

보크사이트 잔사물(레드머드)의 개요 및 국내외 처리현황

Overview of Bauxite Residues and Processing Status of Domestic and Overseas



박용호 Yong-Ho Park
KC(주) 환경안전팀 부장
E-mail : yongho0401@kccorp.co.kr



정영남 Young-Nam Jung
KC(주) 기술연구소 책임연구원
E-mail : beanch@hanmail.net

1. 개요

알루미늄(Al) 금속은 세계적으로 2013년 기준 약 5,000만 톤의 생산량을 보이는 소재이나 지구의 지각에서 산화물 또는 실리콘화합물로 풍부하게 존재 할 뿐 자연적으로 발생되지 않는다. 그로인하여 이 알루미늄을 생산하기 위해 보크사이트에서 추출된 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 소성하여 제조된 알루미나(Al_2O_3)를 원료로 사용한다.

전 세계적으로 95% 이상을 Bayer 공정으로 수산화알루미늄을 제조하고 있으며 원료인 보크사이트를 가성소다로 고온, 고압 조건하에서 가열시켜 불용성 잔류물을 남기는 알루미나 산소다 용액을 제조하고 종자법으로 석출시켜 생산하는 방식이다. 제조공장은 총 110여개가 있으며 그 중 50여개의 공장이 중국에서 가동되고 있다.



그림 1. 보크사이트



그림 2. 수산화알루미늄

세계에서 생산되는 알루미나의 90% 이상이 알루미늄 금속 제조에 사용되며 이를 야금 또는 제련용 알루미나(SGA)로 명명하고 나머지를 비금속 그레이트 알루미나(NMGA)라고 한다.

수산화알루미늄은 수처리 화학물질(황산알루미늄, 폴리염화알루미늄 및 알루미나산소다), 제올라이트, 알루미나를 생산하며 알루미나를 활용하여 내화물 제품, 세라믹 재료, 연마제, 촉매, 타일 및 유리와 같은 광범위한 응용 분야에서 사용된다.

보크사이트를 활용한 수산화알루미늄 제조 공정은 보크사이트 잔사물이 필연적으로 발생

하는데 세계적으로 연간 약 1억 2천만 톤이 발생되고 있으며 현대 사회에서 가장 큰 산업 부산물 중 하나이다.

국내에서는 전남 영암에 위치한 케이씨(주)가 유일하게 수산화알루미늄을 생산하고 있으며 연간 28만 톤을 생산하여 주로 수처리제 원료, 제올라이트, 내화제 및 유리첨가제용 알루미나, 난연제용 수퍼파인 수산화알루미늄, 베마이트등 산업용 기능성 소재로 생산하고 있다. 케이씨 역시 생산과정에서 공정 부산물로 보크사이트 잔사물이 연간 20여만 톤이 발생되고 있다.

2. 보크사이트 잔사물 발생 및 특성

보크사이트 잔사물은 19 세기 후반에 알루미나/알루미늄 산업의 발전 이후 부터 발생되었는데 2010년 말 기준 발생량이 약 30억 톤으로 추정되며 매년 보크사이트 잔사물 재고가 약 1억 2천만 톤씩 증가함에 따라 효과적인 저장 및 처리 솔루션 개발이 요구되고 있다.

보크사이트 잔사물의 구성에 있어 가장 중요한 요소는 보크사이트의 알루미늄 함량과 성분(예: 깃사이트, 베마이트 또는 다이아스포어), 알루미나의 기타성분, 추출 시 온도 및 압력 조건이다.

보크사이트 잔사물의 조성은 산화철, 산화티탄, 산화 규소 및 불용 알루미나로 구성되며, 보크사이트의 원산지에 따라 다양한 산화물이 포함된다. 보크사이트의 고농축 철 산화물은 부산물에 특유의 붉은 색을 부여하므로 일반적으로 'Red Mud' 라 불린다. 일반적인 화학 및 광물학적 조성은 다음과 같다.

[표 1] 주성분에 대한 보크사이트 잔사물의 화학 조성 범위

Component	Typical range(%)
Fe ₂ O ₃	20 - 45
Al ₂ O ₃	10 - 22
TiO ₂	4 - 20
CaO	0 - 14
SiO ₂	5 - 30
Na ₂ O	2 - 8

[표 2] 보크사이트 잔사물의 광물학 조성 범위

Component	Typical range(%)
Sodalite (3Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·Na ₂ SO ₄)	4 - 40
Goethite (FeOOH)	10 - 30
Hematite (Fe ₂ O ₃)	10 - 30
Magnetite (Fe ₃ O ₄)	0 - 8
Silica (SiO ₂) crystalline and amorphous	3 - 20
Calcium aluminate (3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O)	2 - 20
Boehmite (AlOOH)	0 - 20
Titanium Dioxide (TiO ₂) anatase and rutile	2 - 15
Muscovite (K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O)	0 - 15
Calcite (CaCO ₃)	2 - 20
Kaolinite (Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O)	0 - 5
Gibbsite (Al(OH) ₃)	0 - 5
Perovskite (CaTiO ₃)	0 - 12
Cancrinite (Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2CaCO ₃)	0 - 50
Diaspore (AlOOH)	0 - 5

추출 공정에서 사용되는 가성소다에 포함된 소량의 나트륨 화합물은 탈수 및 세척 시스템에 따라 달라질 수 있으며 잔류 용해성 나트륨 성분 중 가장 많은 알루미늄나트륨과 탄산나트륨의 혼합물은 보크사이트 잔사물의 pH를 상승시킨다. 시간이 지남에 따라 잔류하는 나트륨 성분은 탄산나트륨 및 기타 금속 탄산염 중을 형성하기 위해 대기 중 이산화탄소에 의해 부분적으로 중화되어 pH가 낮아지고 위험도가 감소된다.

3. 해외 처리기술 동향

보크사이트 잔사물은 대량으로 발생하는 특성 때문에 대부분 Pond를 조성하여 매립 후 복토하는 방식을 채택하고 있다. 그러나 저장, 복구 및 모니터링 비용이 상승하고 매립 할 수 있는 육지 공간이 부족하며 토지 가격 상승에 따른 한계에 봉착함에 따라 가능한 한 보크사이트 잔사물 재활용에 많은 투자와 노력을 하고 있다.

국제적으로 수백 건의 특허가 발급되었고 여러 용도로 수천 건의 실험이 진행되었지만 이러한 응용 중 일부만 상업화되었고 매년 발생하는 보크사이트 잔사물 대부분은 상업적 응용되

지 못하여 현재까지도 지속적인 주요 도전 과제로 남아있다.

대량 산업 폐기물 중 50%가 보크사이트 잔사물인 중국에서는 국가 정보산업부를 중심으로 2015년까지 15%, 2020년까지 20%의 재활용을 목표로 대량산업 폐기물 처리 계획을 실행하고 있다. 중국에서는 2012년 기준 보크사이트 잔사물 재활용률이 발생량 총 4천만톤 중 4%만 달성하였다.

보크사이트 잔사물에 포함된 철 또는 희토류 등의 특정 성분을 활용하여 시멘트의 철 및 알루미늄의 공급원으로 사용하거나 안료의 재료로 주로 사용되고 있으나 건축 자재인 벽돌, 타일, 골재 블록, 목재 대체재 또는 불 침투성 복토재의 재료로서도 사용될 수 있다. 국제적으로 출원된 특허의 대부분은 건설, 건축 또는 농업 산업에 사용되는 것이다.



그림 3. 레드머드 매립지

4. 해외 처리기술 개발현황

4.1 시멘트 생산

보크사이트 잔사물을 포틀랜드 시멘트로 활용하는 연구는 75년 이상 진행되고 있다. 보크사이트 잔사물에 함유되어 있는 나트륨의 존재가 문제될 수 있지만 알루미늄 및 철 함유량은 시멘트의 강도 및 경화 특성 측면에서 활용 가치가 높다.

인도에서는 보크사이트 잔사물 50%와 석고를 혼합하여 포틀랜드 시멘트보다 강도가 향상된 철분이 풍부한 특수 세팅 시멘트를 제조하였고 그리스 Alumina 공장의 보크사이트 잔

사물도 현재 지역 시멘트 산업에 사용하고 있다.

4.2 도로건설등

탈수, 압축 후 적절한 결합제와 혼합된 보크사이트 잔사물은 도로 건축소재로 우수한 물성을 가지며 보크사이트 광산 위주의 지역 운송도로 건설에 사용되어 왔다.

프랑스 Gardanne Alumina, 호주 Alcoa, 자메이카에서도 도로와 플랫폼 건설에 사용하고 있다.

4.3 제방건설

탈수되고 압축 된 보크사이트 잔사물은 우수한 불 침투성을 가지므로 제방 및 다이크의 벽 건설에 유리하며 플라이 애시(fly ash), 점토로 덮어 물 침투를 줄이고 식물 성장을 촉진할 수 있어 전 세계적으로 널리 채택되고 있다.

4.4 벽돌 생산

보크사이트 잔사물에 함유된 나트륨 이온은 벽돌의 장기간 내후성과 내구성을 감소시키므로 나트륨 이온을 갈슘으로 대체하여 특성을 현저히 향상시킬 수 있다. 무기(생석회, 석회석, 시멘트 및 석고) 또는 유기 결합제(PVA, PMMA)로 제조된 벽돌을 제조할 수 있다.

4.5 경량 골재

보크사이트 잔사물과 발포제를 플라이 애시와 혼합하여 일반적으로 제조하여 제조되고 있다.

보크사이트 잔사물로 제조된 원료와 포졸란 시멘트로 규산염과 결합하여 만든 벽돌은 좋은 특성을 나타내었으며 건물 건축에 여전히 사용되고 있다.

4.6 토양 개량

호주 서부에 있는 Alcoa에서는 모래 토양에 250톤/ha 이상의 수준으로 보크사이트 잔사물과 5% 석고를 혼합하여 모래 토양에 첨가하므로 토양의 수분 보전 및 영양소 이용 능력을 향상시켰다. 특히 비료 사용량을 줄일 수 있게 암모니아 및 인 보존이 크게 증가했다고 한다. pH 8 이하로 부분적으로 중화

된 보크사이트 잔사물에 대한 인산염 보존 효과는 매우 뛰어난 것으로 나타났다.

이산화탄소에 의해 탄산 된 후 만들어진 보크사이트 잔사물을 Alkaloam 이라는 이름으로 1993년에 상업화 하기도 하였다. 이 물질은 농업용 석회와 유사한 방식으로 작용하며 강한 인 흡착력을 지닐 뿐 아니라, 인의 침출성을 감소시키고 이로 인하여 강이나 하천으로 유입되는 인의 양을 감소시켜 부영양화를 예방하는 장점을 가지고 있다.

4.7 철 회수

보크사이트 잔사물의 산화철 함량은 최대 60%로 높은 편에 속한다. 이로 인해 많은 연구 및 회수 방법들이 꾸준히 제안되었으며 그 중 일부는 다음과 같다.

- 300-400 °C에서의 수소, 일산화탄소 등의 가스 환원을 통한 회수
- 1,600-1,700 °C의 전기 아크로에서 보크사이트 잔사물과 코크스 혼합 가열로 철분의 90% 회수
- 보크사이트 잔사물을 탄산나트륨과 같이 소성하여 물에 용해한 후 알루미늄나트륨 용액을 회수하고 환원 과정으로 강자성 상태로 전환 후 자기 분리에 의한 회수
- 샤프트 킬른 상부에 보크사이트 잔사물을 장입 한 다음 바닥에서 수소, 암모니아 및 가스연소 후 회수
- 보크사이트 잔사물을 염소 처리 후 티타늄 및 알루미늄 클로라이드를 단계적 제거 후 회수
- <350 °C에서 일산화탄소 및 수소로 처리 한 다음 염화칼슘을 첨가하고 530-600 °C로 가열 후 물로 용해하여 철, 티타니아 및 실리카를 분리 회수할 수 있다.

4.8 산성광산 폐수의 중금속 흡착

보크사이트 잔사물은 중금속, 특히 광산 및 광물 가공 과정에서 발생하는 폐수의 중금속 흡착능력이 뛰어나 많은 연구가 진행되었다. 이탈리아에서는 해수로 보크사이트 잔사물을 중화시켜 제품화 하거나 일부 비소의 흡수율을 향상시키기 위해 플라이 애쉬와 혼합하기도 한다.

석고와 혼합 된 보크사이트 잔사물은 구리, 아연, 니켈 및

카드뮴을 제거하는 우수한 능력을 갖는다.

호주 Virotec 회사는 중금속 흡수 특성이 좋은 Bauxsol 이라고 하는 부분 중화 된 물질을 생산하기 위해 바닷물보다는 염수를 사용하여 상당한 양을 생산하고 있다.

4.9 인산염 제거

중화된 보크사이트 잔사물은 인산염 제거에 효과적이며 중국에서는 염산으로 부분 중화를 실시하여 열처리 후 연구 결과 99% 이상의 인이 제거됨을 확인하였다. 영국의 하수 처리장 시험에서도 인산염 흡수제로 펠렛 형태의 제품을 사용하여 최종 유출수에서 매우 낮은 수준의 인 함량(0.06 mg/L 미만)을 달성 하여 종래의 방법으로는 달성하기 어려운 유출수의 EU 기준치를 충족시킬 수 있었다.

4.10 제강 내화물

루마니아에서는 보크사이트 잔사물을 침식에 대한 단열 내화제의 보호에 필요한 일레나이트 사용량을 줄이기 위해 용광로에 공급되는 티타늄계 물질로 첨가하여 철강 생산의 내화제에 사용된다.

4.11 안료 적용

적색의 보크사이트 잔사물은 높은 철 함량과 미세한 입자 상태로 다양한 물질의 안료로 주목받고 있다. 벽돌에 보크사이트 잔사물을 2~5%로 첨가하면 산화철 안료의 원료비용을 줄이고 벽돌에 균일 한 적색을 발현할 수 있다. 적색 타일과 윈도우 창틀 및 바닥에 광범위하게 적용을 시도하였으나 현재의 수요는 많이 줄어들었다.

일부는 플라스틱 안료, 특히 폐수관 용 PVC에 사용된 사례가 있다.

아일랜드의 라르네(Larne) 공장에서는 공장을 폐쇄한 후에 수년 동안 Kiln을 사용하여 타일, 페인트 및 플라스틱 용 산업 안료를 제조한 사례도 있다.

4.12 촉매 제조

보크사이트 잔사물의 장점인 저비용, 고 표면적, 일회성,

주 성분인 산화철 및 티타니아의 촉매 역할에 많은 연구자들은 상당한 관심을 보이고 있다. 석유 정제에서 있어 중질 탄화수소 공급 원료 가공시 코크스 형성을 억제하기 위한 촉매로서 보크사이트 잔사물의 가능성을 확인하는 연구가 수행되고 있다.

4.13 목재 대용품

일부 연구소에서는 보크사이트 잔사물을 천연 섬유 및 폴리에스테르 수지에 50% 첨가하여 목재 응용 제품을 대체할 수 있는 우수한 제품을 개발하여 고강도, 내수성, 내후성 및 내화성이 우수한 제품을 제조하기도 하였다.

4.14 지오 폴리머

Geopolymers는 포틀랜드 시멘트에 비해 많은 장점을 가지고 있으며, 특히 제조 과정에서 이산화탄소의 생성을 줄일 수 있다. 지오 폴리머의 형성은 실리카 및 알루미늄 종류를 알칼리에 용해시킨 다음 $(-Si-O-Al-O-)_n$ 폴리머 체인의 중합반응을 일으킬 수 있으며 보크사이트 잔사물의 알루미늄과 고 알칼리성의 규조류의 존재는 건축 자재의 제조에 매력적이라고 할 수 있다.

기타

희토류 및 기타 금속의 추출에도 많은 연구가 진행되었으나 희토류의 가격변동과 제조 방법에 따른 수익성에 있어 아직까지는 많은 검토 필요한 실정이다.

5. 국내 처리기술 개발현황

국내에서는 전남 영암에 위치한 케이씨(주)에서 유일하게 보크사이트 잔사물이 연간 20여만 톤 발생되고 있다. 대량의 적토를 재활용하기 위해 많은 노력하고 있지만 아직까지 일부를 재활용하는데 그치고 있어 앞으로도 기술개발과 부산물의 재활용에 대한 연구와 더불어 국가적 관심이 필요하다.



그림 4. 보크사이트 잔사물(레드머드)

5.1 매립 복토제로의 활용

현재 대부분의 발생된 보크사이트 잔사물은 플라이애쉬 및 첨가제등과 혼합하여 진흙의 상태를 고형화하고 pH를 안정화하여 복토재나 매립용으로 처리하고 있다. 이 처리방법은 대량으로 활용하기에는 적합하나 많은 비용이 수반되고 님비현상으로 인하여 많은 제약을 받고 있는 실정이다.

5.2 중화처리제로의 활용

보크사이트 잔사물은 알루미늄산화물과 탄산소다를 함유한 알칼리성으로 여러 산업에서 발생하는 산성의 폐수의 중화제로 사용하기에 적합하다. 이에 수분의 감소와 첨가제등을 혼합하여 폐산의 중화처리제로 개발하여 판매중에 있으며 중화물의 안정성이 뛰어나 판매시장이 지속적으로 성장될 것으로 예상된다.

5.3 안료 및 알칼리 특수시멘트 재료로의 활용

시멘트 조성에 있어 알칼리 자극제나 클링커 프리 시멘트 등으로 활용 가치가 있음을 많은 연구를 통하여 입증하고 있으며 최근 슬러리 액상화를 통한 용이성을 증가시키고 백화현상, 강도저하를 개선한 제품을 개발하여 기능성 안료로서의

가치를 부여하여 상품화를 추진하고 있다.

5.4 탄소광물화

최근 호주에서 등 탄소를 직접 고정화 하는데 보크사이트 잔사물을 활용하는 기술이 개발되고 있으며 케이씨도 국제적 탄소저감정책에 따라 가능성을 입증하기 위해 여러 국가기관과 탄소고정화 사업을 실행하고 있다. 알칼리 물질의 광물탄산화에서 중요한 점은 폐기물에 함유된 Binary Oxide(CaO , MgO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$)에 의해 공급되는 양이 중요하지만 보크사이트 잔사물에는 충분하지 않아 이를 유도하기 위해 첨가제로 혼합하여 활용하는 가능성을 연구하고 있다.

5.5 중금속 흡착

일반적으로 광산의 폐수와 광미를 안정화 방법으로 시멘트나 석회 또는 알칼리 물질과 광미를 혼합하여 유해물질의 용출 가능성을 낮추는 방법이 대표적이다. 이때 알칼리 특성을 가지는 보크사이트 잔사물을 이용해 산성 광미 pH를 중성 및 약알칼리 상태로 조절하면 광미에서 발생하는 유해물질인 Cu, Zn, Cr, As, Pb, Mn 등의 용출을 방지 할 수 있으며 낮은 pH에서 발생하는 광미의 잠재적 환경의 유해성을 낮출 수 있다.

5.6 인 제거제

보크사이트 잔사물은 수질의 부영양화 물질인 인 흡착능력이 뛰어나 수질 오염방지용 세라믹 여재를 개발하고 있다. 보통의 여재의 경우 인흡착 효율이 60% 미만이었으나 보크사이트 잔사물을 기반으로한 여러 첨가제를 혼합하여 80%까지 흡착율을 증가시킬 수 있었다. 향후 환경적 영향 평가와 대량 생산기술이 상용화 된다면 수질환경 개선과 산업부산물 재활용의 두 가지 목적을 동시에 달성하리라 기대하고 있다.

6. 결론

보크사이트 잔사물은 알루미늄이나 등 많은 유효성분의 광물을 포함하고 있으나 공정에서 사용되는 가성소다에 의해 알칼리를 나타내는 것과 붉은색을 띠는 것이 단점으로 재활용율이 저조하다. 그러나 본고에 소개한 사례와 같이 많은 시간동안 연구가 진행되면서 알칼리를 효율적으로 중화하거나 여러 첨가제를 혼합하여 기능을 부여하면 기능성 소재로 전환이 가능하다는 것을 확인 할 수 있다. 보크사이트 잔사물은 많은 발생량에 비해 처리할 수 있는 기술이 아직까지는 한계가 있으나 앞으로 대부분 기능성 자원으로 회수될 수 있는 시기가 멀지 않았음을 예상할 수 있다.

참고문헌

1. International Aluminium Institute (IAI)—Bauxite Residue Management : Best Practice July 2015
2. Roskill, The Economics of Bauxite and Alumina Sixth Edition, 2005.
3. USGS, Mineral Commodity Summaries, 2014

담당 편집위원 : 김원기(아세아시멘트)