

커피찌꺼기의 효율적인 열화학 전환을 위한 전이 금속 기반 첨가제 효율 평가

조동완¹ · 장정윤^{1,2} · 김선준² · 임길재^{1*}

¹한국지질자원연구원 광물자원연구본부

²한양대학교 자원환경공학과

Efficiency Evaluation of Transition Metal-Based Additives for Efficient Thermochemical Conversion of Coffee Waste

Dong-Wan Cho¹ · Jeong-Yun Jang^{1,2} · Sunjoon Kim² · Gil-Jae Yim^{1*}

¹Mineral Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

²Development of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

This work examined the effect of mixing transition metal-based additives [FeCl_3 , Fe-containing paper mill sludge (PMS), $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 , and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] on the thermochemical conversion of coffee waste (CW) in carbon dioxide-assisted pyrolysis process. Compared to the generation amounts of syngas (0.7 mole% H_2 & 3.0 mole% CO) at 700°C from single pyrolysis of CW, co-pyrolysis in the presence of Fe- or Zr-based additives resulted in the enhanced production of syngas, with the measured concentrations of H_2 and CO ranging 1.1-3.4 mole% and 4.6-13.2 mole% at the same temperature, respectively. In addition, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ biochar possessed the adsorption capacity of As(V) (19.3 mg g^{-1}) comparable to that of ZrO_2 -biochar (21.2 mg g^{-1}). In conclusion, solid-type Fe-based additive can be highly considered as an efficient catalyst to simultaneously produce syngas (H_2 & CO) as fuel energy resource and metal-biochar as sorbent.

Key words : Spent coffee grounds, Transition metal, Co-pyrolysis, Synthetic gas, Engineered biochar

1. 서 론

커피는 전 세계적으로 인기 있는 기호 식품 중 하나로 커피나무열매로부터 물을 이용한 추출 공정 이후 발생하는 커피찌꺼기 발생량이 연간 약 1,000 만 톤에 달하는 것으로 추정되고 있다(Garcia & Kim 2021). 매년 증가하고 있는 커피찌꺼기 발생량을 고려하여 많은 연구자들이 커피찌꺼기 활용 방안을 강구하는 노력들이 하고 있다(Atabani et al., 2022). 예를 들어, 커피찌꺼기에 함유된 가치 있는 유기 물질들(다당류, 타닌, 지질, 아미노산, 단백질 등)을 추출한다거나 커피찌꺼기를 비료, 탈취제 등

으로 사용하는 사례들이 보고 되고있다(da Silva et al., 2022, Elmously et al., 2019). 또한, 커피찌꺼기를 가공하여 바이오 연료(바이오 디젤, 바이오 오일, 바이오 에탄올 등)나 바이오 플라스틱을 제조하는 연구도 수행되고 있다(Duarte et al., 2021, Williamson & Hatzakis 2019). 더 나아가서 이러한 부가 가치 발생 가능성을 고려하여 통합적인 커피찌꺼기 기반의 바이오리파이너리(Biorefinery) 공정 개념이 도입되고 있고 친환경적으로 활용하는 방안들이 개발되고 있다.

최근 바이오리파이너리 일환으로 커피찌꺼기를 열화학적으로 변환(thermochemical conversion)시켜 합성 가스(syngas), 열분해 오일(pyrolytic oil), 그리고 바이오차(biochar)를 동시에 생산하는 연구들이 수행되고 있다(Brachi et al., 2021). 상기된 열화학적 전환 방식으로 커피찌꺼기 폐자원이 처리되는 것이 매립(landfill disposal)으로 환경 및 인체에 미칠 수 있는 영향(카페인 방출 등)을 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라 에너지원/환경 소재를

주저자: 조동완, 선임연구원

공저자: 장정윤, 박사과정 연구생; 김선준, 교수

*교신저자: 임길재, 책임연구원

E-mail: gjyim@kigam.re.kr

Received : 2021. 11. 29 Reviewed : 2021. 12. 07

Accepted : 2022. 01. 25 Discussion until : 2022. 04. 30

동시 생산할 수 있다는 점에서 친환경 기술이라고 할 수 있다. 생산된 에너지원들(합성 가스 및 열분해 오일)은 유용한 화학 물질(메탄올, 에탄올, 기술린, 메탄 등)로 변환시킬 수 있는 전구 물질(precursors)들로 활용될 수 있어 경제적 이익을 발생시킬 수 있으며(Atabani et al., 2019), 고체 생성물 바이오차는 에너지/환경 분야에서 토양 개량제, 수처리 흡착제, 촉매제 등 다양한 용도로 활용할 수 있다(Qian et al., 2015). 이처럼 커피찌꺼기의 열화학적 전환은 다양한 형태의 부가 가치를 생성시키는 장점을 지니고 있다. 일반적으로 바이오차(biochar)는 열분해 300-900°C(일반적으로 1,000°C 이하)에서 탄화 과정으로 65-90% 고탄소 고형물 형태를 가지는 물질을 말한다. 바이오차의 골격 구조와 표면 특성은 열분해 공정 조건에 따라 변화가 가능한데 탄화 온도 및 반응 시간은 바이오차 특성에 영향을 미치는 열역학적인 영향 인자로 다공성 구조, 표면적, 재(ash) 함량 및 알칼리성 특성 등을 변화시킬 수 있다. 그러나 열화학적 변환 공정의 운전 조건만으로 바이오차의 물리화학적 특성 및 환경적 기능을 개선시키는 것에는 제한적이다.

최근에는 바이오차 표면에 전이 금속 산화물(transition metal oxides)의 담지(impregnation) 또는 코팅(coating or doping)으로 금속 바이오차(metal biochar)를 제조하여 새로운 유용한 기능을 부여하는 연구들이 수행되고 있다((Liu et al., 2022). 침착된 전이 금속(Fe, Mn, Zr, Al etc.) 산화물들은 화학 물질로 변환시키는 촉매 기능이나 음이온성 오염물질들[As(V), F, Sb(V) 등] 흡착 능력을 부여하는 것으로 보고되고 있다(Rahman et al., 2021, Wan et al., 2019, Wan et al., 2020). 그러나 일반적으로 완성된 바이오차를 이용하여 별도의 공정(전기적 또는 화학적 침전)을 통해 전이 금속 산화물을 침착 하는 경우가 많아 소재 제조 비용이 증가하게 된다. 선행 연구에 따르면, 다양한 금속 산화물들(Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 etc.)을 포함한 적니(red mud)와 함께 폐자원 리그닌(lignin)을 열화학적 변환시켜 금속 바이오차를 제조하는데 성공하였고, 이를 환경적으로 다양하게 활용한 바 있다(Cho et al., 2019). 게다가 적니가 존재 시 폐자원으로부터 발생하는 합성 가스 발생량도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 폐자원과 전이 금속계 광물의 공동 열분해(co-pyrolysis)를 통해 에너지원과 환경 소재의 동시 생산 가능성을 확인한 것이다. 그러나 적니는 전이 금속 산화물들이 혼합된 복잡계 물질이어서 어떤 전이 금속 산화물이 합성 가스 발생량을 증진시키고 음이온성 오염물질 흡착에 영향을 미쳤는지 알기는 어렵다.

그래서 본 연구에서는 다양한 형태로 전이 금속들을 함유하고 있는 물질들($FeCl_3$, Fe 함유한 제지 슬러지 PMS, $CoCl_2 \cdot H_2O$, ZrO_2 , 그리고 $\alpha-Fe_2O_3$)을 첨가제로 활용하여 커피찌꺼기 열화학적 변환에 미치는 영향을 에너지/환경적 측면에서 연구해보고자 하였다. 더 나아가서 일반적인 바이오차 제조 공정에서 환경 조성하는 데 사용하는 비활성기체 질소(N_2)와 아르곤(Ar) 가스 대신 이산화탄소(CO_2)를 이용하였는데, 이는 추후 실제 공정에서 대부분 이산화탄소로 구성되어 있는 산업 가스 또는 배기 가스가 활용 가능한지 판단하기 위함이다. 또한, 비표면적 분석(BET), X-ray 회절 분석(XRD), 열분석(TGA), 그리고 주사 현미경(SEM) 분석을 실시하여 금속 바이오차들의 물리화학적 특성을 분석하였다. 그리고 에너지 측면은 금속 바이오차 제조 과정에서 가장 높은 온도에서 합성 가스 발생량을 측정하고, 환경적 측면은 제조된 금속 바이오차들의 5가 비소[As(V)] 흡착 효율을 비교하여 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 전이 금속 첨가제 형태를 다양하게 구성하고자 하였다. 주요 전이 금속 중 하나인 철(Fe)의 경우에는 $FeCl_3$ (97%, Sigma사, 미국), Fe 함유 제지 슬러지(PMS, 진주 제지 공장 폐수 처리장에서 채취), 그리고 $\alpha-Fe_2O_3$ (Sigma사, 미국) 이렇게 세 가지 형태를 첨가제로 활용하였다. 그리고 $CoCl_2 \cdot H_2O$ (ACS 등급 98%)와 ZrO_2 (입자 크기 5 μm)도 Sigma사(미국)에서 구입하여 첨가제로 사용하였다. 그리고 금속 바이오차들의 흡착 능력을 평가하기 위해 5가 비소 시약($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$)도 Sigma 회사에서 구하였고, 1,000 mg/L 저장 용액(stock solution)을 만들어서 사용하였다. 커피찌꺼기는 지역 카페(서울)에서 받아서 100 mesh 체로 걸르고 사용하였다.

2.2. 실험 방법

본 실험은 크게 세 가지로, 1) 금속 바이오차 제조 과정 중 합성 가스 발생을 측정하는 실험, 2) 제조된 금속 바이오차의 물리화학적 특성 분석, 그리고 3) 5가 비소 흡착 효율 비교 실험이다. 금속 바이오차 제조 공정 모식도는 Fig. 1과 같다. 2.54 cm 지름과 60 cm 길이의 원형 석영관(CGQ-0900T-13)에 기본적으로 1g 커피찌꺼기를 알루미나(alumina) 도가니에 넣고, 혼합 시료의 경우에는 1g 첨가제를 넣어 200°C부터 700°C까지 분당 10°C 씩 상승 속도로 온도를 높였다. 열화학적 공정에 주입되는 환

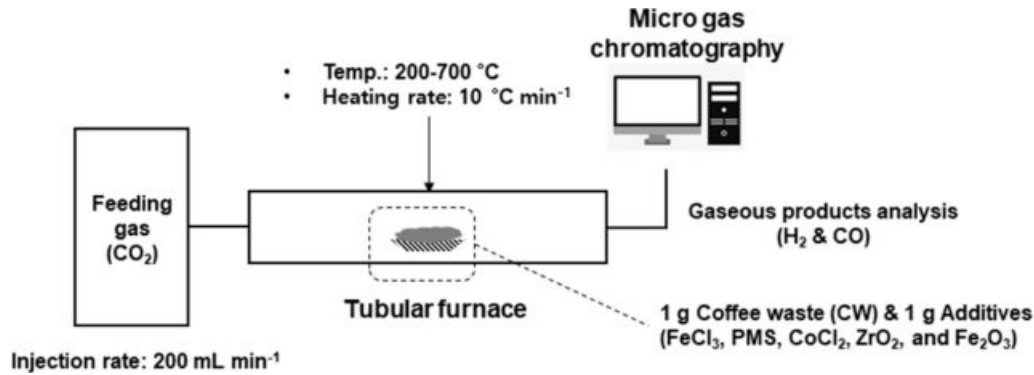


Fig. 1. Schematic of thermochemical conversion process of coffee waste (CW) and various additives.

경 조성 가스는 고순도 이산화탄소 가스(대성 가스, 한국)를 가스 유입 조절기(5850E, Brooks, 미국)로 분당 200 mL씩 주입하였으며, 700°C 도달한 지점에서 마이크로 가스 크로마토그래피(micro-gas chromatography, Agilent 3000A, 미국)를 이용하여 합성 가스 수소(H_2)와 일산화탄소(CO)를 분석하였다. 가스 농도는 혼합 가스(20 mole% H_2 와 20 mole% CO)를 이용하여 calibration 된 수식으로 피크 값을 계산하여 농도로 표현하였다. 50분간 열화학적 공정을 거친 고체 물질(금속 바이오차)은 이산화탄소를 계속 주입하는 조건에서 온도를 자연적으로 60°C 아래가 될 때까지 쿨링(cooling)하였다.

제조한 금속 바이오차의 물리화학적 특성 분석을 수행하였다. 금속 바이오차 형태를 알아보기 위해 FE-SEM 분석(JEOL-JSM7401F, 일본)을 수행하였으며, 열화학적 전환을 거친 금속 성분들의 최종 광물 성상을 확인하기 위해 XRD 분석(D8 Advance, Bruker-AXS, 미국)을 실시하였다. 또한, 금속 바이오차를 구성하는 금속과 탄소 관련 성분들의 비율을 추정하기 위해 TGA 분석을 수행하였고, 마지막으로 금속 바이오차 표면적을 확인하기 위해 BET 분석을 수행하였다.

금속 바이오차들의 음이온성 금속 오염물질에 대한 흡착 능력을 비교하기 위해 5가 비소의 흡착 효율을 비교하였다. 비교 방법은 1 g/L 금속 바이오차와 고농도의 100 mg/L As(V)를 pH 5 조건에서 24시간 반응시킨 후 금속 바이오차 1 g 당 제거된 As(V) 양(mg)을 계산하였으며, 비소 흡착량 q_e (mg/g)으로 표현하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1. 금속 바이오차 제조 과정 중 합성 가스 발생량 비교

금속 바이오차 제조 과정 중 700°C 도달 시 측정된

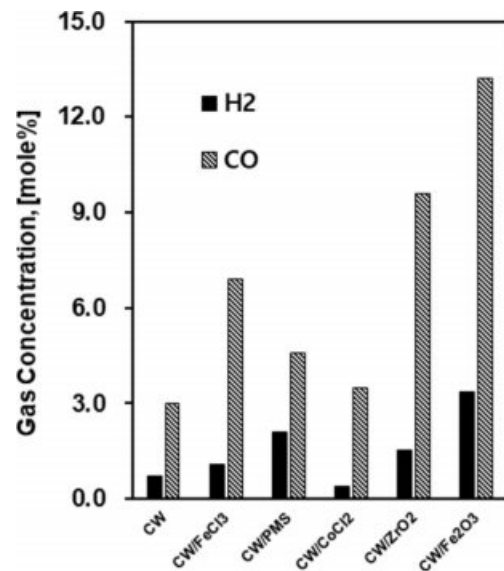


Fig. 2. Concentration profile of H_2 and CO from thermochemical conversion of CW and CW/transition metal-based additives.

합성 가스의 발생량을 비교하였으며, 실험 결과는 Fig. 2와 같이 나타내었다. 첨가제가 없는 경우 커피찌꺼기로부터 발생한 합성 가스 수소와 일산화탄소 농도는 각각 약 0.7 mole%와 3.0 mole% 였다. 일반적인 비활성기체들(질소와 아르곤)을 이용하여 조성한 열화학적 공정 환경에서는 일산화탄소 농도가 거의 검출되지 않는 것과는 달리 수소 농도보다 높은 수치를 보인 것이다. 720°C 이상의 고온에서 이산화탄소와 탄소(C)가 반응하여 부다르 반응(Boudouard 반응, $C(s) + CO_2 \rightarrow 2CO$, 엔탈피 변화 = 172.58 kJ/mol)이 일어날 수 있다(Kim et al., 2021). 그러나 현 조건(700°C)에서는 해당 반응이 일어나기 어려우며, 700°C 고온에서 이산화탄소가 커피찌꺼기 열적 분해(thermal cracking)를 촉진시키면서 배출되는 휘발성 유기 화합물(VOCs)들과 반응하여 일산화탄소가 발생하는 것으

로 판단된다(Kim et al., 2017).

전이 금속계 첨가제들이 존재하는 경우 합성 가스 발생 양상은 달라졌다. 특히, 철과 지르코늄이 함유된 경우 일산화탄소 농도가 증가하는 것으로 나타났으며, 코발트의 경우($\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)에는 크게 변화를 일으키지는 못했다. 철 성분 첨가제들(FeCl_3 , Fe 함유 제지 슬러지, 그리고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 중 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 혼합된 질량 대비 가장 높은 일산화탄소 농도를 발생시키는 것으로 관찰되었다. 수소의 경우에도 코발트를 제외하고는 철과 지르코늄 첨가제가 있는 경우 발생 농도 수준이 1.1-3.0 mole%까지 증가하였다. 결과적으로 수소와 일산화탄소 농도를 가장 높이는 첨가제는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 인 것으로 나타났다. 합성 가스 발생량이 증가한 것은 철과 지르코늄 산화물이 커피찌꺼기 분해를 촉진시키는 촉매 역할을 한 것에 대한 증거이며, 동일한 시간(50분 동안)내에 커피찌꺼기 내 수소와 일산화탄소를 구성하는 H와 O 원소들의 비중이 낮아지면서 금속 바이오차의 탄화 정도(graphitic degree)가 증가했을 것으로 사료된다.

3.2. 금속 바이오차들의 물리화학적 특성

금속 바이오차들의 SEM 분석을 실시하였고, 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가제가 없는 커피바이오차(CW biochar)는 뒤뜰린 표면과 수십 마이크로 크기의 기공을 지닌 것으로 나타났는데 이는 선행 연구의 표면 형태 분석 결과와 일치한다(Cho et al., 2015). FeCl_3 첨가제의 경우에는 열화학적 변환을 거쳐 바이오차 표면에 작은 입자의 산화물들이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, Fe 함유 제지 슬러지 PMS가 첨가된 경우에는 커피 바이오차와 함께 덩어리 형태(aggregate)를 띄는 것으로 나타났다. 코발트($\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)와 지르코늄(ZrO_2)의 경우에는 날카롭고 뾰족한 표면을 가진 광물 입자들이 바이오차 표면에 분산되어 있는 것으로 관찰되었으며, 철 산화물($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 경우에는 상당히 입자들이 응집된 형태를 보였다.

금속 바이오차들의 XRD 분석을 실시하였고, X축 2 θ 에서 발견되는 피크들에 대해 분석 결과를 해석하여 도출된 광물 성상들을 Table 1에 나타내었다. 커피바이오차(CW biochar)는 탄화 과정을 거쳐 특정한 피크 형태를 보이지

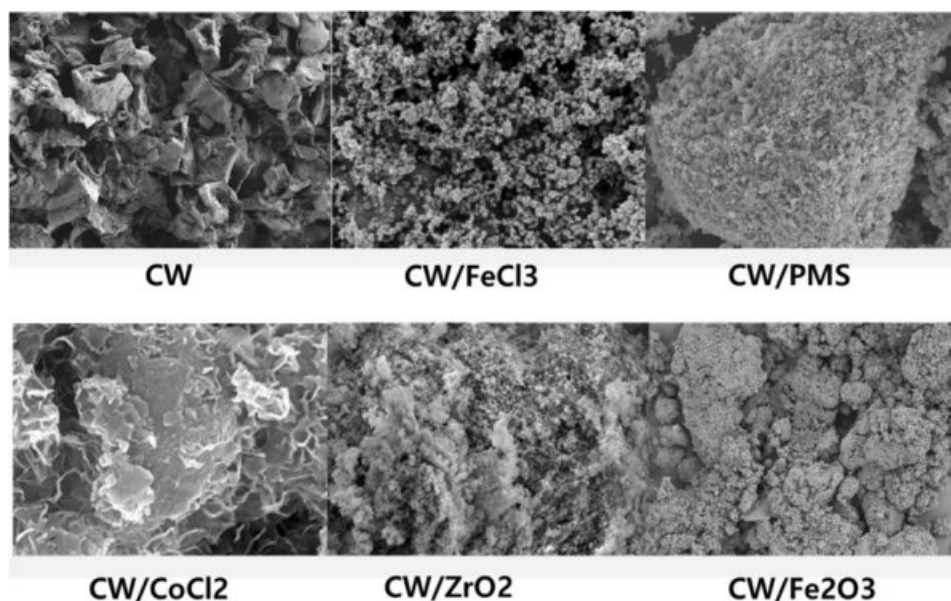


Fig. 3. FE-SEM images of solid products (magnification $\times 1,000$).

Table 1. Mineralogical phase of solid products obtained from thermochemical process based on the results of XRD analysis

	CW biochar	CW/ FeCl_3 biochar	CW/PMS biochar	CW/ CoCl_2 biochar	CW/ ZrO_2 biochar	CW/ Fe_2O_3 biochar
Original mineral phase	-	-	-	-	Zirconia (JCPDS No. 37-1484)	Hematite (JCPDS No. 33-0664)
Final mineral phase (after thermochemical conversion)	Amorphous carbon	Magnetite (JCPDS No. 89-3854)	Magnetite (JCPDS No. 89-3854)	Metallic cobalt/cobalt oxide (JCPDS No. 15-0806)	Zirconia (JCPDS No. 37-1484)	Magnetite (JCPDS No. 89-3854)

않는 비정질한 탄소(amorphous carbon) 성상을 보였다. 반면에, 첨가제가 들어간 경우에는 특정 결정질의 광물 성상이 확인이 되었다. 코발트의 경우에는 열화학적 변환을 거치면서 CoCl_2 가 금속 Co/CoO 로 최종 성상을 보이면서 이산화탄소 환경에서도 Co^{2+} 가 금속 $\text{Co}(\text{Co}^0)$ 까지 환원된 것을 관찰하였다. 이는 이산화탄소가 코발트 이온이 환원되는 것을 방해하지 않는다는 것을 의미한다(Cho et al., 2018). 그리고 지르코늄 산화물의 경우에는 열화학적 공정 반응 전후 지르코니아 성상을 보이는 것으로 나타났는데(Meng et al., 2019), 이는 열화학적으로 안정한 지르코니아가 직접적으로 화학 반응들(합성 가스 발생 촉진 등)에 참여하지 않았다는 것을 의미한다. 철 첨가제들 경우에는 열화학적 전환 이후 모두 자철석(magnetite)으로 변환된 것으로 나타났다. 이는 이산화탄소 환경에서 Fe^{3+} 이 환원되어 Fe_3O_4 로 변환된 것을 의미한다. 그러나 코발트와는 달리 금속 철(Fe^0)까지는 환원되지 못하였다. 다른 비활성기체를 주입한 것과는 달리 금속 철 성상이 발견되지 않은 것은 금속 철까지 환원되더라도 이산화탄소가 금속 철과 반응하여 계속 자철석 성상으로 산화 시키기 때문인 것으로 판단된다. 생성된 자철석 성상을 바탕으로 합성 가스 발생량이 증가한 것을 추론해보면, 직접적으로 합성 가스 발생 반응에 참여했을 가능성이 있다. 예를 들어, 초기에 형성된 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 나 FeO 로 환원되면서 커피찌꺼기 분해 및 가스화를 촉진시켜 수소와 일산화탄소를 발생시키고, 환원된 형태인 FeO 가 이산화탄소와 만나면서 다시 산화되어 Fe_3O_4 로 돌아가는 반응이 일어났을 것으로 추정된다(Kwon et al., 2020).

금속 바이오차들의 구성 성분 비율에 대해 알아보기 위해 산소가 존재하는 조건에서 900도까지 온도를 올려 TGA 분석을 실시 하였고, 연소하고 남은 질량을 측정하여 휘발된 질량은 탄소 관련 부분으로 추정하여 계산된 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. 예상한대로 커피바이오차(CW biochar)가 약 18%의 잔류된 양을 보여주어 대부분 탄소로 구성된 탄화층(carbonized layers)이 대부분(약 82%)을 차지한다고 판단되었다. 반면에 첨가제가 있는 경우에는 대부분 탄화된 탄소 관련 성분들이 크게 저감되면서 약 20-45%만을 차지하는 것으로 나타났으며, 잔류된 양이 가장 높은 것으로 지르코늄(ZrO_2)과 철 산화물($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)로 관찰되었다. 이는 가장 높은 효율로 가스화가 진행되면서 상대적으로 탄소 성분이 적게 잔류한 것으로 판단된다. 다시 말해, 해당 첨가제가 있는 경우 커피찌꺼기의 유기물 성분이 대부분 가스 성분으로 전환되었다는 것을 의미한다.

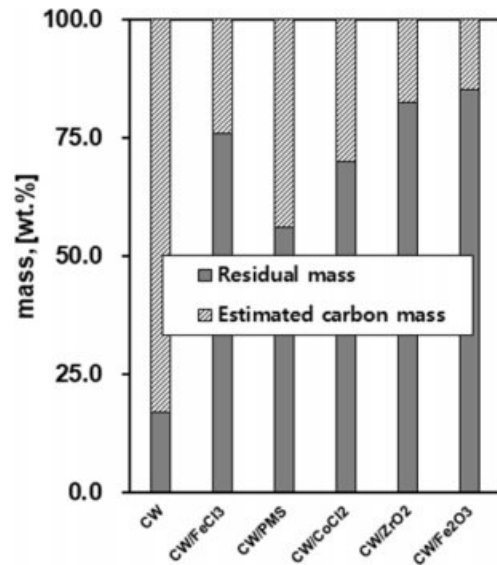


Fig. 4. Mass weights (residual mass & estimated carbon mass, wt.%) of solid products after TGA analysis (final temperature = 900°C, air condition).

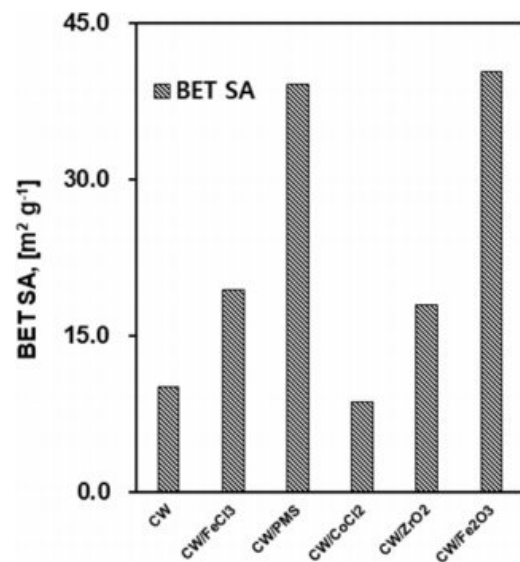


Fig. 5. BET surface area (BET SA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) of solid products.

금속 바이오차 표면적을 분석하기 위해 BET 분석을 실시 하였고, 분석 결과는 Fig. 5와 같이 나타내었다. 분석 결과, 커피바이오차 CW는 비교적 낮은 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 것으로 관찰되었다. 선행 연구에서 이산화탄소 환경에서 제조한 마이크로 기공(micropores)을 다수 지닌 바이오차들에 비해 낮은 수치($100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상)인 것으로 보아 해당 물질에는 마이크로 기공이 생성되지 않은 것으로 추정된다. 첨가제가 있는 경우 제조된 금속

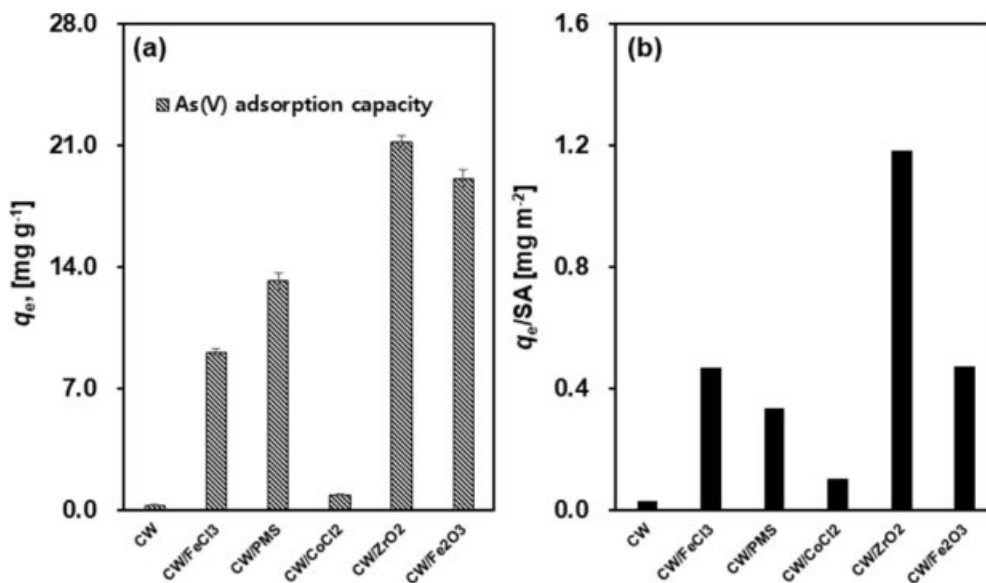


Fig. 6. (a) As(V) adsorption capacities (q_e) of solid products (b) q_e values of solid products per BET SA (adsorbent dose = 1 g/L, initial pH = 5.0, and initial As(V) concentration = 100 mg/L).

바이오차들은 대부분 커피바이오차보다 높은 표면적을 지니는 것으로 나타났다. 이는 열화학적 반응으로 생성된 광물들이 바이오차 표면에 기공을 생성시킨 것에 기인하는 것으로 사료된다(Cho et al., 2017). 그러나 코발트의 경우에는 타 전이금속들에 비해 표면적을 높이지 못했고, 철 함유 제지 슬러지 PMS(약 42 m²/g)와 α -Fe₂O₃(약 43 m²/g) 첨가된 경우에만 상당한 표면적 증가를 이끌어 냈다. 이는 바이오차 표면에 기공을 생성시키는 데 철 광물이 효과적이라는 것을 암시한다.

3.3. 금속 바이오차들의 5가 비소 흡착 효율 비교

금속 바이오차들의 음이온성 오염물질에 대한 흡착 능력을 평가하기 위해 흡착 실험을 수행하였고, 실험 결과는 Fig. 6a와 같이 나타내었고 단위 표면적 당 흡착량도 계산하여 Fig. 6b에 나타내었다. 커피바이오차(CW biochar)는 거의 0에 가까운 흡착 효율을 보여 As(V) 흡착은 거의 못하는 것으로 관찰되었다. 그리고 코발트의 경우에도 As(V)에 긍정적인 영향을 거의 미치지 못하였다. 반면에 철과 지르코늄 첨가제들은 바이오차에 비소 흡착 기능을 부여하는데 효과적이었다. 철 첨가제들은 As(V) 흡착 효율이 FeCl₃(약 10 mg/g) < PMS(약 13.5 mg/g) < α -Fe₂O₃(약 19.3 mg/g) 순으로 나타났지만, 단위면적당 As(V) 흡착량은 FeCl₃과 α -Fe₂O₃가 각각 0.45 mg/m²로 유사한 것으로 나타났다. 일반적으로 철 광물 성상의 As(V) 흡착 친수성이 제거 효율을 결정하겠지만, 본 연구

에서는 금속 바이오차가 갖는 표면적 차이에 의해 As(V) 흡착량이 결정된 것을 보여준다. 결과적으로 금속 바이오차 제조 시 철 산화물 고체 성상으로 혼합하면 바이오차의 표면적을 증가시키면서 비소 처리에 유리한 것으로 판단되었다. 그리고 As(V) 흡착량이 가장 높은 것은 ZrO₂으로 약 21.2 mg/g 제거한 것으로 관찰되었으며, 단위면적 당 As(V) 흡착량도 약 1.1 mg/m²로 가장 높았는데 ZrO₂의 비소에 대한 높은 흡착 친수성(affinity)은 선행 연구에서도 보고된 바 있다(Cho et al., 2020). 그러나 ZrO₂가 높은 표면적을 생성하지 못해 결국에는 α -Fe₂O₃ 바이오차와 유사한 비소 흡착 효율 보인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 환경 내에서 커피찌꺼기의 열화학적 전환 효율을 증진시킬 수 있는 전이 금속 첨가제를 개발하기 위해 FeCl₃, Fe 함유 제지 슬러지, CoCl₂·H₂O, ZrO₂, 그리고 α -Fe₂O₃를 이용하여 합성 가스 발생과 흡착 능력을 평가하였다. 코발트를 제외한 전이 금속 첨가제들이 합성 가스 발생과 As(V) 흡착에 긍정적인 영향을 미쳤다. 커피찌꺼기로부터 수득한 수소와 일산화탄소 농도는 700도에서 각각 0.7 몰%와 3.0 몰%이었으나, Fe 계열 첨가제가 들어간 열화학적 전환 결과 수소는 3.4 몰%, 일산화탄소는 13.2 몰%까지 가스 발생량이 증가하는 것으로 나타났다. 또한, Fe₂O₃를 첨가하여 합성한 바

이오차(19.3 mg g^{-1})는 ZrO_2 첨가 바이오차(21.2 mg g^{-1})에 견줄만한 5가 비소 흡착 능력을 보유한 것으로 나타났다. 실험과 분석 결과를 토대로 전이 금속 첨가제로 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 적합한 것으로 판단되었다. 이산화탄소 환경에서도 금속-바이오차 제조 가능성을 확인하면서 추후 이산화탄소를 대량 함유하고 있는 산업 배기 가스를 이용해서 에너지원과 환경 소재 생산이 모두 가능할 것으로 기대한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업 “실시간 도시 지역 산사태 조기경보기술 및 지질환경 오염물질 위험관리기술 개발(22-3412)” 과제에서 지원받아 수행하였다.

References

- Atabani, A.E., Al-Muhtaseb, A.H., Kumar, G., Saratale, G.D., Aslam, M., Khan, H.A., Said, Z., and Mahmoud, E., 2019, Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery, *Fuel*, **254**, 115640.
- Atabani, A.E., Ali, I., Naqvi, S.R., Badruddin, I.A., Aslam, M., Mahmoud, E., Almomani, F., Juchelkova, D., Atelge, M.R., and Khan, T.M.Y., 2022, A state-of-the-art review on spent coffee ground (SCG) pyrolysis for future biorefinery, *Chemosphere*, **286**, 131730.
- Brachi, P., Santes, V., and Torres-Garcia, E., 2021, Pyrolytic degradation of spent coffee ground: A thermokinetic analysis through the dependence of activation energy on conversion and temperature, *Fuel*, **302**, 120995.
- Cho, D.W., Cho, S.H., Song, H., and Kwon, E.E., 2015, Carbon dioxide assisted sustainability enhancement of pyrolysis of waste biomass: A case study with spent coffee ground, *Biore-source Technol.*, **189**, 1-6.
- Cho, D.W., Kwon, E.E., Kwon, G., Zhang, S.C., Lee, S.R., and Song, H., 2017, Co-pyrolysis of paper mill sludge and spend coffee ground using CO_2 as reaction medium, *J. CO₂ Util.*, **21**, 572-579.
- Cho, D.W., Kim, S., Tsang, D.C.W., Bolan, N.S., Kim, T., Kwon, E.E., Ok, Y.S., and Song, H., 2018, Contribution of pyrolytic gas medium to the fabrication of co-impregnated biochar, *J. CO₂ Util.*, **26**, 476-486.
- Cho, D.W., Yoon, K., Ahn, Y., Su, Y.Q., Tsang, D.C.W., Hou, D.Y., Ok, Y.S., and Song, H., 2019, Fabrication and environmental applications of multifunctional mixed metal-biochar composites (MMBC) from red mud and lignin wastes, *J. Hazard. Mater.*, **374**, 412-419.
- Cho, D.-W., Park, J., Kwon, G., Lee, J., Yim, G.J., Jung, W., and Cheong, Y.-W., 2020, Zirconia-assisted pyrolysis of coffee waste in CO_2 environment for the simultaneous production of fuel gas and composite adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, **386**, 121989.
- da Silva, M.R., Bragagnolo, F.S., Carneiro, R.L., Pereira, I.D.C., Ribeiro, J.A.A., Rodrigues, C.M., Jelley, R.E., Fedrizzi, B., and Funari, C.S., 2022, Metabolite characterization of fifteen by-products of the coffee production chain: From farm to factory, *Food Chem.*, **369**, 130753.
- Duarte, A., Uribe, J.C., Sarache, W., and Calderon A., 2021, Economic, environmental, and social assessment of bioethanol production using multiple coffee crop residues, *Energy*, **216**, 119170.
- Elmously, M., Jager, N., Apfelbacher, A., Daschner, R., and Hornung, A., 2019, Thermo-Catalytic Reforming of spent coffee grounds, *Bioresour Bioprocess*, **6**, 44.
- Garcia, C.V. and Kim, Y.T., 2021, Spent coffee grounds and coffee silverskin as potential materials for packaging: A review, *J. Polym. Environ.*, **29**, 2372-2384.
- Kim, J., Lee, J., Kim, K., Ok, Y., Jeon, Y., and Kwon, E.E., 2017, Pyrolysis of wastes generated through saccharification of oak tree by using CO_2 as reaction medium, *Appl. Therm. Eng.*, **110**, 335-345.
- Kim, J.H., Jung, S., Kim, J.O., Jeon, Y.J., and Kwon, E.E., 2021, Valorization of carbon dioxide and waste (Derived from the site of Eutrophication) into syngas using a catalytic thermo-chemical platform, *Bioresource Technol.*, **341**, 125858.
- Kwon, G., Cho, D.W., Wang, H.L., Bhatnagar, A., and Song, H., 2020, Valorization of plastics and paper mill sludge into carbon composite and its catalytic performance for a carbon material consisted of the multi-layered dye oxidation, *J. Hazard. Mater.*, **398**, 123173.
- Liu, M.S., Almatrafi, E., Zhang, Y., Xu, P., Song, B., Zhou, C.Y., Zeng, G.M., and Zhu, Y., 2022, A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: Applications and practical evaluations, *Sci. Total. Environ.*, **806**, 150531.
- Meng, X.Z., Zhang, Y.Q., Li, Z.X., Wang, H., and Zhang, S.J., 2019, Selective oxidation of amino alcohols to amino acids over Au supported on monoclinic ZrO_2 : Dominant active sites and kinetic study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**(19), 8506-8516.
- Qian, K.Z., Kumar, A., Zhang, H.L., Bellmer, D., and Huhnke, R., 2015, Recent advances in utilization of biochar, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **42**, 1055-1064.
- Rahman, M.A., Lamb, D., Rahman, M.M., Bahar, M.M., Sanderson, P., Abbasi, S., Bari, A.S.M.F., and Naidu, R., 2021, Removal of arsenate from contaminated waters by novel zirconia.

nium and zirconium-iron modified biochar, *J. Hazard. Mater.*, **409**, 124488.

Wan, S.L., Lin, J.D., Tao, W.X., Yang, Y., Li, Y., and He, F., 2019, Enhanced fluoride removal from water by nanoporous biochar-supported magnesium oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**(23), 9988-9996.

Wan, S.L., Qiu, L., Li, Y., Sun, J.J., Gao, B., He, F., and Wan,

W.B., 2020, Accelerated antimony and copper removal by manganese oxide embedded in biochar with enlarged pore structure, *Chem. Eng. J.*, **402**, 126021.

Williamson, K. and Hatzakis, E., 2019, NMR analysis of roasted coffee lipids and development of a spent ground coffee application for the production of bioplastic precursors, *Food Res. Int.*, **119**, 683-692.