

## 적니로부터 철과 알루미늄의 침출 및 응집제의 제조

이재록, 황인국,\* 배재흠

수원대학교 화공생명공학과  
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2

(2009년 2월 14일 접수; 2009년 3월 16일 수정본 접수; 2009년 3월 23일 채택)

## Leaching of Iron and Aluminum from Red Mud and Preparation of Coagulants

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

Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Suwon  
San 2-2 Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong City, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received for review February 14, 2009; Revision received March 16, 2009; Accepted March 23, 2009)

### 요 약

적니(red mud)는 보오크사이트로부터 수산화알루미늄/알루미나를 제조하는 Bayer 공정에서 부산물로 발생하는 폐기물이다. 본 연구에서는 적니로부터 철과 알루미늄을 염산으로 침출시켜 폐수처리용 응집제를 제조하였다. 적니응집제를 합성폐수에 투입한 후 조절된 pH가 증가함에 따라 중금속이온 제거율이 증가하였다. 적니응집제 제조 시에 적니의 양이 증가할수록 Fe의 침출효율은 낮아졌으나, 적니응집제의 pH는 적니의 양이 증가할수록 높아졌다. 적니응집제와 물을 혼합한 용액을 다시 적니와 반응시켜 Fe 및 Al의 농도가 더 증가되고, pH가 향상된 침출액을 얻었다. 이 침출액의 pH는 다른 응집제  $FeCl_3$ 와  $Fe_2(SO_4)_3$ 의 pH와 비슷한 값을 보였다.

주제어: 적니, 침출, 응집제

**Abstract** : Red mud is generated as a waste byproduct during the production of aluminum hydroxide/alumina from bauxite ore in the Bayer process. In this study coagulants for wastewater treatment were prepared by leaching iron and aluminum from red mud with hydrochloric acid. The removal efficiency of heavy metal ions by the red mud coagulant increased with increasing the adjusted pH value of the synthetic wastewater. When the red mud coagulant was prepared, the leaching efficiency of Fe decreased with increasing the weight of red mud, while the pH value of the red mud coagulant increased. The solution of the red mud coagulant mixed with water was reacted again with red mud to produce the leached solution, which had higher concentrations of Fe and Al and a higher pH value than the red mud coagulant. Also, its pH value was comparable to that of other coagulants:  $FeCl_3$  and  $Fe_2(SO_4)_3$ .

**Key words** : Red mud, Leaching, Coagulant

### 1. 서 론

적니(red mud)는 보오크사이트로부터 수산화알루미늄/알루

미나( $Al(OH)_3/Al_2O_3$ )를 제조하는 Bayer 공정에서 부산물로 발생하는 붉은 색을 띤 슬러지 상태의 폐기물이다. 적니는 pH가 높은 알칼리성 무기폐기물로서 매립하여 처분하는 경우에 주변 환경에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1]. 적니에는

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

주성분으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 가 다량 함유되어 있으며,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  등이 소량 함유되어 있다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량은 약 36%이고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량은 약 18%로써 철과 알루미늄이 많이 함유되어 있기 때문에 산을 이용하여 적니에서 금속 성분을 침출시켜 액상 응집제를 제조하는 연구가 수행되었다[2,3]. 이 연구들에서 제조된 액상의 적니응집제(red mud coagulant)는 폐수 중의 탁도, 중금속이온, 인산염인 등을 제거할 때 우수한 응집 성능을 보였다. 적니를 재활용하기 위하여 적벽돌의 생산원료로 적니를 사용하는 방법이 있으며, 촉매 및 흡착제로 이용하기 위한 연구 등이 있다[4-8].

폐수의 응집처리 공정에서는 응집제의 투입량과 폐수의 pH 조절이 매우 중요한 요소이다. 액상응집제의 pH가 낮을 경우 오폐수의 응집처리 시에 NaOH와 같은 알칼리제가 더 필요하게 된다. 본 연구의 목적은 적니응집제를 사용하여 중금속이 함유된 폐수를 응집처리할 때에 알칼리제의 사용을 줄일 수 있는 pH가 향상된 적니응집제의 제조방법을 조사하는 것이다. 여러 실험조건 하에 적니와 염산용액을 혼합, 반응시켜 응집제를 제조하였고, 적니의 양에 따른 Fe와 Al의 침출효율과 적니응집제의 pH를 측정하였다. 그리고 적니응집제를 물과 혼합한 용액을 다시 적니와 반응시킨 경우에 Fe와 Al의 침출효율과 침출액의 pH 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 적니는 (주)한국종합화학(현 (주)KC)의 수산화알루미늄 생산공정에서 부산물로 얻어진 것이며, 적니의 주요 성분의 조성은 무게비로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  36.3%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18.3%,  $\text{SiO}_2$  16.3%,  $\text{Na}_2\text{O}$  9.1%,  $\text{TiO}_2$  7.5%,  $\text{CaO}$  9.0%이다. 적니응집제(red mud coagulant)는 9 M HCl 수용액 100 ml에 적니 10 g을 혼합하여 25°C에서 200 rpm의 조건하에 24시간 동안 진탕온조에서 반응시킨 후 유리필터로 여과하여 액상의 상태로 제조한다[3]. 본 연구에서는 이 적니응집제를 사용하여 중금속이온( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ )들의 농도가 각각 50 mg/L인 합성폐수 내에  $\text{Pb}^{2+}$ 와  $\text{Cd}^{2+}$ 의 응집제거율을 측정하였다. 중금속이온 응집제거 실험은 합성폐수에 응집제를 투입한 후 pH를 조절하여 jar tester에서 급속교반(150 rpm, 5 min), 완속교반(50 rpm, 20 min), 침전(30 min)의 순서로 진행하였으며, 상등액을 채취하여 중금속 농도를 원자흡수분광광도계(atomic absorption spectrophotometer, GBC932AA)로 측정하였다. 그리고 다음과 같은 3가지 조건의 실험을 수행하여 적니로부터 Fe 및 Al의 침출효율과 적니응집제의 pH를 측정하였다. 본 논문 내용에서 “적니응집제”는 적니와 염산을 반응시켜 얻은 용액을 지칭하며, “침출액”은 적니응집제/물 혼합용액을 다시 적니와 반응시켜 얻은 용액을 지칭한다.

**실험조건 1** - 적니의 양을 16~26 g으로 하여 9 M HCl 100 ml와 반응시키는 대신 더 낮은 농도의 7 M HCl 100 ml와 반응시키는 방법으로 적니응집제를 제조하였다.

**실험조건 2** - 적니 10 g을 염산으로 반응시키는 대신에 제조

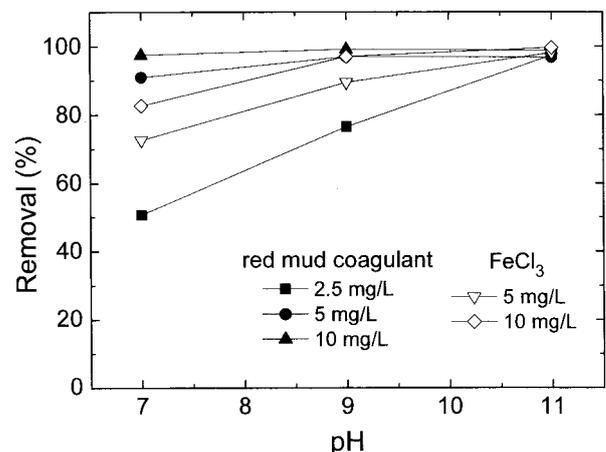
된 액상의 적니응집제와 반응시켰다. 이 조건은 10 g의 적니를 9 M HCl 100 ml로 반응시켜 생성된 적니응집제를 물로 희석한 다음(적니응집제/물의 혼합농도: 50~100 vol%), 이 혼합용액을 100 ml를 다시 적니 10 g과 반응시키는 방법이다.

**실험조건 3** - 실험조건 1과 2의 두 가지 방법으로 수행한 결과를 바탕으로 pH 향상에 유리한 조건을 선정하였다. 적니 26 g을 7 M HCl 100 ml와 반응시켜 생성된 적니응집제를 물로 희석한 다음(적니응집제/물의 혼합농도: 80 vol%), 이 희석된 용액 100 ml를 다시 적니 10 g과 반응시켜 얻은 침출액 속에 있는 Fe 및 Al의 조성과 pH를 측정하였고, 일반적인 액상응집제( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )와 비교하였다.

이와 같은 실험은 25°C에서 200 rpm의 조건하에 24시간 동안 수행되었다. 응집제의 주성분인 Fe의 농도가 100 mg/L가 되도록 응집제를 물로 희석한 후 pH meter를 이용하여 pH를 측정하였다.

## 3. 결과 및 검토

적니응집제의 중금속이온에 대한 응집제거 성능을 보여주기 위하여 중금속이온( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ )들의 농도가 각각 50 mg/L인 합성폐수에 대해 대표적으로  $\text{Pb}^{2+}$ 와  $\text{Cd}^{2+}$ 의 응집제거율을 측정하였다. 적니 10 g을 9 M HCl 100 ml와 혼합하여 제조한 적니응집제의 여러 중금속이온( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ )에 대한 응집제거 특성 연구는 Lee et al.[3]에서 찾아볼 수 있다. 본 연구에서는 이 적니응집제의 투입량을 2.5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L로 변화시켜 합성폐수에 투입한 후의 pH 변화에 따른  $\text{Pb}^{2+}$ 와  $\text{Cd}^{2+}$ 의 제거율을 상용화되어 있는 액상응집제  $\text{FeCl}_3$ 과 비교하여 각각 Figure 1과 2에 나타내었다. Figure 1에서 적니응집제의 투입량이 5 mg/L 이상일 때 pH 값 7, 9, 11에서  $\text{Pb}^{2+}$ 가 90% 이상 제거되었고,  $\text{FeCl}_3$ 은 적니응집제보다 약간 낮은  $\text{Pb}^{2+}$  제거율을 보였다. Figure 2에서 적니응집제는 투입량이 5 mg/L 이상이며 투입 후의 pH를 9로



**Figure 1.** Effect of pH on  $\text{Pb}^{2+}$  removal with various dosages of red mud coagulant (10 g of red mud + 100 ml of 9 M HCl) and  $\text{FeCl}_3$ .

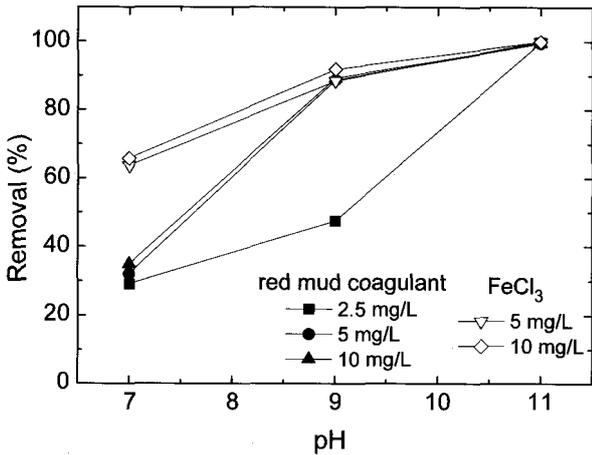


Figure 2. Effect of pH on Cd<sup>2+</sup> removal with various dosages of red mud coagulant (10 g of red mud + 100 ml of 9 M HCl) and FeCl<sub>3</sub>.

조절하였을 때 Cd<sup>2+</sup> 제거율이 90%에 가까웠고, FeCl<sub>3</sub>도 pH=9에서 비슷한 Cd<sup>2+</sup> 제거율을 보였다. Figure 1과 2에서 보면 응집제를 투입한 후의 pH가 증가함에 따라 Pb<sup>2+</sup>와 Cd<sup>2+</sup>의 제거율이 증가하였다. 따라서 적절한 응집제 투입량으로 중금속 이온을 제거하기 위해서는 투입 후의 pH를 높게 조절해야 함을 알 수 있다.

적니응집제를 사용하여 중금속과 같은 오염물질을 응집처리할 때에 pH 조절제인 알칼리가 소모되는데, 응집제의 pH가 크다면 소모되는 알칼리의 양이 적을 것이다. 본 연구에서는 적니를 산과 반응시켜 액상의 침출액을 응집제로 얻는 경우, 침출액이 함유하고 있는 Fe 및 Al의 농도를 높이고, 침출액의 pH를 증가시켜 폐수를 응집처리할 때에 알칼리제의 사용을 줄일 수 있도록 개선된 성능을 갖는 응집제의 제조방법을 조사하였다. 이를 위하여 응집제 제조 시에 사용되는 적니의 양과 염산의 농도 변화에 따른 Fe 및 Al의 침출효율과 적니응집제의 pH를 조사

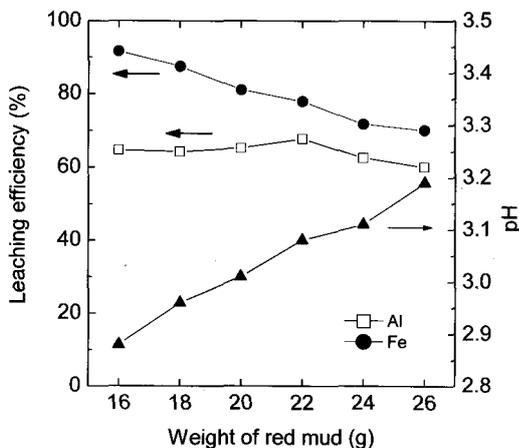


Figure 3. Leaching efficiency of Fe and Al from red mud and pH value of red mud coagulant as a function of weight of red mud (condition 1: red mud +100 ml of 7 M HCl).

하였다. 응집제 제조를 위한 적니의 양을 16 ~ 26 g으로 변화시키고 7 M HCl 100 ml로 처리한 실험조건 1의 결과를 Figure 1에 나타내었다. 적니의 양이 증가할수록 Fe의 침출효율은 낮아졌으며, Al의 침출효율은 변화가 작았다. 침출효율은 침출액에 있는 Fe 및 Al의 질량 대 적니에 포함된 Fe 및 Al의 질량의 백분율을 나타낸다. 실험조건 1로 제조한 적니응집제의 pH는 적니의 양이 증가할수록 높아졌다. 적니의 pH가 강알칼리성으로 높기 때문에 적니의 양이 증가할수록 적니응집제의 pH가 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 적니로부터 Fe 및 Al을 침출하기 위하여 사용한 염산의 농도를 9 M에서 7 M로 낮춘 것도 적니응집제의 pH를 증가시킨 요인으로 볼 수 있다.

다음으로 실험조건 2에서는 적니로부터 Fe 및 Al을 침출하기 위하여 사용한 염산을 대신하여 적니응집제/물 혼합용액(50~100 vol%)을 사용하였다. 적니 10 g을 9 M HCl 100 ml로 반응시켜 얻은 적니응집제를 물로 희석한 혼합용액 100 ml를 다시 적니 10 g과 반응시켰다. 이렇게 얻은 침출액 속에 있는 Fe 및 Al에 대한 침출효율과 침출액의 pH 값을 Figure 4에 나타내었다. 7 M HCl로 처리한 실험조건 1의 결과와 달리 Al이 Fe의 침출효율보다 더 높았다. Al의 침출효율은 적니응집제/물의 혼합농도가 증가할수록 완만히 증가하였으나, Fe의 침출효율은 혼합농도 80 vol%까지 급격히 증가하였다. 적니응집제/물의 혼합농도가 80 vol%일 때 침출액의 pH가 가장 높음을 알 수 있다.

위의 두 실험결과를 바탕으로 하여 적니응집제의 pH를 높일 수 있는 조건을 실험조건 3으로 선정하였다. 적니 26 g을 7 M HCl 100 ml와 반응시켜 생성된 적니응집제를 물로 희석한 다음(적니응집제/물의 혼합농도: 80 vol%), 이 희석된 용액 100 ml를 적니 10 g과 다시 반응시켜 침출액을 얻었다(실험조건 3). 이 침출액을 Table 1에서 leached solution으로 표시하였다. 이 표에 적니응집제(red mud coagulant), 침출액(leached solution), 그리고 상용화된 액상응집제(FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)가 함유하고 있는 Fe 및 Al의 조성분과 응집제들의 pH를 나타내었다.

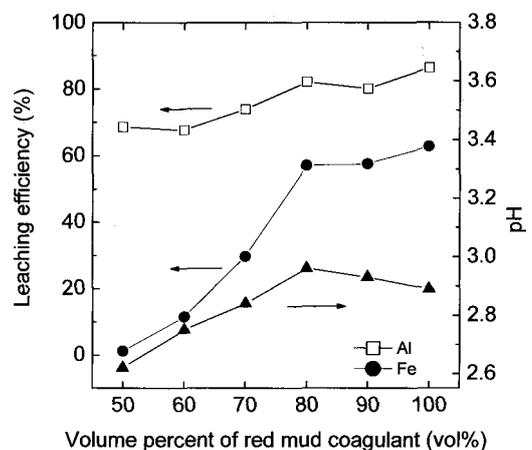


Figure 4. Leaching efficiency of Fe and Al from red mud and pH value of leached solution (condition 2: 100 ml of red mud coagulant (10 g of red mud + 100 ml of 9 M HCl) diluted with water).

**Table 1. Composition of Fe and Al, and pH values in red mud coagulant (10 g of red mud + 100 ml of 9 M HCl), leached solution (condition 3: 10 g of red mud + 100 ml of red mud coagulant (26 g of red mud + 100 ml of 7 M HCl) diluted with water (80 vol%)), and commercially available coagulants**

Coagulants	Fe (wt%)	Al (wt%)	pH
Red mud coagulant	2.6	0.7	2.58
Leached solution (condition 3)	4.1	1.6	3.41
FeCl <sub>3</sub>	10.5	0.02	3.30
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10.5	0.06	3.31
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.007	5.3	4.23

적니응집제(red mud coagulant)는 적니 10 g을 9 M HCl 용액 100 ml와 반응시켜 Fe와 Al을 침출시킨 용액이고, 침출액(leached solution)은 적니응집제/물 혼합용액을 다시 적니와 반응시켜 Fe와 Al를 더 침출시킨 용액을 나타낸다. 이 표를 보면 적니응집제에는 Al보다 Fe가 많이 함유되어 있고, 적니응집제의 pH 값은 FeCl<sub>3</sub>보다 더 낮음을 알 수 있다. 그러나 실험 조건 3으로 얻은 침출액의 pH는 적니응집제보다 높았으며, FeCl<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 응집제와 비슷한 값을 보였다. 또한 침출액은 적니응집제와 비교하였을 때 Fe 및 Al의 농도가 더 높았다. 따라서 실험조건 3으로 제조된 침출액은 Fe 및 Al의 농도가 증가되었고, pH가 향상되어 폐수 응집처리용으로 더 우수한 성능을 갖고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

보오크사이트로부터 Al(OH)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생산하는 공정에서 발생하는 적니를 활용하기 위하여 염산과 반응시켜 철과 알루미늄을 침출시키고 액상의 적니응집제를 제조하였다. 적니 10 g을 9 M HCl 100 ml와 혼합하여 제조한 적니응집제는 합성폐수 내의 중금속이온(Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>)에 대해 FeCl<sub>3</sub>의 성능과 비슷한 응집성능을 보였으며, 응집제 투입 후 합성폐수의 pH가 증가함에 따라 중금속이온 제거율도 증가하였다. 그리고 적니응집제 제조 시에 사용되는 적니의 양과 염산의 농도 등을 변화시키며 Fe 및 Al의 침출효율과 적니응집제의 pH를 조사하였다. 적니응집제 제조 시에 적니의 양이 증가할수록 Fe의 침출효율

은 낮아졌으며, Al의 침출효율은 변화가 작았다. 적니응집제의 pH는 적니의 양이 증가할수록 높아졌다. 적니응집제의 pH를 높이기 위하여, 적니 26 g을 7 M HCl 100 ml와 반응시켜 생성된 적니응집제를 물로 희석한 다음(적니응집제/물의 혼합농도: 80 vol%), 이 희석된 용액 100 ml를 다시 적니 10 g과 반응시켰다. 이 조건으로 얻은 침출액은 Fe 및 Al의 농도가 증가되었고, pH 값이 향상되어 다른 응집제 FeCl<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 pH와 비슷한 값을 보였다. 본 연구는 폐수 응집처리 시에 pH의 조절을 위해 더 유리하게 사용될 수 있는 적니응집제의 제조 가능성을 제시하였다.

#### 참고문헌

1. Aggarwal, P. S., Lele, R. V., and Sen, S. K., "Utilization of Fly Ash and Red Mud," *Chem. Age Indice*, **28**(2), 114-115 (1997).
2. Lee, J. R., Hwang, I. G., and Bae, J. H., "Development of the Inorganic Coagulants Using Red Mud and Its Coagulation Performance," *Clean Technol.*, **8**(2), 85-92 (2002).
3. Lee, J. R., Hwang, I. G., and Bae, J. H., "A Study on Precipitation-Coagulation Characteristics of Phosphate Phosphorous and Heavy Metal Ions by Using the Red Mud Coagulant," *J. Korean Soc. of Environm. Eng.*, **25**(4), 472-479 (2003).
4. 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).
5. 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," *Wat. Res.*, **32**, 1314-1322 (1998).
6. 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).
7. Han, S. W., Kim D. K., Hwang, I. G., and Bae, J. H., "Development of Pellet-Type Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Red Mud," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(2), 120-125 (2002).
8. Lee, J. R., Hwang, I. G., and Bae, J. H., "Preparation of Adsorbents Reutilizing the Leached Sludge of Red Mud," *Clean Tech.*, **12**(3), 172-175 (2006).