



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

스팀 활성화 바이오차를 이용한 오염물질 제거

Steam-activation of biomass wastes-derived chars
for removal of contaminants in water

울산대학교 대학원

건설환경공학부

조 유 정

스팀 활성화 바이오차를 이용한 오염물질 제거

지도교수 오석영

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2024년 2월

울산대학교 대학원

건설환경공학부

조유정

조유정의 공학석사 학위 논문을 인준함

심사위원 경 대 승 (인)

심사위원 오 석 영 (인)

심사위원 이 병 규 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2024년 2월

스팀 활성화 바이오차를 이용한 오염물질 제거

울산대학교 대학원

건설환경공학과

조 유 정

본 연구에서는 유기성 폐기물을 열분해를 통해 처리하고 부산물로 생성된 바이오차의 스팀 활성화, 염 처리를 통하여 흡착능력을 향상시키고자 하였다. 유기성 폐기물로 케나프(kenaf), 음식물 폐기물(food-wastes), 축분 폐기물(manure)을 이용하였으며 열분해로 생성된 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차에 대한 물성이 변화를 고찰하였다. 이를 수 처리 공정에 사용하고자 benzene, trichloroethylene (TCE), phenol, arsenate에 대한 회분식 흡착실험을 실시하였으며, 오염물질 별 흡착 기작을 규명하고 Langmuir 등온 흡착식에 적용하여 흡착평형 후 최대 흡착량을 비교하였다.

열분해 후 바이오차에 대한 비표면적은 바이오매스에 비하여 kenaf는 약 1.4배, food-wastes는 약 15배, manure는 약 3.8배 증가하였다. 성분 중 탄소는 kenaf biochar의 약 60%, food-wastes biochar의 약 38%, manure biochar의 약 25%로 바이오매스에 비해 증가하였으며 산소, 수소와 무기물의 함량은 낮아졌다. 활성화 바이오차에 대한 비표면적은 스팀 활성화 후 kenaf biochar는 약 60배, food-wastes biochar는 약 7배, manure biochar는 약 10배 증가하였다. 바이오차에 비해 성분 중 탄소 함량은 큰 변화가 없으며 수소와 산소의 함량은 낮아졌다. 염 처리한 스팀 활성화 바이오차에 대한 비표면적은 activated manure biochar에 비하여 약 1.8배 증가하였다. 또한 스팀 활성화 바이오차에 비해 탄소, 산소, 수소 함량이 증가하였다.

흡착실험 결과 스팀 활성화, 염 처리 후 바이오차의 비표면적은 증가하여 최대 흡착량이 증가하였다. 벤젠의 경우, 소수성 흡착 메커니즘, TCE의 경우, 소수성 흡착 메커니즘과 electron donor-acceptor interaction, 페놀의 경우, 소수성 흡착 메커니즘과 바이오차 작용기와의 surface complexation에 의하여, Arsenate의 경우, ligand exchange에 의해 흡착이 진행되는 것으로 보인다.

바이오차의 스팀 활성화는 비표면적을 증가시키고 산소와 수소 함량을 감소시켜 표면작용기를 줄이며 graphitic structure를 형성한다. 염 처리는 functional groups의 surface complexation, 음이온 교환을 가능하게 하여 흡착량을 높였다. 바이오차는 스팀 활성화와 염처리를 통하여 오염물질의 종류에 따라 흡착능력을 향상 시켜 맞춤형 흡착제로 사용할 수 있을 것이다.

목 차

국문요약

목차

표 목차

그림 목차

1. 서론	1
1.1. 연구배경 및 목적	1
2. 이론적 배경	3
2.1. 바이오매스	3
2.2. 유기성 폐기물	3
2.2.1. 음식물 폐기물 (Food-wastes)	3
2.2.2. 축분 폐기물 (Manure)	4
2.2.3. 케나프 (Kenaf)	4
2.3. 바이오차	4
2.4. 활성탄	5
2.5. 휘발성 유기화합물질	6
2.5.1. Benzene (C ₆ H ₆)	6
2.5.2. Trichloroethylene TCE (C ₂ HCl ₃)	7
2.6. 페놀류 오염물질	8
2.6.1. Phenol (C ₆ H ₆ O)	8
2.7. 독성 음이온물질	9
2.7.1. Arsenate (AsO ₄ ⁻³)	9
2.8. 흡착현상	10
2.8.1. 흡착	10
2.8.2. 흡착평형	13
3. 실험재료 및 실험방법	17

3.1. 실험재료	17
3.2. 실험방법	18
3.2.1. 바이오차 제조	18
3.2.2. 스팀 활성화 바이오차 제조	19
3.2.3. 스팀 활성화 바이오차의 염 처리	20
3.2.4. 오염물질 흡착실험	21
3.2.4.1. 휘발성 유기화합물질 흡착실험	21
3.2.4.2. 페놀류 오염물질 흡착실험	22
3.2.4.3. 독성 음이온물질 흡착실험	23
3.3. 바이오차 및 활성화 바이오차 물리화학적 특성 분석	24
3.4. 오염물질 분석	26
4. 결과 및 고찰	27
4.1. 바이오차 물성	27
4.1.1. FE-SEM 분석 결과	27
4.1.2 FT-IR 분석 결과	35
4.1.3. 원소분석 결과	39
4.1.4. 특성분석 결과	42
4.1.5. Cation exchange capacity (CEC) 분석 결과	45
4.1.6. Anion exchange capacity (AEC) 분석 결과	46
4.2. 휘발성 유기화합물질 흡착	47
4.2.1. Benzene 흡착	47
4.2.2. TCE 흡착	52
4.3. 페놀류 오염물질 흡착	55
4.3.1. Phenol 흡착	55
4.4. 독성 음이온물질 흡착	60
4.4.1. Arsenate 흡착	60
5. 결론	63

6. 참고문헌 65

영문요약

표 목차

표 1.1 우리나라에서 방류되는 산업 폐수의 양	1
표 2.1 물리적 흡착과 화학적 흡착 비교	11
표 4.1 Elemental compositions of biomass and biochars	40
표 4.2 Elemental compositions of activated biochars	41
표 4.3 Physical properites of biomass	43
표 4.4 Physical properites of biochars	43
표 4.5 Physical properites of activated biochars	44
표 4.6 CEC of biochars	45
표 4.7 AEC of biochars	46
표 4.8 Langmuir isotherm models for sorption of benzene to sorbents	51
표 4.9 Langmuir isotherm models for sorption of TCE to sorbents	54
표 4.10 Langmuir isotherm models for sorption of phenol to sorbents	59
표 4.11 Langmuir isotherm models for sorption of arsenate to sorbents	62

그림 목차

그림 2.1 Benzene 구조식	6
그림 2.2 TCE의 구조식	7
그림 2.3 phenol의 구조식	8
그림 2.4 arsenate의 구조식	9
그림 2.5 활성화탄 흡착 경로	10
그림 2.6 물리적 흡착과 화학적 흡착 차이	12
그림 2.7 IUPAC에 의한 등온선 유형 분류	16
그림 3.1 바이오차 제조 방법	18
그림 3.2 스팀 활성화 바이오차 제조 방법	19
그림 3.3 스팀 활성화 바이오차 염 처리 방법	20
그림 3.4 휘발성 유기화합물질 흡착실험	21
그림 3.5 페놀류 오염물질 흡착실험	22
그림 3.6 독성 음이온물질 흡착실험	23
그림 4.1 Food-wastes biochar의 SEM image	27
그림 4.2 Kenaf biochar의 SEM image	28
그림 4.3 Manure biochar의 SEM image	29
그림 4.4 Activated food-wastes biochar의 SEM image	30

그림 4.5 Activated kenaf biochar의 SEM image	31
그림 4.6 Activated manure biochar의 SEM image	32
그림 4.7 Activated manure biochar with CaCO ₃ 의 SEM image	33
그림 4.8 Activated manure biochar with CaSO ₄ 의 SEM image	34
그림 4.9 Kenaf, food-wastes, manure biochars의 FT-IR spectra	36
그림 4.10 Activated kenaf biochar, activated food-wastes biochar, activated manure biochar 의 FT-IR spectra	37
그림 4.11 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO ₃ , activated manure biochar with CaSO ₄ 의 FT-IR spectra	38
그림 4.12 Manure, kenaf, food-waste biochars 의 benzene 흡착 그래프	48
그림 4.13 Activated kenaf biochar, activated food-wastes biochar, activated manure biochar의 benzene 흡착 그래프	49
그림 4.14 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO ₃ , activated manure biochar with CaSO ₄ 의 benzene 흡착 그래프	50
그림 4.15 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO ₃ , activated manure biochar with CaSO ₄ 의 TCE 흡착 그래프	53
그림 4.16 Manure, kenaf, food-wastes biochar의 phenol 흡착 그래프	56
그림 4.17 Activated kenaf biochar, activated food-wastes biochar, activated manure biochar의 phenol 흡착 그래프	57

그림 4.18 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO_3 , activated manure biochar with CaSO_4 의 phenol 흡착 그래프 58

그림 4.19 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO_3 , activated manure biochar with CaSO_4 의 arsenate 흡착 그래프 61

1. 서론

1.1. 연구배경 및 목적

산업구조의 고도화와 경제 규모가 커지기 시작하면서 최근 과도한 양의 폐기물이 발생하여 많은 국가에서 심각한 문제가 되고 있다. 그 중 식품 소비, 농업 활동, 상업적 활동, 산업 활동 인해 다량의 유기성 폐기물이 발생한다. 유기성 폐기물은 일반적으로 수분이 많고 단백질이 풍부하여 관리와 처리에 있어서 여러 가지 문제점이 있다. 첫째, 온실가스 배출은 유기성 폐기물이 매립지에서 부패하면서 메탄 등의 온실가스를 방출하여 지구 온난화와 기후 변화에 영향을 끼친다. 두 번째, 자원 낭비로 유기성 폐기물을 적절히 재활용하지 않으면, 이로부터 얻을 수 있는 에너지나 퇴비 등의 가치 있는 자원을 낭비하게 된다. 세 번째, 적절히 처리되지 않은 유기성 폐기물은 악취를 발생시키고 병원균의 번식지가 될 수 있어 공중 보건을 위협할 수 있다. 네 번째, 환경오염을 일으킨다. 불법적으로 버려진 유기성 폐기물은 토양과 물을 오염시킬 수 있으며, 동식물 생태계에도 해를 끼친다. 이로 인해 폐기물의 수집 및 운송이 어려워지고 매립 시 악취 및 침출수 문제를 야기한다.

산업이 급속하게 발달함에 따라 산업체에서 사용되는 유기 화학물질의 종류가 다양해지고 그 사용량도 매년 증가되어 왔다(표 1.1)^[1]. 우리나라에서는 약 40,000종의 유기 화학물질이 사용되고 있으며, 매년 약 400종의 신규 화학물질이 추가되고 있다. 이에 따른 환경 오염문제의 발생 빈도도 증가되고 있으며, 특히 산업체에서 방류되는 폐수에 의한 수질오염 문제가 지속적으로 되고 있다^[2]. 일반적으로 휘발성 유기물질, 유기용제, 반응부산물, 폐놀, 농약, 다환 방향족 탄화수소 등의 유기 화합물 및 중금속이 포함된 다양한 산업폐수의 적절하게 처리하지 않고 방류로 인해 하천이나 호수 등, 지하수 등의 수질오염 문제를 일으킨다^[3,4].

표 1.1 우리나라에서 방류되는 산업 폐수의 양^[1]

년	방류되는 폐수 양 (m ³ /day)
2008	3,007,292
2009	3,117,117
2010	3,446,856
2011	3,515,191
2012	3,643,228
2013	3,816,512
2014	3,790,329
2015	3,739,816
2016	3,726,967
2017	3,818,272

폐수에서 벤젠, 트리클로로에틸렌, 페놀, 비소와 그 화합물은 국내에서 수계 및 국민의 건강을 위협하는 오염물질로서 ‘물환경보전법(water environment conservation act)’에 따라 관리되고 있으며, 그 중에서도 사람의 건강에 직접 또는 간접적으로 위해 우려가 있는 화학물질로서 ‘특정수질 유해물질(specific substance harmful to water quality)’로 지정되어 집중적으로 규제 및 관리되고 있다^[4].

이에 유기성폐기물을 바이오차로 제조 후 특정수질유해물질로 비소와 그 화합물, 트리클로로에틸렌, 벤젠, 페놀들을 효과적으로 제거할 수 있는 유기 흡착제로 활용하고자 하였다.

본 연구의 목적은 유기성 폐기물의 효과적인 처리와 수중 오염물질을 제거하기 위해 바이오매스 폐기물의 열분해 후, 제조된 바이오차를 스팀 활성화 및 염 처리를 통하여 새로운 종류의 흡착제를 수 처리 공정에 사용함으로써 폐기물 처분과 부산물의 가치 생성을 동시에 추진 하고자 한다. 흡착 실험에서는 휘발성 유기화합물질, 페놀류 오염물질, 독성 음이온 물질을 사용하여 제조된 바이오차, 스팀 활성화 바이오차 염 처리된 활성 바이오차에서 어떻게 반응하는지 파악하여 최적의 제거 효율을 파악하여 실제 수처리 공정 설계시 반영할 필요가 있다. 그래서 본 연구에서는 Langmuir isotherm model을 적용하여 오염물질의 종류에 따라 흡착 메커니즘, 흡착 성능을 비교하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 바이오매스

바이오매스는 생물학적 원료로부터 얻어지는 유기적 물질을 말한다. 이러한 원료는 식물, 나무, 농산물 잔여물, 동식물성 폐기물 등으로부터 추출된다. 바이오매스는 지속 가능한 에너지원으로 인정받고 있으며, 화석연료에 대한 대안으로 사용되고 있다. 바이오매스를 활용하는 주요 방법은 직접연소, 바이오매스를 고온에서 부분 산화시켜 가연성 가스를 만드는 가스화, 퇴비화, 특정 미생물을 이용하여 바이오매스를 알코올 등의 유용한 화합물로 변환하는 기술인 생명공학적인 변환, 바이오디젤 제조 등이 있다. 바이오매스는 친환경적인 에너지원으로써 사용 가능하다.

2.2. 유기성 폐기물

유기성 폐기물은 생물체 또는 생물체의 활동에서 발생하는 탄소를 기반으로 한 물질로 구성된 폐기물을 말한다. 이는 음식물 쓰레기, 식물 잔디, 나뭇잎, 종이 제품, 나무 조각, 특정 유형의 산업적 및 상업적 폐기물 등을 포함할 수 있다. 유기성 폐기물은 바이오매스라고도 하며, 자연 환경에서는 일반적으로 미생물에 의해 분해되어 다시 자연 환경에 흡수된다. 이러한 과정은 탄소 순환의 일부로서 중요하며, 생명 유지와 관련된 여러 기능을 수행한다.

2.2.1. 음식물 폐기물 (Food-wastes)

2021년까지의 데이터를 기준으로 한다면, 한국 환경공단에 따르면 2021년 기준 우리나라에서 발생하는 음식물 쓰레기의 양은 약 543만 톤이 발생한다. 이는 생활 폐기물 중 약 24%를 차지하며, 하루 평균 약 14,885 톤의 음식물 쓰레기가 발생하는 것을 의미한다^[5]. 이러한 음식물 쓰레기는 주로 가정에서 나오는 식사 후 남은 음식이나 요리 과정에서 발생하는 잔여물, 그리고 식당이나 슈퍼마켓 등 상업적인 활용에서 발생하는 대량의 음식 쓰레기 등으로 구성되어 있다. 한국에서는 2005년부터 음식물 쓰레기 매립이 금지 되었다. 이에 따라 음식물 쓰레기는 퇴비화, 동물 사료 제조, 음식물 쓰레기를 발효시켜 메탄 같은 바이오가스 생산, 에너지 회수 시설에서의 음식물 쓰레기 소각하면 열에너지를 생성할 수 있고 전력으로 변환, 액화 에너지화, 배출량 제한 및 분리수거 등으로 처리 할 수 있다^[6].

2.2.2. 축분 폐기물 (Manure)

축산업에서 발생하는 폐기물로 가축 배설물, 도축 폐기물 사료 폐기물이 포함 된다. 한국 환경공단과 관련된 보고서에 따르면, 2021년 기준으로 우리나라에서 발생하는 축분 폐기물의 양은 약 5,188만 톤이 발생한다. 하루 평균 약 142,155 톤의 축분 폐기물이 발생한다. 이는 전체 폐기물 중 약 8%를 차지하는 것으로 나타낸다. 축분 폐기물 처리 방법은 비료 제조, 에너지 회수로 축분 폐기물을 발효시켜 바이오가스 생산, 액화 및 고형 연료 제조, 동물 사료 제조, 퇴비화 및 컴포스트화 등이 있다^[7].

2.2.3. 케나프 (Kenaf)

아마과에 속하는 두해살이 식물로, 주로 열대 및 아열대 지역에서 재배된다. 이 식물은 일 년에 최대 5 m까지 자라며 매우 빠른 성장속도를 보인다. 이러한 특성 때문에 대량 생산이 가능하고 재배가 비교적 쉽다. 케나프의 활용 분야는 케나프의 줄기는 긴 섬유를 가지고 있어 종이, 로프 직물 재료로 사용되거나 잎은 퇴비화 해서 비료로 활용 할 수 있으며, 바이오매스 원료 사용이 가능하고, 건축재료 로 써 새롭게 개발된 건축재료 중 하나인 'Canaflex'는 케나프 섬유와 폴리우레탄 접착제를 혼합하여 만든 것으로 경량화 및 단열 성능이 우수하다고 알려져 있다^[8].

2.3. 바이오차

바이오차는 바이오매스와 같은 유기 물질로부터 열분해라는 공정을 통해 생산되는 일종의 숯이다. 열분해에는 산소가 낮거나 없는 상태에서 유기 물질을 가열하는 과정이 포함되며, 이는 완전 연소를 방지하고 대신 바이오매스를 바이오 숯이라고 알려진 안정적이고 탄소가 풍부한 물질로 변환한다. 바이오차는 높은 표면적을 필요로 하는 용도로 활성화되거나 내부 및 외부 표면에 극성이 필요할 때 표면 작용기를 생성하기 위해 산화될 수 있다^[9]. 활성 바이오차의 품질은 활성화 방법뿐만 아니라 바이오매스의 종류, 온도, 열분해 공정의 종류에 따라 달라진다. 바이오차는 그 자체로 흡착제로서의 잠재력을 가지고 있다. 사용되는 온도, 재료 및 촉매는 바이오차의 물리적 및 화학적 특성에 영향을 미쳐 흡착 효율에 영향을 미친다^[10]. 흡착제는 물질을 표면에 붙잡아 오염물질을 제거하는 데 사용되는 물질이다. 바이오차는 대부분 유기물로 구성되어 있으며, 이러한 유기물은 다양한 화학물질들, 특히 중금속과 같은 오염물질들을 흡착하는 능력이 있다. 바이오차는 농업, 환경 개선 및 탄소 격리에서 잠재적인 이점으로 알려져 있다.

2.4. 활성탄

활성탄은 고체 흡착제로서 넓은 표면적을 가지고 있으며, 많은 양의 다른 물질을 흡착할 수 있는 능력이 있다. 이는 화학물질, 가스, 중금속 등 다양한 오염물질을 제거하는 데 사용되며, 이러한 성질 때문에 환경 보호와 관련된 많은 분야에서 중요하게 사용된다. 활성탄의 제조 공정은 일반적으로 세 단계로 이루어져 있다. 첫 번째, 탄화는 원료(일반적으로 목재, 코코넛 껍질, 석탄 등)를 600도 Celsius 정도의 고온에서 산소가 거의 없는 상태에서 가열한다. 이 과정에서 원료 내부의 수분과 낮은 분자량의 화학물질들이 제거되고 기본적인 탄소 구조가 형성된다. 두 번째, 활성화는 탄화된 재료를 900도 Celsius 정도까지 가열하면서 스팀, 이산화탄소 또는 화학제를 동시에 주입한다. 이 과정에서 복잡한 구조를 갖는 다공성 탄소 재료가 생성된다. 마지막으로 세척은 활성탄을 식수로 여과하여 잔여 불순물과 회분을 제거하고 건조시킨다. 활성탄은 그 특유의 큰 비표면적과 다공성 때문에 폭넓게 사용된다. 주요 용도로는 음용수 및 폐수 처리에서 오염물질 제거, 약품 및 식품 첨가제로서 사용되며, 약취 제거나 가스 정제 등에도 널리 쓰인다^[11].

2.5. 휘발성 유기화합물질

2.5.1. Benzene (C₆H₆)

벤젠, 톨루엔 및 자일렌(이하 BTX)은 대표적인 휘발성 유기화합물질(Volatile Organic Compounds, 이하 VOC)로 암 유발이나 호흡기 질환 등 인체에 치명적인 악영향을 미친다. 뿐만 아니라 대기 중에서 질소산화물(NO_x)과 함께 광화학산화제를 생성하여 광화학스모그를 유발하는 대기 환경오염의 주요 원인 물질이다. 국내에서는 BTX를 대기환경보전법에 따라 오존 전구물질로 지정하였고, 화학제품 생산 공정에서 VOC의 대기로의 방출을 억제하거나 생산된 제품에서 잔류하는 VOC가 휘발되어 생겨나는 문제점을 해결하는데 사회적으로 관심이 커지고 있다. 특히 벤젠은 특정대기 유해물질로 지정되어 엄격한 규제를 받고 있다^[12].

벤젠 분자는 6개의 탄소 원자와 6개의 수소 원자로 구성되어 있으며, 탄소 원자들은 링 구조를 이루고 있다. 이런 구조 때문에 벤젠은 아로마틱 화합물(반고리형 화합물)라고도 불린다. 벤젠은 무색의 액체이며, 특유의 달콤한 냄새가 난다. 독성이 있으며 장기간 노출될 경우 중대한 건강 문제를 일으킬 수 있다. 예를 들어, 공기 중에 있는 벤젠을 오랫동안 들이마시면 혈액 관련 질환(백혈병 등)을 유발할 수 있다는 연구 결과가 여러 차례 보고되었다. 벤젠은 공업적으로 많이 사용되며, 특히 플라스틱, 고무, 염료, 세제 및 약품 등 다양한 제품의 제조 공정에서 중요한 원료로 사용된다. 또한 자동차 연료인 가솔린에도 작은 양이 포함되어 있다^{[13],[14]}.



그림 2.1 Benzene 구조식^[15]

2.5.2. Trichloroethylene TCE (C₂HCl₃)

트리클로로에틸렌(TCE)은 산업에서 널리 사용되는 유기 용매다. TCE의 분자는 2개의 탄소원자의 이중 결합을 축으로 염소 원자 3개와 수소 원자 1개가 결합되어 있는 할로겐화 물질로 무색의 액체이며, 달콤한 냄새가 난다. TCE는 주로 금속 부품의 탈지나 세척에 사용된다. 또한 열전달 매체, 드라이클리닝 용매, 접착제 제조 등 다양한 산업 분야에서 활용된다. 그러나 TCE는 인간 건강과 환경에 해롭다. 흡입하거나 피부를 통해 체내에 들어오면 신경계통, 호흡계통, 간, 신장 등에 손상을 줄 수 있으며 암을 유발할 가능성도 있다. 전 세계 산업/도시 지역의 지하수에서 가장 흔히 발생하는 염소화 탄화수소이며 미국 환경 보호국에 의해 우선 오염 물질로 분류됩니다. 국내에서는 최근 원주시 산업단지 지하수가 TCE로 심하게 오염된 것으로 보고됐다. 원주시 추정면적 30만 m²는 환경부 가 제시한 TCE 안전기준치 0.03 mg/L의 51배에 달하는 오염된 것으로 확인됐다. 기타 유기 오염물질과 관련된 유사한 오염 사고로 인해 적절하고 비용 효율적이며 환경 친화적인 복원 기술이 지속적으로 요구되고 있다^[16].

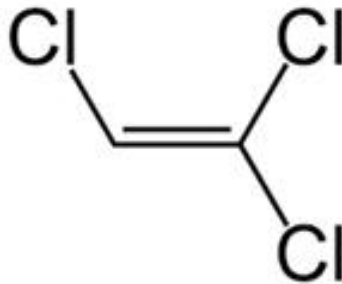


그림 2.1 TCE 구조식^[17]

2.6. 페놀류 오염물질

2.6.1. Phenol (C₆H₆O)

페놀 분자는 하나의 수산화기(-OH)와 벤젠 링(6개의 탄소 원자로 이루어진 고리형 구조)을 가지고 있다. 강한 카본산성을 가지며, 알코올과 유사한 속성도 보인다. 특유의 독특하고 뚜렷한 냄새가 있다. 페놀은 석유 및 석유화학, 석탄 전환, 페놀 생산 산업에서 생성되며 다양한 용도의 페놀 수지, 에폭시 수지 및 접착제, 폴리아미드의 상업적 제조에 광범위하게 활용된다. 그러나 산업 폐수에 존재하고 지속되면 환경과 생물체에 부정적인 영향을 미치게 된다. 페놀은 수생 생물과 인간 모두에게 발암성 영향을 미치는 가장 위험한 오염 물질 중 하나이다. 낮은 농도에서도 환경에 존재하면 암과 피부 손상을 유발하는 것으로 나타낸다. 인간에 대한 유해한 영향 외에도 페놀 오염은 광합성에 사용할 수 있는 빛의 양을 제한하여 수생 서식지에서 조류의 발달을 제한한다. 이는 수생 생태계에 생태적 불평등을 초래한다. 결과적으로, 산업 폐수에서 페놀을 배출하기 전에 제어하고 제거하는 것이 중요하다^{[18],[19]}.

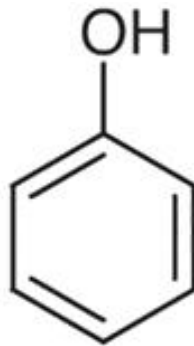


그림 2.3 phenol 구조식^[20]

2.7. 독성 음이온 물질

2.7.1. Arsenate (AsO_4^{-3})

비소(As)는 과도한 수준의 독성을 나타내는 준금속 원소다. 비소의 독성은 산화상태 및 존재(유기 또는 무기)형태에 따라 크게 달라진다. 무기 비소는 환경 내에서 As(0) (금속 비소), As(III)(arsenite), As(V)(arsenate)와 같은 여러 형태로 존재할 수 있지만, 자연수와 음용수에서는 주로 As(III) 및 As(V)로 존재한다. 지표수 중에서는 주로 H_2AsO_4^- 나 HAsO_4^{2-} 와 같이 음이온 형태의 As(V)로 존재한다^[21]. 비소와 그 화합물들은 자연에서 흔히 발견되지만, 고농도에서는 독성이 있으며 비소로 오염된 환경에 장기간 노출되면 인간에게 심각한 건강 문제로 만성 및 급성 독성, 암, 심지어 사망까지 유발할 수 있다. As(V)는 특히 생체 내에서 인산을 대체하여 세포 에너지 공급 체계를 방해하는 것으로 알려져 있다 또한, As(III)는 단백질의 중요한 티올과 반응하여 활동을 억제할 수 있다^[22]. 환경오염 관리 측면에서 As(V)와 그 밖의 비소 화합물은 중요한 문제다. 특히, 광산 폐수나 농약 등에 의해 지하수가 오염될 경우 주변 지역 사람들의 음용수 공급에 심각한 위협을 가할 수 있다^[23].

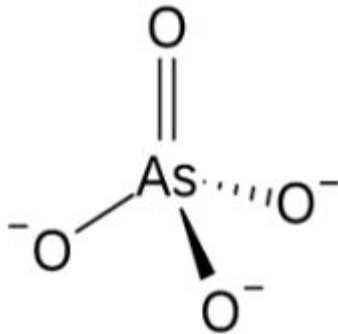


그림 2.4 arsenate 구조식^[24]

2.8. 흡착현상

2.8.1. 흡착

흡착은 어느 상에 존재하고 있는 이온이나 분자가 다른 상의 표면에 응축되거나 농축되는 과정이다. 그림 2.5는 활성탄의 세공구조의 모형과 분포, 그리고 흡착질의 흡착경로를 그림과 같이 나타냈다.

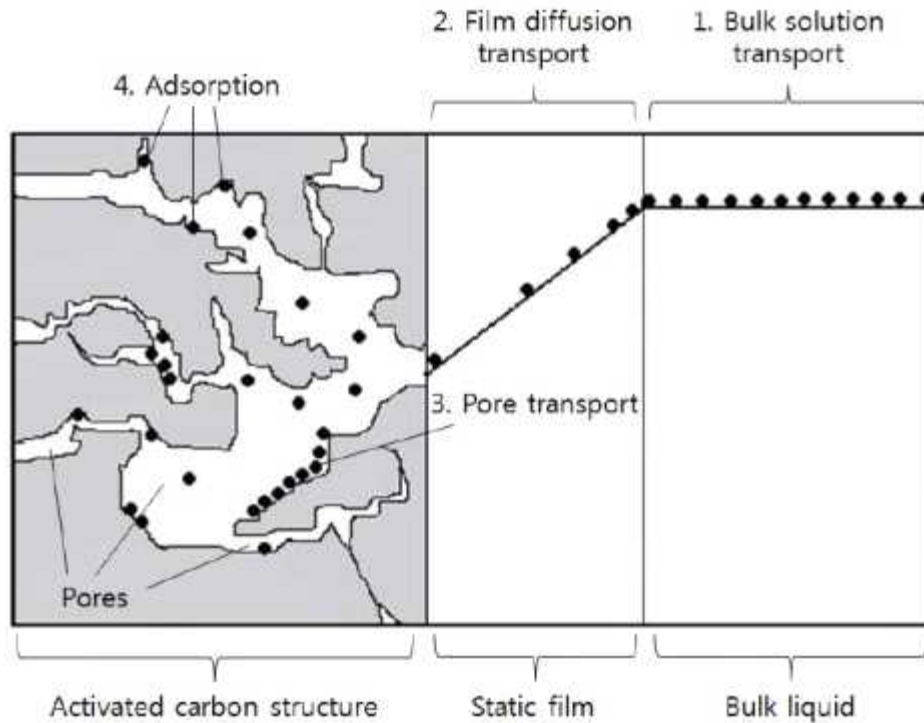


그림 2.5 활성탄 흡착경로^[25]

일반적으로 흡착에는 물리적 흡착, 화학적 흡착, 교환 흡착(exchange adsorption)의 세가지 형태가 있다. 물리적 흡착은 비교적 일반적이며, 분자 사이의 약한 인력 또는 van der Waals 힘의 작용에 의한 것이다. 여기서 흡착된 분자는 고체표면의 특정부위에 고정되는 것이 아니고, 전체표면을 자유롭게 이동한다. 더욱이 흡착된 물질은 흡착제의 표면에 응축되어 여러 개의 겹쳐진 층을 형성한다. 일반적으로 물리흡착은 가역적이다. 즉, 농도를 감소시키면 본래 흡착되었던 양과 같은 정도의 양이 다시 탈착된다. 반면에 화학흡착은 훨씬 강한 힘에 의한 것으로 화학결합을 형성하는 것에 비교될 정도이다. 보통은 흡착된 물질이 표면에 단지 한 분자 두께의 층을 형성하며 분자는 표면의 한 부위에서 다른 부위로의 이동이 자유롭지 못한 것으로 생각되고 있다. 화학흡착은 거의 비가역적이다. 흡착된 물질을 제거하기 위해서는 일반적으

로 흡착제를 높은 온도로 가열하여야 한다.[표 2.1]^[26].

표 2.1 물리적 흡착과 화학적 흡착 비교^[26]

특성	물리적 흡착	화학적 흡착
결합	분자 사이의 약한 인력, van der Waals 힘	전자이동을 수반한 강한 결합 (이온결합, 공유결합)
피흡착질	비선택성	선택성
흡착열	2~10 kcal/gmol 로 작음	10~30 kcal/gmol 로 큼
흡착속도	빠름 (활성화에너지가 존재하지 않음)	느림 (활성화에너지 필요)
가역성	항상 가역적 (약 150 °C이상에서 탈착용이)	가역 또는 비가역 (800 °C이상에서 탈착용이)
흡착현상	다분자 흡착이 일어남	단분자층을 형성
표면 피복률	완전히 덮이고 다중층으로 덮일수 있음	불완전하고 단분자층에 한정됨

흡착제의 물리적 흡착과 화학흡착의 비교 자료와 그림 2.6 에서 나타낸 바와 같이 물리적 흡착과 화학적 흡착의 차이를 보면 그 차이점을 쉽게 비교할 수가 있다. 교환 흡착은 피흡착질과 표면과의 사이에 전기적 인력이 작용하여 흡착되는 현상이다. 이온교환이 이런 종류에 속하며, 물질의 이온이 표면 위의 반대 전하 부위로 정전기적 인력에 의해 끌려가서 표면에 농축된다. 흡착은 표면현상이다. 그러므로 흡착속도 및 흡착량은 이용된 고체 표면적 함수로 표시된다.

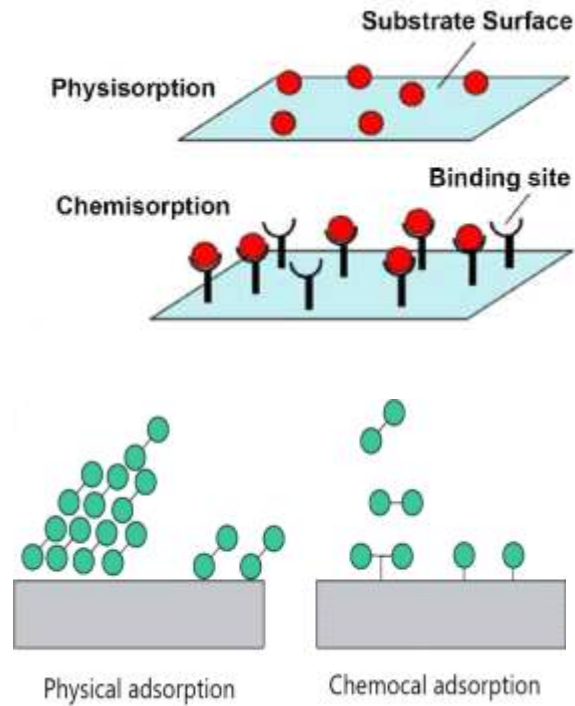


그림 2.6 물리적 흡착과 화학적 흡착 차이^[27]

2.8.2. 흡착평형

하나의 고체 표면은 불연속적인 구조를 가지고 있기 때문에 표면에 작용하는 힘은 완전한 포화상태라고 할 수 없다. 따라서 그 고체가 기체에 노출되면 기체분자와 고체표면은 결합을 형성하여 부착되는데, 이 현상을 흡착이라 한다. 흡착제가 어떤 임의의 농도인 외부의 유체와 접촉할 때에 흡착은 일어나게 되며, 충분한 시간이 지나면 외부 유체와 흡착제는 서로 평형에 이르게 된다. 이때에 주어진 기체와 고체 계의 평형에 있어, 고체에 흡착된 기체의 양은 다음과 같이 표현될 수 있다^[28].

$$V = f(P, T) \quad (2.1)$$

여기에서 V 는 cc STP / g 으로 표시될 수 있다. 고정된 온도에서 V 는 P 만의 함수이며, 이것을 흡착등온곡선 (Adsorption isotherm)이라 부른다 ^[29]. 기체와 고체의 접촉과정에서 발생하는 물질전달 때문에 실제로는 흡착제의 최대흡착용량은 완전히 사용되지 못한다. 하지만 실제로 사용되는 흡착용량을 알아내기 위하여 흡착평형에 관한 자료는 반드시 필요하다.

흡착 등온선은 여러 수학적 형태로 묘사된다. 일부의 흡착 등온선은 간단한 흡착과 탈착의 물리적인 개념에 기반한다. 하지만, 대부분의 흡착 등온선은 두 개나 세 개의 변수들이 포함된 식으로서 이것들은 실험치를 맞추기 위하여 만들어진 순수한 경험식들이다^[30].

물리흡착과 화학흡착의 경우 가장 간단하고 유용한 흡착 등온선은 Langmuir 등온선이다. 일반적인 형태의 Langmuir 등온선의 기본 가정은 다음과 같다.

- (1) 흡착 분자나 원자는 일정하고 국지화된 곳을 차지한다.
- (2) 각각의 흡착점은 한 개의 분자나 원자만을 흡착할 수 있다.
- (3) 모든 흡착점의 흡착에너지는 일정하며, 이웃하는 흡착질 사이에는 상호작용이 존재하지 않는다.

Langmuir 등온식은 흡착계가 흡착속도와 탈착속도가 같은 동일한 동적 평형에 있다는 가정을 전제로 하여 만들어진 속도론적인 접근방식이다. 동적인 평형상태에서의 Langmuir 등온식은 다음과 같다^[31].

$$q = \frac{X}{M} = \frac{abC}{1 + aC} \quad (2.2)$$

여기서 q는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양 (mg/g), X는 흡착된 흡착질의 무게(mg), M은 사용된 흡착제의 무게 (g), C는 흡착 후 액상에 남은 흡착질의 농도 (mg/L), a는 최대 흡착량에 관한 상수, b는 단위질량당 최대흡착량 (mg/g)이다. 식 2.1을 직선 식으로 나타내면 아래 식 2.3과 같다^[32].

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{ab} \times \frac{1}{C} + \frac{1}{b} \quad (2.3)$$

그림 2.7 에 6가지의 흡착 등온선 type을 나타내었다^[33].

Type I : Langmuir 형이라 불리는 형태로 흡착이 단분자층 (monolayer)에서 끝나는 흡착계에서 나타나며, 기체의 압력과 무한하게 흡착이 일정한 부분에서 단분자층으로 발생한다. 이러한 형태의 흡착 등온선은 특정한 흡착점에서 흡착이 일어나고, 흡착세기가 센 화학흡착에서 주로 일어나며, 기공이 없는 흡착제의 물리 흡착에서는 거의 발생하지 않는다. 마이크로 기공이 노출되어 낮은 압력에서도 흡착된 분자들에 의해 세공이 채워지는 제올라이트나 활성탄소, 섬유상 활성탄소 같은 경우 물리흡착에서도 이 형태의 흡착 등온선이 나타난다.

Type II : 대부분의 경우 기공이 거의 없는 흡착제 (non-porous adsorbent)나 기공의 크기가 마이크로 보다 훨씬 더 큰 세공지름을 갖는 흡착제에서 발견된다. 기체의 압력이 낮을 때에는 주로 고체의 표면에 흡착이 되어 변곡점에서 표면이 모두 덮힘으로, 이 부분을 단분자층 흡착량으로 보고 표면적을 구할 수도 있다. 이 곡선의 기울기는 기체분자와 고체 표면의 사이, 기체분자 사이의 상호작용에 의해 달라진다.

Type III : nonporous carbon에 대한 water vapor의 흡착의 경우 흡착되는 기체 분자가 고체 표면에 젖지 (wetting) 않을 때, 즉 접촉각이 90° 이상일 때 관찰되는 것으로 흡착질의 액화열보다 흡착열이 적을 때 나타나며, 매우 드문 형태이다. 기체분자 사이의 상호작용이 흡착제와 기체분자의 흡착력보다 큰 경우에 해당된다.

Type IV : 15에서 1000 Å의 세공반경을 갖는 흡착제들에서 나타나며, knee 부분은 Type II와 비슷하며, 일반적으로 단분자층 흡착은 이 부분에서 대부분 끝난다. 중세공에 모세관 응축이 일어나는 경우로서, hysteresis loop가 나타나는 특징을 보이는데, 흡착 시스템에 따라서 여러가지 형태의 등온선을 보이지만 어떠한 경우에도 흡착 곡선이 탈착 곡선이 위에 있는 형태를 나타낸다.

Type V : Type III 와 다르게 흡착제와 흡착되는 기체분자 사이의 상호작용이 작은 경우에 나타나는 형태로, Type IV와 같은 범위의 세공을 갖는 흡착제에서 주로 나타난다.

Type VI : 최근에 알려진 형태로서 상대압력이 달라짐에 따라 흡착량이 계단식으로 변화되는 형태이다. 모든 등온선에서 microporosity가 존재하는 경우를 제외하고 탈착시에 상대압력이 0.3 부근에 도달하기 전에 hysteresis loops는 흡착선의 한 지점과 일치하게 된다.

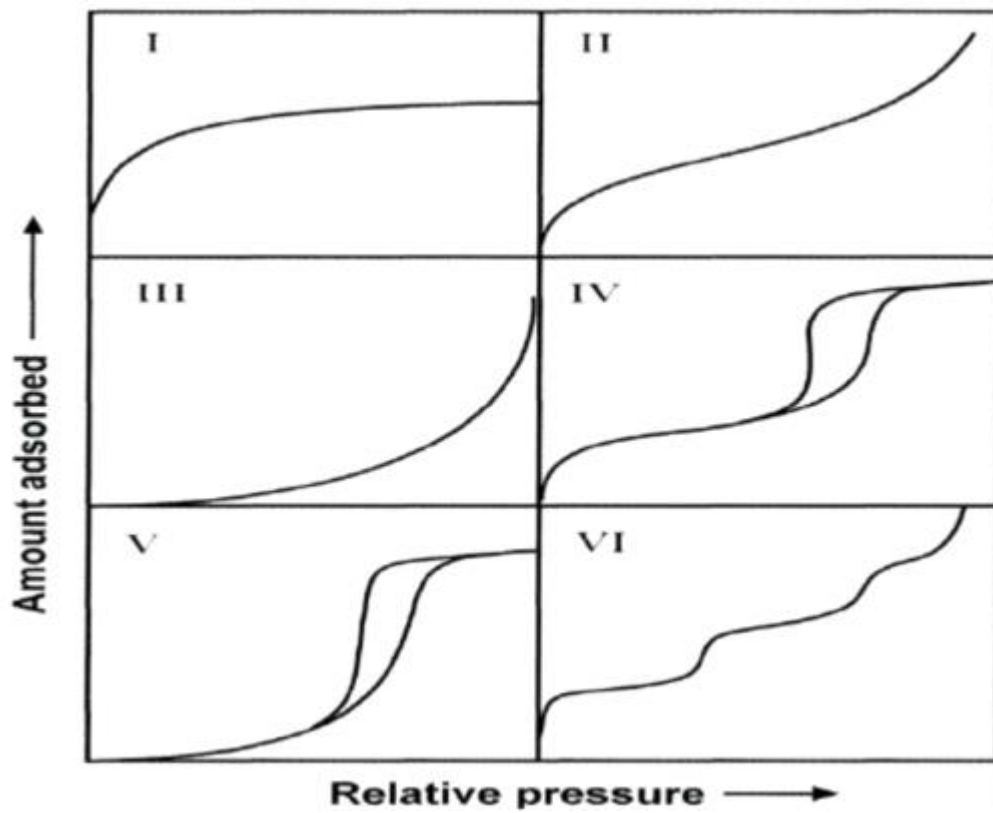


그림 2.7 IUPAC에 의한 등온선 유형 분류^[33]

3. 실험재료 및 실험방법

3.1. 실험재료

실험에서 사용한 바이오매스의 종류 중 음식물 폐기물 (food-wastes)은 경기 평택시 음식물류폐기물 처리를 담당하는 그린월드에서 제공받았고 축분 폐기물 (manure)은 울산광역시 울주군 가축 업에서 케나프 (kenaf)는 전라북도 새만금에서 제공받았다.

흡착실험에서 오염물질로 사용된 시약 중 Benzene (C_6H_6 , 99.5%)는 OCI compant Ltd.에서 Trichloroethylene (C_2HCl_3 , 99.5%)는 Jensei chemical (일본)에서 Phenol (C_6H_6O , 99.0%)는 Daejung chemicals & metals (한국)에서 Sodium arsenate dibasic heptahydrate (98.0%)는 SIGMA-ALDRICH (U.S.A)에서 구입하였다.

바이오차를 제조할 때 열분해 장치는 tube furnace (quartz type, 대흥과학, Korea)를 이용하였으며 활성화는 활성화 장치 (J-ACR 1000, 지시코, Korea)를 사용하였다. 스팀 활성화 바이오차의 염 처리에 이용한 물질은 Calcium sulfate dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Calcium carbonate ($CaCO_3$)는 SIGMA-ALDRICH (U.S.A)에서 구입하였다. 모든 용액은 Nex Power 1000 (Human, Korea)를 이용하여 제조된 초순수 (deionized water)를 사용하였다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 바이오차 제조

본 연구에서는 바이오매스 원료 중 음식물 폐기물, 축분 폐기물, 케나프를 빠른 열분해하여 바이오차를 제조하였다. 바이오매스 인 음식물 폐기물, 축분 폐기물, 케나프는 가열로에서 55 °C, 24시간 건조시켰다. 바이오매스를 알루미나 보트 용기에 담고 tube type furnace (DTF-80300-TF)에서 열분해를 하였다. 열분해 공정은 질소가스를 1 L/min 주입하여 산소가 없는 상태로 온도를 분당 10 °C 상승시켜 550 °C까지 도달한 후 2시간 동안 진행하였다. 열분해 후, 제조된 바이오차는 상온까지 냉각한 후 200 mesh (0.075 mm) 크기의 채로 걸러서 사용하였다.

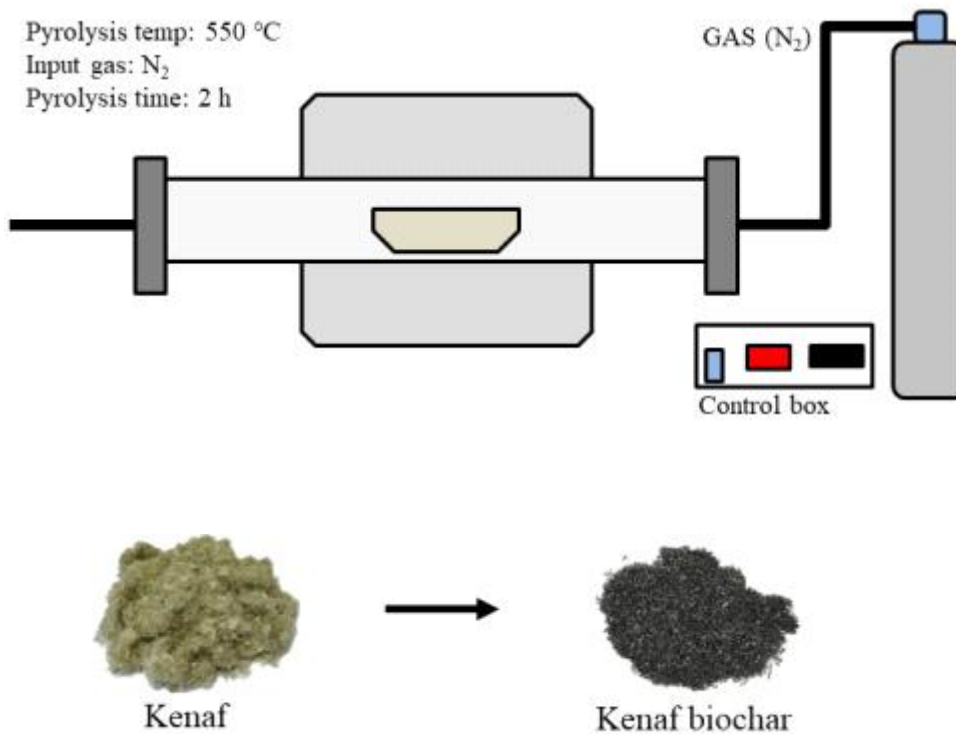


그림 3.1 바이오차 제조 방법

3.2.2. 스팀 활성화 바이오차 제조

본 연구에서는 앞서 바이오차 제조 실험을 통해 만들어진 바이오차를 스팀 활성화 진행하여 활성 바이오차를 제조하였다. 바이오차를 알루미나 Basket에 담고 최고온도 1,100 °C까지 유지 가능한 고온 전기로를 포함한 활성화 반응장치(J-ACR1000, 지시코, Korea)를 이용하여 활성화 하였다. 활성화 공정은 질소가스 1 L/min 주입하여 산소가 없는 상태로 온도를 분당 10 °C 상승시켜 900 °C 도달하기 까지 휘발성 물질을 모두 태운 후 900 °C에서 질소 가스 대신 스팀을 분당 5 ml 분사하여 30분 동안 활성화를 진행하였다^[34].

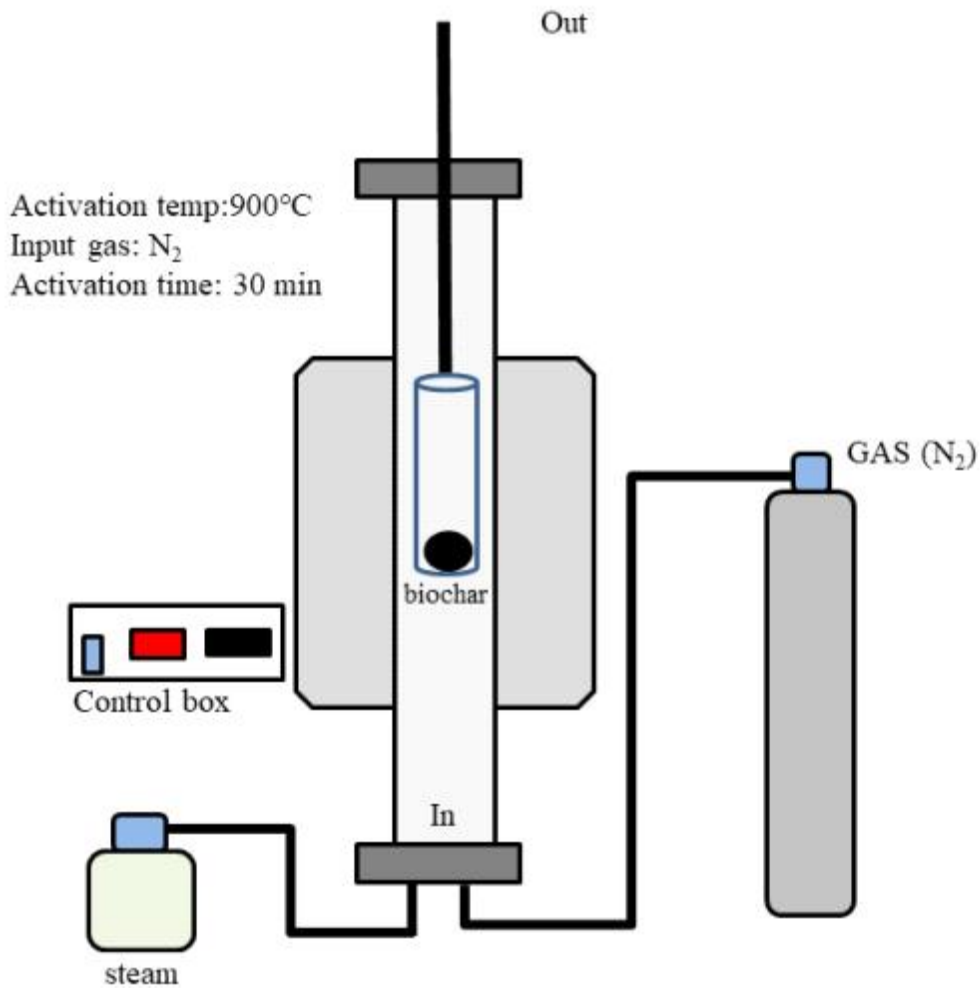


그림 3.2 스팀 활성화 바이오차 제조 방법

3.2.3. 스팀 활성화 바이오차의 염 처리

본 연구에서는 앞서 활성화 바이오차 제조 실험을 통해 만들어진 활성화 바이오차를 Salt treatment ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3) 진행하여 염 처리된 활성화 바이오차를 제조하였다.

Salt 로서 Calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Calcium carbonate (CaCO_3)를 사용하였으며, 각각 초순수에 용해시켜 5 mM 용액으로 제조하였다. 500 mL 삼각 플라스크에 300 ml 용액에 스팀 활성화 바이오차 각각 2 g 넣은 후 shaker에서 180 rpm으로 2 시간 동안 shaking 하였다. 각 용액을 0.45 μm membrane filter로 필터링 후 염 처리 된 스팀 활성화 바이오차를 55 °C, 24 시간 완전 건조시킨 후 사용하였다.

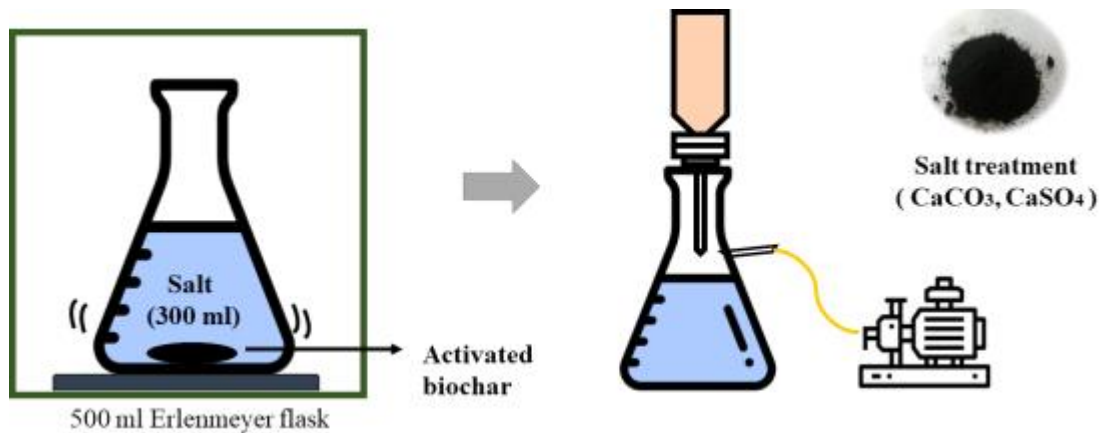


그림 3.3 스팀 활성화 바이오차 염 처리 방법

3.2.4. 오염물질 흡착실험

3.2.4.1. 휘발성 유기화합물질 흡착실험

본 연구에서는 오염물질로써, 휘발성 유기화합물질인 benzene, TCE 사용하였다. 두 가지 오염물질을 건조 질량 기준으로 환산하여 초순수수에 용해 시켜 benzene의 약 100~1000 mg/L, TCE는 약 100~500 mg/L 농도로 용액을 제조 하였다. 40 mL vial에 휘발성 유기화합물질 용액을 농도에 따라 30 mL 넣은 후, 흡착제로 사용한 음식물 폐기물, 축분 폐기물, 케나프 바이오차는 1 g, 스팀 활성 바이오차는 0.2 g, 염 처리한 스팀 활성 바이오차는 0.2 g을 각 용액에 넣어 주었다. 그 후, shaker에서 180 rpm으로 흡착평형시간으로 benzene은 20 분, TCE는 1 시간 동안 shaking 하였으며, 용액을 0.45 µm membrane filter로 필터링 후 GC(Agilent 8890 GC)로 분석하였다. 모두 상온에서 진행되었다.

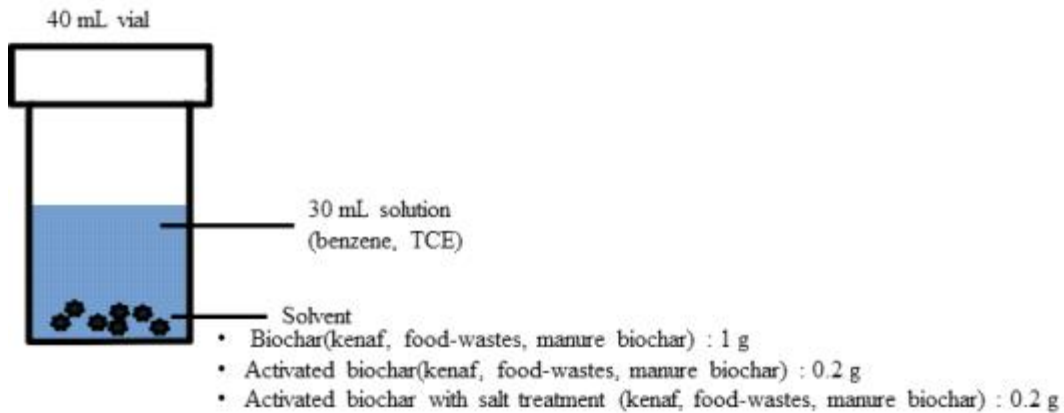


그림 3.4 휘발성 유기화합물질 흡착실험

3.2.4.2. 페놀류 오염물질 흡착실험

페놀류 오염물질인 phenol을 초순수수에 용해 시켜 약 100~500 mg/L 농도로 용액을 제조 하였다. 40 mL vial에 페놀 용액을 농도에 따라 30 mL 넣은 후, 흡착제로 사용한 음식물 폐기물, 축분 폐기물, 케나프 바이오차는 1 g, 스팀 활성화 바이오차는 0.2 g, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차는 0.2 g을 각 용액에 넣어 주었다. 그 후, shaker에서 180 rpm으로 흡착평형시간 1 시간 동안 shaking 하였으며, 용액을 0.45 μm membrane filter로 필터링 후 HPLC (Ultimate®3000, DIONEX)로 분석하였다. 실험은 모두 상온에서 진행되었다.

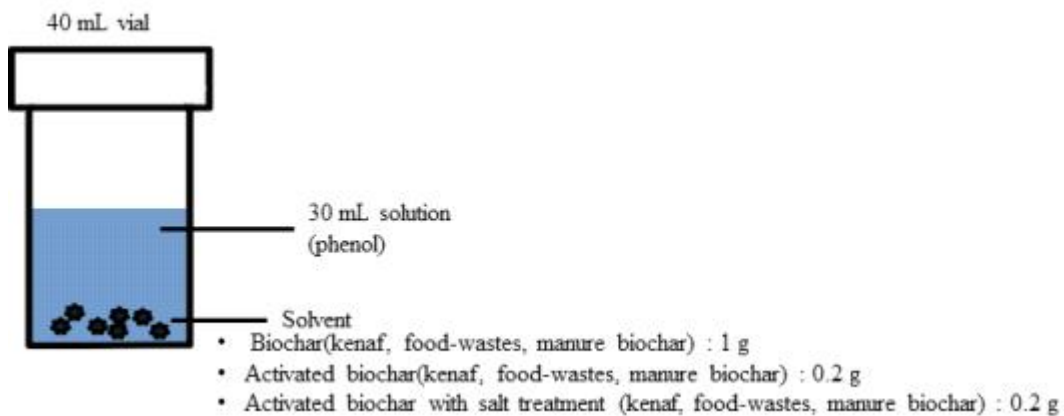


그림 3.5 페놀류 오염물질 흡착실험

3.2.4.3. 독성 음이온 물질 흡착실험

독성 음이온 물질인 arsenate를 초순수에 용해 시켜 약 10~100 mg/L 농도로 용액을 제조하였다. 용액의 pH는 0.1N의 HCl과 NaOH을 첨가하여 흡착반응 후 용액의 pH 4가 되도록 조절하였다. 40 mL vial에 arsenate 용액을 20 mL 넣은 후, 흡착제로 사용한 축분 폐기물 바이오차 1 g, 축분 스팀 활성화 바이오차 0.2 g, 염 처리한 축분 스팀 활성화 바이오차 0.2 g을 각 용액에 넣어 주었다. 그 이후, shaker에서 180 rpm 으로 흡착 평형시간 12시간 이상 동안 shaking 하였으며 용액을 채취 하여 0.45 μm membrane filter로 필터링 후 IC(ICS-1100, DIONEX)로 분석 하였다. 모든 실험은 상온에서 진행 되었다.

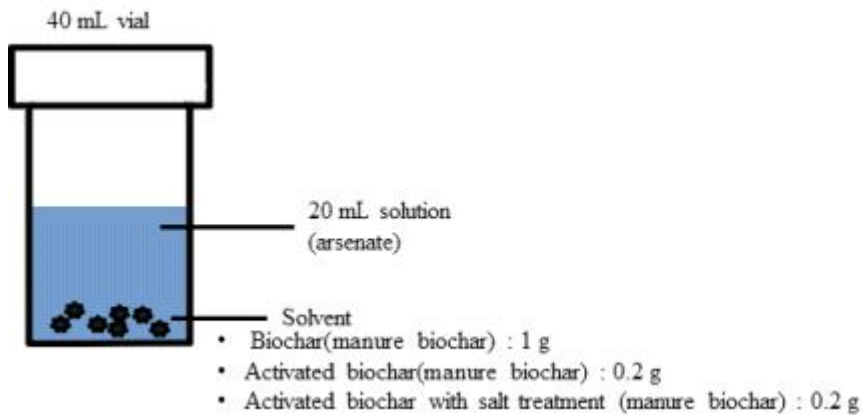


그림 3.6 독성 음이온물질 흡착실험

3.3. 바이오차 및 활성 바이오차 물리화학적 특성 분석

본 연구는 pH, PZC, BET surface area, E.A., FE-SEM, FT-IR, CEC, AEC 등의 분석기기를 활용하여 바이오차와 스팀 활성 바이오차의 기본성상을 알아보기 위하여 분석을 실시하였다.

pH를 분석하기 위해 -10 mesh 시료 20 g과 증류수 50mL를 혼합시켜 30분간 shaker (HB203, HanBack, Korea)로 교반 시킨 후 pH meter (Orion 5star, Thermo Scientific, U.S.A)로 측정하였다. Point of zero charge (PZC)는 100mL의 플라스크에 0.01M NaCl 50mL를 pH 2~12로 고정된 다음 각각의 플라스크에 0.15g의 시료를 넣고 shaker에서 48시간 동안 교반한 후 pH를 측정하였다 [35].

바이오차 기공의 크기 분포, 부피를 알아보기 위해 Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface analyzer (Nano porosity-XQ, (주) 미래에스아이, Korea), 즉 BET surface area로 측정하였으며, 수분 및 불순물 제거하기 위해 100°C에서 12시간 동안 진공으로 배기한 후 액체질소 온도에서 질소를 흡착시켜 흡착등온선을 측정하였다. 바이오차 원소의 종류와 함량을 구하는 E.A.는 elemental Analyzer (E.A., Vario-Micro Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)로 분석하였다. 바이오차의 모양 및 크기를 관찰하기 위해 전자총을 갖는 고분해능 전계 방출 주사전자 현미경 전자를 주사하여 분석대상 시료의 미세구조, 성분을 분석할 수 있는 장치인 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6500, JEOL, Japan) 로 분석하였다. 바이오차의 분자구조와 결합 분석을 위해 적외선 분광광도분석 FT-IR(Fourier transform-infrared spectrophotometer, Agilent, USA)을 수행하였고, 측정 범위는 4000~650 cm^{-1} 로 하였다.

Cation exchange capacity (CEC)는 Hesse (1971)가 제안한 방법을 사용하여 측정하였다. 실험방법은 -10 mesh 시료 0.5 g을 pH8.2의 1 M NaOAc 용액 3 mL를 넣고 shaker에서 약 5 분간 교반하고 원심분리기로 2500 rpm 의 속도로 용액을 제거하는 과정을 4회 반복하여 토양을 완전히 포화 시킨 다음 95% 에탄올 3 mL 로 이 과정을 각각 4회 반복하여 초과용액을 제거한 후 pH 7의 1 M NH_4OAc 용액 3 mL로 앞의 과정을 다시 4회 반복하여 10 mL 용액을 추출한다. 추출된 용액은 1 M의 HCl로 100배 희석시킨 다음 Na의 함량을 atomic absorption spectrometry (AAS, Analyst 700, Perkin Elmer, U.S.A)로 분석하여 아래의 식 3.1에 의해 구하였다.

Anion exchange capacity (AEC)는 Lawrineko and Laird (2015)가 제안한 방법을 사용하였다. 실험방법은 20mL vial에 biochar 1 g과 초순수 10 mL를 넣고 NaOH와 HBr을 사용하여 pH 4, pH 6, pH 8로 조절한다. 2주 후 원심분리 후 용액을 최대한 제거한다. 1 M KBr을 2 mL 넣고 48시간 동안 180 rpm으로 교반시킨다. 초순수로 세척하여 전기전도도를 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하로 만들어준다. 세척을 끝낸 1 g biochar을 250 mL vial에 2.5 M CaCl_2 2 mL과 50 mL 초순수를 넣은 후 48시간 동안 180 rpm으로 교반시킨다. 148 mL 초순수를 넣고 200 mL를 만들어 0.45

μm 멤브레인 필터로 필터링한다. 초순수를 이용하여 10배 희석한다. 희석수를 IC를 통해 Br^{-1} 을 분석하여 아래의 식 3.2에 의해 구하였다.

$$CEC(\text{meq}/100\text{g}) = \frac{200 \times \text{concentration of Na}(\text{mg}/\text{L})}{23} \quad (3.1)$$

$$AEC(\text{meq}/100\text{g}) = \frac{200 \times \text{concentration of Br}(\text{mg}/\text{L})}{35} \quad (3.2)$$

3.4. 오염물질 분석

휘발성 유기화합물질인 benzene과 TCE은 dichloromethane(DCM)으로 1:1 liquid-liquid extraction하여 전처리하여 Agilent Technologie(USA)사의 GC 8890 system을 이용하여 분석하였으며 검출기는 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector: FID)를 사용하였다. column은 Agilent J&W(USA)사의 HP-5(30m × 320μm × 0.25μm)을 이용하였다. 총 1.5 μL 시료를 주입하였고 split mode에서 분석하였으며 split ratio는 10:1 이었다. injection temperature는 150 °C, detector temperature는 270 °C로 설정하였고 nitrogen carrier gas의 유속은 30 ml/min 이었다. 오븐의 온도는 40 °C에서 4분 간 등온조건에서 90 °C까지 분당 50 °C씩 상온후 3분간 등온 하였다. 마지막으로 post oven 온도는 120 °C에서 1분간 실시하였다. 분석시간은 17분 동안 진행하였으며, benzene과 TCE의 retention time은 각각 4분, 5분이었다.

phenol은 DIONEX(U.S.A.)사의 HPLC(Ultimate[®]3000) 기기를 사용하였다. Acclaim[®] 120 C18 5μm 120Å (4.6 × 250 mm) 컬럼을 사용하였으며 DNT의 분석 조건은 254 nm에서 흡광도 측정과 methanol과 DIW을 60:40 비율로 혼합한 eluent를 isocratic method에 의해 1 mL/min의 속도로 흘려주어 분석하였다. 시료의 주입량은 100 μL이며, Ultimate[®] 3000 wavelength detector를 이용하였고 Ultimate[®] column compartment의 온도는 25 °C로 맞춰 실험하였다. 분석시간은 10분 동안 진행하였으며 phenol의 retention time은 5.5분이었다.

arsenate (AsO₄³⁻)은 DIONEX(U.S.A.)사의 ion chromatography (IC, DIONEX AS-DV)를 사용하였다. 컬럼은 Dionex IonPac[™] AS22 (4 × 250 m), suppressor는 40 mA (AERS_4 mm)를 사용하였다. 분석 조건은 4.8 mM sodium carbonate와 1.0 mM sodium bicarbonate를 혼합한 eluent를 1.5 mL/min의 속도로 흘려주었다. 시료의 주입량은 10 μL이며, 온도는 30 °C로 맞춰 실험하였다. 분석시간은 15분 동안 진행하였으며 arsenate의 retention time은 12분이었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 바이오차 물성

4.1.1. FE-SEM 분석 결과

바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 FE-SEM 결과를 그림 4.1-4.8 에 나타내었다. Food-wastes biochar, Kenaf biochar, Manure biochar, Activated food-wastes biochar, Activated kenaf biochar, Activated manure biochar, Activated manure biochar with CaCO_3 , Activated manure biochar with CaSO_4 는 열분해 후 다공성 구조 나타내고 스팀 활성화한 후에서 형태학적 특징에서 마이크로, 메조기공의 존재를 나타냄을 알 수 있다.

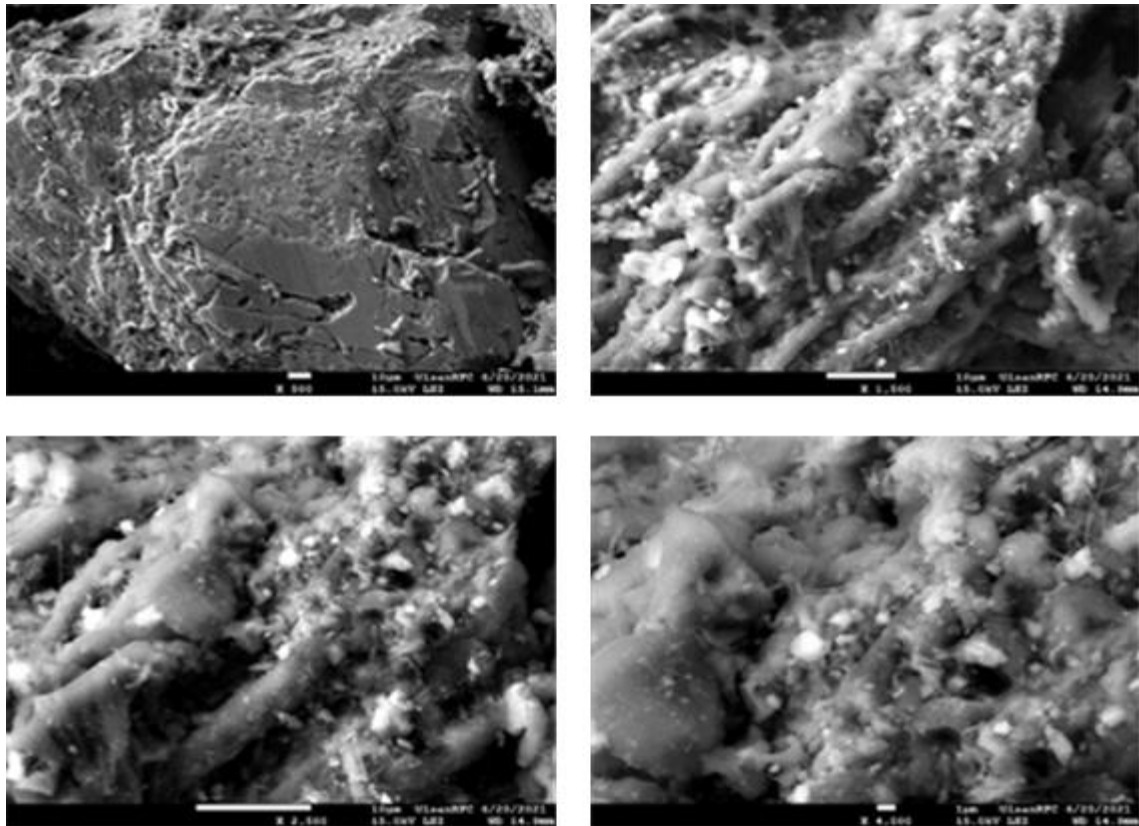


그림 4.1 Food-wastes biochar의 SEM image

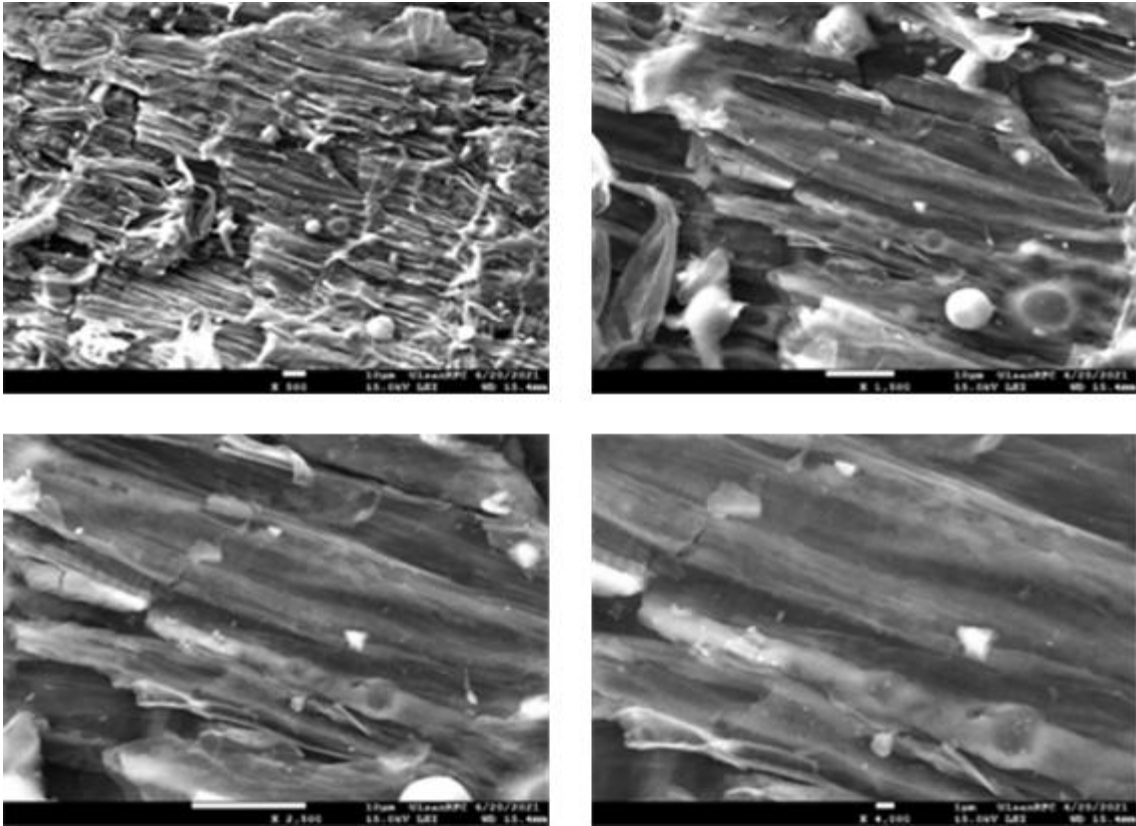


그림 4.2 Kenaf biochar의 SEM image

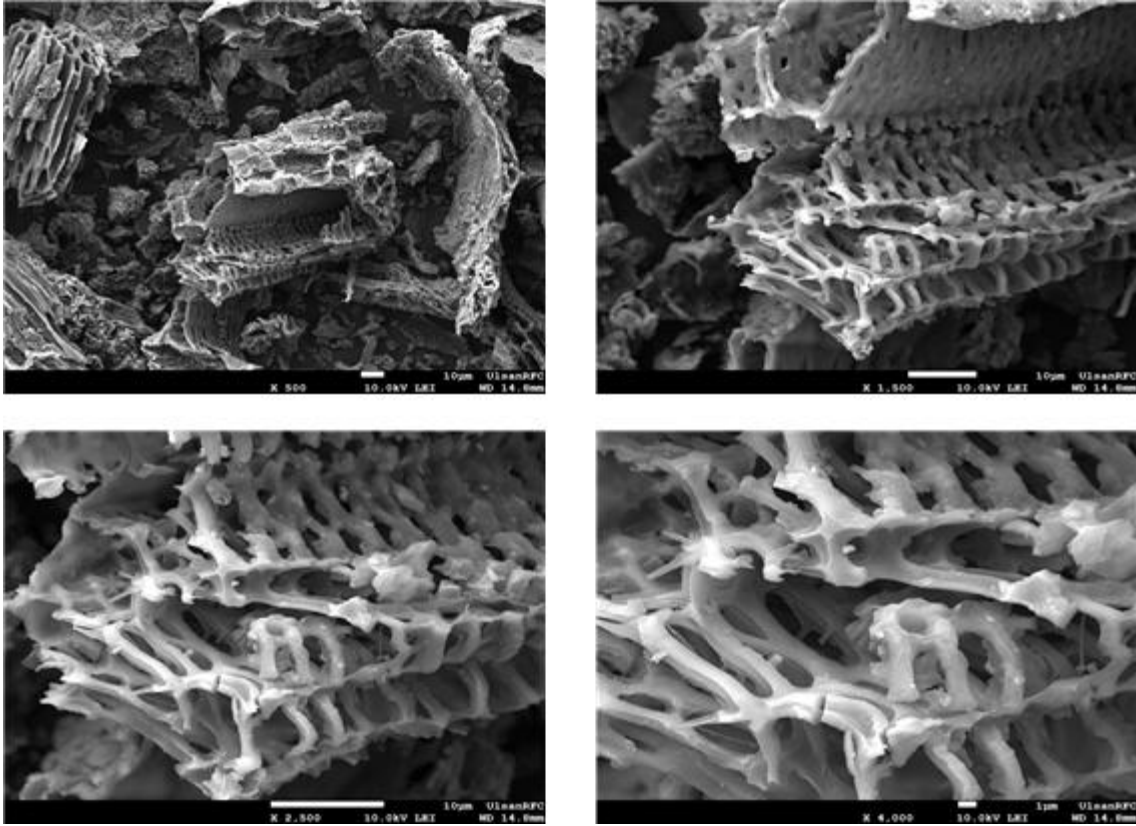


그림 4.3 Manure biochar의 SEM image

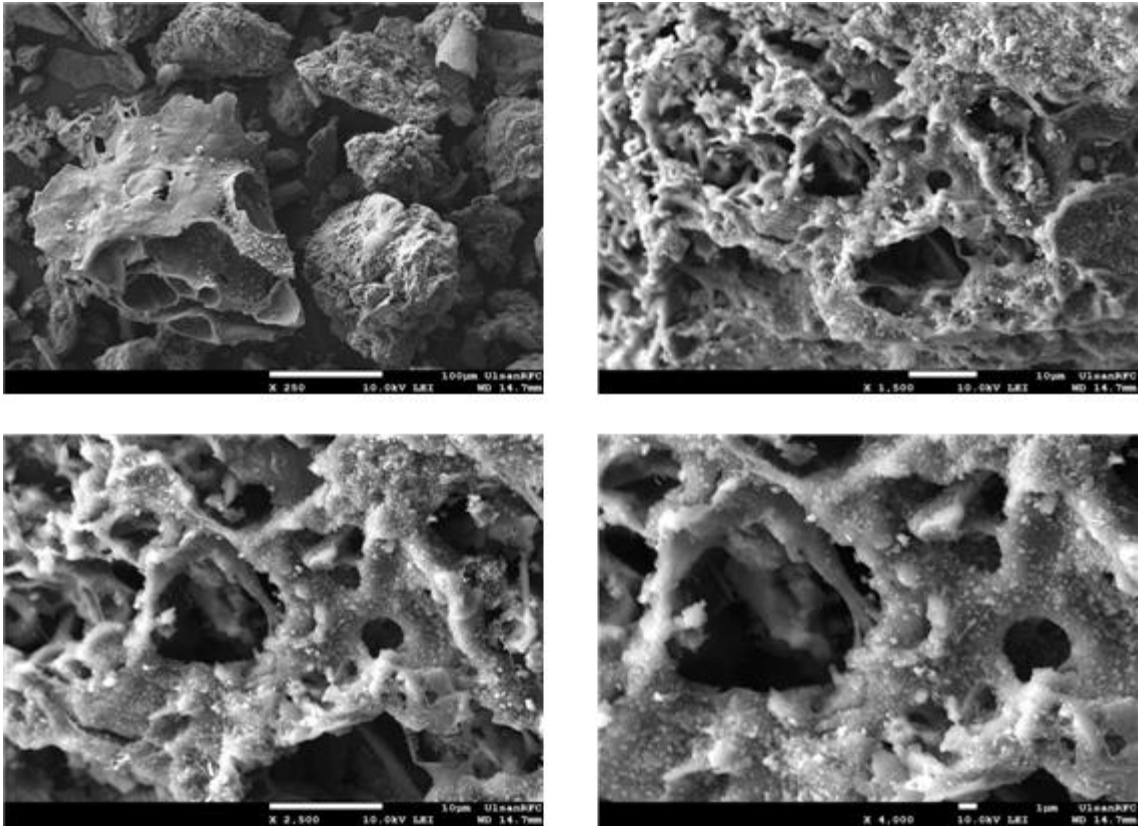


그림 4.4 Activated food waste biochar의 SEM image

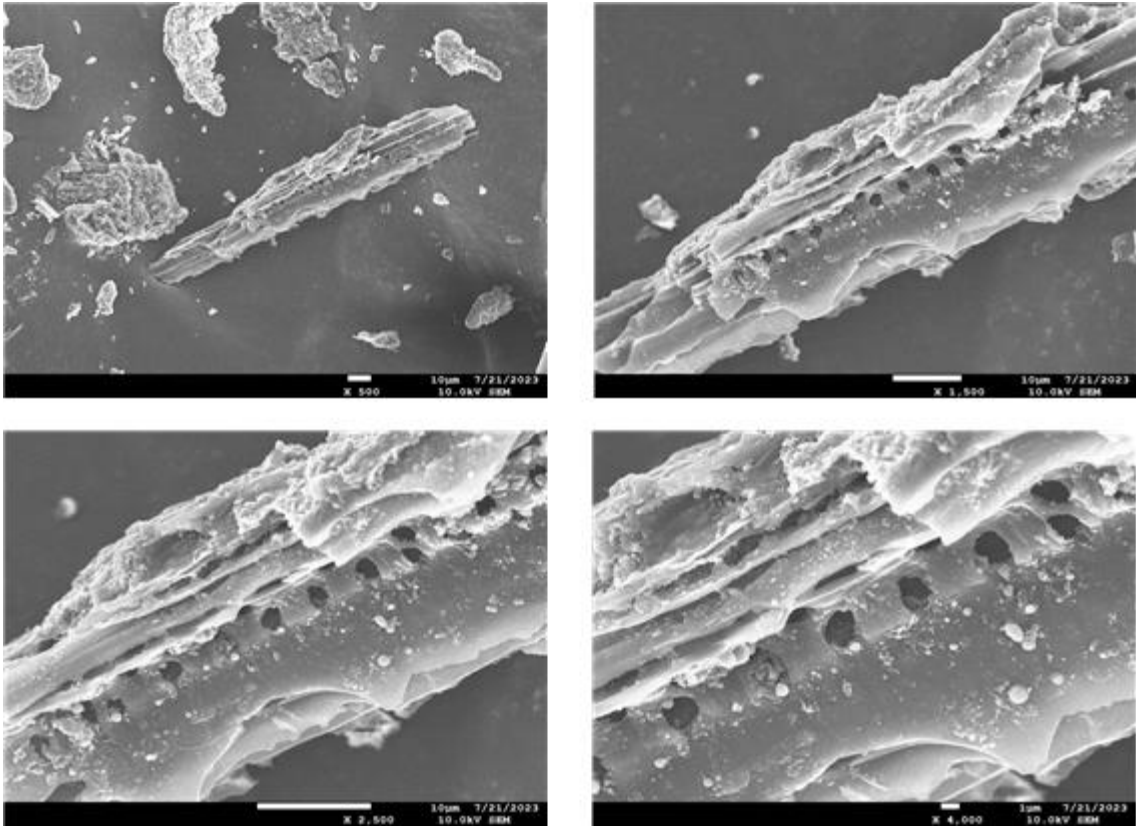


그림 4.5 Activated kenaf biochar의 SEM image

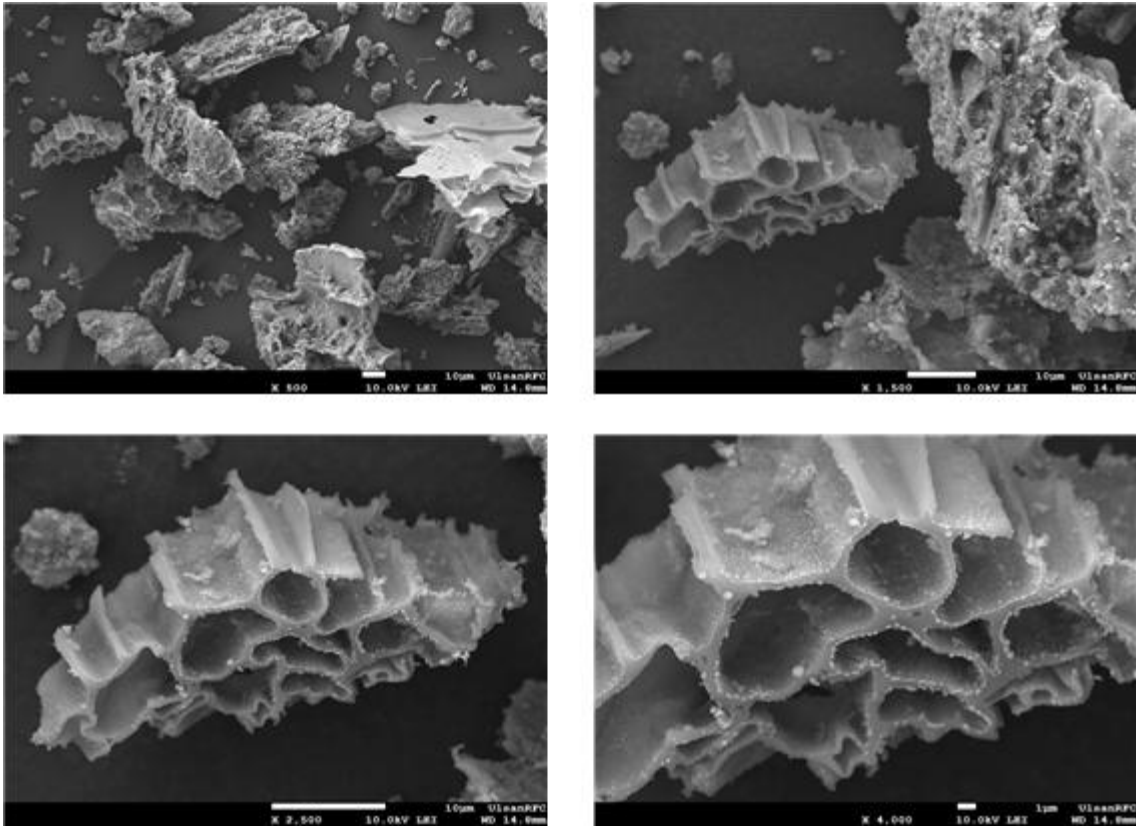


그림 4.6 Activated manure biochar의 SEM image

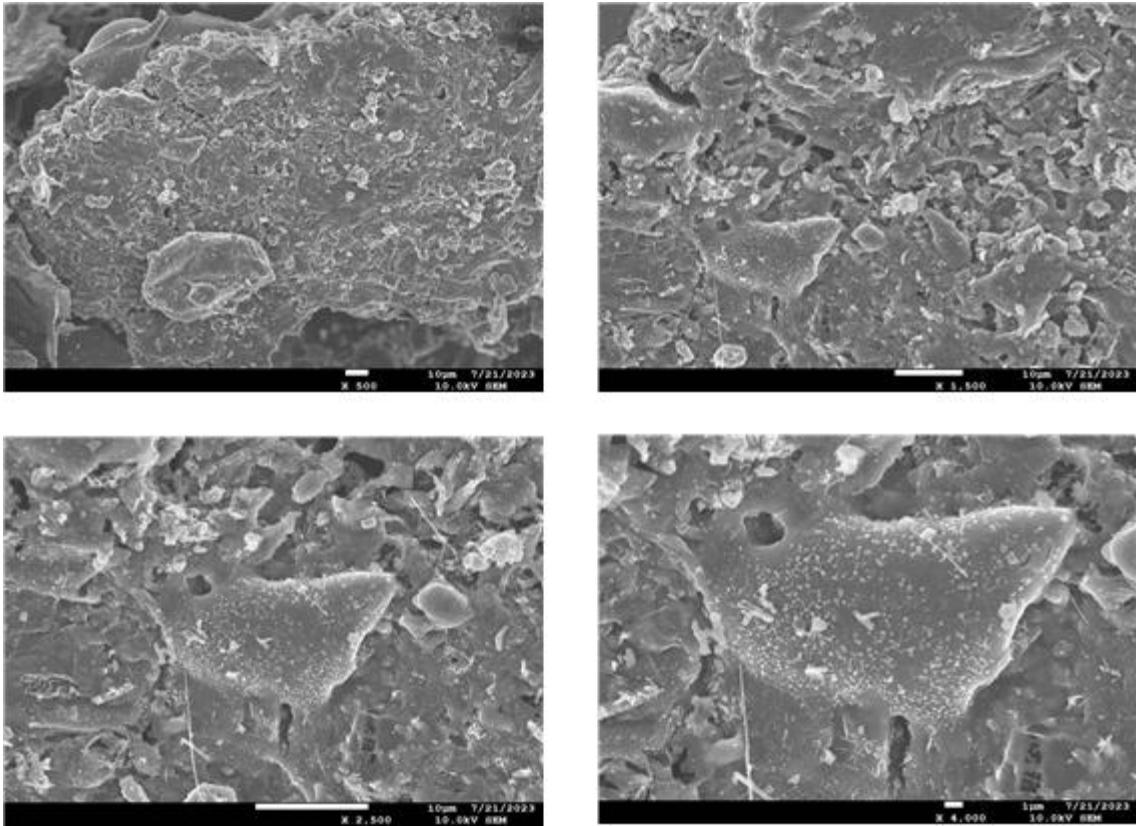


그림 4.7 Activated manure biochar with CaCO₃의 SEM image

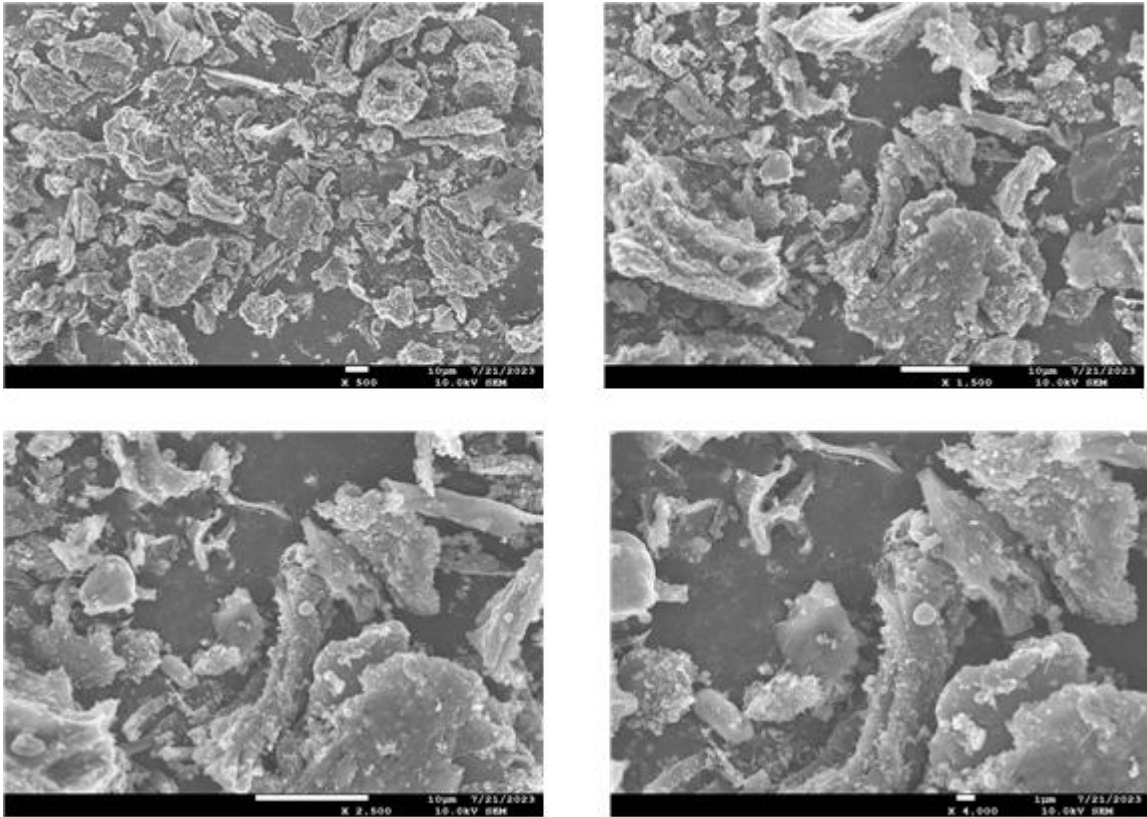


그림 4.8 Activated manure biochar with CaSO₄의 SEM image

4.1.2 FT-IR 분석 결과

바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 FT-IR 분석 결과를 그림 4.9-4.11에 나타내었다. kenaf biochar, food-wastes biochar, manure biochar에서 FT-IR 스펙트럼 분석결과 wavenumber 880 cm^{-1} 부근에서 피크 C-H stretch, wavenumber 1050 cm^{-1} 부근에서 피크 C-O stretch, wavenumber 1500 cm^{-1} 부근에서 피크 C=C stretch 나타났다. 흡광도는 food-wastes biochar, manure biochar, kenaf biochar 순으로 많다. Activated kenaf biochar, Activated food-wastes biochar, Activated manure biochar에서 FT-IR 스펙트럼 분석결과는 바이오차 분석결과와 같은 wavenumber 부근에서 피크 stretch를 나타냈다. 바이오차에 비해 스팀 활성화 한 바이오차는 흡광도가 작아진 것으로 나타났다. 이는 스팀 활성화로 인해 표면작용기가 휘발된 것으로 판단된다. Manure biochar, Activated manure biochar, Activated manure biochar with CaCO_3 , Activated manure biochar with CaSO_4 에서 FT-IR 스펙트럼 분석결과는 wavenumber 880 cm^{-1} 부근에서 피크 C-H stretch, wavenumber 1050 cm^{-1} 부근에서 피크 C-O stretch, wavenumber 1470 cm^{-1} 부근에서 피크 C=C-H stretch, wavenumber 1500 cm^{-1} 부근에서 피크 C=C stretch, wavenumber 3650 cm^{-1} 부근에서 피크 O-H stretch 나타났다. 바이오차, 스팀 활성화 바이오차와 비교해보면 염 처리한 스팀 활성화 바이오차에서 표면작용기 더욱 발달 된 것으로 보인다 [29].

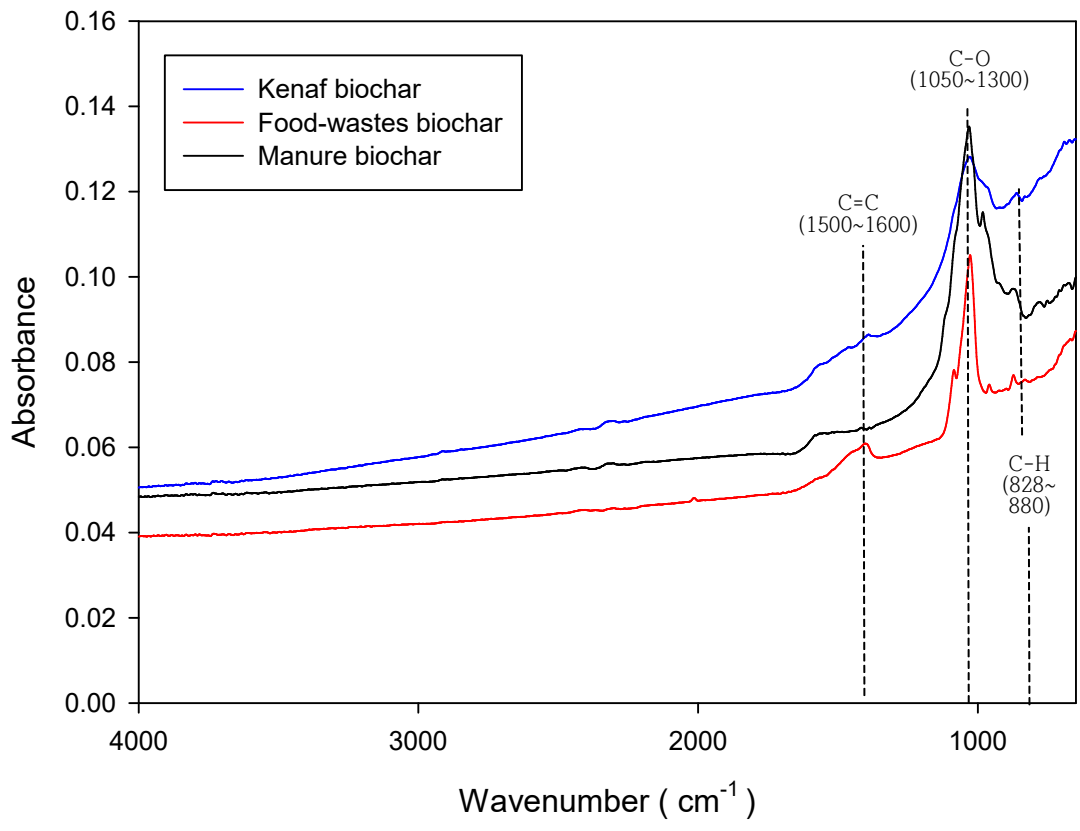


그림 4.9 Kenaf, food-wastes, manure biochars의 FT-IR spectra

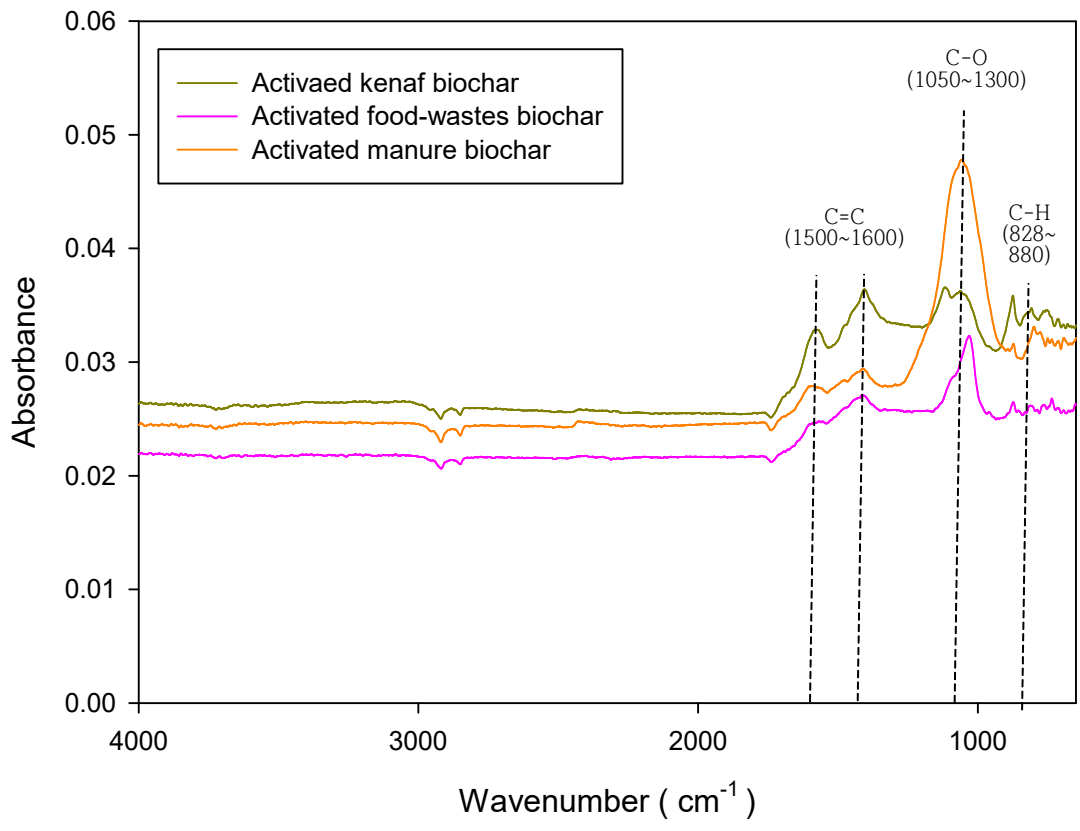


그림 4.10 Activated kenaf biochar, activated food-wastes biochar, activated manure biochar의 FT-IR spectra

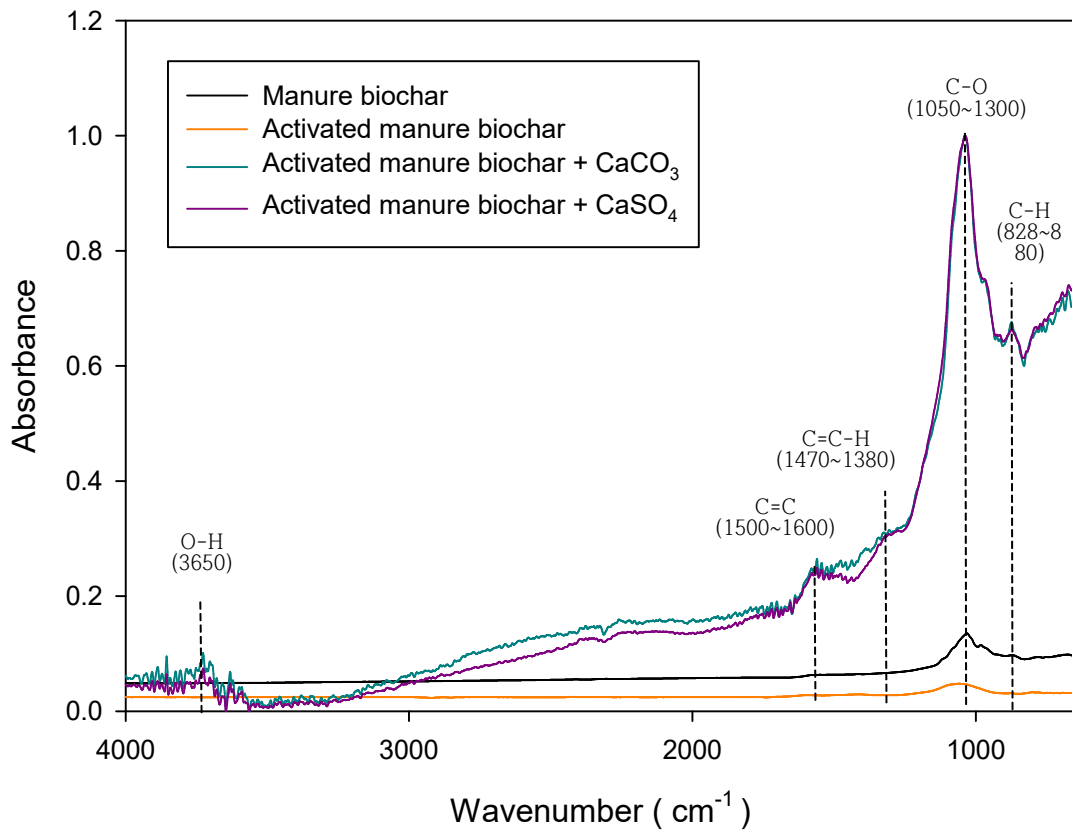


그림 4.11 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO₃, activated manure biochar with CaSO₄의 FT-IR spectra

4.1.3. 원소분석 결과

바이오차의 원소분석 결과는 표 4.1과 같이 나타났다. 바이오매스 상태의 탄소(carbon)의 경우 kenaf (44.9 wt.%), food-wastes (47.7 wt.%), manure (20.7 wt.%)로 다섯 가지 원소 중 가장 높은 함량을 지니고 있다. 열분해 후, 바이오차 상태에서의 탄소 함량을 비교할 경우, kenaf biochar (59.0 wt.%), food-wastes biochar (38.0 wt.%), manure biochar (24.7 wt.%)는 food-wastes 제외한 kenaf, manure 탄소의 함량이 증가한 것을 확인 할 수 있다. 탄소함량이 증가 되지 않은 food-wastes는 550 °C에서 진행한 열분해로 인해 원료에서 휘발성물질이 제거됨을 의미한다. 탄소 다음으로 두 번째로 높은 산소(Oxygen)의 함량은 food-wastes biochar (16.3 wt.%), kenaf biochar (7.0 wt.%), manure biochar (4.75 wt.%) 순으로 높다. 이는 탄소가 바이오차의 대부분을 구성하고 있음을 확인한다.

스팀 활성화한 바이오차의 원소분석 결과는 표 4.2와 같이 나타났다. 스팀 활성화한 바이오차의 원소분석에서 각 물질의 탄소 함량은 activated kenaf biochar (55.6 wt.%), activated food-wastes biochar (37.4 wt.%), activated manure biochar (30.3 wt.%)로 바이오차와 마찬가지로 가장 높은 비율을 보이는 것으로 나타난다. 산소의 함량은 activated food-wastes biochar (0.94 wt.%), activated kenaf biochar (0.84 wt.%), activated manure biochar (0.09 wt.%) 순으로 높다. activated manure biochar의 경우 CaCO₃, CaSO₄처리를 진행 후, 탄소 (38.0, 39.0 wt.%) 수소(0.42, 0.34 wt.%), 황(0.15, 0.19 wt.%), 산소 함량(7.88, 7.22 wt.%)이 모두 증가하였다.

⌘ 4.1 Elemental compositions of biomass and biochars

(Unit : wt.%)

Sorbent	C	H	N	S	O
Kenaf	44.9	6.00	0.94	0.00	1.12
Kenaf biochar	59.0	3.25	5.60	6.40	7.00
Food-wastes	47.7	6.90	4.50	0.00	5.30
Food-wastes biochar	38.0	2.60	10.2	4.23	16.3
Manure	20.7	2.57	1.10	0.19	25.4
Manure biochar	24.7	1.54	0.85	0.15	4.75

⌘ 4.2 Elemental compositions of activated biochars

(Unit : wt.%)

Sorbent	C	H	N	S	O
Activated kenaf biochar	55.6	0.84	0.06	0.39	0
Activated food-wastes biochar	37.4	0.94	0.61	0.21	2.73
Activated manure biochar	30.3	0.09	0	0.09	0
Activated manure biochar with CaCO ₃	38.0	0.42	0	0.15	7.88
Activated manure biochar with CaSO ₄	39.0	0.34	0	0.19	7.22

4.1.4. 특성분석 결과

바이오매스의 특성분석 결과를 표 4.3와 같이 나타내었다. pH 분석 결과 kenaf (6.89), food-wastes (4.80), manure (8.40) 으로 kenaf, food-wastes는 산성을 띄고 manure는 약간 염기성을 띄었다. PZC 분석 결과 kenaf (6.24), food-wastes (5.45), manure (7.24) 으로 kenaf, food-wastes는 산성을 띄고 manure는 약간 중성을 띄었다. 바이오차의 특성분석 결과를 표 4.4와 같이 나타내었다. pH 분석 결과 kenaf biochar (11.0), food-wastes biochar (11.3), manure biochar (10.6)이었고 PZC 분석 결과 kenaf biochar (9.87), food-wastes biochar (10.1), manure biochar (9.97)이었다. 스팀 활성화 바이오차의 특성분석 결과 표 4.5와 같이 나타내었다. pH 분석 결과 activated kenaf biochar (11.0), activated food-wastes biochar (12.0), activated manure biochar (10.4), activated manure biochar with CaCO₃ (9.60), activated manure biochar with CaSO₄ (10.3)이었고 PZC분석 결과 activated kenaf biochar (10.0), activated food-wastes biochar (10.5), activated manure biochar (10.2), activated manure biochar with CaCO₃ (10.6), activated manure biochar with CaSO₄ (10.0)이었다. 바이오차와 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차 모두 pH, PZC는 염기성을 띄었다.

비표면적 분석 결과 바이오매스인 경우, kenaf 4.97 m²/g, food-wastes 0 m²/g, manure 3.91 m²/g 바이오차의 경우, kenaf biochar 6.76 m²/g, food-wastes biochar 15.0 m²/g, manure biochar 21.3 m²/g 으로 나타났다. 스팀 활성화 후의 비표면적 결과는 activated kenaf biochar 419 m²/g, activated food-wastes biochar 104 m²/g, activated manure biochar 207 m²/g, activated manure biochar with CaCO₃ 366 m²/g, activated manure biochar with CaSO₄ 386 m²/g 이다. 열분해로 kenaf의 약 1.4배, food-wastes의 약 15배, manure의 약 3.8배 증가, 스팀 활성화로 인해 kenaf biochar의 약 60배, food-wastes biochar의 약 7배, manure biochar의 약 10배 증가, 염 처리 후 약 1.8배 증가를 확인할 수 있었다.

⌘ 4.3 Physical properites of biomass

	pH	PZC	BET surface area (m ² /g)
Kenaf	6.89	6.24	4.97
Food-wastes	4.80	5.45	0
Manure	8.40	7.24	3.91

⌘ 4.4 Physical properites of biochars

	pH	PZC	BET surface area (m ² /g)
Kenaf biochar	11.0	9.87	6.76
Food-wastes biochar	11.3	10.1	15.0
Manure biochar	10.6	9.97	21.3

⌘ 4.5 Physical properites of activated biochars

	pH	PZC	BET surface area (m ² /g)
Activated kenaf biochar	11.0	10.0	419
Activated food-wastes biochar	12.0	10.5	104
Activated manure biochar	10.4	10.2	207
Activated manure biochar with CaCO ₃	9.6	10.6	366
Activated manure biochar with CaSO ₄	10.3	10.0	386

4.1.5. Cation exchange capacity (CEC) 분석 결과

바이오차의 CEC 분석 결과를 표 4.6와 같이 나타내었다. CEC는 특정 pH에서 일정량의 바이오차에 전기적 인력에 의하여 다른 양이온과 교환이 가능한 형태로 흡착된 양이온의 총량이다. kenaf biochar 259 cmol/kg, food-wastes biochar 44.9 cmol/kg, manure biochar 38.1 cmol/kg이며, 스팀 활성화후 activated kenaf biochar 717 cmol/kg, activated food-wastes biochar 169 cmol/kg, activated manure biochar 117 cmol/kg의 양이온 교환 용량을 나타냈다. 양이온 교환 용량은 kenaf biochar, food-wastes biochar, manure biochar 순으로 높았다. 이는 유기물의 함량이 kenaf가 가장 많은 것으로 확인 하였다. 또한 생산 온도가 증가할수록 즉 스팀 활성화시 양이온교환능력이 증가하였다.

표 4.6 CEC of biochars

	CEC (cmol/kg)
Kenaf biochar	259
Activated kenaf biochar	717
Food-wastes biochar	44.9
Activated food-wastes biochar	169
Manure biochar	38.1
Activated manure biochar	117

4.1.6. Anion exchange capacity (AEC) 분석 결과

바이오차의 AEC 분석 결과를 표 4.7와 같이 나타내었다. AEC는 CEC와 마찬가지로 바이오차의 양전하 부위에 정전기적으로 흡착되었던 음이온은 용액중에 다른 음이온과 화학량론적으로 교환되어 용액중으로 방출되는 양을 말한다. pH 8 기준으로 kenaf biochar 15.5 meq/100g, food-wastes biochar 17.5 meq/100g, manure biochar 10.4 meq/100g이며, 스팀 활성화후 activated kenaf biochar 350 meq/100g, activated food-wastes biochar 348 meq/100g, activated manure biochar 326 meq/100g의 음이온 교환 용량을 나타냈다. 이는 바이오차 종류에 따라 큰 차이를 보이지 않았지만 스팀 활성화시 음이온 교환 용량이 증가하였다.

표 4.7 AEC of biochars

	AEC (meq/100g)
	pH 8
Kenaf biochar	15.5
Activated kenaf biochar	350
Food-wastes biochar	17.5
Activated food-wastes biochar	348
Manure biochar	10.4
Activated manure biochar	326

4.2. 휘발성 유기화합물질

4.2.1. Benzene 흡착

벤젠에 대한 케나프, 음식물, 축분 폐기물의 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 축분 폐기물의 스팀 활성화 바이오차의 흡착 평형 그래프를 그림 4.12-4.14에 나타내었다. 벤젠 흡착실험을 통해 얻어진 결과값을 Langmuir 모델 식에 대입하여 선형 관계 정도를 표 4.8에 정리하였다.

바이오차의 최대 흡착량은 kenaf biochar 0.14 mg/g, food-wastes biochar 0.02 mg/g, manure biochar 0.03 mg/g 이다. 바이오차와 비교하여 스팀 활성화 바이오차의 최대 흡착량은 activated kenaf biochar 128.21 mg/g, activated food-wastes biochar 0.37 mg/g, activated manure biochar 1.98 mg/g으로 증가하였다. 이는 스팀 활성화 후 비표면적이 kenaf biochar의 약 60배, food-wastes biochar의 약 7배, manure biochar의 약 10배 증가함에 따라 최대 흡착량이 증가한 것으로 판단된다.

manure biochar 0.03 mg/g, activated manure biochar 1.98 mg/g, activated manure biochar with CaCO_3 2.98 mg/g, activated manure biochar with CaSO_4 2.86 mg/g의 최대 흡착량으로 비교하였다. 이는 염 처리 후 비표면적이 증가하였지만 최대 흡착 증가량이 약 1 mg/g으로 감소하였다. 염 처리로 인한 작용기는 벤젠 고리와 화학적 상호작용을 감소시켜 벤젠의 흡착을 억제한 것으로 판단된다. 벤젠은 물에 대한 용해도가 작은 물질로서 바이오차, 스팀 활성화 바이오차에 잘 흡착되는 경향이 있으며 벤젠인 소수성 흡착질체가 소수성물질인 바이오차, 스팀 활성화 바이오차로 부착되어 흡착이 용이한 것으로 판단된다.

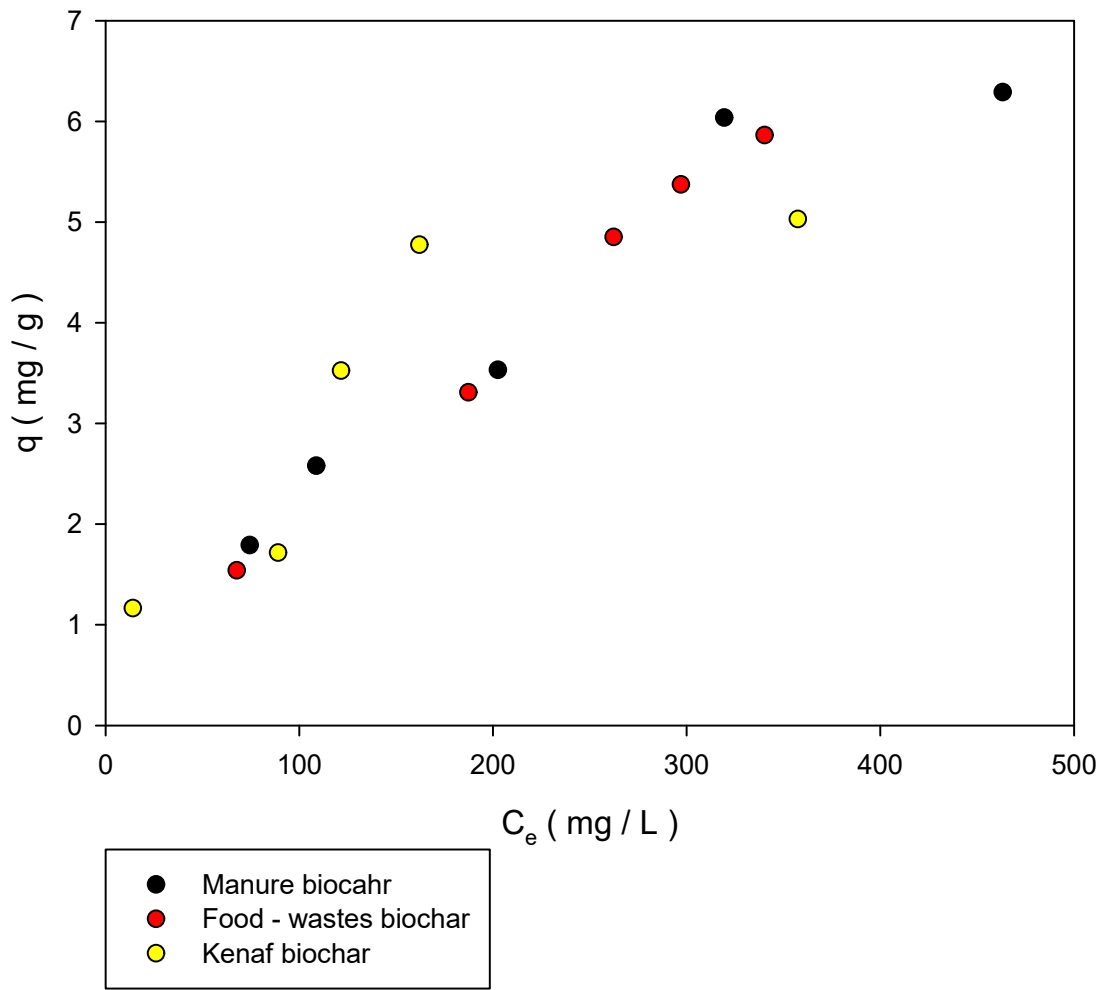


그림 4.12 Manure, kenaf, food-waste biochars 의 benzene 흡착 그래프

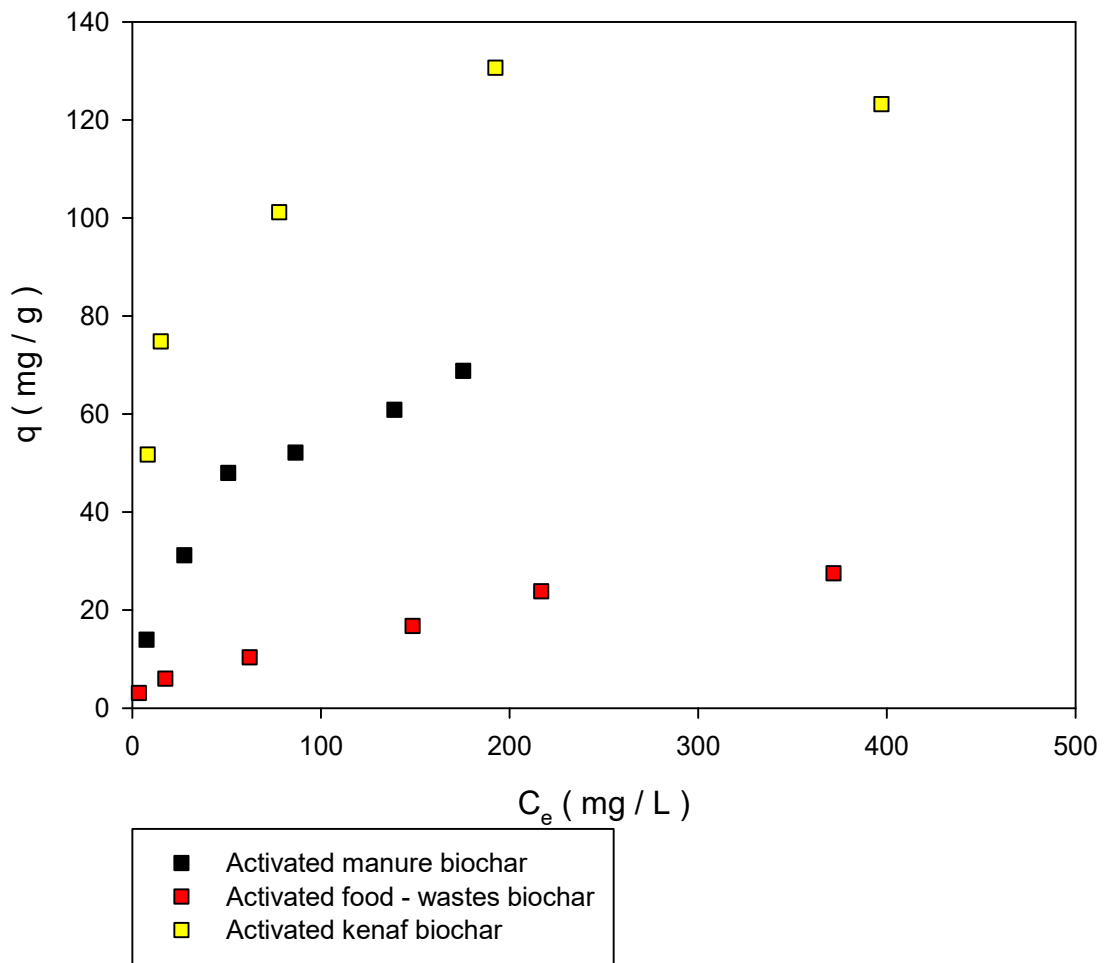


그림 4.13 Activated kenaf biochar, activated food-wastes biochar, activated manure biochar의 benzene 흡착 그래프

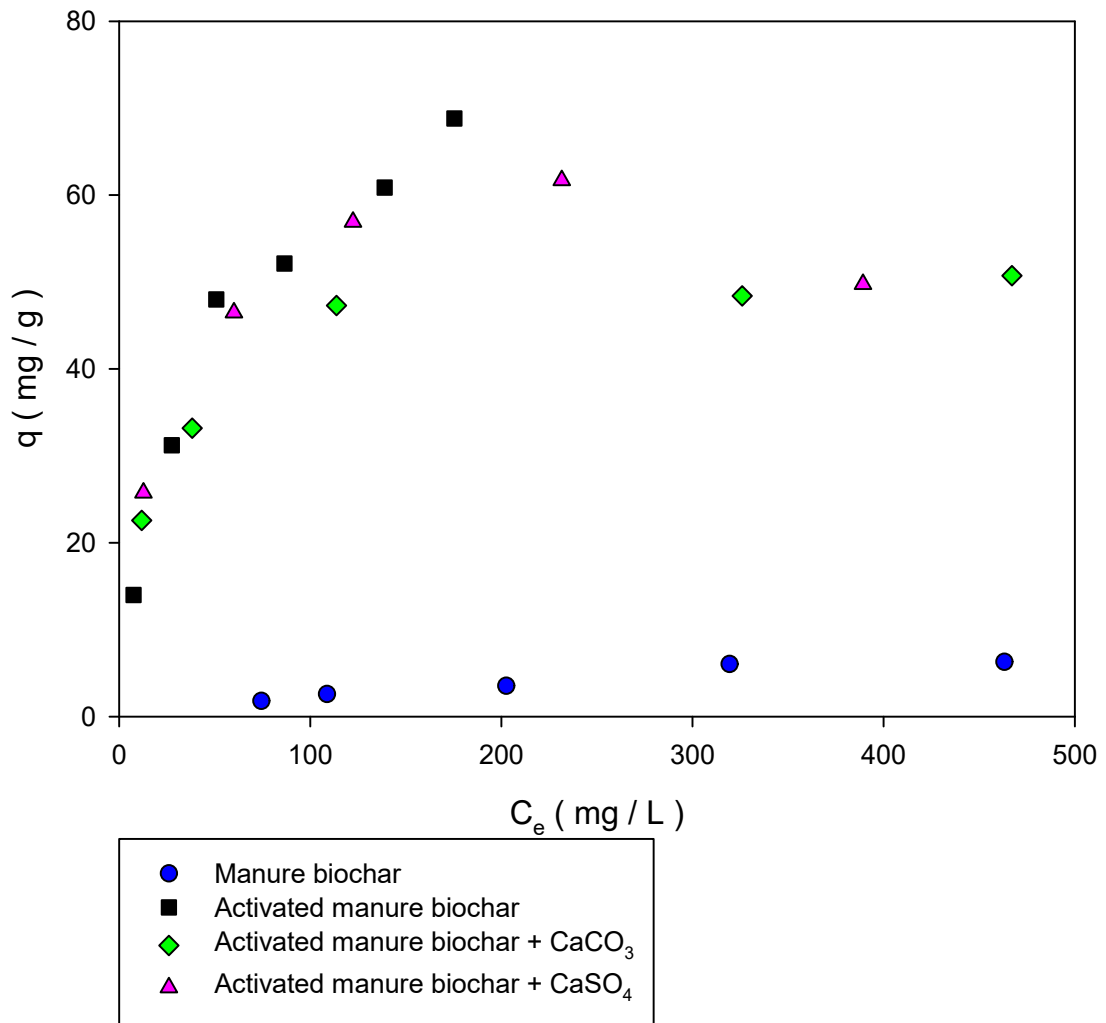


그림 4.14 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO_3 , activated manure biochar with CaSO_4 의 benzene 흡착 그래프

⌘ 4.8 Langmuir isotherm models for sorption of benzene to sorbents

Sorbent	Langmuir sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²
Kenaf biochar	99.93	0.14	0.75
Food-wastes biochar	960.2	0.02	0.74
Manure biochar	468.69	0.03	0.85
Activated kenaf biochar	11.5	128.21	0.99
Activated food-wastes biochar	87.79	0.37	0.92
Activated manure biochar	41.36	1.98	0.99
Activated manure biochar with CaCO ₃	17.49	2.98	0.99
Activated manure biochar with CaSO ₄	23.79	2.86	0.99

4.2.2. TCE 흡착

TCE에 대한 축분 폐기물의 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 흡착 평형 그래프를 그림 4.15에 나타내었다. TCE 흡착실험을 통해 얻어진 결과값을 Langmuir 모델 식에 대입하여 선형 관계 정도를 표 4.9에 정리하였다.

최대 흡착량은 manure biochar 0.39 mg/g, activated manure biochar 3.38 mg/g, activated manure biochar with CaCO₃ 4.96 mg/g, activated manure biochar with CaSO₄ 5.63 mg/g 으로 비교하였다. 스팀 활성화, 염 처리 할수록 최대 흡착량이 약 1-3 mg/g 증가하였다. 이는 비표면적이 증가한 스팀 활성화 바이오차의 functional groups과 정전기적 인력($\pi-\pi$ electron donor-acceptor interaction)이 작용하여 최대 흡착량을 증가 한 것으로 확인된다. 또한 3개 Cl의 할로젠 원자를 포함한 TCE는 전자공여(electron donating)작용에 의한 전자를 끌어당기는 효과가 강하고 물에 대한 용해도가 작은 휘발성 물질로서 바이오차, 스팀 활성화 바이오차에 흡착이 증가 되는 경향이 있다. 이는 TCE인 소수성 흡착질체가 소수성물질인 바이오차, 스팀 활성화 바이오차로 부착되어 흡착이 용이한 것으로 판단된다.

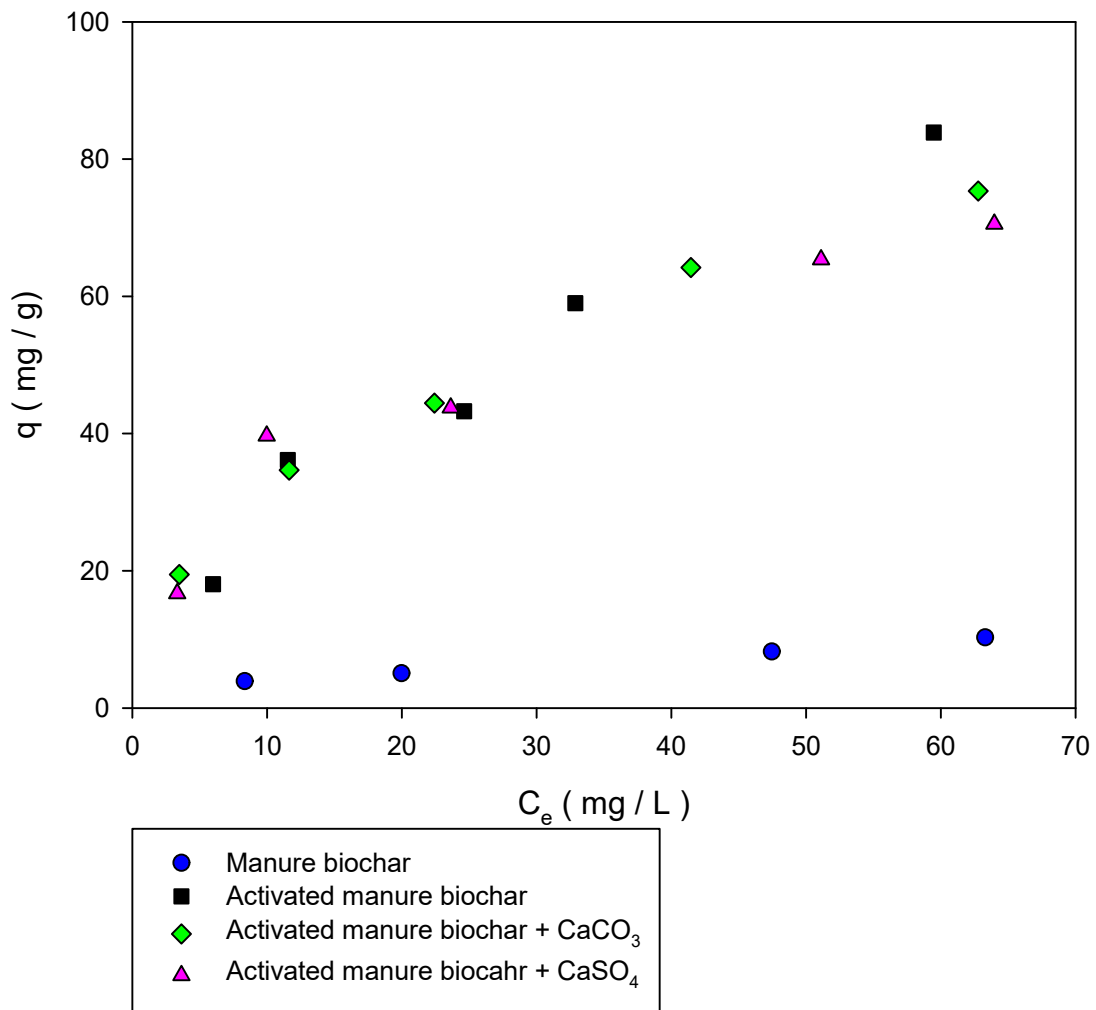


그림 4.15 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO_3 , activated manure biochar with CaSO_4 의 TCE 흡착 그래프

Æ 4.9 Langmuir isotherm models for sorption of TCE to sorbents

Sorbent	Langmuir sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²
Manure biochar	42.20	0.39	0.87
Activated manure biochar	39.47	3.38	0.88
Activated manure biochar with CaCO ₃	19.19	4.96	0.97
Activated manure biochar with CaSO ₄	15.05	5.63	0.97

4.3. 페놀류 오염물질 흡착

4.3.1. Phenol 흡착

페놀에 대한 케나프, 음식물, 축분 폐기물의 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 축분 폐기물의 스팀 활성화 바이오차의 흡착 평형 그래프를 그림 4.16-4.18에 나타내었다. 페놀 흡착실험을 통해 얻어진 결과값을 Langmuir 모델 식에 대입하여 선형 관계 정도를 표 4.10에 정리하였다.

바이오차의 최대 흡착량은 kenaf biochar 0.52 mg/g, food-wastes biochar 0.02 mg/g, manure biochar 0.03 mg/g 이다. 바이오차와 비교하여 스팀 활성화 바이오차의 최대 흡착량은 activated kenaf biochar 1250 mg/g, activated food-wastes biochar 0.42 mg/g, activated manure biochar 12.17 mg/g 으로 증가하였다. 페놀의 pKa 는 9.9 로서 모든 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 pzc보다 낮아 표면을 전체적으로 양의 전하를 가져 phenolate와 흡착제 표면 사이의 전기적 인력으로 최대 흡착량을 향상 시킨 것으로 확인된다. 또한 activated kenaf biochar의 다른 스팀 활성화 바이오차에 비해 약 100-3000배 흡착량이 우수하였다. 이는 비표면적이 $419 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높은 것으로 확인된다.

manure biochar 0.03 mg/g, activated manure biochar 12.17 mg/g, activated manure biochar with CaCO_3 333.3 mg/g, activated manure biochar with CaSO_4 129.9 mg/g의 최대 흡착량으로 비교하였다. 최대 흡착량이 CaCO_3 처리 후 약 28배 CaSO_4 처리 후 약 11배 증가하였다. 이는 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 표면에 존재하는 탄소와 산소가 결합한 그룹이나 다른 functional groups 은 페놀의 수소결합을 형성할 수 있는 하이드록시(OH^-)그룹과 surface complexation 한 것으로 판단된다.

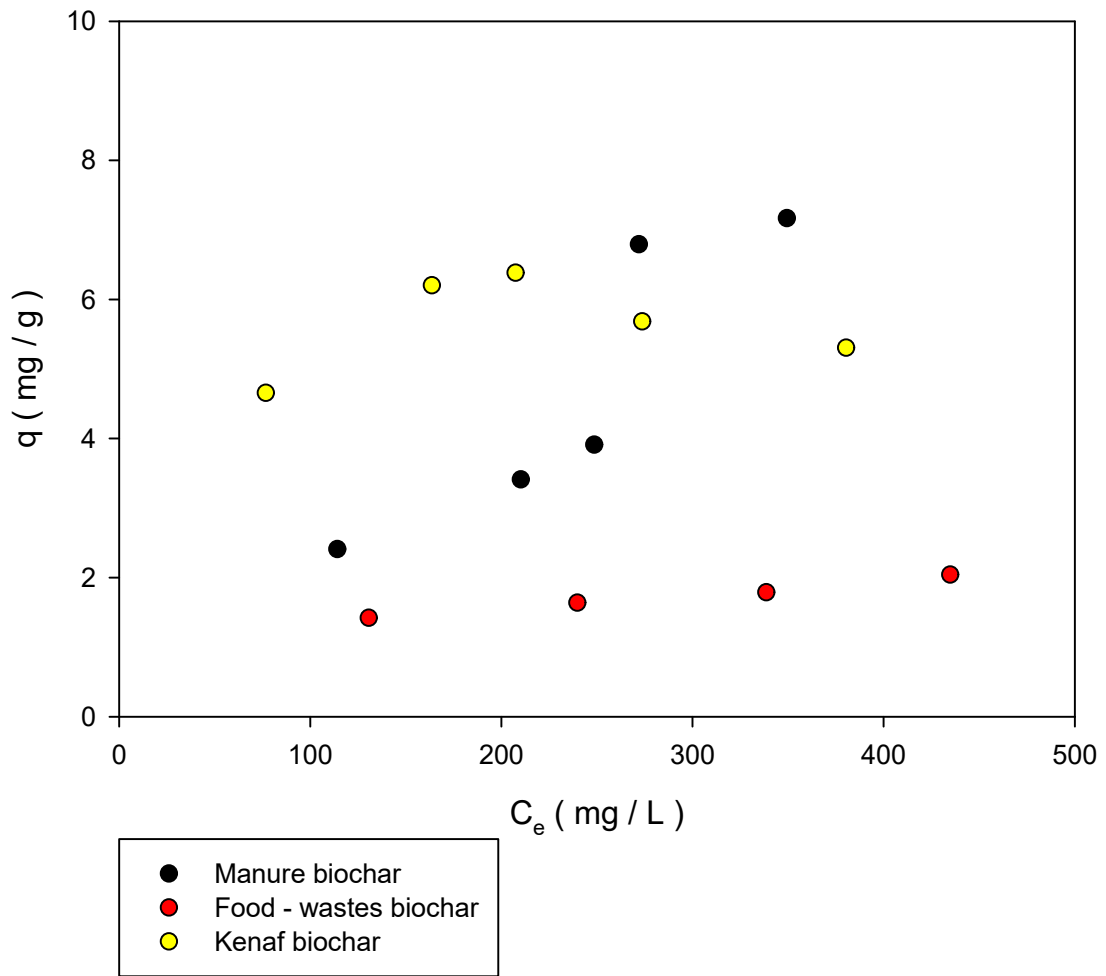


그림 4.16 Manure, kenaf, food-wastes biochar의 phenol 흡착 그래프

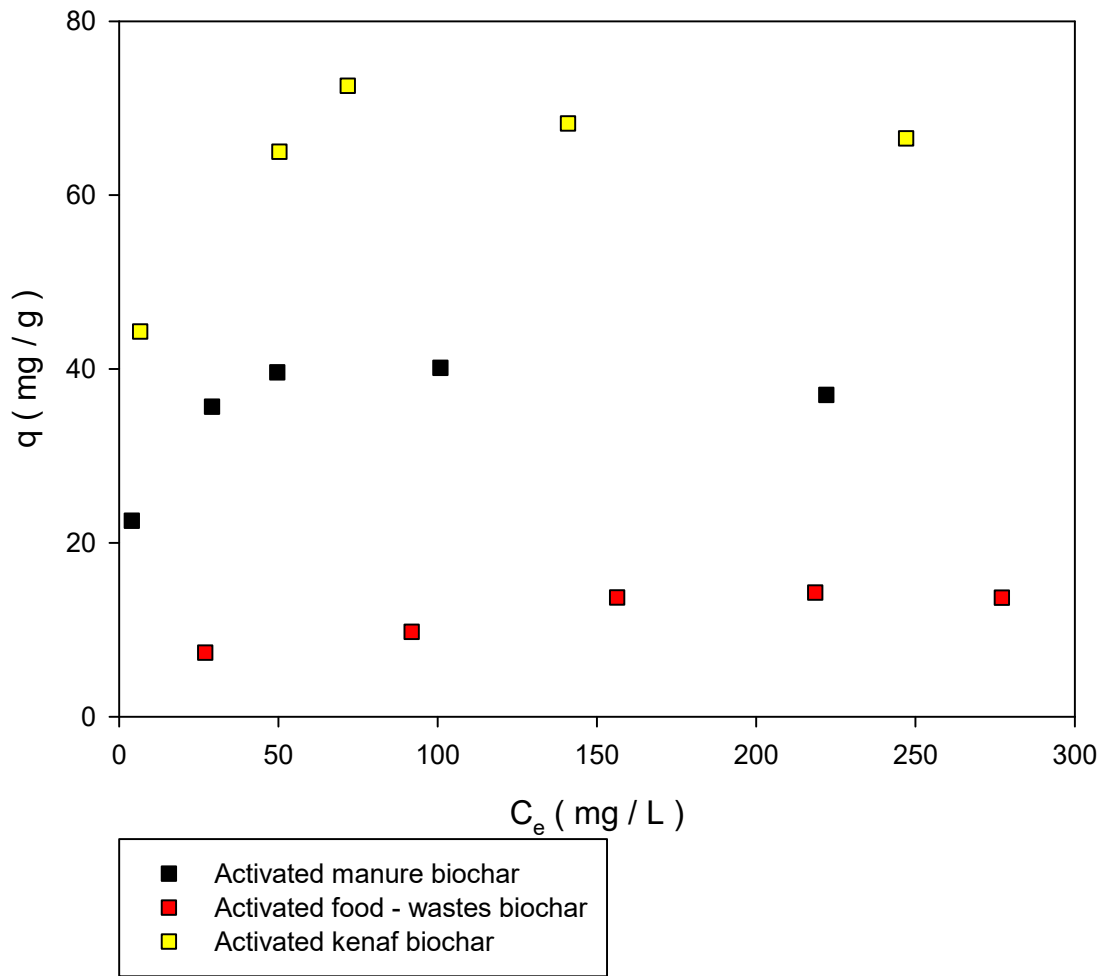


그림 4.17 Activated kenaf biochar, activated food-wastes biochar, activated manure biochar의 phenol 흡착 그래프

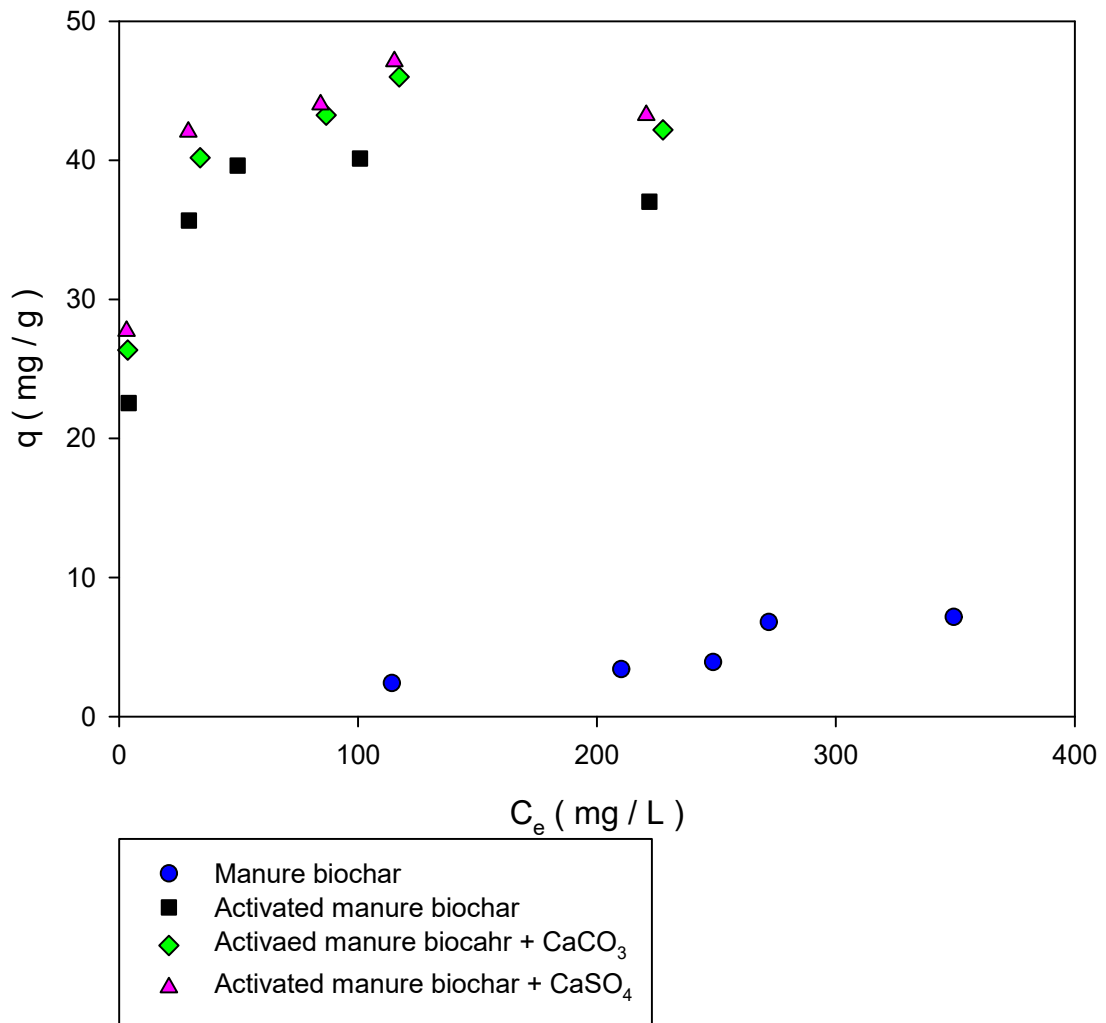


그림 4.18 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO_3 , activated manure biochar with CaSO_4 의 phenol 흡착 그래프

⌘ 4.10 Langmuir isotherm models for sorption of phenol to sorbents

Sorbent	Langmuir sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²
Kenaf biochar	10.39	0.52	0.97
Food-wastes biochar	111.28	0.02	0.98
Manure biochar	266.19	0.03	0.97
Activated kenaf biochar	0.05	1250	0.99
Activated food-wastes biochar	38.72	0.42	0.98
Activated manure biochar	3.11	12.17	0.98
Activated manure biochar with CaCO ₃	0.01	333.3	0.99
Activated manure biochar with CaSO ₄	0.34	129.9	0.99

4.4. 독성 음이온물질 흡착

4.4.1. Arsenate (AsO_4^{3-}) 흡착

arsenate에 대한 축분 폐기물의 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 흡착 평형 그래프를 그림 4.19에 나타내었다. arsenate 흡착실험을 통해 얻어진 결과값을 Langmuir 모델 식에 대입하여 선형 관계 정도를 표 4.11에 정리하였다.

최대 흡착량은 manure biochar 0.009 mg/g, activated manure biochar 0.05 mg/g, activated manure biochar with CaCO_3 0.07 mg/g, activated manure biochar with CaSO_4 0.05 mg/g 으로 비교하였다. 스팀 활성화, 염 처리 할수록 최대 흡착량이 약 0.04, 0.02 mg/g 증가하였다. 이는 바이오차, 스팀 활성화 바이오차의 표면에 존재하는 양이온과 결합된 음이온이 AsO_4^{3-} 과 교환하며 스팀 활성화 후, 비표면적이 증가하여 최대 흡착량이 증가하였고 arsenate의 pK_{a3} 는 11.53 보다 낮은 pH 4 환경에서 H_3AsO_4 또는 H_2AsO_4^- 존재하며 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 표면의 음전하를 가진 functional groups과 surface complexation하여 최대 흡착량을 증가한 것으로 판단된다.

arsenate는 물에 대한 용해도가 큰 물질로서 물과 강하게 결합을 하여 물에 대한 친화력이 강하므로 최대 흡착량이 적은 것으로 판단된다.

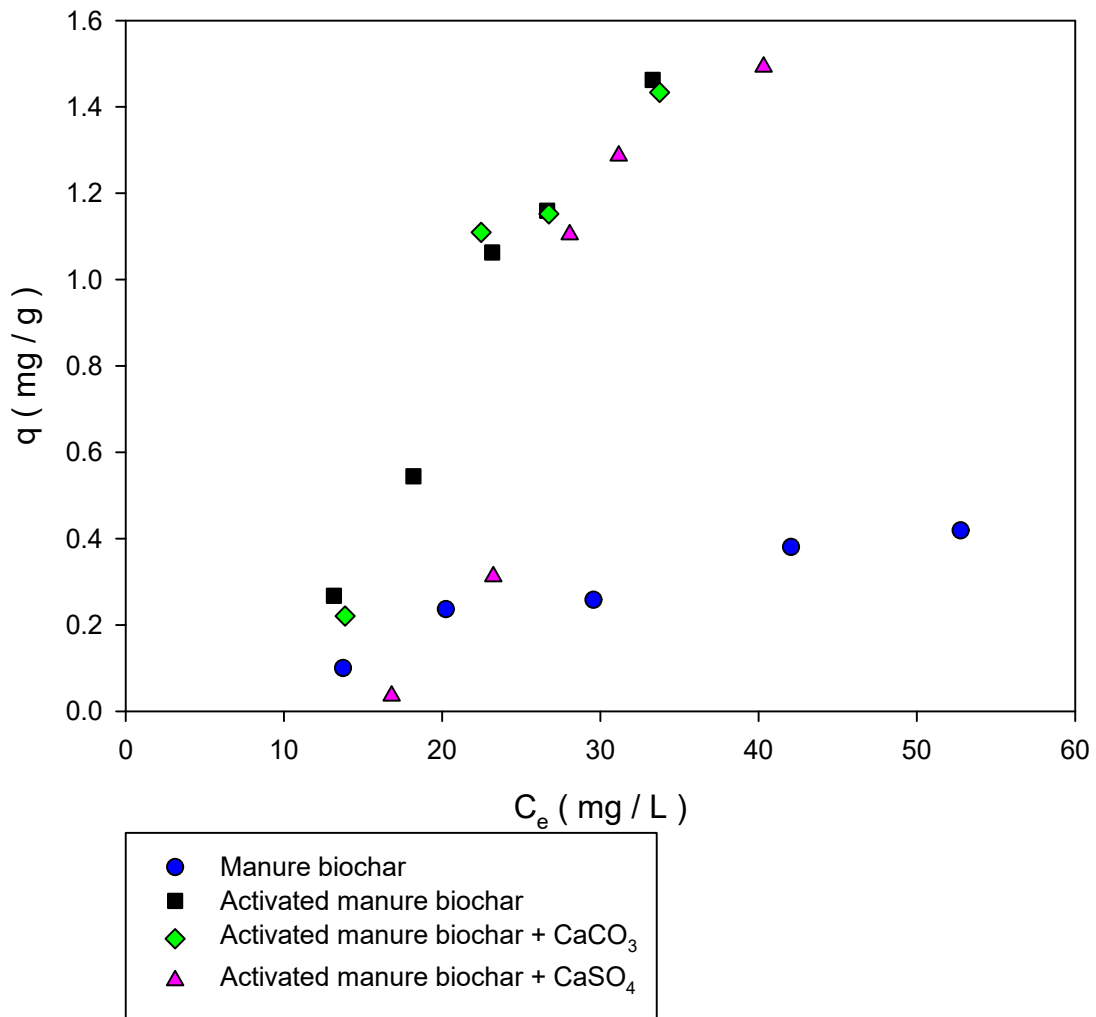


그림 4.19 Manure biochar, activated manure biochar, activated manure biochar with CaCO_3 , activated manure biochar with CaSO_4 의 arsenate 흡착 그래프

Æ 4.11 Langmuir isotherm models for sorption of arsenate to sorbents

Sorbent	Langmuir sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²
Manure biochar	873.72	0.009	0.01
Activated manure biochar	253.68	0.05	0.43
Activated manure biochar with CaCO ₃	55.83	0.07	0.71
Activated manure biochar with CaSO ₄	116.38	0.05	0.60

5. 결론

본 연구에서 유기성 폐기물 기반 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 물리화학적 특성 분석을 하였으며 benzene, TCE, phenol, arsenate의 흡착 특성 및 제거율을 검토하고자 회분식 등온흡착실험을 수행하였다. 오염물질 별 각 바이오차, 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 실험 결과의 결론은 다음과 같다.

1) 열분해를 통한 바이오차의 물리화학적 특성을 확인하였다. 바이오차 모두 pH, PZC는 염기성을 띄었다. 열분해로 비표면적은 바이오매스에 비해 kenaf는 약 1.4배, food-wastes는 약 15배, manure는 약 3.8배 증가하였다. 바이오매스에 비해 탄소 함량은 kenaf biochar의 약 60%, food-wastes biochar의 약 38%, manure biochar의 약 25%로 증가하였으며 산소, 수소와 무기물의 함량은 낮아졌다.

2) 바이오차를 스팀 활성화 및 염 처리를 통한 변화된 물리화학적 특성을 확인하였다. 스팀 활성화 바이오차, 염 처리한 스팀 활성화 바이오차의 모두 pH, PZC는 염기성을 띄었다. 바이오차를 스팀 활성화, 염 처리한 후 비표면적이 증가하였다. 스팀 활성화 후, kenaf biochar는 약 60배, food-wastes biochar는 약 7배, manure biochar는 약 10배 증가하였고, 염 처리한 후 activated manure biochar에 비하여 약 1.8배 증가하였다. 스팀 활성화 후 탄소 함량은 activated kenaf biochar의 약 56%, activated food-wastes biochar의 약 38%, activated manure biochar의 약 30%로 큰 변화가 없으며 수소와 산소의 함량은 낮아졌다. 염 처리한 후 탄소 함량은 activated manure biochar with CaCO_3 and CaSO_4 의 38.39%로 증가하였고 수소와 산소 함량도 각각 약 0.4%, 약 8% 증가하였다.

3) 흡착실험 결과로 스팀 활성화, 염 처리 후 비표면적이 증가하여 최대 흡착량이 증가하였다. 벤젠의 경우, 소수성 흡착 메커니즘이 나타난다. 염 처리한 활성화 바이오차는 활성화 바이오차의 최대 흡착 증가량 보다 작으며 이는 비표면적은 증가하였으나 염 처리에 의한 작용기는 벤젠 고리와 화학적 상호작용을 감소시켜 벤젠의 흡착을 억제한 것으로 판단된다. TCE의 경우, 소수성 흡착 메커니즘이 나타난다. 또한 할로젠 원소(Cl^-)들은 전기음성도가 높아 스팀 활성화 후 작용기와 electron donor-acceptor interaction 한다. 페놀의 경우, 바이오차의 표면에 존재하는 작용기와 페놀의 하이드록시(OH^-)그룹이 surface complexation하였다. 페놀의 pKa는 9.9로서 모든 바이오차와 스팀 활성화 바이오차의 pzc보다 낮아 표면은 페놀 음이온과 전기적 인력으로 최대 흡착량을 향상 시킨 것으로 판단된다. Arsenate의 경우, 바이오차의 표면에 존재하는 양이온과 결합된 음이온이 AsO_4^{-3} 과 교환하였다. pH 4에서 AsO_4^{-3} 는 pKa₃ 11.53 보다 낮아 염 처리 후 작용기와 surface complexation하여 최대 흡착량을 증

가시킨 것으로 판단된다. 하지만 arsenate는 용해도가 큰 물질로 물에 대한 친화력이 강하므로 그만큼 벤젠, TCE, phenol 보다 흡착량이 적다. 이는 염 처리한 스템 활성 바이오차가 벤젠, TCE, phenol의 흡착제로 사용될 수 있음을 확인한다.

6. 참고문헌

- [1] 환경부. (2017). “산업폐수의 발생과 처리.”
- [2] 환경부. (2007). “3차 화학물질 유통량 조사.”
- [3] 환경부. (2017). “수돗물 중 미규제 미량유해물질 관리방안 연구.”
- [4] 환경부. (2017). “수질오염물질 지정 및 적정 관리방안 연구.”
- [5] 한국환경공단. (2021). “음식물 쓰레기 현황.”
- [6] 권성환. (2003). “음식물 쓰레기 관리 현황 및 개선방안.”, 한국폐기물학회.
- [7] 최바다. (2021). “악취 지하수 오염 원인 축분 탄소중립 연료로 재탄생한다.”, 스페셜리포트.
- [8] 한영숙, 유혜자, 이혜자, 임옥. (2007). “케나프를 이용한 수초지 제조에 대한 연구.”, 한국의류학회지, 31(8), 1286-1296.
- [9] Bardestani, R., & Kaliaguine, S. (2018). “Steam activation and mild air oxidation of vacuum pyrolysis biochar.”, Biomass and Bioenergy, 108, 101-112.
- [10] Zhao, N., Yang, X., Zhang, J., Zhu, L., & Lv, Y. (2017). “Adsorption mechanisms of dodecylbenzene sulfonic acid by corn straw and poplar leaf biochars.”, Materials, 10(10), 1119.
- [11] Romanos, J., Beckner, M., Rash, T., Firlej, L., Kuchta, B., Yu, P., Suppes, G., Wexler, C., & Pfeifer, P. (2011). “Nanospace engineering of KOH activated carbon.”, Nanotechnology, 23(1), 015401.
- [12] 서성섭, 정민영. (2019). “활성탄과 제올라이트 13x에서 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 증기의 흡착 및 확산특성.”, 한국화학학회, 57(3), 358-367.

- [13] Khan, A., Szulejko, J. E., Samaddar, P., Kim, K. H., Liu, B., Maitlo, H. A., Yang, X., & Ok, Y. S. (2019). "The potential of biochar as sorptive media for removal of hazardous benzene in air.", *Chemical Engineering Journal*, 361, 1576-1585.
- [14] Jayawardhana, Y., Mayakaduwa, S. S., Kumarathilaka, P., Gamage, S., & Vithanage, M. (2019). "Municipal solid waste-derived biochar for the removal of benzene from landfill leachate.", *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 1739-1753.
- [15] <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.236.html>
- [16] Ahmad, M., Moon, D. H., Vithanage, M., Koutsospyros, A., Lee, S. S., Yang, J. E., Lee, S. E., & Ok, Y. S. (2014). "Production and use of biochar from buffalo-weed (*Ambrosia trifida* L.) for trichloroethylene removal from water.", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(1), 150-157.
- [17] https://serc.carleton.edu/woburn/issues/tce_toxicity.html
- [18] Emenike, E. C., Ogunniyi, S., Ighalo, J. O., Iwuozor, K. O., Okoro, H. K., & Adeniyi, A. G. (2022). "Delonix regia biochar potential in removing phenol from industrial wastewater.", *Bioresource Technology Reports*, 19, 101195.
- [19] Lee, C. G., Hong, S. H., Hong, S. G., Choi, J. W., & Park, S. J. (2019). "Production of biochar from food waste and its application for phenol removal from aqueous solution.", *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 1-13.
- [20] <https://www.inforad.co.kr/single-post/phenol>
- [21] Xu, H., Allard, B., & Grimvall, A. (1991). "Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment.", *Water, Air, and Soil Pollution*, 57, 269-278.

- [22] Li, J., Wu, Y. N., Li, Z., Zhang, B., Zhu, M., Hu, X., Zhang, Y., & Li, F. (2014). "Zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency in trace arsenate adsorption and removal from water.", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(47), 27382-27387.
- [23] Islam, A. B. M. R., Maity, J. P., Bundschuh, J., Chen, C. Y., Bhowmik, B. K., & Tazaki, K. (2013). "Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral-microbe-groundwater environment.", *Journal of Hazardous Materials*, 262, 989-996.
- [24] https://de.wikipedia.org/wiki/Arsenate#/media/Datei:Arsenate_ion.svg
- [25] Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). "Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse (Vol. 4).", New York: McGraw-Hill.
- [26] 이경호. (2021). "활성탄에 의한 고 비점 VOCs의 흡착 파과 특성 및 경쟁흡착.", 공학박사학위논문 서울시립대학교 대학원.
- [27] Kennedy, K. K., Maseka, K. J., & Mbulo, M. (2018). "Selected adsorbents for removal of contaminants from wastewater: towards engineering clay minerals.", *Open Journal of Applied Sciences*, 8(8), 355-369.
- [28] Yang, R. T. (1997). "Gas separation by adsorption processes (Vol. 1).", World Scientific.
- [29] Duong, D. D. (1998). "Adsorption analysis: equilibria and kinetics."
- [30] Yang, R. T. (1997). "Gas separation by adsorption processes (Vol. 1).", World Scientific.
- [31] Yang, J., Han, S., Cho, C. Lee, C.- H., & Lee, H. (1996). "Fundamentals of Adsorption", LeVan ed., Kluwer Academic publishers, p.1035.
- [32] 류선호, (2000). 토양사진, 서울대학교출판부.

- [33] “Methods for the Determination of Adsorption isotherms.”,
<https://gasadsorptiontech.wordpress.com/2016/01/08/methods-for-the-determination-of-adsorption-isotherms/>
- [34] 이예진. (2023). “유기성 폐기물 기반 바이오차의 흡착 특성, 스팀 활성화 및 에너지 회수.”, 국내석사학위논문 울산대학교 일반대학원.
- [35] Faria, P. C. C., Orfao, J. J. M., & Pereira, M. F. R. (2004). “Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries.”, Water research, 38(8), 2043-2052.
- [36] 서태철. (2019). “유황 및 페타이러를 이용한 고성능 바이오차 개발.”, 국내석사학위논문 울산대학교 일반대학원.

ABSTRACT

Steam-activation of biomass wastes-derived chars for removal of contaminants in water

Yujeong Cho

Department of Civil & Environmental Engineering
Graduate School, University of Ulsan

In this study, organic wastes were treated by pyrolysis and the sorption capacity of the by-product biochar was improved by steam activation and salt treatment. Kenaf, food-wastes, and manure were used as organic wastes, and changes in physical properties of pyrolysis-generated biochar, steam-activated biochar, and salt-treated steam-activated biochar were investigated. In order to use the biochar in water treatment process, batch sorption experiments were conducted on benzene, trichloroethylene (TCE), phenol, and arsenate, and the sorption mechanism of each pollutant was identified and the maximum sorption amount after sorption equilibrium was compared by applying Langmuir isothermal adsorption.

The BET surface area of biochar after pyrolysis increased by about 1.4 times for kenaf, 15 times for food-wastes, and 3.8 times for manure compared to biomass. Compared to biomass, carbon increased to about 60% of kenaf biochar, 38% of food-waste biochar, and 25% of manure biochar, while the content of oxygen, hydrogen, and minerals decreased. The BET surface area of the activated biochar increased by about 60 times for kenaf biochar, 7 times for food-wastes biochar, and 10 times for manure biochar after steam activation. Compared to biochar, the carbon content of the components did not change significantly, and the content of hydrogen and oxygen decreased. The BET surface area of the salt-treated steam-activated biochar increased by about 1.8 times compared to the activated manure biochar. and the carbon, oxygen, and hydrogen contents increased compared to steam-activated biochar.

Sorption experiments showed that the BET surface area of biochar increased after steam activation and salt treatment, which increased the maximum sorption amount. In the case of benzene, the sorption seems to proceed by hydrophobic sorption mechanism, in the case of TCE, by

hydrophobic sorption mechanism and electron donor-acceptor interaction, in the case of phenol, by hydrophobic sorption mechanism and surface complexation with biochar functional groups, and in the case of arsenate, by ligand exchange.

Steam activation of biochar increases the BET surface area and decreases the oxygen and hydrogen content, reducing the surface functional groups and forming a graphitic structure. Salt treatment increased the amount of sorption by enabling surface complexation of functional groups and anion exchange. Biochar can be used as a customized adsorbent by improving the adsorption capacity according to the type of pollutant through steam activation and salt treatment.