

블랙드로스 알칼리 침출용액으로부터 hydrotalcite에 의한 규소(IV)의 선택적 흡착

송시정 · §이만승

목포대학교 신소재공학과

Selective Adsorption of Si(IV) onto Hydrotalcite from Alkali Leaching Solution of Black Dross

Si Jeong Song and §Man Seung Lee

*Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University,
1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Mu-an-gun, Chonnam 58554, Korea*

요 약

블랙드로스로부터 고순도 알루미나를 회수하기 위해 기계적 활성화 처리한 블랙드로스를 수산화나트륨용액으로 침출하면 미량의 규소(IV)가 함유된 알루미네이트 용액을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 hydrotalcite를 사용하여 알루미늄(III)과 규소(IV)의 농도가 각각 13000과 150 mg/L인 5 M의 수산화나트륨용액에서 규소(IV)의 선택적 흡착 거동에 대하여 조사했다. Hydrotalcite는 수산화나트륨용액으로부터 규소(IV)만을 선택적으로 흡착하였다. Hydrotalcite의 소성과 농도 및 NaOH의 농도가 규소(IV)의 흡착에 미치는 영향을 조사하였다. 5 M의 수산화나트륨용액에서 규소(IV)의 흡착률은 낮으나 물로 48배 희석하여 소성한 hydrotalcite의 농도가 4.5 g/L 이상인 조건에서 규소(IV)를 대부분 흡착시켜 고순도 알루미나용액을 회수할 수 있었다. 소성한 hydrotalcite에서 규소(IV)의 흡착은 Freundlich 등온흡착식과 잘 일치하였다.

주제어 : 규소(IV), 알루미늄(III), 수산화나트륨, Hydrotalcite, 흡착

Abstract

In order to recover pure alumina from black dross, leaching of mechanically activated black dross with NaOH solution resulted in an aluminate solution containing a small amount of Si(IV). Selective adsorption of Si(IV) onto hydrotalcite was investigated from 5 M NaOH solution where the concentration of Al(III) and Si(IV) was 13000 and 150 mg/L, respectively. Only Si(IV) was selectively loaded onto hydrotalcite, while Al(III) remained in the solution. Effect of the calcination treatment of hydrotalcite and concentration of calcined hydrotalcite and NaOH on the loading of Si(IV) was investigated. Although the loading percentage of Si(IV) was low from 5 M NaOH solution, most of the Si(IV) was removed by adjusting the concentration of NaOH by 48 times dilution with water when the concentration of calcined hydrotalcite was higher than 4.5 g/L. The loading of Si(IV) onto calcined hydrotalcite followed Freundlich adsorption isotherm.

Key words : Silicon(IV), Aluminum(III), NaOH, Hydrotalcite, Adsorption

· Received : March 20, 2019 · Revised : April 15, 2019 · Accepted : April 19, 2019

§ Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Mu-an-gun, Chonnam 58554, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

폐알루미늄캔 용해공정시 발생하는 슬래그는 크게 화이트드로스 and 블랙드로스로 나눌 수 있다. 화이트드로스는 대부분 알루미늄 금속과 그 산화물로 이루어져 재용해로 쉽게 회수할 수 있지만 블랙드로스의 경우 금속 함량이 20% 미만으로 다량의 염성분을 함께 포함하고 있어 재용해만으로 재활용이 어렵다^{1,2)}.

블랙드로스를 기계적 합금화 처리 후 5 M의 수산화나트륨용액으로 침출하면 알루미늄과 소량의 실리카가 용해된다^{3,4)}. 이때 알루미늄의 침출율이 35% 정도로 낮지만 침출액에서 실리케이트의 농도가 150 mg/L 정도로 낮아 실리케이트를 제거하면 고순도 알루미늄을 제조할 수 있다. 5 M의 수산화나트륨 침출용액에서 알루미늄(III)과 규소(IV)는 각각 $Al(OH)_4^-$ 와 $H_2SiO_4^{2-}$ 로 존재한다.

강알칼리용액에서 음이온으로 존재하는 $Al(OH)_4^-$ 와 $H_2SiO_4^{2-}$ 를 분리하기 위한 방법으로 용매추출과 이온교환을 생각할 수 있다⁵⁾. 본 연구에 앞서 상용화 추출제와 이온교환수지를 이용하여 각각 용매추출과 이온교환 실험을 수행했다. 용매추출의 경우 추출율이 5% 미만으로 낮고 알루미늄(III)과 규소(IV)가 동시에 추출되어 분리가 어려웠으며 이온교환의 경우 알루미늄(III)과 규소(IV) 모두 흡착되지 않았다.

일반적으로 음이온 교환수지는 OH기와 Cl기로 대별할 수 있다. 그러나 규소는 강염기성 음이온교환수지와 반응할 때 매우 약한 산으로 작용하기 때문에 다른 음이온으로부터 선택적으로 흡착하기 어렵다⁶⁾. 또한 규소 이온은 Cl기보다 OH기를 가진 이온교환수지와 친화력이 크고 이온교환수지의 OH기와 이온교환되거나 중화 반응을 통해 수지에 흡착된다⁷⁾. 그러나 알칼리 용액에서 OH기를 가진 음이온 교환수지는 비가역적으로 분해되어 이온교환능력을 상실하고 강알칼리 매체인 수산화나트륨에서 강염기성 음이온교환수지의 방향족고리 내 4차 질소원자가 불안정하여 음이온을 흡착하기 어렵다⁸⁾.

알칼리 용액에서 $H_2SiO_4^{2-}$ 를 선택적으로 제거하기 위한 흡착제로 hydrotalcite는 매우 긍정적으로 평가할 수 있다. Hydrotalcite [$Mg_6Al_2(OH)_{16}[(CO_3)_4 \cdot 4H_2O]$]는 brucite와 $Mg(OH)_2$ 와 구조적으로 유사한 음이온 점토에 속한다⁹⁾. 2가 양이온과 3가 양이온 층으로 이루어져 있으며 층과 층 사이에 다양한 음이온을 삽입할 수 있는 층간 이중수산화물(layered-double hydroxide)이다¹⁰⁾. Hydrotalcite를 구성하고 있는 마그네슘과 알루미늄은 다른 양

이온으로 대체할 수 있으며 화학식으로 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$ 와 같이 나타낼 수 있다¹¹⁾. 화학식에서 2가 양이온인 M^{2+} 는 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} 등으로 구성될 수 있고, 3가 양이온인 M^{3+} 는 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ca^{3+} 등이 구성될 수 있다^{12,13)}. 또한 중간층인 A^n 는 OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- 등의 1가 음이온 또는 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 과 같은 2가 음이온이 삽입될 수 있다¹⁴⁾. Hydrotalcite는 중간층의 음이온이 CrO_4^{2-} 나 HPO_4^{2-} 와 같은 다른 음이온으로 교환될 수 있어 이온교환제나 흡착제로 사용되며 축합반응과 분해반응을 촉진하기 위한 촉매로도 사용되고 있다¹⁵⁻¹⁷⁾. 음이온 교환수지나 소성되지 않은 hydrotalcite는 수화된 음이온과 교환반응을 하는 반면 소성된 hydrotalcite는 소성과정에서 증발한 H_2O 및 CO_3^{2-} 가 존재했던 원래의 내부 층상 구조를 회복하기 위하여 재수화되면서 음이온을 흡착한다^{18,19)}. 소성한 hydrotalcite에 의한 규소 흡착 반응의 모식도를 Fig. 1에 나타냈다.

최근 소성된 hydrotalcite를 이용해 산업폐수에서 미량의 규소를 흡착하는 연구가 진행되고 있다^{20,21)}. 이 연구에서 hydrotalcite는 중성에 가까운 pH 조건에서 규소를 흡착하기 위해 사용되었으며 본 연구에서는 이전에 연구되지 않았던 pH 13 이상의 강알칼리 조건에서 hydrotalcite를 사용하여 선택적으로 규소를 흡착하는 연구를 수행했다.

본 연구에서는 기계적 합금화 처리를 행한 블랙드로스를 5 M의 수산화나트륨으로 침출한 용액을 대상으로 소성된 hydrotalcite를 흡착제로 사용하여 침출액으로

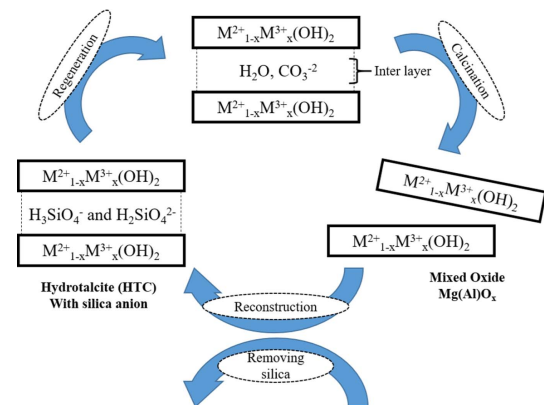


Fig. 1. Schematic diagram of the silicate adsorption reaction by hydrotalcite.

부터 규소이온을 제거하는 실험을 수행했다. 다량의 알루미늄(III)과 소량의 규소(IV)가 공존하는 침출용액으로부터 hydrotalcite에 의한 규소(IV)의 선택적 흡착에 대하여 조사했다. 또한 hydrotalcite의 농도 및 침출액의 희석정도에 따른 규소(IV)의 흡착거동을 비교했다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1. 실험재료

본 연구를 위해 기계적 활성화처리를 행한 블랙드ross를 5 M의 수산화나트륨으로 침출한 용액을 제조했다. 모의용액은 $AlCl_3$ (Daejung Chemicals and metals Co., > 95%)와 SiO_2 (Duksan Pure Chemicals Co., 99%)를 수산화나트륨(Duksan Pure Chemicals Co.)용액에 용해시켜 준비하였다. 본 실험에서 사용한 시약은 모두 시약급이며, 2차 증류수를 사용했다. 모의용액에서 알루미늄(III)과 규소(IV)의 농도는 각각 13000과 150 mg/L로 조절했고 모의용액을 준비시 미용해물질을 제거하기 위해 용액을 여과한 다음 실험에 사용했다. 그리고 합성용액으로부터 규소(IV)를 제거하기 위한 흡착제로 hydrotalcite (Sigma-Aldrich)를 사용했다. Hydrotalcite는 전기로(MF-32GH, JEIO TECH)를 사용하여 550°C에서 3시간 동안 소성시킨 다음 실험에 사용했다.

2.2. 실험방법

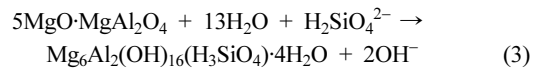
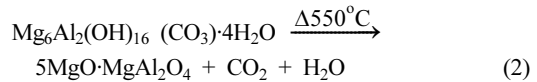
본 연구에서는 플라스틱 광구병을 사용하여 회분식 흡착실험을 수행했다. 일정량의 hydrotalcite를 알루미늄(III)과 규소(IV)가 함유된 합성용액 20 ml에 넣고 항온기(HB-201SF, Hanbeak Scientific Co.)를 이용하여 상온에서 6시간 동안 200 rpm 속도로 교반했다. 교반후 hydrotalcite를 여과지로 용액과 분리한 다음 용액중 알루미늄(III)과 규소(IV)이온의 농도를 ICP-OES (Arcos, Spectro, Germany)로 측정했다. 한편 용액의 pH는 pH meter (Fisher Accumet Ph model 620)로 측정하였으며 흡착률은 식 (1)로 구했다. 식 (1)에서 m_i (mg)과 m_e (mg)는 흡착 전후 수용액에서 알루미늄(III)과 규소(IV)의 질량을 나타낸다.

$$\text{Adsorption percentage (\%)} = \frac{(m_i - m_e)}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. Hydrotalcite 열처리 및 수산화나트륨 농도의 영향

Hydrotalcite는 400°C까지는 열적으로 안정하지만 500~800°C 사이에서 열분해가 일어나 MgO나 MgO- Al_2O_3 와 같은 스피넬 고용체($Mg_{1-3x/2}Al_xO$)로 변환되며 이 반응을 식 (2)에 나타냈다. 소성반응에서 발생하는 수증기와 이산화탄소는 MgO 매트릭스의 분산을 더욱 촉진시킨다¹¹⁾. 위와 같은 반응으로 생성된 MgO- Al_2O_3 를 음이온이 함유된 수용액에 첨가하면 음이온을 흡착하여 본래의 구조로 되돌아가려는 성질이 있으며 이 반응을 식 (3)에 나타냈다²⁰⁾.



식 (3)을 보면 소성된 hydrotalcite에서 규소(IV) 음이온이 수산화이온과 이온교환되는 것처럼 보인다. 그러나 hydrotalcite에 규소(IV)가 제거되는 반응은 이온교환반응과 달리 용매인 물이 존재하는 조건에서 물과 규소(IV) 음이온이 hydrotalcite에 먼저 흡착된 후 hydrotalcite가 본래의 구조로 되돌아가려고 하는 기억효과(Memory effect)에 의해 CO_3^{2-} 가 있던 자리에 규소(IV) 음이온이 배위되어 일어난다²²⁾. 따라서 hydrotalcite에 의한 규소(IV)의 제거반응은 이온교환반응이 아닌 흡착반응으로 간주할 수 있다.

Hydrotalcite의 소성이 알루미늄(III)과 규소(IV)의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 소성하지 않은 hydrotalcite와 550°C에서 3시간 동안 소성시킨 hydrotalcite를 사용하여 흡착실험을 수행했다. 합성용액 20 ml에 상기 두 종류의 hydrotalcite를 각각 0.07 g을 넣고 흡착실험을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 이때 합성용액에서 수산화나트륨의 농도는 2~6 M까지 변화시켰으며 본 실험에서 알루미늄(III)은 전혀 흡착되지 않았으므로 Fig. 2에 규소(IV)의 흡착률 변화만 나타냈다. 소성한 hydrotalcite는 2 M의 수산화나트륨 용액에서 약 24%의 규소(IV)를 흡착했으나, 소성하지 않은 hydrotalcite의 경우 약 3% 정도로 미량의 규소를 흡착했다. 소성하지 않은 hydrotalcite는 중간층의 CO_3^{2-} 와

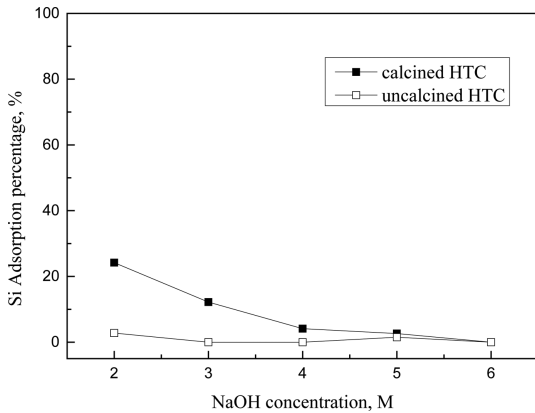


Fig. 2. Effect of calcination of HTC on the loading of Si(IV) in several NaOH concentrations. ([NaOH] = 2-6 M; [Aqueous] = Al(III) 13 g/L, Si(II) 0.15 g/L; [calcined HTC] = [uncalcined HTC] = 0.35 g/L)

규소(IV) 음이온 사이의 이온교환반응이 일어나 용액으로부터 규소를 제거한다. 반면 소성된 hydrotalcite의 경우 기억효과라는 비교적 강력한 구동력에 의해 규소(IV)를 흡착하므로 규소이온의 제거율이 높다. 그러나 소성된 hydrotalcite일지라도 수산화나트륨의 농도가 2에서 6 M로 증가함에 따라 규소(IV)의 흡착률은 급격히 감소하여 5 M의 수산화나트륨용액에서는 규소(IV)가 거의 흡착되지 않았다. 따라서 소성한 hydrotalcite를 사용하여 규소(IV)를 제거하는 경우 hydrotalcite의 농도와 함께 수산화나트륨의 농도 역시 중요하다.

3.2. 침출용액의 희석에 따른 흡착률 변화

기계적 활성화처리한 블랙드рос를 수산화나트륨용액으로 침출시 5 M이 적정조건이었다. 그러나 앞서 확인한 바에 의하면 수산화나트륨의 농도가 높을수록 소성된 hydrotalcite의 흡착률이 감소하였다. 규소(IV)의 흡착률을 증가시켜 완전히 제거하기 위해서는 용액중 수산화나트륨의 농도를 낮춰야 한다. 그러나 수산화나트륨의 농도를 낮출 목적으로 무기산을 첨가하는 것은 공정의 경제성에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구에서는 합성용액에서 수산화나트륨의 농도를 낮추기 위해 희석을 사용했다. 이러한 목적을 위해 5 M의 수산화나트륨 합성용액을 3, 6, 12, 24, 48배 희석하여 흡착실험을 수행했다. 희석에 따른 혼합용액의 조성을 Table 1에, 규소(IV) 흡착률의 변화를 Figs. 3, 4, 5에 나타냈다.

Figs. 3과 4는 침출용액을 각각 3배와 6배 희석한

Table 1. Variation of chemical composition of the solution with dilution

Number of dilutions	NaOH (M)	Al (mg/L)	Si (mg/L)
Stock Solution	5.00	13000	150
3	1.67	4333	50
6	0.83	2167	25
12	0.42	1083	12.5
24	0.21	542	6.25
48	0.10	271	3.125

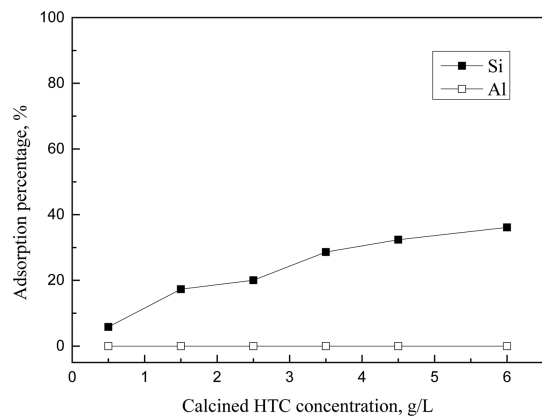


Fig. 3. Effect of calcined HTC concentration on the loading percentage of Al(III) and Si(IV).([NaOH] = 1.67 M; [Aqueous] = Al(III) 4.3 g/L, Si(II) 0.05 g/L; [calcined HTC] = 0.05-6 g/L)

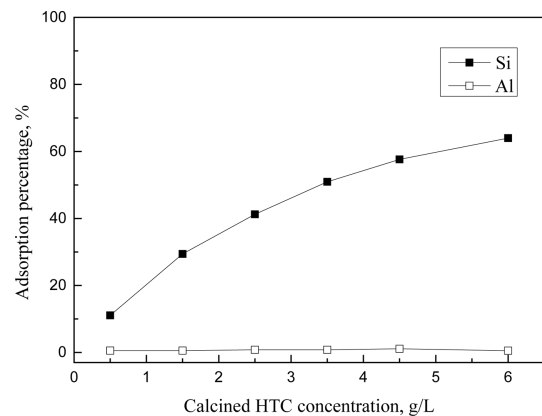


Fig. 4. Effect of calcined HTC concentration on the loading percentage of Al(III) and Si(IV). ([NaOH] = 0.83 M; [Aqueous] = Al(III) 2.2 g/L, Si(II) 0.025 g/L; [calcined HTC] = 0.05-6 g/L)

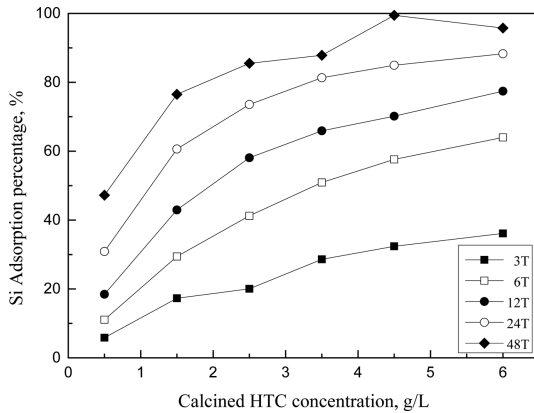


Fig. 5. Effect of calcined HTC and NaOH concentration on the loading percentage of Al(III) and Si(IV). ([NaOH] = 5 M; [Aqueous] = Al(III) 13 g/L, Si(II) 0.15 g/L; ■ : diluted 3T, □ : diluted 6T, ● : diluted 12T, ○ : diluted 24T, ◆ : diluted 48T; [calcined HTC] = 0.05-6 g/L)

용액의 실험 결과로 희석배율과 무관하게 알루미늄(III)은 흡착되지 않았다. 따라서 Fig. 5에는 희석배율과 소성된 hydrotalcite 농도 변화에 따른 규소이온의 흡착률만 나타났다. 규소(IV)의 흡착률은 흡착제의 농도가 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 보였다. 희석된 혼합용액은 48배 희석된 용액에서의 결과를 제외하고 6 g/L의 흡착제농도에서 가장 높은 규소이온 흡착률을 보였다. 48배 희석된 합성용액의 경우 소성된 hydrotalcite의 농도가 4.5 g/L일 때 99%, 6 g/L일 때 96%로 거의 대부분의 규소(IV)가 흡착되었으며 희석횟수가 3, 6, 12, 24배 일 때 최대 흡착률은 각각 36, 64, 77, 88%였다. 소성된 hydrotalcite가 같은 농도일 때 희석횟수가 증가함에 따라 흡착율 역시 증가했는데 이것은 수산화나트륨 농도를 2에서 6 M까지 변화시킨 실험에서 수산화나트륨 농도가 낮을수록 흡착율이 증가하는 결과와 잘 일치했다.

3.3. 침출용액의 희석에 따른 흡착량과 pH 변화

3.3.1. 흡착량

Hydrotalcite의 농도변화에 따른 흡착제 1 g당 규소이온의 흡착량 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 일정한 흡착제 농도에 대해 희석배율이 증가함에 따라 규소이온의 흡착량이 감소하여 규소이온의 흡착률과 상반되는 결과가 얻어졌다. Fig. 6를 보면 동일한 양의 흡착제를 첨가했을 때 많이 희석할수록 단위질량당 흡착제에 흡착되는

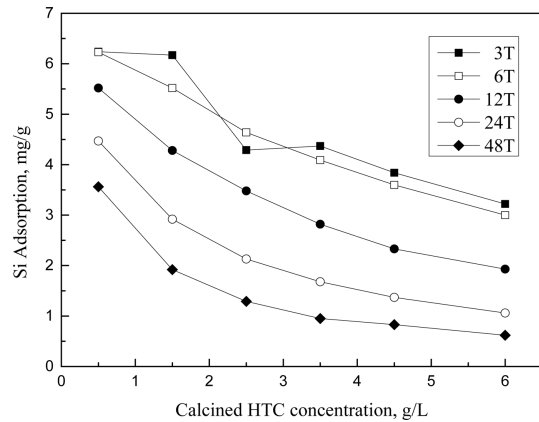


Fig. 6. Adsorption amounts of Si(IV) on calcined hydrotalcite according to calcined HTC concentration and dilution. ([Aqueous] = Al(III) 13 g/L, Si(II) 0.15 g/L; ■ : diluted 3T, □ : diluted 6T, ● : diluted 12T, ○ : diluted 24T, ◆ : diluted 48T; [calcined HTC] = 0.05-6 g/L)

규소이온의 질량이 작은 것을 확인할 수 있다. 희석배율이 높을수록 용액중 이온들의 농도는 감소하므로 이온들의 농도와 흡착량 사이에 상관관계가 있음을 나타낸다. Fig. 2에 따르면 알루미늄(III)과 규소(IV)의 농도가 일정할 때 수산화나트륨 농도가 증가함에 따라 흡착율이 감소한다. 여기서 흡착제의 농도는 동일하므로 낮은 수산화나트륨 농도에서 흡착량이 큰 것을 알 수 있다. 그런데 Fig. 6에서 수산화나트륨 농도가 낮아졌지만 흡착량이 감소하는 것은 수산화나트륨 뿐만 아니라 규소(IV)의 농도 역시 흡착용량에 영향을 끼친다는 것을 의미한다²¹⁾.

3.3.2. pH 변화

흡착실험 후 3~48배까지 희석한 혼합용액의 여액을 pH meter로 측정된 결과를 Figs. 7과 8에 나타냈다. 3배와 6배 희석한 용액의 경우 흡착반응 후 흡착제의 농도가 증가할수록 pH가 미세하게 증가하는 경향을 보였으나 12배 이상 희석한 경우에는 흡착후 pH가 오히려 감소하거나 일정한 경향을 보이지 않았다. 이것은 Fig. 6에 나타난 규소(IV)이온의 흡착량과 관련이 있다. 3배와 6배 희석한 용액의 경우 흡착제 농도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하지만 흡착제농도가 6 g/L인 조건에서도 hydrotalcite 1 g당 여전히 약 3 mg의 규소(IV)를 흡착했다. 반면 12배 이상 희석한 경우 용액중 규소(IV)가 소량의 흡착제로 대부분 흡착되면서 흡착제 1 g

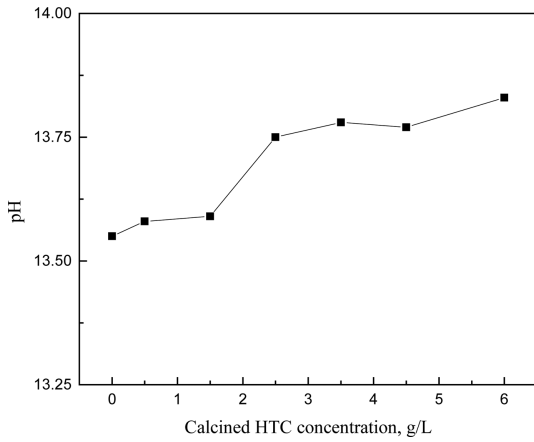


Fig. 7. Effect of calcined HTC concentration on solution pH. ([NaOH] = 1.67 M; [Aqueous] = Al(III) 4.3 g/L, Si(II) 0.05 g/L; [calcined HTC] = 0.05-6 g/L)

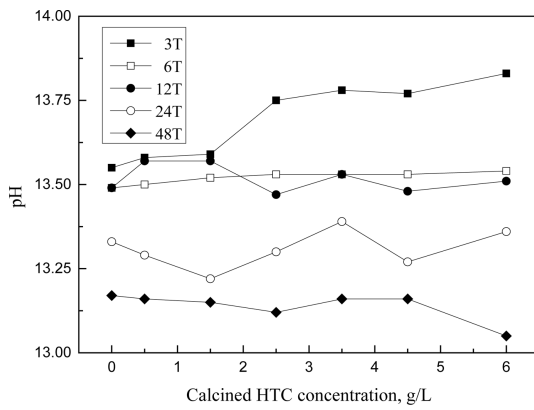


Fig. 8. Effect of calcined HTC concentration on solution pH. ([NaOH] = 5 M; [Aqueous] = Al(III) 13 g/L, Si(II) 0.15 g/L; ■ : diluted 3T, □ : diluted 6T, ● : diluted 12T, ○ : diluted 24T, ◆ : diluted 48T; [calcined HTC] = 0.05-6 g/L)

당 규소(IV) 흡착량이 급격히 감소했다. 따라서 12번 이상 희석된 용액에서는 규소(IV)이온 농도가 비교적 낮기 때문에 흡착반응결과 용액으로 유입된 OH⁻ 이온의 농도 역시 낮아져 pH에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

3.4. Freundlich 등온흡착선

소성된 hydrocalcite에 의한 규소(IV)의 흡착을 조사하기 위해 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식에 본 논문 연구 결과를 적용했다. Langmuir 등온흡착에서는 단일층 흡착을 가정하나 Freundlich 식은 다층 흡착이 일

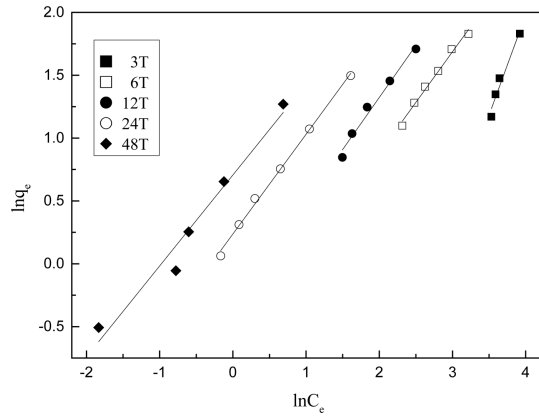


Fig. 9. Plots of linearized Freundlich adsorption isotherm for the loading of Si(IV) onto calcined HTC. ([NaOH] = 5 M; [Aqueous] = Al(III) 13 g/L, Si(II) 0.15 g/L; ■ : diluted 3T, □ : diluted 6T, ● : diluted 12T, ○ : diluted 24T, ◆ : diluted 48T; [calcined HTC] = 0.05-6 g/L)

어나며 흡착량이 금속이온 농도의 증가에 비례한다고 가정한다²³⁾. 이는 Fig. 6에서 용액중 규소(IV)의 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것과 잘 일치하며 Freundlich 등온흡착식은 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_f \quad (5)$$

여기서 C_e 는 용액에서 금속의 평형농도(mg/L), q_e 는 평형상태에서 수지에 흡착된 금속의 양(mg/g)이다. 또한 k_f 와 n 은 각각 평형흡착용량 및 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이며 $\log(C_e)$ 와 $\log(q)$ 의 도해의 절편과 기울기로부터 계산할 수 있다. 본 실험결과를 Langmuir식에 적용시킨 경우 직선관계를 얻지 못했으

Table 2. Freundlich isotherm data for the adsorption of silica(IV) using calcined HTC

Dilution	Concentration of Si (mg/L)	k_f (mg/g)	n	R ²
3	50	0.01	0.63	0.941
6	25	0.48	1.26	0.985
12	12.5	0.70	1.19	0.986
24	6.25	1.27	1.26	0.996
48	3.125	2.03	1.38	0.958

나, Freundlich 등온흡착식으로는 직선관계를 얻었으며 이를 Fig. 9에 나타냈고 k_f 와 n 값을 Table 2에 정리했다.

일반적으로 k_f 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로 클수록 흡착능력이 우수함을 의미하며 n 은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 n 값이 2 이상이면 흡착이 쉽게 일어나지만 1 이하일 때는 흡착이 어려운 것으로 알려져 있다²⁴⁾. Freundlich 등온흡착식으로부터 구한 k_f 값은 용액의 희석배율에 비례해 점점 증가하는데 3배 희석한 용액에서 1 이하의 작은 값을 가진다. 용액을 희석할수록 용액중 규소(IV)이온의 농도가 감소함에도 불구하고 k_f 값이 증가하는 것은 k_f 값에 규소이온의 농도보다 수산화나트륨이 보다 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 3배 희석한 용액으로 6배 희석한 용액을 제조할 때 용액중 수산화나트륨 농도는 1.67 M에서 0.83 M로 급격하게 감소한다. 3배 희석한 용액에서 비교적 높은 농도로 존재하는 수산화나트륨은 용액의 점도를 증가시키고 용액의 높은 점도는 물질전달을 방해하여 hydrotalcite의 흡착면과 규소(IV)이온의 흡착반응을 어렵게 만들 것으로 추측된다. 또한 희석배율에 따라 k_f 값이 점점 증가하는 것은 용액중 OH⁻나 Cl⁻ 등과 같은 경쟁이온의 농도 역시 감소하기 때문에 규소(IV)의 흡착률이 증가하고 k_f 값 역시 증가하는 것으로 보인다. 한편 n 값은 3배 희석된 용액에서 유난히 작은 값을 갖는 것을 제외하면 나머지는 거의 비슷한 값을 가진다. 즉 용액을 최소 6배만 희석해도 hydrotalcite는 규소를 잘 흡착할 수 있다. n 값이 3배에서 6배로 희석될 때 급격히 증가하는 이유는 k_f 값이 급격히 증가하는 것과 같은 이유인 것으로 생각된다.

4. 결 론

고농도 수산화나트륨에 함께 용해되어 있는 알루미늄(III)과 규소(IV)이온의 분리를 위한 공정을 개발하기 위해 소성된 hydrotalcite에서 규소(IV)의 흡착거동을 조사하였다. 소성되지 않은 hydrotalcite는 모든 조건에서 규소(IV)를 잘 흡착하지 못했다. 소성된 hydrotalcite는 소성하지 않은 hydrotalcite와 비교해 보다 우수하게 규소(IV)를 흡착했으나 수산화나트륨의 농도가 2에서 6 M로 증가함에 따라 흡착률이 급격히 감소했다. 또한 소성된 hydrotalcite에서 알루미늄(III)은 거의 흡착되지 않고 규소(IV)만 흡착되어 두 이온을 선택적으로 분리하는 것이 가능했다. 또한 블랙드로스 침출액을 증류수에 희석할수록 규소(IV)이온의 흡착률은 증가했고 반대로

흡착량은 감소했다. 48배 희석한 용액에서 소성한 hydrotalcite의 농도가 4.5 g/L인 조건에서 규소(IV)를 99% 이상 제거하여 고순도 알루미늄용액을 얻었다. 또한 소성한 hydrotalcite로부터 규소의 흡착은 Freundlich 등온흡착식과 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20165010100880).

References

1. Kang, Y. B. et al., 2018 : A Study of Recycling Process to Recovery Valuable Resources from Aluminum Black Dross, J. of the Korean Inst. of Resources Recycling, 27(5), pp.61-68.
2. Xing, W. D. and Lee, M. S., 2017 : Treatment of Black Dross with Water and NaOH Solution, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 26(3), pp.53-60.
3. Nguyen, T. T. N., Lee, M. S. and Nguyen T. H., 2018 : Ball Milling Treatment of Black Dross for Selective Dissolution of Alumina in Sodium Hydroxide Leaching, Processes, 6(29), pp.1-11.
4. Nguyen, T. T. N. and Lee, M. S., 2019 : Improvement of Alumina Dissolution from the Mechanically Activated Dross Using Ultrasound-Assisted Leaching, Korean J. Met. Mater., 57(3), pp.154-161.
5. Lyu, J. and Guo, X., 2019 : Applications of Organic Ion Exchange Resins in Water Treatment, Applications of Ion Exchange Materials in the Environment, 1st Edition, Inamuddin, Ahamed, M. I., Asiri, A. M., pp.205-225, Springer Nature Switzerland AG.
6. Ben Sik Ali, M. et al., 2004 : Silica removal using ion-exchange resins, Desalination, 167, pp.273-279.
7. Meyers, P., 2004 : Behavior of Silica: Technologies Available&How They Rate, Resin Tech Inc.
8. Neagu, V., Bunia, I. and Plesca, I., 2000 : Ionic polymers VI. Chemical stability of strong base anion exchangers in aggressive media, Polymer Degradation and Stability, 70, pp.463-468.
9. Aramendia, M. A. et al., 1999 : Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study, J. of Materials Chemistry, 9, pp.1603-1607.
10. Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A., 1991 : Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catalysis Today, 11(2), pp173-301.

11. Valcheva-Traykova, M. L., Davidova, N. P. and Weiss, A. H., 1993 : Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material, *J. of Materials Science*, 28(8), pp.2157-2162.
12. Lee, S. Y., Yang, H. M. and Lee, H. S., 2016 : An Experimental Study on the Properties of Chloride Binding of Mg/Al-NO₃ Layered Double Hydroxides in Solution, *J. Korea Inst Build. Constr*, 16(3), pp.219-227.
13. Rhee, S. W., Kang M. J. and Moon, H. C., 1995 : Characterization of Layered Double Hydroxides(Mg-Al-CO₃ systems) and Rehydration Reaction of Their Calcined Products in Aqueous Chromate Solution, *J. of the Korean Chemical Society*, 39, 627 (1995).
14. Rodrigues, E. et al., 2019 : Adsorption of chromium (VI) on hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Applied Clay Science*, 172, pp.57-64.
15. Xie, W., Peng, H. and Chen, L., 2006 : Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246(1-2), pp.24-32.
16. Hsu, L. C. et al., 2019 : Adsorption mechanisms of chromate and phosphate on hydrotalcite: A combination of macroscopic and spectroscopic studies, *Environmental Pollution*, 247, pp.180-187.
17. Rao, K. K., Gravelle, M., Valente, J. S. and Figueras, F., 1998 : Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions, *J. of Catalysis*, 173(1), pp.115-121.
18. Miyata, S., 1983 : Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*, 31(4), pp.305-311.
19. Goswamee, R. L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K. G. and Dutta, D. K., 1998 : Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 13(1), pp.21-34.
20. Sasan, K., Brady, P. V., Krumhansl, J. L. and Nenoff, T. M., 2017 : Removal of dissolved silica from industrial waters using inorganic ion exchangers, *J. of Water Process Engineering*, 17, pp.117-123.
21. Sasan, K., Brady, P. V., Krumhansl, J. L. and Nenoff, T. M., 2017 : Exceptional selectivity for dissolved silicas in industrial waters using mixed oxides, *J. of Water Process Engineering*, 20, pp.187-192.
22. Lv, L. et al., 2006 : Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 44(4), pp.735-743.
23. Freundlich, H. M. F., 1906 : Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, pp.385-470.
24. Lee, Y. J., Song, J. J. and Na, C. K., 2016 : Nitrate and Phosphate Adsorption Properties by Aminated Vinylbenzyl Chloride Grafted Polypropylene Fiber, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38(10), pp.543-550.

송 시 정

- 목포대학교 신소재공학과 학사
 - 현재 목포대학교 신소재공학과 석사과정
-

이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
 - 당 학회지 제11권 1호 참조
-