

레드머드로부터 TiO₂ 회수에 초음파가 미치는 영향

임기혁*, 서혜민*, 정유진**, 홍성길**, 손병현*

*한서대학교 환경공학과

**씨이테크(주)

e-mail : bhshon@hanseo.ac.kr

The effect of ultrasonic waves on recovery of TiO₂ from red mud

Ki-Hyuk Lim*, Hye-min Seo*, Yu-Jin Jung**, Sung-Gil Hong**,
Byung-Hyun Shon*

*Dept of Env. Eng., Hanseo University

** C.E.Tech Co.Ltd., R&D Center.

요 약

레드머드(Red mud)란 Bauxite 광물을 Bayer process 공정을 거쳐 알루미늄을 정제하는 과정에서 발생하는 슬러리 형태의 산업폐기물이다. 레드머드는 pH 10-12.5 범위의 높은 알칼리성을 나타내며, 14-21 가지의 광물상을 함유하고 있다. 하지만 유가성 물질이 함유되어 있음에도 불구하고 적절한 처리 방법이 없어 폐기물로써 처리되어지고 있다. 레드머드의 처리 및 보관 부분에서 강우로 인한 지하수 오염, 처리 토지 면적 등과 같은 문제점이 다소 발생하여 효율적인 처리가 시급한 실정이다. 이로 인해 환경, 토목, 건설 등 다양한 분야에서 레드머드를 재활용하기 위해 활발히 연구가 진행되어 지고 있지만 재활용량이 발생량에 비해 극히 적다. 따라서 본 연구에서는 최종 처리되는 레드머드의 부피를 줄여 최종 처리 비용을 감소시키고자 레드머드에 함유되어 있는 유가성 금속 성분 중 TiO₂ 성분의 회수 방법 중 초음파를 방사하여 회수하는 방법을 알아보았다.

1. 서론

레드머드(Red mud)란 Bauxite 광물을 사용하여 알루미늄을 정제하는 과정에서 발생하는 고품 산업 폐기물이며, 알루미늄 1톤을 생산하는데 약 1.0-1.6톤이 발생한다.[1] 전 세계적으로 연간 1억 2천만 톤이 발생하고 있으며, 국내의 경우 연간 약 20만 톤이 발생하고 있다.

레드머드의 일반적인 특성으로는 높은 알칼리도 (pH 10-12.5)와 더불어 다량의 iron oxides 성분을 함유하고 있어 적색을 띄며, 6가지의 주요 구성성분으로는 Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Na₂O, CaO 등으로 이루어져있으며, 입자가 매우 미세하여 침전과 filtering이 어렵다는 특성을 가지고 있다.

레드머드의 최종 처리 및 처분 방법으로는 해양투기, Lagooning과 건조 후 고형물 처리법이 있지만, 해양투기 외에 다른 처리법은 육지에서 해야 하는 처리법으로 시간이 갈수록 증가하고 있는 폐기물 발생량에 비해 육지의 면적은 제한적이므로 육지처리에는 한계가 있다고 판단하고 있다. 또한 육지처리

할 경우 레드머드의 독성 성분으로 인해 토양 및 수질 오염을 유발하는 원인 물질이 될 우려가 있고, 이로 인하여 인간에게도 악영향을 끼칠 수 있다고 판단되며, 또한 2012년부터 런던협약으로 인해 해양매립이 금지되어 최종 처리법 및 활용법 관련하여 신기술이 필요한 실정이다. 이러한 이유로 인해 약 50년 동안 최종 처리법 및 활용법과 관련하여 이용과 재활용 및 처리법에 대한 연구가 수행되었으며, 수많은 논문과 특허가 발표되었음에도 불구하고, 경제적인 측면에서 효과적으로 이용 및 활용하기에 어려움이 있어 적절한 처리법은 많지 않은 상황이다. 이로 인해 현재 전 세계적으로 레드머드 재활용 방법 및 처리 방법과 관련하여 건설, 토목, 환경, 화학 등 다양한 분야에서 재활용 방법들이 제시되었지만, 발생량에 비해 활용하는 양은 극히 적다.

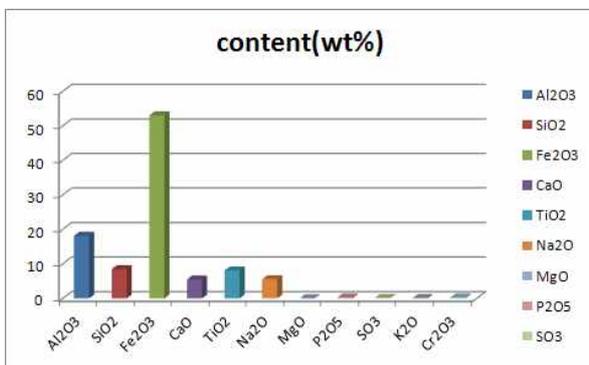
이러한 이유로 인해 레드머드의 효율적인 처리방법으로 산성용액을 사용하여 TiO₂ 성분의 회수 방법을 알아보았으며, TiO₂ 성분을 회수하는 과정에 초음파를 병합하여 반응을 시키면 회수율이 증가함을 알 수 있었다. 티타늄은 경량합금으로 가공과정이

고가이지만 항공우주산업과 생화학적 분야에서 티타늄의 가격이 고가임에도 불구하고 효율성이 매우 뛰어나 사용율이 높다.[2] 하지만 레드머드 내 TiO₂ 성분은 비교적 적은 함량이므로, 함유량을 증가시키기 위하여 Fe₂O₃ 성분을 우선적으로 분리하는 과정을 거쳐 TiO₂ 성분의 함유량을 증가시킨 후 실험을 수행해야한다.

2. 실험

2.1. 레드머드의 특성

Red mud는 pH 10-12.5 범위의 높은 알칼리성분을 가지고 있으며, 40-50% 이상의 높은 산화철을 함유하고 있어 적색을 띄며, 구성하고 있는 주요 6가지 성분으로는 Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, Na₂O, CaO로, 가장 높은 함유량을 나타내고 있다.[3]



[그림 1] Red mud의 화학적 구성 성분

[표 1] 레드머드의 물리적 특성

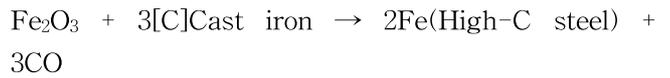
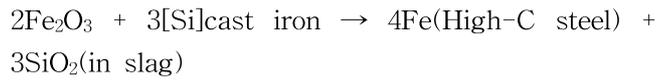
| 물리적 특성 | |
|--------------------------------------|-----------|
| Color | Red |
| pH | 10-12.5 |
| Moisture | 35-45 % |
| Specific gravity(g/cm ³) | 2.69~2.70 |
| Sand (2.00~0.06 mm) | 15~17 % |
| Silt (0.06~0.002 mm) | 14~16 % |
| Clay (0.002~0.001 mm) | 65~68 % |

2.2 철의 분리

2.2.1 Smelting

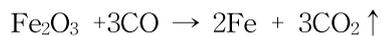
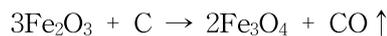
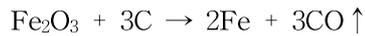
Smelting 공정은 고온의 환원 분위기 하에서 이행하는 공정으로 전통적으로 가장 흔히 이용하는 방법

이며, red mud 내에 존재하는 철 성분 중 약 75%가 용융 금속 철(molten metallic iron)로 환원되며, 용융 금속 철 내에 존재하는 silicon과 carbon은 환원제로 작용하여 용융 슬래그(molten slag)를 만든다.[4]



2.2.2 Reduction & Magnetic separation

자성을 이용하여 철을 분리하는 방법은 원리상 가장 단순한 방법이지만, red mud 내 존재하는 철의 형태는 자성이 매우 약한 형태로 존재하고 있어 자성이 강한 magnetite나 또는 원소 철의 형태로 전환시킨 후 자성 분리(magnetic separation)을 실시하여야 하며, Fe₂O₃의 환원 반응이 일어나기 위해서는 고온(약 800℃)이 필요하며 반응식은 다음과 같다.[5]



2.3. 티타늄 회수

2.3.1. Acid leaching by using ultrasonic waves

Red mud에서 티타늄을 회수하기 위해서는 황산, 염산, 질산 등의 산성용액을 사용하여 회수하며, 그 중에서도 주로 사용하고 있는 가장 흔한 방법은 황산을 사용하여 추출하는 방법이다.[2]

황산을 사용하여 레드머드를 반응시키는 과정에 초음파 발생기를 사용하여 반응을 시킨 후 즉시 여과한다.[6] 이 과정에서 실험의 변수로 작용하는 인자는 고액비, 초음파 강도, 반응시간 및 산성용액의 농도 등이 있다.

2.3.2 침출 용액으로부터 티타늄 회수

최종적으로 티타늄을 회수하기 위해서는 레드머드를 침출시킨 후 침출액인 산성용액 내에 녹아있는 TiO₂ 성분을 선택적 용매를 사용하여 추출한 후 소성시켜야 한다. 이를 위해 여러 종류의 추출제를 사용한 연구가 있었지만 추출속도가 가장 빠른 추출제는 중성 유기인으로 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

레드머드(Red mud)를 적절하고 효율적인 처리 방법을 알아본 결과 레드머드 내 존재하는 유가금속 회수하는 방법을 알아 볼 수 있었다. 그 중에서도 TiO_2 성분의 회수 방법을 알아보았으며, 비교적 높은 회수율을 나타낸 초음파와 산성용액 침출법을 병합한 방법을 알아내었다.

우선 티타늄 성분의 함량을 향상시키기 위해 레드머드 내 함량이 가장 높은 철 성분을 제거하기 위한 방법을 알아보았다. 철 성분을 회수하기 위해서는 고온에서 환원반응을 시켜 강철을 생성하는 방법과 자성을 이용해 철 성분을 분리하는 방법을 확인하였다.

티타늄을 회수하기 위한 방법으로는 많은 연구가 이루어진 산성용액을 사용하여 레드머드를 침출시킨 후 침출액 내 존재하는 TiO_2 성분을 회수하는 방법이 있다. 이 과정에 초음파를 방사하면 회수율이 동일한 조건에서 회수하는 것보다 20% 가량 향상된다는 것을 확인 하였다.

4. 결론

알루미나 정제과정에서 부산물로 발생하는 고품폐기물인 레드머드를 처리하기 위한 기존의 최종처리법은 고가의 처리 비용과 유지비용이 소모되고 있다. 이를 해결하기 위해 현재 다양한 분야에서 많은 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 건축, 환경, 토목 등과 같은 분야에서 다양한 이용 및 활용법이 개발되었다. 다양한 활용방법 중에서 레드머드 내 포함된 상태로 처리되고 있던 유가 금속 중 TiO_2 를 회수하는 방법을 알아보았다.

레드머드를 황산을 사용하여 침출시키는 과정에서 초음파를 방사하면 TiO_2 성분의 회수율이 최대 20% 이상 향상되었다. 이 과정에서 산성용액의 농도가 진할수록, 초음파의 강도가 강할수록, 반응온도가 높을수록, 고액비가 낮을수록, 반응시간이 긴 조건에서 가장 회수율이 높았다. 현장 규모의 테스트에서도 이와 같은 실험 결과를 얻는다면 향후 알루미나 산업의 문제로 대두되고 있는 레드머드의 최종 처리는 적절하고 효율적인 처리방법에 한걸음 나아갈 수 있을 것으로 예상된다.

사사

본 논문은 2012년도 한서대학교 교비학술연구 지원 사업에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] Wanchao Liu, Jiakuan Yang, Bo Xiao, "Review on treatment and utilization of bauxite residues in China" *Int. J. Miner. Process.* 93 (2009) 220 - 231
- [2] S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, Ch. Markopoulos, "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure", *Journal of Hazardous Materials*, 157, pp. 579-586, 2008.
- [3] 정동영, "산업폐기물 레드머드를 사용한 친환경 칼라 콘크리트 개발에 관한 실험적 연구", *한국환경과학회지*, pp. 929-939, 2007
- [4] L. Piga, F. Pochetti, L. Stoppa, "Application of thermal analysis techniques to a sample of Red Mud - a by-product of the Bayer process -for magnetic separation", *Thermochimica Acta*, 254 (1995) 337-345
- [5] L. Piga, "Application of thermal analysis techniques to a sample of Red Mud - a by-product of the Bayer process -for magnetic separation", *Thermochimica Acta*, 254 (1995) 337-345
- [6] Enes Sayan, Mahmut bayramoglu, "Statistical modeling and optimization of ultrasound-assisted sulfuric acid leaching of TiO_2 from red mud", *Hydrometallurgy*, 71(2004), 397-401