



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월28일
(11) 등록번호 10-1925710
(24) 등록일자 2018년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/283 (2013.01)
C02F 1/5236 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0023540
(22) 출원일자 2017년02월22일
심사청구일자 2017년02월22일
(65) 공개번호 10-2018-0097193
(43) 공개일자 2018년08월31일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140115019 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
송호철
서울특별시 송파구 동남로 225 11동 1302호 가락
래미안
권일한
서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움 334동 10
1호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인임앤정

전체 청구항 수 : 총 5 항

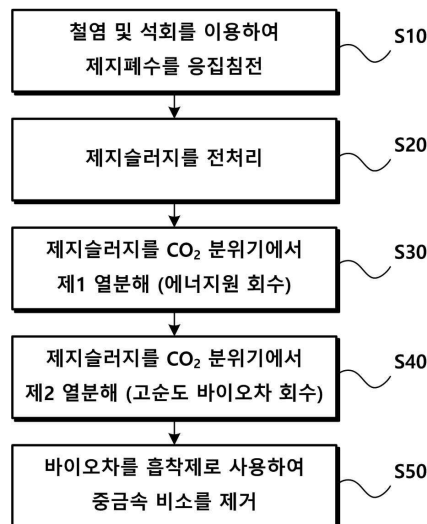
심사관 : 이진욱

(54) 발명의 명칭 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법

(57) 요약

제지슬러지를 처리하는 과정에서 에너지를 회수하고 중금속 제거에 이용할 수 있는 자성 바이오차 및 이를 이용한 비소의 흡착제거방법이 제공된다. 이 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법은 철염 및 석회를 이용하여 제지폐수를 응집침전; 제지슬러지를 전처리; 제지슬러지를 CO₂ 분위기에서 제1 열분해 (에너지원 회수); 제지슬러지를 CO₂ 분위기에서 제2 열분해 (고순도 바이오차 회수); 바이오차를 흡착제로 사용하여 중금속 비소를 제거

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C02F 1/62 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
C02F 2101/103 (2013.01)
- (72) 발명자
조동완
 서울특별시 송파구 송파대로32길 33, 101동 603호
 (가락동, 가락동부센트레빌)
- 윤광석**
 경기도 남양주시 오남읍 양지로 240번길 37, 114동
 1004호
- 권기훈**
 서울특별시 도봉구 마들로 859-19 111동 910호 (도봉동, 한신아파트)
- (56) 선행기술조사문헌
 임정은. 제지슬러지로부터 생산된 바이오차(biochar)의 이화학적 특성. 2016 한국토양비료학회 대한민국 흙의 날 기념 춘계학술발표회 초록집. 129쪽
 DICER 편집부. 펄프제조 방법에 따른 제지폐수의 처리 기술. DICER TechInfo Part II, Vol. 4, No. 2. 2005. pp.55-63
 Yitong Han 등, Chemosphere, 145. 2016. pp.336-341
 Dong-Wan Cho 등, Energy Conversion and Management, 117. 2016. pp.106-114
-

명세서

청구범위

청구항 1

철염 및 석회를 이용하여 제지폐수를 응집침전하여 제지슬러지를 수득하는 단계;

상기 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 열분해하는 단계; 및

상기 열분해에 의해 회수된 자성 바이오차를 흡착제로 사용하여 비소를 흡착하는 단계를 포함하되,

상기 열분해하는 단계는,

상기 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 제1온도에서 제2온도로 순차적으로 온도를 상승시키면서 제1 열분해를 수행하는 단계(상기 제1 열분해 동안 상기 제1온도와 상기 제2온도 사이에서 상대적으로 저온 구간에서는 수소 가스를 회수하고, 상대적으로 고온 구간에서는 일산화탄소 가스를 회수함); 및

상기 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 상기 제2온도에서 일정한 시간동안 제2 열분해를 수행하는 단계(상기 제2 열분해를 거치면서 상기 자성 바이오차 내 또는 표면에는 마그네타이트 및 아라고나이트가 형성됨)를 포함하는 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열분해 전에, 5-15 wt% FeCl_3 가 되도록 상기 제지슬러지를 전처리하는 단계를 더 포함하는 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 열분해 전에, 1-10 wt% CaCl_2 가 되도록 상기 제지슬러지를 전처리하는 단계를 더 포함하는 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 흡착 단계에서 평형 pH는 3 내지 7인 것을 특징으로 하는 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비소는 음이온성 5가 비소인 것을 특징으로 하는 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법으로서, 더욱 상세하게는 제지슬러지로부터 생성된 자성 바

[0001]

이오차를 이용하여 비소를 흡착, 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 산업 발전과 더불어 인류의 종이 사용량은 매년 증가하고 있다. 종이 생산에 따른 산림자원의 고갈 외에도, 제지생산과정에서 발생하는 폐수와 슬러지로 인하여 환경오염이 사회적 문제로 대두되고 있다. 제지산업은 환경오염물질을 많이 배출하는 산업으로 인식되어 있는데, 그 이유는 제지공정상에서 발생하는 폐수, 대기오염 물질 및 슬러지의 배출 때문이다.
- [0003] 대부분의 제지회사는 공정 개선을 통하여 제지공정상에서 발생하는 폐수 문제를 최소화하고 있는 반면, 제지슬러지의 처리는 여전히 어려운 문제로 남아 있다. 제지슬러지는 제지공정에서 발생하는 폐수를 처리하는 과정에서 발생하는 부산물로서, 현재까지 대부분의 제지슬러지는 매립하거나 해양에 배출하거나 소각하는 방법으로 처리되었다. 제지슬러지에 대한 재활용방안으로 시멘트 또는 아스팔트 등에 혼합하여 복합재로 사용하거나, 생물학적 방법으로 퇴비화하여 재활용하는 시도가 있다.
- [0004] 한편, 비소(As)는 인체에 해로운 독극물로서, 급성 및 만성 중독에 의해 간, 신장, 피부 등에 암을 유발한다. 자연상태에서 비소는 두 가지 형태의 무기화합물로 존재하는데, 중성이온성 3가 비소(아비산염, Arsenite) 및 음이온성 5가 비소(비산염, Arsenate)가 있다. 국내에 산재되어 있는 수백 개의 휴광/폐광 광산 주변에는 비소와 같은 중금속으로 지하수 및 토양이 오염되어 있다.
- [0005] 이에 본 발명의 발명자는 제지슬러지를 처리함과 동시에 이를 이용하여 비소 등의 중금속을 제거하기 위하여 연구와 개발을 지속한 결과, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 제지폐수로부터 발생하는 제지슬러지를 처리함과 동시에 그 처리과정에서 에너지원을 회수할 수 있으며 나아가 제지슬러지로부터 생성된 바이오차를 이용하여 비소를 제거할 수 있는 통합 프로세스를 제공하고자 하는 것이다.
- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법은, 철염 및 석회를 이용하여 제지폐수를 응집침전하여 제지슬러지를 수득하는 단계; 상기 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 열분해하는 단계; 및 상기 열분해에 의해 회수된 자성 바이오차를 흡착제로 사용하여 비소를 흡착하는 단계를 포함한다.
- [0009] 상기 열분해하는 단계는, 상기 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 제1온도에서 제2온도로 순차적으로 온도를 상승시키면서 제1 열분해를 수행하는 단계; 및 상기 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 상기 제2온도에서 일정한 시간동안 제2 열분해를 수행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 열분해 전에, 5-15 wt% FeCl₃가 되도록 상기 제지슬러지를 전처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 열분해 전에, 1-10 wt% CaCl₂가 되도록 상기 제지슬러지를 전처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 열분해 단계에서, 수소와 일산화탄소의 에너지원을 회수할 수 있다.
- [0013] 상기 흡착 단계에서 평형 pH는 3 내지 7일 수 있다.
- [0014] 상기 비소는 상기 음이온성 5가 비소일 수 있다.
- [0015] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 제지슬러지를 이용한 자성 바이오차는, 철염 및 석회를 이용하여 제지폐수를 응집침전하여 제지슬러지를 수득하고, 상기 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 열분해하여 수득된 바이오차로서, 상기 바이오차의 자성을 이용하여 비소를 흡착하여 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 바이오차의 표면은 마그네타이트(magnetite) 및 아라고나이트(aragonite)를 포함할 수 있다.

[0017] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 구체적인 내용 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0018] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 제지슬러지를 이용한 비소의 흡착제거방법에 의하면, 제지슬러지를 매립하거나 소각하지 않고 열분해에 의해 자성 바이오차를 생성하여 비소 등과 같은 음이온성 또는 기타 양이온성 중금속 오염물질을 제거할 수 있는 흡착제로 사용할 수 있다. 이러한 바이오차가 자성을 가지도록 하기 위하여, 철염과 석회를 이용하여 제지슬러지를 응집침전시킬 수 있다. 바람직하게는, 제지슬러지를 열분해하기 전에 염화제2철 및/또는 염화칼슘으로 제지슬러지를 전처리함으로써, 더욱 강한 자성을 가진 바이오차를 얻을 수 있다. 나아가, 제지슬러지를 자성 바이오차로 변환하는 과정에서 수소 및 일산화탄소 등의 발생을 촉진시킴으로써 에너지원(energy resource) 회수율을 높일 수 있다.

[0019] 이와 같이 본 발명은 제지슬러지로부터 바이오차를 생성하여 중금속 제거용 흡착제로 사용할 수 있으며, 나아가 바이오차를 생성하는 과정에서 추가적으로 에너지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비소의 흡착제거방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

도 2a는 질소 또는 이산화탄소 분위기에서 본 발명의 제지슬러지에 대한 열중량분석(TGA) 곡선을 나타낸 것이다.

도 2b는 도 2a의 미분 곡선(DTG)을 나타낸 것이다.

도 3a 및 도 3b는 질소 또는 이산화탄소 분위기에서 본 발명의 제지슬러지를 열분해하는 과정에서 발생하는 가스종(H_2 및 CO)을 측정한 그래프이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명에서 철과 칼슘의 전처리 효과를 측정한 그래프이다.

도 5a는 본 발명에 따라 이산화탄소 분위기에서 열분해되어 생성된 바이오차의 SEM 사진이다.

도 5b는 도 5a의 바이오차의 FT-IR(Fourier Transform Infrared) 분석 결과이다.

도 6a는 본 발명에 따른 제지슬러지 및 이를 이산화탄소 분위기에서 열분해한 바이오차의 XRD 분석결과이다.

도 6b는 열분해 전후로 제지슬러지의 자성을 측정한 그래프이다.

도 7은 평형 pH의 변화에 따른 본 발명의 바이오차의 비소 흡착량을 나타낸 그래프이다.

도 8a는 본 발명의 바이오차의 비소 흡착 속도(adsorption kinetics)를 나타낸 그래프이다.

도 8b는 본 발명의 바이오차의 비소 등온흡착곡선(adsorption isotherm)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0022] 본 발명은 폐자원이나 폐기물로부터 에너지를 획득하기 위한 화학공학기술인 열분해(pyrolysis)와, 중금속 제거를 위한 환경공학기술인 흡착(adsorption)을 접목시킨 융합 기술 발명이다. 구체적으로, 제지슬러지를 열분해하는 과정에서 에너지를 회수하고, 열분해 과정을 거치고 생성된 바이오차(biochar)를 오염물질 제거용 흡착제로 활용한다. 구체적으로, 중금속 오염물질 중 5가 비소 무기오염물질을 효과적으로 제거하기 위해 폐수처리 공정에서 생성되는 제지슬러지를 선택한다. 제지슬러지는 폐수처리 과정에서 화학적 처리(chemical treatment)를 통해 다량의 철과 칼슘 성분을 포함 및 함유하게 되어 열분해 공정을 거쳤을 경우, 비소 흡착능이 높은 자성을 지닌 흡착제로 변형된다.

[0023] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바이오차 및 이를 이용한 비소의 흡착제거방법에 대하여 자세히 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비소의 흡착제거방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

[0024] 우선, 철염 및 석회를 이용하여 제지폐수를 응집침전하여 제지슬러지를 수득한다(S10). 구체적으로, 제지공장의 폐수처리공정에 있어서, 제지폐수에 철염(Fe-based salt)과 석회(lime, Ca-based minerals)를 주입하여 폐수 내 오염물질을 응집한다. 여기서, 철염으로 황산제일철(ferrous sulfate)을 사용하는 경우, 석회와 함께 정화 효율을 높일 수 있다. 이러한 응집 처리 이후에 발생하는 제지슬러지는 자연스럽게 다량의 철과 칼슘 성분을 포함하게 된다. 아래 표 1은 본 발명의 제지슬러지에 대한 X선 형광분석(X-ray fluorescence, XRF) 결과를 나타낸 것이다. 표 1에서는 1wt% 농도 이상으로 측정된 염 또는 산화물들에 대해서만 표시하였다.

표 1

분석 항목	화합물들	농도 (wt%)
Fe	Fe ₂ O ₃	69.8
Ca	CaO	17.2
S	SO ₃	4.38
Ti	TiO ₂	2.60
Si	SiO ₂	1.75
Al	Al ₂ O ₃	1.50

[0026] 표 1에 나타난 바와 같이, 열분해 전 제지슬러지의 주요성분은, 69.8% Fe 성분, 17.2% Ca 성분, 그리고 소량의 황(4.38%), 티타늄(2.60%), 실리카(1.75%), 알루미늄(1.5%)를 함유하고 있다.

[0027] 도 2a는 질소 또는 이산화탄소 분위기에서 본 발명의 제지슬러지에 대한 열중량분석(TGA: Thermal Gravimetric Analysis) 곡선을 나타낸 것이고, 도 2b는 도 2a의 미분 곡선(DTG: Derivative Thermal Gravimetric analysis)을 나타낸 것이다. 여기서, "PMS"는 본 발명의 제지슬러지를 나타내고, "AW PMS"는 대조군으로서 제지슬러지를 0.5 N HCl로 산세척하여 제지슬러지 표면에 존재하는 산화물이나 미네랄 성분을 제거시킨 슬러지이다.

[0028] AW PMS 슬러지의 열중량분석을 살펴보면, 질소와 이산화탄소 환경에서의 리그닌(lignin) 열분해 성상과 유사하게 나타났다. 종이를 생산하는 제지 공정에서 부산물로 리그닌이 배출되기 때문에 미네랄이 제거된 AW PMS 슬러지가 리그닌과 유사한 성상을 보이는 것이다. 또한, 온도가 증가함에 따라 변화하는 중량(wt%)의 경우, AW PMS 슬러지(60% 이상)가 PMS 슬러지(40-50%)에 비해 저감 수치가 큰 것으로 확인되었다. 이는 산세척에 의해 미네랄 및 산화물이 제거되었음을 보여주며, 제거된 미네랄 및 산화물의 양은 총량의 20-30% 범위를 차지하고 있다.

[0029] 한편, 제지슬러지에 함유된 철 및 칼슘 성분의 함량을 높이기 위하여, 후속하는 열분해 과정 전에 선택적으로 제지슬러지를 염화제2철(FeCl₃) 및/또는 염화칼슘(CaCl₂)으로 전처리할 수 있다(S20). 구체적으로, 함침법을 이용하여 제지슬러지에 염화제2철 및/또는 염화칼슘을 넣고 섞은 후 약 70도에서 건조한다. 기본적으로 제지폐수의 응집침전 과정을 통하여 제지슬러지 내에 철 및 칼슘 성분이 다량으로 포함되어 있으나, 본 전처리 단계를 거쳐 이들 성분의 함량을 높이면 회수되는 바이오차의 자성을 더욱 강하게 할 수 있다. 바람직하게는, 5-15 wt% FeCl₃ 및 1-10 wt% CaCl₂으로 제지슬러지를 전처리한다. 더욱 바람직하게는 10 wt% FeCl₃ 및 5 wt% CaCl₂으로 제지슬러지 표면을 전처리한다.

[0030] 이어서, 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 열분해를 한다(S30, S40). 본 발명의 열분해는 두 단계로 나뉘어 진행되는데, 에너지원을 회수하기 위한 제1 열분해 공정(S30)과 고순도 바이오차를 회수하기 위한 제2 열분해 공정(S40)으로 구분된다.

[0031] 제1 열분해 공정(S30)에서는, 제지슬러지를 이산화탄소(CO₂) 분위기에서 제1온도(예컨대, 200℃)에서 제2온도(예컨대, 700℃)로 분당 10도씩 온도를 상승시키면서 50 분간 에너지원을 회수한다. 제1 열분해 공정을 통하여 수소, 일산화탄소 등의 에너지원 가스를 회수한다. 본 발명에서는 질소 가스 또는 아르곤 가스 대신 이산화탄소 가스를 주입하면서 열분해를 진행함으로써, 에너지원 가스의 발생 효율을 높일 수 있다. 또한, 제1온도에서 제2온도로 순차적으로 온도를 상승시키는 동안, 상대적으로 저온 영역(예컨대, 약 400도)에서는 주로 수소 가스를 회수하며(도 3a 참조), 상대적으로 고온 영역(예컨대, 약 700도)에서는 주로 일산화탄소 가스를 회수할 수 있다.

[0032] 이어서 제2 열분해 공정(S40)에서는, 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 제2온도(예컨대, 700℃)로 일정하게

유지하면서 120분 동안 열분해를 수행하여 바이오차(biochar)를 회수한다. 제2 열분해 공정에서는 고온에서 충분한 시간 동안 열분해를 수행함으로써 탄화(carbonization) 공정이 충분히 일어나 고순도의 안정한 탄소 물질로 이루어진 바이오차를 얻을 수 있다.

[0033] 이와 같이 제지슬러지에 함유된 철염 또는 황산철은 이산화탄소 분위기의 열분해 과정을 거치면서 바이오차 내 또는 표면에서 산화철, 특히 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4)로 변형되어 바이오차가 자성을 가지게 한다. 또한, 제지슬러지에 함유된 석회도 이산화탄소 분위기의 열분해 과정을 거치면서 바이오차 내 또는 표면에서 탄산칼슘 아라고나이트(aragonite, CaCO_3)로 변형되어 바이오차가 자성을 가지게 하거나 이를 돕는 유리한 환경을 조성한다. 이와 같이 자성 바이오차는 중금속 중 하나인 비소, 특히 음이온성 5가 비소를 제거하는 흡착제로 사용될 수 있다(S50).

[0034] 도 3a 및 도 3b는 질소 또는 이산화탄소 분위기에서 본 발명의 제지슬러지를 열분해하는 과정에서 발생하는 가스종(H_2 및 CO)을 측정한 그래프이다. 여기서, "PMS"는 본 발명의 제지슬러지를 나타내고, "AW PMS"는 대조군으로서 제지슬러지를 0.5 N HCl로 산세척하여 제지슬러지 표면에 존재하는 산화물이나 미네랄 성분을 제거시킨 슬러지이고, "Lignin"은 펄프 부산물인 리그닌을 나타낸다.

[0035] PMS 슬러지를 열분해하여 생성된 수소 가스(도 3a 참조)의 경우, 질소와 이산화탄소 환경 모두에서 400 초반 온도에서 최고 농도 수준을 보였다. PMS 슬러지를 열분해하여 생성된 일산화탄소 가스(도 3b 참조)의 경우, 질소 환경보다 이산화탄소 환경에서 높은 발생율이 확인되었다. 구체적으로, 약 720도에서의 CO 농도 수준이 이산화탄소 환경에서는 약 10 mole%까지 증가하였으나, 질소 환경에서는 약 2.5 mole%로 측정되었다. 따라서, 제지슬러지(PMS)를 이산화탄소 분위기에서 열분해하는 경우 일산화탄소 회수율이 높다는 것을 알 수 있다.

[0036] 한편, 다른 대조군들(AW PMS 및 Lignin)에 대하여 이산화탄소 환경에서 가스 발생 성상을 분석하였다. 도 3a를 참조하면, AW PMS 슬러지와 리그닌의 경우 최고 수소 농도가 600도 이후로 나타났으나, 제지슬러지(PMS)는 400도 초반에 나타났다. 또한, 도 3b를 참조하면, AW PMS 슬러지는 제지슬러지(PMS)에 비해 일산화탄소 발생 농도 수준이 크게 저하되었다. 이와 같은 결과로부터, 제지슬러지(PMS)에 있는 미네랄, 특히 철과 칼슘에 의해 수소와 일산화탄소 발생이 촉진되는 것을 알 수 있다.

[0037] 도 4a 및 도 4b는 본 발명에서 철과 칼슘의 전처리 효과를 측정한 그래프이다. 구체적으로, 산세척된 제지슬러지를 철 및/또는 칼슘으로 전처리한 후 이산화탄소 분위기에서 열분해하는 과정에서 발생하는 가스종(H_2 및 CO)을 측정하였다. 여기서, "AW PMS"는 본 발명의 제지슬러지를 0.5 N HCl로 산세척하여 제지슬러지 표면에 존재하는 산화물이나 미네랄 성분을 제거시킨 슬러지이고, "Fe_AW PMS"는 산세척한 제지슬러지(AW PMS)를 열분해 전에 10 wt% FeCl_3 로 전처리(pretreatment)한 슬러지이고, "Ca_AW PMS"는 산세척한 제지슬러지(AW PMS)를 열분해 전에 5 wt% CaCl_2 로 전처리한 슬러지이다.

[0038] 염화제2철(FeCl_3)로 전처리된 슬러지(Fe_AW PMS)의 경우, 수소 발생이 다시 촉진되었고 일산화탄소 발생 농도도 다시 크게 증가 되었다. 그리고 염화칼슘(CaCl_2)으로 전처리된 슬러지(Ca_AW PMS)의 경우, 450-550도 부근에서 수소 발생이 유의미하게 증진하였고, 600도 이상 고온에서 일산화탄소 발생이 촉진되었다. 전반적으로, 철과 칼슘 미네랄을 전처리하는 경우, 제지슬러지로부터 에너지원 가스의 회수율을 높일 수 있다는 것을 확인하였다.

[0039] 도 5a는 본 발명에 따라 이산화탄소 분위기에서 열분해되어 생성된 바이오차의 SEM 사진이고, 도 5b는 도 5a의 바이오차의 FT-IR(Fourier Transform Infrared) 분석 결과이다. 여기서, "PMS"는 본 발명의 제지슬러지를 나타내고, "PMS/ CO_2 biochar"는 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에서 열분해하여 생성한 바이오차를 나타낸다.

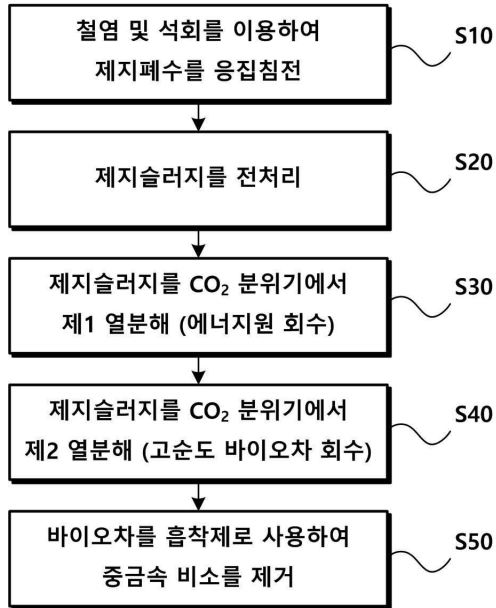
[0040] 도 5a에 도시된 바와 같이, 바이오차의 표면에는 산화물(oxides) 형태의 물질들이 산재되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 5b를 참조하면, 열분해 이전 제지슬러지(PMS)는 지방족 CH_2 , C=O , C=C , C-H , C-O , C-C 등의 다양한 형태의 기능기들을 가지고 있으나, 열분해 과정에서 탄화(carbonization)가 진행되면서 기능기들, 특히 산소 함유 기능기(oxygen-containing functional groups: 에컨대, OH , C=O , C-O)가 손실되는 것이 확인되었다.

[0041] 도 6a는 본 발명에 따른 제지슬러지 및 이를 이산화탄소 분위기에서 열분해한 바이오차의 XRD 분석결과이고, 도 6b는 열분해 전후로 제지슬러지의 자성을 측정한 그래프이다. 여기서, "PMS"는 본 발명의 제지슬러지를 나타내고, "AW PMS"는 대조군으로서 제지슬러지를 0.5 N HCl로 산세척하여 제지슬러지 표면에 존재하는 산화물이나 미네랄 성분을 제거시킨 슬러지이고, "BP"는 열분해 이전을 나타내고, "AP"는 열분해 이후를 나타낸다.

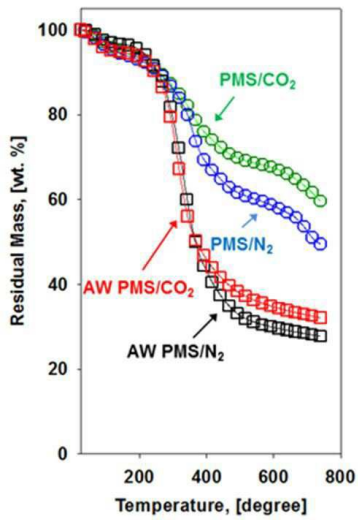
- [0042] 도 6a에 나타난 바와 같이, 산세척한 제지슬러지(AW PMS)는 열분해 전후로 마찬가지로 산세척에 의해 미네랄 및 산화물이 효과적으로 제거된 것을 알 수 있다. 열분해 이전의 제지슬러지(PMS(BP))의 경우 주로 석회 성분이 검출되었고, 열분해 이후의 제지슬러지 또는 바이오차(PMS(AP))의 경우 산화철 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4)와 탄산칼슘 아라고나이트(aragonite, CaCO_3)가 주로 검출되었다. 따라서, 철은 열분해 이전에는 제지슬러지 표면에 황산철 형태로 담지되어 있다가 열분해 과정 중에 마그네타이트로 변형된 것을 알 수 있다. 도 6b를 참조하면, 마그네타이트가 침착된 바이오차는 높은 자성 수치(약 30 emu/g)를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0043] 도 7은 평형 pH의 변화에 따른 본 발명의 바이오차의 비소 흡착량을 나타낸 그래프이다. 여기서, 내부 그래프는 비소 흡착 후 pH 변화를 나타낸 것이고, "PMS/ CO_2 Biochar"는 본 발명에 따른 제지슬러지를 이산화탄소 분위기에 서 열분해하여 얻은 바이오차를 나타낸다.
- [0044] 도 7을 참조하면, 흡착 단계에서 평형 pH(pH_{eq})가 산성일 때, 예컨대 3 내지 7일 때에 5가 비소의 흡착량이 높은 것을 알 수 있다. 흡착 단계에서 주변이 염기성일 경우, 즉 수산화기 이온들이 풍부한 알칼리 조건에서는 음이온성 5가 비소 이온에 대한 철/칼슘 광물의 흡착력이 정전기적 반발력(electrostatic attraction)에 의해 저하되기 때문이다.
- [0045] 도 8a는 본 발명의 바이오차의 비소 흡착 속도(adsorption kinetics)를 나타낸 그래프이다. 여기서, 바이오차 흡착제 용량은 1 g/L이고, 5가 비소의 초기 농도는 19.9 mg/L이고, 초기 pH는 4이다. 5가 비소의 흡착반응은 약 180 분 경과 후 평형상태에 도달했으며, 약 12 mg/g의 흡착 용량을 나타내었다. 그리고 유사 이차 속도 모델식(PSO, pseudo-second order model)에 높은 상관계수값($R^2 = 0.9781$)을 보여 흡착반응이 화학흡착(chemisorption)에 의해 일어난 것임을 알 수 있다.
- [0046] 도 8b는 본 발명의 바이오차의 비소 등온흡착곡선(adsorption isotherm)을 나타낸 그래프이다. 여기서, 바이오차 흡착제 용량은 1 g/L이고, 반응 시간은 24 시간이고, 초기 pH 범위는 6.0-6.8이다. 등온흡착 실험에서는 평형 농도가 증가함에 따라 5가 비소 흡착량이 34 mg/g까지 증가하는 것으로 나타나 높은 5가 비소 흡착 용량을 지닌 것으로 확인되었다. Langmuir 모델식($R^2 = 0.8791$)에 비해 Freundlich 모델식($R^2 = 0.9748$)에서 더 높은 상관계수값을 가지기 때문에, 5가 비소 흡착이 다분자층 흡착(multilayer adsorption)인 것을 알 수 있다. 따라서, 5가 비소의 흡착반응은 두 가지 종류의 칼슘 및 철 광물들에 의해서 불균질하게 다양한 장소에서 일어나는 것을 알 수 있다.
- [0047] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

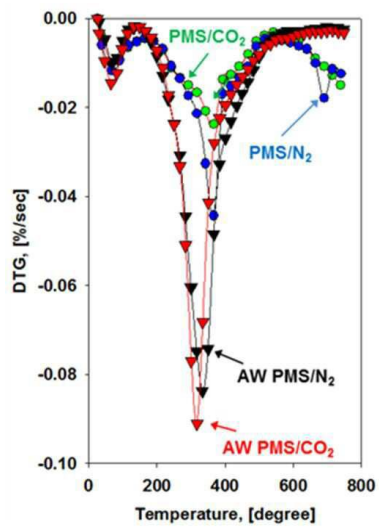
도면1



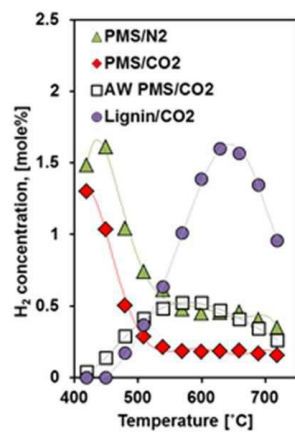
도면2a



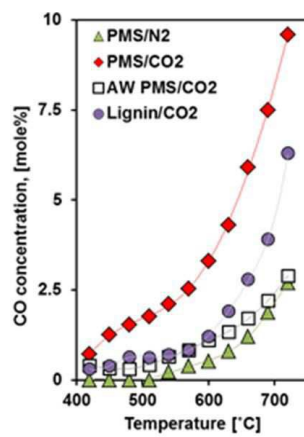
도면2b



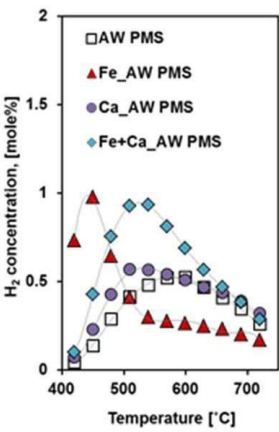
도면3a



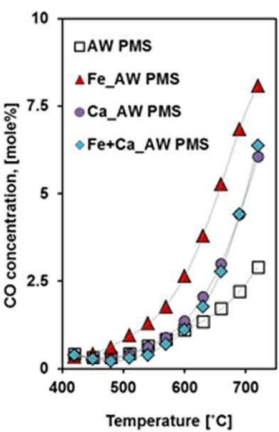
도면3b



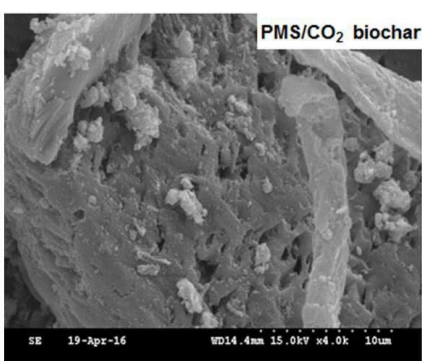
도면4a



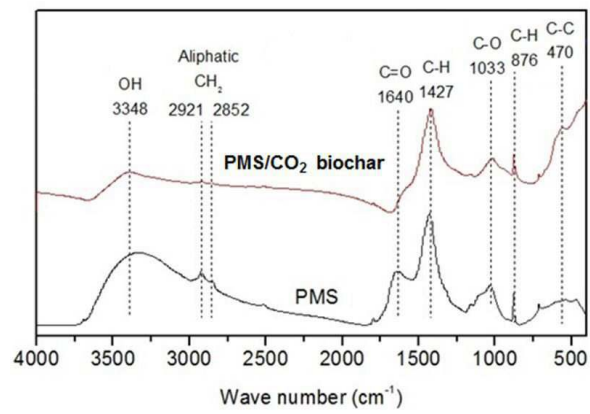
도면4b



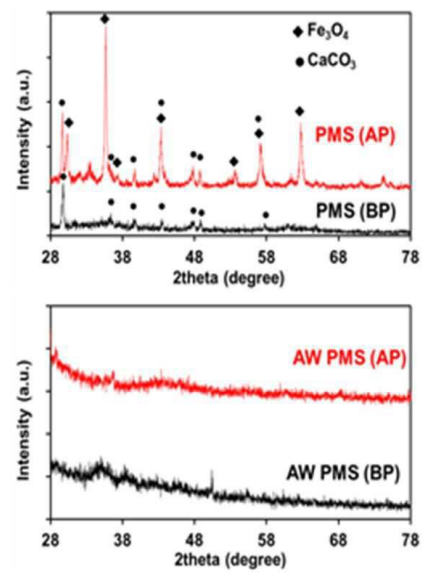
도면5a



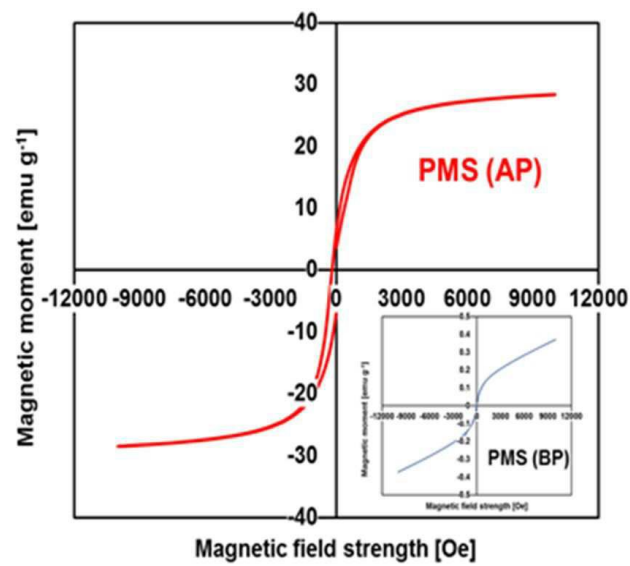
도면5b



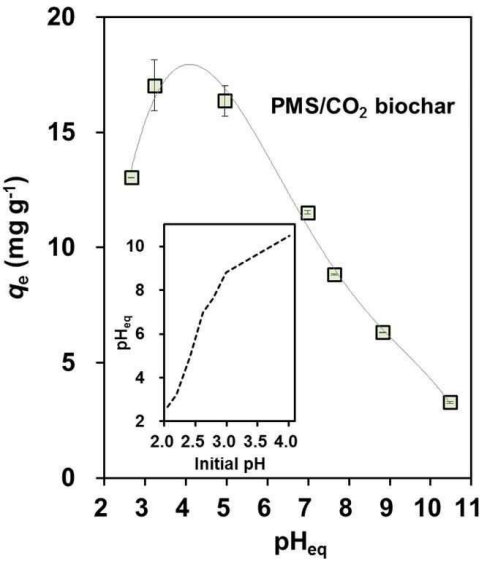
도면6a



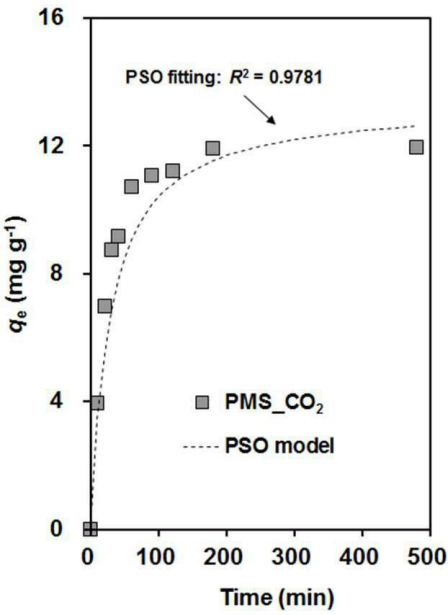
도면6b



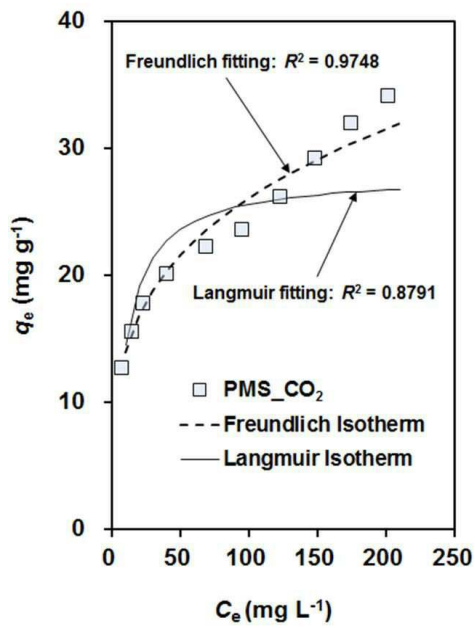
도면7



도면8a



도면8b



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 문서전체

【보정세부항목】 청구항 4 및 식별번호 11

【변경전】

1-10 wt% CaCl₂로

【변경후】

1-10 wt% CaCl₂가 되도록

【직권보정 2】

【보정항목】 문서전체

【보정세부항목】 청구항 3 및 식별번호 10

【변경전】

5-15 wt% FeCl₃로

【변경후】

5-15 wt% FeCl₃가 되도록