



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

커피찌꺼기 및 폐플라스틱을 이용한
바이오차 제조 및 에너지 회수

Energy recovery and biochar production via
pyrolysis of spent coffee grounds and
polymer wastes

울산대학교 대학원
건설환경공학과
손정인

커피찌꺼기 및 폐플라스틱을 이용한
바이오차 제조 및 에너지 회수

지도교수 오석영

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2021년 1월

울산대학교 대학원
건설환경공학과
손정인

손정인의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 이 병 규 

심사위원 박 흥 석 

심사위원 오 석 영 

울 산 대 학 교 대 학 원
2021년 2월

국 문 요 약

커피찌꺼기 및 폐플라스틱을 이용한 활성 바이오차 제조 및 에너지 회수

울산대학교 대학원
건설환경공학과
손 정 인

본 연구에서는 커피 및 폐 플라스틱의 열분해 처리 과정에서 최적의 비율을 찾아 수소 및 메탄가스를 회수 하고 또한 커피찌꺼기를 바이오차로도 활용하여 유기물질을 차(char) 형태로 변환시켜 오랜 기간 동안 탄소를 격리시키는 방법으로 활용하고자 한다. 뿐만 아니라 바이오에너지로의 사용 가능성을 평가하고자 한다. 총 6가지의 커피 바이오차, 산처리 커피 바이오차, 염기처리 커피 바이오차, H₂O₂ 커피 바이오차, 아르곤 가스로 활성화한 커피 바이오차, 이산화탄소로 활성화한 커피 바이오차와 대조군으로서 Rice straw biochar와 wood chip biochar를 사용하여 니트로화합물인 (2,4-dinitrotoluene (DNT)), 할로겐화 페놀류인 (2,4dichlorophenol (DCP)), 독성음이온 (크롬, 셀레늄) 총 4가지 오염 물질을 선정하여 흡착제로서의 사용가능성을 평가하였다.

연구결과 DNT 흡착의 경우 흡착량은 Coffee(CF) biochar 14.75 mg/g, Ar CF biochar 4.94 mg/g, CO₂ CF biochar 6.10 mg/g, Acid CF biochar 1.73 mg/g, Base CF biochar 3.63 mg/g, H₂O₂ CF biochar 2.55 mg/g이며 대조군인 Rice straw(RS) biochar 와 Wood chip (WC) 은 각각 11.65 mg/g와 21.51 mg/g이었다. DNT의 흡착량은 커피바이오차가 가장 많았으며 대조군인 RS biochar 와 WC biochar와 비슷한 흡착량을 나타내었다. DCP 흡착의 경우 흡착량은 CF biochar 8.07 mg/g, Ar Cf biochar 8.25 mg/g, CO₂ CF biochar 5.91 mg/g, Acid CF biochar 16.1 mg/g, Base CF biochar 9.41 mg/g, H₂O₂ CF biochar 7.88 mg/g이며 대조군인 RS biochar 와 WC biochar는 각각 15.92 mg/g와 36.90 mg/g이었다. Acid Coffee 바이오차가 가장 높은 흡착량을 보였는데 이는 DCP의 pKa는 7.9로 pH가 3.9인 Acid 바이오차가 더 낮아 높은 흡착효율을 나타내었다. Chromate 흡착의 경우 Chromate 흡착에 영향을 주는 것은 AEC 이었다. AEC 값이 가장 큰 Acid CF

biochar의 흡착량이 가장 높았다. Acid CF biochar의 흡착량은 55.87 mg/g 으로 나타났으며 대조군인 RS biochar 와 WC biochar는 각각 15.00 mg/g와 4.43 mg/g 보다 높은 흡착력을 보였다. Selenate 흡착의 경우 흡착에 영향을 주는 것은 pH이었다. pH가 가장 낮은 Acid CF biochar는 흡착이 되지 않은 것으로 보아 pH가 selenate의 주요 흡착 메커니즘이었다. 오염물질에 따라 흡착량이 다르므로 알맞은 전처리된 바이오차를 선택하면 각각의 오염물질 흡착에 적용 될 수 있다.

가스 회수 실험 결과 메탄의 경우 벚짚보다 커피의 메탄 회수량이 많았으며 또한 PS를 넣었을 때 가장 많은 양의 가스를 회수 하였다. 이는 PS의 원소 분석 결과 가장 많은 탄소를 함유하였기 때문이다. 수소의 경우 커피와 벚짚은 비슷한 양의 수소가 발생하였다. 그리고 실험을 통하여 폐플라스틱의 함량을 증가시켜 열분해를 하고 열분해의 온도를 100~200°C 높혔을 때 2-3배 더 많은 양의 syngas가 발생할 것으로 확인 되었다. 이를 통해 열분해 후 에너지회수의 가능성을 확인하였다.

차 례

국문요약

목차

1. 서론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.1.1 연구배경	1
2. 이론적 배경	3
2.1 바이오차	3
2.2 커피폐기물	5
2.3 폐플라스틱	8
2.4 화학류 오염물질	10
2.4.1 DNT 2,4-dinitrotoluene ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, 97%)	10
2.4.2 DCP 2,4-dichlorophenol ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, 99%)	10
2.5 독성 음이온물질	12
2.5.1 Chromate (CrO_4^{2-} , 98%)	12
2.5.2 Selenate(SeO_4^{2-} , 95%)	12
2.6 흡착현상	13
2.6.1 흡착과 흡착기작	13
2.6.2 흡착 평형	15
2.6.3 화학류 오염물질의 흡착기작	20
2.6.4 할로겐화 페놀류 오염물질의 흡착기작	20
2.6.5 독성음이온 물질의 흡착기작	20
2.7 메탄 및 수소가스 회수	21
2.8 가스의 열량계산	21

3. 실험재료 및 실험방법	22
3.1 실험재료	22
3.2 실험방법	23
3.2.1 바이오차 제조	23
3.2.2 오염물질 흡착실험	24
3.2.3 가스 회수 실험	25
3.3 바이오차 물리화학적 특성 분석	26
3.4 바이오차 물리화학적 특성 규명	28
3.4.1 FE-SEM 분석 결과	28
3.4.2 원소분석 결과	34
3.4.3 바이오차 특성분석 결과	38
3.4.4 바이오차 AEC 분석 결과	40
3.4.5 바이오차 XPS 분석 결과	42
3.5 오염물질 분석	44
4. 결과 및 고찰	45
4.1 DNT 흡착	45
4.2 DCP 흡착	48
4.3 Chromate 흡착	51
4.4 Selenate 흡착	54
4.5 가스 회수 실험	57
5. 결론	64
참고문헌	65

표 목차

표 3.1 Elemental analysis of biochars	35
표 3.2 Elemental analysis of rice straw and spent coffee grounds ·	36
표 3.3 Elemental analysis of polymer wastes	37
표 3.4 Properties of biochars	39
표 3.5 AEC of biochars	41
표 4.1 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of DNT onto sorbent	47
표 4.2 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of DCP onto sorbent	50
표 4.3 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of Chromate onto sorbent	53
표 4.4 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of selenate onto sorbent	56
표 4.5 Calorific value of recovered syngas	63

그림 목차

그림 2.1 바이오차의 탄소감축 원리	4
그림 2.2 국내 커피 생산량, 수입량 및 소비량 현황	5
그림 2.3 세계 커피 생산량 및 소비량 현황	6
그림 2.4 커피 폐기물 재활용 기술개발 현황	7
그림 2.5 충전탑 시스템	13
그림 2.6 흡착 등온선	16
그림 2.7 Sorption isotherm model	17
그림 3.1 바이오차 제조 방법	23
그림 3.2 Schematic diagram of batch experiments	24
그림 3.3 Schematic diagram of gas recovery experiment	25
그림 3.4 Coffee biochar의 SEM image	28
그림 3.5 Coffee biochar (base treatment)의 SEM image	29
그림 3.6 Coffee biochar (acid treatment)의 SEM image	30
그림 3.7 Coffee biochar (H ₂ O ₂ treatment)의 SEM image	31
그림 3.8 Coffee biochar (Ar activated)의 SEM image	32

그림 3.9 Coffee biochar (CO ₂ activated)의 SEM image	33
그림 3.10 XPS spectra of biochars (C1s)	43
그림 3.11 XPS spectra of biochars (O1s)	43
그림 4.1 커피 바이오차의 DNT 흡착 그래프	46
그림 4.2 커피 바이오차의 DCP 흡착 그래프	49
그림 4.3 커피 바이오차의 Chromate 흡착 그래프	52
그림 4.4 커피 바이오차의 Selenate 흡착 그래프	55
그림 4.5 Rice straw+polymer CH ₄ gas recovery via pyrolysis	59
그림 4.6 Spent coffee ground+polymer CH ₄ gas recovery via pyrolysis	60
그림 4.7 Rice straw+polymer H ₂ gas recovery via pyrolysis	61
그림 4.8 Spent coffee ground+polymer H ₂ gas recovery via pyrolysis	62

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

1.1.1 연구배경

커피 찌꺼기(coffee grounds)는 원두에서 커피를 추출한 성분을 제외한 나머지를 일컫는 커피 추출 폐기물이다. 커피 찌꺼기는 탄소, 유기물과 풍부한 섬유소를 포함하고 있어 재활용 가치가 높은 유가성 자원이지만 현재까지는 가치를 활용하지 못하고 많은 양이 일반 생활 쓰레기로 버려지고 있다. 따라서 유가성 자원의 폐기와 일반 쓰레기 증가라는 두 가지의 문제가 대두되고 있다. (홍현선, 2018) 특히, 전 세계적으로 커피 수요가 꾸준히 증가하고 있는 실정이며 커피 찌꺼기의 발생량 또한 매년 증가하고 있어 이를 재활용할 필요성이 점차 확대되고 있다. 우리나라 2016년 커피류 총 수입량은 15만 9천톤 이었으며 전체 커피류 수입량의 89.7%가 커피를 가공하기 전의 커피 열매를 뜻하는 생두였다. (관세청, 2017) 2016년 기준 세계 커피 생산량은 9백만톤이 넘는다.

국내 커피 찌꺼기 재활용은 2016년에 스타벅스에서 버려지는 커피 찌꺼기 4,417톤 중에 약 2,200톤을 퇴비로 만들어 농가나 고객에게 무상으로 제공하고, 꽃 화분을 만들어 총 배출량의 77%인 3,411톤을 재활용한 것으로 보고되었다. (환경부, 2017)

2018년 세계 플라스틱 생산량은 3억 5,900만 톤으로 지난 10년간 43% 증가하였다. 국내 플라스틱 생산량은 1,434만 톤으로 2011년 대비 연평균 2.2% 씩 증가하였으며, 이와 동시에 국내 폐플라스틱의 발생량 또한 매년 증가하는 실정이다. (조나현, 2020)

폐플라스틱의 처리 방법으로는 재활용, 소각 매립 등이 있으며 소각과 매립은 점차 감소하였고 재활용의 경우 꾸준히 증가하여 2016년 기준 약 432만톤이 재활용 되었다. (김형욱, 2018) 방치된 폐플라스틱은 환경에 다양한 반응을 통해 생태계에 악영향을 주는 등 폐플라스틱에 대한 많은 문제가 발생하는 실정이다. 폐플라스틱의 관리를 위해 폐플라스틱의 잔재물 저감, 처리 단계별 관리방법, 재활용품의 품질향상에 대한 노력이 필수적으로 요구된다.

본 연구는 주변에서 쉽게 볼 수 있는 biomass를 이용하여 바이오차를 제조하고 환경 복원을 위한 흡착제로의 응용이 가능한지에 대해 연구하고자 한다. 니트로계 오염물질인 2,4-dinitrotoluene, 염소계화합물인 2,4-dichlorophenol과 독성음이온인 Chromate 와 Selenate를 대상으로 흡착연구를 하였으며 사용되는 바이오차에는 Coffee biochar, Ar coffee biochar, CO₂ coffee biochar, Acid coffee biochar, Base coffee biochar, H₂O₂ coffee biochar 이며 Rice straw biochar와 Wood chip biochar를 대조군으로 선정하여 흡착성능을 비교하였다. 그리고 Langmuir sorption isotherm model과 Freundlich sorption isotherm model을 사용하여 biochar의 흡착 특성 및 흡착량을 확인하고 흡착제로서의 사용가능성을 평가하였다. 그리고 biomass와 폐플라스틱을 섞어서 열분해를 하여 발생하는 syngas를 측정하여 에너지 회수의 가능성을 평가하였다.

2장 이론적 배경

2.1 바이오차 (Biochar)

Biochar는 낮은 산소 환경에서 biomass를 열분해 (pyrolysis) 하여 만들어진 다. 열분해 과정의 부산물은 syngas ($H_2 + CO$), 메탄 (CH_4), 타르, 유기산제와 열을 포함한다. Biochar는 탄소가 풍부한 안정적인 고체이고, carbon sequestration을 통해 탄소를 토양에 가두는데 사용될 수 있다. 그리고 biochar를 토양에 뿌렸을 때 토양을 비옥하게 할 뿐만 아니라 수확량을 향상시킨다. 이러한 biochar의 장점 때문에 경쟁력을 가지고 있다 (손종길, 2012). 바이오차의 탄소격리, 재생 에너지 폐기물 관리, 농업 생산성 개선, 환경복원 관점에서 중요한 기능으로 인해 최근에 크게 주목받고 있다. 바이오차는 토양에서 수천 년간 안정적으로 보존될 수 있기 때문에, 결국에는 분해될 수 밖에 없어 탄소중립이라 불리는 바이오매스 에너지와는 달리 탄소 네가티브의 특징을 가지고 있다. 게다가 바이오차를 토양에 적용하면 토양중의 영양염류 유출감소, 탄소증가, 탄소개량, 토양의 pH 증가, 토양의 양이온교환능력의 증가 등 화학적 특성, 미생물에 서식처를 제공하여 미생물의 활성도를 높여주는 생물학적 특성, 토양의 용적 밀도 감소 등의 물리학적 특성과 같은 효과를 갖고 있는 것으로 알려져 있다 (우승한, 2013). 그림 2.1을 통하여 바이오차의 탄소감축 원리를 알 수 있다. 바이오매스의 열분해를 통해 생산되는 가스와 오일로부터 에너지를 회수하고, 바이오차는 토양으로 주입하여 탄소를 반영구적으로 저장함으로써 전체적으로 지구의 탄소함량을 줄일 수 있다. 이산화탄소가 식물의 광합성에 의해 흡수되면 50%는 호흡에 의해 다시 대기중으로 방출되고, 50%는 바이오매스의 증가를 야기시킨다. 증가된 바이오매스는 결국 토양으로 축적된 후 토양미생물에 의해 분해되어 결국 모두 이산화탄소로 대기중으로 방출되므로 탄소중립이 되고, 바이오매스가 바이오에너지로 사용되더라도 마찬가지이다. 반면, 바이오차의 경우에는 바이오매스에 축적된 50%의 이산화탄소 중 약 절반의 탄소는 바이오차에 저장되고, 이를 토양에 넣으면 약 80%는 거의 분해되지 않고 남아있게 된다. 전체적으로 보면 초기 이산화탄소의 약 20%를 토양 속으로 바이오차의 형태로 격리시킬 수 있다. (우승한, 2013) Biochar는 표면의 견인력과 흡착력에 의하여 수중으로부터의 유기물질을 제거하며 흡착에 가장

중요한 요소는 biochar의 높은 비표면적과 세공구조 등과 같은 물리적인 특성과 표면에 존재하는 반응기의 화학적 특성에 있다. biochar의 구조는 일반적인 black carbon 의 표면의 균일한 평판구조와는 다르게 무질서한 난층 구조를 이룬다. 이러한 난층 구조는 열분해 온도가 높을수록 열적으로 안정한 6각형의 방향족 구조 (graphene structure) 를 형성하며 이 구조는 용매제에 의해 추출되지도 않고 화합물에 의해 제거되지도 않는 안정적인 구조이다. 또한 표면 반응기는 산소를 포함하는 복합화합물로 biochar로 하여 금 극성특성을 띠게 하는 친수성, 산도, 음전하를 가지며 유기물 외 이온성 물질의 흡착 능력도 갖게 한다 (Lehmann and Joseph, 2009).

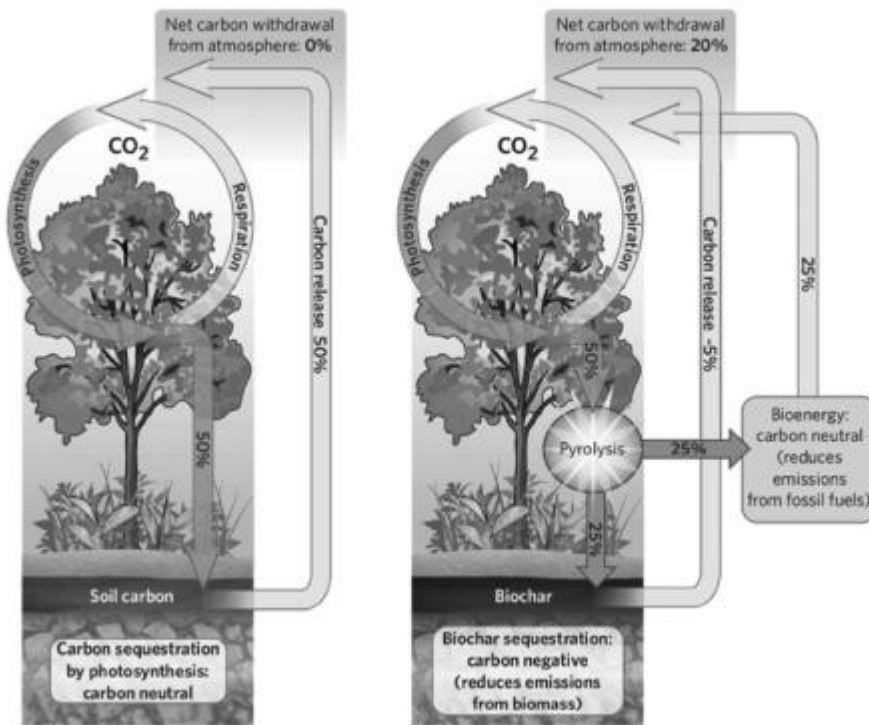


그림 2.1 바이오차의 탄소감축 원리 (Lehmann, 2007)

2.2 커피 폐기물

국내 커피류 수입량을 그림 2.2에 제시하였으며 우리나라 2016년 커피류 총 수입량은 15만 9천톤으로 사상 최대치 수입량을 기록하였는데 이는 2014년, 2015년과 비교하여 꾸준히 증가한 모습이다. 가공하기 전의 커피 열매를 뜻하는 생두(green bean)는 2016년 에 14만 3천톤 수입하였는데 이는 전체 커피류 수입량 의 89.7%를 차지하는 양이다. 또한, 커피콩을 말려서 볶은 것을 의미하는 원두(coffee bean)는 전체 커피류 수입량의 6.3%인 1만톤을 수입하였다. 이밖에 인스턴트커피는 4천 5백톤, 커피 조제품(Coffee-based preparation) 은 천 8백톤이 수입되었다. (관세청, 2017)

Classification	2014	2015	2016
Green beans	126,000	130,000	143,000
Coffee beans	7,100	8,200	10,000
Instant coffee	4,200	4,600	4,500
Coffee-based preparation	1,500	1,500	1,800
Total	139,000	144,000	159,000

그림 2.2 국내 커피 생산량, 수입량 및 소비량 현황 (관세청, 2017)

2016년 기준 세계 커피 생산량은 그림 2.2에 나타나 있듯이 9백만톤이 넘는다. 구체적으로 살펴보면 브라질 이 330만톤으로 총 커피 생산량의 약 35%를 차지하고 있으며, 베트남이 153만톤으로 총 커피 생산량의 16% 정도를 차지하고 있다. 즉, 브라질과 베트남이 전 세계 커피의 절반 이상을 생산하고 있다. 또한, 콜롬비아가 87만톤으로 3위, 인도네시아가 68만 9천톤으로 4위, 온두라스가 34만 5천톤에서 46만톤으로 5위이다. (International Coffee Organization, 2017)

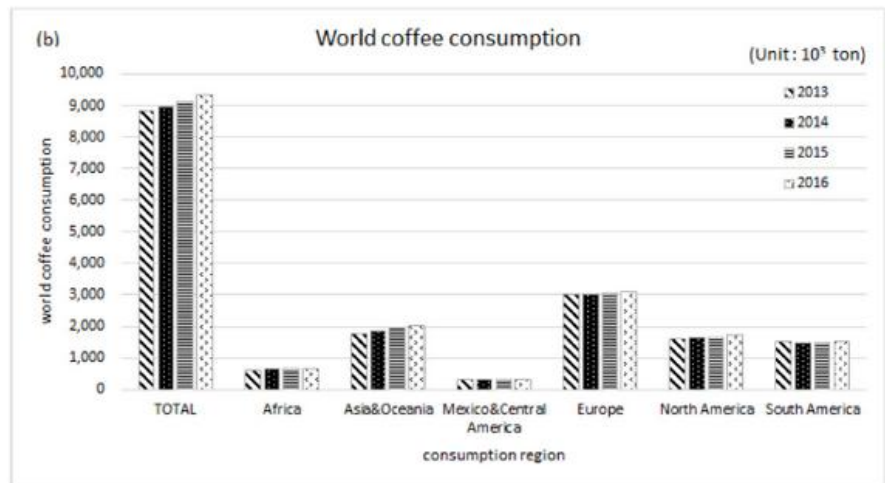
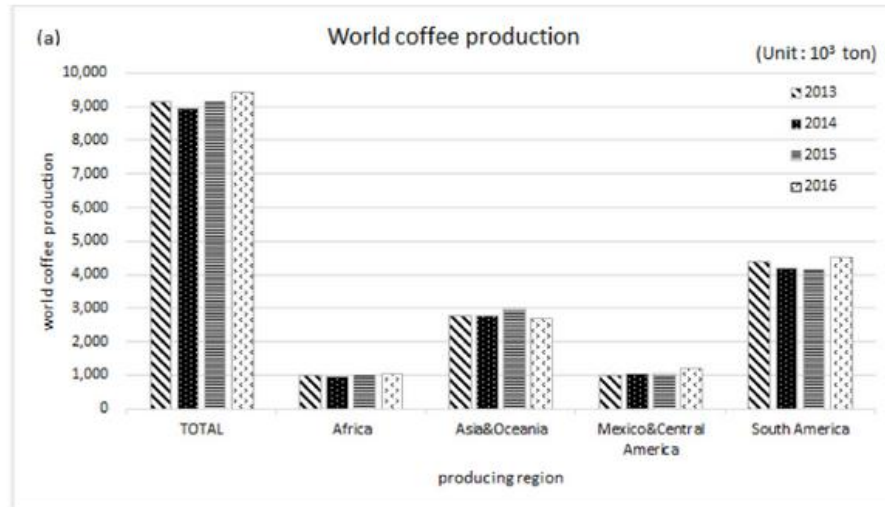


그림 2.3 세계 커피 생산량 및 소비량 현황 (International Coffee Organization, 2017)

전 세계적으로 커피 소비는 꾸준히 늘고 있는 추세이다. 그중에서도 유럽연합이 250만톤으로 가장 많은 커피를 소비하고 있으며, 미국이 150만톤으로 2위, 브라질이 120만톤으로 3위이다. 이어서 일본이 40만톤으로 4위, 인도네시아가 20만톤으로 5위를 차지하고 있다. 한편, 1인당 커피 소비량 상위 국가는 주로 유럽 국가이며, 특히 북유럽 국가들의 커피 소비량이 큰 것으로 나타나고 있다. 1인당 커피 소비량 1위인 핀란드는 2017년 2월 기준 9.6 kg에서 12 kg 으로 1년 사이에 25%가 증가했으며, 2위인 노르웨이도 7.2 kg에서 9.9 kg 으로 무려 37.5%가 증가했다⁶⁾. 이는 커피 소비가 빠르게 증가하고 있으며,

북유럽 국가들이 커피 소비량이 높다는 사실을 보여 준다. 참고로 우리나라는 2016년 기준 1인당 연간 3.77 kg을 소비하고 있다. (Ministry of Agriculture, 2017)

실제로 커피를 만드는 데에는 원두의 0.2%밖에 사용하지 않기 때문에 사용된 원두의 대부분은 커피 찌꺼기 즉 커피 추출 폐기물 형태로 배출된다. 또한 현재 우리나라에서 커피 찌꺼기의 처리과정을 살펴보면 음식물 쓰레기가 아니고 생활 쓰레기로 취급되어지고 있어 커피 폐기물의 경우 생활폐기물과 함께 종량제봉투에 섞여서 수거된 후 소각되고 있는 실정이다.

현재 커피 찌꺼기는 여러 가지 분야에서 다양하게 재활용되고 있다. 그림 1.3에서 정리된 것처럼 크게 에너지 기술, 흡착제 기술, 바이오 기술, 토양 기술 등으로 분류할 수 있었다. 현재 커피 찌꺼기를 흡착제로 재활용하고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 본 연구 또한 커피 찌꺼기를 활용하여 실험을 진행 하였다.

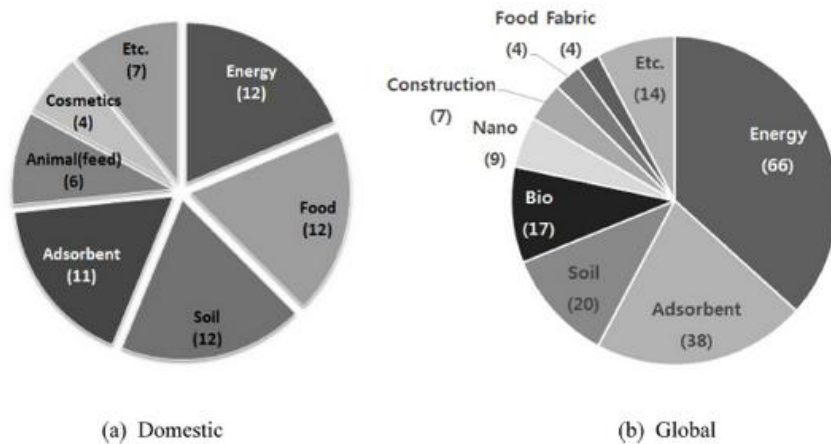


그림 2.4 커피 폐기물 재활용 기술개발 현황 (홍현선, 2018)

2.3 폐 플라스틱

1950년 이후 플라스틱 산업이 크게 성장하여 왔고, 여러 가지 기능적 우수성과 저렴한 가격 및 기존재료의 대체재로서 이용도가 높아 플라스틱의 사용범위와 사용량은 계속적으로 확대되고 있어 폐기물로 발생하는 플라스틱도 지속적인 증가추세이다 (최주섭, 2002).

Euromap에 따르면 2016년 기준 한국은 연간 약 135.5 kg/capita의 플라스틱을 소비하고 있으며, 이는 조사 대상인 63개국 중 두 번째로 많은 양이다 (Euromap, 2016). 따라서 폐기되는 플라스틱도 점차적으로 증가하는 추세에 있다 (Shin H.D 외, 2014). 국내에서는 폐기물의 발생 저감과 자원의 순환을 목적으로 「자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률」을 시행하고 있으며, 폐기물 부담금, 생산자책임재활용제도 (Extended Producer Responsibility, EPR)와 자발적 협약에 의하여 플라스틱 제품의 폐기물에 대한 저감과 재활용 활성을 도모하고 있다(환경공단, 2018). EPR 제도에서는 7개의 제품군과 4개의 포장재군을 대상으로 하고 있으며, 포장재 중 플라스틱은 Polyethylene Terephthalate (PET), 발포합성수지, Polystyrene Paper (PSP), PolyvinylChloride (PVC) 등의 재질을 이용한 포장재가 해당한다. 자발적 협약에서의 대상 플라스틱은 건축용 플라스틱제품과 자동차용 부품 등이 해당한다. 이러한 정부 정책의 시행은 폐플라스틱의 재활용률 향상에 일정부분유효하게 작용된 것으로 판단된다. 이러한 정책의 시행에도 불구하고 국내에서는 폐플라스틱의 처리에 대한 문제가 나타나고 있으며, 최근 폐기물 수거업체에서는 비용의 부담과 수요처 부족으로 인하여 폐플라스틱에 대한 수거를 거부하는 사태가 발생하였다(환경부, 2018). 국내 플라스틱 원료 생산은 2011년도 약 1,200만 톤에서 2015년도 약 1,415만 톤으로 증가되었으며, 국내수요 또한 2011년도 약 495만 톤에서 2015년도 약 583만 톤으로 증가하였다(한국석유화학협회). 환경부에서 발표한 「재활용 폐기물 관리 종합대책」은 폐플라스틱에 대하여 2030년까지 발생량을 50% 저감하고 70%의 재활용을 목표로 하고 있다. 이러한 목표를 위하여 제조·생산, 유통·소비, 분리·배출, 수거·선별, 재활용의 순환주기 단계별 대책과 대국민 교육·홍보 방안을 제시하고 있다(환경부, 2017).

특히, 폐플라스틱은 경량성으로 쉽게 비산되어 주변의 미관을 저해하게 되고 - 2 - 매립할 경우 매립 부지의 확보뿐만 아니라

유해성분이 용출될 수도 있으며, 단위무게에 비해 부피가 커서 보관, 운반의 문제와 매립효율을 저하시킬 수 있다(민병일, 1997). 또한, 물리화학적으로 안정되어 있는 난분해성이라 매립지의 조기 안정화와 흡수에 반영구적으로 잔존하는 문제, 그리고 소각처리과정에서 PVC와 같은 염소계화합물의 재질이 혼합되어 있는 경우에 다이옥신과 각종 유독성가스 등 2차 환경오염물질을 발생시키기도 한다(오길중, 2002).

이미 세계 여러 나라에서는 폐플라스틱이 환경에 미치는 영향이 심각하다는 것을 인식하고 재활용 기술 개발을 수행하고 있지만, 우리나라와 같이 수출을 많이 하는 나라의 경우 플라스틱 생산자에 처리비용을 부과하는 정책을 추진하고 있어 상당한 부담으로 작용할 것이라 생각된다. 폐 플라스틱의 처리방법은 크게 물질재활용, 소각, 매립, 폐기물 에너지화 등이 있으며, 다양한 방법에 의한 처리가 되어야한다.

2.4 화학류 오염물질

2.4.1 DNT 2,4-dinitrotoluene ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, 97%)

2,4-Dinitrotoluene (DNT)는 노란색의 고체 화합물로 폭발 물질인 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)의 제조 과정에서 생기는 대표적인 불순물로 acetone, alcohol 등의 유기 용매에 잘 녹는 특성을 가지고 있으며 물에 대한 용해도는 20~22 °C 기준 300 mg/L 이다(Chemical book). 미국의 환경청 (US EPA)에서는 이 화합물을 주된 오염물질 (priority pollutants) 가운데 하나로 발표하였는데, 이는 이들 물질이 가진 생물학적 독성과 이들의 제조과정에서 야기되는 여러 가지 형태의 오염 때문이다. 대부분의 사람들은 DNT 에 노출될 가능성은 거의 없지만 탄약 폐기물을 매립한 유독 폐기물 처리장 근처와 같은 특수한 지역에서 공기를 흡입할 때 노출 될 수 있다.

2.4.2 DCP 2,4-dichlorophenol ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, 99%)

페놀은 의학, 석유화학, 제지, 목재가공 등 다양한 산업분야에서 배출되는 폐수에 포함되어 있다. 국내 산업폐수 중 페놀과 같은 유해유기물 등을 함유하고 있는 특정폐수는 하루에 약 200만톤 이상 배출되고 있다. 페놀은 벤젠고리를 가진 난분해성 성질을 지닌 물질로서 고농도로 존재할 경우 기존의 생물학적 처리로는 제거가 어렵다. 페놀은 0.005 mg/L 정도의 매우 낮은 농도에서도 불쾌감을 유발하고, 공정에 따라 다양한 화합물로 재생성된다 (김환익 등, 2013).

페놀류의 경우 살충제, 플라스틱, 황산화제, 목제 가죽, 방식, 등의 산업에서 광범위하게 사용되며 페놀류 화합물들은 어디에나 존재할 수 있는 화합물로 물 흙, 시료의 잔류물로부터 쉽게 찾을 수 있다. 이것들의 지속성과 독성 때문에 일차 공해물질로 분류되고 법적으로 명시되어 있다 (김석중 등, 2007). 페놀의 aromatic ring의 H+에 Cl-이 치환 되어 있는 형태의 클로로페놀은 펄프 및 제지분야 및 살균과정을 통해 주로 형성되며, 강한 독성을 가지는 난분해성 물질이다 (심승보, 2009). 특히 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol은 미국 환경청 (USEPA)에서 분류한 수질 중 우선 독성 오염 물질 (priority toxic pollutants)에 속해있는 강력한 발암성 물질이다 (USEPA, 2002).

특히 페놀계 화합물 중에서 할로겐 원소인 염소가 치환되어 있는 chlorophenol은 안정적인 구조로 인해 반응성이 낮아 쉽게 분해되지 않는 것으로 알려져 있다. (Tobajaset al., 2012).

2.5 독성 음이온물질

2.5.1 Chromate (CrO_4^{2-} , 98%)

크롬의 원자량은 51.9, 이온반경 0.67 Å, 전기음성도는 1.66이다. 산화 상태에 따라 Cr(III)와 Cr(VI)의 형태를 가지고 있는데 Cr(VI)의 경우는 chromate(CrO_4^{2-})과 dichromate($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 이온으로 존재한다. 크롬의 $\text{pKa}_1 \approx 5.9$, $\text{pKa}_2 \approx 1.8$ 이고, 일반적으로 6가 크롬이 3가 크롬에 비해서 독성이 훨씬 큰 것으로 알려져 있으며 이동성이 높다 (Banks et al., 2006). 먹는물 기준 0.05 mg/L를 넘지 않아야 하며, 6가 크롬 토양오염우려기준으로는 1지역 5 mg/kg, 2지역 15 mg/kg, 3지역 40 mg/kg 이다.

3가 크롬은 인간의 필수 원소로, 미국의 경우 필수 영양원소로서 크롬의 1일 섭취 권장량을 0.01~0.2mg 으로 정하고 있다. 급성중독의 경우 6가 크롬에 의한 경우가 많으며, 피부 접촉 시 화상, 짓무름, 피부 궤양 등의 국부 증상을 일으키며, 흡입 시 기침, 호흡곤란, 구토, 복통, 신장, 간장 등에 영향을 준다 (조남훈, 2005).

2.5.2 Selenate(SeO_4^{2-} , 95%)

셀레늄은 우리 몸에 꼭 필요할 뿐 아니라 그 효능도 탁월한 것으로 알려져 있다. 먼저, 셀레늄은 세포 노화를 억제하는 항산화력이 매우 좋다고 한다. 항산화제로 잘 알려져 있는 천연 토코페롤의 1950배에 달한다. 그리고 폐암이나 전립선암, 결장암, 직장암의 암 성장을 늦추고 항암능력을 높일 뿐 아니라, 납이나 수은 카드뮴 등의 중금속을 무독한 형태로 변형시켜 몸 밖으로 배출시키는 기능도 있다고 한다. 생식 기능에 관련해서는 정자의 생산량과 활동성을 증가시킨다는 보고도 있다. 그러나 먹는물 기준 0.01 mg/L를 넘지 않아야 하며 셀레늄의 $\text{pKa}_1 \approx 7.31$, $\text{pKa}_2 \approx 3.0$ 이고, 과잉으로 섭취할 경우 셀레노시스라는 증상이 일어나기도 한다. 반면 셀레늄을 섭취하는 양이 부족할 경우에도 우리 몸의 면역 기능의 약화나 심장기능의 쇠약, 그리고 갑상선 등에 이상이 생긴다. 크록사이트, 셀렌화납 등의 희소광물이나 토양 속에 많이 함유되어 있는데, 그 양은 극히 적고 주로 황화물에 수반되어 금속의 셀렌화물로 산출되는데 주로 구리등의 제련 과정에서 제조된다.(한상욱, 2008)

2.6 흡착현상

2.6.1 흡착과 흡착기작

흡착이란 고체와 기체, 기체와 액체 등의 계면에서 기체 혹은 액체 혼합물 중의 목적 성분을 제3의 물질을 이용하여 분리하는 조작으로, 제3의 물질을 흡착제(adsorbent), 흡착되어지는 목적 성분을 흡착질(adsorbate), 흡착제와 흡착질을 조합한 것을 흡착계(adsorption system)라 한다. 흡착제로는 다공성의 넓은 표면적을 가진 물질이 쓰이며 이것은 그림 2.5 과 같이 packed column내에 있다. (화학공학소재연구정보센터)

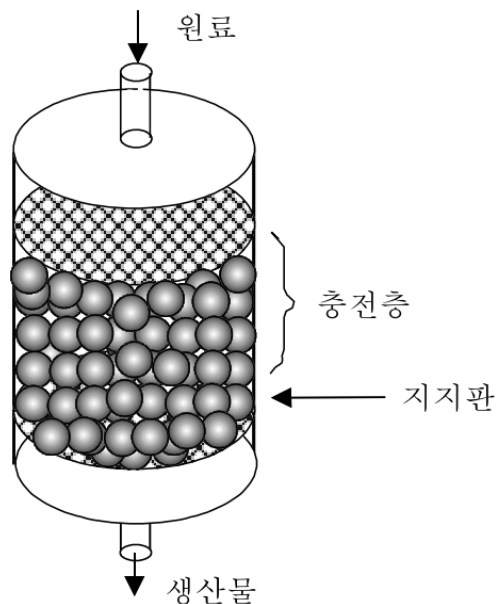


그림 2.5 충전탑 시스템 (화학공학소재연구정보센터)

화학 공업에서 흡착제를 사용하여 기체 혹은 액체 혼합물을 분리, 정제 하거나 불순물의 제거, 유용성분의 회수 등을 행하는 경우가 많다. 공기로부터 산소와 질소의 생산하거나 다공성의 활성탄 등을 흡착제로 사용하여 공기 정화, 하수 및 산업폐수의 고도 처리 등 공해 방지 관련 분야 등에 널리 이용되어지고 있다. (화학공학소재연구정보센터)

흡착(adsorption)은 예를 들어 기체가 고체표면에 접촉되었을 때 기상 농도에 비해 고체표면의 농도가 더 높아지는 현상이다. 흡착과 유사한

현상으로 접촉된 물질이 경계면에만 모이지 않고 다른 물질 내로 투과 확산되어 농도가 전체적으로 증가되는 경우를 흡수 (absorption)라고 부른다. 또한 흡착과 흡수가 동시에 진행되거나 경계면이 애매하여 두 현상을 명확하게 구별하기 어려울 때는 수착 (sorption), 경계면에 흡착된 어느 물질의 농도가 감소되는 현상을 탈착 (desorption) 이라고 부른다. 흡착은 경계면에서 어느 물질의 농도가 증가하는 현상으로 기상, 용액 등의 균일상으로부터 기체 혹은 용질분자가 고체표면과 액상의 계면에 머물게 되는 현상이다. 고체표면에 기체가 응축, 액화되어 농도가 커지는 현상을 흡착이라고 부르지는 않는다. 이 경우에는 계의 온도가 끓는 점보다 낮아 고체표면에 액체가 덮혀지기 때문이다. 흡착에는 화학흡착 (chemical adsorption)과 물리 흡착(physical adsorption)의 두 종류가 있다. 화학 흡착은 흡착제와 흡착된 물질사이에 화학 결합이 생성되는 경우로서 새로운 종류의 표면 화합물이 형성된다고 할 수 있다. 화학 흡착으로서는 구리 표면에 수소가 해리흡착 하는 것을 들 수 있다. 물리 흡착은 주로 분자간의 상호인력에 의해서 일어나며 London dispersion 인력, 영구 쌍극자, 유도 쌍극자 및 quadrupole 쌍극자 등 흡착제와 흡착 분자간의 Van der Waals형의 비교적 약한 인력에 의해서 일어나는 가역 현상이다. 분리조작은 주로 물리흡착에 의해 이루어진다. 기체가 흡착되면 표면에 흡착층이 형성되고 그 바깥쪽에 기체가 있다. 흡착 상태는 고체 표면(흡착제)을 완전히 덮는 상태고 있고, 흡착제의 특정한 흡착점에 드문드문 흡착되는 상태도 있다.

2.6.2 흡착 평형

흡착평형 (adsorption equilibrium)이란 일정 온도 하에서 흡착속도와 탈착속도가 동등하게 된 상태를 말한다. 일반적으로 그 평형상태는 농도, 온도, 흡착량에 의해 결정된다. 흡착제로의 흡착공정에서 일정기간 동안 지나면 액상 중의 용질농도와 흡착제 사이에는 용질농도의 평형상태가 도달된다. 이때가 최고 흡착량이 되며 변수는 세공구조, 내부의 표면적, 표면 화학작용 등의 흡착제의 특성과 분자의 화학적 성질, 분자크기, 친수성, 극 성 등의 흡착질의 특성들이다. 또한 액상에서의 용질의 농도, 온도, pH 같은 물리적 조건 도 중요한 변수로 작용한다 (임재석과 임굉, 2012). 흡착제와 액체상 사이에 평형이 이루어지면 두 상에 분포된 흡착물질의 양은 온도 및 농도에 따라 특정한 관계식으로 나타낼 수 있다. 특히, 온도가 일정하게 유지되는 상태에서 이러한 관계식을 흡착등온식이라 부른다. 실험적으로 결정된 흡착등온식은 흡착공정 의 타당성을 평가하는데 필요한 흡착능력, 가장 적절한 흡착제의 선정과 공정에 소요되는 흡착제 사용량의 대략적인 결정 등에 사용된다. 흡착등온 식은 흡착 장치의 거동해석 과 설계에 필요한 모델링 과정에서 결정적인 역할을 할 뿐만 아니라 흡착열과 같은 열역학적 매개변수의 이론적인 추산이나 해석에 사용된다. (고경열, 2004).

몇 가지 전형적 등온선 모양이 그림 2.6에 표시되어 있다. 선형 등온선은 원점을 통과하며, 흡착량은 유체내의 흡착질의 농도에 비례한다. 위로 볼록한 등온선은 원점을 통과하며, 흡착량은 유체속의 농도에 비례한다. 위로 볼록한 등온선들은 유체농도가 낮아도 비교적 높은 고체 부하를 얻을 수 있기 때문에 흡착에 유리한(favorable) 형이다.

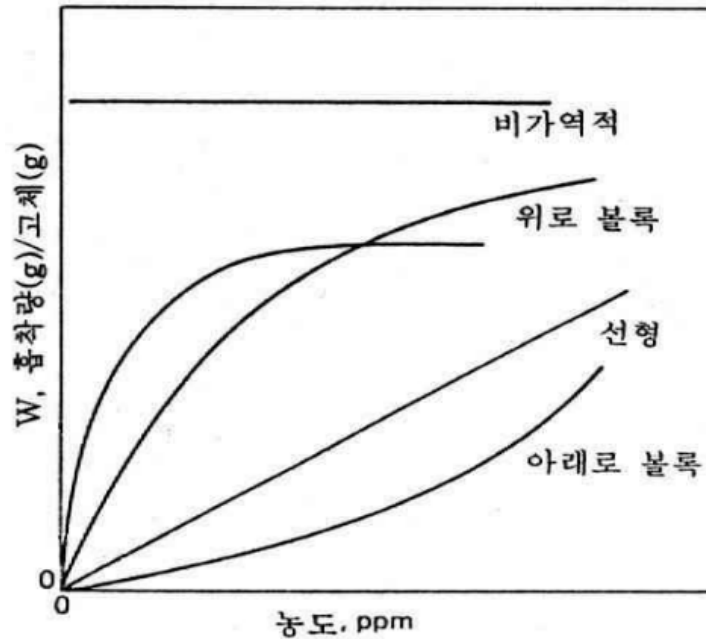


그림 2.6 흡착 등온선 (화학공학소재연구정보센터)

지금까지 발표된 단일 성분의 흡착등온 식은 Langmuir, Gibbs, Potential 이론의 3가지 접근 방법에 의하여 유도되어 왔다. 단일 성분의 흡착등온 식 중 표현방식이 간단하고 계산이 간단 Langmuir, Freundlich 식이 가장 많이 이용되어 왔는데, Langmuir 흡착등온 식은 균일한 흡착 에너지를 갖는 흡착제와 비극성 흡착물질의 경우에 잘 적용되고, 불균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제의 경우는 Freundlich 흡착등온식이 적합한 것으로 알려져 있다 (고경열, 2004). Langmuir 흡착등온 식은 다음과 같은 특성적 가정에 기초를 두고 있다 (임재석과 임평, 2012).

- 1) 고체에 대하여 흡착되는 분자들의 층은 오로지 단분자층 흡착만 이루어진다.
- 2) 흡착은 국부적으로 일어나며 각 흡착 site는 균일하다.
- 3) 흡착된 분자간의 상호영향이 없다.
- 4) 흡착력은 흡착된 분자 수에 무관하다.

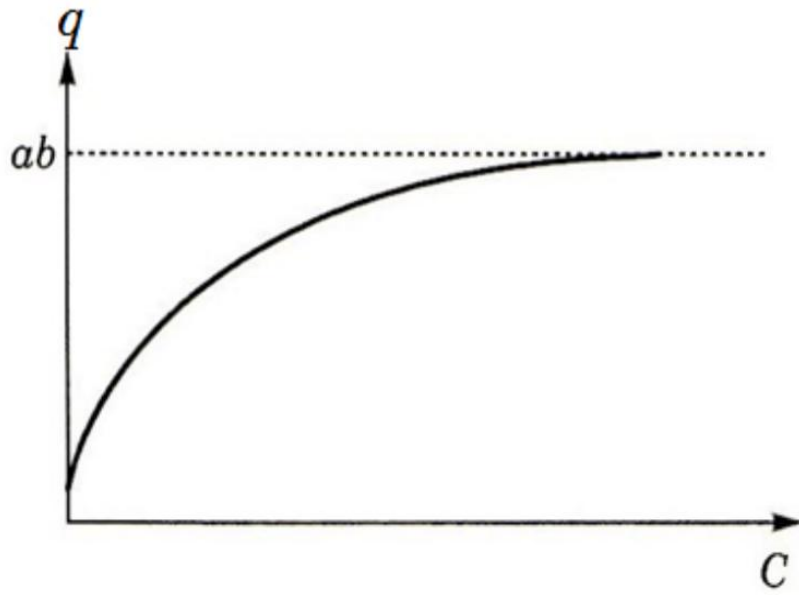
Langmuir 흡착등온 식은 2개의 상수를 포함한 식이다. 이론적 근거는 흡착속도와 탈착 속도가 같다는 것이다. 기본 식은 아래 식 2.1과 같다.

$$q = \frac{X}{M} = \frac{abC}{1+aC} \quad (2.1)$$

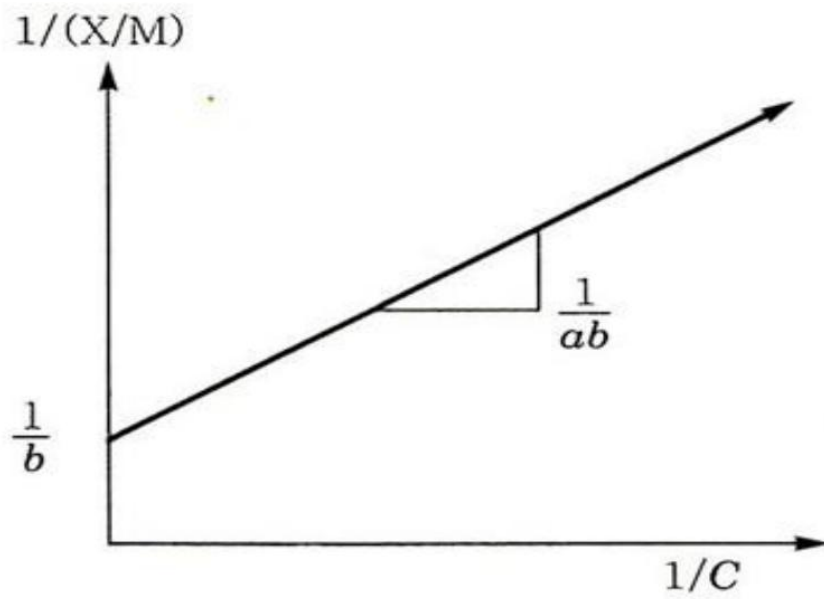
여기서 q 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양 (mg/g), X 는 흡착된 흡착질의 무게 (mg), M 은 사용된 흡착제의 무게 (g), C 는 흡착 후 액상에 남은 흡착질의 농도 (mg/L), a 는 최대 흡착량에 관한 상수, b 는 단위질량당 최대흡착량 (mg/g)이다. 식 2.1을 직선 식으로 나타내면 아래 식 2.2와 같다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{ab} * \frac{1}{c} + \frac{1}{b} \quad (2.2)$$

이 Langmuir 흡착등온식은 물리적 흡착보다는 흡착세기가 크고 흡착량이 작은 화학적 흡착에 적합하다.



(a)



(b)

그림 2.7 Sorption isotherm model

(a) Sorption isotherm, (b) Langmuir sorption isotherm model

(임재석과 임굉, 2012)

Freundlich 방정식은 아래의 식 2.3과 같이 나타낸다.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (2.3)$$

여기서 q_e 는 활성탄 무게당 흡착된 흡착물질의 양 (mg/g), C_e 는 평형상태에서의 피흡착물질의 농도 (mg/L), K 는 실험적 상수로 흡착량의 대소를 나타내며, $1/n$ 은 실험적 상수로서 흡착강도를 나타낸다.

이 식을 대수식으로 바꾸면 아래 식 (2.4)로 나타낸다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

$1/n$ 은 직선의 기울기이다. Freundlich 방정식에서 $1/n$ 값이 0.1~0.5의 경우에는 흡착이 효과적인 상태를 나타내지만, $1/n > 2$ 인 경우에는 비효과적이라는 것을 나타낸다. Freundlich 방정식은 액상에서의 흡착을 보다 정확하게 설명하여 나타내는 식이다. (박성호, 2014)

2.6.3 화약류 오염물질의 흡착기작

유기 오염 물질 및 carbon nanotube 사이의 흡착 작용은 여러 carbon nanotube를 통해 실험해 본 결과 비극성 지방족 < 비극성 방향족 < 니트로 방향 족 순으로 흡착친화력 등이 증가하였으며, 이는 carbon nanotube와 니트로 방향 족 사이에 강한 흡착 상호 작용이 있음을 보고되었다. 니트로 방향족 (electron donors)과 높은 극성 그래핀 시트 (Highly polarizable grapheme sheets)간의 π - π electron-donor-acceptor (EDA) interactions의 흡착작용에 의한 것으로 보고되었다 (박성호, 2014). 즉 black carbon이 가진 electron-rich/poor 한 부분이 2,4-dinitrotoluene, 2,4-trinitrotoluene (TNT) 등과 같은 electron acceptor가 흡착된다는 것으로 규명되었다 (Chen et al., 2007; Sander and Pignatello, 2005).

2.6.4 할로겐화 페놀류 오염물질의 흡착기작

할로겐화 페놀의 경우 온도 및 흡착제의 비표면적 역시 흡착량에 영향을 미치지만, 흡착제의 pH는 할로겐화 페놀의 중요한 역할을 한다. 활성탄의 표면화학은 산소복합체에서 헤테로 원자 함유량에 따라 달라지며, 할로겐화 페놀의 흡착의 경우, pH effect가 흡착공정에서 중요한 역할을 하는 것으로 보고되었다 (Sathishkumar et al., 2009).

2.6.5 독성음이온 물질의 흡착기작

Cr (VI) 흡착은 pH 2.0 - 5.0에서 pH 의존성이 높았으며 최대 Cr (VI) 흡착은 pH 2.0에서 발생하였다. (Demirbas et al., 2004; Vinid et al., 2010; Dong et al., 2011) 이 pH 범위에서 Cr (VI) 흡착 용량의 변화는 부분적으로 용액 및 바이오차 표면에 대한 Cr 종의 pH 의존성 때문일 수 있다. (Chad P. Johnston, 2014)

SeO_4^{2-} 는 hematite에서 내구 표면 복합체만을 형성하지만 goethite와 HFO에서 외부 및 내구 표면 복합체의 혼합물을 형성한다는 것으로 알려져있다. 이 연속적인 흡착 메커니즘은 pH와 이온 강도 모두 크게 영향을 받으며 흡착량은 pH 값이 상승함에 따라 감소하며 pH 8 이상에서는 무시할 수 있다. (Bar-Yosef, 1987)

2.7 메탄 및 수소가스 회수

열분해는 무산소 상태에서 유기물이 열에 의해 분해되어 가스, 오일, Char 부산물이 생성되는 과정이다. 가스 부산물로는 연료로서의 가치가 탁월한 CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO 등이 생성되고, 오일 부산물은 방향족화합물을 포함한 여러 물질이 복합적으로 나타난다. 또한 고형 부산물은 열분해반응의 잔여물로서 탄소가 주성분인 Char로 이루어져 있고, 일부 휘발성분과 재가 포함되어 있다. 반응 온도, 시간 등에 따라 각 부산물과 가스의 발생량이 달라지며, 일반적으로 온도가 높을수록 가스 생성량이 증가하는 반면에 오일 및 Char의 발생량이 감소하는 것으로 알려져 있다 (민동예, 2009). 열분해를 진행할 때 가스의 생성량을 측정하여 식 2.5와 같이 가스 생성량을 측정하였다.

$$\text{mol/g} \cdot \text{min} = \frac{\nu}{22.4} \cdot \frac{V}{100} \cdot \frac{1}{M} \quad (2.5)$$

ν : flow rate (min/L)

V : Gas volume (%)

M : Amount of biomass (g)

2.8 가스의 열량계산

가스의 열량계산법은 International Standard (ISO 6976:1995)의 방법으로 계산을 하였다. 체적 기준 가스 발열량의 온도 t_2 및 압력 p_2 에서 측정된 가스 혼합물의 온도 t_1 및 압력 p_1 에서의 연소는 다음 식으로 계산되었다.

$$H[t_1, V(t_1, p_2)] = \frac{H^\circ [t_1, V(t_2, p_2)]}{Z_{mix}(t_2, p_2)} \quad (2.5)$$

$H[t_1, V(t_2, p_2)]$ 는 체적 기준의 실제 가스 발열량이며 $Z_{mix}(t_2, p_2)$ 는 계량 기준 조건에서의 압축 계수이다.

3. 실험재료 및 실험방법

3.1 실험재료

실험에 사용된 시약 2,4-dichlorophenol ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, 99%), 2,4-dinitrotoluene ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, 97%), Sodium chromate (CrNa_2O_4 , 98%), Sodium selenate ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{Se}$, 95%)는 SIGMA-ALDRICH (U.S.A)에서 구입하였다. 실험에 사용한 biochar의 종류는 총 6가지로 Coffee biochar와 이의 표면을 산, 염기, H_2O_2 처리한 바이오차와, Ar과 이산화탄소로 활성화한 바이오차이다. 실험에 사용된 폴리머는 Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Polystyrene (PS) 으로 SIGMA-ALDRICH (U.S.A)에서 구입하였다. 모든 용액은 Nex Power 1000 (Human, Korea)을 이용하여 제조된 초순수수 (deionized water)를 사용하였다.

3.2 실험 방법

3.2.1 바이오차 제조

본 연구에서는 바이오매스를 열분해 하여 바이오차 (biochar)를 제조하기 위해 커피찌꺼기를 알루미나 보트 (alumina boat)용기에 담고 질소가스로 산소유입을 차단한 전기로 (DTF-80300-TF)에 투입하여 열분해를 개시하였다. 열분해 온도는 550 °C 조건에서 2시간동안 1000 cc/min의 질소가스를 주입하여 열분해를 진행하였다. 열분해 후 얻어진 시료는 상온에서 식힌 후 준비하였다. Ar과 CO₂ activated coffee biochar의 경우 Ar가스와 CO₂ 가스를 사용하여 동일한 조건에서 열분해 하여 제조하였다. 산, 염기, H₂O₂ 표면처리 바이오차의 경우 N₂ 가스상에서 제조된 바이오차 1 g을 40 mL vial 에 1 N HCl 또는 1 N NaOH, 1% H₂O₂를 20 mL 1 hr 동안 교반 후 4000 rpm 원심 분리 후 용액을 제거 후 다시금 1 N HCl 또는 1 N NaOH, 1% H₂O₂를 20 mL 담은 뒤 voltex shaker로 5분간 교반 후 다시금 4000 rpm으로 원심 분리를 진행하여 용액을 제거하였다. 이후 증류수를 20 mL 담은 뒤 voltex shaker로 5분간 교반 후 다시금 4000 rpm으로 원심 분리를 진행하여 용액을 제거하는 3회 실시하여 세척하였다. 이후 세척된 biochar를 80 도에서 12 시간 이상 건조하였다.

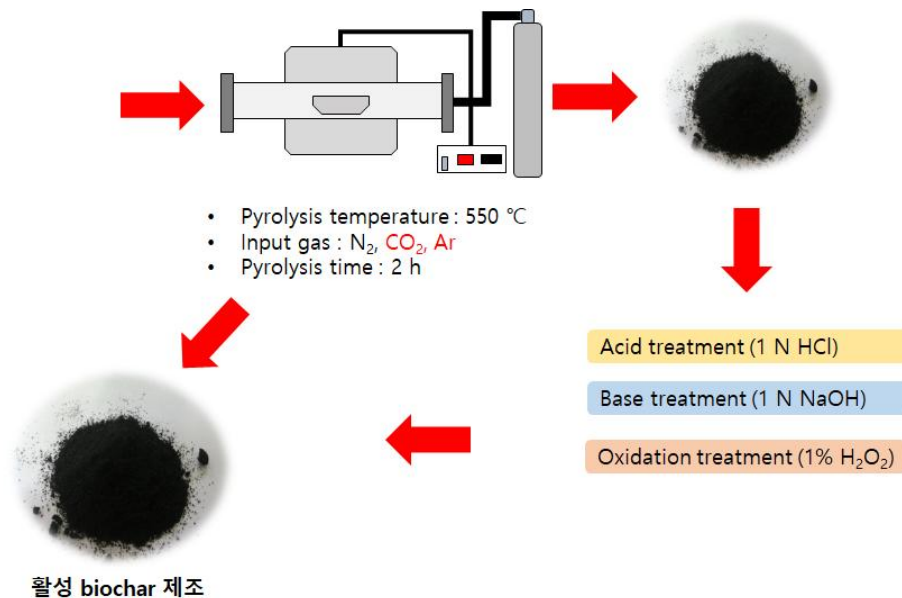


그림 3.1 바이오차 제조 방법

3.2.2 오염물질 흡착실험

실험 방법은 다음과 같다. 오염물질 4가지를 건조 질량 기준으로 환산하여 각각 초순수에 용해시켜 DNT는 10~180 mg/L, DCP는 65~800 mg/L, CrO_4^{2-} 은 80~660 mg/L, SeO_4^{2-} 는 150~740 mg/L, 농도의 용액을 제조하였다. 40 mL vial에 각각의 오염물질 용액 20 mL를 넣고 흡착제로 사용한 coffee biochar, CO_2 coffee biochar, Ar Coffee biochar, H_2O_2 coffee biochar, Acid coffee biochar, base coffee biochar 의 양을 DNT와 DCP의 경우 0.05g 으로 하였으며, CrO_4^{2-} 와 SeO_4^{2-} 는 0.1 g 으로 하여 농도별로 제조된 용액에 각각 넣은 후 shaker에서 180 rpm 으로 shaking을 하였다. 실험 시간은 12시간으로 실험하였으며, 샘플은 $0.45\mu\text{m}$ membrane filter로 filtration 후 HPLC (Ultimate®3000, DIONEX), IC (ICS-1100, DIONEX), 로 분석하였다. 모든 실험은 상온에서 진행되었으며 오차를 줄이기 위하여 duplicate로 실험하였다. 또한 독성금속의 흡착량은 용액의 pH에 크게 영향을 받기 때문에 DNT와 DCP 용액의 pH는 4.5~5.0 사이로 조절하였으며, CrO_4^{2-} 와 SeO_4^{2-} 는 pH를 4와 7로 조절하여 실험을 진행하였다.

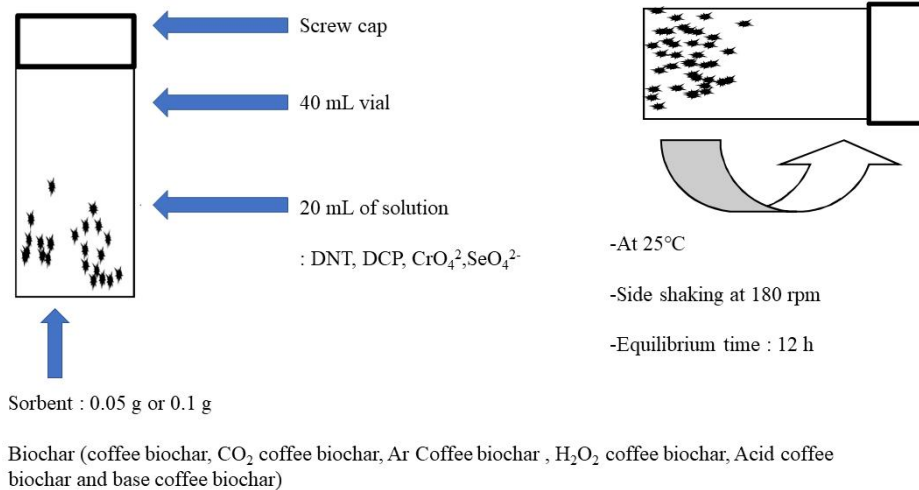


그림 3.2 Schematic diagram of batch experiments

3.2.3 가스 회수 실험

실험 방법은 다음과 같다. 본 연구에서는 바이오매스와 폴리머를 열분해하여 메탄과 수소를 제조하였다. 커피찌꺼기와 PE, 커피찌꺼기와 PP, 커피찌꺼기와 PS을 95:5와 85:20, w/w %로 제조하여 알루미늄 보트 용기에 담고 미리 예열된 전기로(DTF-80300-TF)에 투입하여 열분해를 하였다. 열분해 온도는 550 °C로 50분 동안 0.5 L/min의 질소 가스를 주입하여 열분해를 진행하였다. 열분해를 하며 발생하는 가스는 0.45 μ m vent filter 이용하여 filtration 후 메탄가스는 YUANTE사의 SKY2000-M2를 사용하여 측정하였으며, 수소가스는 YUANTE사의 SKY2000-H2를 사용하여 가스 생산량을 측정하였다.

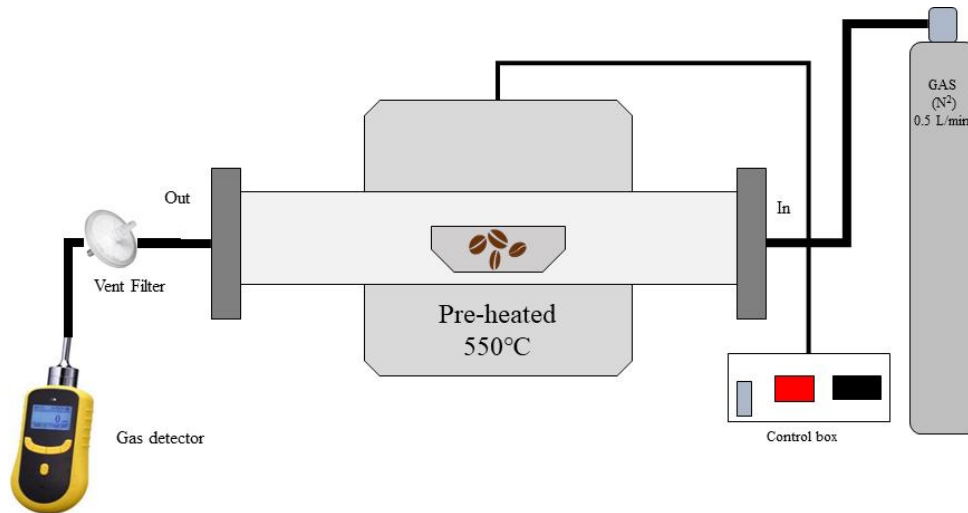


그림 3.3 Schematic diagram of gas recovery experiment

3.3 바이오차 물리화학적 특성분석

본 연구에서는 pH, PZC, BET surface area, 양이온교환용량(CEC), 음이온교환용량(AEC), E.A., FE-SEM, XPS 등의 분석기기를 활용하여 고성능 바이오차의 모양 및 크기, 분자구조와 결합 분석, 결정 및 입자 형태 분석 등 사용된 biochar의 기본성상을 알아보기 위하여 다음과 같은 분석을 실시하였다.

고성능 바이오차의 pH를 분석하기 위해 Rump와 Krist (1988)가 제안한 방법을 채택하였으며, 방법은 -10 mesh 시료 20 g과 증류수 50 mL를 혼합시켜 30 분간 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 Faria와 Orfao 그리고 Pereira (2004)가 제안한 방법을 채택하였다. 100 mL 플라스크에 0.01 M NaCl 50 mL를 pH 2 ~ 12로 고정한 다음 각각의 플라스크에 0.15 g의 흡착제를 넣고 shaker에서 48시간 동안 교반한 후 pH를 측정하였다.

고성능 바이오차의 크기 분포, 부피를 알아보기 위한 BET surface area는 Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface analyzer (Nanoporosity-XQ, (주) 미래에스아이, Korea)로 측정하였으며, 바이오차 샘플을 흡착가스의 액화온도까지 내린 후에 흡착가스에 노출시켜 흡착곡선을 얻어 이 흡착곡선을 분석, 계산하여 분석하였다.

Cation exchange capacity (CEC)는 Hesse (1971)가 제안한 방법을 채택하였다. 방법은 -10 mesh 시료 0.5 g을 pH 8.2의 1 M NaOAc 용액 3 mL를 넣고 shaker에서 약 5 분간 교반하고 원심분리기로 2500 rpm의 속도로 용액을 제거하는 과정을 4회 반복하여 토양을 완전히 포화시킨 다음 95% 에탄올 3 mL로 이 과정을 각각 4회 반복하여 초과용액을 제거한 후 pH 7의 1 M NH₄OAc 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.

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

Anion exchange capacity (AEC) 는 Lawrinenko and Laird (2015)가 제안한 방법을 채택하였다.

- 1) 20 mL vial 에 biochar 1 g 과 초순수 10 mL를 넣고 NaOH 와 HBr 사용하여 pH 4, pH 6, pH 8 로 조절한다.
- 2) 2주 후 원심분리 후 용액을 최대한 제거한다.
- 3) 1 M KBr 을 2 mL 넣고 2일동안 180 rpm 으로 교반시킨다.
- 4) 초순수로 세척하여 전기전도도를 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하로 만들어 준다.
- 5) 세척을 끝낸 1 g biochar 을 250 mL vial에 2.5 M CaCl_2 2 mL 과 50 mL 초순수를 넣은 후 2일동안 180 rpm 으로 교반시킨다.
- 6) 148 mL 초순수를 넣고 200 mL 를 만들어 0.45 μm 멤브레인 필터 로 필터링한다.
- 7) 초순수를 이용하여 10배 희석한다.
- 8) 희석수를 IC를 통해 Br^- 을 분석하여 아래의 식 3.2에 의해 구하였다.

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

시료를 섭씨 1000 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 고온에서 연소하여 각종 원소를 함유한 가스로 분해시켜 산화 환원로에서 안정한 화합물로 변환되어 chromatographic column으로 분리되며, 이 들 가스의 열전도를 측정하여 원소의 종류와 함량을 구하는 E.A.는 elemental Analyzer (E.A., Vario-Micro Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)로 분석하였다.

고성능 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 Emmission Scanning Electron Microscope, JSM-6500, JEOL, Japan) 로 분석하였다.

고성능 바이오차 표면의 구성원소, 조성비 및 화학적 결합상태나 물질간의 상호결합에 의해 형성되는 계면의 특성 분석을 위해 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 수행하였고, 광전자들의 binding energy를 측정하여 분석하였다.

3.4 바이오차 물리화학적 특성 규명

실험에 사용한 6가지 biochar (Coffee biochar, Acid coffee biochar, Base coffee biochar, H₂O₂ coffee biochar, Ar-activated coffee biochar, CO₂-activated coffee biochar) 각각에 대한 특성을 파악하였다.

3.4.1 FE-SEM 분석 결과

커피 바이오차 FE-SEM 결과를 그림 3.1~3.6과 같이 나타내었다. Coffee biochar, Base coffee biochar, Acid coffee biochar, H₂O₂ coffee biochar, Ar-activated coffee biochar, CO₂-activated coffee biochar는 다공성구조인 것을 알 수 있었다.

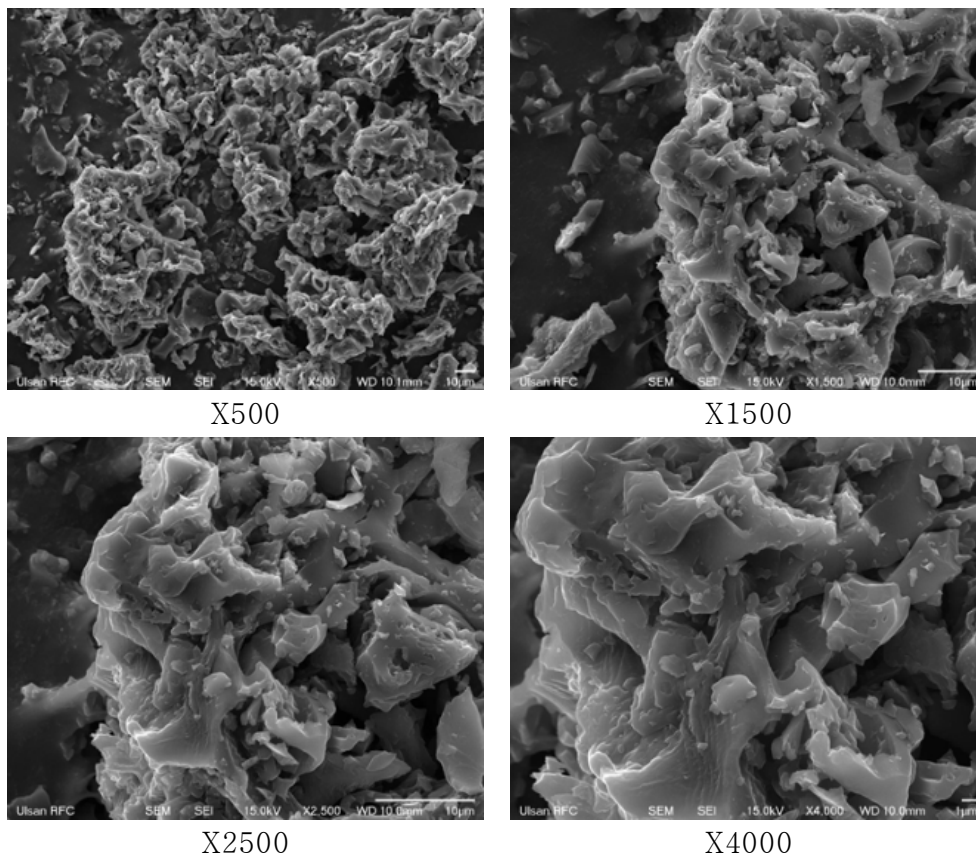
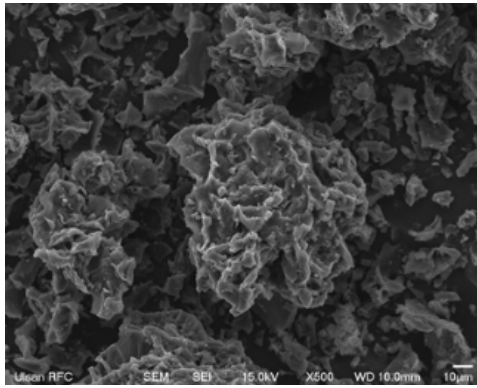
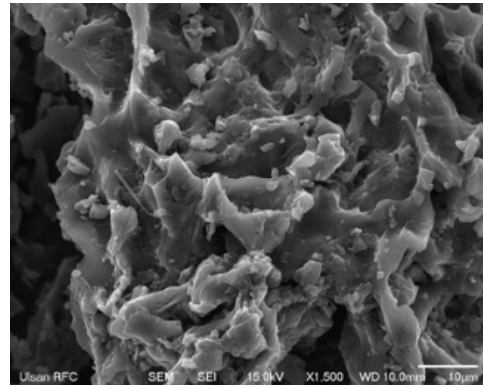


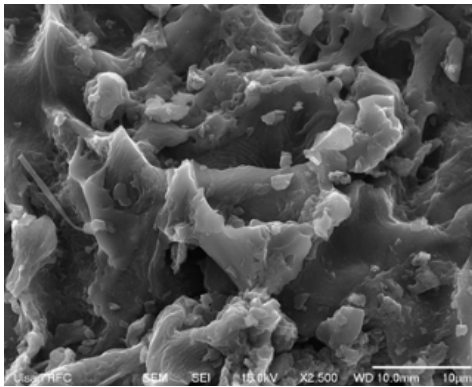
그림 3.4 Coffee biochar의 SEM image



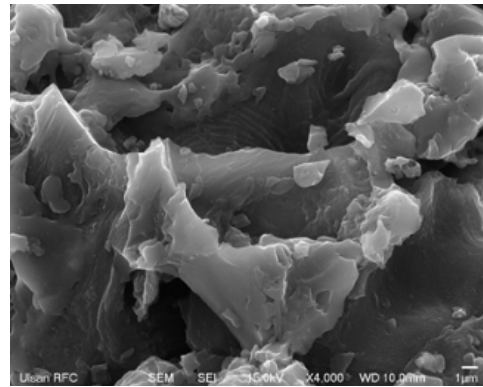
X500



X1500

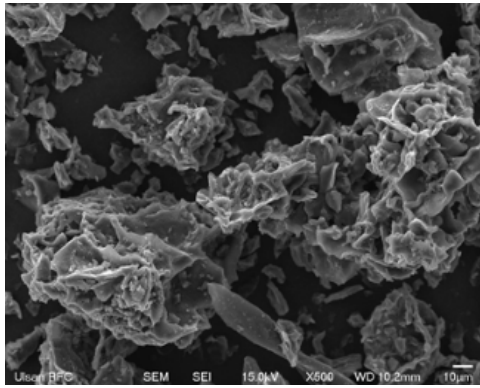


X2500

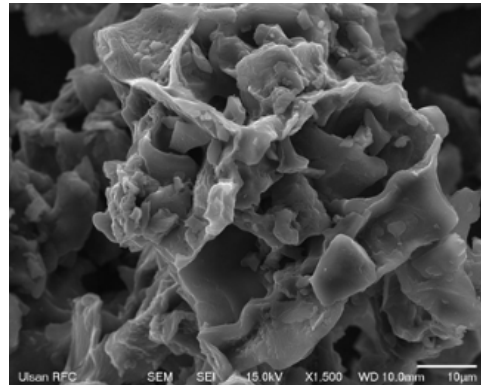


X4000

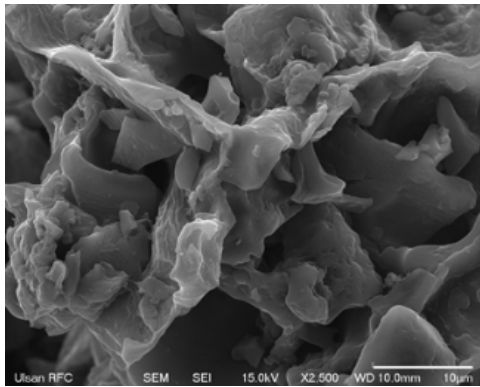
그림 3.5 Coffee biochar (base treatment)의 SEM image



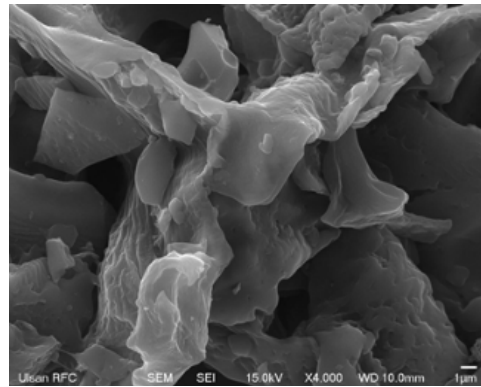
X500



X1500

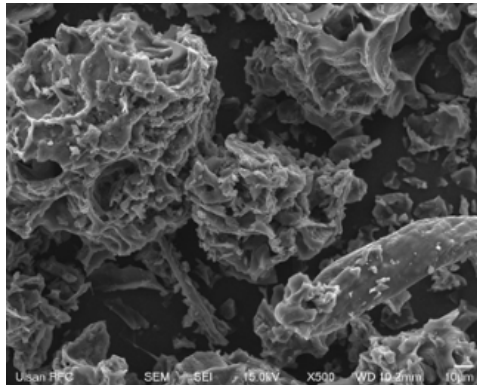


X2500

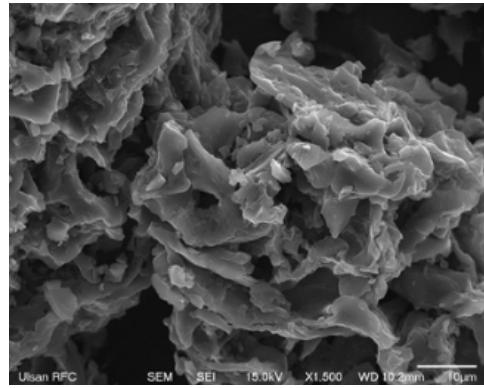


X4000

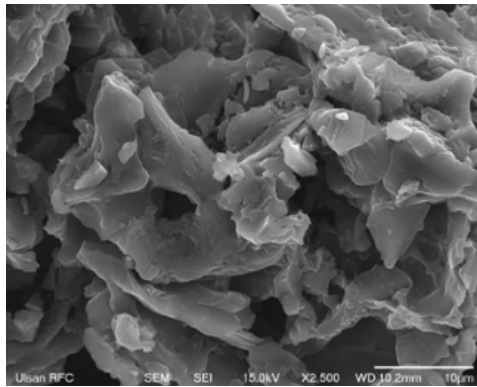
그림 3.6 Coffee biochar (acid treatment)의 SEM image



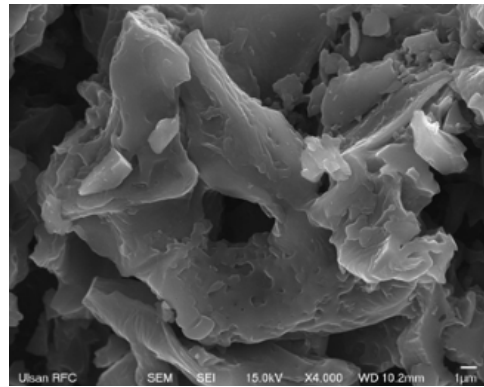
X500



X1500

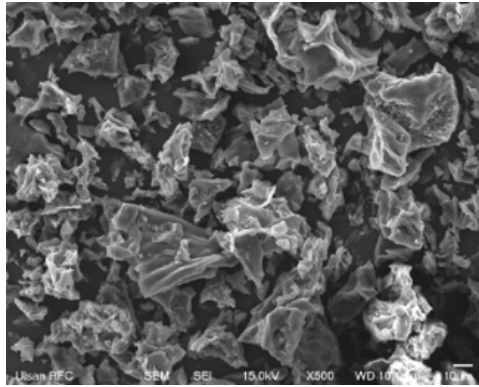


X2500

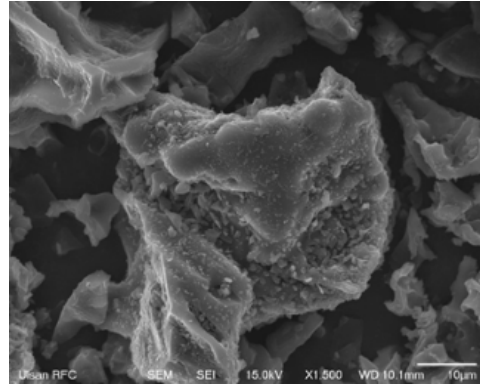


X4000

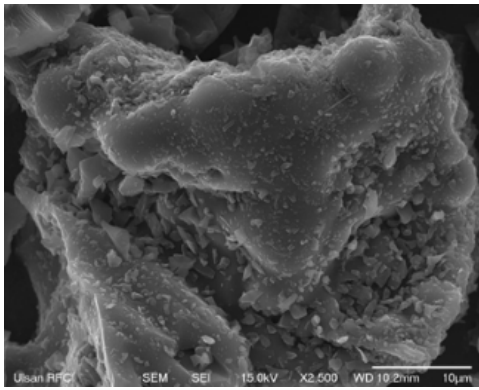
그림 3.7 Coffee biochar (H_2O_2 treatment)의 SEM image



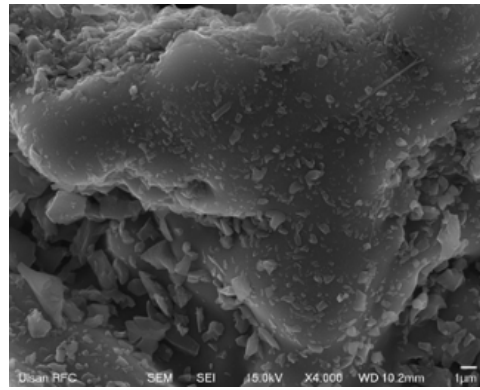
X500



X1500

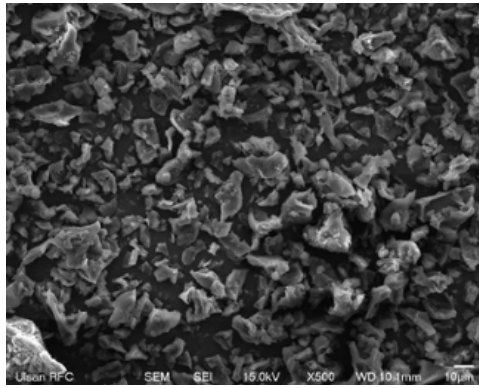


X2500

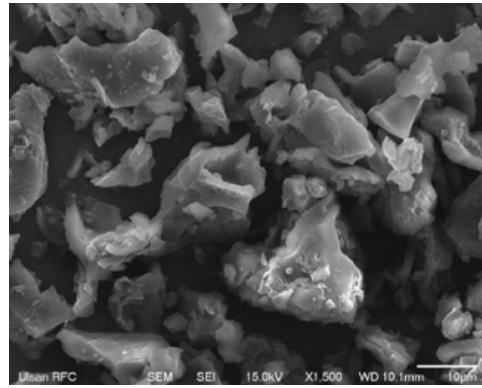


X4000

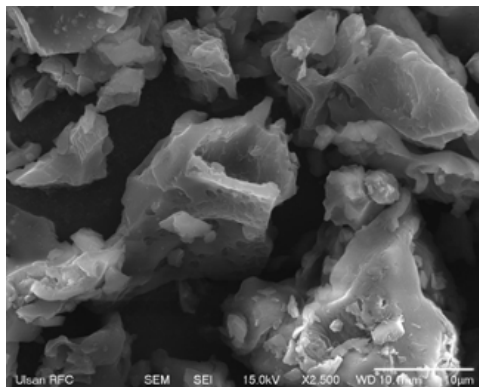
그림 3.8 Coffee biochar (Ar activated)의 SEM image



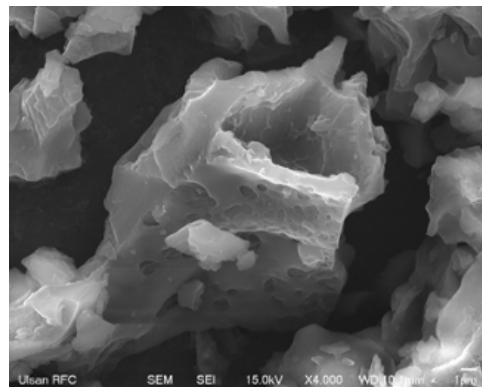
X500



X1500



X2500



X4000

그림 3.9 Coffee biochar (CO₂ activated)의 SEM image

3.4.2 원소분석 결과

원소분석의 결과는 표 3.1, 3.2, 3.3와 같이 나타났다. 바이오차의 Carbon의 경우 coffee biochar (62.5 wt.%), CO₂ coffee biochar (63.3 wt.%), Ar Coffee biochar (56.2 wt.%), H₂O₂ coffee biochar (61.8 wt.%), Acid coffee biochar (60.1 wt.%), base coffee biochar (79.9 wt.%)로 Ar으로 활성화한 biochar (56.2%)를 제외한 대부분의 biochar는 C의 함량은 60% 이상이었으며 그중 NaOH로 처리한 base treatment의 경우 79.9%로 가장 높은 C함량을 지니고 있었다. Oxygen은 coffee biochar (3.2 wt.%), CO₂ coffee biochar (2.7 wt.%), Ar coffee biochar (7.1 wt.%), H₂O₂ coffee biochar (3.8 wt.%), Acid coffee biochar (3.8 wt.%), base coffee biochar (9.4 wt.%)로 두 번째로 oxygen의 함량이 높았다. 원소 분석을 통해 biochar는 대부분 C으로 구성되었음을 확인하였다.

Rice straw 와 spent coffee ground의 원소분석 결과 Carbon의 경우 rice straw (39.6%)과 spent coffee ground (46.46%)로 커피의 C함량이 볏짚보다 많았다.

Polymer의 원소분석 문헌조사 결과 Carbon의 경우 PE (78.18%), PP (83.74%), PS (90.40%)으로 대부분의 polymer의 C의 함량은 78% 이상이었다.

III 3.1 Elemental analysis of biochars

(Unit : wt.%)

Sorbent	C	H	N	S	O
Coffee Biochar	62.5	2.3	0.9	0.2	3.2
Coffee Biochar (CO ₂)	63.3	2.0	0.6	0.1	2.7
Coffee Biochar (Ar)	56.2	2.2	0.6	0.2	7.1
Coffee Biochar (H ₂ O ₂)	61.8	2.4	0.7	0.1	4.2
Coffee Biochar (Acid)	60.1	2.1	0.7	0.1	3.8
Coffee Biochar (Base)	79.9	2.8	4.5	0.1	9.4

⚡ 3.2 Elemental analysis of rice straw and spent coffee grounds

(Unit : wt.%)

Sorbent	C	H	N	S	O
Rice straw	39.6	5.72	1.28	0.042	40.6
Spent coffee ground	46.46	6.39	3.30	0.067	40.256

⚡ 3.3 Elemental analysis of polymer wastes

(Unit : wt.%)

Sorbent	C	H	N	S	O
PE	78.18	12.84	0.06	0.08	3.61
PP	83.74	13.71	0.98	0.08	0.98
PS	90.40	8.56	0.18	0.08	0.18

(Dingding Yao, 2018)

3.4.3 바이오차 특성분석 결과

바이오차 특성분석 결과를 표 3.2에 나타내었다. pH 분석 결과 coffee biochar (9.1), CO₂ coffee biochar (8.6), Ar Coffee biochar (10.2), H₂O₂ coffee biochar (9.9), Acid coffee biochar (3.9), base coffee biochar (9.3)으로 Acid coffee biochar의 pH는 3.9로 산성이며, 나머지 5가지 바이오차는 염기성을 띠었다. 비표면적 분석 결과 coffee biochar (3.4 m²/g), CO₂ coffee biochar (5.0 m²/g), Ar Coffee biochar (4.9 m²/g), H₂O₂ coffee biochar (2.3 m²/g), Acid coffee biochar (3.5 m²/g), base coffee biochar (4.2 m²/g)으로 나타났다. 양이온교환용량 분석 결과 coffee biochar (85.6 meq/100g), CO₂ coffee biochar (72.1 meq/100g), Ar Coffee biochar (43.4 meq/100g), H₂O₂ coffee biochar (33.4 meq/100g), Acid coffee biochar (35.6 meq/100g), base coffee biochar (35.3 meq/100g)으로 모두 높은 양이온교환용량 값을 나타내고 있었다.

III 3.4 Properties of biochars

	pH	BET surface area (m ² /g)	CEC (meq/100g)	PZC
Coffee Biochar	9.1	3.4	85.6	9.3
Coffee Biochar (CO ₂)	8.6	5.0	72.1	8.5
Coffee Biochar (Ar)	10.2	4.9	43.4	10.5
Coffee Biochar (H ₂ O ₂)	9.9	2.3	33.4	8.7
Coffee Biochar (Acid)	3.9	3.5	35.6	2.4
Coffee Biochar (Base)	9.3	4.2	35.3	9.6
RS biochar	10.9	16.7	3.1	8.2
WC biochar	6.5	55.3	14.4	6.7

3.4.4 바이오차 AEC 분석 결과

커피 바이오차 AEC 분석 결과를 표 3.3에 나타내었다. AEC 분석 결과 pH 8 기준으로 coffee biochar (155.94 meq/100g), CO₂ coffee biochar (157.38 meq/100g), Ar Coffee biochar (176.29 meq/100g), H₂O₂ coffee biochar (147.33 meq/100g), Acid coffee biochar (342.86 meq/100g), base coffee biochar (152.86 meq/100g)으로 Acid coffee biochar가 347.43 meq/100g 으로 가장 높은 음이온교환용량 값을 나타내고 있었으며, 독성 음이온인 크롬과 셀레늄 오염물질 흡착에 유리할 것이라 예상된다.

☐ 3.5 AEC of biochars

(Unit : meq/100g)

Sorbent	pH 4	pH 6	pH 8
Coffee Biochar	127.27	124.99	155.94
Coffee Biochar (CO ₂)	130.08	142.56	157.38
Coffee Biochar (Ar)	162.57	172.57	176.29
Coffee Biochar (H ₂ O ₂)	148.50	151.55	147.33
Coffee Biochar (Acid)	283.43	347.43	342.86
Coffee Biochar (Base)	146.00	171.71	152.86
RS biochar	85.7	86.9	91.5
WC biochar	87.1	83.9	89.5

3.4.5 바이오차 XPS 분석결과

커피 바이오차 XPS 분석 결과를 그림 3.7~3.8에 나타내었다. C1s 분석 결과 284.4 eV에서 C-C 피크, 즉 carbon bonding이 있음을 확인하였으며 coffee biochar 에서는 C-O peak 및 C=O peak가 전체적으로 활성화 되어 있다. O1s 분석 결과 coffee biochar (CO₂ base), coffee biochar (acid treatment), coffee biochar (Ar base)의 경우 531.5~532 eV 사이에서 organic O-C peak 가 나타났으며 coffee biochar (H₂O₂ treatment), coffee biochar (base treatment)의 경우 533 eV의 organic O=C peak가 더욱 활성화 되어있다.

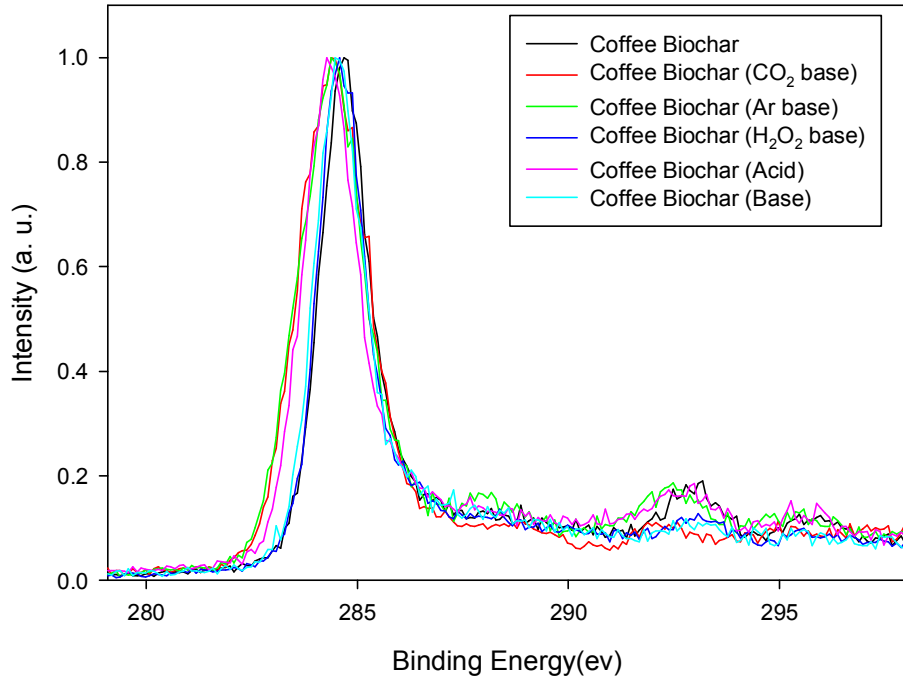


그림 3.10 XPS spectra of biochars (C1s)

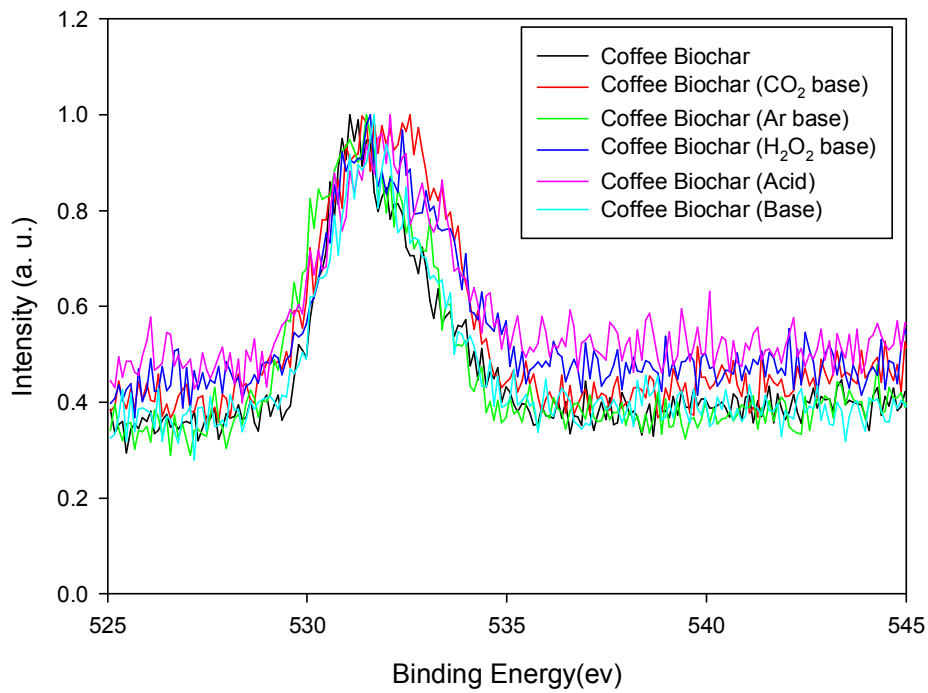


그림 3.11 XPS spectra of biochars (O1s)

3.5 오염물질 분석

DNT, DCP 분석에 사용한 기기는 DIONEX (U.S.A)사의 HPLC (Ultimate®3000)이며 컬럼은 Acclaim® 120 C18 5um 120Å (4.6 X 250 mm)를 사용하였으며 DNT 분석조건은 254 nm에서 흡광도 측정과 methanol과 DIW을 50:50 비율로 혼합한 eluent, DCP 분석조건은 224 nm에서 흡광도 측정과 methanol과 DIW을 60:40 비율로 혼합한 eluent 를 isocratic method에 의해 1 ml/min의 속도로 흘려주었다. 시료의 주입량은 100 µl 이며, Ultimate® 3000 wavelength detector를 이용하였고 Ultimate® column compartment의 온도는 25 °C로 맞춰 실험하였다. DNT, DCP retention time은 각각 21.6분, 17.5분이었다.

CrO₄²⁻, SeO₄²⁻ 분석에 사용한 기기는 DIONEX (U.S.A)사의 IC (DIONEX AS-DV, DIONEX ICS-1100)이며 컬럼은 분석컬럼 (4 X 250 mm) 과 가드컬럼 (4 X 50 mm)으로 구성되어 있으며 IonPacAG22, AS22, 4mm 를 사용하였다. 분석조건은 4.8 mM Sodium carbonate 와 1.0 mM Sodium bicarbonate 를 혼합한 eluent를 1.5 mL/min 의 속도로 흘려주었다. 시료의 주입량은 10 µL 이며, 온도는 30 °C로 맞춰 실험하였다. CrO₄²⁻ retention time은 각각 21.5분, 9.5분, 7.7분이었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 DNT 흡착

DNT에 대한 6가지 바이오차와 대조군인 벚집 바이오차와 GAC의 평형 흡착 결과를 그림 4.1에 나타내었다. 또한 그림 4.1에서 얻어진 결과를 Langmuir와 Freundlich 모델 식에 대입하여 두 모델 식에 대한 선형관계도를 표 4.1에 정리 하였다. DNT 의 Langmuir 모델 식과 Freundlich 모델 식 간의 상관계수를 비교하였을 때 전체적으로 비슷한 상관계수를 보이고 있으나 전체적으로 Langmuir의 R^2 값이 1에 근접하기 때문에 Langmuir 모델로 흡착량을 평가하였다.

바이오차 흡착량은 CF biochar 14.75 mg/g, Ar Cf biochar 4.94 mg/g, CO₂ CF biochar 6.10 mg/g, Acid CF biochar 1.73 mg/g, Base CF biochar 3.63 mg/g, H₂O₂ CF biochar 2.55 mg/g이며 대조군인 RS biochar 와 WC biochar는 각각 11.65 mg/g와 21.51 mg/g이다.

실험결과 Ar과 CO₂로 활성화시킨 biochar의 경우 최대흡착량이 각각 4.94 mg/g와 6.10 mg/g으로 최대 흡착량이 14.75 mg/g 인 CF biochar 보다 떨어지는 편이었으나, 다른 Acid, Base, H₂O₂으로 표면 처리한 biochar 보다 높은 흡착력을 보이고 있어 이는 biochar표면의 functional group이 물속의 DNT 제거 메커니즘에 영향을 주는 것으로 보인다. 그리고 대조군인 RS와 WC 바이오차와 비교를 하였을 때 비표면적이 DNT 흡착의 주요기작 중 하나였으며, WC biochar의 비표면적은 55.3 m²/g으로 가장 높은 비표면적을 보여주었으며 흡착량은 22.51 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였다.

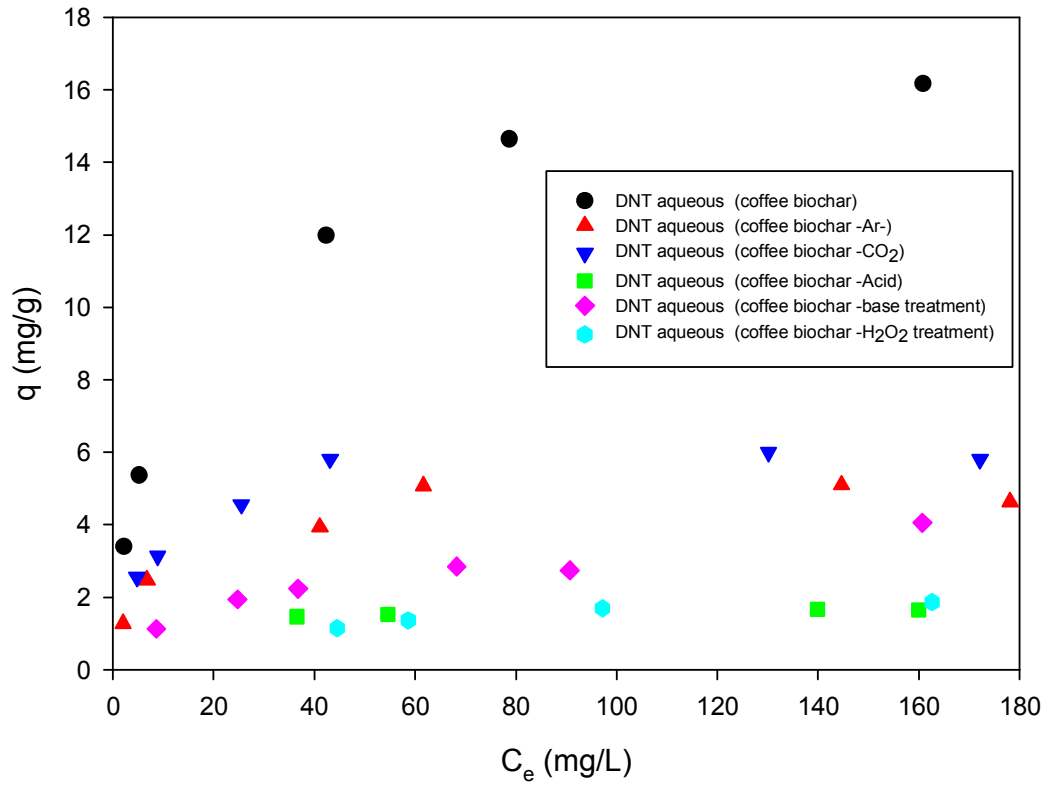


그림 4.1 커피 바이오차의 DNT 흡착 그래프

⌘ 4.1 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of DNT onto sorbent

Geo Sorbent	Langmuir sorption isotherm			Freundlich sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²	1/n	K _f (mg/g)	R ²
CF biochar	0.13	14.75	0.99	0.37	2.76	0.98
CF biochar -Ar-	0.17	4.94	0.99	0.29	1.23	0.91
CF biochar -CO ₂ -	0.14	6.10	0.97	0.24	1.92	0.88
CF biochar -Acid-	0.14	1.73	0.98	0.09	1.08	0.98
CF biochar -Base-	0.05	3.63	0.98	0.41	2.04	0.97
CF biochar -H ₂ O ₂ -	0.02	2.55	0.98	0.37	3.42	0.95
RS biochar	0.09	11.65	0.98	0.23	3.82	0.83
WC biochar	0.02	21.51	0.95	0.50	1.57	0.86

4.2 DCP 흡착

DCP에 대한 6가지 바이오차와 대조군인 벚집 바이오차와 Graphite의 평형 흡착 결과를 그림 4.2에 나타내었다. 또한 그림 4.2에서 얻어진 결과를 Langmuir와 Freundlich 모델 식에 대입하여 두 모델 식에 대한 선형 관계정도를 표 4.2에 정리 하였다. DCP 의 Langmuir 모델 식과 Freundlich 모델 식 간의 상관계수를 비교하였을 때 전체적으로 비슷한 상관계수를 보이고 있으나 전체적으로 Langmuir의 R^2 값이 1에 근접하기 때문에 Langmuir 모델로 흡착량을 평가하였다.

바이오차 흡착량은 CF biochar 8.07 mg/g, Ar Cf biochar 8.25 mg/g, CO₂ CF biochar 5.91 mg/g, Acid CF biochar 16.1 mg/g, Base CF biochar 9.41 mg/g, H₂O₂ CF biochar 7.88 mg/g이며 대조군인 RS biochar 와 Graphite는 각각 256.41 mg/g와 6.72 mg/g이다.

DCP 흡착에 영향을 주는 것은 pH과 PZC이며 CF biochar의 pH는 9.1, Ar Cf biochar는 10.2, CO₂ CF biochar는 8.6, Acid CF biochar는 3.9, Base CF biochar는 9.3, H₂O₂ CF biochar는 9.9, RS biochar는 10.9, WC 바이오차는 6.5이며 각각의 PZC는 CF biochar의 pH는 9.3, Ar Cf biochar는 10.5, CO₂ CF biochar는 8.5, Acid CF biochar는 2.4, Base CF biochar는 9.6, H₂O₂ CF biochar는 8.7, RS biochar는 8.2, WC 바이오차는 6.7이다. DCP의 pK_a는 7.90으로 평형상태의 pH가 pK_a 보다 낮게 나온 Acid coffee biochar 와 WC biochar 의 경우 페놀 내부의 음이온화 되지 않은 수소원자가 영향을 주는 것으로 보아 pH가 DCP 흡착의 주요 메커니즘이었다.

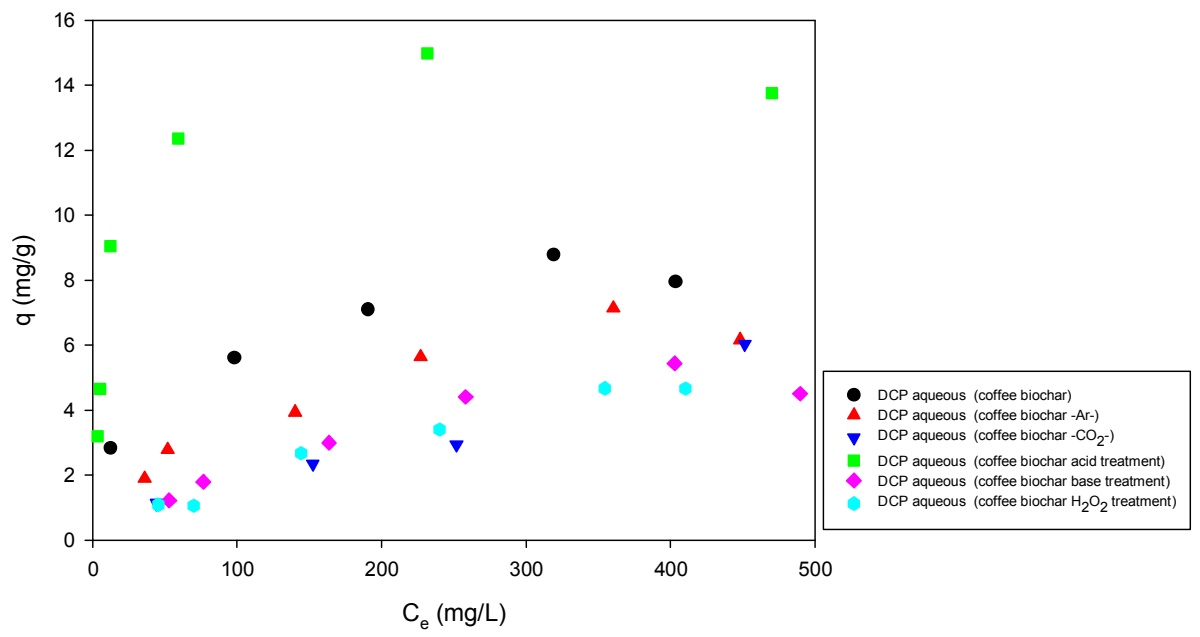


그림 4.2 커피 바이오차의 DCP 흡착 그래프

⌘ 4.2 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of DCP onto sorbent

Geo Sorbent	Langmuir sorption isotherm			Freundlich sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²	1/n	K _f (mg/g)	R ²
CF biochar	0.04	8.07	0.97	0.32	1.29	0.98
CF biochar -Ar-	0.01	8.25	0.97	0.49	2.73	0.95
CF biochar -CO ₂ -	0.01	5.91	0.97	0.68	12.48	0.96
CF biochar -Acid-	0.01	16.1	0.99	0.28	3.10	0.829
CF biochar -Base-	0.003	9.41	0.99	0.64	9.23	0.94
CF biochar -H ₂ O ₂ -	0.003	7.88	0.99	0.67	11.5	0.99
RS biochar	0.07	4.83	0.87	1.62	0.23	0.86
WC biochar	0.01	36.9	0.99	1.81	1.22	0.95

4.3 Chromate 흡착

Chromate에 대한 6가지 바이오차와 대조군인 볏짚 바이오차와 Graphite의 평형 흡착 결과를 그림 4.3에 나타내었다. 또한 그림 4.3에서 얻어진 결과를 Langmuir와 Freundlich 모델 식에 대입하여 두 모델 식에 대한 선형관계정도를 표 4.3에 정리 하였다. Chromate의 Langmuir 모델 식과 Freundlich 모델 식 간의 상관계수를 비교하였을 때 전체적으로 비슷한 상관계수를 보이고 있으나 전체적으로 Langmuir의 R^2 값이 1에 근접하기 때문에 Langmuir 모델로 흡착량을 평가하였다.

바이오차 흡착량은 CF biochar 42.92 mg/g, Ar Cf biochar 13.93 mg/g, CO₂ CF biochar 21.32 mg/g, Acid CF biochar 55.87 mg/g, Base CF biochar 44.05 mg/g, H₂O₂ CF biochar 35.46 mg/g 이며 대조군인 RS biochar 와 WC biochar는 각각 15.00 mg/g와 4.43 mg/g이다. 모든 커피 biochar가 대조군은 RS biochar와 WC 바이오차보다 흡착성능이 좋았으며 Acid CF biochar의 흡착량이 가장 높았다. 표 3.4에서 보면 Chromate 흡착에 영향을 주는 것은 AEC 이었다. AEC값은 pH 8을 기준으로 coffee biochar (155.94 meq/100g), CO₂ coffee biochar (157.38 meq/100g), Ar Coffee biochar (176.29 meq/100g), H₂O₂ coffee biochar (147.33 meq/100g), Acid coffee biochar (342.86 meq/100g), base coffee biochar (152.86 meq/100g)으로 AEC의 값이 증가할수록 흡착량도 증가하였다.

이를 바탕으로 보아 CF biochar는 독성음이온인 크롬 오염물질 흡착제로서의 가능성을 보이고 있었다.

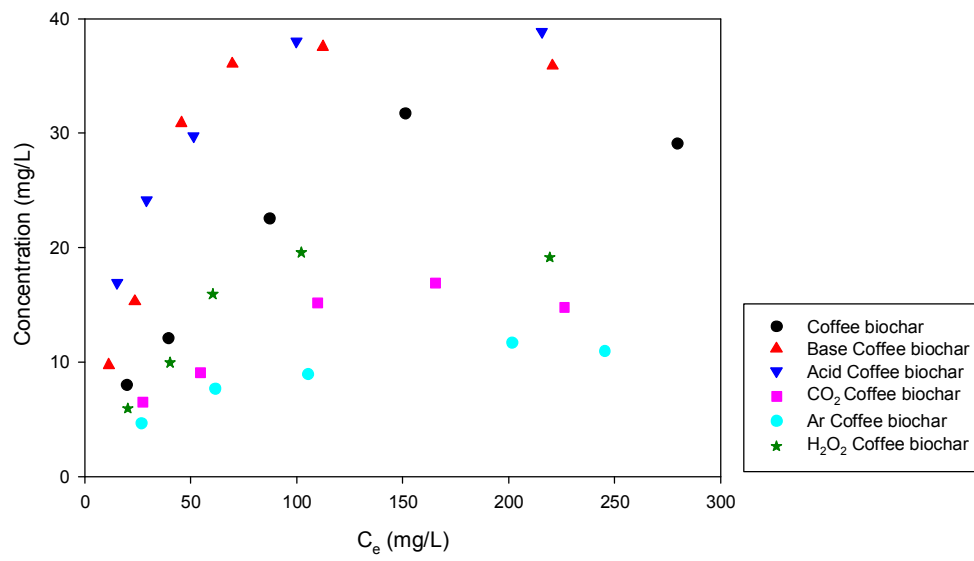


그림 4.3 커피 바이오차의 Chromate 흡착 그래프

⚡ 4.3 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of Chromate onto sorbent

Geo Sorbent	Langmuir sorption isotherm			Freundlich sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²	1/n	K _f (mg/g)	R ²
CF biochar	0.11	42.92	0.98	0.54	1.71	0.98
CF biochar -Ar-	0.02	13.93	0.99	0.40	1.36	0.95
CF biochar -CO ₂ -	0.02	21.32	0.96	0.45	1.55	0.89
CF biochar -Acid-	0.02	55.87	0.98	0.78	3.69	0.87
CF biochar -Base-	0.04	44.05	0.99	0.30	8.30	0.87
CF biochar -H ₂ O ₂ -	0.01	35.46	0.97	0.51	1.51	0.83
RS biochar	0.10	15.00	0.98	10.21	8.09	0.90
WC biochar	0.01	4.43	0.71	4.81	1.00	0.79

4.4 Selenate 흡착

Selenate에 대한 6가지 바이오차와 대조군인 벚집 바이오차와 Graphite의 평형 흡착 결과를 그림 4.3에 나타내었다. 또한 그림 4.3에서 얻어진 결과를 Langmuir와 Freundlich 모델 식에 대입하여 두 모델 식에 대한 선형관계정도를 표 4.3에 정리 하였다. Selenate의 Langmuir 모델 식과 Freundlich 모델 식 간의 상관계수를 비교하였을 때 전체적으로 비슷한 상관계수를 보이고 있으나 전체적으로 Langmuir의 R^2 값이 1에 근접하기 때문에 Langmuir 모델로 흡착량을 평가하였다.

바이오차 흡착량은 CF biochar 1.71 mg/g, Ar Cf biochar 1.15 mg/g, CO₂ CF biochar 2.05 mg/g, Base CF biochar 0.81 mg/g, H₂O₂ CF biochar 1.13 mg/g 이며 Acid CF biochar의 경우 흡착이 일어나지 않았다. 대조군인 RS biochar 와 WC biochar는 각각 10.21 mg/g와 5.09 mg/g이다.

CF biochar의 pH는 9.1, Ar Cf biochar는 10.2, CO₂ CF biochar는 8.6, Acid CF biochar는 3.9, Base CF biochar는 9.3, H₂O₂ CF biochar는 9.9, RS biochar는 10.9, WC 바이오차는 6.5이었는데 pH가 가장 낮은 Acid CF biochar는 흡착이 되지 않은 것으로 보아 pH가 selenate의 주요 흡착 메커니즘이었다.

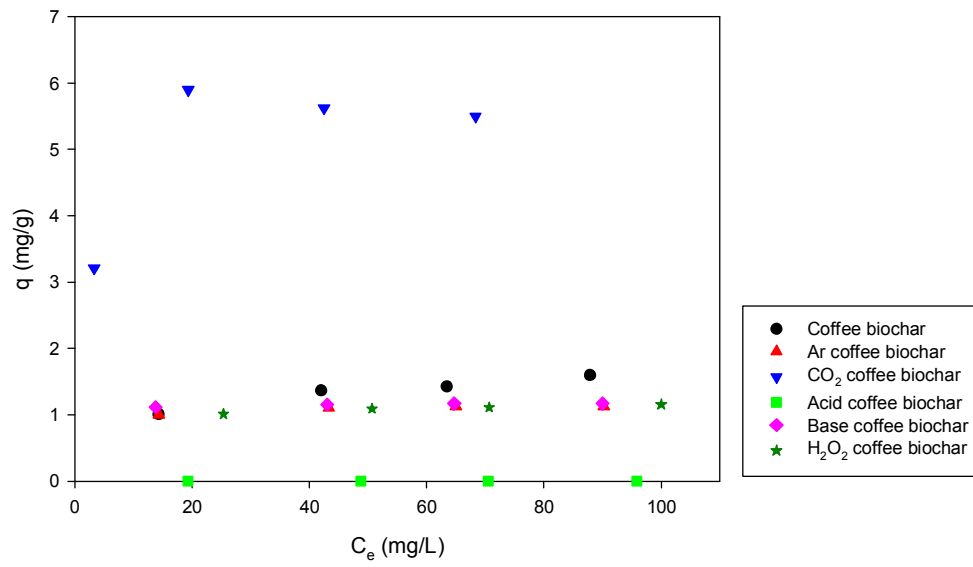


그림 4.4 커피 바이오차의 Selenate 흡착 그래프

⚭ 4.4 Estimated parameters in sorption isotherm models for sorption of Selenate onto sorbent

Geo Sorbent	Langmuir sorption isotherm			Freundlich sorption isotherm		
	a	b (mg/g) (maximum sorption capacity)	R ²	1/n	K _f (mg/g)	R ²
CF biochar	0.10	1.71	0.98	0.24	1.91	0.98
CF biochar -Ar-	0.46	1.15	1.00	0.07	1.18	0.94
CF biochar -CO ₂ -	3.00	2.05	0.96	0.19	2.77	0.77
CF biochar -Acid-	-	-	-	-	-	-
CF biochar -Base-	0.81	1.45	0.98	0.41	2.04	0.97
CF biochar -H ₂ O ₂ -	0.28	1.18	0.97	0.09	1.03	0.99
RS biochar	0.007	10.21	0.99	2.09	2.50	0.96
WC biochar	0.022	5.09	0.99	7.03	1.97	0.76

4.5 가스 회수 실험

열분해를 통하여 회수한 가스량을 그림 4.3, 4.4, 4.5, 4.6을 통하여 나타내었다. 열분해를 통하여 가스를 회수 하였을 때 10분이 지났을 때 가장 많은 가스가 생성되어 10분을 기준으로 가스 회수량을 평가하였다. CH₄ 생산량은 PS를 넣었을 때 가장 많이 발생하였다. 이는 원소 분석을 하였을 때 PS의 C 함량이 90.40%로 가장 많은 C를 함유하고 있기 때문이다. Coffee : PS (80 : 20)의 CH₄ 생산량은 6.09 mmol/g으로 대조군인 rice straw : PS (80 : 20)의 CH₄ 생산량인 1.7 mmol/g 보다 3.6 배 많이 나왔으며 이는 E.A분석을 하였을 때 커피의 C함량이 46.46%로 벚짚의 C함량인 39.6%보다 많이 있기 때문이다. H₂의 생산량은 Coffee : PS (80 : 20)이 1.31 mmol/g 으로 가장 많았으며 Rice straw : PS (80 : 20)는 1.54 mmol/g으로 가장 많았다. 수소의 경우 커피와 벚짚 바이오차의 생산량은 비슷하였다.

가장 많이 나온 Coffee : PS (80 : 20)과 대조군인 rice straw : PS (80 : 20)의 CH₄가스 생산량을 g/min으로 환산하였을 때 각각 0.98과 0.42 g/min이었으며 문헌 조사를 통하여 foodwaste 3.00 g/min(I. Ahmed, 2010), Palm tree 8 g/min(Nimit Nipattummakul, 2011), Paper 2.25 g/min(I. Ahmed, 2009), Mangrove 2.33 g/min (I. Ahmed, 2012), Spent tire 0.15 g/min(Matteo Policella, 2019)이었다.

그리고 Coffee : PS (80 : 20)과 대조군인 rice straw : PS (80 : 20)의 H₂가스 생산량을 g/min으로 환산하였을 때 각각 0.03과 0.30 g/min이었으며 문헌 조사를 통하여 foodwaste 0.02 g/min(I. Ahmed, 2010), Palm tree 0.08 g/min(Nimit Nipattummakul, 2011), Paper 0.01 g/min(I. Ahmed, 2009), Mangrove 0.01 g/min (I. Ahmed, 2012), Spent tire 0.085 g/min(Matteo Policella, 2019)이었다.

가스의 열량계산법은 International Standard (ISO 6976:1995)의 방법으로 계산을 하였다. 열량을 계산 하였을 때 Coffee+polymer를 열분해하여 회수한 가스의 최대 열량은 121.7 KJ/mol 이었으며 문헌 조사를 통하여 Municipal solid waste 176.9 KJ/mol (Mauyun He, 2010), Mangrove 667 KJ/mol, woodchips (yellow pines) 581 KJ/mol (Ahmed, 2012), Maize straw 339.71 KJ/mol, wheat straw 301.76 KJ/mol (Daohong Wu, 2017), Paper 65 KJ/mol (I. Ahmed, 2009), Foodwaste 125.82 KJ/mol (I. Ahmed, 2010), Palm tree 140.578

KJ/mol (Nimit Nipattummakul, 2011), Waste tire 321.57 KJ/mol (Matteo Policella, 2019) 이었다. 또한 문헌 조사를 통하여 열분해의 온도를 100~200°C 높였을 때 syngas 회수량이 2~3배 증가하는 것을 확인하였다. (I. Ahmed, 2009, I. Ahmed, 2010, I. Ahmed, 2012, Nimit Nipattummakul, 2011)

결과적으로 열분해 온도를 높이고 폐플라스틱의 양을 늘리면 syngas 회수량이 증가할 것으로 보인다 이를 바탕으로 보아 Coffee+polymer의 열량은 문헌조사를 통하여 알아낸 열량값과 비슷하거나 적었으며 이를 통하여 에너지회수의 가능성을 확인하였다.

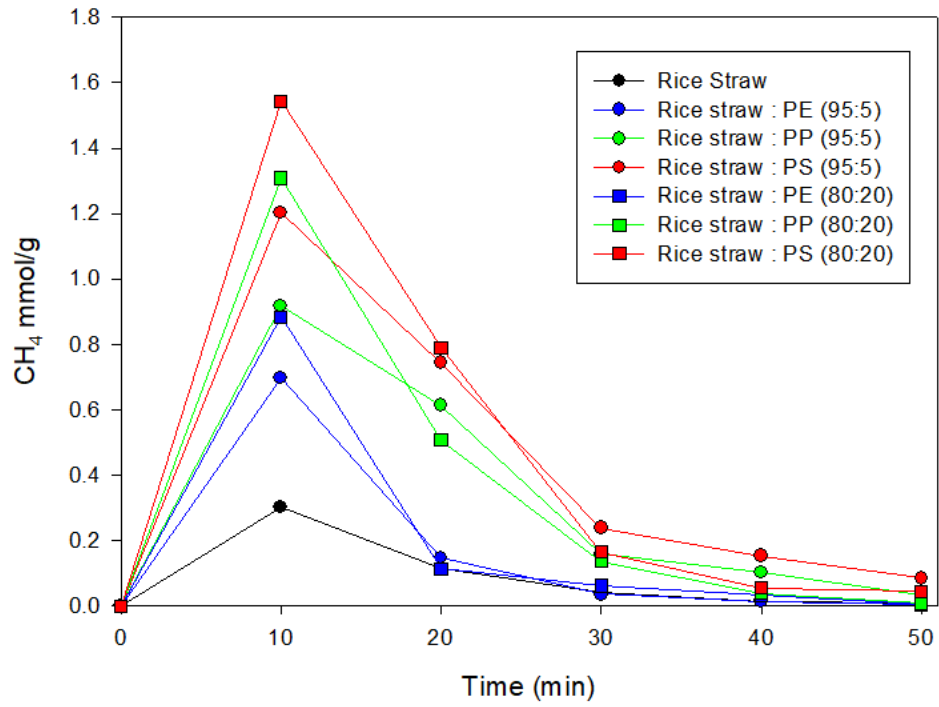


그림 4.5 Rice straw+polymer CH₄ gas recovery via pyrolysis

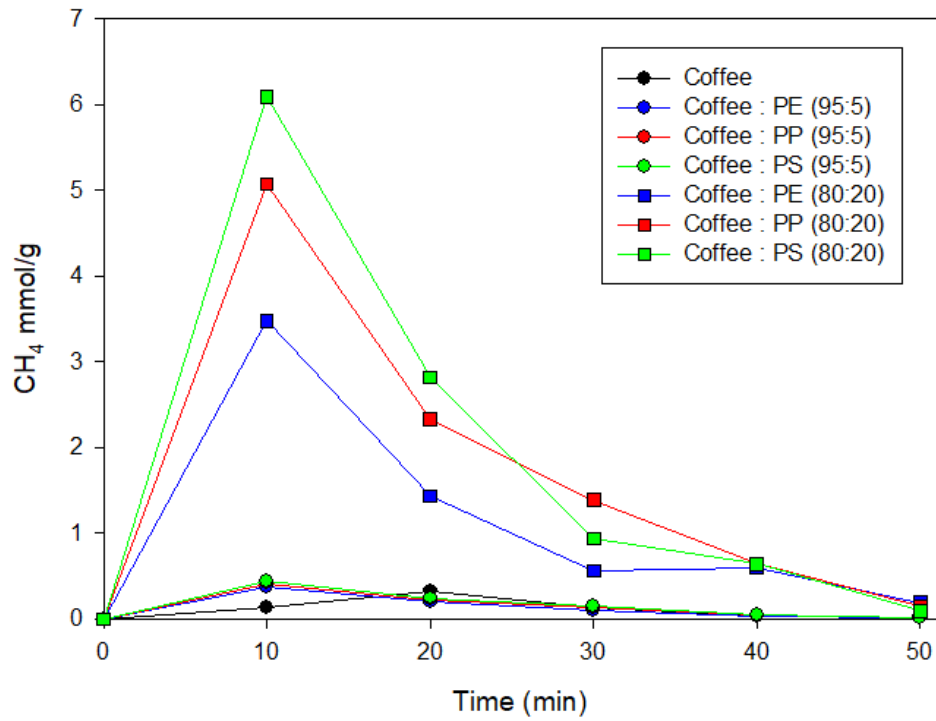


그림 4.6 Spent coffee ground+polymer CH₄ gas recovery via pyrolysis

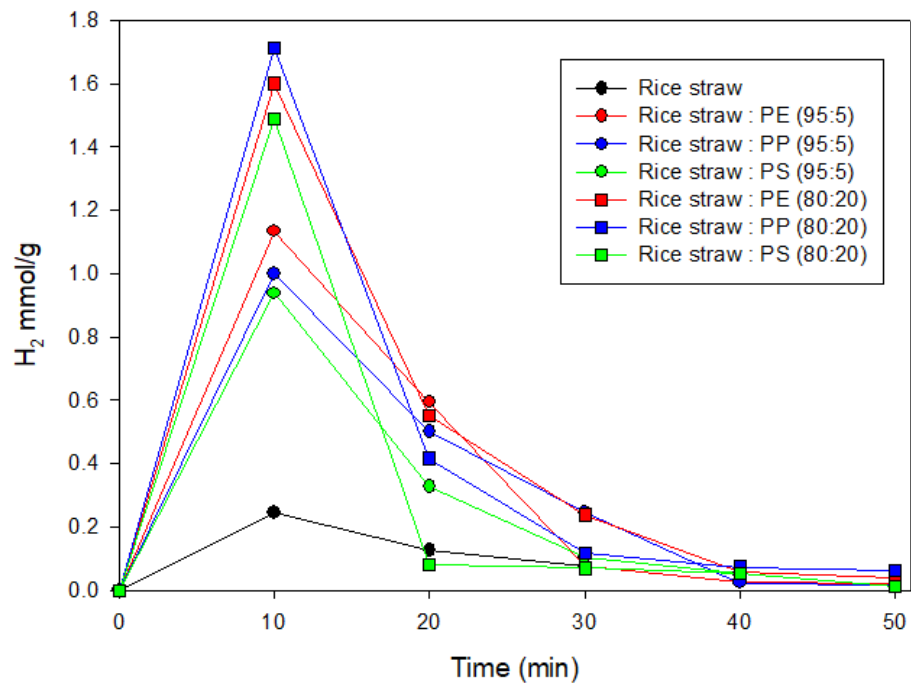


그림 4.7 Rice straw+polymer H₂ gas recovery via pyrolysis

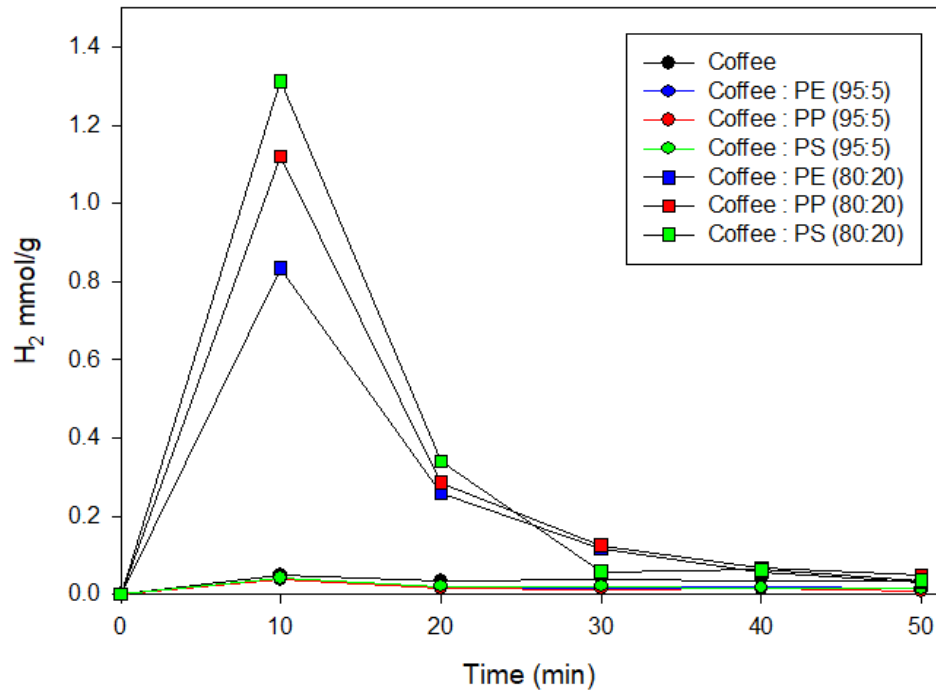


그림 4.8 Spent coffee ground+polymer H₂ gas recovery via pyrolysis

⌘ 4.5 Calorific value of recovered syngas

	kJ/mol
Coffee : PS (80:20)	121.7
Coffee : PP (80:20)	101.4
Coffee : PE (80:20)	69.45
Municipal solid waste ^a	176.9
Mangrove ^b	667
woodchips (yellow pines) ^b	581
Maize straw ^c	339.71
Wheat straw ^c	301.76
Paper ^d	65
Foodwaste ^e	125.82
Palm tree ^f	140.58
Waste tire ^g	321.57

a : Mauyun He, 2010

b: I. Ahmed, 2012

c : Daohong Wu, 2017

d : I. Ahmed, 2009

e : I. Ahmed, 2010

f : Nimit Nipattummakul, 2011

g : Matteo Policella, 2019

5. 결론

커피찌꺼기 및 폐플라스틱을 이용한 바이오차 제조 및 에너지 회수에 대하여 연구한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) DNT 흡착 결과 Ar과 CO₂로 활성화시킨 biochar의 경우 최대흡착량이 CF biochar 보다 떨어지는 편이었으나, 다른 Acid, Base, H₂O₂으로 표면 처리한 biochar 보다 높은 흡착력을 보이고 있었다. 이는 Biochar 표면의 functional group이 물속의 DNT 제거 메커니즘에 영향을 주는 것으로 보인다.

2) DCP 흡착의 경우 pH, pKa, PZC의 영향을 받는다. DCP의 pKa는 7.9로 평형상태의 pH가 pKa보다 낮은 경우 높은 흡착량을 보이고 있었으며, pH가 pKa보다 높은 경우 흡착성능이 떨어졌다. Acid coffee biochar의 pH는 3.9로 pKa보다 낮아 내부의 음이온화 되지 않은 수소 원자가 영향을 주는 것으로 보아 DCP 흡착에는 pH가 영향을 주었다.

3) Chromate 흡착의 경우 AEC가 chromate의 주요 흡착 메커니즘이었다. AEC의 값이 높을수록 높은 흡착량을 보였다. Acid coffee biochar가 Chromate흡착에서 RS바이오차를 대신하여 흡착제로 사용될 수 있다.

4) Selenate 흡착의 경우 pH가 selenate의 주요 흡착 메커니즘이었다. 바이오차의 pH가 낮을수록 흡착량이 낮았으며, 커피 바이오차의 Selenate 흡착량은 전체적으로 낮았으며 대조군인 RS바이오차가 가장 높은 흡착량을 보였다.

5) 가스 회수의 경우 Coffee 와 PS를 섞어 열분해를 하였을 때 가장 많은 syngas를 회수 하였다. 열량계산을 하였을 때 Coffee : PS (80 : 20)의 경우 높은 에너지 회수의 가능성을 보였다.

6. 참고 문헌

Korea Customs Service : Coffee imports, annual peak, Press Releases (2017)

Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation : Processed food subdivision market status-coffee market, aT Report 11-1543000-001743-01 (2016)

Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Republic of Korea : 377 cups of annual coffee consumption per adult in Korea, Press Releases (2017)

International Coffee Organization : Coffee market report, October 2017, pp.1-7 (2017)

Hong, S. D. : World coffee industry production and consumption trends, World Agriculture, Vol. 198, pp. 47-68 (2017)

고경열, “액상에서 오존 처리된 활성탄소섬유의 표면특성과 그의 크롬, 구리 흡착”, 충남 대학교 화학공학과 박사학위논문, 2004

김석중, 조현우, 명승운, “자동화된 Liquid Phase Micoextraction (LPME)를 이용한 폐수 중 12종의 클로로페놀 분석”, 한국분석과학회, 20(1), 70-77, 2007

김성연, 하만영, “페타이어 재활용 처리를 위한 열분해 열병합 복합공정 기술개발”, 대한기계학회, 11, 1990-1995, 2008

김완진, ”방사선 불투과성 PVA/황산바륨 복합섬유의 제조 및 특성분석”, 전북대학교 대학원 석사학위 논문, 2007

김인수, 이수진, 현승훈, “혐기성 조건에서 2,4-dinitrotoluene (DNT)의 생물학적 분해”, 대한환경공학회, 24(7), 1291-1299, 2002

김환익, 이명은, 강석태, 정재우, “활성탄에 의한 페놀 흡착의 열역학적 연구”, 대한환경공학회, 35(3), 220–225, 2013

박성호, “하수의 2차 처리수를 대상으로 한 자동재생 활성탄 여과공정의 특성”, 공주대학교 건설환경공학과 석사논문, 2014

조나현, 이선주, 정미정, 황동건, 오정근, 전태완, 신선경 “생활계 폐플라스틱 재활용 실태조사”, 한국폐기물자원순환학회, 256–256, 2020

민동예, 천성남, 박철배, “열적처리 및 에너지화 : 폴리머 절연폐기물의 열분해 및 에너지회수”, 한국폐기물자원순환학회, 326–329, 2009

J. Korea Soc. Waste Manag., Vol. 35, No. 6, pp. 471–480, September 2018

J. Korea Soc. Waste Manag., Vol. 35, No. 7, pp. 587–599, October 2018

서양곤, 김창준, 김대혁, “페타이어 열분해에 의한 카본블랙을 이용한 황화수소와 암모니아 제거를 위한 흡착제 개발”, 경상대학교 화학공학과/공학연구원, 한국청정기술학회, 21(2), 108~116, 2015

Faria, P., Orfao, J., Pereira, M., “Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries”, Water Res., 38, 2043–2052, 2004

Hesse, P. R., “A Text Book of Soil Chemical Analysis”, John Murray., London, 1971

Michael Lawrinenko, David Laird, “Anion exchange capacity of biochar”, Green Chemistry., 17, 4628–4636, 2015

Lehmann, j., “A handful of carbon,” Nature, 447(10), 143–144 (2007a).

Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J. and

Joseph, S., “Sustainable biochar to mitigate global climate change,” Nat. Commun., 1(56), 1~9 (2010)

Overview for Coffee Grounds Recycling Technology and Future Concerns

N. Déparrois, P. Singh, K.G. Burra, A.K. Gupta, “Syngas production from co-pyrolysis and co-gasification of polystyrene and paper with CO₂”, Applied Energy 246 (2019) 1-10

Xiaofeng Li, Vladimir Strezov, Tao Kan “Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 110 (2014) 79-87

Matteo Policella, Zhiwei Wang, Kiran. G. Burra, Ashwani K. Gupta “Characteristics of syngas from pyrolysis and CO₂-assisted gasification of waste tires”., Applied Energy 254 (2019) 113678

Lenka BLINOVÁ, Alica BARTOŠOVÁ, Maroš SIROTIK., “Biodiesel production from spent coffee grounds”., Faculty of materials science and technology in Trnava. 2017, Volume 25, Number 40

B Bar-Yosef, D Meek, “Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite” Soil Science. 1987, 144 (1), 11-19

Daohong Wu, Lei Xiao, Yuxin Ba, “The recovery of energy, nitrogen and phosphorous from three agricultural wastes by pyrolysis”, Energy Procedia 105 (2017) 1263 - 1269

Xiaofeng Li*, Vladimir Strezov, Tao Kan, “Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 110 (2014) 79-87

Ahmed*, A.K. Gupta, Applied Energy “Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper” 86 (2009) 1813-1821

Ahmed*, A.K. Gupta, Applied Energy "Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics" 87 (2010) 101-108

Nimit Nipattummakul, Islam I. Ahmed, Ashwani K. Gupta*, Somrat Kerdsuwan, "Hydrogen and syngas yield from residual branches of oil palm tree using steam gasification" International journal of hydrogen energy, 36 (2011) 3835-3843

Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition, SS-ISO 6976

Lehmann J and Joseph S., "Biochar for Environmental Management: Science and Technology", Earthscan. Ltd., London, 2009

Mercier, G., Duchesne, J. Carles-Gibergues, A., "A Simple and Fast Screening Teas to Detect Soils Polluted by Lead", Environ. Pollut., 118, 285-296, 2002

Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Kavitha, D., Selvakumar, R., Jayabalan, R., Choi, J.G., Yun, S.E., "Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling", Chem. Eng. J., 147(2-3), 265-271, 2009

Parker, S. P., "Graphite", McGraw-Hill encyclopedia of chemistry, McGraw-Hill, New York, 455-459, 1993

Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J., Li, N., "Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers", Chem. Eng. J., 157, 348-356, 2010

Rump, H. H., Krist, H., "Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil", Verlag Chemie, Weinheim, 1988

손종길, “환경복원기술을 위한 흡착제와 촉매제로의 black carbon 연구”,
울산대학교 대학원 건설환경공학과 석사학위 논문, 2012

임재석, 임굉, “흡착 과학공학과 흡착제”, 내하출판사, 2012

심승보, “감마선 처리 페놀과 클로로페놀의 독성 동정 및 저감”, 고려대
학교 대학원 환경 생태공학과 석사학위 논문, 2009

Xiaofeng Li*, Vladimir Strezov, Tao Kan, “Energy recovery potential
analysis of spent coffee grounds pyrolysis products” *Journal of
Analytical and Applied Pyrolysis* 110 (2014) 79-87

E. Kiriyaama, Y. Kajikawa, A multilayered analysis of energy security
research and the energy supply process, *Applied Energy*. 123
(2014) 415-423.

S. Yilmaz, H. Selim, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 25 (2013)
420.

M. Esen, T. Yuksel, *Energy Build.* 65 (2013) 340

M. Kılıc, , A.E. Pütün, B.B. Uzun, E. Pütün, *Energy Convers.
Manage.* 78 (2014) 461

C.A. Mullen, A.A. Boateng, N.M. Goldberg, *Energy Fuels* 27 (2013)
3867

L. Van Zwieten, S. Kimber, S. Morris, K.Y. Chan, A. Downie, J.
Rust, S. Joseph, A. Cowie, *Plant Soil* 327 (2010) 235.

G.-G. Choi, S.-H. Jung, S.-J. Oh, J.-S. Kim, *Fuel Process.
Technol.* 123 (2014) 57

J. Wang, S. Jun, H.C. Bittenbender, L. Gautz, Q.X. Li, *J. Food Sci.*
74 (2009) C385.

L. Lin, R. Yan, Y. Liu, W. Jiang, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8217

M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, H. Balat, *Energy Convers. Manage.* 50 (2009) 3147

M. Kılıc, , A.E. Pütün, B.B. Uzun, E. Pütün, *Energy Convers. Manage.* 78 (2014) 461

C. Rodriguez, G. Gordillo, *J. Combust.* 2011 (2011) 1-9, <http://dx.doi.org/10.1155/2011/303168>

화학공학소재연구정보센터 <https://www.cheric.org> > files > education > cyberlecture

P.T. Williams, S. Besler, *Renewable Energy* 7 (1996) 233

Derek R. Vardon, Bryan R. Moser, Wei Zheng, Katie Witkin, Roque L. Evangelista, Timothy J. Strathmann, Kishore Rajagopalan, and Brajendra K. Sharma, "Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar", *Sustainable chemistry & engineering*

Matteo Policella, "Characteristics of syngas from pyrolysis and CO₂-assisted gasification of waste tires", *Applied Energy* 254 (2019) 113678

Dingding Yao, "Co-precipitation, impregnation and so-gel preparation of Ni catalysts for pyrolysis-catalytic steam reforming of waste plastics" *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018

ABSTRACT

Energy recovery and biochar production via pyrolysis of spent coffee grounds and polymer wastes

Jung-In Sohn

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

In this study, hydrogen and methane gas are recovered by finding the optimum ratio in the process of pyrolysis of coffee and waste plastics. Then the possibility of using it as bioenergy was evaluated. In addition, coffee grounds are also used as biochar, thereby sequestering carbon for a long period of time. The usability as an sorbent was evaluated. A total of 4 contaminants were selected using 7 types of coffee biochar. The pollutants were nitro compounds (2,4-dinitrotoluene (DNT)), halogenated phenols (2,4-dichlorophenol (DCP)), and toxic anions (chromate and selenate) and a total of 7 types of biochar (Coffee biochar, acid-treated coffee biochar, base-treated coffee biochar, H₂O₂ coffee biochar, argon gas-activated coffee biochar and CO₂-activated coffee biochar) were used and rice straw biochar and wood chip as controls.

In the case of DNT sorption, the sorption amount were CF biochar 14.75 mg/g, Ar CF biochar 4.94 mg/g, CO₂ CF biochar 6.10 mg/g, Acid CF biochar 1.73 mg/g, Base CF biochar 3.63 mg/g and H₂O₂ CF biochar 2.55 mg/g. Rice straw (RS) biochar and wood chip (WC) biochar as controls were 11.65 mg/g and 21.51 mg/g, respectively. The adsorption amount of DNT was the most in coffee biochar, and the sorption amount was similar to that of RS biochar and WC biochar, which were controls. For DCP sorption, the sorption amount were CF biochar 8.07 mg/g, Ar Cf biochar 8.25 mg/g, CO₂ CF biochar 5.91 mg/g, Acid CF biochar 16.1 mg/g, Base CF biochar

9.41 mg/g and H₂O₂ CF biochar 7.88 mg/g. RS biochar and WC biochar as controls were 15.92 mg/g and 36.90 mg/g, respectively. Acid Coffee biochar showed the highest adsorption amount, which showed that the pKa of DCP was 7.9, and the acid biochar with a pH of 3.9 was lower, resulting in high adsorption efficiency. In the case of chromate adsorption, it was AEC that affected chromate sorption. Acid CF biochar with the highest AEC value had the highest sorption amount. The adsorption amount of Acid CF biochar was 55.87 mg/g, and the controls RS biochar and WC biochar, showed lower sorption capacity at 15.00 mg/g and 4.43 mg/g, respectively. In the case of Selenate adsorption, it was pH that affected sorption. Acid CF biochar, which had the lowest pH, did not show adsorption, so pH was the main adsorption mechanism of selenate. Since the amount of sorption is different depending on the pollutant, it can be applied to each pollutant sorption by selecting an appropriate biochar.

As a result of gas recovery experiment, in the case of CH₄, the amount of methane recovered from coffee was higher than that of rice straw and when polystyrene(PS) was added, the maximum amount of gas was recovered. This is because PS contains the most carbon as a result of elemental analysis of other waste plastic. In the case of hydrogen, coffee and rice straw produced similar amounts of hydrogen. In addition, through experiments and literature research, it was confirmed that when the content of waste plastic was increased and the temperature of pyrolysis was increased, a greater amount of syngas was generated. In conclusion, the possibility of energy recovery after pyrolysis was confirmed.