

Red mud를 이용한 중금속 Cd 및 Pb의 흡착제거 특성

Removal Characteristics of Cd and Pb by Adsorption on Red Mud

임수빈[†] · 김재곤¹⁾ · 송호철²⁾

Yim, Soobin · Kim, Jaegon · Song, Hocheol

ABSTRACT : The objective of this study is to investigate the removal characteristics of cadmium(Cd) and lead(Pb) by adsorption on red mud and to study the adsorption characteristics of Cd and Pb using red mud activated by acid treatment and calcination. The adsorption of Cd and Pb on red mud was significantly achieved within 1 hour and equilibrated after 5 hours. The adsorption capacity of Cd and Pb on red mud increased with increasing pH. The neutralization of red mud by distilled water or acid and the activation of red mud by acid treatment or calcination decreased the adsorption capacity of Cd and Pb on red mud, suggesting that Cd and Pb could be effectively eliminated by adsorption on red mud without any pretreatment or modification. Both Langmuir and Freundlich models were successfully applied to describe the adsorption behavior of Cd and Pb on red mud. The q_m of Langmuir adsorption model and K_F of Freundlich adsorption model were 5.230mg/g and 1.118mg/g for Cd and 22.222mg/g and 7.241mg/g for Pb, respectively.

Keywords : Red mud, Cadmium, Lead, Adsorption, Activation

요지 : 본 연구에서는 red mud를 흡착제로 이용하여 산성광산배수내 대표적인 유해 중금속인 Cd와 Pb의 흡착특성을 파악하고, 산처리와 소성처리 방식으로 활성화된 red mud에 의한 Cd와 Pb의 중금속 흡착능의 변화를 알아보고자 하였다. Red mud에 대한 Cd와 Pb의 흡착은 반응시간 30분 이내에 대부분 발생하였으며, 5시간 경과 후에는 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다. pH가 증가할수록 red mud에 대한 Cd 및 Pb의 흡착은 증가하는 것으로 나타났다. Red mud를 증류수 혹은 산으로 중화 처리하거나 산처리 혹은 소성처리 등과 같은 활성화 처리할 경우 Cd와 Pb에 대한 red mud의 흡착능은 오히려 감소하는 것으로 나타났으므로 red mud를 이용한 Cd와 Pb의 흡착제거는 가공하지 않은 원 상태의 red mud를 이용하는 것이 효과적인 것으로 파악되었다. Red mud에 대한 Cd와 Pb의 흡착거동은 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착모델에 모두 잘 적용되었으며, Red mud 흡착제에 대한 Langmuir 등온흡착식의 q_m 과 Freundlich 등온흡착식의 K_F 상수값은 Cd에 대하여 각각 5.230mg/g와 1.118mg/g이었으며 Pb에 대해서는 각각 22.222mg/g와 7.241mg/g의 값을 나타내고 있었다.

주요어 : Red mud, 카드뮴, 납, 흡착, 활성화

1. 서 론

Red mud는 보크사이트 광물에서 알루미늄을 제련하는 과정에서 발생하는 산업부산물로서 Fe_2O_3 와 같은 iron oxide의 구성비가 매우 높으며 제련과정에서 사용되는 NaOH의 영향으로 강알칼리를 유발하는 특징을 가지고 있다(Paramguru 등, 2005). 또한 red mud는 hematite, maghemite, gibbsite, boehmite, quartz 등 다양한 형태의 mineral을 함유하고 있고 이러한 mineral들은 각기 다른 pH_{PZC} 를 가지고 있기 때문에 수용액 상의 일정한 pH에서 서로 다른 형태의 전하를 가질 수 있는 성질을 가지고 있다. 이러한 red mud의 특성은 Cd, Pb, Cu, As 등 다양한 중금속을 함유하고 있는 산성광산배수의 처리에 red mud가 효과적인 흡착제로 이용될 가능성

을 높여 주는데, 특히 red mud는 산업부산물로 다량 발생되기 때문에 산성광산배수내 중금속 처리에 red mud가 활용될 경우 저비용·고효율의 중금속 흡착제로 개발될 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 red mud 산업부산물을 이용한 광산배수내 중금속의 제거에 관한 국내연구는 매우 제한적이며, 이에 대한 연구는 대부분 해외연구자들에 의하여 연구가 수행되어 왔다.

Zouboulis 등(1993)은 red mud를 Ni의 흡착제로 이용할 수 있다는 가능성을 제시하였고, 그 후 Apak 등(1998)이 Cu, Cd와 Pb가 red mud에 효과적으로 흡착 제거될 수 있다는 사실을 발표하였다. Gupta 등(2001)과 Erdem 등(2004)은 Pb와 Cr에 대하여 활성화된 red mud를 사용하여 red mud가 효과적인 흡착제임을 확인하였으며, Vaclavikova 등(2005)

1) 비회원, 한국지질자원연구원 지질재해연구실

2) 비회원, 세종대학교 환경에너지융합학과

† 정회원, 경성대학교 환경공학과 조교수(E-mail : ysb9643@ks.ac.kr)

은 red mud를 Cd, Zn, Cu, Pb 중금속 제거에 이용한 결과 Cd와 Zn에 대해 높은 흡착능을 얻을 수 있었다는 사실을 확인하였다. Altundoğan 등(2000)과 Bertocchi 등(2006)은 red mud를 이용한 As(II)과 As(V)의 흡착실험에서 적정한 pH 영역에서 As(III)과 As(V)에 대한 red mud의 흡착능이 매우 큰 것으로 보고하고 있다. 국내에서는 일부 연구자들이 red mud에 의한 중금속 제거에 대한 기초연구를 수행한 바 있다(배재흠 등, 1998; Han 등, 2000; 김이태 등, 2003).

한편 최근에는 red mud의 산처리 혹은 소성처리를 통하여 red mud의 중금속 흡착능을 향상시키는 연구들이 많은 연구자들에 의해 주목받고 현재 수행 중에 있다. Gupta와 Sharma(2002)의 연구에 의하면 H₂O₂로 처리 후 500°C에서 소성시킨 red mud를 이용하여 실험한 결과, 소성하지 않은 red mud를 이용한 경우보다 Cd와 Zn의 흡착능이 더 우수하다는 결과를 얻은 것으로 보고되고 있다. Altundoğan 등(2000)은 As(II)과 As(V)의 red mud의 표면흡착에 대한 연구에서 산처리로 활성화된 red mud에 대해서 As의 흡착능은 증가한다는 결과를 발표하였고, Genç-Fuhrman 등(2004)은 바닷물로 중화된 red mud(Bauxsol™)을 이용한 As(III)와 As(V)의 흡착연구에서 산처리와 소성처리로 활성화된 red mud가 As(III)와 As(V)의 흡착능을 향상시켰다는 결과를 보고하였다. Erdem 등(2004)도 red mud에 대하여 소성처리를 하는 것이 효과가 제한적이기는 하지만 Cr(VI)의 흡착능이 증가하였다는 사실을 밝혔다. 하지만 이와는 반대로 산처리와 소성처리의 활성화가 오히려 중금속의 흡착능력을 저하시킨다는 상반된 결과도 보고되고 있다. Apak 등(1998)은 red mud를 20% HCl 산처리와 600°C 소성처리 방법으로 활성화된 red mud를 이용한 중금속 흡착실험에서 산처리와 소성처리 방법 모두 red mud의 흡착능력을 저하시켰으며 오히려 활성화를 하지 않은 미활성 red mud에서 흡착능이 더 양호하다는 사실을 보여주고 있었다. Santona 등(2006)은 산처리된 red mud와 미처리된 red mud를 대상으로 Pb, Cd, Zn 중금속의 흡착특성에 대하여 조사하였는데, HCl로 산처리된 red mud는 중금속 흡착능력이 약 30% 정도 감소되는 결과를 보고하였다. 이러한 기존의 연구결과들을 통해 볼 때 산업부산물로 생성되는 red mud 자체의 물리화학적 특성과 red mud의 활성화 방법에 따라 red mud에 의한 중금속의 흡착제거 특성이 크게 변화될 것으로 예상되기 때문에, 국내에서 생산되고 있는 red mud의 물리화학적 특성과

다양한 활성화 방법에 따른 red mud의 중금속 흡착능의 특성과 약에 대한 연구는 매우 의미 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 산업부산물로 생성되는 red mud를 흡착제로 이용하여 산성광산배수내 대표적인 유해 중금속인 Cd와 Pb의 흡착특성을 파악하고, 다양한 산처리와 소성처리 방식으로 활성화된 red mud에 의한 Cd와 Pb의 중금속 흡착능의 변화를 알아보려고 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 red mud는 목포 대불공단에서 발생되는 산업부산물(KC(주))을 이용하였으며, red mud의 성분 분석을 위하여 X-선 형광분석기(X-Ray Fluorescence Analyzer) (PW2400, PHILIPS)를 이용하였다. 표 1은 XRF를 이용하여 얻은 red mud의 화학구성성분을 나타내고 있다. 분석결과 red mud의 구성성분은 Fe₂O₃ > Al₂O₃ > SiO₂ > TiO₂ > CaO > Na₂O 순으로 Fe₂O₃, Al₂O₃가 전체의 함유량의 60% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. Red mud에 의한 중금속 Cd와 Pb의 흡착실험을 수행하기 위하여 CdCl₂·2.5H₂O와 PbCl₂ (Junsei, Japan) 약품을 사용하여 실험목적에 맞게 중금속 Cd와 Pb의 농도를 조정하여 사용하였다.

2.1.1 Red mud의 중성화(Neutralization)

Red mud의 경우 알칼리 유발물질을 다량 포함하고 있기 때문에 수용액상에서 pH는 11~12 이상으로 증가하게 된다. pH가 11이상의 높은 상태에서는 중금속이 수산화물과 결합하여 Me(OH)₂ 형태로 침전하는 침전반응이 주요 반응이 되므로 red mud의 중금속 흡착특성을 파악하기 위해서는 red mud에 대한 중화과정이 필요하였다. Red mud의 중화는 증류수와 산을 이용하는 2가지 방식으로 진행하였다. 증류수를 이용한 중화처리는 증류수 1L에 30~40g의 red mud를 섞어서 30분간 혼합하고 1시간 동안 침전시키는 방식으로, 수용액 pH가 8.5~9.0이 될 때까지 세척과 침전과정을 반복 수행하였다. 산을 이용한 중화처리방법은 증류수 1L에 red mud 30~40g을 투입한 후 1M HCl을 이용하여 red mud의 알칼리 유발성분을 강제로 용출시키는 방식으로 진행되었다. 이렇게 증류수 및 산 중화방식으로 중화된 red mud는

표 1. 흡착제로 이용된 red mud의 화학성분 분석결과

Components	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	Others
Content(%)	41.3	21.8	9.9	7.7	7.0	6.7	5.6

105°C에서 24hr 건조한 뒤, red mud 활성화 과정을 거치도록 하였다.

2.1.2 Red mud의 활성화(Activation)

중화된 red mud을 대상으로 산처리와 소성처리 과정을 통하여 red mud를 활성화 시켰다. 산처리는 0.1~1.0M의 HCl을 이용하여 산과 red mud의 양을 4:1의 비율로 혼합하여 2시간 동안 hot plate 위에서 끓이면서 반응시켰다. 0.1~1.0M HCl을 이용하여 산처리된 red mud는 증류수를 사용하여 수차례 세척한 후 105°C에서 24hr 건조한 뒤 사용하였다. 소성처리는 온도 200, 400, 600, 800°C에서 red mud를 2시간 동안 전기로에서 소성시켜 사용하였으며, 산처리된 red mud는 증류수를 사용하여 수차례 세척한 후 105°C에서 24hr 건조한 뒤 사용하였다. 활성화과정이 완료된 red mud는 ASTM 표준체(#200체 통과, #300체 잔류)를 사용하여 체분리 후 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 회분식 흡착실험

Red mud에 의한 중금속 Cd와 Pb의 흡착실험을 수행하기 위하여 실험목적에 맞게 중금속 Cd와 Pb의 농도를 조정한 후 50mL polystyrene tube에 red mud 흡착제 농도가 각각 0.1~10%가 될 수 있도록 중금속 용액 40mL에 적절한 양의 red mud를 주입하였다. 중화된 red mud의 경우에도 pH의 변화가 예상되었기 때문에 일정한 pH를 유지시키기 위하여 Acetic acid-Sodium acetate 완충용액을 사용하였다. 아세트산 완충용액은 pKa가 4.7로서 pH 4~7.5 범위의 실험에 이용하였으며 아세트산 완충용액은 0.1~0.5M 농도 범위에서 실험조건에 맞게 이용하였다. 항온조에서 25°C상태로 5시간 동안 150rpm의 속도로 shaking한 후 원심분리기를 이용하여 고액분리 후 상등액을 분취하였으며, 0.45µm membrane filter를 사용하여 여과한 후 ICP-AES(Optima2100DV, Perkin Elmer)로 분석하였다.

Red mud 표면에 흡착된 중금속량은 다음 식 (1)과 같이 산출하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (1)$$

여기서 q_e 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 중금속의 질량(mg/g), C_o 는 중금속의 초기농도(mg/L), C_e 는 평형상태에서의 중금속 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 은 red mud 흡착제의 질량(g)을 나타낸다.

2.2.2 흡착 kinetic 실험

시간에 따른 red mud에 의한 Cd와 Pb의 흡착거동과 흡착 평형시간을 파악하기 위하여 red mud를 사용하여 pH 5.0의 조건에서 24hr까지 흡착 kinetic 실험을 수행하였다. 회분식 반응조에 총 40mL의 용액을 red mud 2%를 첨가하여, 경과 시간에 따른 Cd와 Pb의 잔류농도를 측정하였다.

2.3 흡착거동의 해석

Red mud에 대한 Cd와 Pb의 흡착거동을 해석하기 위하여 평형상태에서 얻어진 흡착실험의 결과자료를 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 분석하였다.

2.3.1 Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 흡착제의 최대 흡착능을 나타낼 때 사용되는 식으로서 Langmuir 등온흡착식은 다음 식 (2)와 같이 표현이 가능하다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

여기서 q_e (mg/g) : 평형상태에서의 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량, q_m (mg/g) : 중금속 이온의 최대 흡착량, C_e (mg/L) : 흡착질의 용액상 평형농도, K_L (L/mg) : 흡착제에 대한 흡착질의 친화도를 나타내는 평형흡착계수

식 (2)에 나타나 있는 Langmuir 흡착계수 K_L 와 q_m 은 식 (2)에서 변형된 식 (3)에서 계산될 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

2.3.2 Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식은 흡착질의 흡착은 비균질 흡착제 표면에서 일어난다는 가정 하에 세워진 흡착식으로서 Freundlich 등온흡착식은 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서 q_e (mg/g) : 평형상태에서의 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량, C_e (mg/L) : 용액상에서의 중금속 이온의 평형농도, K_F (mg/g)과 n 은 흡착제의 최대 흡착능과 흡착 에너지에 관련된 Freundlich 흡착계수

Freundlich 흡착계수 K_F (mg/g)과 n 은 식 (4)에서 변형된 식 (5)에서 계산될 수 있다.

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

3. 실험결과 및 고찰

3.1 흡착 Kinetic 실험

시간에 따른 red mud에 의한 Cd와 Pb의 흡착거동과 흡착 평형시간을 파악하기 위하여 red mud를 사용하여 pH 5.0의 조건에서 24hr까지 kinetic 실험을 수행하였다. 그림 1은 시간에 따른 red mud에 대한 Cd와 Pb의 흡착거동을 나타낸 것으로서 Cd의 경우 1시간 이내에 80% 이상의 Cd가 흡착되었으며 Pb의 경우 1시간 이내에 95% 이상의 Pb가 red mud 표면에 흡착되는 것으로 파악되었다. Cd와 Pb 모두 반응시간 5시간 경과 후에는 평형에 도달한 것으로 나타났다. 향후 Cd와 Pb의 회분식 흡착실험은 반응시간을 5hr을 기준으로 실시하였다.

3.2 Cd와 Pb의 red mud 흡착에 미치는 pH의 영향

Red mud에 대한 Cd와 Pb의 흡착에 미치는 pH의 영향을 파악하기 위하여 red mud를 대상으로 pH에 따른 Cd와 Pb 중금속의 흡착능의 변화를 조사하였다. 본 실험의 pH 범위는 Cd와 Pb 중금속이 수산기와 결합하여 침전반응을 일으키지 않도록 pH를 Cd와 Pb에 대하여 각각 pH 7.5와 pH 6.0 이하로 조정하였다. 그림 2는 pH에 따른 red mud에 대한 Cd와 Pb의 흡착제거 실험결과를 나타낸 것이다.

그림 2에서 보듯이 Cd와 Pb 중금속에 대하여 모두 pH가 증가함에 따라 흡착능(q_e)도 증가하는 사실을 확인할 수 있었다. 특히 침전반응이 일어나지 않는 pH 범위(Cd : pH 8.0 이하, Pb : pH 6.0 이하)에서 red mud의 중금속의 흡착능(q_e)은 Cd와 Pb에 대해 pH 7.24와 pH 5.83의 조건에서 각각 4.3

mg/g과 14.9mg/g인 것으로 확인되었다. pH가 감소할수록 중금속 흡착제거효율이 떨어지는 것은 용액내 H^+ 농도가 높을 경우 용액 중의 중금속 양이온과 흡착체 표면을 상대로 서로 경쟁하기 때문인 것으로 생각된다.

Cd와 Pb에 대한 red mud의 흡착능을 비교하기 위하여 평형 pH가 유사한 조건인 평형 pH 5.8 부근에서 red mud에 대한 Cd 흡착능과 Pb 흡착능을 비교해 볼 때 q_e 값은 각각 1.7mg/g과 14.9mg/g으로서 Pb에 대한 red mud의 흡착능이 Cd보다 훨씬 크다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 pH 증가에 대한 흡착능(q_e)의 변화의 폭도 Pb가 Cd보다 큰 것으로 나타났다. 이렇게 red mud에 의한 두 중금속 Cd와 Pb에 대한 흡착능의 크기가 $Pb > Cd$ 의 순으로 나타난 것은 Pb의 수화된 착이온의 반경이 다른 중금속보다 작기 때문에 흡착제거가 더 많이 발생한 것으로 판단된다.

3.3 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 따른 Cd 및 Pb 흡착제거 특성

본 실험에서는 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 따른 red mud를 이용하여 Cd와 Pb의 중금속 제거특성을 파악하고자 하였다. 실험에 사용된 red mud는 중화 전처리후 활성화하는 방식으로 2단계의 처리를 거쳐 개질되었다. 실험에 사용된 red mud에 대한 중화 전처리는 red mud에 대해 전처리를 하지 않은 미전처리 방식, 증류수를 이용한 증류수 중화 전처리 방식, 1M의 HCl을 이용한 산 중화 전처리방식 총 3가지 방식으로 나누어 실시되었다. 일단 중화 전처리된 red mud에 대해서는 활성화하지 않은 미활성화 방식, 산으로 활성화한 산 활성화 방식, 소성형태로 활성화한 소성 활성화 방식 등 3가지 방식으로 나누어 red mud를 활성화 하였다. Cd와 Pb에 대하여 각각 0.5M과 0.1M의 Acetic acid-Sodium acetate 완충용액을 이용하였으며 pH는 5.5를 기준으로 조정하였다. pH 5.5에서는 Pb의 흡착능이 Cd보다 클 것으로

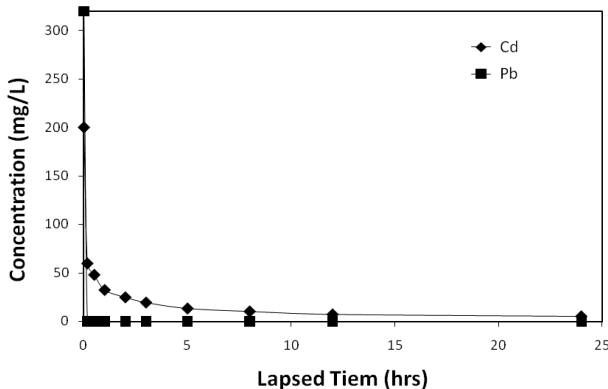


그림 1. 시간에 따른 Cd와 Pb의 흡착거동

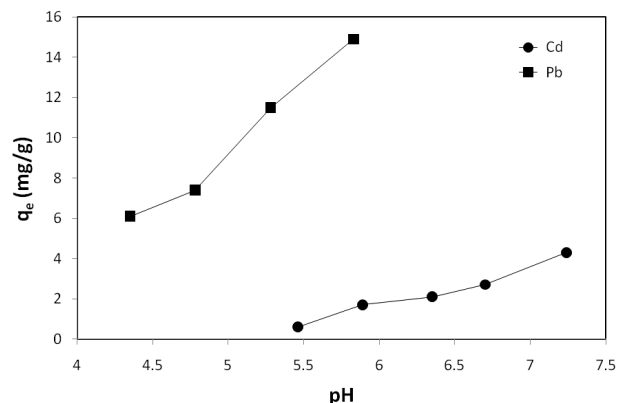


그림 2. pH에 따른 red mud 흡착제에 대한 Cd와 Pb의 흡착능의 변화

표 2. 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 따른 중금속 제거실험 결과

Red mud		Species							
중화 전처리	활성화	Cd				Pb			
		반응후 pH	농도 (mg/L)	제거효율 (%)	흡착능(q_e) (mg/g)	반응후 pH	농도 (mg/L)	제거효율 (%)	흡착능(q_e) (mg/g)
NP	RM	5.75	71.4	35.1	1.29	5.57	8.4	91.6	18.32
	RM _a	5.54	84.6	23.1	0.85	5.40	37.3	62.7	12.54
	RM _c	5.74	84.6	23.1	0.85	5.49	41.6	58.4	11.68
DP	RM	5.53	77.3	29.7	1.09	5.41	25.4	74.6	14.92
	RM _a	5.42	89.6	18.5	0.68	5.29	47.4	52.6	10.52
	RM _c	5.56	103.1	6.3	0.23	5.39	35.4	64.6	12.92
AP	RM	5.53	85.9	21.9	0.80	5.38	49.1	50.9	10.18
	RM _a	5.54	93.7	14.8	0.54	5.30	61.8	38.2	7.64
	RM _c	5.57	99.1	9.9	0.36	5.38	51.2	48.8	9.76

NP(No Pretreatment) : 미전처리 방식, DP(Distilled water-Pretreatment) : 증류수를 이용한 중화 전처리 방식, AP(Acid Pretreatment) : 1M HCl을 이용한 중화 전처리 방식, RM : 미활성화 red mud, RM_a : 0.25M HCl 이용하여 활성화된 red mud, RM_c : 700°C에서 소성처리(calcination treatment)하여 활성화된 red mud

예상되었기 때문에 red mud 흡착제의 농도는 Cd와 Pb에 대하여 각각 3.0%와 0.5%를 사용하였다. 표 2는 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 따른 중금속 제거실험 결과를 나타낸 것이다.

그림 3은 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 의해 개질된 red mud에 대한 Cd의 흡착능을 나타낸 것이다. 그림 3에서 중화 전처리 방식에 따른 Cd에 대한 red mud의 흡착능을 비교하여 보면, 중화를 위하여 아무런 처리를 하지 않은 미전처리방식에 의한 red mud의 경우 흡착능(q_e)이 1.29mg/g으로서 가장 큰 값을 보였다. 증류수 중화 전처리 방식과 산 중화 전처리 방식에 의한 red mud의 Cd 흡착능은 각각 1.09 mg/g와 0.80mg/g으로 나타났다. 결과적으로 중화 처리방식에 따른 red mud에 의한 Cd의 흡착능의 크기는 미전처리(NP) > 증류수 중화 전처리(DP) > 산 중화 전처리(AP)의 순으로 나타났다.

그림 3에서 활성화 방식에 의한 red mud에 대한 Cd의 흡

착능 비교실험 결과, 3가지 중화 전처리 방식에 대해 모두 미활성화된 red mud(RM)가 가장 큰 Cd 흡착능(q_e)을 가지고 있는 것으로 나타났다. 미전처리된 red mud(NP)에 대해서는 산처리 활성화 방식(RM_a)과 소성처리 활성화 방식(RM_c)이 거의 동일한 흡착능(q_e)을 보인 반면, 증류수 전처리방식(DP)과 산 전처리방식(AP)으로 중화된 red mud는 산처리 활성화방식에 의한 red mud(RM_a)가 소성처리 활성화 방식에 의한 red mud(RM_c)보다 더 큰 흡착능(q_e)을 보였다. 결과적으로 활성화 방식에 따른 red mud에 의한 Cd의 흡착능의 크기는 모든 중화 전처리 방식에 대해서 미활성화(RM) > 산처리 활성화(RM_a) > 소성처리 활성화(RM_c)의 순으로 나타났다.

그림 4는 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 의해 개질된 red mud에 대한 Pb의 흡착능을 나타낸 것이다. 그림 4에서 중화 전처리 방식에 따른 Pb에 대한 red mud의 흡착능을 비교하여 보면 미전처리 방식에 의한 red mud에서 가장 큰

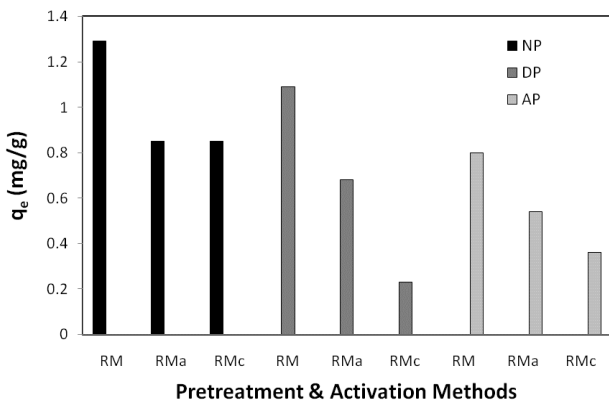


그림 3. 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 따른 Cd의 흡착능

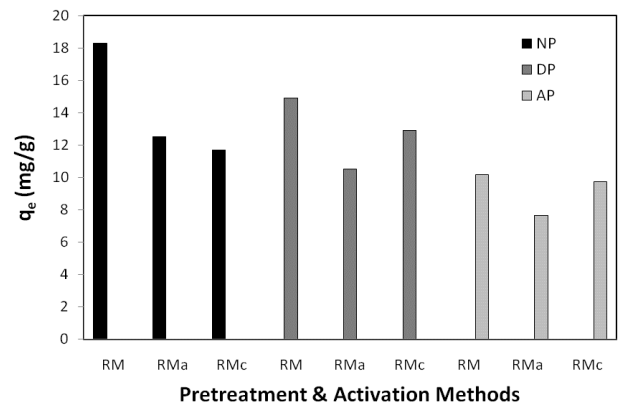


그림 4. 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 따른 Pb의 흡착능

Pb 흡착능(q_e) 18.32mg/g을 보였으며 증류수 중화 전처리 방식과 산 중화 전처리 방식에 의한 red mud의 Pb 흡착능은 각각 14.92mg/g과 10.18mg/g으로 나타났다. 결과적으로 중화처리 방식에 따른 red mud에 의한 Pb의 흡착능의 크기는 미전처리(NP) > 증류수 중화 전처리(DP) > 산 중화 전처리(AP)의 순으로 나타났다.

그림 4에서 활성화 방식에 의한 red mud의 Pb의 흡착능 비교실험에서 3가지 전처리 방식으로 개질된 red mud에 대해 모두 활성화된 red mud(RM_a , RM_c)보다 미활성화된 red mud(RM)가 더 큰 흡착능(q_e)을 나타냈다. 미전처리된 red mud(NP)에 대해서는 소성처리 활성화 방식(RM_c)이 산처리 활성화 방식(RM_a)보다 흡착능(q_e)이 더 큰 것으로 나타났지만 반면에 증류수(DP) 및 산(AP)으로 전처리된 red mud에서는 산처리 활성화 방식(RM_a)이 소성처리 활성화 방식(RM_c)보다 큰 흡착능(q_e)을 보였다. 결과적으로 활성화 방식에 따른 red mud에 의한 Pb의 흡착능의 크기는 미전처리된 red mud에 대해서는 미활성화(RM) > 소성처리 활성화(RM_c) > 산처리 활성화(RM_a)의 순이었고 증류수나 산으로 전처리된 red mud에 대해서는 미활성화(RM) > 산처리 활성화(RM_a) > 소성처리 활성화(RM_c)의 순으로 나타났다.

그림 3과 그림 4에 나타난 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 의한 red mud의 Cd와 Pb에 대한 흡착능의 실험결과를 통해, 중화 전처리는 증류수 혹은 산을 이용하는 방식보다는 전처리를 하지 않은 원상태의 red mud를 이용하는 것이 중금속 Cd와 Pb의 흡착능 향상에 효과적인 것으로 나타났으며 활성화 방식에서도 red mud를 산처리나 소성처리 하지 않은 원상태의 red mud가 중금속 Cd와 Pb에 대한 흡착 제거 효율 측면에서도 효과가 큰 것으로 파악되었다. 따라서 red mud를 이용하여 중금속의 흡착제거를 할 경우 중화처리 및 활성화 하지 않은 원 상태의 red mud를 이용하는 것이 중금속 Cd와 Pb의 흡착제거에 가장 효과적인 것으로 생각된다.

한편, 중화 전처리 방식과 활성화 방식에 의한 red mud에

대한 Cd와 Pb에 대한 흡착능에 관한 본 연구의 실험결과는 Santana 등(2006)이 발표한 red mud의 산처리는 오히려 중금속의 흡착능을 저하시킨다는 연구결과와 Apak 등(1998)이 20% HCl로 산처리되고 600°C 소성처리된 red mud에 대한 중금속 흡착실험에서 산처리와 소성처리 방법 모두 red mud의 흡착능력을 저하시켰다는 연구결과와 일치하고 있었다. 본 실험에서 red mud의 산처리 활성화에 의해 흡착능이 감소하는 것은 중금속의 흡착능에 큰 영향을 미칠 수 있는 cancrinite 성분이나 zeolite의 성분이 산처리의 산성조건 혹은 소성처리의 높은 온도 조건하에서 일정부분 용해되거나 mineral 구조가 변형되었기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 일부 연구자들(Gupta 등, 2001; Altundoğan 등, 2000; Genç-Fuhrman 등, 2004)은 활성화된 red mud를 이용한 중금속 제거실험에서 red mud를 HCl로 산처리 혹은 소성처리 할 경우 중금속에 대한 red mud의 흡착능이 증가한다는 결과를 보고하고 있는데, 이와 같이 red mud에 대한 활성화가 중금속 흡착을 향상시키거나 저감시키는 방향으로 서로 상이한 결과가 얻어지는 이유는 국가별 혹은 지역별 알루미늄 제련공정의 특성이나 Bauxite 자체의 성분의 차이로 인하여 산업부산물로 생성되는 red mud내 mineral 구성성분이나 구조가 다르기 때문에 산처리 활성화에 따라 red mud의 구성성분이나 구조가 중금속 흡착에 미치는 영향이 서로 다르게 나타나는 것으로 판단된다. 이에 대한 연구는 향후 심층적으로 이루어질 필요가 있을 것으로 생각된다.

3.4 활성화 산처리 농도 및 소성처리 온도에 따른 Cd 및 Pb의 흡착제거 특성

3.4.1 활성화 산처리 농도에 따른 Cd 및 Pb의 흡착제거 특성

활성화를 위한 red mud 산처리 방식에 따른 Cd 및 Pb 중금속의 흡착제거 특성을 파악하기 위하여 산처리 HCl 농도에 따른 Cd와 Pb에 대한 red mud의 흡착능 실험을 수행하였다. Cd와 Pb의 흡착실험 pH 조건은 각각 6.5와 5.5이었으

표 3. 활성화를 위한 산처리 HCl 농도에 따른 중금속 흡착제거 실험결과

Acid Activation (M)	Species							
	Cd(pH 6.5)				Pb(pH 5.5)			
	반응후 pH	농도 (mg/L)	제거효율 (%)	흡착능(q_e) (mg/g)	반응후 pH	농도 (mg/L)	제거효율 (%)	흡착능(q_e) (mg/g)
NA	7.00	63.2	36.8	3.7	5.55	8.4	91.6	18.3
0.10	6.88	93.0	24.6	3.0	5.42	30.5	69.6	13.9
0.25	6.74	104.9	15.0	1.9	5.34	40.4	59.6	11.9
0.50	6.58	108.9	11.8	1.5	5.27	42.7	57.3	11.5
1.00	6.35	120.8	2.1	0.3	5.17	67.8	32.3	6.5

NA : No Activation(미활성화)된 red mud

며 흡착체의 농도는 각각 1.0%와 0.5%였다. 표 3은 활성화를 위한 산처리 HCl 농도에 따른 Cd와 Pb의 흡착제거 실험 결과를 나타낸 것이고 그림 5는 중금속 Cd 및 Pb에 대해 HCl 농도변화에 따른 활성화된 red mud의 흡착능을 나타낸 것이다.

그림 5에서 보듯이, red mud의 활성화를 위한 산처리 HCl의 농도가 높을수록 Cd에 대한 red mud의 흡착능은 감소하는 것을 알 수 있다. 활성화 산처리 농도에 따른 Pb의 흡착능은 Cd의 경우와 마찬가지로 산처리 HCl의 농도가 증가할수록 활성화된 red mud에 의한 Pb의 흡착능은 감소하는 것으로 파악되었다. 그림 5의 실험결과, HCl 산으로 미처리된 red mud가 Cd와 Pb에 대해 가장 높은 흡착능을 보이고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.4.2 활성화 소성처리 온도에 따른 Cd 및 Pb의 흡착제거 특성

Red mud 활성화를 위한 소성처리 방식에 따른 중금속 흡착제거 특성을 파악하기 위하여 활성화 소성온도에 따른 Cd와 Pb에 대한 red mud의 흡착능 실험을 수행하였다. Cd와 Pb의 흡착실험의 pH는 각각 6.0과 5.5의 조건에서 수행되었으며 흡착체의 농도는 각각 1.0%와 0.5%이었다. 표 4는 활성화를 위한 소성처리 시 소성온도에 따른 Cd와 Pb의

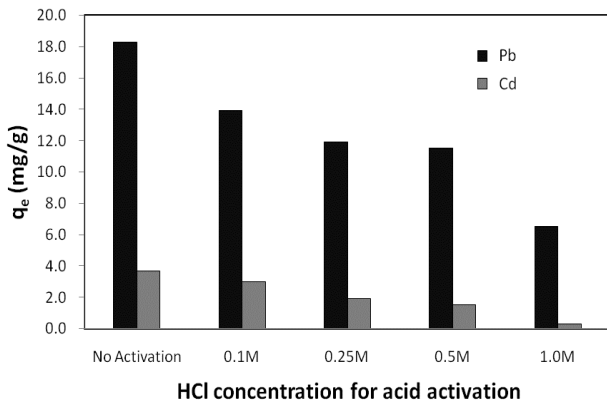


그림 5. Red mud 활성화 산처리 농도에 따른 Cd와 Pb의 흡착능 변화

흡착제거 실험결과를 나타낸 것이고, 그림 6은 각각 활성화 소성처리 온도에 따른 Cd와 Pb의 흡착능의 변화를 나타낸 것이다.

그림 6에서 보듯이, red mud의 활성화를 위한 소성처리 온도가 높을수록 Cd에 대한 red mud의 흡착능은 감소하는 것을 알 수 있다. 활성화 소성처리 온도에 따른 Pb의 흡착능은 Cd의 경우와 마찬가지로 소성처리 온도가 증가할수록 활성화된 red mud에 의한 Pb의 흡착능은 감소하는 것으로 파악되었다. 그림 6의 실험결과, 소성처리되지 않은 미처리 red mud가 Cd와 Pb에 대해 가장 높은 흡착능을 보이고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 특히 800°C 온도조건에서 Cd와 Pb의 흡착능 감소가 급격히 발생하는 것으로 나타났는데, 이는 800°C 온도에서는 Cd 및 Pb의 흡착에 유리한 화학구성성분이 red mud의 물리화학적 변형에 의하여 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

3.5 Red mud에 대한 Cd 및 Pb의 등온흡착 특성

본 실험에서는 Cd 및 Pb의 흡착제거에 높은 효율을 나타낸 미활성화된 red mud에 대하여 Cd와 Pb의 등온흡착 특성을 파악하고자 하였다. pH는 Cd과 Pb에 대하여 각각 7.0과 5.5으로 조정하였으며 red mud 흡착제의 농도는 Cd와 Pb에

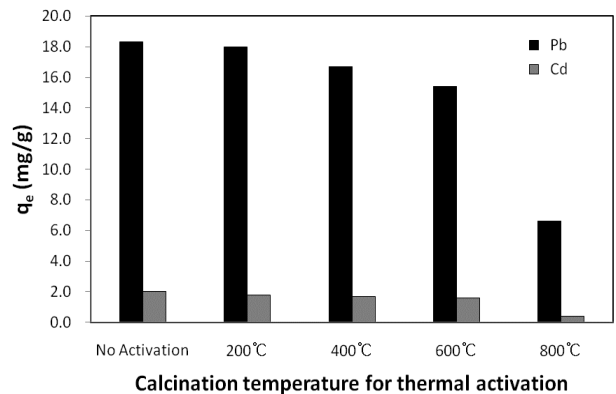


그림 6. Red mud 활성화 소성처리 온도에 따른 Cd와 Pb의 흡착능 변화

표 4. 활성화를 위한 소성처리 온도에 따른 중금속 흡착제거 실험결과

Thermal Activation (°C)	Species							
	Cd				Pb			
	반응 후 pH	농도 (mg/L)	제거효율 (%)	흡착능(q_e) (mg/g)	반응 후 pH	농도 (mg/L)	제거효율 (%)	흡착능(q_e) (mg/g)
NA	6.30	84.5	19.1	2.0	5.55	8.4	91.6	18.3
200	6.31	86.2	17.5	1.8	5.55	10.3	89.7	18.0
400	6.30	87.4	16.3	1.7	5.53	16.7	83.3	16.7
600	6.27	88.5	15.2	1.6	5.50	23.2	76.8	15.4
800	6.16	100.9	3.4	0.4	5.40	67.1	33.0	6.6

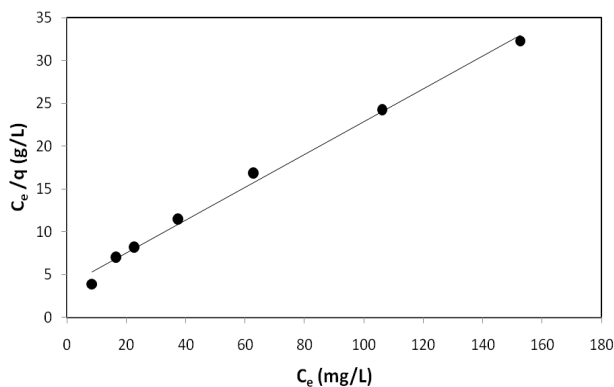
NA : No Activation(비활성화)

표 5. Red mud에 대한 Cd 및 Pb의 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식의 계수값

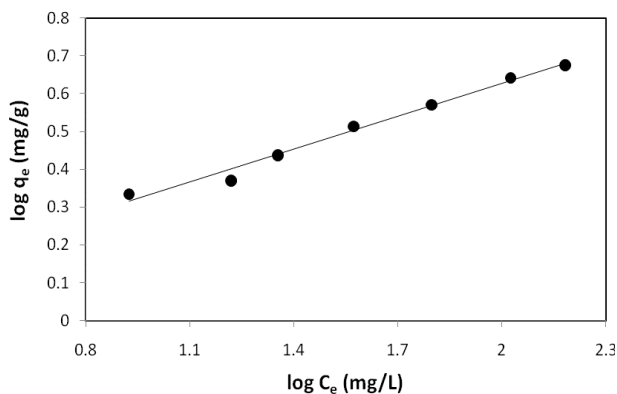
등온흡착 모델	흡착 계수	Species	
		Cd	Pb
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	5.230	22.222
	$K_L(\text{L/mg})$	0.051	0.256
	R^2	0.993	0.997
Freundlich	$K_F(\text{mg/g})$	1.118	7.241
	n	3.458	3.858
	R^2	0.986	0.990

대하여 각각 1.0%와 0.5%를 사용하였고 Cd와 Pb의 초기농도는 200mg/L 이하의 범위 내에서 적절히 조정하여 사용하였다. 흡착모델은 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 흡착모델로 사용하였으며 흡착실험결과를 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 각 모델의 흡착계수를 산정하였다.

표 5는 Cd와 Pb 중금속의 red mud에 대한 등온흡착결과를 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 산정된 계수를 정리한 것이다.



(a) Langmuir 등온흡착



(b) Freundlich 등온흡착

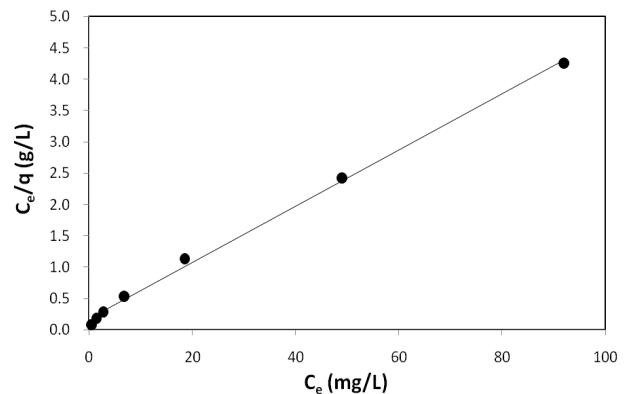
그림 7. 흡착제 red mud에 대한 Cd의 등온흡착

3.5.1 Cd에 대한 등온흡착식

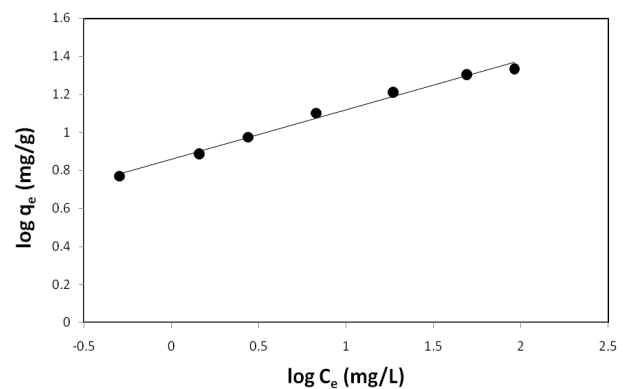
그림 7(a) 및 7(b)는 각각 red mud에 의한 Cd의 흡착거동을 Langmuir 등온흡착모델 및 Freundlich 등온흡착모델을 적용한 그래프이다. 그림 7(a) 및 7(b)에서 보듯이, red mud 흡착제에 대해 Langmuir 등온흡착식 및 Freundlich 등온흡착식의 상관계수값(R^2)이 각각 0.993과 0.986으로 매우 높았으며, 이는 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식 모두 red mud 흡착제에 대한 Cd의 등온흡착 거동을 잘 나타내는 것을 의미하고 있다. Red mud에 대한 Cd의 흡착 거동 실험자료에 대해 두 모델 모두 우수한 적용성을 나타내고 있지만, Langmuir 등온흡착 모델이 Freundlich 등온흡착 모델보다 조금 더 좋은 적용성을 나타내고 있었다. 표 5에서 보듯이, red mud 흡착제에 대한 중금속의 흡착능을 나타내는 Langmuir 등온흡착식의 q_m 과 Freundlich 등온흡착식의 K_F 상수값은 Cd에 대하여 각각 5.230mg/g과 1.118mg/g을 나타내고 있다.

3.5.2 Pb 등온흡착식

그림 8(a) 및 8(b)는 각각 red mud 흡착제에 대한 Pb 중금속의 흡착거동을 Langmuir 등온흡착 모델과 Freundlich 등



(a) Langmuir 등온흡착



(b) Freundlich 등온흡착

그림 8. 흡착제 red mud에 대한 Pb의 등온흡착

온흡착 모델에 적용한 것이다. 등온흡착식의 계수는 표 5에 정리하였다. Red mud 흡착제에 대한 Pb 중금속의 등온흡착 실험결과, Cd의 경우와 마찬가지로 두 흡착모델 모두 red mud에 대한 Pb의 흡착거동에 대해 우수한 적용성을 나타내고 있지만, Freundlich 등온흡착 모델보다 Langmuir 등온흡착 모델이 red mud에 대한 Pb의 등온흡착 실험결과에 조금 더 잘 적용되었다. Red mud 흡착제에 대한 중금속의 흡착능을 나타내는 Langmuir 등온흡착식의 q_m 과 Freundlich 등온흡착식의 K_F 상수값은 Pb에 대해서는 각각 22.222mg/g와 7.241mg/g을 보이고 있었다.

4. 결 론

Red mud를 흡착제로 이용한 중금속 Cd 및 Pb의 흡착특성과 중화 처리 및 활성화 처리된 red mud에 대한 중금속 Cd 및 Pb의 흡착능 변화에 관한 연구결과는 다음과 같다.

- (1) pH가 증가할수록 red mud에 대한 Cd와 Pb 중금속의 흡착능은 증가하였으며 침전반응 경계이하 구역인 pH 5.8에서 red mud에 대한 Pb 흡착능이 Cd 흡착능보다 크게 나타났다.
- (2) 중화 전처리 방식에 따른 red mud에 의한 Cd 및 Pb의 흡착능의 크기는 미전처리(NP) > 증류수 중화 전처리(DP) > 산 중화 전처리(AP)의 순으로 나타났다.
- (3) 미전처리된 red mud를 대상으로 활성화한 방식에 따른 red mud에 의한 흡착능의 크기는 Cd에 대해서 미활성화(RM) > 산처리 활성화(RM_a) > 소성처리 활성화(RM_c)의 순이었으며 Pb에 대해서는 미활성화(RM) > 소성처리 활성화(RM_c) > 산처리 활성화(RM_a)의 순의 크기로 나타났다.
- (4) Red mud의 활성화 산처리 농도와 소성처리 온도가 증가할수록 red mud에 대한 Cd 및 Pb의 흡착능은 감소하는 것으로 나타났다.
- (5) Red mud를 흡착제로 이용하여 Cd와 Pb를 제거할 경우 중화 처리 및 활성화 처리하는 것보다 처리를 하지 않은 원 상태의 red mud를 이용하는 것이 중금속 Cd와 Pb의 흡착능 향상에 효과적인 것으로 나타났다.
- (6) Red mud에 대한 Cd와 Pb의 흡착거동은 Langmuir 등온흡착모델과 Freundlich 등온흡착모델 모두에 잘 적용되었으며 red mud 흡착제에 대한 Langmuir 등온흡착식의 q_m 과 Freundlich 등온흡착식의 K_F 상수값은 Cd에 대하여 각각 5.230mg/g와 1.118mg/g이었으며 Pb에 대해서는 각각 22.222mg/g와 7.241mg/g으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2009년 한국지질자원연구원 기관고유사업(11-3411)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김이태, 배우근, 김우정, 정원식(2003), Red mud를 이용한 토양 및 슬러지내 중금속 제거특성, 2003년 추계학술발표회 논문집, 한국지하수토양환경학회, pp. 73~77.
2. 배재흠, 김정식(1998), 유독성 산업 폐수 처리를 위한 적니의 이용연구, 대한환경공학회지, Vol. 20, No. 4, pp. 543~556.
3. Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M.(2000), Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Red Mud, *Waste Management*, Vol. 20, No. 8, pp. 761~767.
4. Apak, R., Tutem, E., Jugul, M., Hizal, J.(1998), Heavy Metal Cation Retention by Unconventional Sorbents (Red Muds and Fly Ashes), *Water Research*, Vol. 32, pp. 430~440.
5. Bertocchi, A.F., Ghiani, M., Peretti, R., Zucca, A.(2006), Red Mud and Fly Ash for Remediation of Mine Sites Contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn, *Journal of Hazardous Material*, Vol. 134, No. 2, pp. 112~119.
6. Erdem, M., Altundoğan, H.S., Tümen, F.(2004), Removal of Hexavalent Chromium by Using Heat-activated Bauxite, *Minerals Engineering*, Vol. 17, No. 9/10, pp. 1045~1052.
7. Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D.(2004), Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud, *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, No. 8, pp. 2428~2434.
8. Gupta, V.K., Sharma, S.(2002), Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions Using Red Mud, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, No. 16, pp. 3612~3617.
9. Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S.(2001), Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions Using Red Mud - an Aluminum Industry Waste, *Water Research*, Vol. 35, No. 5, pp. 1125~1134.
10. Han, S.W., Kim, D.K., Hwang, I.G., Bae, J.H.(2002), Development of Pellet-type Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Red Mud, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 8, No. 2, pp. 120~125.
11. Paramguru, R.K., Rath, P.C., Misra, V.N.(2005), Trends in Red Mud Utilization - A Review, *Mineral Processing & Extractive metallurgy review*, Vol. 26, No. 1, pp. 1~29.
12. Santona, L., Castaldi, P., Melis, P.(2006), Evaluation of the Interaction Mechanisms between Red Muds and Heavy Metals. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136, No. 2, pp. 324~329.
13. Vaclavikova, M., Misaelides, P., Gallios, G., Jakabsky, S., Hredzak, S.(2005), Removal of Cadmium, Zinc, Copper and Lead by Red Mud, an Iron Oxides Containing Hydrometallurgical Waste. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 155, pp. 517~525.
14. Zouboulis, A.I., Kydros, K.A.(1993), Use of Red Mud for Toxic Metals Removal - the Case of Nickel, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 58, No. 1, pp. 95~101.

(접수일: 2011. 1. 24 심사일: 2011. 3. 3 심사완료일: 2011. 5. 27)