

# Red Mud의 산처리 및 열처리가 불소 제거에 미치는 영향 Influence of Acid and Heat Treatment on the Removal of Fluoride by Red Mud

강 구 · Expedito Nyakunga\* · 김영기\*\* · 박성직\*\*\*,†  
Ku Kang · Expedito Nyakunga\* · Young-Kee Kim\*\* · Seong-Jik Park\*\*\*,†

환경대학교 미래융합기술대학원 · \*환경대학교 국제협력개발대학원  
\*\*환경대학교 화학공학과 · \*\*\*환경대학교 지역자원시스템공학과

Graduate School of Future Convergence Technology, Hankyong National University

\*Graduate School of International Development and Cooperation, Hankyong National University

\*\*Department of Chemical Engineering, Hankyong National University

\*\*\*Department of Bioresources & Rural systems Engineering, Hankyong National University

(Received March 9, 2015; Revised April 15, 2015; Accepted April 23, 2015)

**Abstract :** Fluoride removal by acid and heat treated red mud were studied in batch and column system regarding contact time, initial concentration, pH, adsorbent dose, and filter depth. The results showed that acid treated with 0.8 M HCl, had highest adsorption capacity of fluoride and adsorption capacity decreased as heat treatment temperature increased. Sorption equilibrium reached in 30 min at a initial concentration of 50 mg-F/L but 1 h was required to reach the sorption equilibrium at the initial concentration of 500 mg-F/L by 0.8 M acid treated red mud (0.8 M-ATRM). Equilibrium adsorption data were fitted well to Langmuir isotherm model with maximum fluoride adsorption capacity of 23.162 mg/g. The fluoride adsorption decreased as pH increased due to the fluoride competition for favorable adsorption site with OH<sup>-</sup> at higher pH. Removal percentage was increased but the amount of adsorption per unit mass decreased by adding the amount of 0.8 M-ATRM. It was concluded that the 0.8 M-ATRM could be used as a potential adsorbent for the fluoride removal from aqueous solutions because of its high fluoride adsorption capacity and low cost.

**Key Words :** Red Mud, Fluoride, Acid Treatment, Heat Treatment, Adsorption

**요약 :** Red mud의 염산처리와 열처리에 의한 불소의 제거 특성을 살펴보고자 동역학적 흡착, 평형흡착, pH, 흡착제의 주입량에 따른 흡착특성, 그리고 칼럼을 이용한 연속식 조건에서의 불소흡착 특성을 살펴보았다. Red mud의 산처리는 HCl 0.8 M 농도에서 효과적이었고, 열처리 온도가 높을수록 흡착량이 감소하였다. 0.8 M로 산처리한 Red mud (0.8 M-ATRM)의 동역학적 실험 결과 초기농도 50 mg-F/L는 30분대에 평형농도에 도달하였고, 초기농도 500 mg-F/L에서는 1시간대 흡착평형을 나타내었다. 0.8 M-ATRM은 단층흡착을 가정한 Langmuir 모델에 잘 부합하였고, 최대흡착량(Q<sub>m</sub>)은 23.162 mg/g으로 나타났다. 또한 낮은 pH에서 높은 불소 흡착경향을 나타내었다. 이는 높은 pH에서 불소와 OH<sup>-</sup>가 경쟁관계를 형성하기 때문으로 판단된다. 0.8 M-ATRM의 주입량이 증가 할수록 제거율은 높아졌지만, 단위질량당 흡착량은 감소하였다. 본 연구에서 사용된 0.8 M-ATRM은 가격이 저렴할 뿐만 아니라 불소에 높은 흡착능을 나타내어 수중 불소 제거에 효과적인 흡착소재로 판단된다.

**주제어 :** 레드머드, 불소, 산처리, 열처리, 흡착

## 1. 서론

산업의 급속한 발전은 다양한 산업폐수를 발생시키며, 자정작용을 넘어 다량 방출되고 있다. 특히 국내의 경우는 반도체 및 집적회로 생산과 같은 첨단기술이 국가 산업 활동에 큰 기여를 하고 있어 그 생산량 및 생산시설의 규모가 크다. 불소(fluoride)는 반도체 및 집적회로 생산에 유용하게 사용되지만, 자연계에 고농도로 방출되기도 한다.<sup>1)</sup> 최근 구미, 청주, 화성 등에서는 운영 및 관리상의 문제로 인해 불산 누출 사고가 연속적으로 발생하여 큰 문제점이 발생하였다. 불소 폐수는 주로 산성을 띄고 있으며, 자연적으로 분해가 어렵기 때문에 토양 및 지하수에 유출되어 환경을 오염시킨다. 인간이 소량의 불소가 존재하는 음용수나 음식물

을 섭취하는 경우에는 치아우식증(dental caries)을 예방할 수 있지만, 다량의 불소 섭취는 간과 신장의 기능장애와 뼈, 치아에 불소침착증(fluorosis)을 유발할 수 있다.<sup>2-4)</sup> 세계보건기구(WHO)와 국내에서는 먹는 물 중 불소의 허용기준을 1.5 mg/L이하로 제시하고 있다.<sup>4,5)</sup>

수중 존재하는 불소의 제거방법으로 응집·침전법이 가장 보편적으로 사용된다. 하지만 다량의 응집제를 사용해야 하고, 불소를 저농도로 낮추기가 어려운 단점이 있다.<sup>6,7)</sup> 응집·침전법 이외에도 전기응집, 부상, 이온교환, 막여과, 흡착법 등이 사용된다.<sup>8-11)</sup> 이 중 흡착에 의한 불소 제거법은 친환경적이고, 유지관리가 쉬우며, 경제적인 장점이 있다.<sup>12)</sup> 불소를 제거하기 위한 흡착제로 높은 친화력을 가지는 희토류 금속이 일부 사용되었지만,<sup>13,14)</sup> 음용수 처리에 적용하

† Corresponding author E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr Tel: 031-670-5131 Fax: 02-873-2087

기에는 경제성이 매우 낮은 단점이 있다. 불소를 경제적으로 처리하기 위하여 폐굴껍질, fly ash, red mud 등과 같은 부산물을 이용하여 불소를 흡착 제거하는 연구가 수행되어 왔지만,<sup>15-17)</sup> 불소흡착 및 제거를 위한 저가 부산물의 개질을 통한 흡착 소재로서 활용에 대한 연구는 미미하다. 부산물은 경제적이기 때문에 물리화학적 개질을 통해서 제거 대상 오염물질이 효과적으로 제거된다면 활용가치를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

이 중 red mud는 보크사이트로부터 Bayer 공정을 통해 수산화알루미늄을 석출하는 과정에서 생성되는 산업부산물로써 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>를 주성분으로 인산염, 크롬, 불소, 등의 음이온과 구리, 카드뮴, 납과 같은 양이온 제거에 효과적인 것으로 알려져 있으며,<sup>18-24)</sup> 최근에는 해양오염퇴적물의 원위치 피복(in-situ capping)을 위한 반응성 소재(reactive material)로서의 연구가 진행되어 오염퇴적물 내 중금속 안정화에 효과적인 것으로 보고되었다.<sup>25)</sup> 또한 red mud를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>와 같은 산을 처리하여 표면 관능기 및 미세 기공을 활성화 하거나, 적절한 온도조건에서 열처리를 하면 흡착효율이 상승하는 것으로 보고되고 있다.<sup>19,26-28)</sup>

본 연구에서는 산업부산물인 red mud를 다양한 농도의 HCl로 처리하여 불소 제거에 효과적인 산처리 조건을 탐색하고 열처리가 red mud의 불소 제거 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 환경 변수에 따른 산처리한 red mud의 불소 흡착특성을 파악하기 위하여, 반응 시간, 초기 농도, pH, 흡착제 주입량을 달리하며 회분 실험을 수행하였다. 마지막으로 칼럼을 이용하여 연속 흐름 조건에서 산처리한 red mud의 불소 제거 특성을 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 흡착제

본 실험에서 사용한 흡착제는 전남 영암에 있는 KC corporation에서 제공한 red mud를 사용하였다. 실험을 위하여 red mud의 입자크기를 63~125 μm로 구분하였고, 증류수로 3회 세척 후 105℃에서 24시간 건조하여 준비하였다. Red mud의 화학적 구성 성분을 알아보기 위하여 X-ray fluorescence (XRF, S8 Tiger 4K, Bruker, Germany)분석을 수행하였다.

### 2.2. Red mud의 산처리 및 열처리

Red mud의 산처리를 위하여 각각 0.2 M (0.2 M-ATRM), 0.4 M (0.4 M-ATRM), 0.6 M (0.6 M-ATRM), 0.8 M (0.8 M-ATRM), 1.0 M (1.0 M-ATRM)로 조절된 염산(HCl, Daejung, Korea) 1 L에 Red mud 100 g을 넣고 10:1 (solution/adsorbent, v/w)비율로 혼합하고, 염산과 Red mud의 충분한 반응을 유도하기 위하여 24시간 교반하였다. 이후 증류수로 세척 및 건조하였고, 입경분포를 63~125 μm로 구분하였다. 0.8 M-ATRM의 열처리를 위하여 고온전기(UP-350, 16 kW

Max: 1100℃, H&C, Korea)에서 온도를 100, 300, 500, 700℃로 각각 달리하여 약 3시간 동안 열처리를 수행하였다.

### 2.3. 회분실험

불소용액은 불화나트륨(NaF, Sigma Aldrich, USA)을 초순수 증류수에 용해하여 각 실험 농도에 맞게 사용하였다. Red mud의 산처리에 따른 흡착능을 비교하기 위하여 100 mg-F/L의 불소용액(pH 7) 30 mL를 50 mL 코니컬튜브에 넣고 처리하지 않은 Red mud (NTRM), 0.2 M-ATRM, 0.4 M-ATRM, 0.6 M-ATRM, 0.8 M-ATRM, 1.0 M-ATRM을 1 g 주입한 후 항온교반기(Shaking Incubator, SJ-808SF, Sejong Scientific Co, Korea)에 25℃, 100 rpm의 조건으로 24시간 교반하였다. 교반 후 용액은 0.45 μm 실린지필터(Whatman, 0.45 μm pp filter, USA)로 여과하고 수용액 중 불소의 잔류 농도를 분석하였다. 열처리조건에 따른 불소의 흡착효율을 비교하기 위하여 300 mg-F/L의 불소용액(pH 7) 30 mL를 50 mL 코니컬튜브에 넣고 100, 300, 500, 700℃에서 열처리한 0.8 M-ATRM 1 g을 주입한 후 산처리에 따른 흡착능 비교 실험과 동일한 조건으로 분석하였다. 산처리와 열처리 조건에 따라 제조된 red mud의 불소 흡착 특성을 살펴보고자 동역학적 흡착, 평형 흡착, 용액의 pH에 따른 흡착, 흡착제의 주입량에 따른 흡착 실험을 수행하였다. 동역학적 흡착실험은 0.8 M-ATRM 1 g에 pH를 7로 조절된 저농도(50 mg-F/L)와 고농도(500 mg-F/L)의 불소용액 30 mL를 코니컬튜브(50 mL)에 넣고 항온교반기(shaking incubator, SJ-808SF, Sejong scientific Co, Korea)를 이용하여 25℃, 100 rpm의 조건으로 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h 교반 후 불소의 잔류 농도를 분석하였다. 평형흡착실험은 50, 100, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 mg-F/L의 농도로 동역학적 흡착실험과 동일한 방법으로 24시간 반응 후 분석하였다. pH에 따른 흡착특성을 살펴보고자 300 mg-F/L의 용액을 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH로 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 조절하고 평형 흡착실험과 동일하게 24시간 반응 후 잔류농도를 분석하였다. 흡착제 주입량에 따른 흡착특성은 0.8 M-ATRM을 50 mL 코니컬튜브에 각 1~5 g 넣고 300 mg-F/L 불소용액 30 mL를 주입하여 24시간 교반 후 잔류농도를 분석하였다. 모든 실험은 3회 반복하여 수행하였고, 반응시료는 0.45 μm 실린지필터(Whatman 0.45 μm PP filter, USA)로 여과 후, ion chromatography (DX-120, Dionex, USA)를 이용하여 측정하였다.

### 2.4. 칼럼테스트

본 연구에서 사용된 칼럼은 아크릴 재질로 내경 50 mm, 높이 300 mm이다. 칼럼 실험은 여과사와 흡착소재로서 0.8 M-ATRM이 충전된 칼럼에서 수행하였다. 칼럼 실험을 수행하기 전 여과사에 존재하는 부유물질 등 불소 제거에 영향을 미치는 오염물질을 제거하기 위하여 초순수 증류수를 칼럼 하부에서부터 상향식으로 약 8시간 동안 주입하여 세척한 후 본 실험을 수행하였다. 주입된 불소용액은 초순

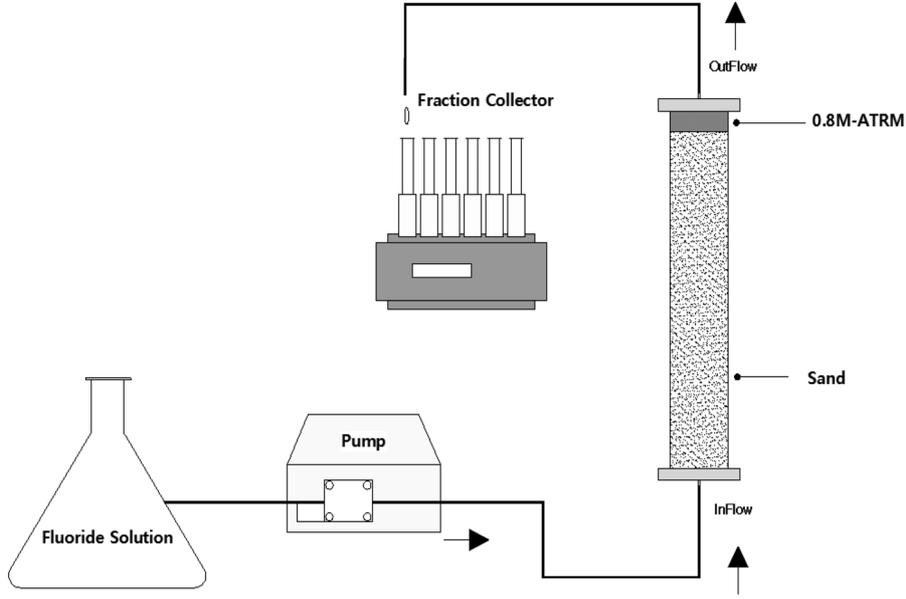


Fig. 1. Schematic diagram of column experiments.

수 증류수에 NaF를 10 mg-F/L의 농도(pH 7)로 제조한 것을 사용하였고, 칼럼 하부에서 상향으로 유입수를 주입하기 위하여 액체정량펌프(Stepdos, KNF Flodos, Switzerland)로 유입속도를 0.5 mL/min으로 고정하여 24시간 동안 수행하였다(Fig. 1). 0.8 M-ATRM의 충전 두께에 따른 불소의 흡착영향을 알아보기 위하여 충전 두께를 0 cm (0 g), 1 cm (22 g), 3 cm (66 g), 5 cm (110 g)로 각각 달리하여 실험을 수행하였다. 칼럼을 통과한 시료는 자동분취기(Retriever 500, Teledyne, CA, USA)를 이용하여 채취하였고, 채취된 시료는 ion chromatography (DX-120, Dionex, USA)를 이용하여 잔류농도를 측정하였다.

### 2.5. 데이터 분석

동역학적 흡착실험의 결과는 유사 1차 모델(Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(Pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다.<sup>29,30)</sup>

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2)$$

$q_t$ 는 시간  $t$ 일 때 여재 단위질량당 흡착된 불소의 양(mg/g),  $q_e$ 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 불소의 양(mg/g),  $k_1$ 은 유사 1차 반응 속도상수(1/h),  $k_2$ 는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mg/h)이다.

평형흡착 실험결과는 등온흡착식 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 이용하여 분석하였다.

$$S = K_F C^{1/n} \quad (3)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (4)$$

$S$ 는 단위질량의 흡착제당 흡착된 불소의 양(mg/g),  $C$ 는 평형 상태에서 액상의 불소 농도(mg/L),  $K_F$ 는 분배계수(L/g),  $n$ 은 Freundlich 상수,  $K_L$ 은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수(L/mg),  $Q_m$ 은 단위 질량의 흡착제 당 불소의 최대 흡착량(mg/g)이다.

$K_F$ ,  $n$ ,  $K_L$ ,  $Q_m$ 은 실험 결과에 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용하여 값을 구하였다.

칼럼으로 주입된 불소의 총 양은 식 (5)과 같이 산정하였다.

$$M_{total} = \frac{C_0 Q_{total}}{1000} \quad (5)$$

$C_0$ 는 불소의 유입 농도,  $Q$ 는 체적유량, 그리고  $t_{total}$ 은 총 주입시간이다. 주입되는 불소의 농도와 유량이 일정한 경우의 칼럼에서 불소 제거량( $q_{total}$ )은 다음의 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C_t) dt \quad (6)$$

$C_t$ 는 시간  $t$ 에서 불소의 농도이다. 실험을 수행하는 동안 불소의 제거율은 식 (7)에 의해 결정되며, 단위 질량당 불소의 제거를 위한 칼럼에서 필터 여재의 효율을 뜻한다.

$$R_e = \left( \frac{q_{total}}{M_{total}} \right) \times 100 \quad (7)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Red mud의 화학적 조성과 산처리 및 열처리 조건에 따른 흡착 특성

Red mud의 화학적 조성을 파악하기 위하여 XRF 분석을 수행하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 Red mud는 불소에 높은 친화력을 갖고 있는  $Al_2O_3$  함량이 19.04%로 다량 함유 하고 있다.<sup>31)</sup> 또한, 불소 제거에 흔히 사용되는 활성알루미나의 가격이 US\$ 800~1600 /ton에 비하여 매우 저렴한 US\$ 25 /ton이다.<sup>32)</sup>

Red mud의 산처리 조건에 따른 흡착특성을 파악하기 위하여 열처리 하지 않은 red mud (NTRM)와 0.2 M-ATRM, 0.4 M-ATRM, 0.6 M-ATRM, 0.8 M-ATRM, 1.0 M-ATRM을 100 mg-F/L의 불소용액과 24시간 반응 후 제거율을 Fig. 2와 같이 나타내었다. 각각의 효율은 NTRM이 0.40 mg/g, 0.2 M-ATRM 0.53 mg/g, 0.4 M-ATRM 0.75 mg/g, 0.6 M-ATRM 0.88 mg/g, 0.8 M-ATRM 1.58 mg/g로 HCl의 농도가 0.2 M에서 0.8 M로 증가하면서 불소의 단위질량당 흡착량이 증가하였지만 1.0 M-ATRM은 1.18 mg/g으로 0.8 M-ATRM에 비하여 흡착량이 감소하였다. 산처리에 따라서 red mud의 불소 흡착량이 증가하는 것은 선행연구의 결과 red mud의 산처리에 따른 표면적 증가와 미세공극의 발달에 기인한 것으로 판단된다.<sup>27)</sup> 또한 Red mud의 HCl 처리는  $Fe_2O_3$ , CaO,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ 를  $FeCl_3$ ,  $CaCl_2$ , NaCl,  $AlCl_3$  등의 염화물 형태로 변화되어,<sup>33)</sup> 산소와 결합된 금속 산화물 보다 염화물 형태의 흡착제에서는 쉽게 금속 이온이 용출되어 불소와 화합물을 형성하여 흡착이 증가하는 것으로 판단된다. 1.0 M-

Table 1. Chemical constituents of nascent red mud determined by XRF analysis

	Element wt. (%)					Total
	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$TiO_2$	LOI	
Red mud	19.04	54.46	13.60	11.01	1.89	100

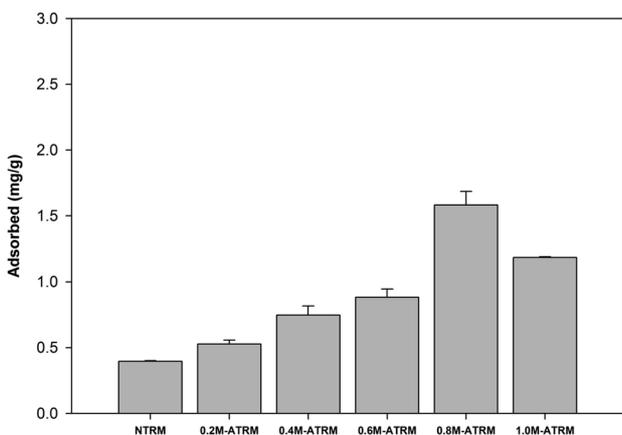


Fig. 2. Effect of different acid treatments on the removal of fluoride (Initial concentration: 100 mg-F/L; pH: 7.0; Dosage amount: 1 g; Reaction time: 24 h; Agitation speed: 100 rpm; Temperature: 25°C).

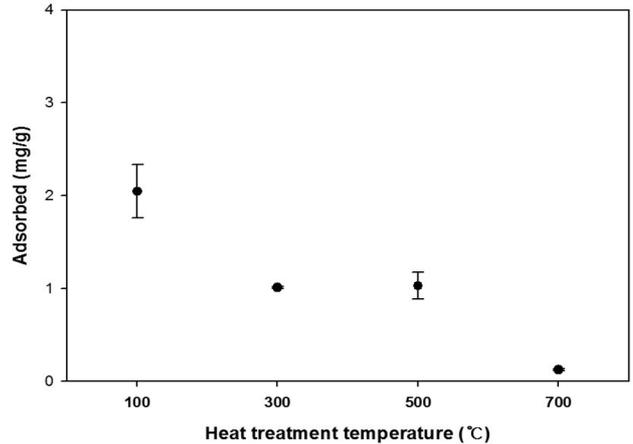


Fig. 3. Effect of different heat treatment temperature on the removal of fluoride by 0.8 M-ATRM (Initial concentration: 300 mg-F/L; pH: 7.0; Dosage amount: 1 g; Reaction time: 24 h; Agitation speed: 100 rpm; Temperature: 25°C).

ATRM의 흡착량이 감소하는 이유는 높은 농도의 산처리는 미세공극을 붕괴시키는 결과를 초래하여 흡착량을 감소시키는 것으로 판단되며, 기존 연구에서 높은 농도의 산처리에서는 red mud의 인산염 흡착량이 감소하는 결과를 나타내었다.<sup>18,19)</sup> 0.8 M-ATRM의 열처리 조건에 따른 흡착 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 100°C~700°C에서 3시간 열처리한 0.8 M-ATRM의 불소 흡착량은 각각 2.05, 1.01, 1.03, 0.12 mg/g으로 500°C를 제외하고 열처리 온도가 100°C에서 700°C로 증가함에 따라서 전반적으로 흡착량이 감소하는 결과를 나타냈다. 고온(700°C) 처리된 활성알루미나가 열처리하지 않은 활성알루미나 보다 비표면적이 작음에도 불구하고 불소 제거에 효과적이었다는 선행 연구<sup>31)</sup>와 본 연구 결과는 상반된다. 본 연구에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 red mud의 불소 제거 효율이 감소하는 이유는 열처리에 따른 흡착제 표면 및 미세공극이 산화됨에 따라서 비표면적 감소와 red mud에 존재하는 수산화기의 분해에 따른 것으로 사료된다.<sup>28)</sup> 이를 토대로 산처리를 위한 HCl의 농도는 0.8 M, 열처리 온도는 100°C가 불소흡착에 효과적으로 나타났다.

#### 3.2. 0.8 M-ATRM의 동역학적 흡착 및 평형 흡착 특성

0.8 M-ATRM의 동역학적 흡착특성 즉, 시간에 따른 불소 흡착특성을 Fig. 4에 나타내었다. 50 mg-F/L에서는 30분 이전에 흡착평형에 도달하였고, 500 mg-F/L에서는 반응 1시간 경과 후 평형에 도달하였다. 동역학적 흡착특성을 유사 1차 및 2차 모델을 이용하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 유사 1차 모델에서 불소의 초기농도가 50 mg-F/L일 때  $q_e$ 는 0.516 mg/g,  $K_1$ 은 16.818 1/h이고, 500 mg-F/L의 농도에서는  $q_e$  6.535 mg/g,  $K_1$  7.435 1/h로 불소의 초기농도가 높으면 평형 흡착량이 증가하지만 반응속도가 느려짐을 알 수 있다. 유사 2차 모델에 의해 분석된  $q_e$ 는 초기농도 50 mg-F/L일 때 0.524 mg/g, 500 mg-F/L의 경우 6.840 mg/g으로 유사 1차 모델의  $q_e$ 와 유사한 값을 나타냈다. 유사 1차

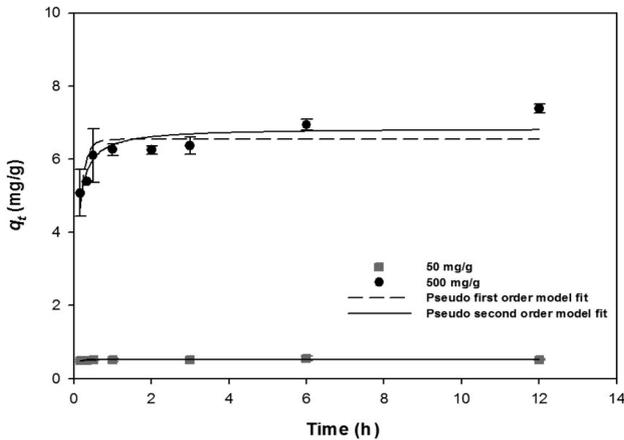


Fig. 4. Kinetic adsorption data and model fit for fluoride removal by 0.8 M-ATRM (pH: 7.0; Dosage amount: 1 g; Reaction time: 10 min~24 h; Agitation speed: 100 rpm; Temperature: 25°C).

Table 2. Model parameters for pseudo first-order and pseudo second-order model obtained from kinetic sorption experiments using 0.8 M-ATRM

Initial concentration (mg-F/L)	Pseudo first order model			Pseudo second order model		
	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (1/h)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg/h)	$R^2$
50	0.516	16.818	0.336	0.524	0.015	0.599
500	6.535	7.435	0.570	6.840	0.070	0.806

모델과 유사 2차 모델의 상관계수( $R^2$ )를 비교하였을 때 유사 2차 모델의  $R^2$  값이 높은 것으로 나타났다. 이를 통해 불소가 0.8 M-ATRM에 흡착되는 속도는 화학적 흡착(chemisorption)에 의해 결정되는 것으로 판단된다.<sup>30)</sup>

0.8 M-ATRM의 평형흡착 실험결과를 Fig. 5에 나타내었고, 평형흡착 실험결과를 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용한 결과를 Table 3에 나타내었다. Freundlich 모델에서 분배계수인  $K_F$ 는 0.184 L/g으로 나타났고, 흡착경향( $1/n$ )

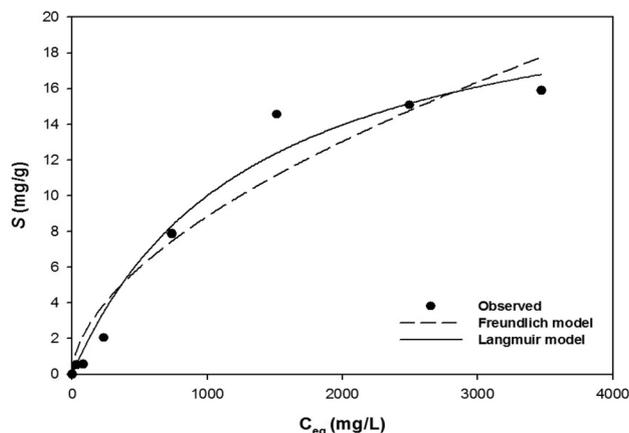


Fig. 5. Equilibrium adsorption data and model fit for fluoride removal by 0.8 M-ATRM (Initial concentration: 50~4000 mg-F/L; pH: 7.0; Dosage amount: 1 g; Reaction time: 24 h; Agitation speed: 100 rpm; Temperature: 25°C).

Table 3. Model parameter for Freundlich and Langmuir model obtained from equilibrium sorption experiments using 0.8 M-ATRM

Freundlich model			Langmuir model		
$K_F$ (L/g)	$1/n$	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
0.184	0.560	0.939	23.162	1316.240	0.977

은 0.560으로 0.8 M-ATRM와 불소간의 강한 결합이 형성되는 것으로 판단된다.<sup>34)</sup> Langmuir 모델에서는 단위 질량당 불소의 최대흡착량( $Q_m$ )이 23.162 mg/g으로 나타났고, 흡착상수  $K_L$ 는 1316.240 L/mg으로 나타났다. 본 연구에서 제시한 0.8 M-ATRM의 최대 흡착량은 기존 연구에서 제시된 red mud (5.28 mg/g)와 열처리된 활성알루미나(5.70 mg/g), 활성탄(4.62 mg/g), 이온교환수지(9.40 mg/g)보다 높은 것으로 나타났다.<sup>20,31,35,36)</sup> 이에 0.8 M-ATRM은 불소 제거에 효과적인 흡착제로 판단된다. Freundlich 모델과 Langmuir 모델의  $R^2$ 를 살펴본 결과 다층흡착을 설명하는 Freundlich 모델보다는 단층흡착을 설명하는 Langmuir 모델의  $R^2$  값이 조금 더 높았다.<sup>37)</sup> 하지만 두 모델의  $R^2$  값은 큰 차이를 나타내지 않으므로 단층 또는 다층 흡착의 한가지 형태보다는 복합적인 흡착 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

### 3.3. 용액의 pH 특성 및 흡착제 주입량에 따른 불소의 흡착특성

용액의 pH 변화에 따른 0.8 M-ATRM의 불소 흡착특성 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. pH 3에서는 2.891 mg/g로 가장 높은 흡착량을 나타내었고, pH 5에서는 2.479 mg/g, pH 7과 9에서는 각 2.046 mg/g, 1.063 mg/g의 흡착량을 보였다. 마지막으로 pH 11에서는 0.793 mg/g의 흡착량을 나타내어 용액의 pH가 높을수록 불소의 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 높은 pH에서 0.8 M-ATRM의 불소 흡착량 감소는 두 가지 요인으로 설명될 수 있다. 먼저 불소 이온의 red mud에 흡착은 ligand exchange에 의해 흡착시 수산화

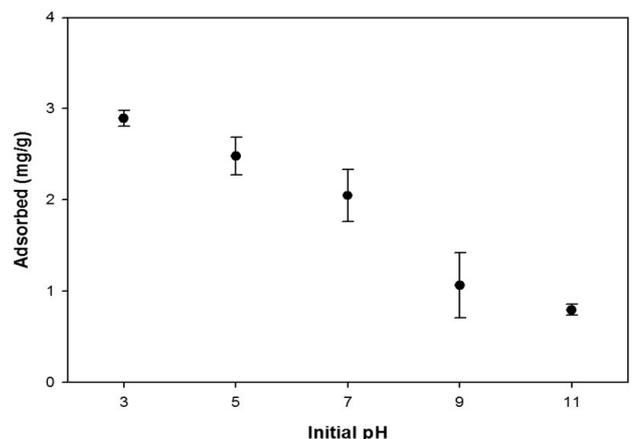


Fig. 6. Effect of solution pH on fluoride adsorption capacity of 0.8 M-ATRM (Initial concentration: 300 mg-F/L; pH: 3~11; Dosage amount: 1 g; Reaction time: 24 h; Agitation speed: 100 rpm; Temperature: 25°C).

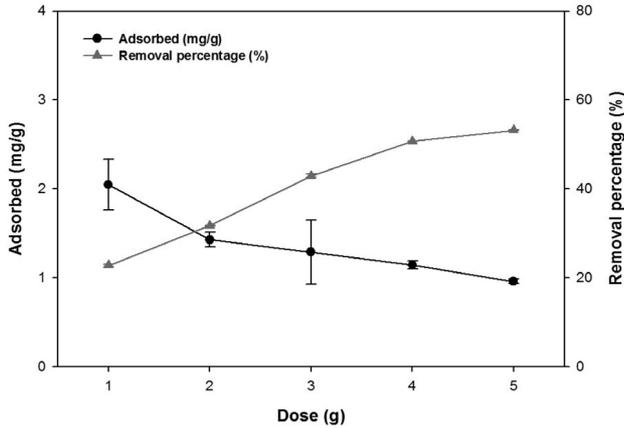


Fig. 7. Effect of adsorbent dose on fluoride adsorption capacity and removal percentage of 0.8 M-ATRM (Initial concentration: 300 mg-F/L; pH: 7.0; Dosage amount: 1~5 g; Reaction time: 24 h; Agitation speed: 100 rpm; Temperature: 25 °C).

이온(OH<sup>-</sup>)이 방출되고 불소 이온이 흡착되는데, 높은 pH 조건에서는 수산화이온(OH<sup>-</sup>)이 쉽게 방출되지 않는다.<sup>38,18)</sup> 또한 red mud는 다른 등전점(point of zero charge)을 가진 광물의 혼합물로서 hematite (7.8), maghemite (6.7), gibbsite (5.0), boehmite (8.2), 그리고 quartz (2.0)으로 각각 다른 등전점을 갖고 있다. 이 등전점 이상의 pH에서는 입자의 표면전하가 음전하를 나타내어 pH가 증가함에 따라서 red mud는 음전하를 띄게 되고 음전하인 불소 이온과 서로 반발하게 되어 정전기적 흡착이 감소하게 된다.<sup>18,31)</sup>

0.8 M-ATRM의 주입량을 1~5 g으로 1 g씩 증가시켜 불소의 흡착특성을 살펴보고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 0.8 M-ATRM의 주입량이 1 g에서 5 g으로 증가할수록 제거율은 각각 22.73%, 31.69%, 42.90%, 50.68%, 53.16%로 증가하였다. 반면 단위질량당 흡착량은 2.05 mg/g (1 g)에서 0.96 mg/g (5 g)으로 감소하였다. 이를 통해 0.8 M-ATRM의 주입량이 증가하면 불소의 제거율은 높아지지만 단위 질량당 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다.

### 3.4. 칼럼실험을 통한 연속식 조건에서의 불소 흡착특성

0.8 M-ATRM의 불소 흡착특성을 연속식 조건에서의 알아보기 위해 0.8 M-ATRM의 충전 두께를 각 1, 3, 5 cm로 달리하며 실험을 수행하였다. 불소의 초기농도는 10 mg-F/L, 유량은 0.5 mL/min으로 실험조건을 설정하였다(Fig. 8). 0.8 M-ATRM을 충전하지 않고 여과사만 충전한 칼럼의 경우 6시간 경과 후 불소가 파괴되기 시작하였으며, 9시간 경과 후 유출수의 불소 농도는 유입 농도의 50%에 이르렀다. 0.8 M-ATRM을 각 1 cm (22 g), 3 cm (66 g) 충전한 칼럼 실험의 경우 각각 11시간, 9시간 후 불소가 파괴되기 시작하였고, 15시간 후 불소 농도는 유입 농도의 50%에 도달하였다. 마지막으로 0.8 M-ATRM를 5 cm (110 g) 충전한 칼럼은 10시간 후 불소가 파괴되었고, 실험 종료시까지 불소의 농도는 유입 농도의 50% 이하이었다.

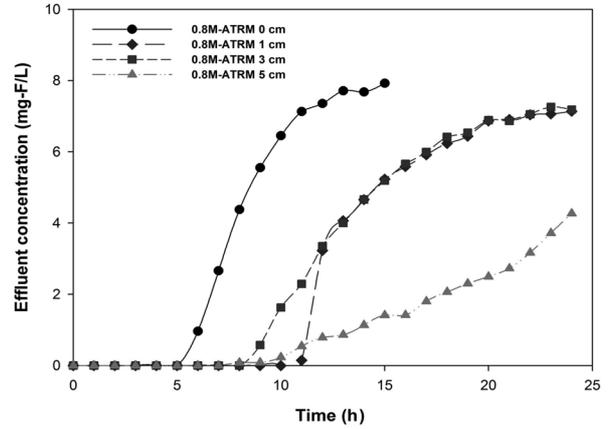


Fig. 8. Breakthrough curves for fluoride concentration with regard to 0.8 M-ATRM filter depth (Flow rate: 0.5 mL/min; Column height: 30 cm; Column diameter: 5 cm).

Table 4. Column experimental conditions and results for fluoride removal using 0.8 M-ATRM

Mass of red mud (g)	Red mud depth / column height (cm)	Influent concentration (mg/L)	Flow rate (mL/min)	M <sub>total</sub> (mg)	Q <sub>total</sub> (mg)	Re (%)
0	0/30	10	0.5	7.2	3.48	48.3
22	1/30	10	0.5	7.2	5.01	69.6
66	3/30	10	0.5	7.2	4.86	67.5
110	5/30	10	0.5	7.2	6.39	88.8

칼럼 실험에 따른 파과곡선 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 0.8 M-ATRM을 1 cm (22 g) 충전하였을 때 불소의 제거량(q<sub>total</sub>)은 5.01 mg이고, 제거율(R<sub>e</sub>)은 69.6%를 나타냈고, 3 cm (66 g) 충전 하였을 때 불소의 제거량과 제거율은 각 4.86 mg, 67.5%로 1 cm, 3 cm 충전량과의 차이를 보이지 않았다. 하지만 5 cm (110 g) 충전 시에는 불소 제거량은 6.39 mg, 제거율은 88.8%로 증가하였다.

## 4. 결론

본 연구에서는 알루미늄 생산시 발생하는 산업부산물인 red mud의 산처리 및 열처리 조건에 따른 불소의 흡착 효율을 비교하고, 흡착 특성을 확인하였다. 이를 위하여 동역학적 흡착특성, 평형 흡착특성, 용액의 pH 및 흡착제 주입량에 따른 흡착특성, 마지막으로 연속식 조건에서의 불소 흡착 특성을 살펴보았다. Red mud는 0.8 M HCl로 처리 하였을 때 가장 높은 불소 흡착율을 나타내었고, 열처리된 red mud의 불소제거에 부정적인 영향을 나타냈다. 0.8 M-ATRM의 흡착은 50 mg-F/L는 30분, 500 mg-F/L에서는 1시간 대 평형에 도달하였다. 평형흡착 실험결과는 단층흡착을 가정한 Langmuir 모델에 부합하였고, 최대 흡착량(Q<sub>m</sub>)이 23.162 mg/g으로 기존 문헌보다 높게 나타났다. 용액의 pH가 증가하면 흡착량이 감소하는 특성을 보였고, 주입량이 증가할

수록 제거율은 높아지지만, 단위 질량당 흡착량은 감소하는 결과를 나타냈다. 연속식 조건에서의 불소 제거특성을 살펴 본 결과 0.8 M-ATRM의 충전 높이가 1 cm, 3 cm일 때는 불소의 제거율은 각 69.6%, 67.5%로 큰 차이를 나타내지 않았지만, 5 cm 충전 시에는 제거율이 약 88.8%로 약 21% 증가하는 결과를 나타냈다. 본 연구 결과 red mud의 적절한 산 처리는 불소의 흡착 효율을 증가시켜 수중 불소 제거에 매우 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

이 논문은 2015년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발).

KSEE

## References

- Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I. and Bicer, I. O., "Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth," *J. Fluor. Chem.*, **115**(1), 41~47(1999).
- Horowitz, H. S., "Decision-making for national programs of community fluoride use," *Commun. Dent. Oral Epidemiol.*, **28**(5), 321~329(2000).
- Xiong, X., Liu, J., He, W., Xia, T., He, P., Chen, X. and Wang, A., "Dose-Effect Relationship between Drinking Water Fluoride Levels and Damage to Liver and Kidney Functions in Children," *Environ. Res. J.*, **103**, 112~116 (2007).
- Ayoob, S. and Gupta. A. K., "Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **35**, 433~487(2006).
- Kim, J. H., Song, Y. M. and Kim, S. B., "Fluoride removal from aqueous solution using thermally treated pyrophyllite as adsorbent," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(2), 131~136(2013).
- Eskandarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A. and Asai, S., "Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite," *J. Hazard. Mater.*, **152**, 571~579 (2008).
- Chuang, T. C., Huang, C. J. and Liu, J. C., "Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation," *J. Environ. Eng.*, **128**, 974~980 (2002).
- Huang, C. J. and Liu, J. C., "Precipitation flotation of fluoride-containing wastewater from semi-conductor manufacture," *Water Res.*, **33**, 3403~3412(1999).
- Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H. and Lee, Y. D., "Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation," *Water Res.*, **39**, 895~901(2005).
- Vaaramaa, K. and Lehto, J., "Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange," *Desalination*, **155**, 157~170(2003).
- Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Toky, M., Nicolas, S. and Elmidaoui, S., "Fluoride removal from brackish water by electro dialysis," *Desalination*, **133**, 215~223(2011).
- Bhatnagar, A., Kumar, E. and Sillanpää M., "Fluoride removal from water by adsorption: A review," *Chem. Eng. J.*, **171**, 811~840(2011).
- Zhou, Y., Yu, C. and Shan, Y., "Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution on La<sup>3+</sup>-Impregnated Cross-Linked Gelatin," *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 89~94 (2004).
- Raichur, A. M. and Basu, M. J., "Adsorption of Fluoride onto Mixed Rare Earth Oxides," *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 121~127 (2001).
- Lee, D. S., Park, S. H. and Zong, M. S., "Defluoridation of wastewater by adsorption on bituminous coal fly ash," *Korean J. Environ. Health Soc.*, **19**(1), 51~56(1993).
- Lee, J. S. and Kim, D. S., "Studies on the adsorption characteristics of fluoride ion-containing wastewater by employing waste oyster shell as an adsorbent," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **23**(2), 222~227(2007).
- Tor, A., Danaoglu, N., Arslan, G. and Cengelglu, Y., "Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies," *J. Hazard. Mater.*, **164**, 271~278 (2009).
- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J. and Jia, Z., "Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash," *J. Hazard. Mater. B.*, **137**, 374~383(2006).
- Dursun, S., Guclu, D. and Bas, M., "Phosphate removal by using activated red mud from Seydisehir Alumimum Factory in Turkey," *J. Int. Environ. Appl. Sci.*, **1**(3&4), 98~106(2006).
- Um, B. H., Jo, S. W., Kang, K. and Park, S. J., "Fluoride removal from aqueous solutions using industrial waste red mud," *J. Korean Soc. Agric. Eng.*, **55**(3), 35~40(2013).
- Kang, k., Um, B. H., Kim, Y. K. and Park, S. J., "Applicability assessment of acid treated red mud as adsorbent material for removal of six-valent chromium from seawater," *J. Korean Soc. Agric. Eng.*, **55**(5), 17~23(2013).
- Kang, K., Park, S. J., Shin, W. S., Um, B. H. and Kim, Y. K., "Removal of synthetic heavy metal(Cr<sup>6+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) from water using red mud and lime stone," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(8), 566~573(2012).
- Shin, W. S., Kang, K. and Kim, Y. K., "Adsorption characteristics of multi-metal ions by red mud, zeolite, limestone, and oyster shell," *Environ. Eng. Res.*, **19**(1), 15~22(2014).
- Apak, R., Guclu, K. and Turgut, M. H., "Modeling of copper (II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud," *J. Colloid Interface Sci.*, **203**(1), 122~130(1998).
- Shin, W. S., Kang, K., Park, S. J., Um, B. H. and Kim, Y. K., "Application of red mud and oyster shell for the stabilization of heavy metals (Pb, Zn, and Cu) in marine contaminated sediment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(11), 751~756(2012).
- Ma, M., Lu, Y., Chen, R., Ma, L. and Wang, Y., "Hexavalent chromium removal from water using heat-acid activated red mud," *Open J. Appl. Sci.*, **4**, 275~284(2014).

27. Park, S. J., Seo, D. I. and Nah, C., "Effect of acidic surface treatment of red mud on mechanical interfacial properties of epoxy/red mud nanocomposites," *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 225~229(2002).
28. Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A. and Zhu, Z. H., "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud," *Water Res.*, **39**, 129~138(2005).
29. Ho, Y. S. and McKay, G., "The sorption of lead(II) ions on peat," *Water Res.*, **33**, 578~584(1999).
30. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption Processes," *Process Biochem.*, **34**(5), 451~465(1999).
31. Park, S. J., Kim, J. H., Lee, C. G., Park, J. A., Choi, N. C. and Kim, S. B., "Removal of fluoride using thermally treated activated alumina," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(10), 986~993(2010).
32. Lin, S. H. and Juang, R. S., "Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review," *J. Environ. Manage.*, **90**(3), 1336~1349(2009).
33. Kasliwal, P. and Sai, P. S. T., "Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study," *Hydrometallurgy*, **53**, 73~87(1999).
34. Viswanathan, N., Sundaram, S. S. and Meenakshi, S., "Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads," *J. Hazard. Mater.*, **161**(1), 423~430(2009).
35. Alagumuthu, G., Vellaisamy, V. and Ramaswamy, V., "Fluoride sorption using cynodon dactylon based activated carbon," *Hemjska Industrija*, **65**, 23~35(2011).
36. Meenakshi, S. and Viswanathan, N., "Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption," *J. Colloid Interface Sci.*, **308**, 438~450(2007).
37. Edzwald, J., "Adsorption of organic compounds by activated carbon. In Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water," 6th ed. American Water Works Association(2011).
38. You, H. N., Kam, S. K. and Lee, M. G., "Preparation of PVS-Al(OH)<sub>3</sub> beads immobilized Al(OH)<sub>3</sub> with PVC and their adsorption characteristics for fluoride ions from aqueous solution," *J. Environ. Sci. Intern.*, **23**(5), 887~893(2014).