

## 리그닌과 적니의 공동 열분해를 통한 금속-바이오차 생산 및 수중 오염물질 제거를 위한 활용

김은지 · 김나은 · 박주영 · 이희연 · 윤광석\*

한양대학교 자원환경공학과

## The Production of Metal-biochar through Co-pyrolysis of Lignin and Red Mud and Utilization for the Removal of Contaminants in the Water

**Kim Eunji · Kim Naeun · Park Juyeong · Lee Heuiyun · Yoon Kwangsuk\***

*Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea*

### ABSTRACT

With industrial development, the inevitable increase in both organic and inorganic waste necessitates the exploration of waste treatment and utilization methods. This study focuses on co-pyrolyzing lignin and red mud to generate metal-biochar, aiming to demonstrate their potential as effective adsorbents for water pollutant removal. Thermogravimetric analysis revealed mass loss of lignin below 660°C, with additional mass loss occurring (>660°C) due to the phase change of metals (*i.e.*, Fe) in red mud. Characterization of the metal-biochar indicated porous structure embedded with zero-valent iron/magnetite and specific functional groups. The adsorption experiments with 2,4-dichlorophenol and Cd(II) revealed the removal efficiency of the two pollutants reached its maximum at the initial pH of 2.8. These findings suggest that co-pyrolysis of lignin and red mud can transform waste into valuable materials, serving as effective adsorbents for diverse water pollutants.

**Key words :** Lignin, Red mud, Pyrolysis, Metal-biochar, Adsorption

### 1. 서 론

산업의 발전은 삶의 질적 향상을 이끌 수 있지만, 다양한 유무기성 폐기물의 발생을 필연적으로 증가시키고 생태계와 인류의 심각한 환경오염을 초래하고 있다. 다양한 유무기성 폐기물 중 적니(Red mud, RM)는 알루미늄 생산 공정에서 흔히 발생하는 부산물로, 발생량은 연간 1억 7천만ton으로 추산된다(Bray et al., 2018; Burke et al., 2012). 이는 독성 및 알칼리성(pH 10.5-12.5), 복잡한 구성을 가지고 있어 무분별하게 투기 될 경우 심각한 생태학적, 환경적 문제를 일으킬 수 있다(Burke et al., 2013). RM은 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 등 다양한 광

물 상이 존재하기 때문에 건축자재 및 세라믹, 아스팔트 도로 충전재 등 다양한 방법으로 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있으나(Liu et al., 2009; Rivera et al., 2018; Sglavo et al., 2000; Wang et al., 2018b), 이러한 연구에도 실질적 구현이 완전히 확립되지 못하여 많은 양의 RM은 매립으로 처리하고 있는 실정이다(Gautam & Agrawal, 2017; Rubinos & Barral, 2017). 기존 대부분의 RM 처리 방법인 매립은 넓은 부지의 필요 및 2차 환경오염 발생 등의 문제로 인해 새로운 관리와 처리 방법에 대한 도입이 필요하다.

열화학 공정(Thermochemical process)은 폐기물 관리와 활용에 대한 유용한 공정으로 보고되고 있다(Khan et al., 2023). 열화학 공정 중 열분해(Pyrolysis)는 무산소 환경에서 열적 반응을 통해 탄소 기반 물질(유기성 폐기물)을 합성가스(Syngas) 및 바이오-오일(Bio-oil), 바이오차(Biochar)와 같은 고부가가치 물질로 전환할 수 있는 공정이며(Foong et al., 2020), 이 공정을 활용하여 폐기물의 자원화를 위한 다양한 연구가 수행되고 있다(Czajczyńska

주저자: 김은지, 대학원생

공저자: 김나은, 대학원생; 박주영, 대학원생; 이희연, 대학원생

\*교신저자: 윤광석, Post-Doc.

Email: yoongs8912@gmail.com

Received : 2024. 04. 22 Reviewed : 2024. 04. 23

Accepted : 2024. 04. 25 Discussion until : 2024. 06. 30

et al., 2017). 예를 들어, Hu et al.(2017)은 산림 폐기물의 열분해 경향 및 반응 속도에 대해 관찰하고 합성가스 생산에 관한 연구를 수행하였다. Trabelsi et al.(2018)은 폐식용유의 열분해를 통해 바이오-오일로의 전환에 관한 연구를 수행했으며, 800°C에서 80.0 wt.%의 바이오-오일로 전환하는 연구 결과를 보여주었다. 열분해를 통해 생산한 바이오차의 경우, 다양한 폐기물을 활용하여 생산된 바이오차의 특성을 파악하고 이를 수계 및 토양 환경에 적용하는 등의 연구가 꾸준히 수행되고 있다(Kamali et al., 2022; Xiang et al., 2020). 유기성 폐기물 중 대표적 물질로 리그닌은 펄프 및 제지산업에서 연간 5천만 ton이 발생하며, 이는 바이오-오일로 전환하는 기술에 활용하는데 어려움이 있다(Constant et al., 2016; Gillet et al., 2017). 또한, 리그닌을 연료 및 첨가제, 화학물질 등으로 전환하는 기술은 지속해서 개발되고 있지만 다량 발생을 고려하면 부족한 실정이다(Resende et al., 2013). 이에 따라 리그닌의 활용 방안을 모색할 필요가 있으며, 열분해 공정을 통해 생산한 흡착제로 활용은 그 방안 중 한 가지가 될 수 있다(Ma et al., 2012; Zheng et al., 2023).

최근, 많은 연구자는 바이오차의 성능 향상을 위한 이산화탄소의 활용과 금속 화학물질의 첨가 등 다양한 방법을 개발하고 있다(Kwon et al., 2019; Kwon et al., 2022). 특히, 수중 오염물질 제거 효율을 향상하기 위해 표면적 향상 및 특정 작용기를 부여하는 등의 연구가 수행되고 있다(Yoon et al., 2022). 이 중 공동 열분해(Co-pyrolysis)는 전후처리 없이 단일 공정으로 금속 특정 작용기를 부여하여 바이오차의 기능을 개선한 금속-바이오차(Metal-biochar)를 생산할 수 있으며, 공동 열분해의 원료로써 무기성 폐기물의 활용은 폐기물 내 금속 광물을 가치화할 수 있다(Kwon et al., 2021; Yoon et al., 2024). 이러한 측면에서 산화철을 다량 포함한 RM은 공동 열분해의 원료로 활용할 수 있으며, 이는 RM에 대한 새로운 처리 및 가치화하는 방안이 될 수 있다.

특히, RM과 유기성 폐기물을 혼합하여 공동 열분해를 진행할 경우, RM 내 철(Fe)상인 적철석(Hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )이 탄소의 열적 분해로 발생하는 산물과 반응하여 자철석(Magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )을 생성할 수 있으며, 이는 높은 자력에 의해 자석을 이용한 회수 및 재활용이 가능하다(Jack et al., 2019). 또한, 더 높은 온도에서는 Fe 상( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )이 추가적인 환원으로 0가 철(Zero-valent iron, ZVI,  $\text{Fe}^0$ )을 생성할 수 있다. 생성된 ZVI는 수중 내 중금속 등의 오염물질을 흡착 제거하는데 높은 효율을 보이는 것으로 알려져 있다(Liang et al., 2022). 예를 들어, Cho et al.

(2017)은 RM과 커피찌꺼기의 공동 열분해 후 생산된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  함유 바이오차를 활용하여 수중 내 As(V)에 대한 흡착 실험을 수행하였으며, 이를 통해 As(V)에 대한 흡착 능력이 증가하였다는 것을 증명하였다. 또한, Liu et al.(2023)은 5가지의 다양한 바이오매스와 RM의 혼합물을 열분해하여 ZVI 바이오차를 생산하고 Fe 산화물의 환원 과정을 규명했으며, 생산한 바이오차는 염료 흡착 제거에 활용하는 연구를 수행하였다.

따라서, 본 연구에서는 리그닌과 RM의 공동 열분해를 수행하여 금속-바이오차를 생산하였으며, 이를 활용하여 수중 오염물질에 대한 흡착 제거 가능성을 평가하는 것이 목적이다. 이를 위해 무산소 조건에서 열적 반응에 의한 열중량(Thermogravimetry, TG) 분석을 시행하였으며, 생산한 금속-바이오차의 물리화학적 특성을 분석하였다. 또한, 금속-바이오차를 흡착제로써 활용하여 수중 오염물질인 2,4-다이클로로페놀(2,4-Dichlorophenol, 2,4-DCP)과 Cd(II)의 제거 가능성을 평가하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 실험 재료

리그닌은 Sigma-Aldrich(미국)에서 구매하였으며, RM은 한국지질자원연구원으로부터 제공받았다. 리그닌과 RM의 혼합물은 동일한 무게 비로 1 g씩을 볼밀(PULVERISETTE 0, Fritsch, 독일)에 넣고 균질하게 혼합하였다. 혼합물은 오븐에서 100°C로 24시간 동안 건조하였으며, 건조 후 테시케이터에 넣어 상온( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )에 보관하였다. 질산 카드뮴(Cadmium nitrate tetrahydrate,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )과 2,4-DCP( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ )는 Sigma-Aldrich(미국)에서, Cd(II)의 농도 분석을 위한 유도결합 플라즈마(Inductively coupled plasma, ICP) 다원소 표준용액 XVI는 Merck Millipore(미국)에서 구매하였다. 초고순도 질소( $\text{N}_2$ , >99.9%)가스는 (주)그린가스(한국)에서 구매하였다.

### 2.2. 열중량분석

리그닌과 혼합물(무게 비 1:1)의 열분해 경향을 확인하기 위해 TG(STA449 F5 Jupiter, NETZSCH, 독일) 분석기를 사용하여 열중량분석을 수행하였다. 시료는  $10 \pm 0.01 \text{ mg}$ 으로 알루미늄 용기에 적재한 후 35부터 900°C까지  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 승온하여  $\text{N}_2$  가스 환경에서 분석을 수행하였다.  $\text{N}_2$  가스는 분석기 내 탑재된 가스 유량조절기(Mass flow controller, MFC)를 통해  $100 \text{ mL min}^{-1}$ 로 조절하였다.

### 2.3. 금속-바이오차 생산

알루미나 재질 도가니에 무게 비 1:1로 균질하게 섞은 혼합물 1 g을 적재하여 석영관(지름\*길이 =  $2.4 \times 60$  cm) 중앙에 위치시켰으며, 울트라 토르(Ultra torr vacuum fitting, SS-4-UT-6-400, 미국)를 이용하여 석영관과  $N_2$  가스를 연결하였다. 무산소 환경으로 조성하기 위해 MFC (5850E, Brooks, 미국)의 유량을  $100 \text{ mL min}^{-1}$ 으로 조절하여  $N_2$  가스를 충분히 공급하였다. 석영관 내 산소를 제거한 후 튜브형 전기로(Tubular furnace, FT-830, 대한과학, 한국)를 이용해 열분해 과정을 진행하였으며, 열분해 과정은 170부터  $800^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 승온시킨 후  $800^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 유지하였다. 열분해 과정 후 얻은 금속-바이오차는 LRMB  $N_2$  800으로 명명하였다.

### 2.4. 금속-바이오차 특성 분석

전계 방출 주사 전자현미경(Field emission-scanning electron microscope, FE-SEM, S-4700, Hitachi, 일본) 및 비표면적(Brunauer emmett teller, BET, Belsorp-mini II, BEL Japan, Inc., 일본), X선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, K-ALPHA<sup>+</sup>, Thermo-Scientific, 미국), X선 회절(X-ray diffraction, XRD, D/Max-2500, Rigaku, 일본), 푸리에-변환 적외선 분광(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, Spectrum 100, PerkinElmer, 미국), 진동 시편 자력계(Superconducting quantum interference device-Vibration sample magnetometer, SQUID-VSM, MPMS 3, Quantum Design Inc., 미국) 분석을 통해 금속-바이오차의 특성을 확인하였다.

### 2.5. 2,4-DCP 및 Cd(II) 흡착 실험 방법

흡착 실험은 20 mL 고밀도 폴리에틸렌(High density polyethylene, HDPE) 바이알(Vial)을 사용하여 실온( $20 \pm$

$2^\circ\text{C}$ )에서 진행하였다. 2,4-DCP와 Cd(II) 용액의 pH는 2 N  $\text{HNO}_3$  및 NaOH 용액을 사용하여 pH를 조정하였다. pH 영향실험은 12.7과  $10.5 \text{ mg L}^{-1}$ 의 2,4-DCP와 Cd(II) 용액을 각각 초기 pH를 2.0에서 4.0으로 조정하여 수행하였다. 금속-바이오차 0.02 g과 2,4-DCP 및 Cd(II) 용액을 20 mL 바이알에 담아 24시간 동안 200 rpm으로 교반기(SHO-1D, 대한과학, 한국)를 통해 반응시켰다. 흡착 과정 후 용액은 자석과 주사기 필터(SmartPor-II PVDF,  $0.45 \mu\text{m}$ )를 사용하여 용액과 바이오차를 분리하였으며, 분리한 2,4-DCP 용액은 UV/Vis spectrophotometer(UV-1800, SHIMADZU, 일본)를 통해, Cd(II) 용액은 ICP-OES(ICP-Optical emission spectrometry, Optima 5300 DV, Perkin-Elmer, 미국)로 농도를 측정하였다.

## 3. 연구 결과

### 3.1. 열적 분해 경향

리그닌과 혼합물에 대한 열적 분해 경향을 확인하기 위해 열분해 환경과 동일한  $N_2$  조건에서 TG 분석을 수행하였으며, 질량변화(TG, Thermogram)와 그 변화율(DTG, Derivative thermogram)을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1a를 보면, 최종 잔여 질량은  $\sim 41.0 \text{ wt.}\%$ 가 관찰되었으며, 리그닌의 DTG 곡선을 통해 세 개의 온도 범위에서 질량 감소가 나타났다. 세부적으로, 1차 질량 감소는  $<190^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었으며, 이는 리그닌 내 수분이 증발하면서  $\sim 3.0 \text{ wt.}\%$ 의 질량 감소가 발생하였다.  $190\text{--}460^\circ\text{C}$ 의 구간에서 급격한 질량 감소는 리그닌의 열적 분해로 나타난 결과이며, 이는 이전 연구 결과와 동일한 열적 분해 경향을 보여주었다(Lee et al., 2024). 마지막으로, 3차 질량 감소( $>460^\circ\text{C}$ )는 느린 열적 분해 경향이 관찰되었으며, 이는 탈수소화(Dehydrogenation)에 의한 탄화(Carbonization)

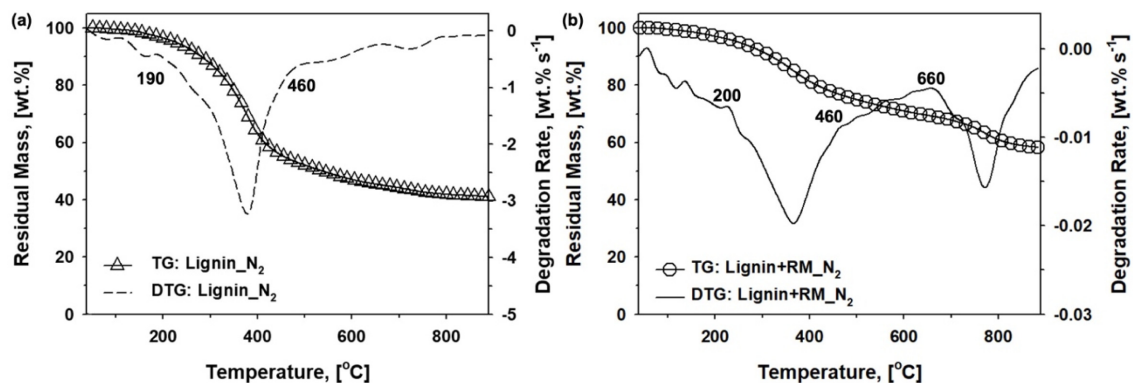


Fig. 1. TG and DTG profiles of (a) lignin and (b) mixture (lignin + RM) from the  $N_2$  environment.

및 바이오차 형성에 기인한 것으로 추정된다(Kim et al., 2020). 리그닌의 열적 분해 경향과 비교하면, 혼합물의 경우 <660°C에서 리그닌과 유사한 열적 분해 경향을 보여 주었다. 하지만, >660°C에서 다른 경향이 관찰되었다(Fig. 1b). 이전 연구를 통해 RM은 주로 Fe로 구성되어 있음을 고려하면, 이러한 DTG 곡선의 다른 경향은 Fe의 상변화에 의해 발생한다는 것으로 추정된다(Yoon et al., 2019).

### 3.2. 금속-바이오차의 물리화학적 특성

금속-바이오차의 표면 형태 및 공극 특성을 확인하기 위해 FE-SEM과 BET 분석을 수행하였다. Fig. 2a를 보면, 리그닌의 열분해 후 남은 탄소 표면 위에 RM이 결합하여 둘러싸고 있는 것을 확인하였다(Cho et al., 2019). 금속-바이오차의 공극을 확인하기 위해 BET 분석한 결과(Fig. 2b), 표면적 등의 공극 특성(표면적:  $402.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  및 총 공극 부피:  $0.36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , 평균 공극 직경:  $3.54 \text{ nm}$ )이 관찰되었으며, H3-type 히스테리시스 루프(Hysteresis

loop)를 가진 Type 1과 4가 결합한 형태의 구조가 관찰되었다(Wang et al., 2018a). 이전 실험 결과와 비교했을 때  $700^\circ\text{C}$ 에서 열분해한 금속-바이오차( $100.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )보다 약 4배 증가한 것으로 나타났다(Cho et al., 2019).

FT-IR 및 XRD, SQUID 분석은 작용기 및 Fe의 상변화, 자력을 확인하기 위해 수행하였다(Fig. 3). Fig. 3a의 FT-IR 결과를 보면,  $570(\text{Fe-O})$  및  $605(\text{Fe-O})$ ,  $975(\text{C-O})$ ,  $1113(\text{Si-O-Al})$ ,  $1436(\text{O-H})$ ,  $1590(\text{C=O})$ ,  $2850\text{--}2950(\text{-CH}_2)$ ,  $3000\text{--}3300(\text{-OH}) \text{ cm}^{-1}$ 에서 각각의 피크가 관찰되었다(Ahmed et al., 2023; Horikawa et al., 2019; Li et al., 2023; Loeb sack et al., 2024; Sun et al., 2022; Yang et al., 2023; Zhang et al., 2023). XRD 결과(Fig. 3b)는 RM 내 존재하는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 열분해 온도 증가에 따라  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와 ZVI로 뚜렷한 상변화가 일어났다(Legodi & de Waal, 2007; Qin & Wu, 2011; Zhou et al., 2014). 이전 연구 결과에서 열분해 온도의 상승에 따라 3단계의 Fe 상변화( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ )를 증명하였으며,  $800^\circ\text{C}$ 까지 온도를 상승시켰을 때 금속-바이오차 내 뚜렷한 ZVI가 생

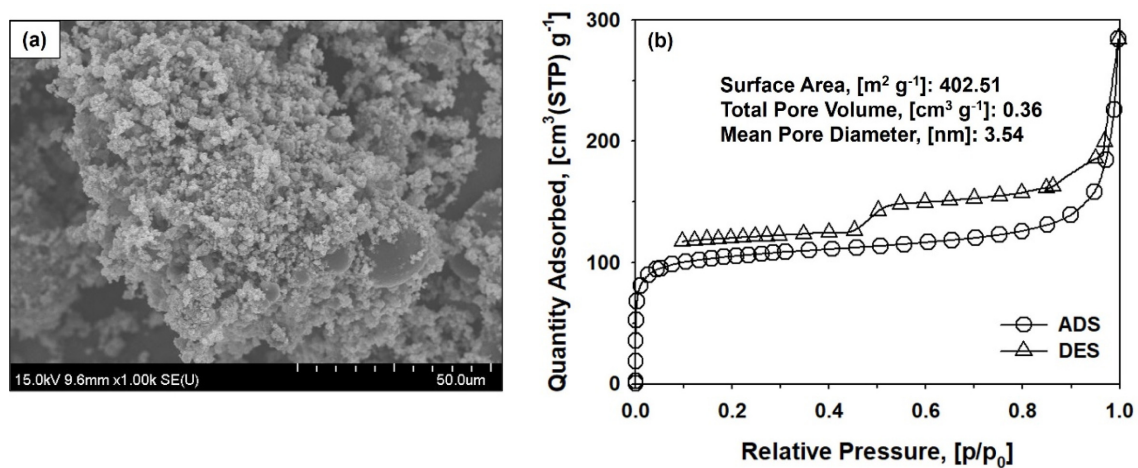


Fig. 2. (a) FE-SEM image and (b) BET plots of LRMB N<sub>2</sub> 800.

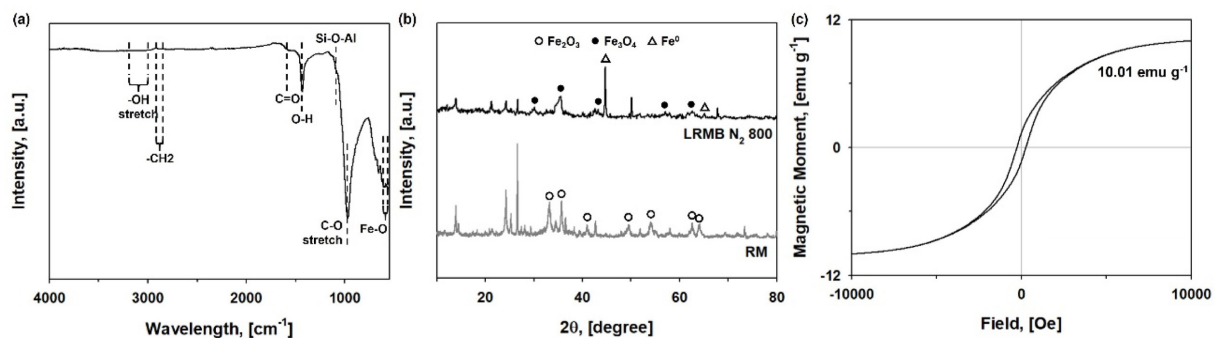


Fig. 3. (a) FT-IR spectrum (b) XRD spectra, and (c) magnetic moment of LRMB N<sub>2</sub> 800.

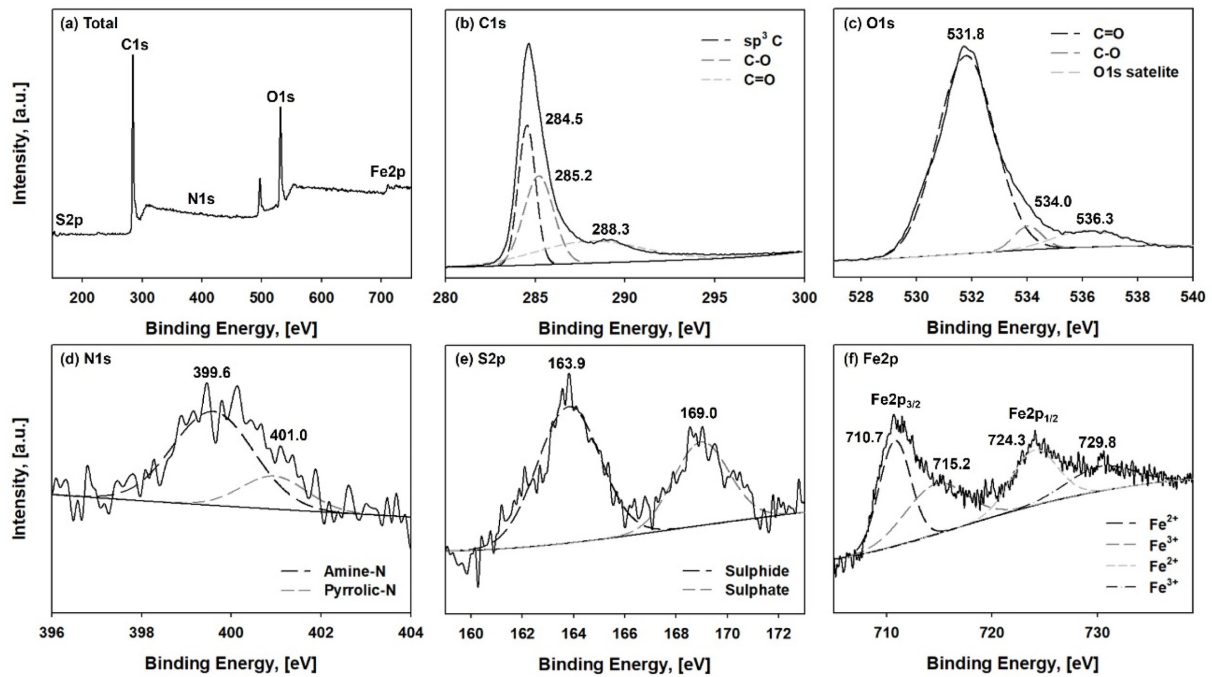


Fig. 4. XPS spectra of LRMB N<sub>2</sub> 800: (a) Total, (b) C1s, (c) O1s, (d) N1s, (e) S2p, and (f) Fe2p.

성되는 것을 확인하였다(Cho et al., 2019; Yoon et al., 2019). 또한, 금속-바이오차는 10.0 emu g<sup>-1</sup>의 자력을 가지고 있으며, 이러한 자력은 흡착 후 오염물질과 분리 또는 금속-바이오차의 회수가 용이할 수 있음을 의미한다(Yi et al., 2020).

금속-바이오차의 표면 작용기에 대한 결합 에너지를 확인하기 위해 XPS 분석을 수행하였다(Fig. 4). Fig. 4a를 보면, 금속-바이오차 내 C1s 및 O1s, N1s, S2p, Fe2p의 스펙트럼이 대표적으로 관찰되었다. 자세히 보면, C1s는 sp<sup>3</sup>C(284.5 eV) 및 C-O(285.2 eV), C=O(288.3 eV)의 3 가지 주요 피크가 나타났으며(Fig. 4b)(Dolgov et al., 2015; Liu et al., 2020), O1s의 경우 C=O 및 C-O, O1s satellite의 피크가 531.8 및 534.0, 536.3 eV에서 각각 관찰되었다(Fig. 4c)(Egyir et al., 2022; Liu et al., 2020). N1s와 S2p의 경우 각각 2개의 주요 피크[N1s: Amine-N(399.6 eV)과 Pyrrolic-N(401.0 eV), S2p: Sulphide(163.9 eV)와 Sulphate(169.0 eV)]가 관찰되었으며(Fig. 4d와 e)(Che et al., 2023; Jiang et al., 2022; Kasera et al., 2021), Fe2p는 Fe2p<sub>3/2</sub>(710.7 및 715.2 eV)와 Fe2p<sub>1/2</sub>(724.3 및 729.8 eV)의 뚜렷한 피크가 나타났다(Fig. 4f)(Jiang et al., 2022; Wang et al., 2024). 따라서, 금속-바이오차의 표면 작용기들은 수중 오염물질 제거에 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 추정된다(Li et al., 2021; Yang et al., 2019).

### 3.3. 2,4-DCP 및 Cd(II)의 흡착 실험

LRMB N<sub>2</sub> 800을 흡착제로써 활용 가능성을 평가하기 위해 유기 오염물질인 2,4-DCP와 무기 오염물질 중 중금속인 Cd(II)을 대표적으로 선정하여 실험을 수행하였다. 흡착 실험 중 pH 영향 실험은 흡착 공정에서 중요한 파라미터 중 하나이며, 이를 대표적으로 수행하여 pH에 따른 흡착 성능을 확인하였다. 2,4-DCP와 Cd(II)의 pH 영향 실험 수행 결과는 Fig. 5에 나타났다. Fig. 5a는 2,4-DCP에 대한 pH 영향 실험 결과이다. 초기 pH 2.0-4.0로 설정하여 실험한 결과, 최종 pH는 3.9-10.4로 나타났다. 또한, 흡착 반응이 pH에 크게 의존적이지 않은 것으로 관찰되었지만, 초기 pH 2.8(최종 pH 7.91)에서 가장 높은 제거 효율(72.9%)이 나타났다. 일반적으로 다공성 탄소 기반 흡착제는 중성 pH에서  $\pi$ - $\pi$  상호작용 및 표면 작용기와 정전기적 상호작용, Inclusion complex formation 등을 통해 2,4-DCP를 흡착한다(Chang et al., 2017; Surikumaran et al., 2014). 초기 pH 2.8을 기준으로 산성 또는 알칼리성의 pH에서 제거율이 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 산성 조건에서 흡착제의 표면에 H<sup>+</sup>가 흡착됨에 따라 2,4-DCP의 흡착을 방해한 것으로 추정되며(Chang et al., 2017), 알칼리성 조건에서는 음전하를 띄는 흡착제와 음이온 형태인 2,4-DCP(pK<sub>a</sub> = 7.44) 사이의 정전기적 반발력으로 인해 제거율이 감소한 것으로 추정된다(Taheri et al., 2022). Fig. 5b는 Cd(II)에 대한



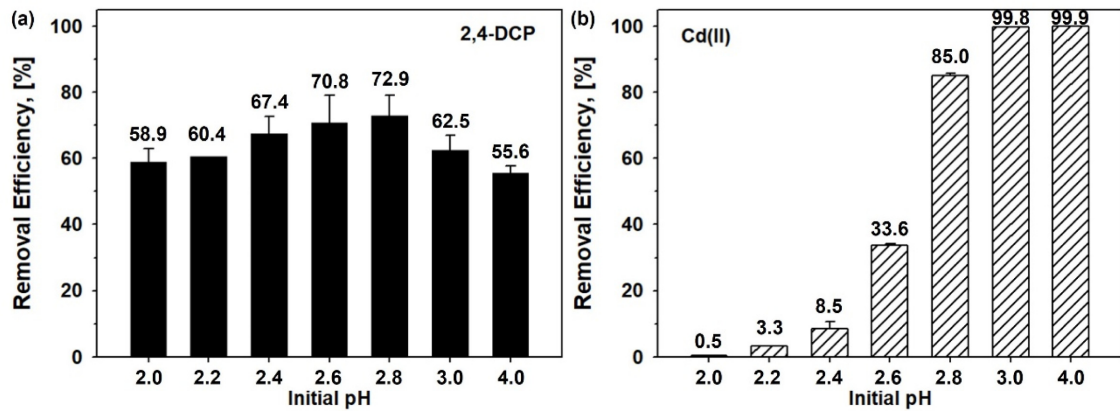


Fig. 5. pH effect tests of (a) 2,4-DCP and (b) Cd(II) by LRMB N<sub>2</sub> 800.

pH 영향 실험 결과이다. 2,4-DCP와 동일하게 초기 pH 2.0-4.0으로 설정하여 실험한 결과, 최종 pH는 4.0-10.3 (제거율: 0.5-99.9%)으로 나타났다. 하지만, 2,4-DCP와 다르게 pH는 크게 의존하는 것으로 관찰되었으며, 일반적으로 Cd(II)의 흡착은 물리적 흡착이 아닌 특정 작용기(C-O 및 Fe-OH 등)에 의한 화학적 흡착으로 일어난다(Purkayastha et al., 2014; Zhu et al., 2019). 산성 조건에서는 2,4-DCP의 흡착과 유사하게 Cd(II)의 흡착 부위에 경쟁 역할을 하는 수소 이온 또는 양성자(H<sup>+</sup>)의 증가로 인해 낮은 제거율을 보인 것으로 추정된다(Yoon et al., 2017). 한편, 초기 pH >3에서 거의 100%의 제거율이 관찰되었다. 이는 최종 pH >9.0임을 고려하면, 흡착으로 인한 제거가 아닌 수산화물에 의한 침전(>pH 8)으로 제거된 것으로 볼 수 있다(Chen et al., 2015). 대표적인 두 오염물질 제거를 위한 pH 영향 실험 결과, 금속-바이오차의 활용은 오염물질 제거에 비교적 효율적이지만, 금속-바이오차의 알칼리성 특징에 의해 산성 조건 내 특정 pH에서만 높은 제거 효율을 보이는 한계점이 관찰되었다.

LRMB N<sub>2</sub> 800에 대한 흡착 성능을 확인하기 위해 리그닌 바이오차(Lignin N<sub>2</sub> 800)와 비교하였다. 비교 실험은 금속-바이오차의 흡착 실험에서 제거 효율이 높은 초기 pH 2.8로 설정하여 수행하였다. Fig. 6을 보면, 리그닌 바이오차보다 금속-바이오차가 2,4-DCP와 Cd(II)의 흡착에 더 우수한 제거 효율을 보여주었으며, 이는 금속-바이오차 표면의 Fe 등 특정 작용기 및 높은 표면적에 의한 것으로 추정된다. 또한, 이전 연구에서 원료인 RM과 RM 유래 금속-바이오차를 비교했을 때 대부분의 오염물질 제거에서 금속-바이오차가 더 우수한 효율을 보여주었으며, 이는 공극 구조 발달(RM: 17.1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 금속-바이오차: 100.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)과 Fe 상(RM: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 금속-바이오차:

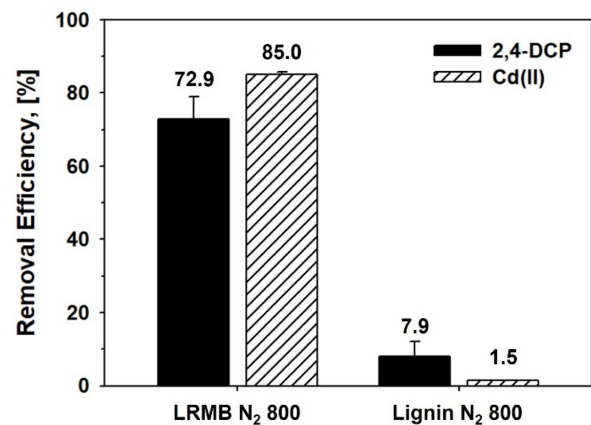


Fig. 6. 2,4-DCP and Cd(II) adsorption of biochar samples.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup> 등에 의해 제거되었다는 것을 증명하였다(Cho et al., 2019).

#### 4. 결 론

본 연구는 N<sub>2</sub> 환경에서 리그닌과 RM의 혼합물을 800°C에서 열분해하여 금속-바이오차(LRMB N<sub>2</sub> 800)를 생산하고, 이를 활용하여 2,4-DCP와 Cd(II)의 흡착 제거 가능성을 평가하였다. 열중량 분석 결과, <660°C는 리그닌의 열적 분해 경향과 유사한 경향을 보여주었지만, >660°C에서 RM 내 금속(즉, Fe)의 상변화에 의해 질량 감소가 추가로 일어나는 것을 확인하였다. 물리화학적 특성 분석 결과, 리그닌의 열분해 후 잔류 탄소 표면에 RM이 결합하였으며, ZVI와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 함유한 다공성 및 자성의 특징을 가진 금속-바이오차를 생산하였다. 또한, 이 금속-바이오차는 탄소(C) 및 질소(N), 황(S), 철(Fe) 등 특정 작용기의 존재를 확인하였다. 2,4-DCP와 Cd(II)

의 흡착 실험 결과, 2,4-DCP의 흡착은 pH를 크게 의존하지 않지만, Cd(II)는 pH에 크게 의존하는 것으로 관찰되었다. 초기 pH 2.8에서 두 오염물질에 대한 제거율은 각각 72.9와 85.0%로 나타났으며, 흡착제로써 활용 가능성을 확인할 수 있었다. 하지만, 전반적인 흡착 실험 결과에서 금속-바이오차와 오염물질 간의 흡착 반응 후 최종 pH가 크게 상승하였다. 이는 금속-바이오차의 알칼리성 성질로 인한 pH 변화이며, 높은 제거 효율을 위해서는 특정 pH 조건에서 처리되어야 하는 한계점을 확인하였다. 따라서, 보다 넓은 pH 범위에서 높은 제거 효율을 위해 염기성을 줄일 수 있는 추가적인 기술 개발이 필요하다.

## 사 사

본 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. RS-2023-00219667).

## References

- Ahmed, W., Mehmood, S., Mahmood, M., Ali, S., Shakoor, A., Núñez-Delgado, A., Asghar, R.M.A., Zhao, H., Liu, W., and Li, W., 2023, Adsorption of Pb(II) from wastewater using a red mud modified rice-straw biochar: Influencing factors and reusability, *Environ. Pollut.*, **326**, 121405, doi: 10.1016/j.envpol.2023.121405.
- Ben Hassen Trabelsi, A., Zaafour, K., Baghdadi, W., Naoui, S., and Ouerghi, A., 2018, Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process, *Renew. Energy*, **126**, 888-896, doi: 10.1016/j.renene.2018.04.002.
- Bray, A.W., Stewart, D.I., Courtney, R., Rout, S.P., Humphreys, P.N., Mayes, W.M., and Burke, I.T., 2018, Sustained bauxite residue rehabilitation with gypsum and organic matter 16 years after initial treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **52**(1), 152-161, doi: 10.1021/acs.est.7b03568.
- Burke, I.T., Mayes, W.M., Peacock, C.L., Brown, A.P., Jarvis, A.P., and Gruiz, K., 2012, Speciation of Arsenic, Chromium, and Vanadium in red mud samples from the Ajka spill site, Hungary, *Environ. Sci. Technol.*, **46**(6), 3085-3092, doi: 10.1021/es3003475.
- Burke, I.T., Peacock, C.L., Lockwood, C.L., Stewart, D.I., Mortimer, R.J.G., Ward, M.B., Renforth, P., Gruiz, K., and Mayes, W.M., 2013, Behavior of Aluminum, Arsenic, and Vanadium during the neutralization of red mud leachate by HCl, gypsum, or seawater, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(12), 6527-6535, doi: 10.1021/es4010834.
- Chang, Q., Jiang, G. and Ren, Z., 2017, Nitrogen-Doped microporous carbon derived from polyaniline nanofiber for removal of 2,4-Dichlorophenol, *Environ. Eng. Sci.*, **35**(4), 352-361, doi: 10.1089/ees.2017.0084.
- Che, H., Wei, G., Fan, Z., Zhu, Y., Zhang, L., Wei, Z., Huang, X., and Wei, L., 2023, Super facile one-step synthesis of sugarcane bagasse derived N-doped porous biochar for adsorption of ciprofloxacin, *J. Environ. Manage.*, **335**, 117566, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.117566.
- Chen, T., Zhou, Z., Han, R., Meng, R., Wang, H., and Lu, W., 2015, Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism, *Chemosphere*, **134**, 286-293, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.04.052.
- Cho, D.-W., Yoon, K., Ahn, Y., Sun, Y., Tsang, D.C.W., Hou, D., 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, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.071.
- Cho, D.-W., Yoon, K., Kwon, E.E., Biswas, J.K., and Song, H., 2017, Fabrication of magnetic biochar as a treatment medium for As(V) via pyrolysis of FeCl<sub>3</sub>-pretreated spent coffee ground, *Environ. Pollut.*, **229**, 942-949, doi: 10.1016/j.envpol.2017.07.079.
- Constant, S., Wienk, H.L.J., Frissen, A.E., Peinder, P.d., Boelens, R., van Es, D.S., Grisel, R.J.H., Weckhuysen, B.M., Huijgen, W.J.J., Gosselink, R.J.A., and Bruijninx, P.C.A., 2016, New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study, *Green Chem.*, **18**(9), 2651-2665, doi: 10.1039/C5GC03043A.
- Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., and Jouhara, H., 2017, Potential of pyrolysis processes in the waste management sector, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, **3**, 171-197, doi: 10.1016/j.tsep.2017.06.003.
- Dolgov, A., Lopaev, D., Lee, C.J., Zoethout, E., Medvedev, V., Yakushev, O., and Bijkerk, F., 2015, Characterization of carbon contamination under ion and hot atom bombardment in a tin-plasma extreme ultraviolet light source, *Appl. Surf. Sci.*, **353**, 708-713, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.079.
- Egyir, M., Luyima, D., Park, S.-J., Lee, K.S., and Oh, T.-K., 2022, Volatilisations of ammonia from the soils amended with modified and nitrogen-enriched biochars, *Sci. Total Environ.*, **835**, 155453, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155453.
- Foong, S.Y., Liew, R.K., Yang, Y., Cheng, Y.W., Yek, P.N.Y., Wan Mahari, W.A., Lee, X.Y., Han, C.S., Vo, D.-V.N., Van Le, Q., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Sonne, C., Peng, W., and Lam, S.S., 2020, Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions, *Chem. Eng. J.*, **389**, 124401, doi: 10.1016/

j.cej.2020.124401.

Gautam, M. and Agrawal, M., 2017, Phytoremediation of metals using vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty) grown under different levels of red mud in sludge amended soil, *J. Geochem. Explor.*, **182**, 218-227, doi: 10.1016/j.gexplo.2017.03.003.

Gillet, S., Aguedo, M., Petitjean, L., Morais, A.R.C., da Costa Lopes, A.M., Łukasik, R.M., and Anastas, P.T., 2017, Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry, *Green Chem.*, **19**(18), 4200-4233, doi: 10.1039/C7GC01479A.

Horikawa, Y., Hirano, S., Mihashi, A., Kobayashi, Y., Zhai, S., and Sugiyama, J., 2019, Prediction of lignin contents from infrared spectroscopy: Chemical digestion and Lignin/Biomass ratios of cryptomeria japonica, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **188**(4), 1066-1076, doi: 10.1007/s12010-019-02965-8.

Hu, M., Wang, X., Chen, J., Yang, P., Liu, C., Xiao, B., and Guo, D., 2017, Kinetic study and syngas production from pyrolysis of forestry waste, *Energy Conv. Manag.*, **135**, 453-462, doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.086.

Jack, J., Huggins, T.M., Huang, Y., Fang, Y., and Ren, Z.J., 2019, Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery, *J. Clean Prod.*, **224**, 100-106, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.120.

Jiang, Q., Jiang, S., Li, H., Zhang, R., Jiang, Z., and Zhang, Y., 2022, A stable biochar supported S-nZVI to activate persulfate for effective dichlorination of atrazine, *Chem. Eng. J.*, **431**, 133937, doi: 10.1016/j.cej.2021.133937.

Kamali, M., Sweygers, N., Al-Salem, S., Appels, L., Aminabhavi, T.M., and Dewil, R., 2022, Biochar for soil applications-sustainability aspects, challenges and future prospects, *Chem. Eng. J.*, **428**, 131189, doi: 10.1016/j.cej.2021.131189.

Kasera, N., Hall, S., and Kolar, P., 2021, Effect of surface modification by nitrogen-containing chemicals on morphology and surface characteristics of N-doped pine bark biochars, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**(2), 105161, doi: 10.1016/j.jece.2021.105161.

Khan, A., Niazi, M.B.K., Ansar, R., Jahan, Z., Javaid, F., Ahmad, R., Anjum, H., Ibrahim, M., and Bokhari, A., 2023, Thermochemical conversion of agricultural waste to hydrogen, methane, and biofuels: A review, *Fuel*, **351**, 128947, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128947.

Kim, J.-H., Oh, J.-I., Tsang, Y.F., Park, Y.-K., Lee, J., and Kwon, E.E., 2020, CO<sub>2</sub>-assisted catalytic pyrolysis of digestate with steel slag, *Energy*, **191**, 116529, doi: 10.1016/j.energy.2019.116529.

Kwon, G., Cho, D.-W., Moon, D.H., Kwon, E.E., and Song, H., 2019, Beneficial use of CO<sub>2</sub> in pyrolysis of chicken manure to fabricate a sorptive material for CO<sub>2</sub>, *Appl. Therm. Eng.*, **154**,

469-475, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.03.110.

Kwon, G., Cho, D.-W., Kwon, E.E., Rinklebe, J., Wang, H., and Song, H., 2022, Beneficial use of Fe-impregnated bentonite as a catalyst for pyrolysis of grass cut into syngas, bio-oil and bio-char, *Chem. Eng. J.*, **448**, 137502, doi: 10.1016/j.cej.2022.137502.

Kwon, G., Cho, D.-W., Yoon, K., and Song, H., 2021, Valorization of plastics and goethite into iron-carbon composite as persulfate activator for amaranth oxidation, *Chem. Eng. J.*, **407**, 127188, doi: 10.1016/j.cej.2020.127188.

Lee, T., Choi, D., Park, J., Tsang, Y.F., Andrew Lin, K.-Y., Jung, S., and Kwon, E.E., 2024, Valorizing spent mushroom substrate into syngas by the thermo-chemical process, *Bioresour. Technol.*, **391**, 130007, doi: 10.1016/j.biortech.2023.130007.

Legodi, M.A. and de Waal, D., 2007, The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste, *Dyes Pigment.*, **74**(1), 161-168, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.01.038.

Li, X., Qin, Y., Jia, Y., Li, Y., Zhao, Y., Pan, Y., and Sun, J., 2021, Preparation and application of Fe/biochar (Fe-BC) catalysts in wastewater treatment: A review, *Chemosphere*, **274**, 129766, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129766.

Li, Y., Wu, Z., Zhao, C., Zhang, Y., Peng, D., and Gong, Z., 2023, Facile fabrication of Zero-valent-iron biochar from red mud for bisulfite activation in wastewater treatment: Performance and mechanism, *Environ. Technol. Innov.*, **30**, 103110, doi: 10.1016/j.eti.2023.103110.

Liang, W., Wang, G., Peng, C., Tan, J., Wan, J., Sun, P., Li, Q., Ji, X., Zhang, Q., Wu, Y., and Zhang, W., 2022, Recent advances of carbon-based nano zero valent iron for heavy metals remediation in soil and water: A critical review, *J. Hazard. Mater.*, **426**, 127993, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127993.

Liu, N., Zhang, Y., Xu, C., Liu, P., Lv, J., Liu, Y., and Wang, Q., 2020, Removal mechanisms of aqueous Cr(VI) using apple wood biochar: a spectroscopic study, *J. Hazard. Mater.*, **384**, 121371, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121371.

Liu, W., Yang, J., and Xiao, B., 2009, Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues, *J. Hazard. Mater.*, **161**(1), 474-478, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.122.

Liu, X., Rong, R., Dai, M., Bian, H., and Peng, C., 2023, Preparation of red mud-based zero-valent iron materials by biomass pyrolysis reduction: Reduction mechanism and application study, *Sci. Total Environ.*, **864**, 160907, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160907.

Loebsack, G., Kang, K., Klinghoffer, N.B., Yeung, K.K.C., Torsello, D., Gerbaldo, R., and Berruti, F., 2024, Adsorption mechanisms and optimal production of magnetic biochar composites from red mud and soft wood biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*,



177, 106340, doi: 10.1016/j.jaap.2023.106340.

Ma, Z., Troussard, E. and van Bokhoven, J.A., 2012, Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **423-424**, 130-136, doi: 10.1016/j.apcata.2012.02.027.

Purkayastha, D., Mishra, U., and Biswas, S., 2014, A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution, *J. Water Process. Eng.*, **2**, 105-128, doi: 10.1016/j.jwpe.2014.05.009.

Qin, S. and Wu, B., 2011, Reducing the radiation dose of red mud to environmentally acceptable levels as an example of novel ceramic materials, *Green Chem.*, **13**(9), 2423-2427, doi: 10.1039/C1GC15452D.

Resende, E.C.D., Gissane, C., Nicol, R., Heck, R.J., Guerreiro, M.C., Coelho, J.V., Oliveira, L.C.A.d., Palmisano, P., Berruti, F., Briens, C., and Schlaf, M., 2013, Synergistic co-processing of red mud waste from the Bayer process and a crude untreated waste stream from bio-diesel production, *Green Chem.*, **15**(2), 496-510, doi: 10.1039/C2GC36714A.

Rivera, R.M., Ulenaers, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., and Van Gerven, T., 2018, Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching, *Miner. Eng.*, **119**, 82-92, doi: 10.1016/j.mineng.2018.01.023.

Rubinos, D.A. and Barral, M.T., 2017, Sorptive removal of HgII by red mud (bauxite residue) in contaminated landfill leachate, *J. Environ. Sci. Health A*, **52**(1), 84-98, doi: 10.1080/10934529.2016.1229938.

Sglavo, V.M., Maurina, S., Conci, A., Salviati, A., Carturan, G., and Cocco, G., 2000, Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**(3), 245-252, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00156-9.

Sun, Y., Li, J.-s., Chen, X., Huang, X., Guo, M., Wan, Y., Lu, L., Chen, Z., and Ma, Z., 2022, Preparation and characteristics of modified red mud-municipal solid waste incineration bottom ash binder, *J. Build. Eng.*, **46**, 103760, doi: 10.1016/j.job.2021.103760.

Surikumaran, H., Mohamad, S., and Sari, N.M., 2014, Molecular imprinted polymer of methacrylic acid functionalised  $\beta$ -Cyclodextrin for selective removal of 2,4-Dichlorophenol, *Int. J. Mol. Sci.*, **15**(4), 6111-6136, doi: 10.3390/ijms15046111.

Taheri, E., Fatehizadeh, A., Lima, E.C., and Rezakazemi, M., 2022, High surface area acid-treated biochar from pomegranate husk for 2,4-dichlorophenol adsorption from aqueous solution, *Chemosphere*, **295**, 133850, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133850.

Wang, J., Ye, C., Yang, H., Jin, H., Wang, X., Zhang, J., Dong, C., Li, G., Tang, Y., and Fang, X., 2024, Exploring the effect of

different precursor materials on Fe-loaded biochar catalysts for toluene removal, *J. Environ. Chem. Eng.*, **12**(3), 112601, doi: 10.1016/j.jece.2024.112601.

Wang, Y.-Y., Liu, Y.-X., Lu, H.-H., Yang, R.-Q., and Yang, S.-M., 2018, Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions, *J. Solid State Chem.*, **261**, 53-61, doi: 10.1016/j.jssc.2018.02.010.

Wang, Y., Zhang, T.-a., Lyu, G., Guo, F., Zhang, W., and Zhang, Y., 2018, Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue, *J. Clean Prod.*, **188**, 456-465, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.04.009.

Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., and Gao, B., 2020, Biochar technology in wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere*, **252**, 126539, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126539.

Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y.S., Jiang, Y., and Gao, B., 2019, Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review, *Chem. Eng. J.*, **366**, 608-621, doi: 10.1016/j.cej.2019.02.119.

Yang, Z., An, Q., Deng, S., Xu, B., Li, Z., Deng, S., Zhao, B., and Ye, Z., 2023, Efficient activation of peroxydisulfate by modified red mud biochar derived from waste corn straw for levofloxacin degradation: Efficiencies and mechanisms, *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**(6), 111609, doi: 10.1016/j.jece.2023.111609.

Yi, Y., Huang, Z., Lu, B., Xian, J., Tsang, E.P., Cheng, W., Fang, J., and Fang, Z., 2020, Magnetic biochar for environmental remediation: A review, *Bioresour. Technol.*, **298**, 122468, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122468.

Yoon, K., Cho, D.-W., Tsang, D.C.W., Bolan, N., Rinklebe, J., and Song, H., 2017, Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water, *Bioresour. Technol.*, **246**, 69-75, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.020.

Yoon, K., Cho, D.-W., Tsang, Y.F., Tsang, D.C.W., Kwon, E.E., and Song, H., 2019, Synthesis of functionalised biochar using red mud, lignin, and carbon dioxide as raw materials, *Chem. Eng. J.*, **361**, 1597-1604, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.012.

Yoon, K., Cho, D.-W., Wang, H., and Song, H., 2022, Co-pyrolysis route of chlorella sp. and bauxite tailings to fabricate metal-biochar as persulfate activator, *Chem. Eng. J.*, **428**, 132578, doi: 10.1016/j.cej.2021.132578.

Yoon, K., Kwon, G., Kim, E., Rinklebe, J., and Song, H., 2024, Production of Fe-biochar from paper-mill sludge and its application to Se(VI) and Se(IV) removal, *Chem. Eng. J.*, **484**, 149470, doi: 10.1016/j.cej.2024.149470.

Zhang, C., Dong, Y., Yang, D., Jin, Q., and Lin, H., 2023, Syn-

thesis of co-pyrolyzed biochar using red mud and peanut shell for removing phosphate from pickling wastewater: Performance and mechanism, *Chemosphere*, **331**, 138841, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138841.

Zheng, Q., Li, Z., Guo, T., Fan, Q., Hu, S., Xiang, J., and Fu, P., 2023, Unraveling the synergistic development of carbon skeleton and pore networks involved in lignin pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **170**, 105912, doi: 10.1016/j.jaap.2023.105912.

Zhou, S., Li, Y., Chen, J., Liu, Z., Wang, Z., and Na, P., 2014, Enhanced Cr(vi) removal from aqueous solutions using Ni/Fe

bimetallic nanoparticles: characterization, kinetics and mechanism, *RSC Adv.*, **4**(92), 50699-50707, doi: 10.1039/C4RA08754B.

Zhu, L., Tong, L., Zhao, N., Li, J., and Lv, Y., 2019, Coupling interaction between porous biochar and nano zero valent iron/nano  $\alpha$ -hydroxyl iron oxide improves the remediation efficiency of cadmium in aqueous solution, *Chemosphere*, **219**, 493-503, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.013.