

Red Mud를 이용한 토양 및 슬러지내 중금속 제거 특성

김이태, 배우근*, 김우정, 정원식

한국건설기술연구원 건설환경연구부 · *한양대학교 건설교통공학부 건설환경시스템공학전공
itkim@kict.re.kr, wkbae@hanyang.ac.kr, wsjeong@kict.re.kr

<요약문>

Red mud is a waste material formed during the production of alumina when the bauxite ore is subjected to caustic leaching. It is a brick-red colored highly alkaline (pH 10-12) sludge containing mostly oxides of iron, aluminum, titanium, and silica. Red mud, due to its high aluminum, iron, and calcium contents, has been suggested as a cheap adsorbent for removal of toxic metals (e.g., As, Cr, Pb, Cd) as well as for water or wastewater treatment. The basic advantage of red mud is its versatility in application. This study was conducted to evaluate the effect of red mud on stabilization and fixation of heavy metals (such as Pb, Cu, Cr⁶⁺, Cd, Zn) contained in the Al-coating sludge and soil. The results showed that the concentration of heavy metals leached from the treated sludge and soil was low, meeting the regulatory permit level.

key word : red mud, waste lime, heavy metal fixation, sludge, soil

1. 서론

적니(Red Mud)는 보오크사이트 원광석을 베이어공법(Bayer process)을 이용하여 수산화알루미늄 및 알루미늄을 생산하는 과정에서 발생하는 일종의 산업폐기물이다. 국내에는 1993년 대불공단의 한국화학주식회사에서 수산화알루미늄을 생산하면서 2003년 현재 연간 10만톤 이상의 적니가 발생되고 있다. 적니는 pH가 약 12로 매우 높은 알칼리성 무기질 폐기물로서 주변생태계에 악영향을 끼쳐 이의 처리 처분에 많은 문제점을 안고 있다. 현재 발생하는 적니의 주요 처리방법은 해양투기이다. 그러나 해양투기 처리방법은 런던협약에 의해 어려움을 겪고 있고, 국내에서도 2001년 이후 직매립이 어려운 실정으로 이에 따른 적니의 처리 및 재활용 연구가 절실히 요구되고 있다.

국내의 적니 재활용 연구로는 적니를 응집제로 이용하여 폐수내 중금속 이온의 제거에 대한 연구가 주류를 이루고 있다¹⁾²⁾³⁾. 외국의 경우 Red mud에 대한 재활용 연구는 호주, 캐나다, 자마이카, 인도 등 원료인 보오크사이트 생산이 많은 국가나 이를 수입하여 수산화알루미늄을 제조하는 국가에서 활발한 연구가 이루어지고 있다.

적니를 이용한 토양내 중금속 제거에 관한 연구로는 Enzo Lombi 등(2001)이 하수슬러지 매립 등으로 오염된 토양내 중금속 제거 특성을 평가하기 위하여 토양을 채취하여 1Kg의 pot 4개에 각각 Untreated (blank), limed(pH control), Beringite, Red mud의 성분을 채우고 혼합하여 화학적, 생물학적 변화특성

을 평가하였다³⁴⁾. 또한 R. Ciccu 등(2002)⁵⁾은 광산배수로 오염된 토양에서 적니 등 다양한 산업부산물을 이용한 중금속 고정화 연구를 수행하였다. 국내에서는 적니, 부산석회 등 산업부산물을 이용한 토양내 중금속 제거 연구는 거의 없는 실정으로 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구의 목적은 적니를 재활용하기 위한 연구로서 적니의 중금속 이온과의 반응 및 흡착 특성을 이용하여 중금속 함유 슬러지 및 토양내 중금속 이온의 제거 특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 적니는 목포 대불공단의 KC(주)에서 채취하였으며, 함수율은 약 20%이고 pH는 11.8이고 사이즈는 2.9mm 체에 100% 걸러지며, 기타 성상 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 적니의 비교대상으로 부산석회, 상용품 Bauxsol을 이용하였다.

본 연구에 사용된 실험대상 슬러지는 반월공단 알루미늄 가공회사인 D사의 탈수 슬러지를 이용하였다. 슬러지의 함수율은 약 75% 이었으며, pH는 9.71 이었다. 또한 대상 슬러지를 KSLT 및 TCLP 법으로 분석한 중금속 농도를 Table 2에 나타내었다. 또한 실험에 사용된 토양은 중금속의 농도가 높은 pyrite 함유 황철석을 이용하였다. 황철석은 석탄광산층에서 나타나는 암석으로 장기 노출시 황에 의해 pH가 저하되고 암의 중금속이 용출되는 문제가 발생한다.

Table 1. Composition of red mud

Composition	wt%
SiO ₂	10.4
Al ₂ O ₃	15.3
Fe ₂ O ₃	40.5
CaO	5.0
Na ₂ O	5.2
TiO ₂	8.1
Ignition loss	9.5

Table 2. Heavy metals of experiment sludge

Contents	Standard (mg/ℓ)	Concentrations(mg/ℓ)	
		KOEP	TCLP
Cu	3.0	0.558	0.03
Cr	1.5	0.64	ND
Pb	3.0	2.12	0.78
Cd	0.3	0.09	0.09
pH		9.50	4.55

2.2 실험 방법

본 연구는 적니에 의한 토양 및 슬러지내 중금속의 제거특성을 평가하기 위한 것이다. 따라서 첫째, 적니의 중금속 흡착능을 분석하고자 등온흡착 실험을 수행하였다. 그리고 슬러지 및 황철석에서 중금속을 용출시킨 용출수에 적니와 부산석회, 상용제품인 Bauxsol 을 투입하여 중금속의 제거 특성을 분석하였다. 또한 슬러지를 적니 및 부산석회와 일정비율로 혼합하여 시간에 따른 중금속의 농도 변화를 분석하였다.

본 연구에서 용출시험 방법은 국내 용출시험법 비교 연구 결과에 기초하여 KSLT(이하 KS) 및 TCLP 방법을 선정하여 시험하였다. 중금속 용출은 실험대상 슬러지 및 토양을 분쇄하여 9.5mm체를 통과하고 2.5mm체에 남는 시료를 KS 및 TCLP 방법에 의해서 용출하였다. 각 방법에 따라 용출한 후 0.45 및 0.2 μm 여과지에 통과시켜 부유물을 제거한 후 여과액을 원자흡광 분석기(AAS : PERKIN ELMER 2380)를 이용하여 분석하였다. 용출 대상 항목은 현재 공정시험법에서 규제되고 있는 중금속인 Cd, Cr, Cu, Pb 등을 분석하고, 기타 중요한 항목을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속 흡착 시험

적니에 의한 중금속 흡착 특성을 평가하기 위하여 등온흡착시험을 실시하였다. Freundlich 등온흡착식 상수를 Table 3에 나타내었으며, $1/n$ 값이 0.1 - 0.5 이고 K값이 클수록 양호한 흡착제라고 알려져 있으나 적니와 부산석회는 모두 양호한 흡착제라고 보기는 어렵다. 그러나 두 부산물을 혼합한 경우 상대적으로 흡착능이 향상되는 결과를 나타내었다. 또한 Cu와 Cd은 상대적으로 높은 제거를 보여주나 Cr은 모든 경우에서 흡착능이 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구는 적니에 의한 중금속의 흡착능 보다는 장기간의 실험에 의한 화학적인 반응특성을 평가해야 할 것으로 사료된다.

Table 3 Adsorption isotherm parameters

Samples		1 / n	Log K
Red Mud	Cu	0.3649	-2.2283
	Cr	-3.9096	-0.3246
	Cd	1.2248	-1.8989
Lime + Red Mud (7:3)	Cu	0.5206	-2.2177
	Cr	2.9011	-5.6851
	Cd	1.3583	-1.9538
Waste Lime	Cu	1.4010	-0.4828
	Cr	5.9372	-7.4291
	Cd	1.5017	-1.6767

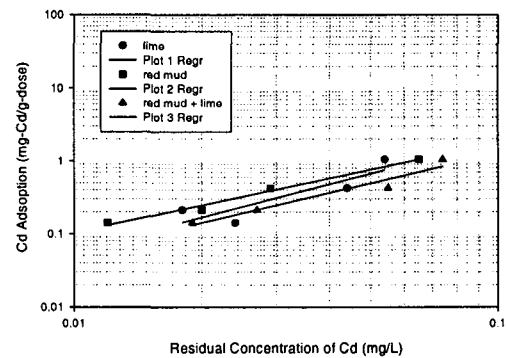


Fig. 1 Adsorption Isotherm of Cd

3.2 적니의 중금속 제거 특성

Fig. 2에 적니를 이용하여 시간에 따른 중금속 제거 및 pH 변화 특성을 나타내었으며, 중금속과의 반응은 2시간 이내에 모두 이루어지는 것으로 나타났다. 그리고 부산석회, 부산석회와 적니 혼합물의 경우에도 유사한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 토양내 중금속이 Clay, 황토 등과 접촉시 30분에서 2시간 이내에 반응이 활발하게 일어난다는 일반적인 보고와 일치하는 결과이다. 특히 모든 실험조건에서 초기 pH의 농도가 1.98 이었으나 2시간 이후 모두 pH 9 이상을 보여, pH가 높을수록 중금속의 제거효율이 높아진다는 결과를 잘 반영하였다.

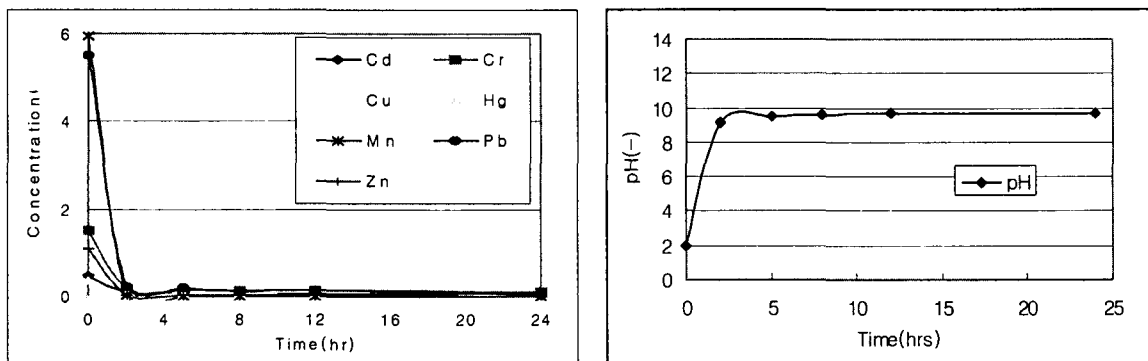


Fig. 2 Variations of heavy metals and pH by red mud with time.

3.3 슬러지 혼합시 중금속 제거 특성

Table 4와 Fig. 3에 적니에 의한 슬러지내 중금속 제거 실험 결과를 나타내었다. 적니 및 부산석회 그리고 혼합물을 실험대상 슬러지와 혼합하고 15일 경과후의 중금속 농도를 분석한 결과, 전체적으로 적니와 부산석회를 혼합한 조건에서 가장 높은 제거효율을 나타내었다. 이러한 결과는 등온흡착시험의 결과와도 일치하고 있다.

Table 4. Results of heavy metals removal after 15days

Contents	Cd	Cr	Cu	Fe
Sludge(V/V)	0.09	0.64	0.558	35.128
Sludge+Lime 5%	0.073	0.111	0.002	0.04
Sludge+Lime 10%	0.004	0.021	0.007	0.024
Sludge+Red mud 10%	0	0.248	0.12	19.556
Sludge+Red mud 20%	0.024	0.056	0.004	4.182
Sludge+(R + L) 10%	0.017	0.043	0.004	0.254
Sludge+(R + L) 20%	0	0.018	0.001	0.079

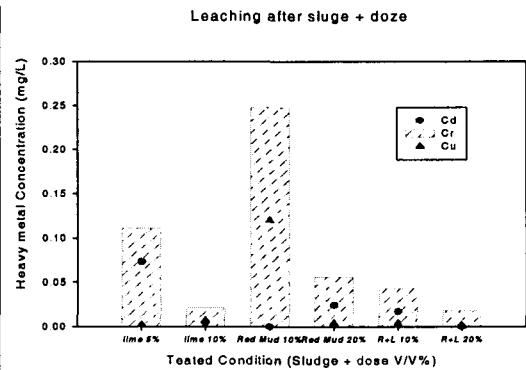


Fig. 3 Results of heavy metal fixation in sludge

4. 결론

본 연구에서는 보오크사이트로부터 알루미늄을 생산하는 과정에서 발생하는 산업부산물인 적니를 이용하여 슬러지 및 토양내 존재하는 중금속을 고정화/안정화 처리 특성을 평가하고자 적니의 중금속 제거 특성을 분석하였다. 실험결과, 적니 단독으로도 높은 중금속 제거율을 나타내었으며, 특히 부산석회를 혼합할 경우 더욱 안정적인 중금속 제거를 보임을 알 수 있었다. 따라서 적니를 중금속 슬러지의 처리 및 광산배수나 고농도 중금속 함유 슬러지에 의해 오염된 토양의 중금속 제거에 재활용할 수 있을 것으로 판단된다.

<감사의 글>

본 연구는 경기지역환경기술개발센터의 2003년도 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

5. 참고문헌

- 1) 김정식, 이재록, 한상원, 황인국, 배재흠, 적니를 이용한 무기응집제의 제조연구, 대한환경공학회지 22(11) 2085-2095(2000),
- 2) 배재흠, 김정식, 유독성 산업 폐수 처리를 위한 적니의 이용연구, 대한환경공학회지, 20(4) 543-556 (1998),
- 3) 이재록, 황인국, 배재흠, 적니응집제에 의한 인산염인 및 중금속이온의 침전응집 특성 연구, 대한 환경공학회지, 25(4) 472-480(2003)

- 4) Enzo Lombardia, Fang-Jie Zhaoa, Gangya Zhanga, Bo Suna, Walter Fitzg, Hao Zhangb, Steve P. McGratha, In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment, *Environmental Pollution* **118**, 435-443, (2002)
- 5) Enzo Lombi, Fang-Jie Zhao, Gerlinde Wieshammer, Gangya Zhang¹, Steve P. McGrath, In situ fixation of metals in soils using bauxite residue : biological effects, *Environmental Pollution*, **118**, 445-452, (2002)
- 6) R. Ciccu ^a, M. Ghiani ^a, A. Serci ^a, S. Fadda ^b, R. Peretti ^b, A. Zucca ^b, Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes, *Minerals Engineering*, **16**, 187-192, (2003)