

적토의 활성화를 통한 적조구제물질 개발에 대한 연구

Development of Anti-red Tide Material by Activating Red-mud

채 수 천 (Soo-Chun Chae)* · 장 영 남 (Young-Nam Jang) · 배 인 국 (In-Kook Bae)

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon
305-350, Korea)

요약 : 적토로부터 활성화시킨 물질에 대한 적조구제제로서의 가능성에 대하여 연구하였다. 적토는 보오크사이트로부터 알루미나를 생산하기 위해 사용되는 베이어 공정의 부산물로써 적철석, 보에마이트, 방해석, 소달라이트, 석영, 저어콘, 아나타제 및 미지의 광물 등 다양한 광물로 구성되어 있다. 중금속 흡착실험결과, As (92%)를 제외한 모든 중금속이 거의 100%에 가까운 높은 흡착률을 보였다. 이는 중금속에 대한 철산화물의 높은 흡착능력에 기인된 것으로 사료된다. 적토에 대한 pH (pH 1 ~ 13)별 용출률 측정 결과, 산성에서 As, Cu 및 Zn가 높은 값을 보임으로써, 적토를 산처리 할 때, 중금속 제거 효과가 탁월함을 지시하였다. 적토의 산처리 산물인 활성적토는 적철석 및 보에마이트 등으로 구성되어 있으며, 온도가 증가할수록 중금속의 제거 효과가 증가하였다. 활성적토는 입도가 수십 nm로써, 5종의 적조에 대한 적조구제 효율을 측정한 결과, 구제효율은 pH 특히, 반응 후 pH에 반비례하였다. 이들 5종의 프랑크톤 중, *Prorocentrum minimum* 및 *Alexandrium tamarensense*의 경우, 살포 즉시 90% 이상을 그리고 약 30분 후에는 거의 100%에 가까운 구제효율을 보임으로써, 활성적토가 이들 적조에 대한 우수한 구제제로서의 가능성을 지시하고 있다.

주요어 : 적조, 적토, 활성적토, 적조구제 효율, 용출

ABSTRACT : The study is to determine the feasibility of activated red mud as an anti-red tide material. The red mud, a byproduct of Bayer process for the production of alumina from bauxite, contained hematite, boehmite, calcite, sodalite, quartz, zircon, anatase and an unknown phase. In the adsorption study of the red mud, its adsorption efficiencies for heavy elements were close to 100% except 92% in As. These results seem to be attributed by the high adsorption ability of iron oxides for heavy elements. As a result of leaching tests with the red mud at various pHs (pH 1 ~ 13), the high leaching efficiencies for As, Cu and Zn at low pHs (at acidic condition) were obtained. It indicated that removal efficiency of heavy elements could be excellent in acidic treatment of red mud. The activated red mud, red mud reacted with acid, contained hematite, boehmite and so on, and desorption of heavy metals from the activated red mud increased with increasing temperature. The grain of the activated red mud was tens nm in size. The removal efficiency for 5 types of plankton was generally in inverse proportion to pH, especially to final pH. Of five plankton types, *Prorocentrum minimum* and

*교신저자: chae@kigam.re.kr

Alexandrium tamarensense promptly were removed more than 90% as soon as the activated red mud was sprayed and 100% after 30 minutes. These results indicated that the activated red mud seems to be a promising anti-red tide material.

Key words : red tide, red mud, activated red mud, removal efficiency of red tide, leaching

서 론

우리나라 남해안에 주로 창궐하는 적조는 가두리 양식장의 어류는 물론 주변 해저생물들의 폐사의 원인이다. 적조란 “어떤 종의 플랑크톤이 급격히 증식하여 물의 색을 변화시키는 것”이라고 정의될 수 있다(村上, 1976). 적조의 발생요인에 대하여 많은 학설이 있기는 하지만, 일부 학설 또는 요인만으로는 해석이 불가능할 정도로, 다양한 요인이 복합되어 있는 것으로 알려져 있다.

현재까지 알려진 적조발생 원인은 주로 육상에서부터 유입되는 질소, 인 등을 포함하는 생활하수, 공장폐수 등의 유기성 오염물질의 바다 유입과, 바닷물의 온도가 18~23°C가 될 때, 적조를 일으키는 플랑크톤의 폭발적 번식 등이다. 우리나라는 9월경 특히 남해안에서 적조현상이 자주 일어나고 있는데, 그 이유는 주변에 공단 지역이 많이 들어서서 수질 오염이 가속화 된 데 있으며, 또한 이 시기에 해수의 온도가 20°C 정도에 이르며 수심이 얕고 섬들이 많아 해류의 영향을 적게 받기 때문인 것으로 알려져 있다(*<http://www.enen89.pe.kr/html/ham4/적조.htm>). 가장 일반적으로 사용되고 있는 적조 방제법으로는 황토 살포법이 있다. 황토가 적조를 방제하는 매커니즘은 미세한 콜로이드 입자의 응집, 흡착과정에 의한 것으로, 효율은 Al과 Fe 함량과 입도에 비례하는 것으로 알려져 있다(김학균, 2000). 황토가 살포되면 황토를 구성하는 미세한 입자들과 프랑크톤이 접촉하면서 응집된 후, 해수면 아래로 하강되지만, 침강된 프랑크톤들은 일정시간이 경과되면 상당량이 재활됨으로써 적조의 제거효율이 낮아지고, 대량살포에 따라 해양생태계에 오염을 발생시킬 수 있는 개연성이 있다(Choi et al., 2002, 장영남 외, 2003). 따라서 이러한 단점을 극복하기 위한 새로운 적조 구제제로써 다양한 종류의 물질이 제시되어 왔으나, 여전히 이들의 이용 타

당성에 대한 조사가 미흡한 실정이다. 그러므로 적조 구제제로서의 사용을 위하여, 각 물질에 대한 명확한 특성평가가 요구된다.

본 연구에서 다루고자 하는 적토는 보오크사이트로부터 수산화알루미늄 또는 알루미나 생산 공정인 베이어(Bayer) 공정 중 발생되는 부산물로서(그림 1), “주성분인 적철석과 더불어 다양한 광물이 혼합된 물질”로 정의될 수 있다. 지금까지 적토에 대한 연구는 높은 염기도 문제의 해결을 위한 순화(rehabilitation) 연구(William and Hamdy, 1982; Ho, 1989), 적토 내의 희유원소 및 알루미늄 등의 회수연구, 그리고 건자재, 안료, 플라스틱 필러 및 촉매로 활용하는 연구 등 다양한 연구가 수행되어 왔다(배재홍과 김정식, 1998). 또한 산업폐수에 대한 정화연구로써, 염산처리 후 열처리를 거친 적토의 경우 인산염의 제거에 탁월한 성능을 가지고 있음이 확인되었고(Shiao and Akashi, 1977), 그밖에 Cs 및 Sr에 대한 흡착능력에 대한 연구(Apak et al., 1995), 석회석과의 혼합 시 염색 폐수의 색도 제거 연구(Namasivayam and Chandrasekaran, 1991), 중금속제거 연구(Zouboulis and Kydros, 1993) 등 다양한 각도로 연구가 진행되고 있다(배재홍과 김정식, 1998). 본 연구에서는 적토를 활성화시킴으로써 적조 구제제로서의 가능성에 대한 연구를 수행하였고, 이들의 특성을 밝히는 데 주력하였다.

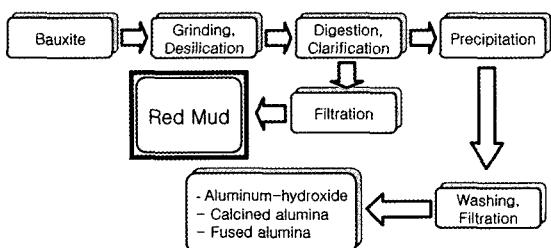


Fig. 1. Flow chart of the production of red mud.

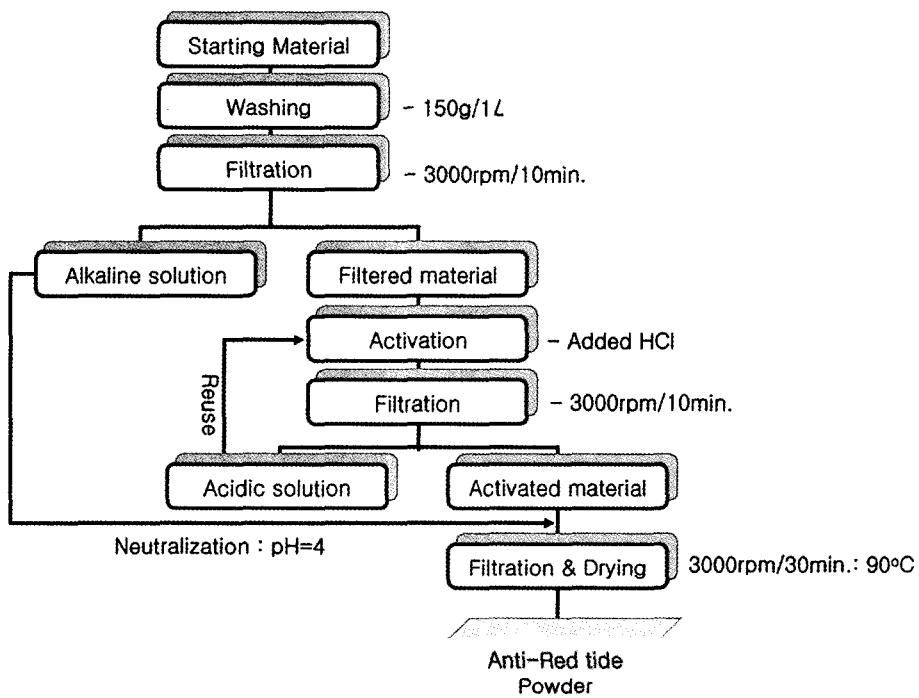


Fig. 2. Experimental procedure for the production of Anti-Red tide powder.

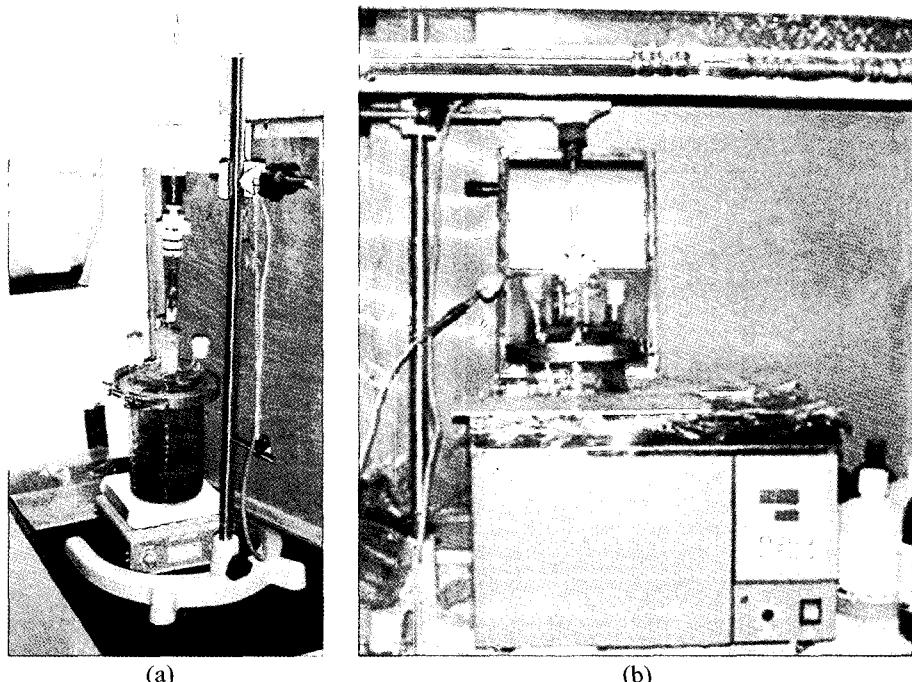


Fig. 3. Equipments for the production of activated red mud. (a) Extraction of NaOH from red-mud. (b) Water bath for the activation of red-mud or the production of activated red mud.

Table 1. Chemical composition of red mud

Major components (wt.%)							
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O		
18.0	38.0	8.5	9.5	6.5	6.2		
Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	As	Hg	Ni
Heavy metals (ppm): by standard test for soil pollution							
0.1	0.9	0.0	0.1	2.8	0.0	0.0	0.7
Heavy metals (ppm): standard of drinking water							
1	0.05	1	0.01	0.05	0.05	0.001	-

실험 방법

적토의 활성화과정을 그림 2에 제시하였다. 본 연구에서 사용된 장치는 2 L급 파이렉스 재질의 반응용기였다(그림 3a). 적토는 pH 12-13 정도의 고 알칼리성 물질이므로, 적토 내에 함유된 알칼리 성분의 제거 및 차후 활성화 공정(염산과의 반응)의 중화를 목적으로 반응용기에 일정한 비의 적토와 중류수를 혼합(적토 150 g/중류수 1000 mL)한 뒤, 24시간 동안 세척하여 여과(3000 rpm/10 min)하였다. 여과된 폐알칼리성 용액은 차후 단계에서의 중화를 목적으로 보관하였다.

여과되고 남은 잔류물질의 활성화를 위하여 적토/산성용액=150 g/1000 mL인 비율을 설정하여 pH -0.5~0.2가 되도록 염산을 혼합하여 산처리하였다. 반응용기는 그림 3b에서와 같이 워터배스(water bath)에 장착하여, 80°C의 온도로 약 4~24시간 동안 가열하였다. 활성화된 물질은 원심분리기를 이용하여 3000 rpm인 회전 속도로 약 10 min간 회전시킨 후, 상동액에 대한 pH를 측정하여 pH의 변화양상을 측정하였다. 활성화된 적토는 강산성이므로 NaOH 용액을 첨가하여 pH~4로 중화시켰다. 중화된 슬러리는 다시 원심분리기를 이용하여, 분리한 뒤 건조하였다.

적토 및 활성적토의 구성광물을 동정하기 위하여 X-선 분말회절분석을 실시하였고, 특히 미량광물의 인지를 위하여, 자력선별(magnetic separation) 및 비중선별(by shaking table)을 실시하였다. 활성화된 적토의 입도 및 형상을 관찰하기 위하여, 입도 분석기 및 고해상도를 갖춘 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Mi-

croscope)을 사용하였다. 화학성분은 XRF (주성분), ICP 및 토양시험법(중금속)에 의해 분석하였다. 활성화된 적토에 대한 적조구제율은 한국수산과학원에서 측정하였고, 적토의 중금속 흡착률을 측정함으로써, 활용의 다양화에 대한 기초연구도 수행하였다.

실험 결과

적토의 특성

적토는 용어 자체에서 나타나듯이 적색의 물질로, 보오크사이트로부터 수산화알루미늄을 생산하는 과정에서 부산물로써 생성되며, 공정상 pH 12~13 정도의 알칼리성을 띠는 물질이다. 적토의 화학조성은 Fe₂O₃ 및 Al₂O₃의 함량이 각각 38 wt.% 및 18 wt.%로 거의 56 wt.%에 달하였다(표 1). 일반적으로 환경오염 문제를 다룰 경우, 토양시험법에 의한 분석결과를 기초로 하기 때문에 본 연구에서도 토양시험법을 사용하여, 적토의 환경에 대한 안정성을 조사하였다. 분석결과, Cu, Zn, As 및 Hg는 음용수 기준에 적합하였으나, Pb, Ni, Cr⁶⁺ 및 Cd는 기준을 다소 초과하였다(표 1). 적토에 대한 XRD 분석결과, 화학조성에서 이미 지적하였듯이, 주구성 광물로 적철석이 관찰되었으며, 그밖에, 보에마이트, 방해석, 소달라이트(sodium aluminum silicate hydrate), 석영 및 아나타제 등 다양한 광물로 구성되어 있으며(그림 4), 자력선별 및 비중선별을 통하여 전형적인 결정형을 보이는 저어콘의 존재를 확인하였다(그림 4와 그림 5).

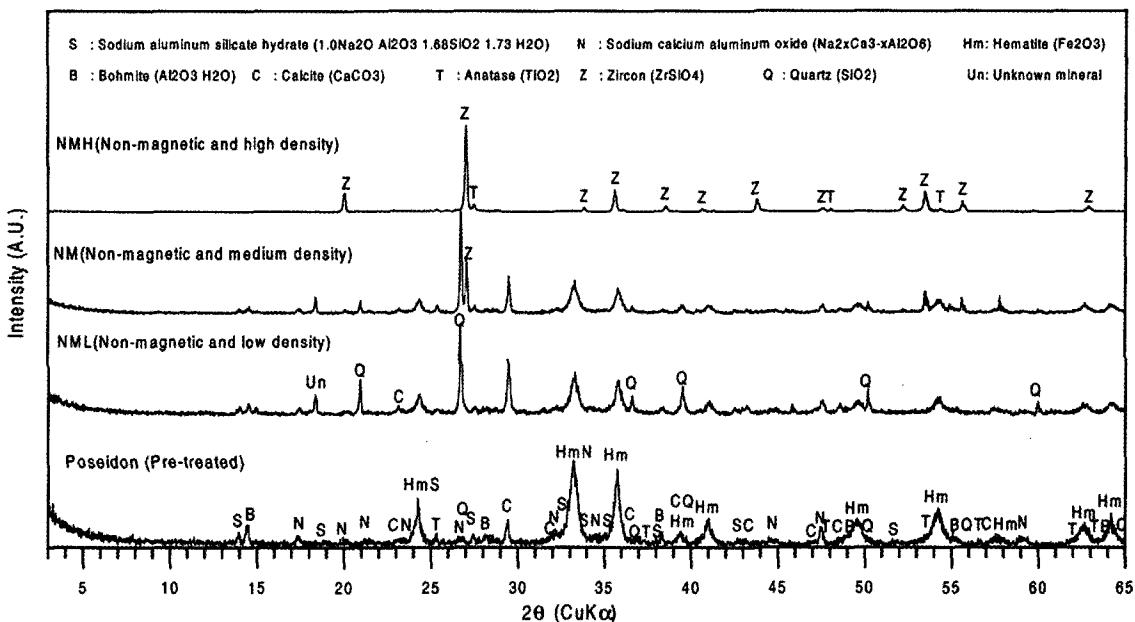


Fig. 4. XRD patterns of red mud. NML, NM and NMH are samples separated by magnetic separator and shaking table. (a) red mud, (b) NML: non-magnetic and lower density minerals, (c) NM: non-magnetic and moderate density minerals, (d) NMH: non-magnetic and heavy density minerals.

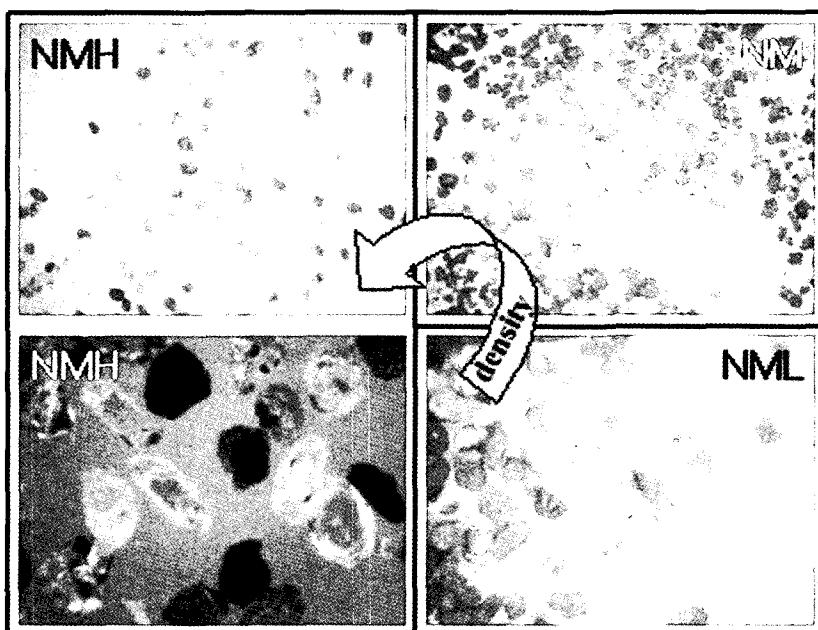


Fig. 5. Mineral identification of red mud by magnetic separation and shaking table. Abbreviations: NML= non-magnetic and lower density minerals, NM= non-magnetic and moderate density minerals, NMH= non-magnetic and heavy density minerals.

Table 2. The results of adsorption experiment for red mud

Elements	Adsorption of heavy metal				
	Pb	As	Cu	Cd	Zn
Initial (ppb)	11275.0	13413	15577.2	13145.8	11192.8
Final (ppb)	1.5	992.5	43.4	8.0	9.2
adsorption (%)	100.0	92.4	99.7	99.9	100.0

Table 3. The results of the leaching test for red mud with pHs (unit : ppb)

Elements	pH				
	1	4	7	10	13
As	970	1099	0	66	212
Cd	ND	ND	ND	ND	ND
Cu	496	183	3	4	20
Ni	49	ND	ND	ND	ND
Pb	9	4	ND	ND	ND
Zn	561	289	ND	ND	ND
Cr	1156	551	851	884	882

Table 4. The leaching test of activated red mud according to temperatures (unit : ppb)

T (°C)	As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
25	2105	1	744	9026	448	1589	5543
25	1870	1	625	8250	421	1538	4910
80	8566	0	706	18270	33973	1818	16086
80	7996	0	743	17817	33460	1749	16600

적토의 중금속 흡착실험

적토의 중금속흡착실험은 환경정화물질로써의 가능성을 파악하기 위한 기본적인 조치로써 흡착실험에 사용된 적토는 170 mesh 이하로 채집하여 얻었다. 흡착실험에 사용된 1000 ppm의 표준용액(MERCK Co., As, Pb, Cu, Cd, Zn ICP standard)을 10 ppm으로 희석하여 반응용액으로 조제하였고, 적토(g)/반응용액(mL)=3/60인 비로 24시간 동안 교반하였다. 실험결과, As만이 약 92%의 흡착률을 보였을 뿐, 나머지 중금속은 거의 100%의 흡착률을 보였다(표 2). 이러한 결과는 일반적으로 중금속에 대한 철산화물의 높은 흡착능력에 기인된 것으로 적토내의 다양의 적철석에 의한 흡착이 그 원인이었던 것으로 사료된다.

적토의 중금속 용출실험

적조구제제로서의 적토의 적용 가능성은 실제 적조 구제를 위하여 사용 시, 바닷물과의 반응에 의한 중금속의 용출률이 그 정도라 할 수 있다. 이러한 용도 이외에 환경정화제로서의 적토의 이용을 위하여 다양한 pH (pH 1~13)를 보이는 용액에서의 중금속(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 및 Cr)의 용출률을 측정하였다(표 3). 용출실험 결과, pH 13에서 As 212 ppb, Cu 20 ppb 및 Cr 882 ppb인 값을 보였으나, Cd, Ni, Pb 및 Zn는 전혀 용출되지 않았다. 중성으로 갈수록 As 및 Cu의 용출률이 현저히 저하되었으나 Cr인 경우에는 변화를 보이지 않았다. 그러나 산성의 용액에서는 As, Cu 및 Zn의 용출이 급증하여, 이들 중금속이 산성에서 불안정함을 지시

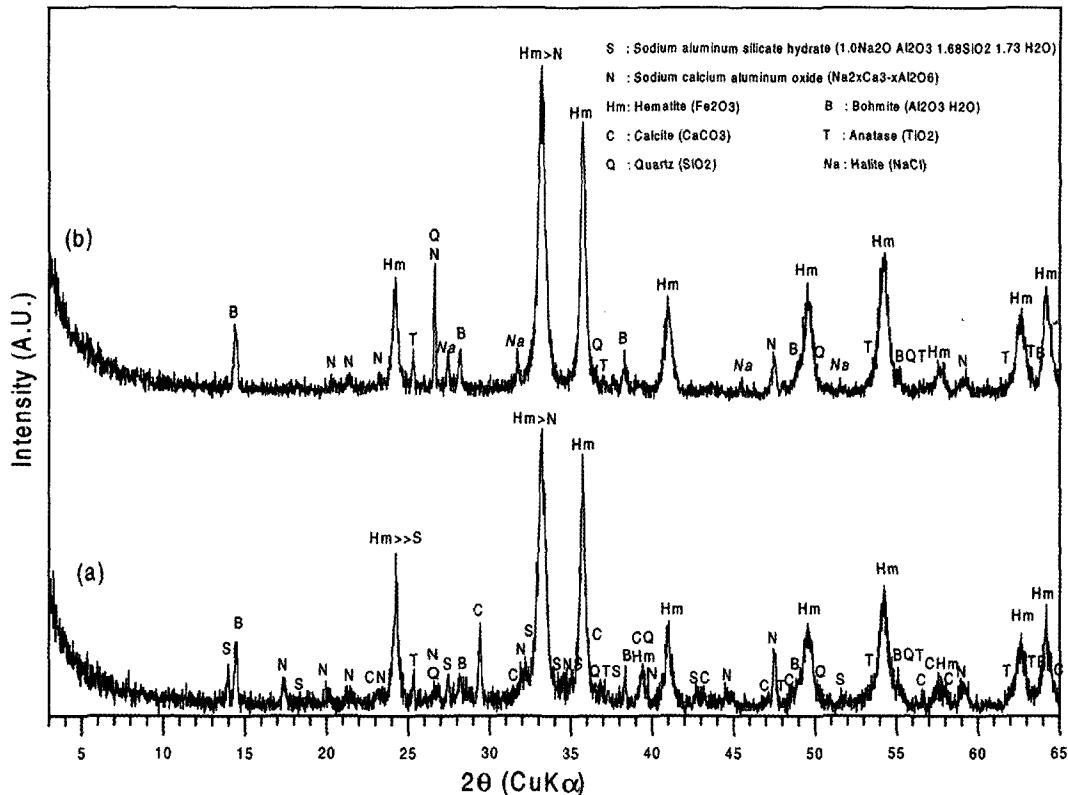


Fig. 6. XRD patterns of (a) red mud and (b) activated red mud.

하였다. 이러한 용출실험 결과, 산성화는 중금속의 용출을 가속시킨다는 사실이 확인되었고, 부가적으로 활성화 공정 시 이들 중금속에 대한 제거 효과가 입증되었다.

활성적토의 특성

산처리에 의해 활성화된 적토는 그림 6에서 보여주는 바와 같이, 원물질인 적토의 구성광물과 차이를 보였다. 주요광물로 적철석, 보에마이트, 아나타제, 석영 및 기타의 상(sodium calcium aluminum oxide)과 중화작용의 결과인 NaCl 이 공존하였으나, 방해석 또는 규산염 수산화물 등은 산처리 과정에서 제거되었다.

활성적토의 중금속 용출실험은 이미 적토의 pH별 용출실험에서 나타난 바와 같이 pH가 감소할수록(산성도가 증가할수록) 중금속에 대한 용출효과가 증가됨이 확인(표 3)되어 활성적토의 제조공정 시 중금속의 제거가 확인되었기

때문에, 활성적토에 대하여는 온도에 대한 용출률을 측정하였다(표 4). 실험조건은 활성적토의 제조 시 사용되었던 모든 조건을 따랐다. 다만 온도만 상온 및 실제 활성적토의 제조 조건이었던 80°C 로 설정하여 수행되었으며, 자료의 신빙성을 더하기 위하여, 각각 2번의 실험을 실시하였다. 실험결과, 온도는 중금속 감소의 주요 요인으로 작용하였음이 확인되었다. As, Cr, Ni 및 Zn의 경우 온도의 증가에 따라 용출률이 증가된 반면, Cu 및 Pb의 경우에는 큰 변화를 보이지 않았다. 결과적으로 활성적토의 제조 시 상당량의 중금속이 제거됨을 확인하였다.

그림 7은 적토와 활성적토에 대한 FE-SEM 사진이다. 일반적으로 nm 크기의 물질에 대한 입도측정은 일반 입도분석기로는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 고해상도를 가진 FE-SEM을 사용하였다. 적토의 경우, 적철석의 입도가 매우 다양한 것이 관찰된다. 실제 입도분석기에 의해 측정된 자료의 경우, 평균 약 5~25

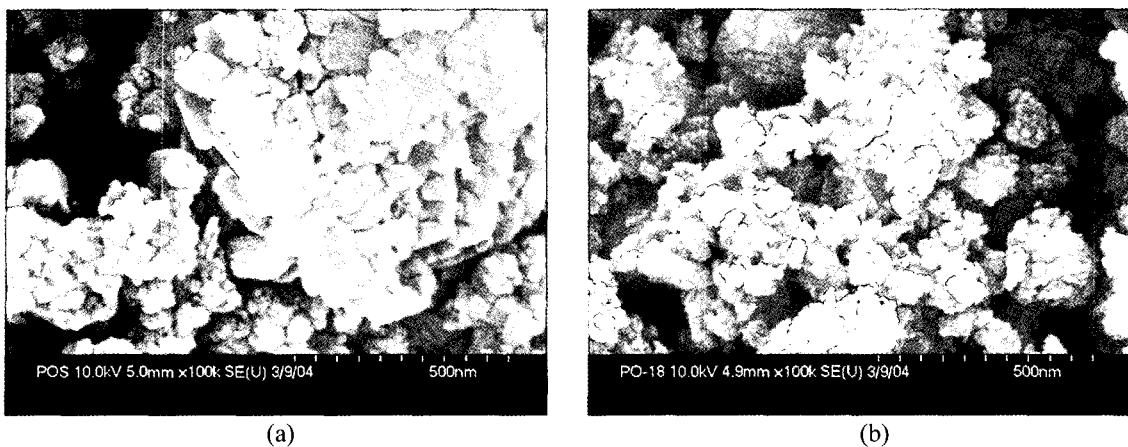


Fig. 7. SEM images of (a) red mud and (b) activated red mud.

Table 5. Removal efficiency of activated red mud for plankton (concentration of samples in solution: 1 wt.%)

μm 로 측정된 바 있으나(장영남 외, 2003), 실제 FE-SEM 분석결과, 수십 nm 내지 수백 nm인 것으로 확인되었다. 또한 사진에서 보여주는 바와 같이 적토에 비하여 활성적토의 입도는 현저히 작은 수십 nm의 극미립 상이었다.

활성적토에 대한 적조구제효율

적조구제효율의 측정 시, 대상 프랑크톤은 *Cochlodinium polykrikoides*, *Prorocentrum minimum*, *Heterosigma akashiwo*, *Alexandrium tamarensense*, *Gyrodinium impudicum* 등 5종이었으며, 해수의 중량 대비 활성적토의 농도는 1 wt.%였다. 표 5에서 보여주는 바와 같이 이들 프랑크톤에 대한 구제효율은 일부 예외적인 경우도 있으나 pH 특히 반응 후 pH에 반비례하였다. *Cochlodinium polykrikoides*, *Heterosigma akashiwo* 및 *Gyrodinium impudicum*의 경우, 살포후 1시간을 기준으로 pH가 감소함에 따라 각각 81~100%, 60~100% 및 39~98%의 구제효율을 보였으나, *Prorocentrum minimum* 및 *Alexandrium tamarensense*의 경우, 살포 즉시 90% 이상을 그리고 약 30분 후에는 거의 100%에 가까운 구제효율을 보임으로써, 활성적토가 이들 적조에 대한 우수한 구제제로서의 가능성을 지시하였다(표 5).

결 론

적토로부터 활성화된 활성적토에 대한 적조구제제로서의 가능성에 대하여 연구하였다. 적토는 주구성광물인 적철석과 보에마이트, 석영, 방해석, 소달라이트, 아나타제 및 저어콘으로 구성되어 있었다.

Co., As, Pb, Cu, Cd 및 Zn에 대한 흡착실험 결과, As (92%)를 제외한 모든 중금속은 거의 100%에 가까운 높은 흡착률을 보였다. 이러한 결과는 미립질 철산화물의 높은 흡착능력에 기인된 것으로 적토내의 다량의 적철석에 의한 흡착이 그 원인이었던 것으로 사료된다.

적토의 환경정화제로서의 가능성을 타진코자 다양한 pH (pH 1~13)에서의 용출률을 측정하였다. 측정결과, 산성 또는 알칼리성으로 갈수록 중금속의 용출률이 증가되었으며, 특히 산성의 용액에서 As, Cu 및 Zn가 높은 값을 보였다. 따라서 적토의 산처리 공정은 적토 내에 함유

된 중금속의 제거효과로 인하여, 환경정화제로 사용 가능성을 배가시킬 것으로 사료된다.

한편, 활성적토는 적철석, 보에마이트 및 아나타제 등으로 구성되어 있다. 활성적토의 온도에 대한 용출실험 결과, 온도는 중금속 감소의 주요 요인이며, 활성적토의 제조 시 상당량의 중금속이 제거됨을 확인하였다. 활성적토의 입도가 수십 nm의 극미립 상이었다.

Cochlodinium polykrikoides, *Prorocentrum minimum*, *Heterosigma akashiwo*, *Alexandrium tamarensense*, *Gyrodinium impudicum* 등 5종의 프랑크톤에 대한 적조구제 효율을 측정한 결과, 구제효율은 pH 특히 반응후 pH에 반비례하였다. *Cochlodinium polykrikoides*, *Heterosigma akashiwo* 및 *Gyrodinium impudicum*의 경우, 살포후 1시간을 기준으로 pH에 따라 각각 81~100%, 60~100% 및 39~98%의 구제효율을 보였으나, *Prorocentrum minimum* 및 *Alexandrium tamarensense*의 경우, 살포 즉시 90% 이상을 그리고 약 30분 후에는 거의 100%에 가까운 구제효율을 보임으로써, 활성적토가 이들 적조에 대한 우수한 구제제로서의 가능성을 지시하고 있다.

사 사

본 연구는 2005년도 과학기술부 프론티어 사업인 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단 연구사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

참 고 문 헌

- 김학균 (2000) 국내외 적조피해 방제 대책기술연구동향. 제1회 적조와 황토에 관한 국가간 심포지움, 11-27.
배재홍, 김정식 (1998) 유독성 산업폐수처리를 위한 적너의 이용연구. 대한환경공학회지, 20, 543-556.
장영남, 채수천, 배인국, 박맹언, 김필근, 김선옥 (2003) 환경친화성 단일 광물질에 의한 적조구제 실험. 자원환경지질, 36, 557-561.
村上彰男 (1976) 赤潮と富營養化, 公害對策技術同友會, 誠之印刷株式會社, 東京.
Apak, R., Atun, G., Guclu, K., Tudem, E. and Keskin, G. (1995) Sorptive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents. J. Nucl. Sci. and Tech., 32, 1008-1017.
Choi, J.K., Sun, X., Lee, Y. and Kim, E.K. (2002)

- Synergistic effect of sophorolipid and loess combination in harmful algal blooms mitigation. 제 3 회 적조방제 기술에 관한 국제 심포지움, 85-90.
- Ho, G.E. (1989) Overcoming the salinity and sodicity of redmud for rehabilitation and reuse. 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publisher Inc., Michigan, 641-649.
- Namasivayam, C. and Chandrasekaran, B. (1991) Treatment of dyeing industry wastewaters using Fe^{3+} / Cr^{2+} sludge and red mud. J. IAEM., 18, 93-99.
- Shiao, S.J. and Akashi, K. (1977) Phosphate removal from aqueous solution from activated red mud. J. WPCF., 280-285.
- William, F.S. and Hamdy, M.K. (1982) Induction of biological acivity in Bauxite reside. High Metallurgy, 249-263.
- Zouboulis, A.I. and Kydros, K.A. (1993) Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid byproducts. Wat. Sci. Tech., 27, 83-93.

2005년 12월 1일 원고접수, 2005년 12월 10일 게재승인.