한국환경분석학회지 제14권 (제4호) 228~233, 2011
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

열수탄화반응으로 제조한 배추의 바이오차를 이용한 납과 아연의 흡착

배선영† · 고은솔

서울여자대학교 화학과

Lead and Zinc Sorption on Biochar of Cabbage using Hydrothermal Carbonization

Sunyoung Bae† and Eunsol Koh

Department of Chemistry, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea

Received September 19, 2011/Accepted December 26, 2011

Biochar has been generated from cabbage which is a major composition of food waste in Korea via hydrothermal carbonization reaction (HTC). Biochar, the solid product of HTC was produced at different reaction temperature of 150°C and 220°C, and reaction time for 0.5 hr, 1.0 hr, and 2.0 hr. Then, a batch sorption experiment was conducted to measure the sorption capacity of biochar and the activated biochar. The activation of biochar was performed to improve the sorption capacity. The physicochemical characteristics of biochar and the activated biochar were identified using iodine number, FT-IR and SEM analyses. The sorption of zinc and lead was performed on cabbage as a feedstock, biochar (BC) produced at the optimum condition, and the activated biochar (ABC). The activated biochar showed the maximum sorption while cabbage had a minimum value of sorption for zinc and lead. The effect of pH on zinc and lead sorption from aqueous solution was also investigated in the range of pH 5 to pH 8. The pH of aqueous lead solution did not affect the sorption of lead on the activated carbon while sorption of zinc on the activated carbon was increased in pH of aqueous solution.

Key words: biochar, food waste, hydrothermal carbonization, microreactor, Zn, Pb, sorption

1. 서 론

우리나라의 음식물류 폐기물 발생량은 2008년에 14,026톤/일이며, 이는 전체 생활폐기물 발생량의 약 31.6%에 해당한다.[1] 성상별로는 발생지에 따라 약간 차이를 보이지만, 채소류가 46%, 곡류가 22%, 어육류가 16%, 그리고 과일류가 16% 차지하고 있다고 보고되었다.[1] 다량 배출되는 폐기물을 재활용 및 자원화하려는 시도가 이루어지고 있는데 그 중에서도 바이오매스를 바이오 연료로 전환하는 방법이 많은 관심을 받고 있다.[2-5] 바이오매스 전환 방법으로는 열처리 과정과 생물학적 과정이 있다. 열처리 과정에는 크게 high-temperature pyrolysis (고온 열분해법)과 hydrothermal treatment (HTC, 열수탄화법)으로 나뉜다.

이 중에서 열수탄화법은 기존의 고온 열분해법과는 달리, 자생압력 조건에서, 비교적 낮은 온도인 180°C - 350°C에서, 수분을 함유한 재료 중 탄화수소를 탄화물로 변화시키는 반응을 일컫는다. 1913년 Bergius에 의해 셀룰로스를 석탄으로 전환시키는 방법으로 열수탄화법이 처음으로 실험되었다. 이 반응은 발열반응이므로 건조한 재료를 사용하는 pyrolysis와 같은 탄화법에 비해 에너지 면에서 유리하다.[6]

열수탄화법으로 만들어지는 바이오차 (biochar)는 가수분해 (hydrolysis), 응축반응 (condensation), 탈카르복실화반응 (decarboxylation), 그리고 탈수반응 (dehydration)에 의해 생성되어진다.[7-9] 반응온도가 증가할수록 반응물에 포함된 물의 물리화학적 성질이 변화하여, 결과적으로 용해된 무기물과 유기물의 농도가 증

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-2-970-5652, Fax: 82-2-970-5972, E-mail: sbae@swu.ac.kr

가되고 이온반응이 촉진되면서 가수분해를 증진시킨다. 가수분해는 다른 건조 열분해 반응보다 낮은 활성화 에너지를 가지므로, 낮은 온도의 열수탄화반응은 높은 온도에서 실행되는 반응과 비슷한 높은 효율을 갖는다.[10)]

열수탄화법으로 생성되는 바이오차의 성질은 탄화과정과 열화학 반응이 다름으로 인해 다른 열분해반응에서 생성되는 차 (char)와는 구별된다. 예를 들면, 고온에서 건조한 재료로 생성된 char는 주로 방향족 성분을 가지는데 반해, 열수탄화법으로 생성되는 char는 주로 지방족 화합물이다.[6,10)]

열분해반응에 의해 생성된 바이오차를 이용하여 토양에 영양분을 공급해주는 첨가제나, 촉매제, 흡착제, 또는 대체연료로 사용하려는 연구가 이루어지고 있다.[11)] 바이오차가 흡착제로 사용되기 위해서는 미세 기공을 가져 반응 면적이 넓거나, 표면적이 넓거나, 표면에 유용한 작용기를 가져야 한다. 특히, 약 700°C~1,000°C의 반응온도에서 탄소의 산화반응을 거쳐 탄소물질의 활성화를 통하여 탄소의 공극 (pore)에 있는 타르나 휘발성 성분을 제거하여 공극의 수를 증가하거나 확장시키는 방법으로 미세기공을 갖는 탄화물을 만든다. 활성화 방법으로는 수증기나 이산화탄소 등과 같은 산화성 기체에 의한 가스 활성화법과 산이나 염기 등 탄수성 무기약품을 이용한 약품활성화법으로 구분된다.[12)]

이번 실험에서는 비교적 낮은 탄화온도인 220°C에서 열수탄화법을 통하여, 음식물류 폐기물의 대표 채소류인 배추의 바이오차를 제조하였다. 최적의 반응온도와 반응시간에 제조된 바이오차와 활성-바이오차를 제조하여 납과 아연에 대한 흡착실험을 실행하였고, 이를 활성탄과 비교하여 흡착제로 사용할 수 있는 가능성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

농산물 시장에서 구입한 배추를 대략 1 cm의 너비로 썰고, 탄화 시 수분함량의 영향을 고찰하기 위하여 상온에서 건조하여 사용하였다. 건조실험을 통하여 배추의 평균 수분함량이 92%인 것을 확인하였다. 납과 아연의 표준용액은 Sigma-Aldrich에서, 활성탄은 Samchun pure chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 수분함량을 위해 사용한 물은 초순수를 사용하였다.

2.2. 바이오차 제조

마이크로 반응기 (특허출원 중)에 넣은 건조 배추에 50% 혹은 80% 물의 비율이 되도록 초순수를 첨가하였다. 반응기를 가열기에 넣고 반응온도 150°C와 220°C에서 30분, 1시간, 2시간 동안 가열하였다. 가열기에서 꺼낸 반응기는 식힌 후, 생성된 기체의 부피를 측정하고, 생성된 바이오오일 (bio-oil)은 감압 여과하여 분리하였다. 아세톤을 넣어 24시간 교반해 준 후, 감압여과를 이용하여 바이오차 (biochar, BC)를 분리하고, 110°C에서 건조하였다.

2.3. 바이오차 활성화

화학적 활성법을 이용하여 바이오차를 활성화 시켜 활성-바이오차 (Activated Biochar, ABC)를 제조하였다. 고체 KOH 와 바이오차 (KOH: 바이오차 =1:1)를 고르게 섞어 저은 후, 110°C에서 하룻밤 동안 건조하였다. 건조된 시료를 Thermolyne Furnace (Model 62700; Dubuque, Iowa, USA)에 넣고, 600°C, 700°C, 800°C의 온도에서 1시간, 1시간 30분, 2시간 동안 가열하였다. 생성된 활성-바이오차를 0.1N HCl로 남아있는 KOH를 제거하고, chloride ion이 다 씻어져 나올 때까지 초순수로 세척한 후, 105°C에서 건조하였다.

2.4. 흡착실험

중금속 용액과 흡착제인 바이오차의 최적 반응량을 결정하기 위하여 다음과 같은 방법으로 실험하였다.[13)] 중금속 용액의 농도를 0.1 mg/L와 200 mg/L로 조제하고 흡착제와 용액 비율을 1:4, 1:20, 1:40, 1:100, 1:450 (200 mg/L 경우)로 조절하여 흡착실험을 한 결과, 바이오차: 중금속 용액=1 g: 450 mL이 최적의 비율인 것으로 결정되었다. 중금속 흡착실험은 표준용액 1,000 mg/L을 희석하여 네 가지 농도(2 mg/L, 5 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L)로 조제하고, pH 효과를 고찰하기 위하여 pH를 5~8로 조절하였다. 바이오차와 중금속 용액을 최적의 비율로 섞고 하루 동안 교반하여 평형이 충분히 이루어지도록 하였다. 원심분리기로 상등액을 취하고 syringe filter를 이용하여 불순물을 제거하였다. 이 용액을 ICP-AES를 이용하여 정량하였다.

2.5. 바이오차의 물리 화학적 성분분석

2.5.1. 요오드가 (Iodine number)

BET 표면적과 직접적인 연관이 있는 요오드가를 요오드 용액을 첨가하여 티오황산나트륨 용액으로 적

정하여 시료 1 g당 흡착된 요오드의 양 (mg/g)을 구하였다. 시료 0.5 g에 0.05 M 요오드 용액 50 mL를 가한 다음, 실온에서 진탕한 후, 원심분리기를 사용하여 3,000 rpm에서 5분간 침전시켰다. 상등액 10 mL를 취하여 0.1 M 티오황산나트륨 용액으로 적정하여 요오드의 황색이 묽어졌을 때 지시약으로 녹말 용액 (1%) 1 mL를 가하고 다시 적정을 계속하여 청색이 없어지는 때를 종말점으로 하였다.

2.5.2. FT-IR spectroscopy

건조된 KBr과 상온에서 건조한 시료 (배추, 바이오차, 활성-바이오차)를 100대 1의 비율로 곱게 갈아 pellet 상태로 만들어 Fourier Transform Infrared spectroscopy (PerkinElmer Spectrum 100, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.5.3. Scanning Electron Microscopy

SEM 분석은 주사전자 현미경 (JEOL JSM-6490LV with Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Oxford Instrument Inca X-stream)을 이용하여 열수탄화반응의 반응 조건에 따른 표면 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오차 생성조건

Fig. 1에서 보는 것과 같이 열수탄화반응 과정에서 반응온도와 반응 시간을 달리하여 생성된 바이오차의 발생량을 보면, 220°C, 30분에서 가장 많은 양의 바이오차가 생성되었다. 반응온도와 반응시간이 같을 때, feedstock인 배추의 양이 많을수록 바이오차의 생성량이 증가하였다. 배추의 양과 반응시간을 고정하고, 반응온도를 증가시킬수록 바이오차의 생성량이 감소하였고, 배추와 반응온도를 고정시키고 반응시간을 증가할수록 바이오차의 생성량은 감소하였다. Lehmann과 Joseph의 연구에 따르면, 반응온도가 증가할수록 바이오차의 생성량이 줄어들었다는 연구와 같은 경향을 보인다.[14] 이는 반응온도를 증가시킬수록 feedstock에 존재하는 성분들이 기체상으로 많은 부분이 이동하기 때문이라고 고찰된다. 한편, 220°C, 30분에서 바이오차의 생성량이 가장 많았지만, 불완전한 탄화 가능성으로 바이오차의 최적생성조건은 220°C, 2 hr로 결정하였다.

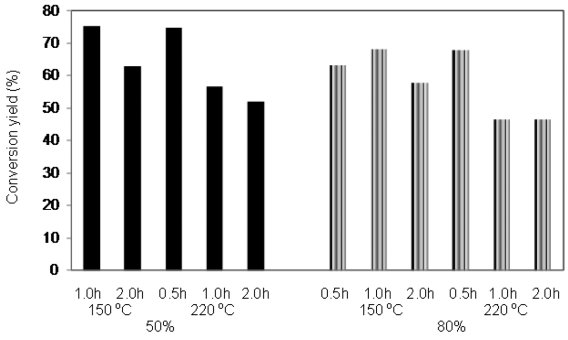


Fig. 1. Conversion yield of biochar production at 150°C and 220°C for 0.5 hr, 1 hr, and 2 hr from cabbage containing moisture of 50% and 80%.

3.2. 바이오차의 활성화 조건

탄소화합물의 일반적인 활성화 온도인 600°C~800°C에서 활성화 시간 (1시간, 1시간 30분, 2시간)을 달리하여 바이오차를 활성화하였다. 700°C와 800°C에서 활성화 시킨 바이오차는 활성화 시간에 관계없이, 음식폐기물의 feedstock 특성 상 하얀 재가 되었고, 600°C에서 2시간 동안 활성화시킨 바이오차도 부분적으로 재가 생겼다. 회분함량이 높으면 흡착력이 높은 활성 바이오차를 제조하는 데 제한요소가 되므로, 2.5.1.에 나타낸 것과 같이 요오드가를 측정하여 바이오차의 활성화를 위한 최적조건을 결정하였다. 600°C에서 1시간 30분 동안 활성화한 바이오차의 생성효율은 13.24%±1.04%이었다.

3.3. 요오드가 측정

Fig. 2는 feedstock인 배추와 최적 조건에서 제조한

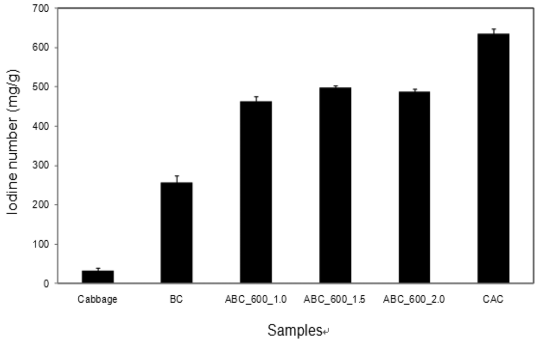


Fig. 2. Iodine number for samples including cabbage as a feedstock, biochar generated at 220°C for 2 hr, activated biochar at 600°C for 1.0 hr (ABC_600_1.0), activated biochar at 600°C for 1.5 hr (ABC_600_1.5), activated biochar at 600°C for 2.0 hr (ABC_600_2.0), and commercial activated carbon (CAC).

바이오차, 그리고 600°C에서 1시간 (ABC_600_1.0), 1시간 30분(ABC_600_1.5), 2시간 (ABC_600_2.0) 동안 활성화한 활성-바이오차와 시중에서 판매하는 활성탄(CAC)의 요오드가를 비교하여 나타내었다. 이를 통하여, 열수탄화 반응을 통하여 생성된 바이오차의 흡착력이 배추에 비하여 약 8배 증가하였고, 활성-바이오차 중, 600°C에서 1시간 30분 동안 활성화한 활성-바이오차가 가장 높은 요오드 흡착력을 나타내었다. 하지만, 상용되는 활성탄과 비교하면, 약 1.3배 정도 흡착력이 낮음을 관찰하였다.

3.4. 바이오차의 물리 화학적 성분분석

최적조건에서 제조한 바이오차를 FT-IR을 이용하여 화학적 흡착에 관여할 작용기를 분석하였다 (Fig. 3). 배추시료에는 3355 cm^{-1}와 1240 cm^{-1}에서-OH기, 2928 cm^{-1}에서 C-H stretching, 1637 cm^{-1}, 1408 cm^{-1}에서 방향족 C을 확인하였고, 1055 cm^{-1}에서 C-O stretching을 확인하였다. 220°C에서 생성된 바이오차는 -OH기가 있으며, 2972 cm^{-1}와 2928 cm^{-1}에서 비대칭 C-H bending, 1708 cm^{-1}, 1384 cm^{-1}, 1160 cm^{-1}에서 방향족 C=O ring stretching과 방향족 C-O stretching이 확인되었으며, 1051 cm^{-1}에서 지방족 C-O와 alcohol C-O stretching이 확인되었다. 활성-바이오차에서는 1577 cm^{-1}, 1372cm^{-1}에서 방향족 C=C ring stretching이, 1048 cm^{-1}에서 지방족 C-O와 alcohol C-O stretching이 확인되었다.

고온 탄화반응에 의해서 생성된 바이오차는 방향족 탄소가 많이 확인되는 반면, 저온인 열수탄화 반응에 의해서 생성된 바이오차는 지방족 탄소가 다량 존재함을 확인하였다.[14)]

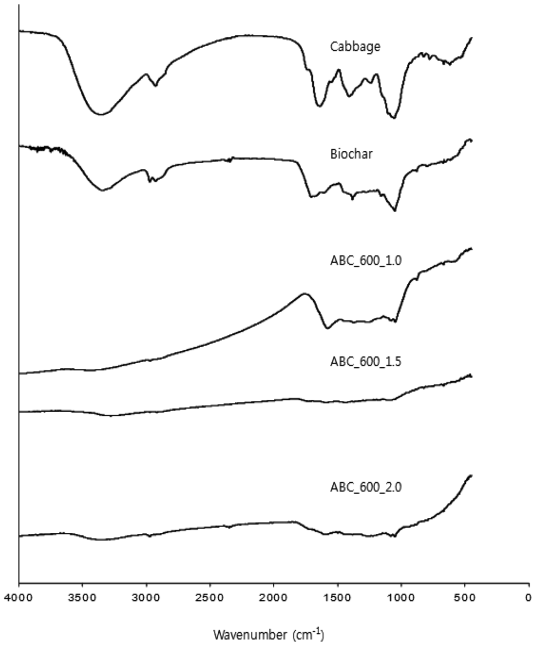
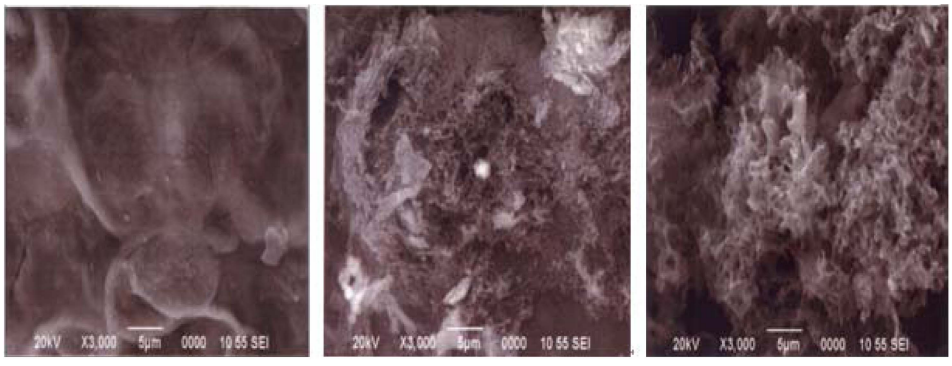


Fig. 3. FT-IR spectra of cabbage, biochar generated at 220°C for 2 hr, activated biochar at 600°C for 1.0 hr (ABC_600_1.0), activated biochar at 600°C for 1.5 hr (ABC_600_1.5), and activated biochar at 600°C for 2.0 hr (ABC_600_2.0).

3.5. 바이오차의 표면분석

SEM을 이용하여 feedstock인 배추와 바이오차, 그리고 600°C에서 1시간 30분 활성화시킨 활성-바이오차의 표면변화를 관찰하였다. Fig. 4에 나타난 것과 같이, 배추는 표면이 매끄러우며 쭈굴쭈굴한 표면을 가지고 있는 반면에, 바이오차는 220°C에서 2시간 탄화면서 작은 기공이 형성되었음을 확인할 수 있다. 활성-바이오차는 600°C에서 휘발성분이 충분히 제거되어 더 많은



(a) Cabbage (b) Biochar (c) ABC_600_1.5

Fig. 4. SEM images of (a) cabbage, (b) biochar, and (c) activated biochar at 600°C for 1.5 hr

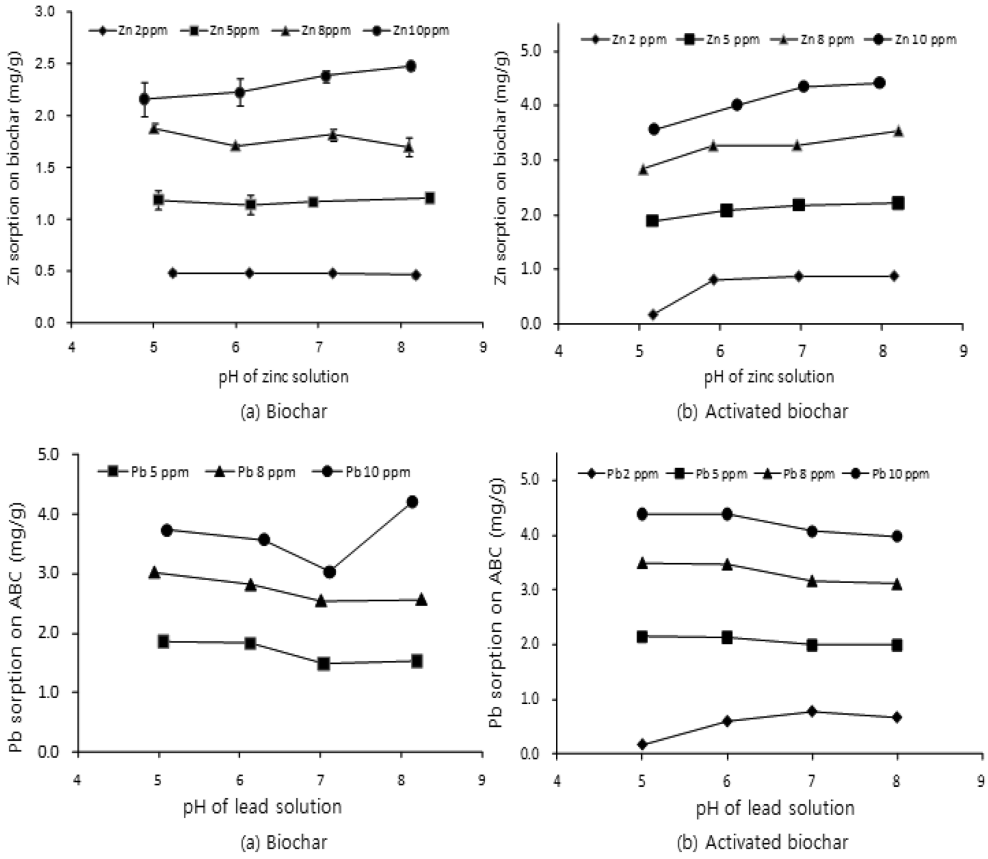


Fig. 5. Sorption of zinc and lead on biochar and activated biochar at pH 5, 6, 7, and 8.

기공이 형성됨을 볼 수 있었다. 이런 기공의 형성이 바이오차의 흡착력에 영향을 줄 것으로 예상되며, 이는 요오드의 흡착력 실험 결과와 일치한다.

3.6. 바이오차의 중금속 흡착력

바이오차의 재료가 되었던 배추와, 바이오차 그리고 600°C에서 활성화 한 활성-바이오차에 대한 중금속 Zn와 Pb의 흡착정도 (제거효율)를 측정한 실험의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Zn의 흡착은 바이오차보다 활성-바이오차에서 증가하는 경향을 보였다. Zn 용액의 pH가 증가할수록, 바이오차와 활성-바이오차의 흡착량이 증가하였다. 반면, Pb의 흡착은 pH가 증가함에 따라 흡착량의 변화가 거의 없었다. 활성-바이오차의 흡착량이 바이오차의 흡착량보다는 증가하지만 월등하지는 않았다.

중금속 용액에서 Zn의 제거 효율은 바이오차를 사용할 때는 pH 5에서는 평균 60%(±7%), pH 6은 69%(±5%), pH 7은 73%(±6%), 그리고 pH 8은 92%(±6%)이었다. 활성 바이오차의 Zn 제거효율은 용액의 농도와 무관하게 pH 6에서는 평균 91%(±1%), pH 7은 95%(±3%), 그리고 pH 8은 98%(±0.3%)이었다. 한편, Pb의 제거효율은 pH의 변화에 따라 뚜렷하게 달라지지 않았다. 14일 동안 실시한 Dolomite에 의한 Pb의 흡착을 연구한 결과에 의하면, Pb 수용액의 pH가 5-7인 범위에서는 pH에 따른 흡착력의 변화가 관찰되지 않았다. 이는 흡착제가 미세기공 형태로 존재하므로 표면적을 증가시키는 것뿐만 아니라, 이 미세기공에 납이 확산되어 지속적인 납의 흡착이 이루어진다고 고찰하였다.[15)]

4. 결 론

1. Feedstock으로 배추를 사용하여 열수탄화반응을 통한 바이오차 생성의 최적 조건은 220°C에서 2시간이었다. 흡착력을 증가시키기 위하여 제조한 활성-바이오차의 최적 활성화 조건은 600°C에서 1시간

30분이었다.

2. 열수탄화 반응온도와 반응시간이 같을 때, 배추의 양이 많을수록 바이오차의 생성량이 증가하였다. 배추의 양과 반응시간을 고정하고 반응온도를 증가시킬수록 바이오차의 생성량이 감소하였고, 배추의 양과 반응온도를 고정시키고 반응시간을 증가할수록 바이오차의 생성량은 감소하였다.
3. 열수탄화반응을 통하여 방향족 탄소보다 지방족 탄소의 생성이 증가되었고, 표면분석을 통하여 활성바이오차의 표면에 미세기공이 생성되었음을 확인하였다.
4. 바이오차와 활성바이오차의 Zn 흡착력 (제거율)은 pH가 증가할수록 증가한 반면, Pb의 흡착력 (제거율)은 pH 증가에 따른 영향을 보이지 않았다. 이는 흡착제가 미세기공 형태로 존재하므로 표면적을 증가시키는 것뿐만 아니라, 이 미세기공에 납이 확산되어 지속적인 납의 흡착이 이루어진다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2010학년도 서울여자대학교 자연과학연구소 교내학술 연구비 (2010-0084)의 지원을 받아 수행하였다.

참고문헌

1. 환경부, 2008 전국 폐기물 발생 및 처리현황, **2009**.
2. M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, and C. Roy, *Biomass Bioenerg.,* **2007**, 31, 222-242.
3. A.E. Ptn, A. zcan, and E. Ptn, *J. Anal. Appl. Pyrol.,* **1999**, 52, 33-49.
4. D. Mohan, C.U. Pittman, Jr., and P.H. Steele, *Energy Fuels*, **2006**, 20, 848-889.
5. C.A. Mullen, A.A. Boateng, K.B. Hicks, N.M. Goldberg, and R.A. Moreau, *Energy Fuels,* **2010**, 24, 699-706.
6. X. Cao, K. S. Ro, M. Chappell, Y. Li, and J. Mao, *Energy Fuels,* **2011**, 25, 388-397.
7. M.M. Titirici, A. Thomas, S., H. Yu, J.O. Muller, and M. Antonietti, *Chem. Mater,* **2007**, 19, 4205-4212.
8. M. Sevilla, and A.B. Fuertes, *Carbon,* **2009**, 47, 2281-2289.
9. M. Sevilla, and A.B. Fuertes, *Chem.-Eur. J.,* **2009**, 15, 4195-4203.
10. N. D. Berge, K.S. Ro, J. Mao, J.R.V. Flora, M.A. Chappell, and S. Bae, *Environ. Sci. Technol.,* **2011**, 45, 5696-5703.
11. N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.M. Titirici, and M. Antonietti, *J. Phys. Chem.,* **2009**, 113, 9644-9654.
12. 박영태. **2007**, 활성탄기술. 동화기술.
13. W.R. Roy, I.G. Krapac, S.F.J. Chou, and R.A. Griffin, **1991**, Environmental Protection Agency, USA.
14. J. Lehmann, and S. Joseph, Biochar for environmental management: science and technology, **2009**, Earthscan, USA.
15. S. Lee, J.A. Dyer, D.L. Sparks, N.C. Scrivner, and E.J. Elzinga, **2006**, *J. Colloid Interf. Sci.,* 298, 20-30.