

보크사이트 제련 잔재물의 중화기술 동향 분석

서평섭*** · §이만승**

*케이씨주, **목포대학교 공과대학 신소재공학과

Overview on the Trend Analysis for the Dealkalization Technology of Bauxite Residues

Pyeong Seop Seo*** and §Man Seung Lee**

*KC Corporation, Yeongam 85451, Republic of Korea

**Department of Advanced Materials Science & Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University, Mokpo 58554, Republic of Korea

요 약

보크사이트 잔재물은 알루미늄 산업의 시작과 함께 120년간 지속적으로 발생하고 있는 제련 부산물로 높은 알칼리성과 염도 특성으로 유해물질로 분류되고 있다. 전 세계적으로 연간 1억 5천만톤 이상 꾸준히 증가 중인 잔재물을 다양한 산업 소재로 재활용하기 위해서는 중화 처리가 필요하다. 본 논문에서는 보크사이트 제련과정에서 알칼리성 물질의 형성과정과 최근 수십 년 동안 잔재물의 알칼리도 관리를 위한 몇 가지 기술을 분석하였다. 보크사이트 잔재물은 원광 및 제련 방법에 따라 다양한 특성을 갖기 때문에 알칼리성 물질의 종류, 지역 환경 및 인프라를 고려하여 중화공정을 선택하는 것이 바람직하다.

주제어 : 보크사이트 잔재물, 레드머드, 탈알칼리화, 중화, 알칼리도

Abstract

Bauxite residues represent industrial wastes that have been accumulating over the past 120 years since the beginning of the alumina industry. They are typically classified as harmful substances owing to their strong alkalinity and salinity characteristics. These residues, with quantities steadily increasing by more than 150 million tons annually worldwide, are recycled into various industrial materials using dealkalization processing. This study investigates the generation process of alkaline substances in bauxite smelting and the recent techniques adopted for controlling their alkalinity. The properties of bauxite residues are known to vary depending on the raw mining and digestion methods. Thus, the dealkalization process must be selected considering the type of alkaline material, local environment, and infrastructure.

Key words : bauxite residues, red mud, dealkalization, neutralization, alkalinity

Received : January 17, 2023 · Revised : January 30, 2023 · Accepted : February 6, 2023

§ 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, Muan-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

알루미늄 및 그 합금은 전기 및 열전도성, 경량, 고강도 등 우수한 특성으로 일상생활 및 산업 전반에 걸쳐 널리 사용된다. 알루미늄의 수요가 증가함에 따라 전 세계적으로 알루미늄 산업이 빠르게 확장되고 있다. 레드머드라는 보크사이트 잔재물(Bauxite Residue)은 알루미늄 제련 산업에서 발생하는 알칼리성 고체 폐기물이다¹⁾. 2020년 기준 국내 발생량은 연간 30만톤 이며 전 세계적으로 1억 5천만 톤 이상 증가되고 있다. 2024년까지 누적 총 발생량은 40억 톤에 이를 것으로 추정된다²⁾. 잔재물의 대부분은 습식 처리하여 인공댐으로 이송되거나 건식 또는 반건식 공정으로 처리 후 보관하고 있다.

그러나 보크사이트 잔재물은 알칼리 및 중금속 함량이 높기 때문에 장기간 저장에 광대한 대지가 필요할 뿐 아니라 저장중에 발생할 수 있는 용출수는 주변 토양과 지하수를 오염시켜 다양한 환경 문제를 야기할 수 있다. 또한 입자크기가 매우 미세하기 때문에 바람에 의해 먼지가 발생되기 쉬워 주변 지역에 피해를 줄 수 있다³⁾.

일반적으로 1톤의 알루미늄을 생산시 1-2톤의 보크사이트 잔재물이 발생되는데 보크사이트의 품위와 생산공정에 따라 배출량은 다르다. 잔재물 발생량은 알루미늄 생산량 분포와 일치하며 Fig. 1과 같이 지속적으로 증가될 것으로 예상된다.

보크사이트 잔재물은 유가금속(철, 알루미늄, 티타늄, 갈륨) 및 희토류 희수, 건축자재 생산, 토양개량을 위한 흙

착재료, 촉매 등 재사용을 위해 다방면으로 연구가 수행되었다⁴⁻⁶⁾. 그러나 강한 알칼리 특성으로 재활용이 제한되고 있으며 다양한 연구 중 어느 것도 상업적규모로 확대되지 않았다. 일례로 건축 자재로 사용시 백화현상으로 강도 및 내구성을 문제가 발생할 수 있으며 유가금속 침출의 경우 산 사용량이 많아 경제성이 떨어진다⁷⁾. 따라서 보크사이트 잔재물의 적절한 중화처리는 재활용을 위해 꼭 필요하다.

지난 수십 년 동안 보크사이트 잔재물의 알칼리 특성으로 인한 피해 및 환경 영향을 완화하기 위해 전 세계적으로 많은 연구가 수행되었다. 기존의 중화공정은 주로 수세척, 해수 중화, 염 또는 산 침출, 상압 또는 고압에서의 산성 가스 중화를 포함한다. 최근에는 열수법과 습건식용 합공정에 의한 보크사이트 잔재물의 알칼리 제거에 대한 연구도 보고되고 있다. 본 논문에서는 보크사이트 잔재물의 알칼리 특성에 따른 중화공정의 적용 가능성 및 연구 방향에 대해 조사했다.

2. 보크사이트 잔재물의 개요

알루미늄 제조공정으로는 대표적으로 Bayer공정, 소결공정, 소결-Bayer공정 등이 있으며 알루미늄의 95% 이상은 공정이 간단하고 제조비용이 낮은 Bayer법으로 생산된다. 알루미늄 산업의 고형 폐기물 대부분은 Bayer공정에서 발생되고 있다. 보크사이트 잔재물의 주요 조성은 Table 1과 같으며 그 비율 및 분포는 보크사이트 원광 및

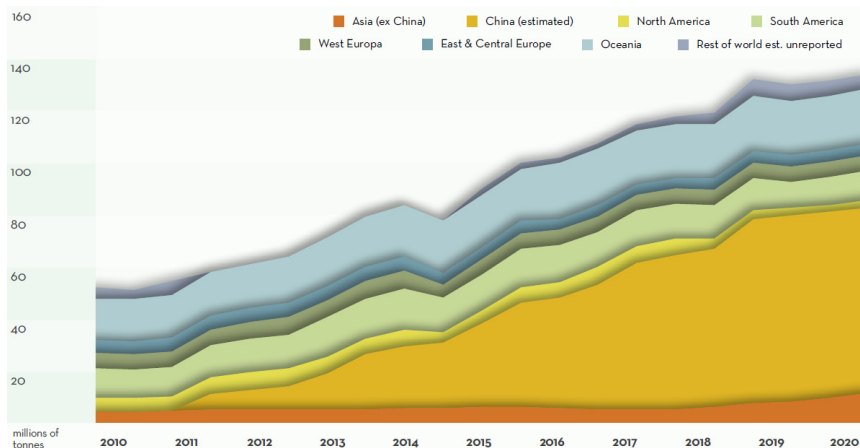


Fig. 1. Trend in annual Alumina Production²⁾.

Table 1. Elemental and mineralogical analysis of bauxite residues⁸⁾

Element	Content			Minerals	Unit cell formula
	Min	Avg±std	Max		
Fe ₂ O ₃	6.8	40.9±15.6	71.9	Hematite Goethite Magnetite	α-Fe ₂ O ₃ α-FeOOH Fe ₃ O ₄
Al ₂ O ₃	2.12	16.3±15.6	33.1	Boehmite Gibbsite Diaspore Sodalite Cancrinite	γ-AlOOH γ-Al(OH) ₃ α-AlOOH Na ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)·(2NaOH, Na ₂ SO ₄) Na ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)·2(CaCO ₃)·0(H ₂ O)
SiO ₂	0.6	9.6±6.7	23.8	Quartz Other	SiO ₂ Illite, muscovite
TiO ₂	2.5	8.8±4.4	22.6	Perovskite Ilmenite	CaTiO ₃ TiFeO ₃
CaO	0.6	8.6±9.4	47.2	Calcite Perovskite Whewellite TCA Hydro-calumite	CaCO ₃ CaTiO ₃ CaC ₂ O ₄ Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃ ·6H ₂ O
Na ₂ O	0.1	4.5±3.3	12.4	Sodalite Cancrinite Dawsonite	Na ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)·(2NaOH, Na ₂ SO ₄) Na ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)·2(CaCO ₃)·0(H ₂ O) NaAl(OH) ₂ ·CO ₃
LOI	4.4	10.0±2.8	21.1		

Table 2. Elemental and mineralogical analysis of the bauxites ores⁸⁾

Element (as oxides)	Content, wt%			Minerals Phases	Unit cell formula
	Min	Avg	Max		
Al ₂ O ₃	20	26-60	70	Gibbsite Boehmite Diaspore	γ-Al(OH) ₃ γ-AlOOH α-AlOOH
Fe ₂ O ₃	0.5	10-35	65	Hematite Goethite	α-Fe ₂ O ₃ α-FeOOH
TiO ₂	0.1	2-4	25	Anatase Rutile Ilmenite	TiO ₂ TiO ₂ TiFeO ₃
SiO ₂	0.1	4-8	15	Kaolinite Quartz	Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈ SiO ₂

추출 공정에 따라 다르다. 보크사이트 잔재물의 pH는 10-13 범위이며 평균 입경은 10μm미만이고 비표면적은 원광의 분쇄정도에 따라 15-58m²/g까지 다양하다. 진밀도는 3-3.3g/cm³이며 벌크밀도는 1.8-3.2g/cm³이다⁸⁾. Fig. 2에 보크사이트로부터 알루미늄을 추출하는 Bayer 공정을 도식화 하였다. Tables 2와 3에 보크사이트 원광의 주요 구성성분, 광물학적 조성 및 Bayer 공정 매개변수를 요약 하였다.

보크사이트 잔재물의 알칼리성 물질은 탈규소 및 용

출공정에서 생성된다. 탈규소 공정은 보크사이트 슬러리를 90°C 온도에서 6-10시간 유지시키는 공정으로 반응성 규소 성분이 가성소다(NaOH)와 반응하여 소달라이트[sodalite, Na₆(Al₆Si₆O₂₄)(2NaOH, Na₂SO₄)]가 생성된다. 용출공정은 일반적으로 고온, 고압 하에서 수행되며, 보크사이트 중 알루미늄 성분은 알루미늄산나트륨(sodium-aluminate, NaAl(OH)₄)으로 용해된다. 용출과정에서 생성된 규산나트륨(sodium silicate, Na₂SiO₃)은 알루미늄산나트륨과 반응하여 알루미늄노규산나트륨 수화물(alumino-

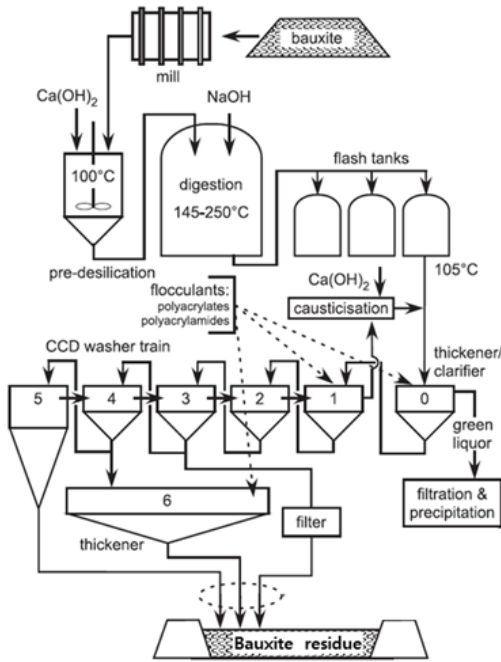
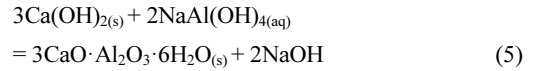
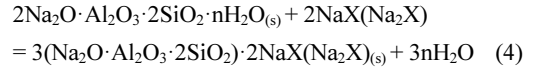
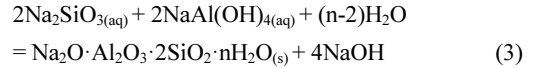
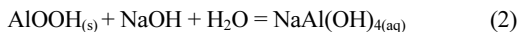


Fig. 2. Simplified Bayer Process⁸⁾.

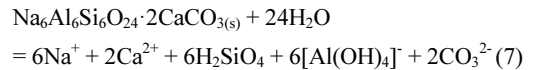
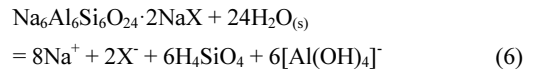
Table 3. Operating conditions in Bayer process of bauxite ores⁸⁾

Main Al mineral	Gibbsite, Al(OH) ₃	Boehmite, γ-AlOOH
Temperature (°C)	104-145	200-232
Pressure (atm)	1.0-3.0	6.0
NaOH (M)	8.9-3.6	5.0-3.6

silicate, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$)로 침전되며 반응 시간이 증가함에 따라 소달라이트가 생성된다. 보크사이트 슬러리에 석회[calcium hydroxide, $Ca(OH)_2$]가 포함되어 있으면 알루미늄나트륨과 반응하여 알루미늄산삼칼슘[tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2(OH)_{12}$]을 형성하고, 이는 규산나트륨과 추가로 반응하여 칼슘 알루미늄노실리케이트 수화물이 된다. 용출 후 침전조를 통해 Bayer모액에서 분리된 보크사이트 잔재물은 가성소다 및 알루미늄나트륨을 회수 하기 위해 역류 경사 분리기에서 순차적으로 세척된다. 용출과정에서 일어나는 여러 반응을 다음에 나타냈다.



보크사이트 잔재물의 알칼리 물질은 용해성과 난용성 알칼리로 분류할 수 있다. 용해성 알칼리물질은 수산화나트륨, 탄산나트륨, 알루미늄산나트륨, 중탄산나트륨 및 규산나트륨 등의 형태로 존재하며 역류경사분리 및 세척 공정을 거치더라도 잔재물 내 일부 잔존한다. 잔재물의 pH가 높은 이유는 이 물질들이 쉽게 음이온을 형성하기 때문이다. 보크사이트 잔재물의 알칼리 성분 중 약 20-25%는 용해성이며 나머지는 난용성 알칼리물질이다. 난용성 알칼리물질은 탈규소 공정 생성물인 소달라이트, 칸크리나이트[Cancriinite, $Na_6(Al_6Si_6O_{24}) \cdot 2(CaCO_3) \cdot 0(H_2O)$], 방해석[Calcite, $CaCO_3$], 알루미늄산삼칼슘 등으로 구성된다. 이들의 용해 반응은 보크사이트 잔재물을 알칼리성으로 만들고 pH 9.2-12.8 범위의 완충 영역을 형성한다. 결과적으로 보크사이트 잔재물의 pH는 이러한 알칼리 물질이 소진될 때까지 크게 변하지 않는다. 알칼리성 물질의 용해 반응을 다음의 식에 나타냈다⁹⁾.

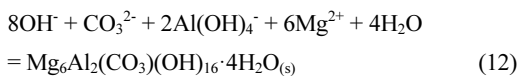
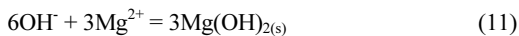


3. 보크사이트 잔재물의 중화기술

3.1. 해수(Sea water) 중화

해수의 평균 염도는 3.5%, 칼슘이온은 1.17%, 마그네슘이온은 3.65%다. 칼슘 및 마그네슘 이온이 보크사이트 잔재물의 수산화이온, 탄산염 및 알루미늄산염의 음이온을

침전시켜 나트륨이온을 방출하여 알칼리도가 감소한다. 일반적으로 pH를 낮추기 위해서는 잔재물 부피의 10-20 배 정도의 해수가 사용되며 최소 30분 이상 반응이 필요하다¹⁰⁾. 중화반응은 pH 8.2-9.0 범위에 도달하기 전에 2 또는 3개의 완충 반응으로 진행되며 이 과정에서 불용성 탄산염(CaCO₃ 및 MgCO₃), 브루사이트[Brucite, Mg(OH)₂], 하이드로탈사이트[Hydrotalcite, Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O] 가식 (9)-(12)에 의해 형성된다¹¹⁾. 사용된 해수는 경도(hardness)가 약 50%감소되고 바다로 다시 배출될 수 있다. 호주에 소재한 알루미늄 제련공장에서는 이 공정을 적용하여 일부 잔재물을 처리 하고 있으며 해양 생태계에 부정적인 영향을 미치지 않는다고 보고하였다¹²⁾.



해수 중화시 수산화이온 및 탄산염의 침전에 의해 pH는 낮아지지만 산중화능력은 유지된다. 하이드로탈사이트의 산중화능력은 해수 중의 탄산염 흡수로 증가되어 산성 토양을 처리할 수 있는 잠재적인 물질로 활용이 가능하다. 또한 해수의 2가 양이온(Ca²⁺ 및 Mg²⁺)은 광물 표면 사이에 정전기력을 형성하여 입자 응집을 촉진하고 침전된 칼슘은 식물의 성장에 도움이 된다. 추가적으로 해수로 중화된 보크사이트 잔재물은 인산염 흡착 성능이 크게 증가하는 것으로 보고되었다. 인은 식물 성장에 필수적인 물질 중 하나로 식물의 재배관점에서 매우 큰 장점이 될 수 있다¹³⁾.

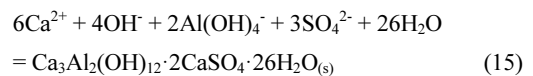
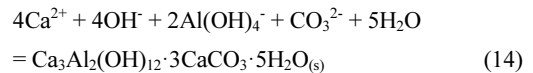
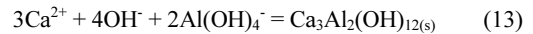
그러나 해수 중화시 하이드로탈사이트와 같은 침전물의 축적으로 토양 배수 시스템이 저하 될 수 있다. 잔재물의 염도는 해수 중화에 의해 감소되지만 대부분의 식물이 성장하기에는 여전히 너무 높은 수준이며 잔류 해수는 담수로 더 씻어내야 성토용 토양으로 활용 가능하다¹¹⁾. 해수 중화를 위해서는 다량의 해수가 필요하기 때문에 내륙 지역에서는 적용하기 어렵다.

해수의 칼슘 및 마그네슘 이온 농도가 높으면 해수 사

용량을 줄일 수 있다. 해수 중화와 유사한 Basecon™ 공정은 인공 염수, 천연 염수 등 칼슘 및 마그네슘 농도가 높은 염수를 사용하여 반응 효율을 개선하였다¹⁴⁾. 주요 화학 반응은 기본적으로 해수 중화방법과 동일하다. Basecon™ 공정에 의해 중화된 보크사이트 잔재물은 북미와 유럽에 환경적으로 무해한 제품으로 등록되었으나 처리량은 극히 제한적이다.

3.2. 석고 중화

난용성의 칼슘염물질인 석고(gypsum, CaSO₄)는 잔재물 중화에 필요한 칼슘 이온을 지속적으로 제공할 수 있다. 중화 원리는 해수 또는 염수의 중화와 유사하며 관련 반응은 다음과 같다.



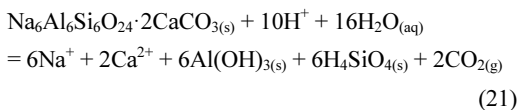
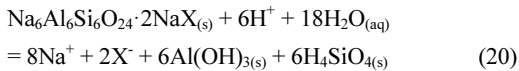
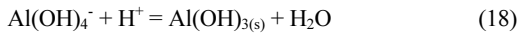
석고는 단단한 성질 때문에 염수 중화보다 중화속도가 훨씬 느리며 알칼리 환원 효율은 석고 용해시 방출되는 칼슘이온의 양에 의해 결정된다. 일반적으로 석고 중화 후 바로 배출된 보크사이트 잔재물의 pH는 약 10.5 수준이며 장기 보관시 pH는 약 8.5-9.0로 감소된다¹⁵⁾. 중화 초기에는 알루미늄산삼칼슘에 의한 완충 효과로 보크사이트 잔재물 pH는 비교적 높은 수준으로 유지되며 장기 보관시 수산화이온과 알루미늄산염이 자연적으로 침전 손실되기 때문에 pH가 감소한다. 응집체를 분해하고 분산시키는 나트륨이온의 대부분은 응집 기능을 갖는 칼슘이온으로 대체되어 잔재물의 미세 응집체 형성을 촉진하고 안정성을 향상시킨다. 잔재물의 벌크 밀도와 강도는 감소하나 다공질 구조에 의한 투과성이 향상되어 염의 침출 및 표층의 농축 현상이 저감된다. 부수적으로 수용성 환경에서 용해성 독성 물질 농도를 감소시킬 수 있다.

산업 부산물인 인산석고 활용시 중화 효과 외 식물에 성장에 필요한 인을 추가적으로 공급할 수 있다. 자메이카 Kirkvine, 아일랜드의 Aughinish제련공장에서는 석고

를 사용하여 보크사이트 잔재물을 중화 했다¹⁶⁾. 인산석고는 보크사이트 잔재물 중화를 위한 효과적인 소재로 활용될 수 있음에도 우리나라의 경우 재활용 및 방사성 물질 규제로 그 활용이 제한되어 약 2천만톤 이상 방치되어 있다.

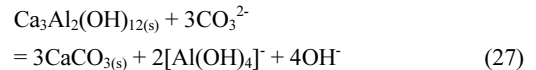
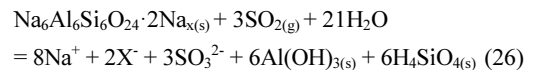
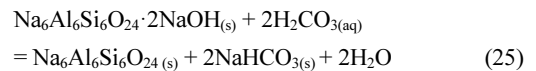
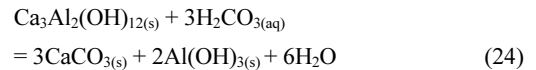
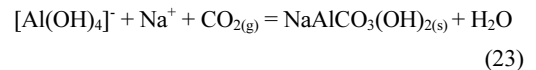
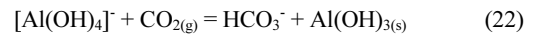
3.3. 산(Acid) 중화

산 중화는 산 침출 뿐만 아니라 산성 가스 격리를 포함한다. 황산, 염산, 질산 및 인산과 같은 무기산을 사용하여 보크사이트 잔재물의 수산화이온, 탄산염 및 산화물을 침출시킬 수 있다. 산을 이용한 중화반응을 다음에 나타냈다¹⁷⁾.



산 중화시 보크사이트 잔재물 중 용해성 알칼리 물질이 먼저 반응하여 pH가 즉시 감소하나 고체상으로 존재하는 난용성 알칼리 물질의 느린 반응으로 pH가 반등한다. 산 사용량을 조절하면 목적 pH 달성과 잔재물의 응집을 촉진하여 물리적 구조를 개선할 수 있다¹⁸⁾. 강산 조건에서는 잔재물 중 규소, 알루미늄 및 철 성분이 용해될 수 있다. 이러한 원소는 콜로이드를 형성하는 경향이 있어 후속 고액 분리를 어렵게 한다. 완전 중화를 위해서는 산 사용량이 많아 처리비용 문제가 발생할 수 있으며 폐산은 비용 절감을 위한 대안이 될 수 있다. 산 중화시 염 농도가 높은 대량의 폐수가 발생되며 이에 대한 조치도 필요하다. 전기투석법으로 폐수중 황산나트륨을 황산과 가성소다로 분해 할 수 있지만 공정이 복잡하고 비용이 많이 든다¹⁹⁾.

산성가스를 이용한 중화연구는 주로 CO₂ 및 SO₂를 사용하였다. 산성 가스는 알칼리와 반응하여 탄산염(중탄산염) 및 아황산염을 형성하며, 황산염에 의한 산화로 보크사이트 잔재물을 중화한다. 수산화이온이 소진됨에 따라 알루미늄산염[Al(OH)₄⁻]은 깁사이트[gibbsite, Al(OH)₃] 및 도소나이트[Dawsonite, NaAlCO₃(OH)₂]로 침전되며 pH 4.1-7.8의 범위에서 안정적으로 존재한다. 산성 가스가 보크사이트 잔재물의 액상 알칼리를 순간적으로 중화시킨 후, 칼슘 함유 알칼리 광물을 용해시킨다. 방해석 또는 칼슘 아황산염 및 비정질 수산화알루미늄은 알루미늄산삼칼슘가 용해되는 동안 형성된다. CO₂가 충분히 공급되는 조건에서 장기간 처리시 소달라이트 케이지 내 나트륨을 용해시킬 수 있다. CO₂의 약산성으로 인해 칸크리나이트와 같은 물질은 중화되기 어렵다. 산성 가스가 충분하지 않거나 노출 시간이 짧으면 중화된 보크사이트 잔재물의 pH가 상승하는데 이는 잔재물의 완충 고체가 고갈되지 않고 지속적으로 용해되어 수산화이온을 용액으로 방출하기 때문이다. 이러한 반응을 다음에 나타냈다²⁰⁾.



1983년 브라질 Alcan제련공장에서는 CO₂ 가스를 이용한 중화공정을 시도했으며 2000년 서호주 Alcoa제련공장(Kwinana)에서는 인근 암모니아 공장에서 배출되는 CO₂ 가스를 이용하여 보크사이트 잔재물을 처리했다. 보

크사이트 잔재물의 탄산화 메커니즘에 대한 연구결과 CO₂ 분압이 증가함에 따라 pH가 크게 감소하고 안정화 상태에 도달하는 시간도 점진적으로 감소한다고 보고되었다²¹⁾. CO₂ 중화공정에 칼슘소스가 공급되면 중화 속도가 크게 향상될 수 있다.

중화가스로 CO₂ 사용시 타산업에서 배출되는 CO₂ 양을 감소시켜 온실효과를 완화하는 데 도움이 될 수 있다. 보크사이트 잔재물은 1톤당 약 16kg에서 102kg의 CO₂를 격리할 수 있다고 보고되었다²²⁾. 격리 능력은 주로 보크사이트 잔재물의 칼슘함량에 따라 달라지는데, 이는 칼슘이 CO₂를 안정하고 불용성인 탄산염으로 광물화하기 때문이다. 현재 보크사이트 잔재물의 발생량을 고려하면 대기 탄산화를 통해 연간 약 600만 톤의 CO₂가 격리될 것으로 예상되며 19세기 후반부터 현재까지 1억 톤 이상의 CO₂가 의도치 않게 보크사이트 잔재물에 격리된 것으로 추정된다. pH 10.5로 탄산화된 보크사이트 잔재물은 산성도 양 및 기타 산업분야에 활용 될 수 있다.

CO₂ 중화의 핵심 문제는 적절한 공급원(암모니아 공장, 석회석 킬른, 시멘트 공장, 화력 발전소, 철 환원 공장 등)의 확보와 이동거리이다. 일본의 Sumitomo제련공장에서는 1970년대 중반부터 배출가스중 SO₂로 소량의 보크사이트 잔재물을 중화했으며 21세기에 들어서면서 이탈리아의 Eurallumina제련공장에서도 유사한 시도를 수행했다. 가스 및 액체상을 연속적으로 공급하는 버블링 시스템을 이용한 시험결과 기체 유량에 비례하여 제거 효율은 상승하였다²³⁾. 최적화된 조건에서 SO₂ 중화시 보크

사이트 잔재물의 잔류 Na₂O는 1% 미만으로 감소될 수 있다. 유동 가스와 보크사이트 잔재물 입자의 접촉이 중요하다. 보크사이트 잔재물은 연소가스 중 SO₂의 97.5%를 제거할 수 있다고 보고되었으며 탈황잔류물은 지오폐리머를 제조하는 데 사용할 수 있다²⁴⁾. 그 밖에 H₂S, NO₂, HF, PO_x와 같은 산성 배기가스를 사용할 수 있으나 폐가스 활용시 중화효율 및 폐가스 흡수 효율을 안정적으로 유지하는 것이 중요하다.

3.4. 건식/습식 야금 기술을 활용한 보크사이트 잔재물의 중화

Fig. 3과 같이 건식야금기술을 활용하여 보크사이트 잔재물에서 나트륨을 제거하는 연구가 보고되었다. Xiaobo Zhu 등의 연구에 따르면 700°C에서 30분 동안 활성화 배소후 온수 세척을 통해 알칼리 성분을 82%까지 제거하였다²⁵⁾. 중화 메커니즘은 활성화 배소과정에서 칸크리나이트가 분해되어 수산화나트륨 수화물과 나이어라이트(nyerereite, Na₂Ca(CO₃)₂)가 생성되어 온수에 용해된다. 또한 급냉시 비결정질상의 증가로 나트륨의 용해율이 증가 할 수 있다. 그러나 건식야금기술은 배소처리에 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 다른 유가성분을 회수하지 않는다면 경제성이 낮다. Zhong Li 등은 2단계 열수 반응으로 알루미늄을 회수하고 알칼리를 제거하였다²⁶⁾. 또한 Zhang Ran 등은 안드라다이트-그로슬라 하이드로가넷 형성을 위한 2단계 반응을 1단계로 단순화하였고 철이 열수 과정에서 중요한 역할을 한다는 것을 발견하였다²⁷⁾.

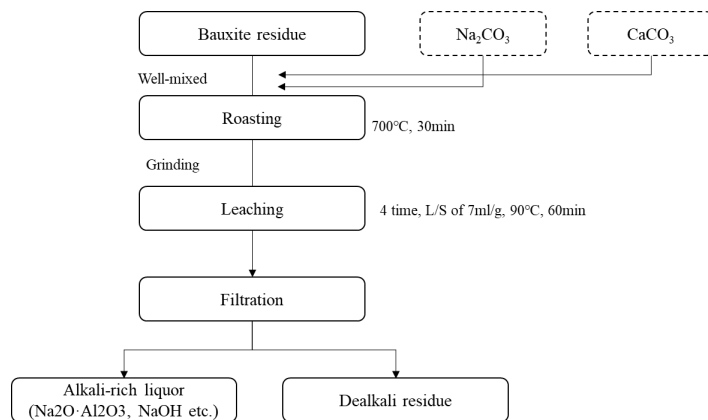


Fig. 3. Flowsheet for the removal of alkali from bauxite residues by pyrometallurgy²⁵⁾.

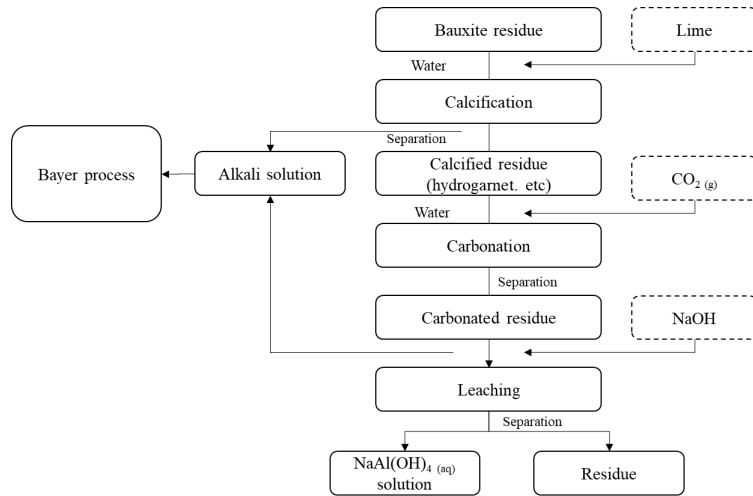


Fig. 4. Flowsheet of calcification-carbonation process for the treatment of bauxite residues²⁸⁾.

저급 보크사이트 또는 보크사이트 잔재물 및 기타 알루미늄 물질을 처리하기 위해 개발된 Calcification-Carbonation 방법은 Fig. 4와 같이 석회화 및 탄화의 두 가지 프로세스를 포함한다. 석회화 과정에서 보크사이트 잔재물(또는 앞서 언급한 다른 알루미늄 재료)은 CaO로 석회화되어 실리카성분을 하이드로가넷으로 변환시켜 알칼리를 회수한다. 후속 탄산화 과정에서 생성된 하이드로가넷은 이산화탄소에 의해 분해되어 규산칼슘, 탄산칼슘 및 수산화알루미늄을 생성하며, 이는 알칼리 침출을 통해 쉽게 회수될 수 있다²⁸⁾.

Calcification-carbonation법은 온도와 CaO투입량이 중요하다. 석회화 온도는 120-180°C이나 칼슘 소스로 알루미늄산칼슘수화물을 사용시 260°C 온도가 필요하다. 혼합물의 CaO/SiO₂(질량비)는 보크사이트 잔재물의 종류에 따라 1.5-5 범위가 적합하다. 탄화 조건은 120°C, 1.2MPa의 CO₂ 분압이며 석회화 과정에서 생성된 하이드로가넷을 분해하여 잔류물에서 알루미늄을 분리할 수 있다. 잔류물의 알칼리(Na₂O) 함량은 0.5% 미만으로 건축 자재 및 식생 복원 용도로 사용이 가능하다. 이 방법은 알루미늄 회수 및 환경 보호에 큰 의미가 있지만 불행히도 경제성이 떨어진다.

3.5. 미생물에 의한 중화

미생물의 대사 산물의 방출로 잔재물의 알칼리가 조절되며 반응기구는 산 중화와 유사하다. 이러한 대사 산물

에는 주로 유기산과 CO₂가 포함된다²⁹⁾. 보크사이트 잔재물의 열악한 통기 조건에서는 혐기성 미생물이 생존할 가능성이 더 높아진다. 혐기성 대사로 아세트산, 프로피온산, 부티르산 및 젖산 등의 유기산이 생성된다.

또한 많은 유산균이 염수알칼리 환경에서 생존할 수 있고 유기 기질의 공급원이 상대적으로 광범위하기 때문에 보크사이트 잔재물에 대한 미생물 기반 개선 가능성이 높다. 미생물은 설탕, 단백질, 지질 및 기타 복합 탄수화물을 소비하는 호기성 호흡 또는 혐기성 대사 동안 CO₂를 생성할 수 있다. 호기성 호흡은 혐기성 대사보다 더 많은 CO₂를 생산하는 것으로 보인다. 그러나 호흡에 의해 생성되는 CO₂는 대기에 영향을 미칠 수 있다. 대사에 의해 생성된 유기 물질(예: 에탄올)은 다른 유기체에 의해 추가로 활용될 수 있으며 궁극적으로 H₂와 CO₂를 생성하여 CO₂ 생성 과정을 연장한다³⁰⁾. 보크사이트 잔재물내 구조적 알칼리성분은 탄산화 속도가 느리기 때문에 호기성 호흡보다 혐기성 대사가 더 유리할 수 있다.

그러나 잔재물의 고유특성(높은 염도 및 알칼리도, 독성금속 등)은 미생물의 성장과 생존에는 가혹한 환경이다. 다른 중화방법을 이용하여 미리 보크사이트 잔재물의 알칼리도를 부분적으로 감소시키면 미생물에 의한 중화 효율을 향상시킬 수 있다. 전반적으로 미생물 기반 중화는 다른 중화방법에 비해 더 긴 시간이 소요되기 때문에 적합한 균주를 선별하고 산성물질 생성을 위한 미생물 대사의 효율성을 향상시키기 위한 연구가 필요하다³¹⁾.

4. 결 론

보크사이트 잔재물은 알루미늄 제련 산업에서 발생하는 알칼리성 고체 폐기물로 산업소재로 재사용하기 위해서는 중화처리가 선행되어야 한다. 산 중화는 단순하고 효율적인 처리 방법으로 타 산업의 폐산 활용시 처리비용을 절감할 수 있다. 산성 배기 가스를 이용할 경우 포집, 운송 비용이 고려되어야 한다. 해수, 석고 중화시 제련소의 위치 및 석고의 수급여건이 관건이며 처리비용이 높고 공정이 복잡한 야금법은 유가 물질 회수가 주목적이 되어야 한다. 미생물 중화는 대사효율을 높일 수 있는 방안을 마련하는 것이 중요하다. 적절한 중화공정을 선택하기 위해서는 잔재물의 특성 및 가용 자원 등을 고려해야 하며 산업밀집도가 높은 우리나라에서는 제도 및 규제 개선을 통해 해수, 폐산, 인산석고, 산성가스(CO₂) 등의 활용이 권장될 필요가 있다. 보크사이트 잔재물의 안전한 관리는 알루미늄 산업의 지속 가능한 발전의 핵심 요소이며 여전히 알루미늄 산업의 큰 과제이다.

References

1. Khairul, M. A., Zanganeh, J., Moghtaderi, B., 2019 : The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud, *Resources, Conservation and Recycling*, 141, pp.483-498.
2. David, B., James, F. R., 2019 : Mineral Commodity Summaries, pp.30, USGS. U.S. Geological Survey
3. Klauber, C., Harwood, N., Hockridge, R., et al., 2016 : Proposed Mechanism for the Formation of Dust Horizons on Bauxite Residue Disposal Areas, *Essential Readings in Light Metals: Volume 1*, pp.951-956.
4. Hong, H.S., Kim, Y.L., Cho, H.J., et al., 2017 : Overview and Future Concerns for Red Mud Recycling Technology and Industry, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 26, pp.12-21.
5. Rai, S., Nimje, M. T., Chaddha, M. J., et al., 2019 : Recovery of iron from bauxite residue using advanced separation techniques, *Miner. Eng.*, 134, pp.222-231.
6. Bruckard, W. J., Calle, C. M., Davidson, R. H., et al., 2013 : Smelting of bauxite residue to form a soluble sodium aluminium silicate phase to recover alumina and soda, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 119, pp.18-26.
7. Tsakiridis, P. E., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., 2004 : Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker, *J. Hazard. Mater.*, 116, pp.103-110.

8. Gräfe, M., Power, G., Klauber, C., 2011 : Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry, *Hydrometallurgy*, 108, pp.60-79.
9. Xue, S., Li, X., Kong, X., et al., 2017 : Alkaline regulation of bauxite residue: A comprehensive review (in Chinese), *Acta Sci Circumstantiae*, 37, pp.2815-2828.
10. Palmer, S. J., Frost, R. L., 2009 : Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques, *JMatS*, 44, pp.55-63.
11. Menzies, N., Fulton, I., Morrell, W., 2004 : Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation, *J. Environ. Qual.*, 33, pp.1877-1884.
12. McConchie, D., Saenger, P., Fawkes, R., 1996 : An environmental assessment of the use of seawater to neutralise bauxite refinery wastes, *Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Minerals, Metals & Materials Society*, pp.407-416.
13. Hanahan, C., McConchie, D., Pohl, J., et al., 2004 : Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud), *Environ. Eng. Sci.*, 21, pp.125-138.
14. McConchie, D., Clark, M., Davies-McConchie, F., 2002 : New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud), in: *Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*, pp.327-332.
15. Harris, M.A., Rengasamy, P., 2004 : Sodium affected subsoils, gypsum, and green-manure: Inter- actions and implications for amelioration of toxic red mud wastes, *Environ. Geol.*, 45, pp.1118-1130.
16. Courtney, R., Mullen, G., Harrington, T., 2009 : An Evaluation of Revegetation Success on Bauxite Residue, *Restor. Ecol.*, 17, pp.350-358.
17. Kirwan, L. J., Hartshorn, A., McMonagle, J. B., et al., 2013 : Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation, *Int. J. Miner. Process.*, 119, pp.40-50.
18. Chvedov, D., Ostap, S., Le, T., 2001 : Surface properties of red mud particles from potentiometric titration, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, 182, pp.131-141.
19. Kishida, M., Harato, T., Tokoro, C., et al., 2017 : In situ remediation of bauxite residue by sulfuric acid leaching and bipolar-membrane electrodialysis, *Hydrometallurgy*, 170, pp.58-67.
20. Smith, P. G., Penniford, R. M., Davies M. G., et al., 2003 : Reactions of Carbon Dioxide with Tri-Calcium Aluminate, *Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy*, pp.1705-1715.
21. Khaitan, S., Dzombak, D. A., Lowry, G. V., 2009 : Mechanisms of Neutralization of Bauxite Residue by Carbon Dioxide, *J. Environ. Eng.*, 135, pp.433-438.
22. Han, Y. S., Ji, S., Lee, P. K., et al., 2017 : Bauxite residue

- neutralization with simultaneous mineral carbonation using atmospheric CO₂, *J. Hazard. Mater.*, 326, pp.87-93.
23. Fois, E., Lallai, A., Mura, G., 2007 : Sulfur Dioxide Absorption in a Bubbling Reactor with Suspensions of Bayer Red Mud, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp.6770-6776.
 24. Wang, X., Zhang, Y., Lv, F., et al., 2015 : Removal of alkali in the red mud by SO₂ and simulated flue gas under mild conditions, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 34, pp. 81- 87.
 25. Zhu, X., Li, W., Guan, X., 2015 : An active dealkalization of red mud with roasting and water leaching, *J. Hazard. Mater.*, 286, pp.85-91.
 26. Zhong, L., Zhang, Y., Zhang, Y., 2009 : Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process, *J. Hazard. Mater.*, 172, pp.1629-1634.
 27. Zhang, R., Zheng, S., Ma, S., et al., 2011 : Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process, *J. Hazard. Mater.*, 189, pp.827-835.
 28. Li, R., Zhang, T., Liu, Y., et al., 2016 : Calcification-carbonation method for red mud processing, *J. Hazard. Mater.*, 316, pp.94-101.
 29. Santini, T. C., Kerr, J. L., Warren, L. A., 2015 : Microbially-driven strategies for bioremediation of bauxite residue, *J. Hazard. Mater.*, 293, pp.131-157.
 30. Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Livingston, A., et al., 2000 : Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study, *Biotechnol. Bioeng.*, 70, pp.533-543.
 31. Banning, N. C., Phillips, I. R., Jones, D. L., et al., 2011 : Development of Microbial Diversity and Functional Potential in Bauxite Residue Sand under Rehabilitation, *Restor. Ecol.*, 19, pp.78-87.

서평섭

- 현재 목포대학교 신소재공학과 박사과정
 - 현재 케이씨(주) 기술연구소 책임연구원
-

이만승

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