

열수가압탄화법(HTC, Hydrothermal Carbonization)에 의한 음식물 폐기물 biochar의 특성 연구

조우리¹ · 오민아¹ · 정원덕¹ · 박성규² · 배선영³ · 이재영^{1*}

¹서울시립대학교 환경공학과

²(주)케이에프이앤이 코퍼스트 R&D센터

³서울여자대학교 화학과

A Study on the Characteristics of the Biochar by Hydrothermal Carbonization with Food Waste

Woo Ri Cho¹ · Minah Oh¹ · Wonduck Chung¹ · Seong-Kyu Park² · Sunyoung Bae³ · Jai-young Lee^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, The University of Seoul

²KOFIRST R&D Center, KF E&E Co. Ltd.

³Department of Chemistry, Seoul Women's University

ABSTRACT

Hydrothermal carbonization (HTC) is a carbonization method of thermochemical process at a relatively low temperature (180-250°C). It is reacted by water containing raw material. In this study, it was selected for effective disposal method of food waste because food waste in Korea has large amount water. 5 kg, 10 kg, 15 kg of food waste were reacted for 6 hours at 200°C for selecting the optimum amount of raw material. Since the derived optimum amount, food waste was reacted for 2 hours, 4 hours and 6 hours at 200°C and 1.5 MPa. After carbonization, it was analyzed to evaluated the properties by ultimate analysis, iodine adsorption, BET surface area and SEM. After analyzing the characteristics, it can be utilized as a basic data for applied.

Key words : Hydrothermal carbonization, Biochar, Food waste

1. 서 론

2012년 우리나라 음식물 폐기물은 발생량은 13,209 톤이며, 이는 전체 폐기물 발생량의 약 27%에 해당하는 양으로 매년 증가하는 추세를 보인다(Ministry of Environment, 2012). 하지만 폐기물 관리법 시행규칙 개정으로 인해 2005년부터 매립이 금지되고, 최근 런던 협약에 의해 유기성 폐기물의 해양 투기도 전면 금지됨에 따라 음식물 폐기물의 처리 대안이 시급하게 요구되고 있다. 현재 시행되고 있는 음식물 폐기물의 처리 방법에는 퇴비화, 소각화, 사료화, 재활용 등이 있으나, 우리나라 음식물의 경우 다량의 염분과 수분을 함유하고 있어 위의 방법을 적용하기 어려움이 있어 재활용이 저조한 실정이다.

일반적으로 음식물 폐기물과 같은 유기성 폐기물을 재활용 가능한 물질로 전환시키는 방법으로는 생화학적, 화학적, 열화학적 방법 등이 있으며, 이 중 열화학적 방법은 크게 high temperature pyrolysis(고온열분해법)과 hydrothermal carbonization(HTC, 열수가압탄화법)으로 나뉜다(Bae, 2011). HTC는 대상물질이 180-250°C의 저온에서 반응하며(Lehmann and Joseph, 2009), 바이오매스 자체의 수분을 이용한 열적 처리방법으로 건조 등의 전처리가 불필요하기 때문에 저에너지로 높은 효율을 낼 수 있다.

일반적으로 바이오차(biochar)는 바이오매스를 산소가 없는 환경에서 열분해하여 얻어지는 고체물질을 지칭하며(Woo, 2013), 탄소격리의 효과가 있어 해마다 인간 활동에 의해 배출되는 온실가스 배출량의 12%에 해당하는

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

Received : 2014. 11. 3 Reviewed : 2014. 11. 11 Accepted : 2016. 1. 31

Discussion until : 2016. 4. 30

Table 1. Physical properties of food waste

	Grain	Vegetable	Fruit	Meat	Others	Total
Ratio (%)	66.22	13.92	0.00	18.36	1.50	100

Table 2. Three component and ultimate analysis results of food waste

Contents		Food waste
Three component (%)	Moisture content	70.47
	Combustible content	28.83
	Ash content	0.69
Ultimate analysis (%)	C	48.13
	H	7.72
	O	40.27
	N	1.52
	S	0
	Ash	2.36

154억 미터톤(metric ton)을 잠재적으로 상쇄할 수 있다고 보고된 바 있다(Day et al., 2005; Lehman, 2007). 이에 따라 바이오차를 이용하여 토양에 영양분을 공급해주는 첨가제나, 촉매제, 흡착제, 또는 대체 연료로 사용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다(Baccile et al., 2009).

본 연구에서는 HTC 기술을 활용하여 음식물 폐기물을 처리하고, 이를 통해 생성된 바이오차의 특성을 분석하여 향후 음식물 폐기물 바이오차의 활용가능성 모색을 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 음식물 폐기물은 S 대학 학생식당에서 채취하였다. 채취한 음식물 폐기물의 성상은 곡류가 66.22%로 가장 많은 부분을 차지하였으며, 육류, 야채, 기타 순으로 조사되었다. 본 연구에서 사용한 음식물 폐기물의 물리적 성상과 특성은 [Table 1]과 [Table 2]에 나타내었다. 음식물 폐기물의 수분함량은 70.47%, 가연분과 회분은 각각 28.83%, 0.69%로 분석되었으며, 특히, 또한 원소분석 결과 중 탄소가 48.13%로 가장 높게 나타났다.

2.2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 바이오차의 생산은 24 L 용량의 밀폐식 원통형 반응기를 이용하였다. 반응기에 음식물 폐기물을 5 kg, 10 kg, 15 kg씩 넣고, 1.5 MPa, 200°C에서 6시간 동안 반응시킨 후 분석을 통하여 반응기 용량에 맞는 음식물 폐기물 최적 투입량을 도출하였다. 그 후, 도출된 최적

량을 기준으로 1.5 MPa, 200°C에서 2시간, 4시간, 6시간 동안 반응시켜 바이오차를 생성하였다. 지속적인 가온으로 반응기 내 압력이 조건보다 높아질 경우 감압을 위해 venting을 실시하였고, 반응 후 생성된 바이오차는 감압여과를 통해 Bio-liquid와 분리하였다. 생성된 바이오차의 생성량을 비교하기 위하여 수율 계산을 음식물 폐기물에서 생성된 바이오차의 생성수율(바이오차 Yield(%))은 원재료의 고형성분이 변하여 바이오차가 생성되는 것이므로 수분변화량을 제외한 무게비율로 환산하여 아래의 식과 같이 건조기준으로 계산하였다(Baek, 2012). 본 식의 W는 수분함량을 의미한다.

$$\text{Biochar Yield (\%)} = \frac{\text{Solid content of biochar(g)}}{\text{Solid content of feedstock(g)}} \times 100$$

(Jo, 2015)

분리된 바이오차는 시료병에 담아 아세톤 세척하여 105°C로 2시간 건조하였다(Kim, 2012).

2.3. 분석 방법

반응기에 적합한 음식물폐기물의 최적 투입량을 결정하기 위하여 생성된 바이오차의 요오드 흡착성능평가와 BET 비표면적을 측정하였다. 요오드 흡착성능평가는 한국산업표준 KS M 1802에서 규정하는 활성탄 시험방법에 따라 수행하여 요오드값을 계산하고, BET 비표면적 분석은 BELSORP-MINI II(BELSORP-MAX, BEL Japan Inc., Japan)을 사용하여, 분말 표면에 N₂을 흡착시켜 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 BET 식으로 계산하여 표면적을 구하였다. 또한 각각의 화학적 조성변화를 관찰하기 위해 ASTM(American Society for Testing and Materials)을 준용, 원소분석기(Flash 2000 CHNS/O Analyzer, Thermo Scientific, USA)를 사용하여 원소분석을 하였고, 미세기공의 형성정도를 비교하기 위해 SEM(S-4800, HITACHI, Japan) 분석을 통해 바이오차의 표면특성을 관찰하였다. 본 연구에서 발열량 측정은 KS E 3707에 준하여 발열량계(ECO Bomb Calorimeter, CAL2K, South Africa)를 이용하여 고위발열량과 저위발열량을 측정하였다. 염분 분석은 시료와 증류수를 1:5(W/W) 비율로 혼합 후, 30분 동안 진탕하여 멀티미터기(Neomet PCD-700L Multimeter, Isteck, Korea)로 측정하였다.

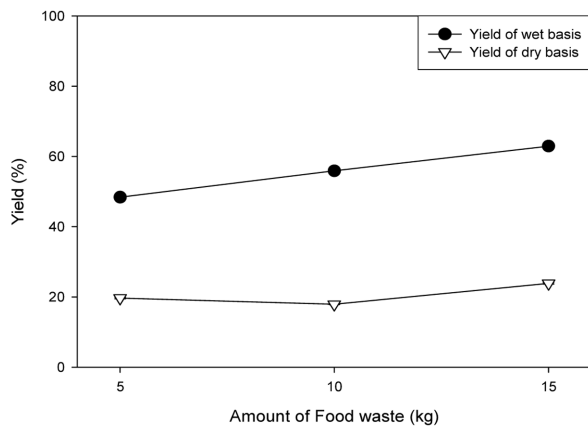


Fig. 1. The yield of biochar with amount of food waste.

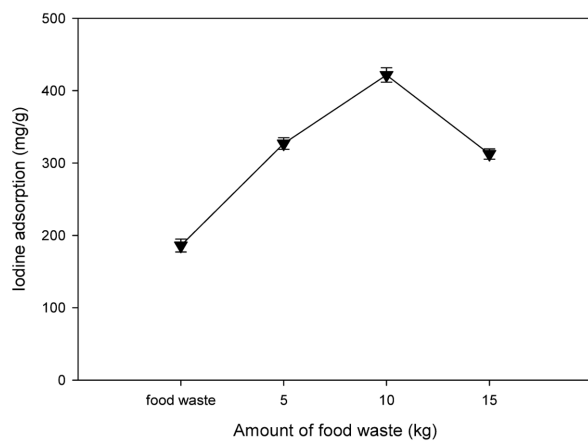


Fig. 2. The result of Iodine adsorption test as amount of food waste and biochar.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오차 생성 조건

음식물 폐기물의 양이 각각 5 kg, 10 kg, 15 kg인 경우, 생성된 바이오차의 최적생성수율은 원 시료가 15 kg일 때 가장 높은 것으로 분석되었다(Fig. 1). 그러나, 최적 조건을 결정하기 위한 요오드 흡착성능평가의 결과, 15 kg의 반응 조건에서는 탄화가 미흡하게 이루어진 것으로 판단되어(Fig. 2) 본 연구에서 바이오차 생성을 위한 최적 투입량은 10 kg으로 결정했다.

3.2. 바이오차의 생성 수율

수율이 가장 높은 경우는 반응시간 2시간의 시료로 약 21.37%로 나타났다(Fig. 3). 바이오차의 생성량은 원재료의 함유율이 높기 때문에 그 양이 적은 것으로 판단되며 (Kim et al., 2014), 탄화와 같은 열분해 공정 중 시료

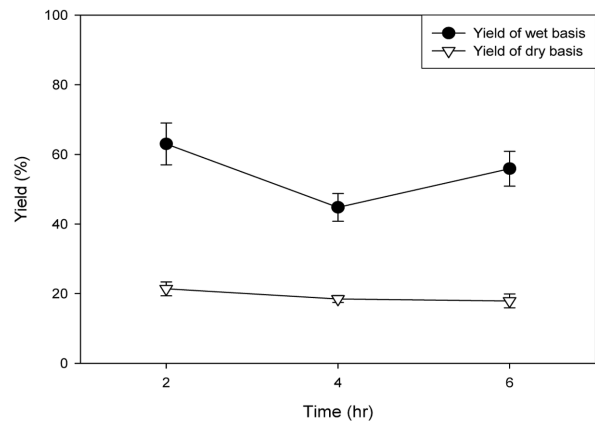


Fig. 3. The yield of biochar as a function of reacting time.

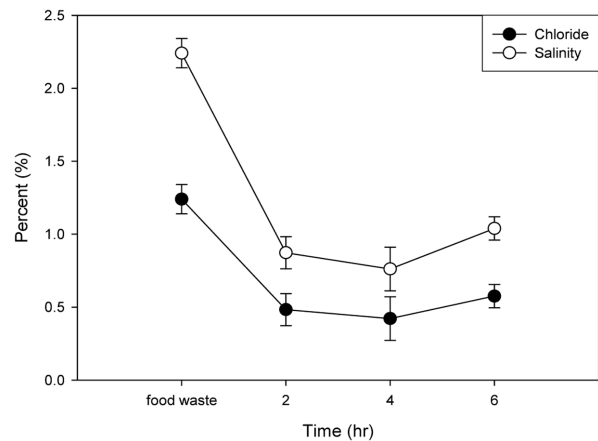


Fig. 4. The result of Salinity and Chloride of food waste and biochar as a function of reacting time.

내의 휘발분이 휘발하면서 상대적으로 저분자 화합물인 가스나 액상 생성물로 전환되면서 이에 따라 char와 같은 탄화물의 수율은 감소하게 된다(Kim et al., 2009).

3.3. 염분함량

초기 음식물 폐기물에 함유되어 있던 염분은 2.23%였고, 생성된 바이오차의 염분은 0.87~1.04%로 40.5~66.0% 정도의 감소효율을 보였다(Fig. 4). 원 시료인 음식물 폐기물에 있는 염류가 반응이 진행되는 동안 농축되어 바이오차 내 염분이 증가하였을 것으로 판단되나, 반응 후 아세톤 세척에 의해 염분의 감소가 이뤄진 것으로 사료된다. 또한, 비료공정규격에서 재활용되는 음식물 폐기물의 토양 환원시 그 염분을 1% 이하로 규제하고 있으므로, 본 연구결과에 따르면 염분 농도 감소를 위한 전처리가 필요할 것으로 판단된다.

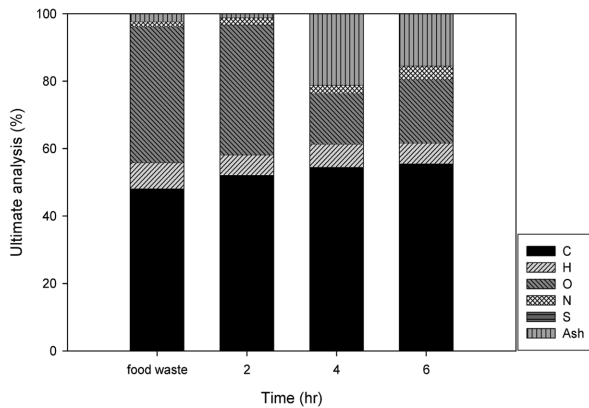


Fig. 5. The result of Ultimate analysis of food waste and biochar as a function of reacting time.

3.4. 원소분석

바이오차의 구성성분 파악을 위해 시행한 원소분석 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 바이오차의 원소분석 결과 탄소(C)의 성분이 52~55%로 원 시료에 비해 최대 15%가량 높게 나타났으며, 탄화시간이 증가함에 따라 탄소 함량도 증가하는 것으로 분석되었다. HTC 반응 특성으로 반응시간이 지남에 따라 탄소의 축적량이 증가한 것으로 판단된다(Ro et al., 2010; Bae and Koh, 2011; Baek et al., 2014). 산소(O)의 함량은 15~39%로 측정되었으며, 수소(H)는 6~8%, 질소는 1~4%로 조사되었다. 황(S)은 모든 시료에서 0.1% 미만으로 측정되었다(Fig. 5).

3.5. 요오드 흡착능, BET(Brunauer Emmett Teller) 비표면적

생성된 바이오차의 최적조건 결정 및 흡착 성능을 비교하기 위해 활성탄 평가 방법인 요오드 흡착성능평가와 BET 비표면적을 분석하였다. 그 결과 가장 높은 요오드 흡착능력과 BET 비표면적 값을 보인 조건은 6시간 동안

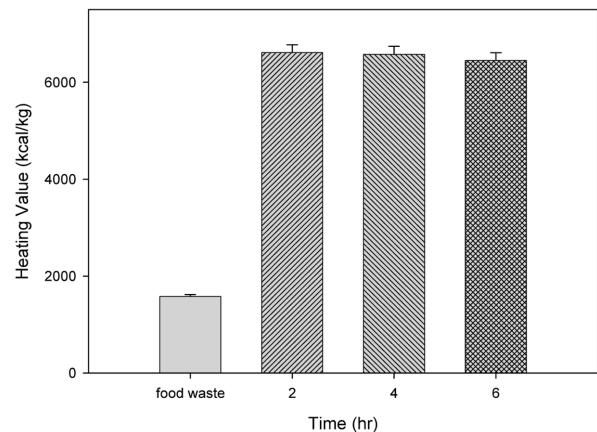


Fig. 7. The result of heating value of food waste and biochar as a function of reacting time.

반응한 바이오차로 나타났으며, 흡착능 421.78 mg/g, BET 비표면적은 7.5494 m²/g로 측정되었다(Fig. 6). 초기 음식물 폐기물의 요오드 흡착능이 185.79 mg/g인 것에 비해 약 2배 이상 증가하였다. 그러나 바이오차는 활성화를 시키지 않아 입상활성탄 요오드 흡착성능 기준인 900 mg/g보다 낮은 성능을 보였다(Baek et al., 2014). 활성화한 바이오차는 활성화하지 않은 바이오차보다 중금속 흡착력이 약 1.8배 증가한다는 연구결과에 의하면(Bae and Koh, 2011), 용도에 따라 물리적 또는 화학적 활성화가 필요할 것으로 판단된다.

3.6. 발열량 측정

음식물 폐기물의 고위발열량은 1581 kcal/kg으로 측정되었으며, HTC 반응후 생성된 바이오차의 고위발열량은 6448~6611 kcal/kg을 나타내었다(Fig. 7). 다소 유사한 값을 나타내었으나, 10 kg의 음식물 폐기물을 투입후 2시간 동안 반응시켜 생성된 바이오차의 고위발열량이 6611

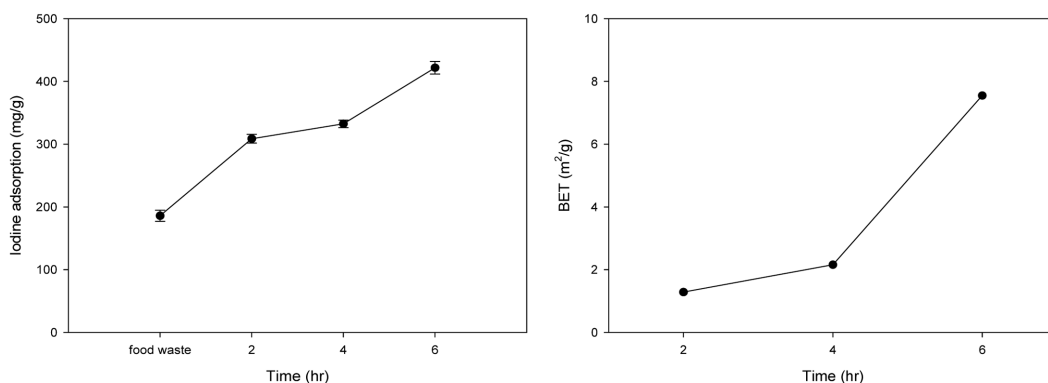
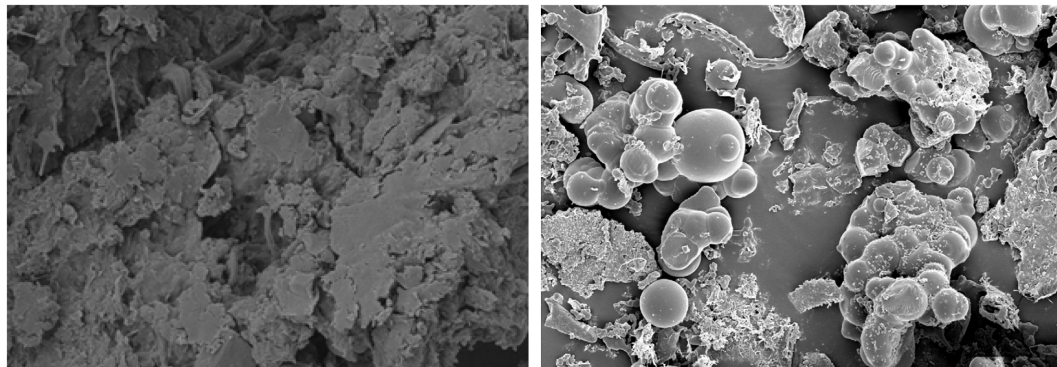


Fig. 6. The result Iodine adsorption test and BET test as a function of reacting time.



(a) Food waste

(b) Biochar as 6 hours of retention time

Fig. 8. Scanning electron microscope images of (a) food waste and (b) biochar.

kcal/kg으로 가장 높아 4시간 및 6시간 반응한 바이오차의 고위발열량보다 더 높게 분석되었다. 원 시료보다 바이오차의 발열량이 높아진 것은 HTC 반응동안 원 시료에 비해 에너지 밀도가 높아졌고, 반응 온도 상승과 함께 수분함량이 감소하고 탄소가 고정되기 때문인 것으로 사료된다(Van der stelt, 2011; Chew and Doshi, 2010; Kang, 2014).

3.7. SEM(Scanning Electron microscope)

요오드 흡착능, BET 및 발열량 실험 결과를 바탕으로 바이오차 생성의 최적조건을 6시간으로 선정하였다. 또한, 바이오차의 미세기공 발달정도를 파악하기 위해 SEM분석을 실시하여 음식물폐기물과 최적조건에서 생성된 바이오차를 비교하였다. 최적조건(6시간)에서 생성된 바이오차 표면을 분석한 결과, 원시료(음식물폐기물)에 비해 탄화물이 서로 결합하여 조밀한 구형 입자 형태를 갖춘 것을 확인하였다(Fig. 8).

4. 결 론

음식물폐기물의 경제적인 재활용을 위하여 바이오차의 생성 및 기본 특성 평가를 위한 분석을 진행한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

요오드 흡착능평가의 결과와 에너지 효율성을 고려할 경우, 바이오차의 최적 생성조건은 10 kg, 6시간 반응시킨 바이오차를 선정하였으며, 이 때 요오드 흡착능력은 421.78 mg/g, 발열량은 6448 kcal/kg의 특성을 보였다.

또한 원시료 양 및 반응시간에 따라 바이오차 발열량이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 음식물폐기물의 바이오차 생성 후 에너지 특성을 검토한 결과 음식물폐기물로

생성된 바이오차는 에너지원으로 사용하는 것이 적합할 것으로 사료된다.

초기 음식물 폐기물이 함유했던 염분은 반응 후 약 40.5~66.0% 정도의 감소 효율을 보였다. 향후, 비료공정 규격에서 재활용되는 음식물폐기물의 토양 환원시 그 염분을 1% 이하로 규제하고 있는바, 현장 적용시 전처리가 필요할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대 에코이노베이션사업(2013-000150004)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Bae, S. and Koh, E., 2011, Lead and zinc sorption in biochar of cabbage using hydrothermal carbonization, *J. Korea Soc. Environ. Anal.*, **14**(4), 228-233.
- Back, Y., 2012, The characteristics of the Bio-char with the food and wood waste, Master's Degree dissertation, Department of Environmental Engineering, University of Seoul.
- Back, Y., Lee, J., Park, S., and Bae, S., 2014, The characteristics of the biochar with the synthetic food waste and wood waste for soil contaminated with heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(1), 1-7.
- Basccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titrici, M. M., and Amtonietti, M., 2009, Structural Characterization of hydrthermal carbon spheres by advanced solidstate MAS ¹³C NMR investigations, *J. Phys. Chem.*, **113**, 9644-9654.
- Day, D., Evans, R.J., Lee, J.W., and Reicosky, D., 2005, Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-

scale carbon sequestration, *Energy*, **30**, 2558-2579.

Chew, J.J. and Doshi, V., 2010, Recent advances in biomass pre-treatment-Torrefaction fundamentals and technology, *Malaysia*, 4212-4222.

Jo. W., 2015, The characteristics of Biochar with Food Waste by Hydrothermal Carbonization, The University of Seoul.

Kang, S., 2014, The solid Fuel Production for Sewage Sludge by Torrefaction, Seoul National University of Science and Technology.

Kim. H., 2012, A Study on the Characteristics of Biochar with the Sludge Sewage by Low Temperature Hydrothermal Carbonization, University of Seoul.

Kim, N., Eom, M., and Kim, S., 2009, A study on the carbonization characteristics of food waste by temperature variation, *J. Korea Soc. Environ. Anal.*, **12**(2), 74-80.

Korean Ministry of Environment, 2013, 2012 Generation and disposal current circumstance of waste in Korea.

Lehmann, J., 2007, Bioenergy in the black, *Front. Ecol. Environ.*, **5**, 381-387.

Lehmann, J. and Joseph, S., 2009, Biochar for environmental Management (Science and Technology): Taylor & Francis, *Sterling*, VA, 127-143.

van der stelt, M.J.C., 2011, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuel ; A review, *The Netherlands*, 3748-3762.

Ro, K.S., Cantrell, K.B., and Hunt, P.G., 2010, High-Temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 10125-10131.

Woo, S., 2013, Biochar for soil carbon sequestration, *Clean Technology*, **19**(3), 202-211.