

가축분뇨 Biochar의 물리·화학적 특성분석을 통한 흡착제 적용성 평가 연구

이영진 · 오민아 · 박경주 · 이재영*

서울시립대학교 환경공학과

A Study on Assessment of Biochar Adsorption Applicability by Physical and Chemical Characterization with Livestock Manure

Youngjin Lee · Minah Oh · Kyoungjoo Park · Jai-young Lee*

Department of Environmental Engineering, University of Seoul

ABSTRACT

As livestock husbandry has broadened from family-scale to enterprise-scale, the number of farming families has decreased in contrast to the increase of the number of livestock, and the amount of livestock manure discharged per household has increased. Livestock manure is difficult to handle and its disposal in the ocean is prohibited. Moreover, facilities that compost and liquefy manure are blamed as sources of soil, ground water, and surface water pollution because the amount of manure generated from husbandry farms causes eutrophication. In this study, livestock manure was utilized as a feedstock of hydrothermal carbonization (HTC) process to produce biochar for use as an environmental medium. The biochar was tested for iodine adsorption capability and its performance was compared with other adsorbent materials.

Key words : Hydrothermal carbonization, Biochar, Livestock manure, Adsorption

1. 서 론

우리나라의 육류소비량이 증가함에 따라 가축 사육량의 증대로 이어지고 있다. 환경부 가축분뇨 처리통계에 따르면 2013년에 173,052 m³/일의 가축분뇨가 발생하였으며, 이는 2010년 135,653 m³/일의 발생량과 비교하여 증가되는 추세이다(KMOE, 2013). 그러나 “폐기물 배출에 의한 해양오염 방지에 관한 국제협약”인 런던협약에 따라 국내에서는 2012년 부터 가축분뇨 및 하수오니의 해양투기가 전면 금지되고 있다.

가축분뇨는 고농도의 유기물과 영양염류를 함유하고 있어 미처리된 상태 또는 자원화물로 이용된 후의 잔류물이 수계로 배출되어 하천에 유입되면 수질오염과 호소의 부영양화를 유발시켜 각종 목정의 용수사용에 있어 질적 저하를 초래하게 된다(Njagga et al., 2014). 또한, 관리부주의 등으로 축산폐수가 무단으로 폐기될 경우 수계의 수질

악화 뿐만 아니라 지하수 및 토양오염을 유발하고 악취 및 위생해충의 번식으로 인하여 생활환경을 악화시키는 주요한 요인으로 작용하게 된다(KMOE, 2011). 가축분뇨는 소각화, 퇴비화, 액비화 등 다양한 처리방법이 있지만 높은 수분을 함유하고 있어 가축분뇨를 탄화시켜 Char을 생성할 때 높은 열과 오랜 반응시간을 필요로 한다(Bae and Koh, 2011).

열수가압탄화반응(HTC: Hydrothermal Carbonization)은 biomass의 수분을 이용한 열적처리 방법으로 무산소 또는 산소농도가 낮은 상태에서 물질이 외부로 출입이 없도록 밀폐하여 반응시킨다(Nizamuddin et al., 2017). 또한 높은 온도(400~800°C)에서 반응시키는 고온열분해반응(high temperature pyrolysis)(Bae and Koh, 2011)과는 다르게 비교적 낮은 온도(180~250°C)에서 반응시킨다(Lehmann and Joseph, 2009).

Biochar는 산소가 제한된 환경에서 분뇨, 음식물쓰레기,

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

Received : 2017. 3. 15 Reviewed : 2017. 3. 21 Accepted : 2017. 4. 7

Discussion until : 2017. 6. 30

목재 등 바이오매스를 열분해 시켜 얻을 수 있는 고형물질이다. Biochar는 분해에 대한 안전성이 뛰어나 토양에 투입하게 되면 분해가 거의 일어나지 않게 되고 주변의 이산화탄소를 장기간 저장하므로써 지구온난화를 완화시키는 친환경 소재가 될 수 있다(Khan et al., 2013). 또한 Biochar을 토양에 투입시 흡착능력증가, 토양 pH 증가, 수분 보유능력 증가 등의 물리·화학적 특성을 통해 퇴비료의 능력을 향상시킬 수 있다(Beesley and Marmiroli, 2011, Xu et al., 2011).

흡착은 물리·화학적인 반응으로 분류할 수 있고 흡착제의 미세기공 안에서 이루어지는 기작이다. 흡착제의 표면에 복합화합물들은 카르보닐(Carbonyl)과 락톤(lactone)이 결합되어 만들어진 작용기들은 소수성, 음전하의 성질을 갖게 되어 이온성 물질을 흡착시킨다. 따라서 비표면적이 흡착제 선정에 중요한 기준이 된다고 사료된다(Chung, 2016).

본 연구에서는 퇴비·액비·에너지 등 처리의 어려움 및 해양배출이 금지된 가축분뇨를 자원화하기 위하여 열분해 방법 중 HTC를 이용하여 저온에서 열 분해되어 생성되는 Biochar의 물리·화학적 특성분석을 통하여 흡착제로써의 적용성을 평가하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 가축분뇨는 우리나라 하루 가축분뇨 배출량의 19.69%를 차지하는 경기도지역에서 선택된 돈사에서 발생한 분뇨를 사용하였다. Feedstock인 돈분뇨의 삼성분을 분석한 결과는 다음 Table 1로 나타내었다. Feedstock을 습윤기준으로 분석하였을 경우 수분함량이 약 83%로 가장 높게 나타났으며, 가연분 함량은 약 12%, 회분함량은 약 5%로 분석이 되었다. 또한 건량기준으로 다시 환산을 하면 가연분이 약 71%, 회분이 약 29%의 비율을 차지한다. 원재료의 구성성분을 파악하기 위해 원소분석을 시행한 결과 Table 1에서 나타난 것과 같이 탄소(C)성분이 44.62%로 주된 성분으로 분석되었으며, 산소

(O)의 함량은 16.54%이며 수소(H)함량은 6.17%의 성분을 나타내었다.

2.2. 실험 방법

본 연구에서는 Biochar을 생성하기 위해 열전달률이 높은 Stainless 재질로 구성된 약 500 mL 용량의 반응기를 이용하였다. 또한 HTC법에 의하여 저온의 온도(200°C, 220°C, 230°C, 250°C)에서 생성하였으며, 탄화공정에서 반응시간(1시간, 2시간, 3시간)과 돈 분뇨 입경(0.425 mm, 0.250 mm, 0.180 mm, 0.150 mm)에 따른 Biochar의 생성수율을 도출하였다. HTC 반응을 마친 반응기는 즉시 water bath에 넣어 수냉시켜 가스를 제거하고, Bio-oil과 Biochar를 여과하여 분리했다. 남은 Biochar은 반응시간 동안 생성된 타르와 기름성분을 아세톤으로 24시간 동안 진탕하여 씻어냈다. 이 과정을 끝낸 Biochar을 건조기에 105°C로 2시간 건조 하였다(Park, 2012).

2.3. 분석 방법

Biochar의 삼성분 분석(Three components analysis)은 폐기물의 수분, 가연분, 회분함량을 백분율로 표기한 것이며, 폐기물공정시험방법에 따라 수행하였다. 생성된 Biochar 원소분석은 ASTM D3176-09(2009)를 준용하여 원소분석기(Thermo electron corporation, CHNS-O Analyzer)를 사용하여 분석을 하였다. 분석항목은 C(탄소), H(수소), N(질소), S(황)이다. O(산소) 성분은 분석항목에 건량기준 회분함량을 더해 전체에서 제외한 값으로 하였다. 중금속 분석방법은 폐기물공정시험방법에 따라 용출하여 용출액을 GF/B(Whatman)로 여과한 후 Microwave(Anto Paar CO. Multiwave 3000)로 전 처리하여 ICP-OES(Spectro Co., Genesis)를 이용하여 측정하였다. 또한 Feedstock을 ASTM D3176-09(2009)에 의한 TCLP(Toxicity characteristic leaching procedure) 용출시험방법에 의해서도 중금속 용출량을 분석하였다. Biochar의 요오드 흡착성능을 도출하기 위해 KS M 1802에서 규정하는 활성탄 시험방법에 따라 실험하였다. 이 방법은 시료(0.5 g)에 0.05 M 요오드 용액 50 mL를 가하여 30분간 진탕기로 진탕 후 요오드를

Table 1. Feedstock characteristics

| | Moisture | Combustible | Ash | Total | |
|---|----------|-------------|------|-------|-------|
| Wet basis (wt.%) | 83 | 12 | 5 | 100 | |
| Dry basis (wt.%) | 0 | 71 | 29 | 100 | |
| Elementary Analysis of Swine manure (%) | | | | | |
| C | H | O | N | S | Ash |
| 44.62 | 6.17 | 16.54 | 3.19 | 0.48 | 29.00 |

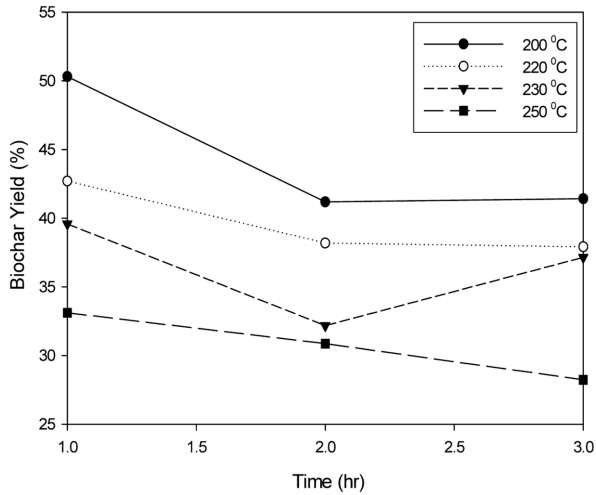


Fig. 1. Yield of biochar from feedstock.

흡착시킨 뒤에 원심 분리기를 이용하여 상층 액을 0.1 M 티오황산나트륨 용액으로 적정하여 Biochar의 요오드 흡착 정도를 평가하는 방법이다.

$$I = \frac{(10 \times f' - k \times f)}{S \times \frac{10}{50}} \times 12.69$$

I = 요오드 흡착 성능(mg/g)

S = 시료첨가량(g)

k = 적정에 사용한 0.1 M 티오황산나트륨 용액의 양(mL)

f = 0.1 M 티오황산나트륨 용액의 농도 계수

f' = 0.1 M 티오황산나트륨 용액에 대응하는 0.05 M 요오드 용액의 농도계수

12.69 = 0.1 M 티오황산나트륨 용액 1 mL의 요오드 상당량(mg)

2.4. Biochar 생성 수율

돈 분뇨를 이용하여 HTC반응으로 생성한 Biochar의 생성수율(Biochar Yield)은 무게 비율로 계산하였으며, 고형성분을 Biochar로 변환시켜 생성되는 것이므로 건조기준으로 환산하였다(Cho, 2015).

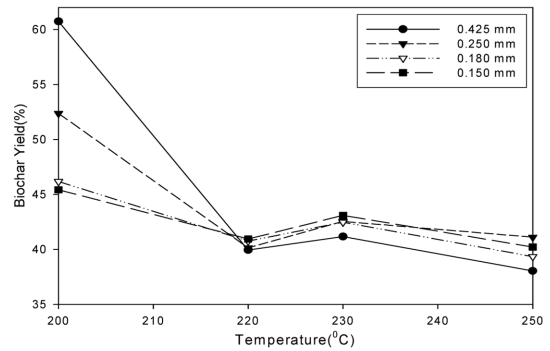
$$\text{Biochar Yield (\%)} =$$

$$\frac{\text{Solid content of Biochar (g)}}{\text{Solid content of Feedstock (g)}} \times 100$$

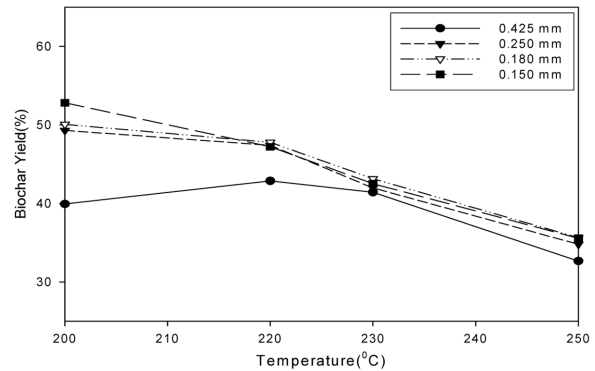
3. 결과 및 고찰

3.1. Feedstock을 이용한 Biochar 생성

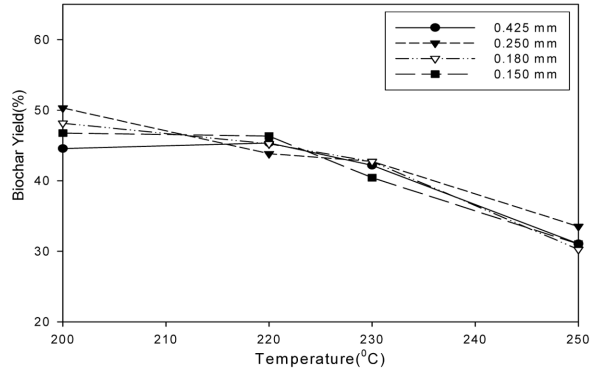
Fig. 1은 Feedstock의 건조 및 입경분리 없이 원분뇨



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Yield of biochar with varying particle size and temperature. (a) 1 hour, (b) 2 hour, (c) 3 hour.

자체로 Biochar 생성실험을 한 결과이다. 이 결과 200°C, 1시간 조건에서 약 50%의 Biochar의 최대 생성수율을 보였고 시간이 지남에 따라 수율이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

3.2. 입경별 온도 및 시간에 따른 Biochar 생성

Biochar 생성수율은 200°C에서 1시간 동안 반응시킨 0.420 mm 입경의 조건에서 가장 높은 수율을 나타내었다. 이때 Biochar의 생성수율은 61%로 확인되었다(Fig. 2).

Table 2. Three components of biochar

| | Moisture | Combustible | Ash | Total |
|------------------|----------|-------------|-----|-------|
| Wet basis (wt.%) | 2 | 76 | 22 | 100 |
| Dry basis (wt.%) | 0 | 78 | 22 | 100 |

Table 3. Concentration of heavy metals in feedstock based on leaching test

| | Cd | Cu | Pb | Zn | Ni | As | |
|---------------------|------|-------|------|-------|------|------|------|
| Standard (mg/L) | 0.3 | 3 | 3 | - | - | 1.5 | KSLT |
| Swine manure (mg/L) | 0.03 | 11.87 | 0.32 | 4.55 | 0.41 | 0.09 | KSLT |
| Standard (mg/L) | 1 | - | 5 | - | - | 5 | TCLP |
| Swine manure (mg/L) | 0.05 | 8.87 | 0.42 | 10.81 | 0.36 | 0.18 | TCLP |

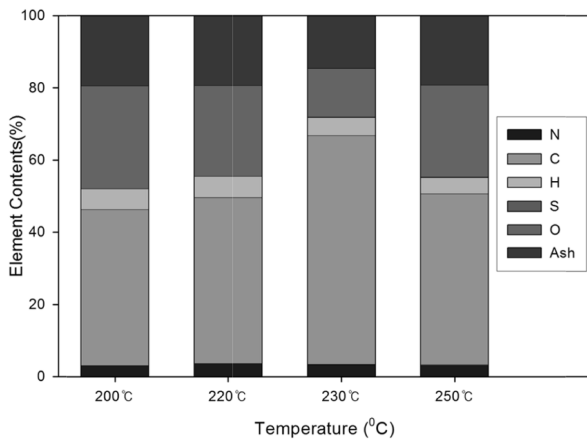


Fig. 3. Elemental composition of biochar produced at different temperatures.

따라서 Biochar는 열분해 온도가 낮아지고 시료입자가 커질수록 생성수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 열을 가해주는 시간이 길어지고 온도가 높을수록 휘발분이 증가하여 생성되는 Char의 수율이 감소하기 때문으로 사료된다(Demirbas, 2004).

3.3. Biochar의 삼성분 및 원소분석

저온열분해방법인 HTC를 이용하여 생성된 Biochar의 삼성분은 습윤 기준의 수분함량은 2%이며, 가연분의 함량은 76%로 나타났다(Table 2). 생성된 바이오차의 구성성분을 파악하기 위해 원소분석을 실시한 결과는 Fig. 3에 나타났다. 원소분석 결과 온도가 상승함에 따라 탄소(C) 성분이 증가하는 경향을 확인하였다. 온도 변화 중 230°C에서 고정탄소가 63.42%로 분석되었으며 원재료의 탄소(C)비율 44.62%에 비해 약 25%증가된 것을 확인하였다. 또한 수소(H)의 함량은 약 4~8%, 산소(O)의 함량은 약 12~24%, 질소는 약 1~4%였으며 황(S)은 0.1%

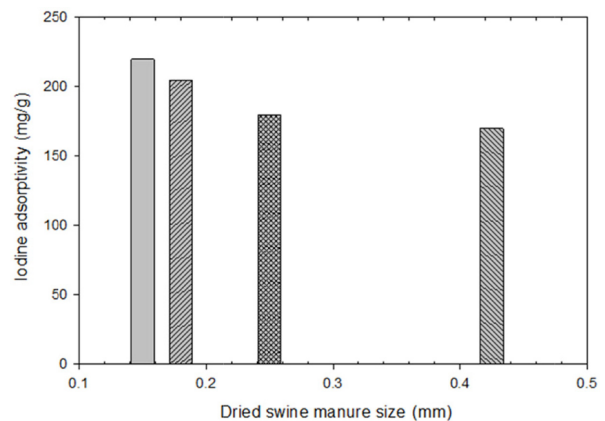


Fig. 4. Effect of feedstock size on iodine adsorptive capacity of biochar.

미만으로 분석되었다.

3.4. 중금속분석

Table 3에서는 원료인 돈 분뇨 내 중금속을 분석한 값으로, 폐기물관리법에서 기준하는 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 비소(As) 항목 외에 아연(Zn)과 니켈(Ni)도 결과값을 나타내었다. 그 결과 구리(Cu)는 11.87 mg/L로 기준치를 초과하고 있다. 하지만 Table 3의 TCLP법에 따른 결과 중 구리(Cu)는 기준농도보다 낮은 결과를 보였다. Table 4는 돈 분뇨로부터 생성된 Biochar의 중금속을 분석한 결과로, 200°C와 220°C 조건의 Biochar 내 구리(Cu) 함량을 제외하고는 폐기물관리법에서 정하는 기준치 미만으로 측정되었다. 또한 230°C에서 생성된 Biochar는 탄소(C) 함량의 최대값과 구리(Cu) 함량의 최소값을 보였다.

3.5. 입경변화에 따른 요오드 흡착능

원료인 돈 분뇨를 건조시켜 입경변화(0.425 mm, 0.250

Table 4. Concentration of heavy metals in biochar based on leaching test at various temperatures

| | Cd | Cu | Pb | Zn | Ni | As | |
|-----------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|
| Standard (mg/L) | 0.3 | 3 | 3 | - | - | 1.5 | |
| 200°C (mg/L) | 0.03 ± 0.05 | 10.23 ± 4.15 | 0.31 ± 0.25 | 2.08 ± 0.66 | 0.90 ± 0.12 | 0.17 ± 0.07 | |
| 220°C (mg/L) | 0.03 ± 0.02 | 3.48 ± 0.41 | 0.82 ± 0.72 | 1.35 ± 0.68 | 0.88 ± 0.10 | 0.20 ± 0.07 | KSLT |
| 230°C (mg/L) | 0.02 ± 0.02 | 0.37 ± 0.18 | 0.30 ± 0.42 | 0.30 ± 0.42 | 0.98 ± 0.09 | 0.19 ± 0.03 | |
| 250°C (mg/L) | 0.02 ± 0.02 | 0.39 ± 0.14 | 0.44 ± 0.36 | 0.44 ± 0.36 | 0.89 ± 0.14 | 0.20 ± 0.02 | |

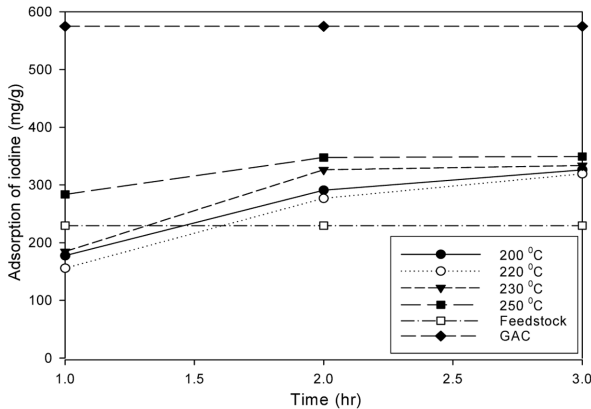


Fig. 5. Iodine adsorption by biochar at different temperatures.

mm, 0.180 mm, 0.150 mm)에 따른 Biochar의 흡착능을 분석한 결과, 230°C의 동일 온도에서 반응시킬 경우 0.150 mm의 입경조건에서 요오드 흡착능이 219.92 mg/g으로 최대값을 나타내고 있다. 돈 분뇨의 입경이 커질수록 요오드 흡착능은 감소되는 경향을 나타내고 있는데, 이는 돈 분뇨 입경이 커질수록 열전달이 낮아짐에 따라 휘발성분에 탈휘되지 않아 Biochar의 세공발달이 낮아지기 때문이라고 사료된다(Fig. 4).

3.6. 요오드 흡착성능 평가

Feedstock, Biochar, 및 입상활성탄의 온도별 요오드 흡착능을 Fig. 5로 나타내었다. 그 결과 250°C 3시간을 반응시킨 Biochar는 약 349 mg/g의 가장 높은 흡착성능을 나타내었으며, 230°C 3시간 조건의 Biochar에서도 339 mg/g의 흡착성능으로 비슷한 흡착능력을 보이고 있다. 따라서 경제적인 측면을 고려했을 때 230°C 3시간이 최적 조건이라고 사료된다. 하지만 Biochar의 요오드 흡착 성능 결과(KS M 1802, 2003)가 입상활성탄(Granular activated carbon, GAC)보다 낮은 흡착결과를 보이기 때문에 용도에 따른 Biochar의 물리·화학적 활성도가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 가축분뇨 중 돈 분뇨를 HTC법을 이용하여 Biochar을 생성하였으며, Biochar의 생성조건에 따라 생성 수율을 도출하였다. 또한 생성된 Biochar의 중금속 흡착제로서의 활용 가능성을 확인하고 평가 하였다.

1. Feedstock과 온도변화에 따라 생성된 Biochar의 원소분석결과 Feedstock는 높은 탄소(C) 성분을 함유하고 있었으며, 230°C에서 생성된 Biochar에서 탄소(C) 성분의 최대값을 나타내었다. 중금속 함량 또한 230°C에서 최소값으로 나타났다.

2. Feedstock을 이용하여 입경에 따른 온도 및 시간 조건에서 Biochar를 생성하였다. 이 결과 온도가 높아지고 반응시간이 길어질수록 생성수율이 낮아지는 경향이 보인다.

3. Biochar를 원소분석, 중금속 함량분석, 요오드 흡착 성능을 종합해보았을 때 HTC를 이용한 돈 분뇨 Biochar는 온도 230°C, 반응시간 3시간이 최적조건으로 판단된다.

상기 결과를 통해 HTC를 이용한 돈 분뇨 Biochar의 중금속 흡착제로서 활용가능성을 확인하였다. 하지만 활성탄의 요오드 흡착 성능 결과보다 낮은 수치를 보이기 때문에 Biochar의 물리·화학적 활성화 적용 및 다양한 활용방안에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 “2016년도 서울시립대학교 교내 학술지원”으로 지원받은 과제입니다.

References

ASTM D3176-09, *Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke*, 2009, American Society for Testing and Material, West Conshohocken, PA.
 Bae, S.Y. and Koh, E.S., 2011, Lead and Zinc Sorption in Biochar of Cabbage using Hydrothermal Carbonization, *J. Korea*.

Soc. Environ. Anal., **14**(4), 228-233.

Beesley, L. and Marmiroli, M., 2011, The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by Biochar, *Environ. pollut.*, **159**(2), 141-480.

Cho, W.R., 2015, The Characteristics of Biochar with Food Waste by Hydrothermal Carbonization, M.S. Dissertation, University of Seoul Graduate School, Korea.

Chung, W.D., 2016, A study on the adsorption of heavy metal with food waste bio-char using Hydrothermal carbonization (HTC) in acid mine drainage (AMD), M.S. Dissertation, University of Seoul Graduate School, Korea.

Demirbas, A., 2004, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **72**(2), 243-248.

Lehmann, J. and Joseph, S., 2009, Biochar for Environmental Management: Science and Technology, Taylor & Francis Group Ltd., London, UK.

Nizamuddin, S., Baloch, H.A., Griffin, G.J., Mubarak, N.M., Bhutto, W., Abro, R., Mazari, S.A., and Ail, B.S., 2017, An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass, *Renew. Sustain. Energy. Rev.*, **73**, 1289-1299.

Njagga, T., Tsai, W.T., Chen, H.R., and Liu, C.S., 2014, Thermochemical and pore properties of goat manure derived biochars prepared from different pyrolysis temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **109**, 116-122.

Park, K.J., 2012, Optimization and Application of Biochar Generated from Swine Manure using Hydrothermal Carbonization, Ph.D. Dissertation, University of Seoul Graduate School, Korea.

Khan, S., Chao, C., Waqas, M., Arp, H.P.H., and Zhu, Y.G., 2013, Sewage sludge Biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(15), 8624-32.

KMOE (Korea Ministry of Environment), 2013, generation and disposal current circumstance of livestock manure in Korea.

KMOE (Korea Ministry of Environment), 2011, A Study on the Economic Analysis through the Evaluation of Livestock Manure Treatment Facility and Improvement of Installation and Operation.

KSA (Korean Standards Association), 2003, KS M 1802, Test methods for activated carbon.

Xu, R. Ferrante, L., Hall, K., and Briens, C., 2011, Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **91**(1), 55-66.