매스와는 달리 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 인 등의 해수 중의 다양한 미네랄을 포함하고 있다. 이러한 해조류 바이오매스로부터 생산된 바이오차는 해조류미네랄 양보다 2~4배까지 농축될 수 있다. 다른 육상 바이오매스로부터 유래된 바이오차와는 달리 해수 중의 다양한 미네랄을 포함한 바이오차는 토양개질제, 흡착제 등의 담체로 활용성이 기대되고 있다.

[0004] 한편, 연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 화학반응에 의해 직접 전기에너지로 바꾸는 에너지 전환 장치이다. 연료전지는 전해질이 산화전극 및 환원전극의 사이에 삽입되어 구성되고, 산화전극에서는 수소의 산화반응이, 환원전극에서는 산소의 산화반응이 일어난다. 연료전지의 발전 원리를 더욱 상세히 살펴보면, 산화전극에서 수소가 산화되면서 전자와 수소 이온이 생성되고, 생성된 전자와 수소 이온은 각각 외부 회로 및 전해질을 통해 환원전극으로 이동한 후, 이동된 수소 이온과 전자가 환원전극에서 공급된 산소와 환원반응을 일으켜 물을 생성하면서 전체 회로를 완성하게 된다. 따라서, 연료전지를 통해 얻어지는 전지의 전위는 산화전극에서 수소가 산화되면서 발생하는 전위와 환원전극에서 산소가 환원되면서 발생하는 전위의 차이로 주어지게 되고, 이론적으로 연료가 지속적으로 공급되는 한, 산화환원반응을 통해 계속해서 에너지를 얻을 수 있다.

[0005] 연료전지의 산화전극에서 산화반응의 반응물로 이용되는 수소는, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 부탄 등의 저급 탄화수소를 포함하는 연료가스와 이러한 연료가스를 포함한 도시가스, LPG, 천연가스, 바이오가스 등으로부터 제조된다. 연료가스로부터 수소를 제조하는 여러 가지 방법 중에 가장 널리 이용되는 방법인 수증기 개질법은 니켈(Ni)계 또는 루테튬(Ru)계 등의 개질 촉매를 이용하여 저급 탄화수소로부터 수소를 생성한다. 상기 연료가스에는 안전한 저장, 이송, 사용 등을 위하여 가스 누출의 감별이 용이하도록, 유기황화합물의 부취제를 인위적으로 첨가한다. 즉, 기체 연료는 강한 인화성 및 폭발력으로 인해 취급상 매우 세심한 주의가 필요함에도, 무색 무취의 물리적 특성으로 인해 그 누출 여부가 용이하게 감별되지 않는 문제가 있으므로, 이를 용이하게 감별할 수 있도록 하기 위하여 독특한 냄새가 나는 유기황화합물을 부취제로서 기체 연료에 첨가하는 것이다. 이러한 부취제에는 에틸머캡탄(ethylmercaptan), t-부틸머캡탄(t-butylmercaptan; 이하, TBM이라 함), 이소프로필머캡탄(isopropylmercaptan), n-프로필머캡탄(n-propylmercaptan), sec-부틸머캡탄(secbutylmercaptan) 등의 머캡탄(mercaptan)류 및 테트라하이드로티오펜(tetrahydrothiophene; 이하, THT라 함), 디메틸설파이드(dimethylsulfide; 이하, DMS라 함) 등의 황화합물류가 있으며, 이러한 물질들 중에서 선택된 하나 이상을 혼합하여 연료가스에 첨가한다. 주로 이용되는 부취제는 지역에 따라 조금씩 다른데, 대한민국에서는 TBM과 THT를, 일본에서는 TBM과 DMS를, 유럽의 대부분의 국가 및 미국의 호놀룰루에서는 THT를 많이 이용한다.

[0006] 상기 유기황화합물이 함유된 연료가스를 연료전지의 연료로 사용하는 경우, 수소의 생성에 이용되는 개질 촉매가 부취제에 포함된 유황성분에 의하여 피독되는 문제점이 발생한다. 이러한 개질 촉매의 피독에 의해 현저한 개질 능의 감소가 유발되고, 일단 피독된 개질 촉매는 원래의 상태로 되돌리기가 어렵게 된다. 그러므로 유기황화합물에 의해 개질 촉매가 피독되면, 촉매를 교체할 수밖에 없고, 이로 인하여 유지에 많은 비용과 시간이 소요되는 문제가 있다.

[0007] 따라서 연료가스의 개질 전에, 연료가스 내에 포함된 유기황화합물의 부취제를 제거할 필요가 있고, 이를 위하여 유황물질만을 선택적으로 제거하는 흡착제가 이용된다. 이러한 기술적 수요에 부합하여, 현재까지 활성탄(Activated Carbon)이나 제올라이트(zeolite)를 이용한 다양한 종류의 흡착제들이 개발되고 있으나, 제올라이트의 경우 친수성 흡착제로서 연료가스 내에서 부취제보다 훨씬 많은 양으로 포함된 물이나 이산화탄소 등의 불순물(수백 ppm이 존재)이 유기황화합물과 경쟁적으로 흡착됨으로 인해 흡착 효율이 저하되는 문제점이 있다. 반면, 활성탄은 제올라이트와는 달리, 소수성의 흡착제이기 때문에 친수성인 불순물이 부취제와 경쟁적으로 흡착되지는 않지만, 제올라이트에 비하여 흡착능이 우수하지 못한 문제점이 있어, 부취제에 대한 흡착능 향상을

위한 기술 개발은 여전히 절실한 실정이다.

[0008] 이와 같이 황화합물을 제거하는 기술로 한국등록특허 제1279548호에 황화합물 제거 장치의 성능향상방법 및 장치에 관한 것이 개시되어 있고, 한국등록특허 제1295109호에 석탄추출물 내의 황화합물 제거용 2차 용매 및 이를 이용한 황화합물 제거방법에 관하여 개시되어 있으나, 아직까지는 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차 및 이의 제조방법에 관해 개시된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차 및 이의 제조방법을 제공하고, 종래의 활성탄 또는 제올라이트와 비교하였을 때, 본 발명의 바이오차가 DMS, TBM 및 THT에 대한 흡착용량이 크다는 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 해조류를 무산소 조건으로, 350~550℃에서 열분해 하여 가공하지 않은 바이오차를 제조하는 단계;

[0011] (2) 상기 단계 (1)에서 제조한 가공하지 않은 바이오차를 물, 산성용액, 염기성 용액 및 금속화합물 용액 중에서 선택된 어느 하나의 용액으로 전처리하는 단계; 및

[0012] (3) 상기 전처리된 바이오차를 교반 후, 여과; 연속 여과; 또는 속스렛 추출; 하는 단계를 포함하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조한 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 종래의 활성탄 또는 제올라이트에 비하여 현저하게 높은 흡착 용량을 나타내며, 재생 후에 흡착 성능이 감소함에도 불구하고, 활성탄 또는 제올라이트에 비하여 흡착 용량이 크므로, 연료 기체의 흡착성 탈황을 위한 흡착제거용 바이오차로 이용가능성이 매우 크다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차 제조과정을 나타낸 개략도이다.

도 2는 열분해 온도에 따른 다시마 바이오차의 미네랄 농도변화를 나타낸 결과이다.

도 3은 물(H₂O), 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄) 및 수산화나트륨(NaOH)의 처리 및 온도변화에 따른 다시마 바이오차의 무게(%)를 나타낸 것이다.

도 4는 질산(HNO₃)의 농도별 처리에 따른 다시마 바이오차의 무게(%)를 나타낸 것이다.

도 5는 질산(HNO₃)의 농도별 처리 및 온도변화에 따른 다시마 바이오차의 무게(%)를 나타낸 것이다.

도 6은 질산 전처리(a), 아세트산 전처리(b) 및 질산구리 전처리(c)에 따른 바이오차의 유기황화합물 탈착성능의 비교 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 (1) 해조류를 무산소 조건으로, 350~550℃에서 열분해 하여 가공하지 않은 바이오차를 제조하는 단계;

[0017] (2) 상기 단계 (1)에서 제조한 가공하지 않은 바이오차를 물, 산성용액, 염기성 용액 및 금속화합물 용액 중에서 선택된 어느 하나의 용액으로 전처리하는 단계; 및

[0018] (3) 상기 전처리된 바이오차를 교반 후, 여과; 연속 여과; 또는 속스렛 추출; 하는 단계를 포함하는 유기황화합물

물의 흡착제거용 바이오차의 제조방법에 관한 것이다(도 1).

[0019] 상기 단계 (1)에서, 해조류는 녹조류(green algae), 갈조류(brown algae) 또는 홍조류(red algae)인 것이 바람직하고, 상기 해조류는 미세조류를 포함할 수 있다. 상기 녹조류는 파래, 청각, 매생이, 염주말, 반달말 및 해캄 중에서 선택된 1종 이상인 것인 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니며, 상기 갈조류는 미역, 다시마, 톳 및 모자반 중에서 선택된 1종 이상이지만 이에 한정하지 않고, 상기 홍조류는 도박, 김, 우뚝가사리 및 꼬시래기 중에서 선택된 1종 이상인 것이지만 이에 한정하는 것은 아니다. 해양에서 생산되는 해조류는 그 종류에 무관하게 사용할 수 있다.

[0020] 상기 해조류는 나타나는 색깔에 따라 녹조류(green algae), 갈조류(brown algae), 홍조류(red algae)로 나뉘며 하기 표 1과 같은 조성적 특징이 있다.

표 1

구분	갈조류	홍조류	녹조류
대표적인 종	미역, 다시마, 톳, 모자반	도박, 김, 우뚝가사리, 꼬시래기	파래, 청각, 매생이, 염주말, 반달말, 해캄
함수율	75-90 중량%	70-80 중량%	70-85 중량%
고형분	10-25 중량%	20-30 중량%	15-30 중량%

[0022] 상기 단계 (1)에서, 무산소 조건을 유지하기 위하여, 질소가스를 주입하며, 주입하는 질소가스의 유속 및 체류량에 따라 열분해 시간은 수분에서 수일까지 조절될 수 있다. 상기한 바와 같이, 온도 조건은 350~550℃인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 400~500℃이고, 더욱더 바람직하게는 450℃인 것이지만 이에 제한하는 것은 아니다.

[0023] 상기 단계 (2)에서, 산성용액은 황산용액, 질산용액 또는 아세트산 용액이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니며, 상기 염기성 용액은 수산화나트륨 용액인 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않고, 상기 금속화합물은 질산구리인 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차에 관한 것이다.

[0025] 상기 유기황화합물은 디메틸설파이드(dimethylsulfide; DMS), t-부틸머캡탄(t-butylmercaptan; TBM), 에틸머캡탄(ethylmercaptan), 테트라하이드로티오펜(tetrahydrothiophene; THT), 이소프로필머캡탄(isopropylmercaptan), n-프로필머캡탄(n-propylmercaptan) 및 sec-부틸머캡탄(sec-butylmercaptan) 중에서 선택된 하나 이상인 것이지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0026] 상기 바이오차는 해조류 유래의 바이오차이므로, 미네랄을 포함하는 것이 특징이다.

[0027] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되지 않는다는 것은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 자명한 것이다.

[0028] 실시예 1. 다양한 해조류의 원료 특성분석

[0029] 갈조류, 홍조류 및 녹조류 원시료의 공업분석 결과는 하기 표 2에 개시하였다.

표 2

구분	갈조류				홍조류	녹조류	
	다시마	미역	팽생이모자반	곰피		파래	클로렐라
수분(중량%)	2.8	2.6	3.7	1.0	2.5	1.9	1.5
휘발분(중량%)	70.9	59.5	71.9	66.5	69.1	69.0	70.9
고정탄소(중량%)	3.3	8.1	2.8	7.3	7.5	5.1	1.9
회분(중량%)	23.0	29.8	21.5	25.3	21.0	24.1	25.8

<시험방법>

1. 수분 : ASTM E 1756 시험방법에 따라 분석
2. 휘발분 : ASTM E 872-82 시험방법에 따라 분석
3. 고정탄소(중량%) : 100(중량%)-수분(중량%)-휘발분(중량%)-회분(중량%)
4. 회분 : ASTM E 1755 시험방법에 따라 분석

[0031] 갈조류, 홍조류 및 녹조류의 구성성분(탄소, 수소, 질소, 황)의 함량을 분석하여, 하기 표 3에 분석결과를 나타내었다.

표 3

[0032]

구분		구성성분 (중량%)			
		탄소	수소	질소	황
갈조류	다시마	42.1	4.4	1.5	0.4
	미역	28.7	3.8	3.5	2.0
	팽생이 모자반	26.7	3.8	2.8	1.3
	곰피	31.7	4.1	2.9	1.3
홍조류	도박	29.3	4.6	3.0	4.5
녹조류	파래	28.4	3.8	3.3	1.7
	클로렐라	30.5	5.0	2.1	1.2

[0033] 다양한 해조류의 주요 알칼리염(칼슘, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 인)의 함량을 분석하여, 하기 표 4에 분석결과를 나타내었다.

표 4

[0034]

구분		주요 알칼리염 함량 (ppm)				
		칼슘	칼륨	마그네슘	나트륨	인
갈조류	다시마	8,236	138,011	6,184	27,593	1,639
	미역	10,032	107,755	12,074	65,915	4,228
	팽생이모자반	19,397	114,075	27,148	37,502	2,718
	곰피	9,509	114,685	6,973	29,230	1,884
홍조류	도박	5,134	41,615	9,246	45,564	2,878
녹조류	파래	16,375	166,898	7,935	43,917	3,472
	클로렐라	6,486	160,963	4,904	21,872	1,820

[0035] 본 발명의 일 실시예로, 다시마, 미역, 팽생이모자반, 곰피, 도박, 파래 및 클로렐라 유래의 바이오차를, 고정층 열분해 장치를 이용하여 제조하였다.

[0036] 상기 바이오차의 제조에서 무산소 조건을 유지하기 위하여, 이동상 질소가스를 0.6 l/min의 유량으로 공급하였으며, 450℃에서 10분 동안 열분해하고, 산성용액으로, 황산, 질산 및 아세트산 용액을 전처리하거나, 염기성 용액인 수산화나트륨 용액의 전처리, 또는 금속화합물용액인 질산구리 용액을 각각 전처리하였다.

[0037] 이후, 교반 후 여과, 연속여과 또는 속스렛추출함으로써, 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차를 제조하였다.

[0038] 실시예 2. 다양한 해조류로 제조한 바이오차의 특성분석

[0039] 갈조류, 홍조류 및 녹조류 유래의 바이오차의 공업분석 결과는 하기 표 5에 개시하였다.

표 5

[0040]

구분	갈조류				홍조류	녹조류	
	다시마 바이오차	미역 바이오차	팽생이모자반 바이오차	곰피 바이오차	도박 바이오차	파래 바이오차	클로렐라 바이오차
수분(중량%)	1.9	0.5	1.8	0.3	0.4	0.2	0.3

휘발분(중량%)	29.8	28.1	47.5	25.0	49.8	29.6	42.9
고정탄소 (중량%)	7.5	10.5	9.8	5.7	11.9	8.2	10.8
회분(중량%)	60.9	61.0	40.9	69.0	37.9	61.9	46.0
<시험방법> 1. 수분 : ASTM E 1756 시험방법에 따라 분석 2. 휘발분 : ASTM E 872-82 시험방법에 따라 분석 3. 고정탄소(중량%) : 100(중량%)-수분(중량%)-휘발분(중량%)-회분(중량%) 4. 회분 : ASTM E 1755 시험방법에 따라 분석							

[0041] 450℃의 온도에서 고정층 열분해 장치를 이용하여 다양한 해조류로부터 제조된 바이오차의 구성성분(탄소, 수소, 질소, 황)에 대한 공업분석 결과를 하기 표 6에 나타내었다,

표 6

구분		구성성분 (중량%)			
		탄소	수소	질소	황
갈조류	다시마 바이오차	47.6	2.4	1.8	2.3
	미역 바이오차	15.9	0.7	2.5	2.2
	팽생이모자반 바이오차	21.7	0.8	2.8	0.6
	곰피 바이오차	22.9	0.6	2.5	3.3
홍조류	도박 바이오차	38.4	2.9	4.0	5.8
녹조류	파래 바이오차	12.1	0.3	2.1	3.0
	클로렐라 바이오차	14.4	0.5	1.7	1.8

[0043] 다양한 해조류 유래의 바이오차의 주요 알칼리염(칼슘, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 인)의 함량을 분석하여, 하기 표 7에 분석결과를 나타내었다.

표 7

구분		주요 알칼리염 함량 (ppm)				
		칼슘	칼륨	마그네슘	나트륨	인
갈조류	다시마 바이오차	2,460	332,422	18,877	77,188	5,050
	미역 바이오차	26,686	284,564	32,928	189,975	11,917
	팽생이모자반 바이오차	37,880	266,464	59,426	74,555	5,073
	곰피 바이오차	28,023	360,346	20,471	92,995	5,479
홍조류	도박 바이오차	13,071	57,618	19,531	60,465	6,636
녹조류	파래 바이오차	37,658	414,158	18,735	109,266	7,531
	클로렐라 바이오차	18,732	473,100	14,069	72,630	5,034

[0045] 실시예 3. 바이오차의 전처리 특성 분석

[0046] 다시마 유래의 바이오차의 물 전처리에 대한 회분 분석결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

용액	용액(ml)/char(g)	온도(℃)	시간(분)	회분(중량%)	회분 제거율(%)
원료	-	-	-	51.5	-

시료 (다시마 바이오차)	5ml/g	25	60	45.6	11.5
	10ml/g			25.5	50.5
	20ml/g			24.4	52.6
	40ml/g			24.0	53.4
	10ml/g	25	20	25.9	49.7
			40	25.7	50.1
			60	25.5	50.5
			80	24.5	52.4
	10ml/g	25	60	25.5	50.5
		50		26.0	49.5
		70		20.5	60.2

[0048] 또한, 다시마 유래의 바이오차의 물 전처리에 대한 10ml/g의 반복처리 횟수에 따른 회분 분석 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

[0049]

용액	용액 (ml)/char(g)	온도 (℃)	시간 (분)	반복처리 횟수(회)	회분 (중량%)	회분 제거율 (%)
원료	-	-	-	-	51.5	-
시료 (다시마 바이오차)	10ml/g	25	60	0	25.5	50.5
				1	20.5	60.2
				2	14.2	72.4
				3	13.4	74.0
				4	13.4	74.0

[0050] 또한, 다시마 유래의 바이오차의 산성용매, 염기성 용매 및 금속화합물 용매 전처리에 대한 회분 분석 결과는 하기 표 10에 나타내었다.

표 10

[0051]

용액	용액(ml)/char(g)	용액농도 (M)	온도 (℃)	시간 (분)	회분 (중량%)	회분 제거율 (%)
원료	-	-	-	-	51.5	-
수산화나트륨	10ml/g	0.1	25	60	18.1	64.8
황산					2.1	95.8
질산	10ml/g	0.1	25	60	1.0	98.1
		0.2			0.3	99.5
		0.3			0.2	99.5
		0.4			0.2	99.6
		0.5			0.1	99.8
		0.1	25	60	1.0	98.1
			50		0.9	98.2
			70		0.6	98.8

아세트산	10ml/g	0.1	25	60	25.2	51.1
		0.3			13.3	74.1
		0.5			10.5	79.6
		1.0			6.9	86.6
		1.2			6.3	87.7
		0.1	50		19.4	62.3
		0.3			11.5	77.6
		0.5			6.9	86.7
		1.0			5.9	88.6
		1.2			5.3	89.8
		0.1	70		20.2	60.8
		0.3			15.7	69.5
		0.5			10.1	80.4
		1.0			7.9	84.6
		1.2			6.5	87.3
	3ml/g	1.0	25	60	6.9	86.5
	5ml/g				8.7	83.1
	10ml/g				6.9	86.6
	20ml/g				0.8	98.4
	10ml/g	1.0	25	20	3.3	93.6
				40	2.0	96.1
				60	6.9	86.6
				80	1.4	97.2
질산구리	5ml/g	0.1	25	60	16.5	68.0
	10ml/g				14.2	72.4
	20ml/g				14.1	72.6

[0052] 또한, 열분해 온도변화에 따른 다시마 유래의 바이오차의 미네랄 함량변화를 도 2에 나타내었고, 10mg의 다시마 유래의 바이오차에 대하여, 물(H₂O), 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 처리한 이후, 10℃/min의 간격으로 30ml/min의 속도로 공기 주입하여 20℃에서 800℃까지 온도를 올리면서 무게를 측정한 결과를 도 3에 나타내었으며, 10mg의 다시마 유래의 바이오차에 대하여, 질산(HNO₃)의 농도를 0.1~1.0M까지 변화시키거나 온도를 25℃, 50℃ 및 70℃로 변화시켜서 처리한 이후, 10℃/min의 간격으로, 30ml/min의 속도로 공기 주입하여 20℃에서 800℃까지 온도를 올리면서 무게를 측정한 결과를 도 4와 5에 나타내었다.

[0053] 실험예 1. 바이오차의 전처리 조건에 따른 유기황화합물 흡착제거

[0054] 가공하지 않은 바이오차를 상기의 최적조건(용액과 바이오차의 비 10ml/g, 25℃, 60분)에서 물로 세척하거나, 혹은 각각의 산성용매(질산, 아세트산) 및 금속화합물용매(질산구리)로 처리된 해조류 유래의 유기황화합물의 흡착제거용 바이오차의 비표면적 및 금속원소 함유량에 대한 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

표 11

흡착제	용액 농도 (M)	회분 (중량%)	비표면적 (m ² /g)	금속원소 함유량 (ppm)							
				Na	Ca	K	Mg	Zn	Fe	Cu	Li
가공하지 않은 바이오차	-	51.5	2	75969	23335	347422	17902	3218	9871	6138	3215
물세척 바이오차	-	14.2	65	32387	12893	65187	8864	1125	4598	4238	1852
질산처리 바이오차	0.1	1.0	172	6002	1682	4236	442	218	883	423	130
아세트산처리 바이오차	1.0	6.9	145	6223	1733	4438	440	286	873	400	102

질산구리처리 바이오차	0.1	14.2	154	5689	1379	5525	660	218	772	11235	152
----------------	-----	------	-----	------	------	------	-----	-----	-----	-------	-----

[0056] 또한, 본 발명에 따른 해조류를 포함하는 바이오차의 탈황 흡착성능을 위해 상온, 상압 조건에서 유기황화물 부취제인 33.6ppm THT와 33.9ppm TBM, 33.4ppm DMS가 포함된 메탄(CH_4) 가스를 GHSV 150,000 h^{-1} 의 공간속도로 외경 1/4inch U자 형태의 흡착 반응기에 통과시켜 유출되는 메탄가스 내 황화합물을 GC-FID를 이용하여 측정하였다. 탈황 흡착 성능은 각각의 THT와 TBM, DMS 황화합물 흡착 시간 동안 먼저 0.1ppm 이상의 농도로 검출되는 시간까지를 유기황화합물의 흡착 시간으로 하였다. 황화합물 흡착 시간 동안 THT와 TBM, DMS의 유기황화합물 흡착량 중에서 황 성분만의 흡착량을 계산하여 탈황흡착제의 흡착성능($\text{g}_\text{s}/\text{g}_{\text{ads.}}$)이라 하고 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

표 12

[0057]

흡착제	흡착 성능(THT+TBM+DMS, $\text{g}_\text{s}/\text{g}_{\text{ads.}}$)
상용 활성탄(비교예)	0.027~0.032
물세척 바이오차	0.015~0.023
질산처리 바이오차	0.060~0.068
아세트산처리 바이오차	0.048~0.055
질산구리처리 바이오차	0.037~0.043
흡착 성능 ($\text{g}_\text{s}/\text{g}_{\text{ads.}}$) = 흡착된 황화합물의 무게/흡착제 질량	

[0058]

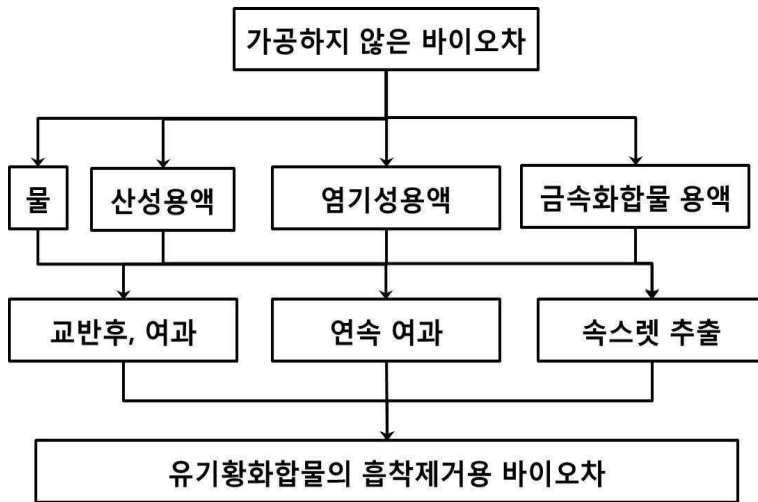
국내에서 사용하고 있는 도시가스의 주성분은 메탄가스이며, 약 4ppm의 THT와 TBM의 부취제가 포함되어 있다. 본 발명에서 직접 도시가스를 적용할 경우 많은 시간이 요구되기 때문에 높은 농도로 다양한 부취제(THT, TBM, DMS)를 포함한 메탄가스를 모사하여 흡착 탈황을 시험 평가한 것이다. 상기 표 12와 같이 해조류를 포함하는 물세척 바이오차는 차콜(charcoal) 상용 활성탄(4~14 mesh)에 비하여 흡착 탈황 성능이 낮음을 확인할 수 있었다. 하지만, 가공하지 않은 바이오차를 상기의 최적조건(용액과 바이오차의 비 10 ml/g , 25 $^{\circ}\text{C}$, 60분)에서 산성용매(질산, 아세트산)로 처리한 경우 흡착 성능이 크게 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 강산의 질산으로 처리한 경우 0.060에서 0.068 $\text{g}_\text{s}/\text{g}_{\text{ads.}}$ 범위의 가장 우수한 흡착 탈황 성능을 보였다. 또한, 질산구리의 금속화합물 용매로 처리된 바이오차의 경우는 상용 활성탄보다 흡착 탈황 성능이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

[0059]

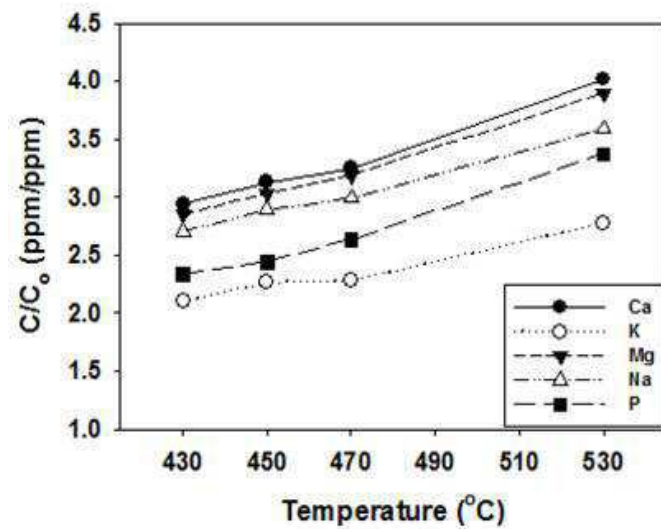
상기의 공정에서 해조류를 포함하는 산성용매(질산, 아세트산) 및 금속화합물용매(질산구리)로 처리된 바이오차에 흡착된 THT 및 TBM, DMS의 탈착 특성을 승온 탈착법(TPD)으로 조사하였다. 유기황화합물이 포화 흡착된 바이오차 시료를 헬륨(He) 기체에 1 시간 동안 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 과포화된 물리흡착의 유기황화합물을 제거하기 위해 퍼징(purging)하고, 유기황화합물의 화학흡착에 대한 탈착 특성을 파악하기 위해 헬륨 기체(50 ml/min)에서 온도를 500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 상승시켰다. 탈착된 화학종을 사중극 질량 분광계(HPR 20, Hiden Analytical)를 이용하여 실시간 온라인으로 모니터링 하고, 탈착된 유기황화합물의 THT, TBM, DMS의 주요 단편의 이온 상태를 기록하였다. 도 6은 헬륨 기체에서 해조류를 포함하는 산성용매(질산, 아세트산) 및 금속화합물용매(질산구리)로 처리된 바이오차에 흡착된 THT 및 TBM, DMS에 대한 승온 탈착(TPD) 결과를 나타낸다. 그 결과, 질산처리 바이오차의 경우는 각각의 THT 및 TBM, DMS 탈착 온도는 197 $^{\circ}\text{C}$ 및 157 $^{\circ}\text{C}$, 127 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며, THT의 흡착 세기가 상대적으로 가장 강하다는 것을 확인할 수 있었다. 약산인 아세트산처리 바이오차의 경우는 강산인 질산처리 바이오차와 유사한 탈착 온도 범위를 보였으나, 상대적으로 적은 THT의 탈착 면적을 보였다. 질산구리처리 바이오차의 경우는 산성용액(질산, 아세트산) 처리 바이오차와 비교하여 상대적으로 THT의 탈착 면적은 감소하는 경향을 보였으며, TBM과 DMS의 탈착 면적은 증가하는 경향을 보이면서 담지된 구리의 영향으로 TBM과 DMS를 선택적으로 흡착하는 것을 확인할 수 있었다.

도면

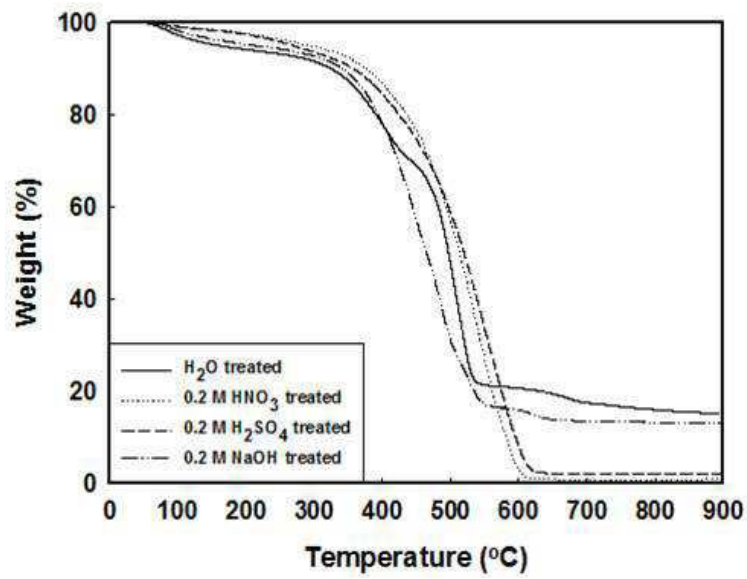
도면1



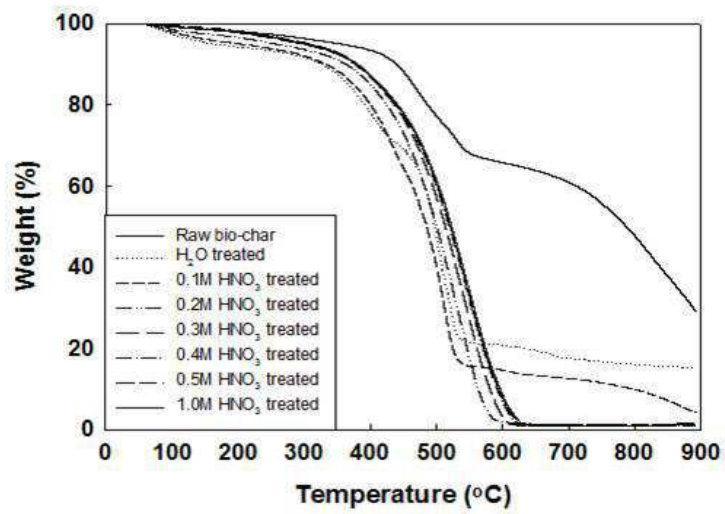
도면2



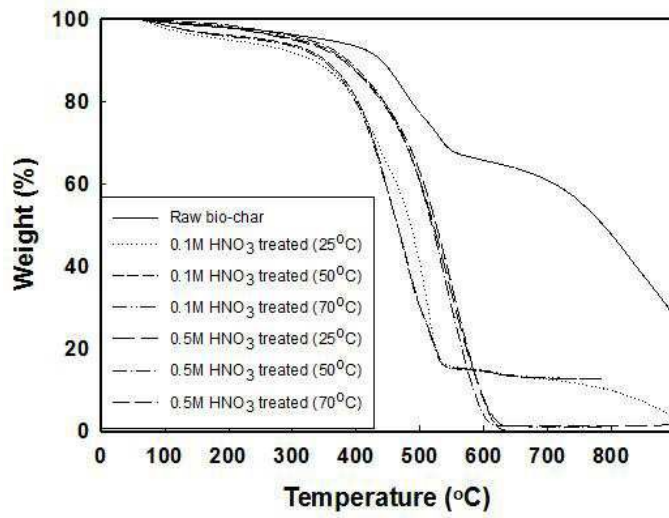
도면3



도면4



도면5



도면6

