

# 중금속이온 제거를 위한 입자형 적니흡착제의 제조

최우진 · 황인국 · 배재흠

수원대학교 환경정정기술연구센터

## 1. 서론

적니(red mud)는 보오크사이트를 원료로 하는  $Al(OH)_3/Al_2O_3$  생산공정 중 발생하는 부산물을 말한다. 적니는  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ 가 주성분이고 기타  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ 가 소량 함유되어 있는 알칼리성 물질이다. 적니의 활용에 대한 연구는 그 동안 호주, 캐나다, 자마이카, 인도 등 보오크사이트가 많이 생산되는 나라나 이들을 수입하여 수산화알루미늄을 제조하는 국가에서 많이 있어 왔다. 우리 나라에서는 1993년 한국종합화학(주)에서 대불공단에 연산 215,000 ton의  $Al(OH)_3/Al_2O_3$  제조공장이 착공되었고 공장 인근에 연산 20만장 규모의 전자재 벽돌 공장을 세워 벽돌로 활용하고 있으나 경제적 요인 및 벽돌자체에 백화현상이 발생되어 적니에 대한 적정처리 및 고부가가치의 재활용 연구가 있어야 할 것이다. 본 연구에서는 적니에 fly ash, polypropylene, sodium metasilicate 등을 첨가하고, 소성온도 및 시간, 첨가물들의 함량 그리고 성형방법 등을 변화시키며 흡착제 제조를 시도하였다. 제조된 적니흡착제의 흡착성능을 확인하기 위해 산업폐수내의 유독성 물질인 Cu, Pb, Cd 등 중금속 화합물을 같은 조건으로 흡착실험하여 각각의 적니흡착제의 흡착성능을 기존에 개발된 분말형 적니흡착제와 비교, 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 입자형 적니흡착제의 제조

적니를 이용한 입자형 적니흡착제는 적니를 기본으로 하여 fly ash, polypropylene, sodium metasilicate 등의 첨가물들의 조성을 변화시켜가면서 일정량의 물과 함께 혼합하여 성형한 후 일정온도 및 시간에서 소결시켰다. 이때 적니흡착제를 성형방법에 따라 분리하였는데 여러 크기의 구형대로 제조한 비드형(bead-type)과 지름을 3cm로 성형하여 소결시킨 흡착제를 분쇄하여 제조한 분쇄형(crushed-type)으로 나눌 수 있으며 이렇게 제조된 흡착제를 다시 크기별로 분리하여 사용하였다.

### 2.2. 입자형 적니흡착제 제조의 최적화

입자형 적니흡착제 제조의 주요변수로는 소결온도와 시간, 첨가물의 종류 및 함량을 들 수 있다. 소결온도와 시간은 입자형 적니흡착제의 강도와 기공을 결정하는 중요한 변수이다. 적니만을 사용한 입자형 적니흡착제의 소결온도에 따른 흡착성능을 실험한 결과 소결온도가 적니만을 사용한 입자형 적니흡착제의 소결온도에 따른 흡착성능을 실험한 결과 소결온도가 증가할수록 흡착제 표면이 단단해져 기공을 거의 찾아볼 수 없었고 흡착성능이 떨어지는 것

---

주요어: 적니, 입자형 적니 흡착제, 소결,  $Pb^{2+}$  이온, 흡착

수원대학교 환경정정기술연구센터

을 알 수 있었다. 그러나 가열온도가 1200℃ 이하에서는 소결이 제대로 이루어지지 않고 강도가 떨어지며 부서지는 경향을 보였다. 따라서 입자형 적니흡착제를 제조하기 위해서 비록 중금속이온의 흡착력은 떨어지지만 1200℃를 소결온도로 정하였고 흡착성능을 높이기 위해 다른 첨가물을 넣고 첨가물들의 함량을 변화시켜가며 소결시켜 보았고 소결시간은 30분으로 정하여 실험하였다. 또한 여러 첨가물의 함량에 따른 입자형 적니흡착제의 흡착제거율은 polypropylene(PP) 2.5 wt%, fly ash(FA) 0.5 wt%, sodium metasilicate(SM) 1.0 wt%에서 가장 높은 흡착제거율을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 사용된 입자형 적니흡착제는 적니 96.0 wt%, polypropylene 2.5 wt%, fly ash 0.5 wt%, sodium metasilicate 1.0 wt%의 함량으로 1200℃에서 30분간 소결시켜 제조하였다.

### 2.3. 적니흡착제의 흡착/탈착 성능 실험

중금속이온을 함유한 실험폐수 50ml를 삼각플라스크에 취하고 각각의 적니흡착제 0.2g을 첨가하여 이를 항온교반기에서 온도 25℃(±1.5℃), 진탕속도 100rpm의 조건으로 진탕시켰다. 흡착평형에 도달한 후 시료수에 원심분리기를 사용하여, 3000rpm, 20min의 조건으로 상등액을 분리한 후 시료수내의 중금속 이온농도(Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)는 Voltmeter(Chemtronics PDV2000)로 그리고 총 중금속농도는 원자흡광계(GBC 932 AA)를 이용하여 측정하였다.

탈착실험과정은 다음과 같다. 50ppm의 농도로 조제된 Pb<sup>2+</sup> 실험폐수 50ml를 삼각플라스크에 취하고 제조한 적니흡착제 0.2g을 첨가하여 회분흡착 실험과 같은 조건으로 흡착시켰으며 흡착평형에 도달하여 Pb<sup>2+</sup>이온이 완전히 포화 흡착된 적니흡착제를 초순수로 단순히 세척한 후 건조(105℃, 1hr)시켰다. 탈착제로는 HCl과 NaOH로 pH를 조정된 초순수를 사용하였으며 pH가 1~9로 조정된 초순수 50ml를 삼각플라스크에 취하고 Pb<sup>2+</sup>이온을 완전히 포화 흡착한 적니흡착제 0.2g을 첨가하여 이를 항온교반기에서 온도 25℃(±1.5℃) 진탕속도 100rpm의 조건으로 150분간 탈착시켰다. 탈착평형에 도달한 후 시료수를 원심분리기를 사용하여, 3000rpm, 20 min의 조건으로 상등액을 분리한 후 원자흡광계를 이용하여 중금속농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pb<sup>2+</sup> 실험폐수(pH=6.1)에 대한 분말형 적니흡착제와 입자형 적니흡착제의 시간에 따른 Pb<sup>2+</sup>이온의 흡착제거율을 도시한 것이다. 이 실험은 20ppm의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 수용액 50ml에 각각의 적니흡착제 0.2g을 혼합교반시켜 수행된 것이다. 분말형 적니흡착제는 4시간 이후에 흡착평형에 접근하였으며 분쇄형 적니흡착제는 6시간 이후에 흡착평형에 접근하였고 비드형 적니흡착제는 15시간 이후에 흡착평형에 접근하였음을 알 수가 있다.

Fig. 2에 실험폐수의 초기 pH변화에 따른 적니흡착제의 Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>의 흡착실험 결과를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 pH=3인 경우는 세 흡착제중에서 적니를 단순히 세척 건조시킨 분말형 적니흡착제와 분쇄형 적니흡착제가 비드형 적니흡착제에 비해 흡착성능이 우수하였고, pH=5이상이면 세 흡착제 모두 흡착성능이 우수함을 알 수 있었다. 본 연구에서 제조한 입자형 적니흡착제들이 Pb<sup>2+</sup>이온에 대해서는 높은 흡착제거율을 나타내

었지만  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  이온에는 흡착제거율이 조금 낮았다.

Fig. 3는 초순수의 pH를 0.5 M의 HCl과 NaOH수용액을 사용하여 변화시켜가며, 50ppm의  $Pb^{2+}$ 수용액상에서 완전히 포화 흡착한 적니흡착제의 탈착율을 나타낸 것이다. 분쇄형 적니흡착제의 경우 pH 1에서 92%, 비드형 적니흡착제는 pH 1에서 63%의 탈착율을 나타내어 특히, 분쇄형 흡착제의 경우 흡착제로서의 재사용 가능성을 보여 주었다. 그러나 분말형 적니흡착제는 수용액의 pH 변화로는  $Pb^{2+}$  이온을 탈착시키지 못하여 재생성은 없음을 확인하였다. Fig. 4는 비드형 적니흡착제의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

#### 4. 결론

입자형 적니흡착제는 합성조건에 따라 흡착성능에 차이가 있었으며 적니 96.0 wt%, polypropylene 2.5 wt%, fly ash 0.5 wt%, sodium metasilicate 1.0 wt%를 소량의 물과 함께 혼합, 성형한 후 1200°C로 30분동안 고온소결하였을 때 가장 높은 흡착제거율을 나타내었다. 적니흡착제에 의한 중금속이온( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ )의 흡착제거율은 pH가 증가할수록 증가하였으며  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 보다  $Pb^{2+}$ 에 대한 흡착성능이 더 우수하였다. 적니흡착제에 의한  $Pb^{2+}$  이온의 흡착에서 염의 농도에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타났고 탈착실험을 수행한 결과, 비드형 적니흡착제와 분쇄형 적니흡착제가 pH 1에서 각각 63%, 92%의 탈착율을 나타냈다. 따라서 입자형 적니흡착제는 분말형 적니흡착제보다 사용이 용이하며 재 사용할 수 있는 장점이 있으며  $Pb^{2+}$  이온에 대해서는 분말형 적니흡착제와 거의 같은 흡착성능을 나타내어 흡착제로의 활용가능성을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. 한국종합화학 (주) : bulletin (1994).
2. Ho, G. E. : "Overcoming the salinity and sodicity of red mud for rehabilitation and reuse", 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc., Michigan, 641-649 (1989).
3. Thakur, R. S. and Sant, B. R. : "Utilization of red mud : Part II - Recovery of alkali, iron, aluminium, titanium and other constituents and the pollution problems", Journal of Scientific and Industrial Research, 42, 456-469 (1983).
4. 배재흠, 김정식 : "유독성 산업폐수처리를 위한 적니의 이용 연구", 대한환경공학회지, 20(4), 543-556 (1998).

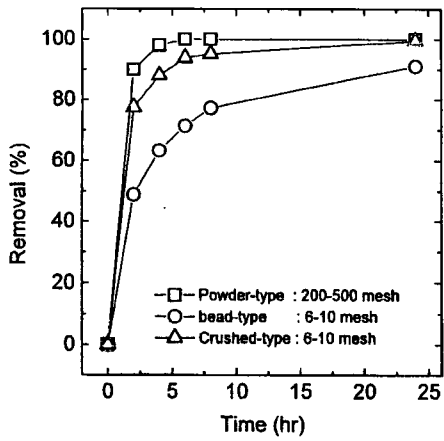


Fig. 1. Pb<sup>2+</sup> adsorption by red mud adsorbents at initial pH value of 6.1 as a function of time.

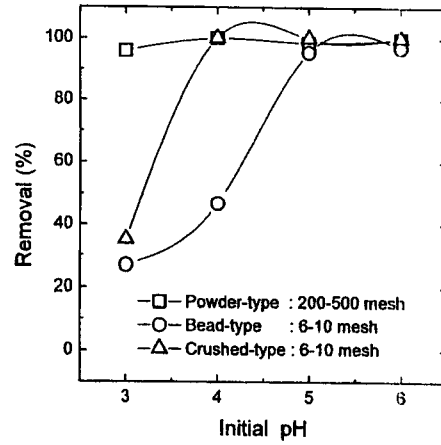


Fig. 2. Pb<sup>2+</sup> adsorption by red mud adsorbents as a function of initial pH.

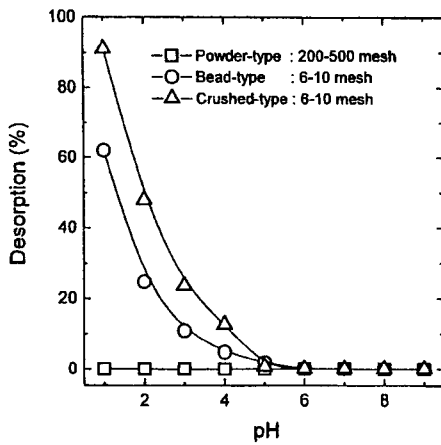


Fig. 3. Effect of pH on Pb<sup>2+</sup> desorption.

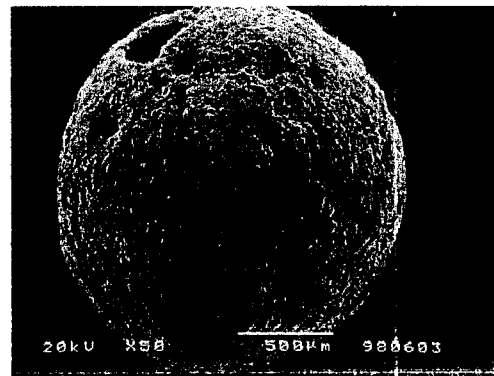


Fig. 4. SEM picture of bead-type red mud adsorbent (6-10 mesh, ×50).