

단신(Short communication)

적니 침출슬러지를 재활용한 흡착제의 제조

이재록, 황인국*, 배재흠

수원대학교 화공생명공학과
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2
(2006년 6월 1일 접수; 2006년 8월 4일 채택)

Preparation of Adsorbents Reutilizing the Leached Sludge of Red Mud

Jae-Rok Lee, In-Gook Hwang*, Jae-Heum Bae

Dept. of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Suwon
Hwaseong-si, Gyeonggi-do, 445-743, Korea

(Received for review June 1, 2006; Revision accepted August 4, 2006)

요 약

본 연구진이 개발한 적니응집제를 제조하는 과정에서 발생하는 침출슬러지를 재활용하여 중금속이온 제거용 흡착제를 제조하였다. 침출슬러지 10 g에 kaolin 1 g, sodium silicate solution 2 g을 혼합하여 펠릿 형태로 성형한 후 600°C에서 2시간 동안 열처리하여 흡착제를 제조하였다. 회분식 흡착실험을 한 결과, 본 연구에서 제조된 흡착제는 Pb^{2+} 이온에 대하여 우수한 흡착성능을 가졌다.

주제어 : 흡착제, 적니, 중금속, 납(Pb^{2+}) 흡착

Abstract—The adsorbent for removal of heavy metal ions is prepared reutilizing the leached sludge generated in process of making the red mud coagulant we have developed. The pellet-type adsorbent is made by heat-treating a mixture of 10 g of the leached sludge, 1g of kaolin, and 2 g of sodium silicate solution at 600°C for 2 hours. In experiments of batch adsorption, the adsorbent shows good performance in adsorption of Pb^{2+} ion.

Key Words : adsorbent, red mud, heavy metal ions, adsorption of lead (Pb^{2+})

1. 서 론

적니(Red mud)는 수산화알루미늄/알루미나($Al(OH)_3/Al_2O_3$) 제조공정인 Bayer 공정에서 부산물로 발생하는 산업폐기물이다. 적니에는 주성분으로 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 가 함유되어 있으며 그 밖에 TiO_2 , Na_2O , CaO 등이 소량 함유되어 있다. 적니는 알칼리성 무기폐기물로서 매립하여 처분하는 경우에 환경오염을 유발시킬 수 있다. 국내에서는 전남 대불공단에 있는 수산화알루미늄 생산회사인 KC(주)(구 한국종합화학(주))에서 적니를 활용하여 건축용 안료와 칼라시멘트로 제품화하였고, 적조구

제물질 등을 개발하였다. 적니의 활용 연구로는 적벽돌의 원료로 적니를 사용하는 방법, 촉매로의 활용연구, 폐수처리용 흡착제로 이용하는 연구 등이 있다 [1-3]. 국내에서는 적니를 충전제로 활용한 고분자 복합재료에 대한 연구 [4,5]와 수용액상의 인산염인 흡착제 연구 [6] 등이 수행되었다.

한 등 [7]은 적니에 kaolin, sodium silicate solution, fly ash 등을 첨가한 후에 열처리하여 펠릿(Pellet) 형태의 흡착제를 제조하였고, 이 적니흡착제는 폐수 중의 중금속이온의 제거에 우수한 흡착 성능을 보였다. 김 등 [8]과 이 등 [9]은 적니에 많이 함유되어 있는 Fe와 Al을 황산과 염산으로 침출시켜 폐수처

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ighwang@suwon.ac.kr

리용 무기응집제를 제조하는 연구를 수행하였다. 적니응집제는 수용액의 중금속이온, 탁도, 인산염인 등의 오염물 제거에서 우수한 응집 성능을 보였다.

본 연구진이 개발한 적니응집제의 제조 방법에서 적니와 염산의 비율이 1/10 (g/ml)인 경우, 25°C에서 9 M HCl과 반응시키면, Fe는 약 100%, Al은 약 70%의 침출 효율을 얻을 수 있다 [8]. 적니로부터 응집제를 제조하는 과정에서는 염산에 의해 주요 금속 성분이 침출되고 남은 슬러지가 발생하게 된다. 본 연구에서는 중금속이온 제거용 흡착제를 제조하기 위하여 적니응집제 제조과정에서 발생하는 적니 침출슬러지를 재활용하였다. 흡착제 제조 시에 첨가제의 첨가량 변화, 열처리 온도 변화가 흡착제의 성능에 미치는 영향을 조사하였다. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 의 중금속이온이 각각 따로 함유된 시험폐수에 대해 회분식 흡착실험을 수행하였고, Pb^{2+} 에 대한 탈착실험을 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 적니는 한국종합화학(주)에서 입수하여 이 등 [9]의 실험에서 사용한 것이며, 적니의 주요 성분의 조성은 무게비로 $Fe_2O_3(36.3 \%)$, $Al_2O_3(18.3 \%)$, $SiO_2(16.3 \%)$, $Na_2O(9.1 \%)$, $TiO_2(7.5 \%)$, $CaO(9.0 \%)$ 이다. 이 등 [9]이 제조한 적니응집제는 적니 10 g과 9 M HCl 100 ml를 혼합하여 24시간 동안 진탕항온조를 이용하여 25°C에서 200 rpm의 조건하에 반응시켜 유리필터(입경: 5~10 μm)로 여과한 용액이다. 본 연구에서는 이러한 적니응집제 제조과정에서 발생한 침출슬러지를 105°C에서 48시간 동안 건조한 후 입자의 크기가 355 μm 이하가 되도록 표준 체판(Sieve tray)을 이용하여 체질하였다. 침출슬러지 10 g에 첨가물로 kaolin과 sodium silicate solution을 여러 조성비로 물과 함께 혼합하였다. 이 반죽상태의 혼합물을 소형압출기를 이용하여 지름 4 mm로 압출시킨 후 상온에서 24시간 건조하였다. 건조된 흡착제를 길이 4 mm 크기의 펠릿 형태로 절단하여 600~800°C의 전기로에서 2시간 동안 열처리하였다.

침출슬러지를 이용하여 제조한 흡착제의 중금속이온(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) 흡착성능을 알아보기 위하여 회분식 흡착(Batch adsorption)실험을 수행하였다. 한 종류의 중금속이온의 농도가 20 ppm인 시험폐수 75 ml를 삼각플라스크에 담은 후 흡착제 0.3 g을 넣어 진탕항온조(Shaking water bath)에서 25°C, 150 rpm의 조건으로 흡착실험을 수행하였다. 흡착시간에 따라 시료를 채취하여 중금속이온의 농도를 측정하여 흡착제거율((초기농도-나중농도)/초기농도)을 구하였다. 시험폐수의 초기 pH를 3~6으로 변화시켜 중금속 용액의 pH가 흡착제거율에 미치는 영향을 알아보았다.

Pb^{2+} 가 흡착된 흡착제의 탈착성능을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. Pb^{2+} 가 흡착된 흡착제를 준비하기 위하여 35ppm의 농도로 제조된 Pb^{2+} 시험폐수 75 ml에 흡착제 0.3g을 넣어 25°C, 150 rpm의 조건으로 24시간 동안 흡착제에 Pb^{2+} 를 흡착시켰다. Pb^{2+} 가 35 ppm에서 평형흡착된 흡착제를 초순수로 세척한 후, 105°C에서 1시간 동안 건조시켰다. HCl과 NaOH

로 각각 산성 및 염기성으로 조절된 용액 75 ml에 건조된 흡착제 0.3g을 넣은 후 진탕항온조에서 25°C, 150 rpm의 조건으로 150 분 동안 탈착실험을 수행하였다. 시험폐수의 중금속이온 농도는 원자흡광계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 흡착제 제조 조건

침출슬러지에 결합제로 kaolin과 sodium silicate solution을 첨가하였다. 첨가제의 함량과 열처리온도는 흡착제의 강도와 흡착성능에 영향을 준다 [7]. 본 연구에서는 흡착제를 펠릿 형태로 성형한 후 상온에서 24시간 동안 건조하여 sodium silicate solution이 흡착제에 충분히 함침되게 하였다. 첨가제의 조성과 열처리 온도를 변화시키며 중금속이온에 대한 흡착성능이 높은 흡착제의 제조 조건을 조사하였다.

우선 흡착제를 수용액에서 사용하기 위해서 제조된 흡착제가 물에 용해되는지를 조사하였다. 용해성 실험은 흡착 실험과 같은 조건에서 흡착제를 물에 넣어 24시간 동안 진탕항온조에서 수행되었으며, 물의 색이 변했을 경우에 흡착제가 용해된 것으로 판단하였다. Table 1은 첨가제의 여러 조성에 대해 흡착제의 용해성을 실험한 결과이다. 침출슬러지 10 g에 kaolin 1 g을 첨가하고 sodium silicate solution의 첨가량을 변화시켰을 때 물에 용해되지 않는 첨가제의 조성을 찾을 수 있었다. 이 경우, 600°C에서 열처리한 흡착제는 sodium silicate solution의 함량이 각각 1 g과 2 g일 때에 용해되지 않았으며, 800°C에서 열처리한 흡착제는 sodium silicate solution의 첨가량에 관계없이 모두 용해되지 않았다.

다음으로 물에 용해되지 않는 흡착제의 Pb^{2+} 이온에 대한 흡착성능을 실험하였다. Figure 1에 Pb^{2+} 이온의 초기농도가 20.4 ppm이고, 초기 pH가 5.6인 수용액에서 시간에 따른 흡착제거

Table 1. Solubility of adsorbents prepared under various compositions of additives (Heat treatment temperature : 600, 800°C)

Leached sludge (g)	Kaolin (g)	Sodium silicate solution (g)	Solubility (heat treated at 600 °C)	Solubility (heat treated at 800 °C)
10	1	-	soluble	soluble
10	2	-	soluble	soluble
10	3	-	soluble	soluble
10	1	1	not soluble	not soluble
10	1	2	not soluble	not soluble
10	1	3	soluble	not soluble
10	2	1	soluble	soluble
10	2	2	soluble	soluble
10	2	3	soluble	soluble
10	3	1	soluble	soluble
10	3	2	soluble	soluble
10	3	3	soluble	soluble

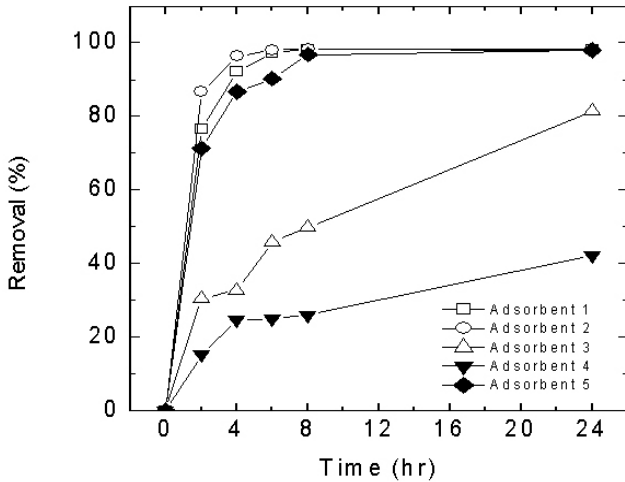


Figure 1. Pb^{2+} adsorption as a function of time at initial concentration of 20.4 ppm and initial pH of 5.6.

Adsorbent 1 : leached sludge 10 g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 1 g (heat treated at 600°C)
 Adsorbent 2 : leached sludge 10 g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 2 g (heat treated at 600°C)
 Adsorbent 3 : leached sludge 10 g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 3 g (heat treated at 600°C)
 Adsorbent 4 : leached sludge 10 g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 2 g (heat treated at 800°C)
 Adsorbent 5 : leached sludge 10 g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 3 g (heat treated at 800°C)

율의 변화를 나타내었다. 열처리온도가 600°C인 경우에는 흡착제 1(조성 : 침출슬러지 10g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 1 g)과 흡착제 2(조성 : 침출슬러지 10 g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 2 g)가 모두 우수한 흡착제거율을 보였다. 열처리온도가 800°C인 경우에는 흡착제 5(조성 : 침출슬러지 10 g + kaolin 1 g + sodium silicate solution 3 g)가 우수한 흡착제거율을 보였다. 이 세 경우 중에서 흡착제 2는 흡착시간이 4시간일 때 95% 이상의 흡착제거율을 보여 가장 흡착성능이 좋았다. 따라서 본 연구에서는 흡착제 제조 조건을 침출슬러지 10 g, kaolin 1 g, sodium silicate solution 2 g의 조성과 600°C의 열처리온도로 결정하였다.

3.2 흡착 및 탈착성능

침출슬러지로부터 제조된 흡착제의 중금속이온(Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+})에 대한 흡착성능을 회분식 흡착실험으로 조사하였다. 한 종류의 중금속이온의 초기 농도가 20 ppm인 시험폐수에 대해 초기 pH가 3, 4, 6인 경우에 시간에 따른 흡착제거율을 측정하였다. 중금속이온을 함유한 실제 산성계 폐수는 낮은 pH 범위(6 이하)를 가지며 pH 7이상에서는 수산화물 침전현상이 발생할 수 있으므로 본 연구에서는 pH의 범위를 3~6으로 하였으며, 침전현상은 관측되지 않았다. Figure 2부터 Figure 4에서 보는 바와 같이 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 시험폐수의 초기 pH가 6으

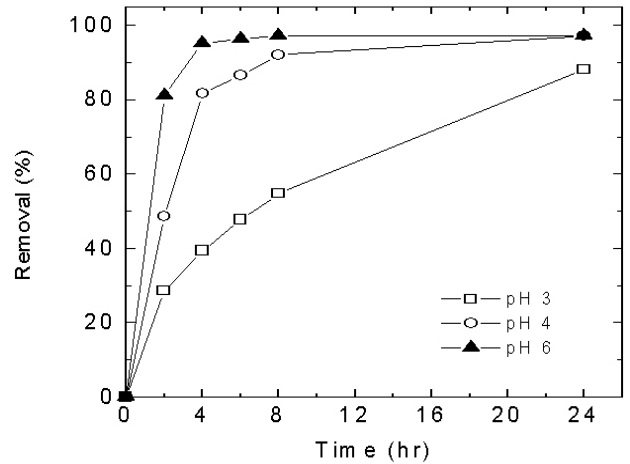


Figure 2. Pb^{2+} adsorption as a function of time at various initial pH values.

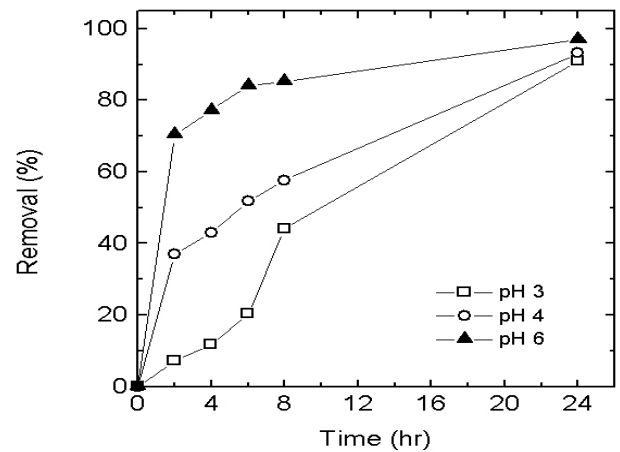


Figure 3. Cu^{2+} adsorption as a function of time at various initial pH values.

로 높은 경우에 우수한 흡착제거율을 보였으며, Pb^{2+} 에 대한 흡착성능이 가장 좋았다.

중금속이온을 흡착한 흡착제의 탈착성능을 조사하기 위하여 흡착이 가장 잘되는 Pb^{2+} 에 대해 회분식 탈착실험을 수행하였다. Figure 5에 Pb^{2+} 가 35 ppm에서 평형흡착된 흡착제의 탈착율을 초기 pH 변화에 따라 나타내었다. 수용액의 초기 pH 값이 1인 경우 Pb^{2+} 의 탈착율은 거의 100%였으며, 염기성용액보다는 산성용액에서의 탈착율이 더 좋은 것으로 나타났다. 또한 모든 pH 영역에서 흡착제의 용해현상은 나타나지 않았다.

이와 같이 중금속이온의 흡·탈착이 pH에 따라 달라지는 원인을 설명하면 다음과 같다. 적자의 흡착 메커니즘은 중금속이온이 수용액으로부터 흡착제의 산화물 또는 수산화물의 표면으로 확산되어 표면(S)-금속(M) 복합체(surface-metal complex)를 형성하는 것으로 알려져 있다($\sim SOH + M^{2+} \rightleftharpoons \sim SOM^{2+} + H^+$) [2]. pH가 낮은 경우, 흡착제 표면에는 양전하의 밀도가 높아져 금속(양이온)의 흡착량이 작고, pH가 증가함에 따라

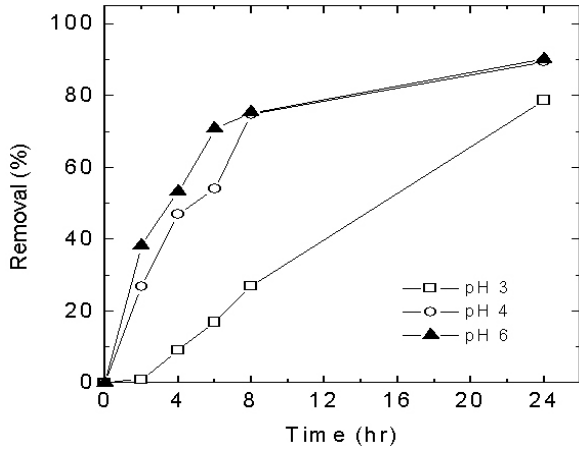


Figure 4. Cd²⁺ adsorption as a function of time at various initial pH values.

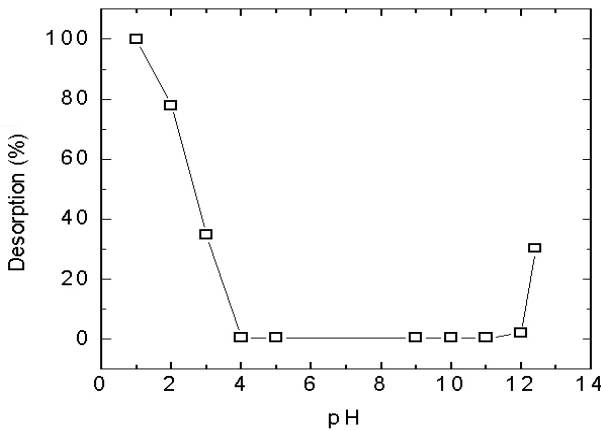


Figure 5. Effect of initial pH on Pb²⁺ desorption.

표면의 음전하의 밀도가 증가하게 되어 금속의 흡착량이 커진다 [10]. 본 연구에서도 pH 값이 3, 4, 6으로 증가함에 따라 중금속이온(Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺)에 대한 흡착제거율이 높아지며, Pb²⁺의 탈착은 pH 4 이하인 경우, pH가 감소함에 따라 높아지는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 적니를 염산과 반응시켜 무기응집체를 제조하는 과정에서 발생한 침출슬러지를 재활용하여 중금속이온 제거용 흡착제를 제조하였고, 회분식 흡·탈착 성능실험을 수행하였다. 침출슬러지 10 g에 kaolin 1 g, sodium silicate solution 2 g을 소량의 물로 혼합하여 펠릿 형태로 성형한 후 600℃에서 2 시간 동안 열처리하여 흡착제를 제조하였다. 본 흡착제는 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺가 각각 한 종류만 있는 용액에 대하여 초기

pH가 6인 경우에 우수한 흡착성능을 보였다. 적니응집체의 제조과정에서 발생하는 침출슬러지를 재활용하여 제조한 본 흡착제는 중금속이온 제거용으로의 사용 가능성을 보여 주었다.

감 사

본 연구는 지역협력연구(환경청정기술연구센터, 수원대학교)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Alvarze, J., Rosal, R., Sastre, H., and Diez, F. V., "Characterization and Deactivation Studies of Activated Sulfided Red Mud Used as Hydrogenation Catalyst," *Appl. Cat. : Gen.*, **167**, 215-223 (1998).
- Apak, R. Guclu, K., and Turgut, M. H., "Modeling Copper (II), Cadmium(II), and Lead(II) Adsorption on Red Mud," *J. Colloid Interf. Sci.*, **203**(1), 122-130 (1998).
- Lopez, E., Soto, B., Arias, M., Nunez, A., Rubinos, D., and Barral, M. T., "Adsorption Properties of Red Mud and Its Use for Wastewater Treatment," *Water Res.*, **32**, 1314-1322 (1998).
- Lee, K. Y., and Kim, J. H., "Effect of Red Mud Addition to Polyolefin," *Clean Technol.*, **6**(2), 93-99 (2000).
- Park, S. J., Jun, B. R., and Suh, D. H., "Influence of Surface Treatment of Red Mud on Thermal Stabilities of PMMA and PVC Nanocomposites," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(2), 119-124 (2002).
- Kim, I. T., Bae, W. K., and Kim, W. J., "Phosphate Removal from Aqueous Solution according to Activation Methods of Red Mud," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **20**(5), 446-472 (2004).
- Han, S. W., Hwang, I. G., and Bae, J. H., "Manufacture of Adsorbents for Removal of Hydrogen Sulfide Using Industrial Waste," *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.*, **18**(4), 355-363 (2001).
- Kim, J. S., Lee, J. R., Han, S. W., Hwang, I. G., and Bae, J. H., "Preparation of Inorganic Coagulants Using Red Mud," *J. Korean Soc. Environm. Eng.*, **22**(11), 2085-2095 (2000).
- Lee, J. R., Hwang, I. G., and Bae, J. H., "Development of the Inorganic Coagulants Using Red Mud and Its Coagulation Performance," *Clean Tech.*, **8**(2), 85-92 (2002).
- Agrawal, A., Sahu, K. K., and Pandey, B. D., "A Comparative Adsorption Study of Copper on Various Industrial Solid Wastes," *AIChE J.*, **5**(10), 2430-2438 (2004).