

자력에 의한 산성 광산 배수의 처리 - 철(Fe) 성분의 제거 -

The Treatment of Acid Mine Drainage - The removal of Iron(Fe) component -

송근호* 이광래**
Song, Kun-Ho Lee, Kwang-Rae

Abstract

The characteristics of floc formation of the iron(Fe) ions contained in the acid mine drainage was studied for developing the process treating the acid mine drainage. The iron(Fe) ions were formed into flocs by the acid-base reaction with the added $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The molal ratio of iron(Fe) vs $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was one of major control variables in treatment; pH change, iron(Fe) ions concentration in treated drainage, DO (dissolved oxygen content). In addition, the air gave much effect on the color of the iron(Fe)- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ flocs and the attachment to magnet. The attaching to the magnet of the flocs formed in the air was much less than the case without air.

키워드 : 산성 광산 배수, 자력, 철 이온, 수산화칼슘
Keywords : acid mine drainage, magnetic, Fe ion, floc, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

1. 서론

국내 탄광으로부터 유출되는 갱내수와 폐광으로부터의 침출수가 방류되어 탄광지역의 수질이 지속적으로 오염되고 있으며, 이러한 산성 광산 배수(AMD, acid mine drainage) 문제가 심각하게 대두되고 있다. 산성 광산 배수는 하천수 및 지하수로 유입되기 전에 다량으로 녹아있는 철을 비롯한 여러가지 중금속들을 제거하여야 하며, 적절한 pH를 갖도록 중화 및 산화되어야 한다.

산성 광산 배수에는 황철석으로부터 용해된 후 산화된 3가 철이 유로를 따라 하류로 내려가며 황색 내지 황갈색을 띠는 침전물로 변한다. 시간이

지나면서 점차 적갈색으로 변한 침전물들이 하상 바닥을 덮거나, 주변 암석을 피복함으로써 경관을 해친다. 또한, 낮은 pH, 낮은 용존 산소량, 높은 용존물질 등의 특성을 갖고 있는 산성 광산 배수의 유입으로 인하여 광산 지역에서의 수질 악화로 수서 생태계가 파괴되기도 한다. 산성 광산 배수가 그 주변의 하천 및 지하수에 유입됨으로써 1) 철 수산화물의 침전에 따른 하상 및 그 주변 경관의 훼손, 2) 수질의 악화 및 그에 따른 하천수 및 지하수 이용의 제약, 3) 수서 생태계 파괴 등과 같은 문제를 야기시킨다.

산성 광산 배수의 화학적 처리방식은 화학 약품을 첨가하거나 기계적인 교란을 통해 중화 및 산화를 촉진시키는 방법으로서, 산성 광산 배수의 중화는 석회석 (CaCO_3), lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 및 가성소다 (NaOH) 등이 이용되고 있다. 이러한 중금속을 제거하기 위한 화학적 공정으로는 산화·환원법, 응집침전법, 흡착법, 이온교환법, 전기분해법, 중화

* 강원테크노파크 강원선도산업지원단, 공학박사
** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사, 교신저자

및 추출법 등 매우 다양한 기술이 개발되어 있으나, 이러한 방법들은 경제적 측면에서 운전 및 유지비용이 많이 소요되거나, 기술적인 측면에서는 2차오염 물질의 발생, 낮은 중금속 제거효율 및 낮은 중금속의 회수 등의 장단점을 가지고 있어 제한적으로 사용되고 있다. 기존의 화학적 방법은 화학약품에 의한 중화화 중금속 이온을 산화하여 플러크를 생성하고, 생성된 플러크를 침전시켜 중금속을 제거하고 있으나, 중금속 이온을 산화하여 생성된 플러크가 안정하지 않아 깨어지기 쉽고, 침전성이 좋지 않아 처리수내에 분산되어 있기 때문에, 침전효율이 낮아서 침전지가 매우 커야하는 단점을 가지고 있다. 따라서, 응집성을 높이기 위해 제2의 오염물질인 침전제(응집제)를 가해야 하는 문제점과 더불어 운전비의 상승을 초래하고, 슬러리 생성이 증가하는 단점들을 가지고 있다.

산성 광산 배수의 처리 목적은 다량 함유되어 있는 중금속을 제거하고, 낮은 pH를 적절한 수준으로 중화하는 것이므로, 운전 및 유지비가 적게 소요되고, 슬러지가 적게 발생하며, 동시에 pH를 적절한 수준으로 유지할 수 있는 조건들을 만족시키는 처리공정 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서는 산성 광산배수를 효율적으로 처리하기 위한 기초연구로서, 철 수용액에 수산화칼슘 수용액을 가하여, 공정변수 (pH, 용존산소, 철 이온 농도, 수산화칼슘의 량)들에 따른 철수산화물 플러크의 특성을 조사하고, 생성된 철수산화물 플러크의 자력에 의한 분리성능을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

철수용액은 황화제일철 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$; Sigma Chemical Co.) 화합물을 초순수 증류수를 이용하여 실험에 필요한 농도(100 ppm)로 제조하였다. 용액 제조동안에 공기중의 산소에 의한 산화를 방지하기 위하여 수용액 내에 질소로 퍼지하면서 시료를 제조하였다. 제조한 시료는 실험에 사용하기전 일정량을 채취하여 수질분석기(Water Analysis, PC Compact, Germany)를 사용하여 철 이온 농도를 확인한 후 사용하였으며, 중금속이온의 수산화반응을 위하여 수산화칼슘을 사용하였다.

2.2. 실험장치

본 실험에서 사용한 반응조(MBF-500, EYELA Co. Japan)의 온도는 25°C에서 $\pm 0.5^\circ C$ 로 유지시켰고, 교반속도는 100rpm으로 고정시켰다. 반응용액의 pH측정은 pH meter(Model 720A, Orion Co., USA)로 측정하였고, DO측정은 Oxygen meter (Model 840, Orion Co., USA)를 사용하였다.

황산철 수용액의 슬러지 생성 및 처리방법은 반

응조(5ℓ 용기)에서 슬러지인 수산화철 플러크 생성을 위하여 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)용액을 첨가하여 용액을 교반시켰다. 반응 30분 후부터 정량펌프(tubing pump)를 사용하여 자력분리조로 유입시키고, 분리조에서 다시 반응기로 순환하는 공정을 시행하였다. 이 때의 유속은 30ml/min로 고정시켰다. 반응 180분 후에 실험을 종료하였다. 공정변수에 따른 철수용액의 수산화반응을 위한 실험장치를 Fig.1에 나타내었다. 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)의 첨가량 변화에 대한 수산화반응에 의한 플러크의 특성을 측정하였다. 반응조의 온도는 25°C로 유지하였고, pH, oxygen probe를 반응기내에 장착하여 반응물의 pH와 용존산소를 측정하였다. 반응 후 반응물은 여과필터(0.2 μm ~2.5 μm)를 이용하여 처리수와 생성된 철 플러크를 분리하였다. 수용액내의 철의 농도는 수질분석기(PC Compact Iron, Germany)를 이용하여 측정하였고, 생성된 플러크의 성분은 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

2.3. 실험방법

철 이온의 수산화물 플러크로서의 전환과 플러크의 특성에 영향을 미치는 인자는 다음과 같다.

- 1) 철 이온의 공기중의 산소와의 접촉 유무
- 2) 수산화칼슘의 주입량
- 3) 시료의 pH

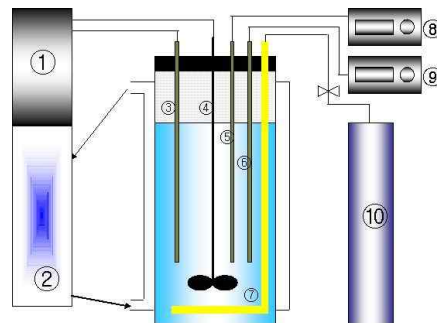


Fig.1. 철 수용액의 산화반응을 위한 반응기

- ① temp controller and speed controller
- ② water bath ③ thermo regulator
- ④ impeller ⑤ DO electrode ⑥ pH electrode
- ⑦ N₂ bubbler ⑧ DO meter ⑨ pH meter
- ⑩ N₂

수용액 내에 존재하는 철이온의 수산화반응에 의해 생성된 플러크의 성상에 미치는 반응조건(수산화 칼슘의 농도, 산소주입, pH 등)에 따라 생성된 수산화철 플러크(슬러지)의 색상, 크기, 용액내의 철 이온 농도 변화와 플러크 제거율을 측정하였다.

생성된 수산화물의 자력에 의한 부착 특성을 알기

위하여 생성된 수산화물 플러크가 외부의 와류에 의하여 쉽게 깨지거나 재비산 되는 정도와 자력분리조(magnetic separator)에서 철수산화물 플러크가 자석(magnet)에 달라붙는 특성에 영향을 미치는 pH, 공기(산소)의 유무 등에 대한 실험을 수행하였다.

3. 결과

갱수를 재이용하기 위한 “자력에 의한 중금속 수산화물 플러크 제거 공정”을 개발하기 위하여 중금속 이온의 수산화물 플러크로의 전환율에 대한 실험을 수행하고, 전환된 수산화물 플러크의 자력에 의한 부착 특성에 대한 실험을 ① 공기를 주입하였을 경우, ② 공기를 주입하지 않았을 경우에 대하여 철(Fe) 이온의 수산화물 플러크로의 전환 및 자력에 의한 부착 성능실험을 수행하였다.

3.1. 철(Fe)이온의 수산화물 플러크로의 전환

산성 광산 배수에 다량 포함되어 있는 중금속 성분을 효율적으로 처리하기 위한 기준 성분으로 철 성분을 선정하였으며, 수산화반응에 의해 생성된 플러크의 성장에 미치는 반응조건(수산화 칼슘의 농도, 공기주입, pH 등)에 따라 생성된 수산화철 플러크(슬러지)의 색상, 크기, 용액내의 철이온 농도 변화 등을 측정하였다.

3.1.1. 공기를 주입하였을 경우

100ppm의 철 이온이 함유된 황산철 수용액 4ℓ에 당량비 R=0.7, R=1.0, R=1.3에 해당하는 수산화칼슘을 넣고, 공기를 반응기에 주입하면서 수산화반응을 수행하였다.

1) 철이온(Fe)의 농도 변화

수산화반응 시간에 따른 Fe 이온의 농도 변화에 대한 결과를 Fig.2에 나타내었다. 반응 시작 후 30분 이내에 각각의 용액의 Fe이온 농도는 급격하게 감소한 후 일정하게 유지되었다.

R값이 1보다 작은 경우(R=0.7), 즉, 철 이온의 수산화반응에 필요한 양보다 OH^- 이온이 적게 공급되었을 때, 반응 30분 후의 철 이온이 수산화물(플러크)으로의 전환율은 약 84%이었고, R값이 1인 경우 약 94.5%의 전환율을 나타내었다. 따라서, 수용액내의 철 이온 전부를 수산화물(플러크)으로 전환시키기 위해서는 당량비 R=1 보다 크게 수산화칼슘을 주입해야함을 알 수 있다. R값이 1보다 큰 경우(R=1.3), 즉 OH^- 이온이 과잉으로 공급되었을 때, 100%의 전환율을 나타내었다. 반응시간 180분 후까지 관찰하였으나, R값에는 관계없이 반응 30분 후의 철 이온의 농도와 180분 후의 철 이온의 농도는 거의 비슷하게 나타났으며, 이것은 수산화반응이 30분대로 급격하게 일어난다는 것을 알 수 있다.

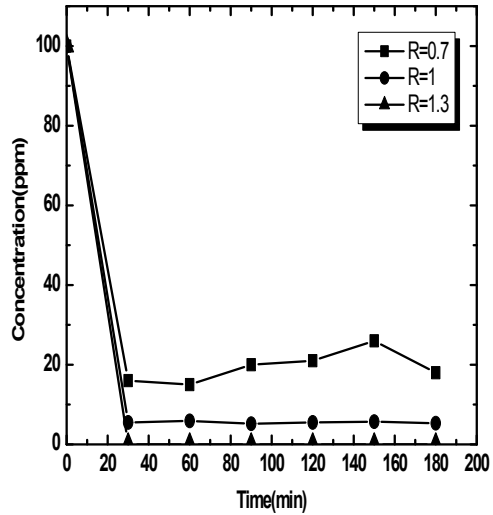
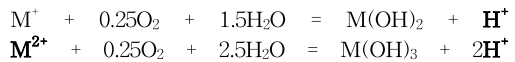


Fig.2. 반응시간에 따른 Fe 이온의 농도

2) pH 변화

100ppm의 철 이온이 함유된 황산철 수용액 4ℓ에 당량비 R=0.7, R=1.0, R=1.3에 해당하는 수산화칼슘을 넣고 수산화반응 시간에 따른 pH 변화를 Table 1과 Fig.3에 나타내었다. R=0.7과 R=1.0일 경우 반응시작 후 30분만에 pH가 4.8에서 각각 pH5.7, pH6.2로 증가하였으나, 30분 이후 pH는 감소하여 반응 180분 이후에는 각각 pH4.7, pH5.9로 감소하였다. 이것은 수용액 내의 미반응 철 이온의 일부가 공기중의 산소와 반응하여 수산화물로 전환되면서 수소이온(H^+)을 생성하고, 2가의 Fe 수산화물이 형성된 후 3가의 Fe 수산화물로 산화되면서 수소이온(H^+)을 생성하므로, pH가 낮아지는 것으로 판단된다.



R=1.3일 경우 초기 반응 30분 이내에 pH4.8에서 pH8.3으로 급격히 증가한 후 일정한 pH를 유지하였다. 이것은 OH^- 이온이 과잉으로 공급되었기 때문에 미반응의 Fe 이온이 없을 뿐만 아니라 2가의 Fe 수산화물이 형성된 후, 3가의 Fe 수산화물로 산화되면서 생성되는 수소이온(H^+)을 중화하고도 남기 때문에 pH8.3 정도로 높게 유지된다.

따라서, 당량비에 따른 Fe이온 농도 실험결과와 pH 실험결과로부터 pH 측정치를 다음과 같이 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, pH7.0 이하에서는 미반응의 Fe이온이 남아있을 수 있으며,

pH7.0 이상에서는 미반응의 철 이온이 없다고 판단할 수 있는 간접적인 지표로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 1. 반응시간에 따른 황산철 수용액의 pH

Time(min)	0	30	60	90	120	150	180
Fe pH(R=0.7)	4.8	6.1	5.7	5.3	5.3	4.9	4.7
Fe pH(R=1.0)	4.8	6.7	6.2	5.9	5.8	5.9	5.9
Fe pH(R=1.3)	4.8	8.3	8.2	8.0	8.1	7.7	8.4

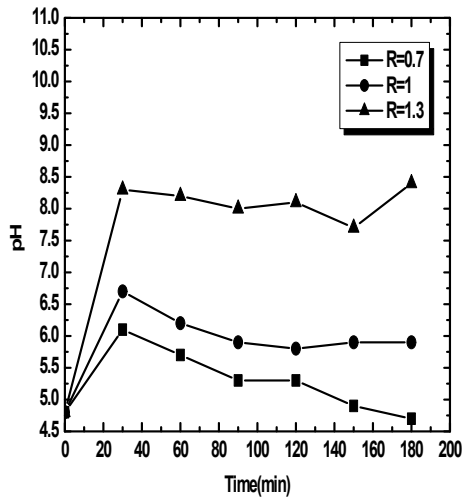


Fig.3. 반응시간에 따른 황산철 수용액의 pH변화

3) 용존산소(DO)의 변화

수산화반응 시간에 따른 DO변화를 Table 2와 Fig.4에 나타내었다. 실험조건에서 외부로부터 산소를 주입시키는 것이기 때문에 수산화칼슘의 주입량과는 무관하게 용존산소는 급격히 증가하였다. 반응기 내의 온도는 25℃로 유지하였고, 그래프에서 보는 바와 같이 산소의 농도는 약10ppm 정도였으며, 25℃의 포화 산소농도(8.35 ppm)보다는 높게 나타났다.

Table 2. 반응시간에 따른 수용액의 DO 변화

Time (min)	0	30	60	90	120	150	180
DO (R=0.7)	0.1	8.5	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
DO (R=1.0)	0.1	10.5	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
DO (R=1.3)	0.1	10.1	9.8	9.9	9.9	9.7	9.7

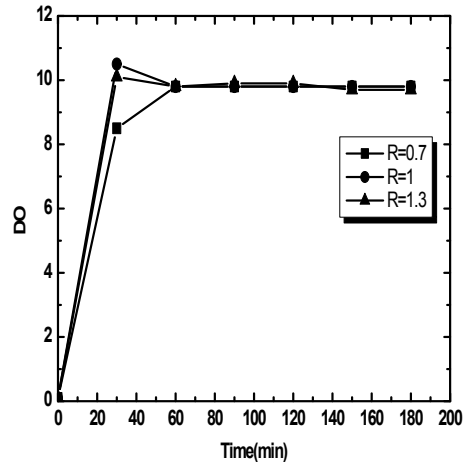


Fig.4. 반응시간에 따른 수용액의 DO 변화 곡선

4) 철수산화물 플럭의 자력부착 특성

철이온과 수산화칼슘과의 반응에서 생성된 수산화물(슬러지, 플럭)이 자력분리조에서 분리되는 현상을 Fig.5에 나타내었다. 마그네트(자석)에 달라붙은 슬러지(플럭)와 용액이 붉은 색을 띠었다. 자석에 달라붙지 않고 용액 내에 떠 있는 미세 플럭의 색이 붉기 때문에 용액도 붉은 색을 띠고 있는 것으로 생각된다. 수산화반응을 위하여 가해진 수산화칼슘 양(당량비 R=0.7, R=1.0, R=1.3)에 관계없이 플럭과 용액이 붉은 색을 띠었다.

이와 같이 플럭과 용액이 붉은 색을 띠는 것은 반응기에 주입한 공기중의 산소가 수산화반응에 의하여 생성된 철수산화물(슬러지, 플럭)을 산화시켰기 때문으로 판단된다. 용액이 붉은 색을 띠는 것은 붉은 색을 띠는 미세 수산화물 플럭이 자석(마그네트)에 달라붙지 않고 용액 내에 떠 있기 때문이므로, 붉은 색을 띠는 수산화물 플럭이 생성될 경우에는 자력분리조(magnetic separator)의 효율이 낮을 것으로 판단된다. 또한, 자석(마그네트)에 달라붙은 플럭도 외부의 미세한 와류에도 쉽게 떨어져 나올 뿐 아니라 플럭이 쉽게 깨어지는 특성을 가지고 있기 때문에 자석에 의한 분리에 적절한 플럭이 아니라고 판단된다. 따라서, 생성된 철수산화물 플럭이 산화되는 것을 방지하기 위하여, 수산화 반응조에 산소가 공급되지 않도록 하는 것이 바람직하다고 생각된다.



Fig.5. 공기유입조건에서 철슬러지의 자력분리조 내에서의 부착상태

3.1.2. 공기를 주입하지 않았을 경우

100ppm의 철 이온이 함유된 황산철 수용액 4ℓ에 당량비 R=0.7, R=1.0, R=1.3에 해당하는 수산화칼슘을 넣고 수산화반응 시간에 따른 Fe 이온의 농도 변화에 대한 결과를 Fig.6에 나타내었다. 반응 시작 후 30분 이내에 각각의 용액의 Fe이온 농도는 급격하게 감소한 후 일정하게 유지되는 경향은 산소를 주입하는 경우와 비슷하였다. 그러나, 산소조건에서는 반응이 시작함과 동시에 플럭(슬러지)이 생성되고, 그 플럭이 붉은 색을 띄었으나, 무산소 조건에서는 반응 시작과 동시에 녹색을 띄다가 점차 검은색 계통으로 변화되었다.

당량비 R값이 1보다 작은 경우(R=0.7), 반응 30분 후의 철이온의 수산화물(플럭)으로의 전환율은 약 61%이었고, 산소를 주입하였을 때의 철이온의 전환율(약 84%) 보다 낮았다. R값이 1인 경우, 철이온의 수산화물(플럭)으로의 전환율 약 91.5%를 나타내었으며, 산소를 주입하였을 때의 철이온의 전환율(약 94.5%) 보다 낮았다. R값이 1보다 큰 경우(R=1.3), 약 98.7%의 전환율을 나타내었으며, 과잉의 수산화칼슘이 가해졌기 때문에 산소를 주입하였을 때의 철이온의 전환율과 비슷하였다.

1) Fe의 농도 변화

100ppm의 철 이온이 함유된 황산철 수용액 4ℓ에 당량비 R=0.7, R=1.0, R=1.3에 해당하는 수산화칼슘을 넣고 수산화반응 시간에 따른 Fe 이온을 함유한 용액의 색상변화를 관찰하였다. 반응 시작 후 30분 이내에 각각의 용액의 Fe이온 농도는 급

격하게 감소한 후 일정하게 유지되는 경향은 산소를 주입하는 경우와 비슷하였다. 그러나, 공기를 주입한 조건에서는 반응이 시작함과 동시에 플럭(슬러지)이 생성되고, 그 플럭이 붉은 색을 띄었으나, 공기를 주입하지 않은 조건에서는 반응 시작과 동시에 녹색을 띄다가 점차 검은색 계통으로 변화되었다.

당량비 R값이 1보다 작은 경우(R=0.7), 반응 30분 후의 철이온의 수산화물(플럭)으로의 전환율은 약 61%이었고, 산소를 주입하였을 때의 철이온의 전환율(약 84%) 보다 낮았다. R값이 1인 경우, 철이온의 수산화물(플럭)으로의 전환율 약 91.5%를 나타내었으며, 산소를 주입하였을 때의 철이온의 전환율(약 94.5%) 보다 낮았다. R값이 1보다 큰 경우(R=1.3), 약 98.7%의 전환율을 나타내었으며, 과잉의 수산화칼슘이 가해졌기 때문에 산소를 주입하였을 때의 철이온의 전환율과 비슷하였다.

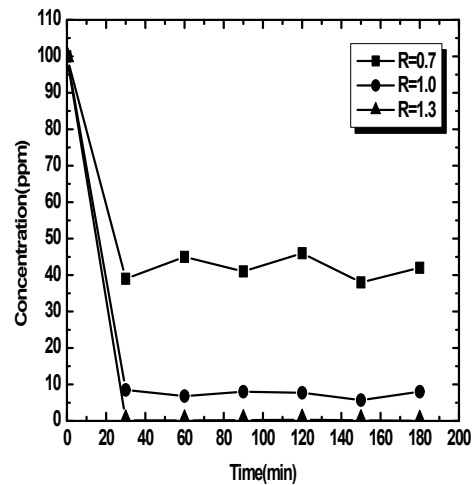


Fig. 6. 반응시간에 따른 Fe 이온의 농도

2) pH 변화

100ppm의 철 이온이 함유된 황산철 수용액 4ℓ에 각각의 농도에 대한 수산화칼슘 첨가시 반응시간에 따른 pH 변화를 Table 3와 Fig.7에 나타내었다. R=0.7과 R=1.0일 경우, 반응시작 후 30분 이내에 pH가 4.8에서 각각 pH6.3, pH6.5로 증가하였고, R=1.3일 경우 pH4.8에서 pH9.6으로 급격히 증가한 후 일정한 pH를 유지하였다. 전술한 바와 같이, 산소 조건에서의 실험에서는 R=0.7, R=1.0, R=1.3일 경우 pH가 4.8에서 각각 pH5.7, pH6.2, pH8.3으로 증가하였다.

Table 3. 반응시간에 따른 수용액의 pH 변화

Time(min)	0	30	60	90	120	150	180
pH (R=0.7)	4.8	6.3	5.9	5.8	5.9	5.9	5.8
pH (R=1.0)	4.8	6.5	6.1	6.0	6.0	6.0	6.1
pH (R=1.3)	4.8	9.6	10.0	10.1	9.9	9.9	10.1

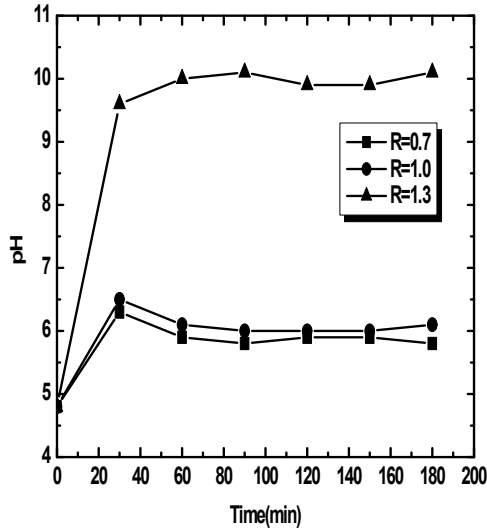


Fig.7. 반응시간에 따른 수용액의 pH변화

3) 용존산소(DO)의 변화

Table 4와 Fig.8에 수산화반응 시간에 따른 수용액의 DO 변화를 나타내었다. 산소조건 실험과는 달리 수산화칼슘 주입조건 (R=0.7, R=1, R=1.3)에 따라서 DO가 증가하는 양상이 각각 다르게 나타났으며, 각각의 조건 모두에서 반응 60분 이후부터 용존산소가 증가하였다. R값이 작을수록 DO의 증가 기울기는 크게 나타났다.

Table 4. 시간에 따른 수용액의 DO 변화

Time(min)	0	30	60	90	120	150	180
DO (R=0.7)	0.1	0.1	0.1	0.1	2.4	5.3	5.6
DO (R=1.0)	0.1	0.1	0.1	0.9	0.8	2.6	4.8
DO (R=1.3)	0.1	0.1	0.1	0.4	0.5	0.3	0.7

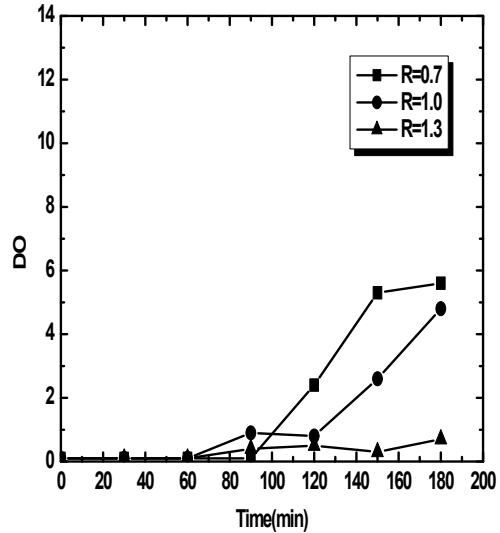


Fig.8. 반응시간에 따른 수용액의 DO 변화 곡선

4) 생성된 수산화물 플록의 구성 성분

수산화반응에 의해 생성된 철수산화물의 XRD 그래프를 Fig.9에 나타내었다. 플록의 구성원소로는 Fe, O, S 등이며, S는 음이온인 SO_4^{2-} 가 근원 물질이므로, 플록이 침전할 때 플록 표면에서의 흡착 현상에 의하여 음이온도 제거됨을 알 수 있다.

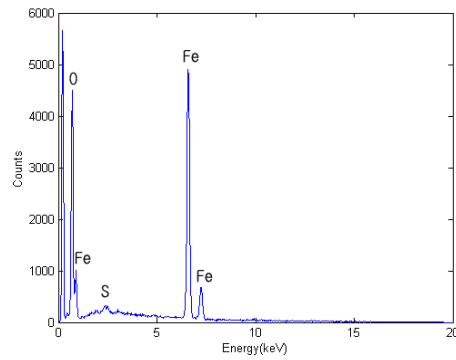


Fig.9. Energy dispersive X-ray spectrometer of Fe hydroxide flocs

5) 철수산화물 플록의 자력부착 특성

아래 Fig.14는 자력분리조(magnetic separator)에서 철수산화물 플록은 공기를 주입했을 때의 붉은 색을 띠는 플록이 아니라 검은 색을 띠는 플록이 생성되었다. 생성된 검은 색의 플록은 자석에 쉽게 달라 붙었으며, 산화된 붉은 색의 플록과는 달리 자석으로부터 쉽게 떨어져 나오지 않았다. 또한,

생성된 플러크가 쉽게 깨어지지 않는 특성이 있으며, 생성된 대부분의 플러크가 자석에 달라붙기 때문에 수용액도 매우 맑았다. 따라서, 공기를 주입했을 때 생성된 붉은 색을 띠는 플러크보다 공기를 주입하지 않고 생성된 검은 색을 띠는 플러크가 자석에 의한 분리에 적합하다고 판단된다.

4. 결론

쟁수 재이용 및 환경오염 방지를 위하여 “자력에 의한 산성 광산배수로부터 중금속 제거”를 위한 공정을 개발하기 위한 기초연구를 수행하였으며, 자력에 의한 철(Fe)이온의 제거를 위하여 수산화칼슘을 이용하여 플러크를 생성하였다. 철이온과 수산화칼슘의 당량비에 따라, 철(Fe)이온의 농도, pH의 변화, DO의 변화가 변하였으며, 공기와의 접촉 유무에 따라 생성플러크의 색상이 변하였으며 자력에 부착되는 특성도 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] John R. Montgomery, “Use of specillally prepared floc to oxidize and pemove iron in water treatment processes”, *US4,288,328*, 1981.
- [2] 조영상, “오폐수로부터 중금속 제거 방법 및 그 장치”, *특1998-067688*, 1998.