

석탄광산배수에 함유된 중금속 이온의 침전 특성

Precipitation Characteristics of Heavy Metal Ions in Coal Mine Drainage

조 영 도 (Young-Do Jo) · 김 형 석 (Hyung-Seok Kim)* · 안 지 환 (Ji-Whan Ahn)

한국지질자원연구원
(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources)

요약: 본 연구에서는 석탄 광산배수에 함유된 중금속을 부유선별로 제거하기에 앞서 부유선별 조건에 영향을 미치는 철, 망간, 알루미늄 이온의 침전특성을 알아보았다. Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온을 NaOH와 반응시켜 1 h 동안 침전시키면 Fe(III)은 pH 5.0 이상에서, Mn(II)은 pH 10.0 이상에서 그리고 Al(III)은 pH 6.0~9.0의 범위에서 대부분 침전되어 여액에 1.0 mgL^{-1} 이하로 잔류되었다. Fe(III), Mn(II), Al(III)의 혼합 용액에 포수제인 올레인산나트륨을 첨가하였을 경우, 각각의 중금속 이온은 올레인산나트륨과 반응하여 불용성 염을 거의 형성하지 않았기 때문에 침전 부선법으로 광산배수에 함유된 중금속을 제거해야 하는 것으로 나타났다.

주요어 : 부유선별, 철, 망간, 알루미늄, 석탄광산배수, 중금속, 올레인산나트륨

ABSTRACT: This study has been carried out in order to examine the precipitation characteristics of Fe, Mn and Al ions in coal mine drainage before removing heavy metals by using the froth flotation method. The removal rate of Fe(III), Mn(II) and Al(III) within 1 h accounted for over 99% in pH 5.0, 10.0, and 6.0~9.0 respectively, and residual concentrations of which were under 1 mgL^{-1} . When sodium oleate as a collector was added to the solution of Fe, Mn, and Al ions, insoluble salts was not formed by the reaction of heavy metal and sodium oleate. So, we must remove the metals from coal mine drainage by using not the ion flotation method, but the precipitation flotation method

Key words : Flotation, Iron, Manganese, Aluminum, Coal Mine Drainage, Heavy Metal, Sodium Oleate

*교신저자: hskim@kigam.re.kr

서 론

국내의 석탄산업은 60년대 중반부터 80년대 중반까지 국가 에너지산업의 근간을 이루며 급격한 성장을 이루어 왔다. 그러나 80년대 중반 이후부터는 국가 경제발전과 국민생활 수준의 향상 등으로 에너지 소비 형태는 석탄에서 석유나 천연 가스 위주로 바뀌어지게 되었다. 따라서 1989년부터는 석탄산업합리화사업에 의해 전국 348개의 가행 탄광 중 경제성이 없는 340개의 탄광이 폐광되어 현재는 8개 탄광만이 가행되고 있다(광해방지사업단, 2006). 전국에 분포하는 150개 정도의 폐 탄광을 대상으로 조사한 결과에 따르면, 하루에 10만톤 이상의 산성 광산배수(acid mine drainage; AMD)가 발생된다. 이들은 하천을 산성화시키고, 적갈색 수산화철의 침전물을 형성시키며, 산림을 훼손시키고, 지반을 침하시키는 등 주변 수질 및 토양의 환경에 큰 피해를 주기 때문에 이러한 문제점을 해결하고자 2006년도에 광해방지사업단이 발족되어 현재 운영되고 있다.

국내에서 광산배수 처리 연구는 수동적 처리법(passive treatment)인 자연정화기술과 적극적 처리법(active treatment)인 물리·화학적 정화기술로 구분할 수 있다. 자연정화법은 인위적이고 강제적인 방법을 사용하지 않고 자연의 생물학적, 화학적 반응에 의해서 산성의 광산배수를 중화시켜 중금속 이온을 침전물로 만들어 제거하는 방식으로 광산배수량이 적은 곳에 적용할 수 있는 효과적인 수처리 기술이다. 그러나 이 기술은 석회석 등의 저가의 중화물질을 활용하므로 경제적인 방법이나, 반응속도가 늦어 체류시간이 길며 철, 망간 및 알루미늄 등의 중금속이 혼재할 경우에는 각 중금속이 침전하는 pH의 영역이 서로 다르기 때문에 동시에 같은 pH에서 각 중금속을 환경 규제치 이하로 제거하는 것이 곤란하다.

한편, 오염부하가 크고 광산배수량이 많은 경우에는 적극적인 수처리 방법을 이용하는데 이러한 방법 중 고전적인 응집·침강법이 주로 사용된다. 이 방법은 pH 조절에 의한 유해한 중금속을 침전으로 만든 후 침강시켜 제거하는 공정으로, 비교적 값이 싼 석회계의 물질을 중화제 및 침전제로 사용하기 때문에 경제적이다. 그러나 스케일이 발생되어 운전비가 상승되고,

슬러지를 재처리해야 하며, 강 알칼리의 pH영역에서 중금속이 재 용출될 수 있는 단점이 있다.

향후 대형 탄광이 폐광됨에 따라 하루에 수천 톤 이상의 광산배수가 발생되고 이에 따른 광산배수의 수질 문제가 크게 대두될 것으로 예상된다. 따라서 광산배수가 발생하는 현장의 지형 여건, 수질의 특성, 배수량, 기후, 유지관리에 필요한 비용 및 효율성 등을 고려한 새로운 광산배수 처리 기술의 개발이 필요하다(정영욱, 2004).

부유선별기술은 오래전부터 광물처리 분야에서 유용광물을 회수하기 위해 시작된 것으로 서로 다른 광물을 선택적으로 분리하기 위해 광물 입자를 거품에 부착시켜 선별하는 방법으로 현재도 꾸준히 사용하고 있다(Kitchener, 1985). 산업 현장에서 발생하는 폐수와 가정에서 발생하는 오수를 처리하기 위해 오래전부터 도시공학이나 화학공학의 기술자들이 폭기(dissolves air flotation, DAF)에 부유선별 기술을 적용하여 왔다. 또한 부유선별은 분석 화학, 단백질 선별, 사진 폐액의 처리, 악취 제거, 플라스틱 선별 및 재활용, 조류의 제거, 인쇄된 종이의 잉크 제거, 미세 유기물의 회수 및 제거, 사탕수수에서 불순물의 제거, 과일 주스의 정화 등 다양한 분야에 적용할 수 있다(Cundeva and Stafilov, 1997; Kim *et al.*, 1999; Roe, 1983).

그러므로 부유선별기술을 수처리 분야에서 활용하게 되면 오염물질을 제거하는 효율성이 높고, 저수조의 크기를 작게 할 수 있기 때문에 넓은 공간이 필요 없어, 수처리 공정을 간소화할 수 있다. 또한 부유선별 장치를 수처리에 사용 시 운전비용이 낮은 장점을 가지고 있기 때문에 중금속 침전을 응집·침강시켜 제거하는 것보다 매우 큰 잠재력을 가지고 있다(Matis, 1995; Parekh and Miller, 1999; Rubio, 1998; Rubio *et al.*, 1996; Voronin and Dibrov, 1999; Zabel, 1992).

본 연구에서는 광물처리 분야에서 유용 광물을 분리·선별하기 위해 일반적으로 사용하고 있는 부유선별법으로 광산배수에 함유된 중금속들을 제거할 목적으로 먼저 석탄 광산배수가 가장 많이 함유되어 오염을 유발하는 물질인 철, 망간, 알루미늄을 대상으로 pH 및 Eh, 중금속의 농도, 침전시간, 포수제에 따른 이들 금속

의 침전특성을 알아보았다.

실험 방법

석탄 광산배수에서 가장 환경적으로 문제가 되는 성분은 철, 망간, 알루미늄으로 이들은 석탄에 함유된 황화광물이 산화되어 석탄 광산배수에 황산염으로 존재한다. 따라서 본 연구에서는 석탄 광산배수와 유사한 상태로 만들기 위해 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 시약을 사용하여 $20 \sim 100 \text{ mgL}^{-1}$ 의 철, 망간, 알루미늄이 함유된 인공 광산배수를 만들어 사용하였다. pH 조절제 및 침전제로 일급 시약인 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였다. 부유선별시 포수제로 사용할 예정인 올레인산나트륨($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$)과 중금속들과의 침전특성도 알아보았다. 이때 올레인산나트륨을 사용한 것은 이들이 물속에서 용이하게 이온화하여 유기산염 음이온을 만들며 회중석, 인회석, 석회석, 형석 및 중정석 등의 염류 광물이나 산화물 및 규산염 광물의 부선에 적합한 것으로 알려져 있기 때문이다.

일반적으로 중금속을 불용화시키기 위해서는 석회석(CaCO_3), 생석회(CaO), 소석회[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] 등이 침전제로 사용된다. 그러나 본 연구에서 침전제로 수산화나트륨을 사용한 이유는 석회계 침전제가 광산배수에 함유된 중금속 및 황산이온과 반응하여 석고를 생성하거나 미 반응한 상태로 남게 되면 슬러지의 발생량이 많아지고 개별적인 물질로 재활용하기 곤란하기 때문이다. 또한, 슬러지에 유해 중금속이 다량 함유되어 있을 경우에는 지정 폐기물로도 분류될 수 있어 이들을 처분할 때에 문제가 발생할 수도 있기 때문이다.

침전실험은 먼저 철, 망간, 알루미늄 황산염 시약으로 $20 \sim 100 \text{ mgL}^{-1}$ 의 인공 광산배수를 만든 후 이 용액에 수산화나트륨을 첨가하여 조절된 각 pH에서 1 h에서 24 h 동안 방치시켰다. 그리고 생성된 침전물을 원심 분리기로 분리한 후 여액에 함유된 중금속 이온의 농도를 원자흡광분석기(AAS, Shumatz)로 분석하였다. 이때 철, 망간, 알루미늄의 농도를 분석하기 위해 철, 망간, 알루미늄의 흡광도가 가장 높은 각각 275.3, 280.5, 293.1 nm의 파장에서 각 중금속의 표준 용액을 가지고 검량선을 작성하였다. 그리고 침전실험을 통해 얻어진 여액 속에 함

유된 중금속 이온의 흡광도 값과 비교하여 중금속 농도를 분석하였다. pH는 Orion제 pH 미터로, 중금속의 침전물의 입도는 광산란형 입도 분석기(Particle size analyser, Malvern Mastersizer, England)로 측정하였다.

결과 및 고찰

철, 망간, 알루미늄 이온이 물속에서 환경 규제치 이하의 용해도를 갖는 불용성 화합물의 종류를 파악하여 이들 침전물을 부유선별법으로 제거할 수 있는 화합물 종류를 알아보고자 수용액에서 형성될 수 있을 것으로 예상되는 철, 망간, 알루미늄 화합물들의 용해도적 상수로부터 계산한 용해도를 표 1에 나타내었다.

철 이온의 경우, 수용액에서 2가와 3가 철로 존재할 수 있다. Fe(II)의 경우는 수산화물 [$\text{Fe}(\text{OH})_2$]과 탄산화물(FeCO_3)을 형성할 수 있고 이들의 용해도는 각각 0.33 mgL^{-1} 및 0.32 mgL^{-1} 로 계산되었다. 그리고 황화물(FeS)로 존재할 경우에 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mgL}^{-1}$ 의 매우 낮은 용해도를 보인다. 그러나 Fe(III)의 경우, 탄산염과 황화물을 형성하지 않고, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 존재할 수 있다. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 보다 훨씬 낮은 $1.1 \times 10^{-5} \text{ mgL}^{-1}$ 의 용해도를 갖기 때문에 광산배수에 철이 2가 상태로 존재하면 이들을 3가 철로 산화시킨 후 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 만들어 제거하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

Mn(II)의 경우, 수용액에서 수산화물, 탄산화물, 황화물로 존재할 수 있으며, 황화물보다는 탄산염인 MnCO_3 로 존재할 때에 가장 낮은 약 0.233 mgL^{-1} 의 용해도를 보인다.

Al(III)은 수용액에서 황화물과 탄산염을 형성하지 않고, 주로 수산화물로 존재하여 $7.4 \times 10^{-5} \text{ mgL}^{-1}$ 의 매우 낮은 용해도를 갖는 것으로 계산되었다.

결과적으로 철, 망간, 알루미늄 이온을 수산화물로 침전시키면 각 이온들의 용해도가 수질 환경보전법에서 명시한 가지역의 철 또는 망간의 방류수 수질 기준인 10 mgL^{-1} 보다 낮기 때문에 철, 망간, 알루미늄을 수산화물로 침전시켜 제거하는 것이 바람직해 보인다. 따라서 이후에 진행되는 침전실험에서는 pH 조절 및 침전제로 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였을 때 철, 망간, 알루미늄의 침전특성을 알아보았다.

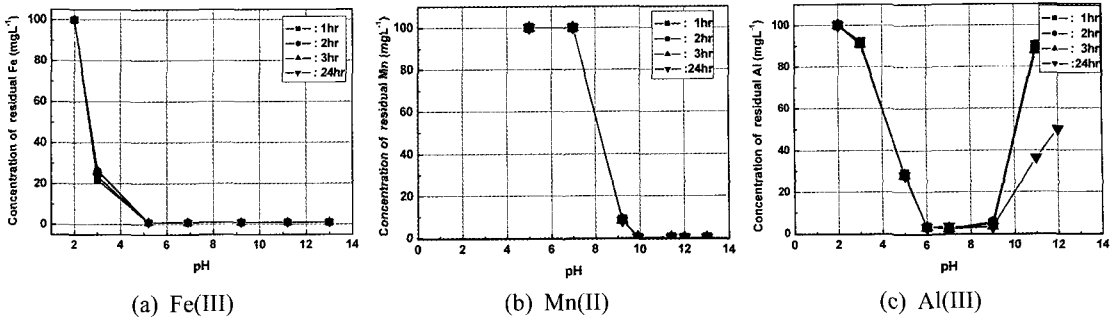


Fig. 1. Concentration of residual iron, manganese, aluminum as a function of pH and reaction time [Fe(III), Mn(II), Al(III) ion initial concentration : 100 mgL⁻¹].

Table 1. Solubilities of iron, manganese, aluminum compounds calculated from solubility constants (25°C)

| Compounds | Solubility constants (K _{sp}) | Solubility (mgL ⁻¹) |
|---------------------|---|---------------------------------|
| Fe(OH) ₂ | 8.0 × 10 ⁻¹⁶ | 0.327 |
| FeCO ₃ | 3.2 × 10 ⁻¹¹ | 0.316 |
| FeS | 6.3 × 10 ⁻¹⁸ | 1.4 × 10 ⁻⁴ |
| Fe(OH) ₃ | 4.0 × 10 ⁻³⁸ | 1.1 × 10 ⁻⁵ |
| Mn(OH) ₂ | 1.9 × 10 ⁻¹³ | 1.99 |
| MnCO ₃ | 1.8 × 10 ⁻¹¹ | 0.233 |
| MnS | 2.5 × 10 ⁻¹⁰ | 0.869 |
| Al(OH) ₃ | 1.3 × 10 ⁻³³ | 7.4 × 10 ⁻⁵ |

Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온을 수산화물 침전으로 만들었을 때, pH에 따른 용해특성을 알아보려 하였다. 국내 폐 탄광에서 발생하는 광산배수에 함유된 철, 망간, 알루미늄의 평균 농도를 감안하여 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온의 농도가 각각 100 mgL⁻¹인 인공광산배수를 만들었다. 그리고 이 용액에 침전제이면서 pH 조절제인 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 2에서 13까지 변화시켰을 때 pH 변화에 따른 철, 망간, 알루미늄의 용해량을 측정된 결과를 그림 1에 나타내었다.

Fe(III) 이온은 pH 2.0에서는 침전이 형성되지 않고, pH 3.0부터 침전을 형성하여 pH 5.0 이상에서는 Fe(III) 이온의 99.0% 이상이 침전을 형성하므로 여액의 철 농도는 1.0 mgL⁻¹ 이하가 되었다. 이때 방치 시간을 1 h에서 24 h까지 늘려도 큰 영향 없이 1 h 내에 거의 모든 Fe(III) 이온이 불용성 화합물을 형성하는 것으

로 나타났다.

Mn(II) 이온은 pH 7.0 이하에서 침전으로 형성되지 않지만, pH 7.0 이상에서 침전이 형성되기 시작하여 망간의 용해량이 급격히 감소된다. pH 10.0 이상에서는 1 h 내에 Mn(II) 이온의 99.0% 이상이 침전을 형성하여 여액에 함유된 망간의 농도가 1.0 mgL⁻¹ 이하로 되었다.

Al(III) 이온의 경우도 방치 시간에 큰 영향을 받지 않고 6.0~9.0의 pH 범위에서 알루미늄 이온의 99.0% 이상이 침전을 형성하여 여액에 함유된 알루미늄의 농도가 1.0 mgL⁻¹ 이하로 되었다.

Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온의 농도 및 방치 시간에 따른 불용화 특성을 알아보기 위하여 Fe(III) 이온은 20~1,000 mgL⁻¹, Mn(II) 및 Al(III)은 20~100 mgL⁻¹이 함유된 용액에 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 각각 7.0, 12.0, 7.0로 조절한 후 각 pH에서 1, 2, 3, 24 h 동안 방치시켰다. 그리고 침전물을 거른 여액에 함유된 철, 망간, 알루미늄의 농도를 측정된 결과를 그림 2에 나타내었다.

Fe(III) 이온의 농도가 20 mgL⁻¹일 경우, pH 7.0에서 1 h 동안 방치시켰을 경우에는 여액의 철 농도가 약 1.5 mgL⁻¹이었으나, 방치시간을 2시간 이상으로 증가시키기에 따라 여액의 철 농도는 1.0 mgL⁻¹ 이하로 되어 철(III) 이온이 99.0% 이상 침전을 형성하는 것으로 나타났다. 그러나 Fe(III) 이온의 농도를 50 mgL⁻¹에서 1,000 mgL⁻¹까지 증가시켜도 방치시간 및 농도에 큰 영향 없이 1 h 내에 침전되어 여액의 철 농도가 1.0 mgL⁻¹ 이하로 되었다.

Mn(II) 이온은 침전을 형성하는 pH 12.0에서

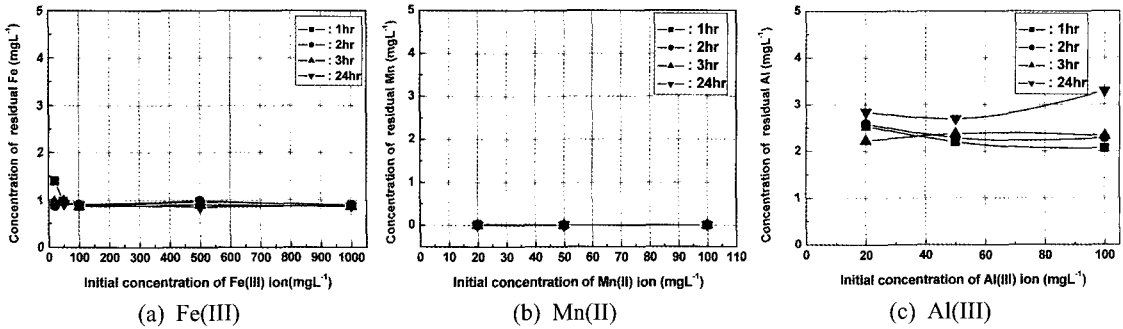


Fig. 2. Concentration of residual iron, manganese, aluminum at pH 7, 12, 7 as a function of the concentration of Fe(III), Mn(II), Al(III) and reaction time.

방치시간 및 농도에 큰 영향을 받지 않고 1 h 내에 Mn(II) 이온이 99.0% 이상 불용성 침전물을 형성하여 여액의 망간 농도는 1.0 mgL⁻¹ 이하가 되었다.

Al(III) 이온도 침전을 형성하는 pH 7에서 방치시간 및 농도에 큰 영향을 받지 않고 1 h 내에 Al(III) 이온은 침전을 형성하여 3.0 mgL⁻¹ 이하로 용해되는 것으로 나타났다.

Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 수산화나트륨과 반응하여 생성하는 불용성 화합물을 알아보기 위하여 각각 pH 7.0, 12.0, 7.0에서 형성된 철, 망간, 알루미늄 침전물을 X-선 회절 분석기로 분석한 결과를 그림 3에 나타내었다.

Fe(III) 침전물의 회절선이 폭 넓게 분포하고 회절선이 매우 낮게 나타나 Fe(III) 이온의 침전물은 대부분 비정질로 존재하는 것으로 보인다.

Mn(II) 이온이 용해된 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 12.0으로 증가시켰을 때 형성된 물질을 XRD로 분석한 결과, Mn(OH)₂ 및 MnO(OH)의 회절선은 거의 보이지 않고 Mn₃O₄ (hausmannite)의 회절선만 나타났다. 다른 연구자들(Park, 2005; Macstre, 2001)이 망간과 알칼리성 물질과 반응시켰을 때 Mn₃O₄가 생성된다는 연구결과와도 일치하였다. 한편, 이들 반응 물질의 초기 반응을 육안으로 관찰하면 Mn(OH)₂로 볼 수 있는 흰색의 침전물을 형성했다가 순간적으로 흑갈색의 물질로 변화되는 것으로 나타나 Mn(OH)₂는 쉽게 산화되는 것으로 생각된다. 이러한 현상을 보이는 것은 Mn(II) 이온은 초기에 수산화나트륨과의 반응으로 Mn(OH)₂를 형성하지만, Mn(OH)₂

는 용존 산소와 다음과 같이 반응하여 4Mn(OH)₂ + O₂ → 4MnO(OH) + 2H₂O 갈색의 MnO(OH)를 형성(Partington, 1950)할 수도 있는 것으로 보인다. 그러나 산화와 관련된 모든 광물의 변화는 알칼리성 용액에서 잘 일어난다(Krauskopf, 1967) 고 하기 때문에 MnO(OH)도 용존산소와 반응하여 Mn₃O₄로 급격히 변화된 것으로 보인다. 그러므로 그림 1에서 망간의 용해량이 pH 10.0 이상에서 Mn(OH)₂의 용해도(1.99 mgL⁻¹)보다 낮은 1.0 mgL⁻¹ 미만인 것으로 분석된 것도 망간이 산화물로 존재하기 때문에 나타난 결과로 보인다.

따라서 10.0 이상의 pH에서 보이는 망간의 용해량은 Mn₃O₄가 보이는 용해 특성으로 볼 수 있으며, 용액에 함유된 망간을 부유선별로 제거할 경우에는 Mn(OH)₂보다는 Mn₃O₄의 표면 특성을 고려하여 부유시켜 제거해야 할 것으로 생각한다.

알루미늄 침전물을 XRD로 분석한 결과, 미소한 gibbsite[Al(OH)₃]의 회절선 피크가 나타나지만 폭 넓게 분포하는 회절선을 보여 비정질의 gibbsite로 존재하는 것으로 보인다. 왜냐하면 열역학적으로 판단하면 물속에서 고체 물질로 존재하는 알루미늄 화합물은 Al(OH)₃로, Al(OH)₃의 생성시간은 1~2 sec 안팎으로, 알루미늄의 이온의 농도 및 pH가 높아지면 수산화알루미늄의 생성속도가 더욱 빨라진다(곽중운, 1998)고 하기 때문에 알루미늄(III) 이온은 물에서 쉽게 Al(OH)₃를 형성함을 알 수 있다.

그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 수산화나트륨과 반응으

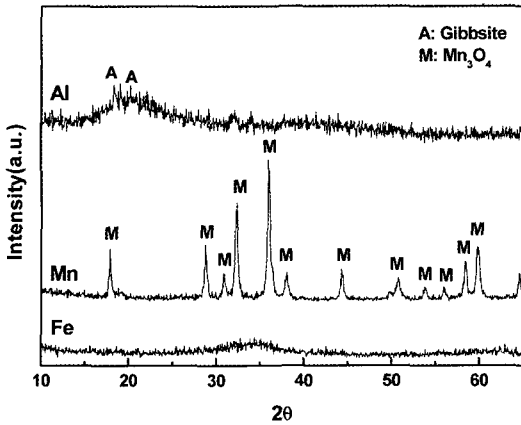


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of iron, manganese, aluminum precipitates at pH 7.0, 12.0, 7.0, respectively.

로 생성되는 침전물을 철, 망간, 알루미늄의 Eh-pH diagram으로 예측해 보고자 하였다. 즉, Fe-O-C-H, Mn-O-C-H, Al-O-H의 단순한 수용액 계에서 철은 Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeCO_3$ 등의 화학종으로, 망간은 Mn^{2+} , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnS , $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$ 등의 화학종으로, 그리고 알루미늄은 Al^{3+} , AlO_2^- , $Al(OH)_3$, $AlOH^{2+}$ 등의 화학종(Brookins, 1988)으로 존재한다고 가정한 후 이들 화학종의 열역학적 자료(ΔG^0) (Fuerstenau, 1976)로 철, 망간, 알루미늄이 각각 수용액에 10^{-6} M 존재할 때 이들 화합물에 대한 Eh-pH diagram을 도시하였다. 그리고 이들 Eh-pH diagram 상에 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 100 mgL^{-1} 함유된 수용액, 즉, 몰농도로 표현하면 Fe(III)의 농도가 1.8×10^{-3} M, Mn(II)은 1.8×10^{-3} M, Al(III)은 3.7×10^{-3} M의 농도를 갖는 수용액의 pH에 따른 Eh(mV) 값을 측정하여 그림 4에 나타내었다.

Eh-pH diagram에서 경계선은 주어진 각 화합물의 반반응에 대한 표준산화환원전위(E^0), pH (H^+ 및 OH^- 농도), 반응에 참여하는 물질들의 활동도 등에 의해서 결정되는 것이다. 이때 이들 값으로 각 화합물의 상대적인 농도 및 안정한 존재 영역을 예측할 수 있다.

Fe(III) 이온의 농도가 100 mgL^{-1} 인 용액의 pH 값을 변화시키면서 Eh 값을 측정한 결과, pH 3.0에서는 Eh 값이 +600 mV 이상으로 나타났다. 그러나 pH가 증가됨에 따라 Eh 값이

반비례로 낮아져 pH 12.0에서 Eh 값이 0 mV 정도인 것으로 측정되었다. 도시된 철에 관한 Eh-pH diagram은 10^{-6} M의 철에 대한 것으로, 실험에서는 Fe(III)의 농도를 1.8×10^{-3} M로 하였기 때문에 각종 철 화합물이 형성되는 pH 및 Eh 값이 10^{-6} M일 때보다도 전체적으로 낮아져야 한다. 그럼에도 불구하고 각 pH에서 실제로 측정된 Eh 값이 10^{-6} M보다 크게 나타났다. 이러한 현상을 보인 것은 물속에 별도의 산화제를 첨가하지 않았기 때문에 용존된 산소가 산화제로 작용하여 Eh 값을 증가시켜 $Fe(OH)_3$ 의 생성을 촉진한 것으로 판단된다.

따라서 철(III) 이온을 수산화나트륨으로 침전시키면 Eh-pH diagram에서 볼 수 있는 바와 같이 주로 비정질의 $Fe(OH)_3$ 로 존재하는 것으로 확인되기 때문에 pH의 변화에 따른 철의 용해 특성은 $Fe(OH)_3$ 의 용해 특성으로 볼 수 있다.

Mn(II)의 경우, 100 mgL^{-1} 의 농도(1.8×10^{-3} M)에서 pH의 변화에 따른 Eh 값을 측정한 결과, Mn(II)의 농도가 높아짐에 따라 전 pH 영역에서 Eh 값이 다소 작아졌다. 그러나 침전이 형성되는 pH 9.0에서는 Eh 값이 +100 mV 이상이고 pH 13.0에서조차도 Eh 값이 -100 mV 이상인 것으로 측정되어 전 pH 영역에서 산화 환경을 보였다.

철과 마찬가지로 망간의 Eh-pH diagram은 망간이 10^{-6} M 존재할 때의 pH 및 Eh 값에 따라 안정되게 생성될 수 있는 화합물의 존재 영역을 도시한 것이다. 그러나 실험에서 사용된 용액의 Mn의 농도는 1.8×10^{-3} M이기 때문에 각종 망간 화합물이 형성되는 pH 및 Eh 값이 망간 농도가 10^{-6} M 일 때보다도 낮아져야 한다. 그러나 철의 경우와 마찬가지로 각 pH에서 측정된 Eh 값이 10^{-6} M 일 때 보다 커지는 것으로 나타났다. 이러한 현상을 보인 것도 물 속에 용존되어 있는 산소가 산화제로 작용하여 Eh 값을 상승시켜 $Mn(OH)_2$ 의 산화를 촉진하여 Mn_3O_4 로 변화시킨 것으로 생각된다.

Al(III) 이온이 3.7×10^{-3} M(100 mgL^{-1})의 용해된 수용액의 pH를 변화시키면서 Eh 값을 측정한 결과, pH 3.0에서 Eh 값이 +800 mV 이상으로, 그리고 pH 12.0에서 Eh 값이 0 mV 정도인 것으로 측정되었다. 알루미늄은 자연계에서 단지 하나의 중요한 전자가(+3)를 갖고 표 1에서 볼 수 있는 것처럼 자연 pH의 영역에서 7.4

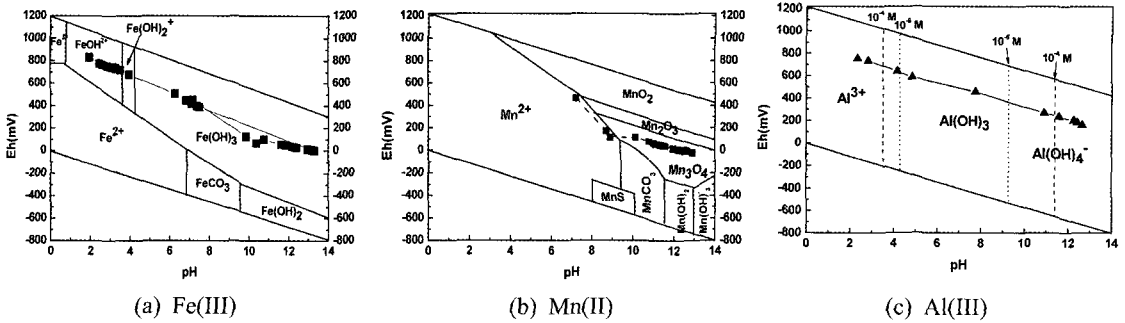


Fig. 4. Eh of the water containing iron, manganese, aluminum compound formed as a function of pH on generic iron Eh-pH diagram (Initial Fe(III), Mn(II), Al(III) ion concentration: 100 mgL^{-1}).

$\times 10^{-5} \text{ mgL}^{-1}$ 의 매우 낮은 용해도를 갖는다. 산성영역에서 편의상 Al^{3+} 의 형태로 표현하지만 실제로는 Al^{3+} 혹은 AlOH^{2+} , Al(OH)^{2+} 로서 용해되어 존재한다.

Eh-pH diagram에서 용해된 알루미늄의 농도가 10^{-6} M 일 때, 4.4~7.3의 pH 영역에서 Al(OH)_3 로 존재한다. 그러나 농도가 높아져 10^{-4} M 로 되면 Al(OH)_3 이 존재하는 pH 영역이 3.7~11.3로 넓어지는 것으로 계산되었다. 그러나 본 연구에서는 알루미늄의 농도를 100 mgL^{-1} ($3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$)로 하여 실험하였기 때문에 알루미늄을 수산화물로 만들면 10^{-4} M 보다 농도가 크므로 Al(OH)_3 이 존재하는 pH 영역은 3.7~11.3의 범위를 초과할 것이다. 결과적으로 알루미늄은 +3의 산화수만을 갖기 때문에 Eh 값에는 영향을 받지 않고 단지 알루미늄의 농도에만 영향을 받아 Al(OH)_3 가 생성되는 pH가 변화됨을 알 수 있다.

따라서 실험실에서 제조한 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 함유된 용액의 pH를 변화시키면서 Eh 값을 측정된 결과에 의하면 수용액은 산화 환경으로 볼 수 있다. 그러나 자연계에서 존재하는 광산배수의 경우는 물이 놓여 있는 환경(pH, Eh, 용존 산소, 기타 함유된 물질의 종류 및 양 등)에 따라 철, 망간, 알루미늄 화합물의 종류가 변화될 수 있기 때문에 이러한 광산배수의 특성을 고려하여 중금속의 침전 특성을 파악한 후 부유선별로 제거해야만 할 것으로 판단된다.

부유선별하고자 하는 대상 물질의 입도는 부선 효율에 영향을 미치므로 불용성 화합물인

철, 망간, 알루미늄의 입도를 알아보고자, 100 mgL^{-1} 의 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 함유된 용액의 pH를 수산화나트륨으로 조절하여 생성된 철, 망간, 알루미늄 침전물의 입도를 측정할 결과를 그림 5에 나타내었다.

철의 경우, pH 3.0에서는 침전물의 입도는 2~30 μm 의 입도 범위를 갖는 것으로 나타났으나, pH가 높아짐에 따라 침전물의 입도가 커져 Fe(III) 이온이 거의 침전물로 변화되는 pH 5.0에서는 입도가 3~60 μm 의 범위를 갖고, pH 13.0에서는 10~100 μm 의 입도범위를 갖는 것으로 나타났다.

망간은 pH 9.0에서 침전의 입도가 2~30 μm 의 범위를 갖는 것으로 나타났으나, pH가 높아짐에 따라 망간 침전의 입도가 커져 pH 11.0~13.0의 범위에서는 4~100 μm 의 범위를 갖는 것으로 나타났다.

알루미늄은 pH 5.0에서 침전물의 입도가 5~40 μm 의 입도 범위를 갖지만, pH가 높아짐에 따라 알루미늄 침전물의 입도가 커져 pH 9.0에서는 10~200 μm 의 범위를 갖는 것으로 나타났다.

따라서 철, 망간, 알루미늄 침전을 형성하는 pH 범위에서 pH가 높아짐에 따라 침전물의 응집으로 입도가 커져 비표면적이 감소되기 때문에 이들 침전물을 부선으로 제거할 경우에는 부선시약이 절약되고 부선시간도 단축시킬 수 있을 것으로 예상된다.

철, 망간, 알루미늄이 서로의 용해도에 영향을 주는지 확인해 보기 위하여 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 각각 $100, 20, 50 \text{ mgL}^{-1}$ 함유된

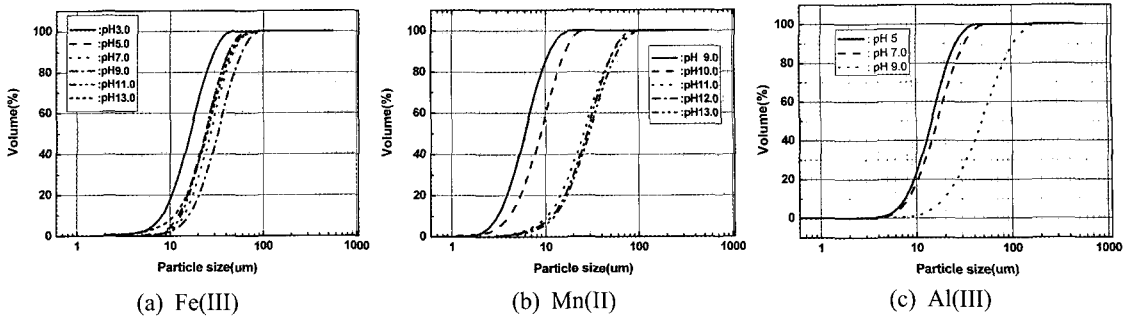


Fig. 5. Particle distribution of iron, manganese, aluminum compounds as a function of pH.

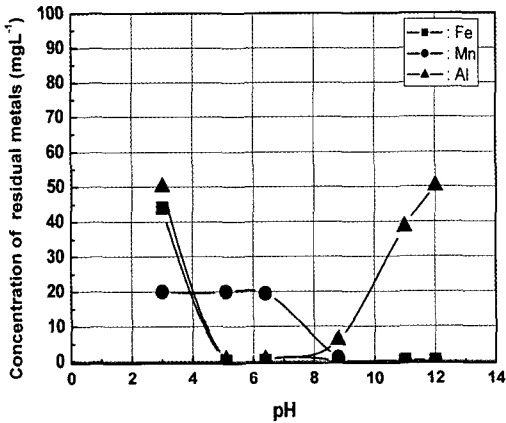


Fig. 6. Concentration of residual iron, manganese, aluminum as a function of pH (Initial concentration: Fe(III) 100 mgL⁻¹, Mn(II) 50 mgL⁻¹, Al(III) 50 mgL⁻¹, Reaction time: 60 min.).

혼합 용액의 pH를 수산화나트륨으로 변화시켜 각 pH에서 1 h 동안 방치시킨 후 여액에 용해되어 존재하는 각각의 중금속량을 분석하여 그림 6에 나타내었다.

Fe(III) 이온은 pH 5.0 이상에서 수산화물로 침전되어 여액 속에 철의 양은 1.0 mgL⁻¹ 미만인 것으로 나타났다. Mn(II) 이온은 pH 10.0 이상에서 침전을 형성하여 여액 속의 망간이 1.0 mgL⁻¹ 이하로 나타났다. 그리고 Al(III) 이온은 5.0~8.0의 pH 범위에서만 알루미늄 침전이 형성되어 여액 속의 알루미늄 양이 1.0 mgL⁻¹ 미만으로 존재하는 것으로 나타났다. 이것은 pH 5.0 이하에서는 침전물이 아닌 Al³⁺, AlOH²⁺, Al(OH)₂⁺ 등의 양이온으로, pH 8.0 이상에서는 Al(OH)₄⁻인 음이온으로 존재하기 때문으로 생각된다.

결과적으로 Fe(III), Mn(II), Al(III)의 혼합용액의 용해도 곡선이 개별적으로 존재하는 각 이온들의 용해도 곡선과 유사한 것으로 나타나 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 불용화 될 때 서로 반응하여 새로운 화합물을 형성하지 않고 또한 서로 공침을 하지 않는 것으로 나타나 철, 망간, 알루미늄의 용해도에 거의 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

부유선별에 의한 방법으로 중금속을 이온이나 침전물로 제거하고자 할 때에는 여러 수용액의 조건 즉, pH, Eh, 중금속 농도, 침전물의 종류, 부선시간, 부선제 종류(포수제, 기포제, 활성화제, 억제제 등)에서 이들 이온의 침전 특성을 미리 파악하는 것이 매우 중요하다.

본 실험에서는 이들 철, 망간, 알루미늄 침전을 부선할 경우에 각종 시약들이 첨가되는데 특히 부선제 중 화학적으로 반응성이 큰 포수제가 이들 중금속의 침전에 영향을 주는지 알아보려고 하였다.

Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 각각 100 mgL⁻¹ 용해된 용액의 pH를 수산화나트륨으로 변화시킨 후 각 pH에서 포수제인 올레인산나트륨을 각각 20, 50, 100 mgL⁻¹ 첨가하여 1 h 동안 방치시켰을 때 pH에 따른 여액 속의 철, 망간, 알루미늄의 양을 분석한 결과를 그림 7에 나타내었다.

개별적으로 존재하는 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온에 포수제인 올레인산나트륨을 첨가하였을 경우, 포수제의 농도에는 영향을 받지 않고, Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 단독으로 존재할 때와 유사한 pH에 따른 침전특성을 보였다.

Fe(III), Mn(II), Al(III)의 혼합 용액에서 포수제 및 중금속 이온들이 서로의 용해도에 영향

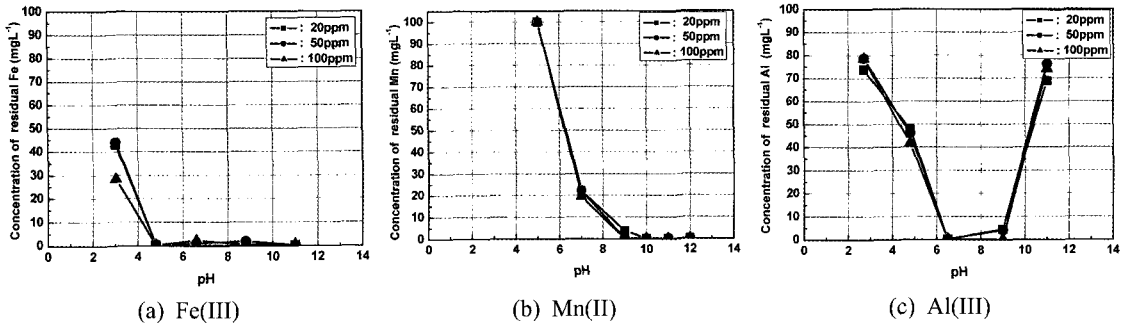


Fig. 7. Concentration of residual iron as a function of pH and the concentration of sodium oleate (Initial Fe(III), Mn(II), Al(III) concentration: 100 mgL⁻¹, Reaction time: 60 min.).

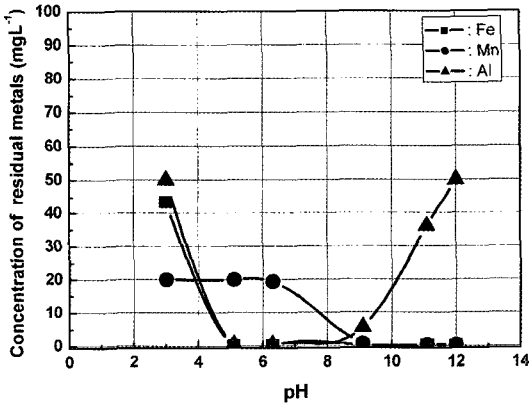


Fig. 8. The concentration of residual iron, manganese, aluminum for the solution adding sodium oleate as a function of pH (Initial concentration: Fe(III) 100 mgL⁻¹, Mn(II) 20 mgL⁻¹, Al(III) 50 mgL⁻¹, sodium oleate 100 mgL⁻¹; reaction time, 60 min.).

을 주는지 알아보기 위하여 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온을 각각 100, 20, 50 mgL⁻¹ 혼합한 용액에 수산화나트륨으로 pH를 변화시켜 형성된 물질에 포수제인 올레인산나트륨을 100 mgL⁻¹ 첨가하였을 때 pH에 따른 각 중금속의 침전을 여과한 여액 속의 중금속의 양을 그림 8에 나타내었다.

철, 망간, 알루미늄이 혼합된 용액에 올레인산나트륨을 첨가한 결과, 개별적으로 존재하는 철, 망간 이온에 올레인산나트륨을 첨가하였을 때 보이는 침전 현상과 유사한 실험 결과를 보였다. 따라서 각 중금속 이온들 상호간의 공침 현상 및 중금속과 올레인산나트륨과 상호간에

화학적으로 반응하여 불용성 염을 거의 형성하지 않는 것으로 나타났다.

그러므로 올레인산나트륨을 포수제로 사용하여 각각의 중금속을 부선헌 경우에도 각 중금속이 이온 상태로 존재하는 pH 범위에서는 이온 부선헌에 의한 제거 효과는 기대하기 어렵고, 각 중금속이 불용성의 침전물로 존재하는 pH 범위에서만 중금속의 불용성 물질과 포수제의 상호 반응에 의해 침전 부선헌으로 제거해야 할 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 인공 광산배수에 함유된 철, 망간, 알루미늄이온의 pH, Eh, 침전제, 포수제의 변화에 따른 침전 특성을 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 100 mgL⁻¹의 Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온을 개별적으로 침전 실험한 결과, Fe(III) 이온은 pH 5.0 이상에서 Fe(OH)₃로, Mn(II) 이온은 pH 10.0 이상에서 Mn₃O₄로, 그리고 Al(III) 이온은 pH 6.0~9.0의 범위에서 Al(OH)₃로 존재하여 여액의 중금속의 잔류 농도가 각각 1 mgL⁻¹ 이하로 되었다.

2) Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 혼합된 용액의 pH 및 방치시간을 변화시켜 각 중금속을 침전시킨 후 여액 속의 잔류 양을 분석한 결과, 철, 망간, 알루미늄은 서로의 용해도에 거의 영향을 주지 않았다.

3) Fe(III), Mn(II), Al(III) 이온이 공존하는 혼합 용액에 포수제인 올레인산나트륨을 첨가하

였을 경우, pH 변화에 따라 각각 중금속의 용해도가 거의 변화되지 않으므로 이들 중금속과 올레인산나트륨은 화학적으로 반응하여 불용성 염을 거의 형성하지 않았다. 따라서 중금속이 불용성의 침전으로 존재하는 pH 범위에서만 중금속 침전물을 부유선별로 제거해야 하는 것으로 나타났다.

참고문헌

- Brookins, Douglas G. (1988) Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 74.
- Cundeva, K. and Stafilov, T. (1997) Precipitate flotation of lead and zinc and their determination by atomic absorption spectrometry. Journal of Serbian Chemical Society 62(6), 523-530.
- Fuerstenau, M.C. (1976) FLOTATION (Volume I). American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineer. Port City Press, Inc., 169.
- Kim, Y.S., Kim, K.C. and Lee, C.W. (1999) Preconcentration and determination of trace Cd (II) and Pb(II) in a water sample by organic precipitate flotation with 8-hydroxyquinoline. Bulletin of the Korean Chemical Society 20(4), 431-435.
- Kitchener, J.A. (1985) The froth flotation process: Past, present and future-in brief. In: The Scientific Basis of Flotation, Part 1. NATO Advances Study Institute, 1-26.
- Krauskopf, K.B. (1967) Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Inc., 253.
- Matis, K.A. (1995) (Ed.), Flotation Science and Engineering. Marcel Dekker, New York, 558.
- Macstre J.B. *et al.* (2001) Influence of tile synthesis parameters on the structural and textual properties of precipitated manganese oxides. International journal of inorganic materials, 3, 889-899.
- Parekh, B.K. and Miller, J.D. (Eds.) (1999) Advances in Flotation Technology. SME.
- Park, K.H., Kim, H.I. and Das, R.P. (2005) Selective acid leaching of nickel and cobalt from precipitated manganese hydroxide in the presence of chlorine dioxide. Hydrometallurgy, 78, 271-277.
- PARTINGTON, J.R. (1950) A text-book of Inorganic chemistry(6th). The Glasgow University Press, 902.
- Roe, L.A. (1983) Industrial Waste Flotation. Roeco, Nadsa, p.228.
- Rubio, J. (1998) Environmental applications of the flotation process. In: Castro, S.H., Vergara, F., Sanchez, M. (Eds.), Effluent Treatment in the Mining Industry. University of Concepcion, Chile, 335-364.
- Rubio, J., Schneider, I.A.H. and Aliaga, W. (1996) New processes for heavy metals separations from wastewater streams in the mining industry. In: Proceedings of Clean Technologies for the Mining Industry, 85-98.
- Voronin, N.N. and Dibrov, I.A. (1999) Classification of flotation processes in wastewater decontamination. Journal of Environmental Engineering, 469-472.
- Zabel, T. (1992) Flotation in water treatment. In: Mavros, P., Matis, K.A. (Eds.), Innovations in Flotation Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, MA.
- 곽종운 (1998) 물리·화학적 수처리 원리와 응용. 도서출판 지샘, 156.
- 광해방지사업단 (2006) www.kmrc.or.kr.
- 정영옥 (2004) 석탄광의 광산배수처리기술 현황 및 전망. 자원환경지질, 37(1), 107-111.
- 崔亨燮 (1981) 鑛物處理工學(下卷). 塔出版社, 282-291.
- 환경부 (2004) 수질환경보전법시행규칙, 별표5오염물질의 배출허용기준.

2007년 6월 4일 원고접수, 2007년 6월 22일 게재승인.