중화처리시 산화처리가 광산배수중의 Fe, Al 및 Mn 성분의 선택침전에 미친 영향

서의영¹⁾ · 정영욱^{2)*} · 임길재²⁾ · 지상우²⁾ · 민경원¹⁾

Effect of Oxidation on Selective Precipitation of Dissolved Fe, Al and Mn in Acid Mine Drainage during Neutralization

Eui-Young Seo, Young-Wook Cheong*, Gil-Jae Yim, Sang-Woo Ji and Kyoung-Won Min

(Received 4 February 2013; Final version Received 7 April 2014; Accepted 10 April 2014)

Abstract : This study was carried out to develop a selective sequential precipitation process for recovering dissolved metals from acid mine drainages (AMD). The AMD of pH 3 with high concentration of Fe, Al and Mn at the Samma-Teajung coal mine was neutralized by adding neutralizing agents and oxidant to evaluate recovery of the metals and purity of their precipitates. In the case of adding only neutralizing agents, both dissolved Al and Mn were concurrently precipitated at pH 4.5 so that caused the purity of each precipitate to be lowered. However, for neutralization preceded by oxidation of AMD, dissolved metals were removed sequentially in the order of Fe, Al and Mn. Recoveries of dissolved Fe, Al and Mn reached 99.2~99.3% at pH 4.5, 70.4~82.2% at pH 5.5, and 37.8~87.5% at pH 8.5, respectively. Oxidation before neutralization increased the recovery of dissolved Fe and Al in AMD with high purity of precipitates.

Key words : Acid mine drainage, Selective sequential precipitation, Recovery of dissolved metals, Oxidant

요 약 : 본 연구는 광산배수로부터 용존금속을 회수하는 선택적 침전공정을 개발하기 위해 수행되었다. 삼마태정 광산배수를 대상으로 중화제 및 산화제를 주입하여 pH 상승에 따른 용존 금속 회수율 및 순도에 미치는 영향을 평가하였다. 중화제만을 첨가했을 때 Al 및 Fe가 pH 4.5 부근에서 동시에 침전됨으로써 침전물의 순도가 낮았다. 과산화수소로 산화한 후 중화처리 한 결과 Fe>Al>Mn순으로 침전되었다. 이때 Fe는 pH 4.5에서 회수율이 99.2~99.3%, Al의 경우 회수율은 pH 5.5에서 70.4~82.2% 범위였다. 또한 Mn의 경우 pH가 8.5에서 37.8~87.5%의 회수율을 보였다. 산화작용이 용존 Fe를 Fe³⁺로 산화시켜 Fe와 Al의 침전물의 고순도를 가능케 했다.

주요어 : 산성광산배수, 선택적 침전공정, 용존금속 회수, 산화제

서 론

산성광산배수는 광산주변 수계를 오염시키기 때문에 중화침전법 혹은 자연정화법으로 수처리를 하고 있다. 능동적 정화방법 중 한가지인 중화침전법 이외에도 전기화학적 농축, 생물학적 정화와 산화, 환원 조절(황산염 환원), 이온교환과 흡착, 응집 또는 여과, 고형화 등의 물리적, 화학적, 생물학적인 방법을 이용하여 산성광산배

수를 처리하는 방법으로 국내에서도 연구가 계속되고 있다(Cheong and Kang, 2004; Kim *et al.*, 2011; Seo *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2013). 중화침전법은 중화제를 이용하여 pH를 방류수 수질 기준으로 바로 상승시켜 용존 금속을 불용성 슬러지로 침전시키고 상등수는 방류된다. 이때 함수율이 매우 높은 슬러지가 발생하며 탈수 작업과 처분에 따른 비용이 소요된다. 화학적으로 Fe성분이 주성분이지만, Al, Mn, Ca, Mg 및 S 등이 존재한다. Fe 수산화물은 비표면적이 크고 금속이온들과의 상호 흡착 반응이 강한 특성이 있어(Younger *et al.*, 2002) 광산배수 슬러지를 이용한 염료의 흡착제 및 안료 등 활용 연구가 진행된 바 있다(Hedin, 2003; Wei and Viadero, 2007). 이러한 활용연구는 여러 화학성분이 혼재된 슬러

1) 강원대학교 공과대학 에너지·자원공학과

2) 한국지질자원연구원 지구환경연구본부

*Corresponding Author(정영욱)

E-mail: ywc@kigam.re.kr

Address: Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Gwahang-no 124, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

지를 이용하였으나 순수한 단일 성분일 경우 활용 측면에서 더 적합할 것이다(Marcelloa *et al.*, 2008). 따라서 광산배수의 주요 오염원인 Fe, Al 및 Mn 등을 순수한 상태로 회수할 수 있다면 수 처리를 하면서 발생슬러지를 대폭 감소하면서 슬러지의 활용도를 극대화 할 수 있고 판매를 통해 수 처리 비용을 상쇄할 수 있을 것이다.

이러한 배경 하에서 광산배수로부터 용존 금속을 회수하는 방법으로 물리적, 화학적 및 생물학적 연구가 진행돼 왔다. 물리적 방법으로서 Deorkar와 Tavlarides(1998)은 광산배수에 용존된 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 및 Pb^{2+} 을 흡착제로 선별적으로 회수하는 연구를 수행한 바 있다. 각각의 원소들은 모두 90% 이상의 제거 효율을 보였다. 또한 아크릴 수지를 이용하여 산성인 황산용액에서 Fe^{3+} 의 선택 흡착 연구와 이온교환에 의한 우라늄 회수 연구 등의 선택적 회수사례가 있다(Nascimento *et al.*, 2004; Riveros, 2004).

화학적 방법은 용존 금속의 용해도 특성을 이용하여 수산화물 혹은 황화물 형태로 금속성분을 침전/회수하는 방법이다. Jenke와 Diebold(1983)는 석회 및 황화수소를 주입하여 Cu, Al, Zn 및 Fe를 수산화물 및 황화물 침전물로 형성시킨 바 있다. 특히 Fe와 Al의 경우 74% 및 13%의 회수율 증가를 보였다. Rao 등(1996)은 석회와 과산화수소를 투입하여 Fe를 pH 3.5에서 철 수산화물 [$Fe(OH)_3$]로 회수하고, 이후 Na_2S 를 투입하여 아연 황화물(ZnS)로 아연을 회수하고 pH를 9.5로 상승시켜 잔류 금속을 제거하는 3단계 선택 침전공정을 연구했다. 한편 Sheremata와 Kuyucak(1996)은 pH 3.5에서 구리를 회수하고 Fe는 H_3PO_4 를 이용하여 $FePO_4 \cdot H_2O$ 로 pH 1.6에서 얻고 이후 아연을 수산화물로 회수한 연구를 수행했다. Wei 등(2005)은 중화제가 Fe 및 Al의 회수에 미치는 영향을 보고한 바 있다. Fe 및 Al의 회수율 및 순도는 각각 97%이상의 회수율과 92%이상의 순도를 나타내었다.

최근 들어 화학적 방법의 경제성 제고를 위해서 특히 황화물 침전을 유도하는 황화물 원(sulfide source)을 미생물로부터 얻기 위한 생물 반응기 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 사례로 Ucar 등(2011)은 황산염 환원반응기에서 발생한 황화수소를 황화물 원으로 이용하여 Cu 및 Fe를 황화물 침전물로 선택 침전시킨 연구를 수행하

였다. Tabak 등(2003)은 생물학적 처리를 통해서 Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni 및 Zn을 황화물 침전 회수하는 연구를 수행했다. 또한 Foucher 등(2001)은 황산염 환원균을 이용하여 Cu 및 Zn을 pH 2.8 및 pH 3.5에서 선택적으로 회수하고 pH 6에서 Ni 및 Fe를 황화물로 제거한 바 있다.

폐탄광 혹은 폐금속광산의 산성광산배수에서 공통적인 오염성분은 Fe, Al 및 Mn이다. 이 성분들은 중화처리법 혹은 자연정화방식으로 처리되므로 슬러지로 변해 시설 외부로 처분되거나 자연정화시설 내부에 누적되고 있다. 본 연구에서는 폐탄광 광산배수중의 용존 Fe, Al 및 Mn성분을 잠재적인 자원으로 보고 이를 선택적으로 침전 회수할 수 있는 pH 조건을 규명하였다. 이를 위해서 폐탄광 산성광산배수를 선정하고 용존 금속의 침전 pH와 산화제의 주입에 따른 용존 금속 침전 회수율 및 침전물의 순도를 평가하였다.

재료 및 방법

산성광산배수

시험에 사용된 광산배수는 강원도 삼척시 도계읍에 소재한(37°15'19", 129°3'10") 삼마태정 폐탄광 갱구에서 유출되는 갯내수였다. Table 1은 실험 직전 분석한 광산배수의 수질분석 결과로 pH가 3.28로 강산성이었고 Fe, Al, Mn 및 SO_4^{2-} 농도가 각각 186 mg/L, 40 mg/L, 13 mg/L, 1,950 mg/L였다. 시간경과에 따른 수질변화를 최소화하기 위해 24시간 이내에 수행되었고, 단계별 중화침전 시험을 수행하였다.

선택적 중화침전 시험 및 효율 평가

중화제는 수산화나트륨(10 M NaOH, Junsei, Japan), 수산화칼슘[0.5 M $Ca(OH)_2$, Fluka, Germany] 및 탄산나트륨(1 M Na_2CO_3 , DC Chemical, Korea) 세종류를 사용하였고, 농도 범위는 연구사례들을 참조하였다(Lenter *et al.*, 2002; Wei *et al.*, 2005). 중화침전 시험은 광산배수 시료를 Jar test에서 200 rpm으로 교반하면서 각 중화제를 소량씩 첨가하여 pH가 1씩 증가할 때마다 Fe, Al 및 Mn농도를 분석하였다. 또한 동일 중화시험을 수행하면서 사전에 30% H_2O_2 를 광산배수에 투여(3 ml / 100

Table 1. Chemical analysis of acid mine water used for this study

pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO_4^{2-}
- mg/L -								
3.28	40.36	1,070.00	185.62	9.24	272.00	13.20	14.00	1,950.00

ml_{AMD})하여 산화가 선택 침전에 미치는 효과를 평가하였다. Fe, Al 및 Mn은 ICP(Ultima 2C, Horiba-Yuvon, France)로 분석하였고, 산화이후 Fe²⁺농도는 UV/Vis Spectrophotometer (DR5000, HACH, USA)를 이용하여 분석하였다.

여러 pH 조건에서 채취 분석된 광산배수 중의 금속성분(Al, Fe 및 Mn)의 회수율(γ) 및 순도(p)는 계산식(1, 2)에 대입하여 구하였다(Wei *et al.*, 2005).

$$\gamma = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

여기서 C_0 : 초기 광산배수의 용존 금속 성분 농도 (mg/L)

C_{in} : pH 조정 전 용존 금속 농도(mg/L)

C_{out} : pH 조정 후 용존 금속 농도(mg/L)

$$P = \frac{C_i}{\sum_{j=1}^n C_j} \times 100\% \quad (2)$$

여기서 C_i : 개별 용존 금속 농도(mg/L)

n : 금속성분 수

C_j : j 번째 용존 금속 농도(mg/L)

결과 및 고찰

pH 증가에 따른 금속 농도 변화

세가지 중화제를 이용하여 광산배수의 pH를 상승시킨 결과 중화제 종류와 상관없이 pH가 상승하면서 Al, Fe 및 Mn순서로 제거되었다(Fig. 1). Al은 pH 3.5까지는 약 40 mg/L 농도를 그대로 유지하다가 pH 4.5에서 제거되기 시작하여 5.5에서 대부분 제거되었다(Fig. 1). Fe의 경우 초기 pH인 3.28에서 중화제가 투입되면서 감소하기 시작하여 중화제 종류에 따라서 pH 5.5에서 7.5구간에서 대부분 제거되었다. Al은 비교적 짧은 pH 구간인 4.5-5.5구간에서 제거된 반면 Fe는 초기 pH에서 7.5구간 전체에 걸쳐 침전됨으로써 Al 침전 pH 구간과 겹쳤다. 한편 Mn은 초기 pH에서 7.5까지는 농도에 큰 변화를 보이지 않았고 그 이후 pH가 상승하면서 9.5에서 대부분 제거되었다(Fig. 1). 이상의 결과를 요약하면 Al, Fe 및 Mn은 각각 pH 4.5-5.5, 3.5-7.5 그리고 7.5-9.5에서 침전하였다. 한편 Al과 Fe가 pH 4.5-5.5구간에서 동시에 침전하여 Al의 순도가 낮아졌다. Al은 5.5이하에서 대부분 침전하였기 때문에 pH 6.5-7.5사이에서는 고순도의 Fe

침전물이, pH 7.5 이후에 고순도의 Mn 침전물이 각각 형성되었다(Table 2).

세 종류의 중화제를 사용했을 때 각 성분별 회수율 및 순도 범위는 다음과 같았다. Al의 경우 회수율은 pH 5.5에서 93.5~97.9%로 나타났다. Fe의 경우 pH 7.5에서 세종류 중화제에서 회수율이 52.8~79.9%로 나타났다. Mn은 pH 8.5에서 침전되었고 pH 10.5에서 회수율이 72.3~87.5%로 나타났다. 한편 순도는 Al의 경우 pH 5.5에서 35.8~56.5%, Fe는 pH 7.5에서 16.4~81.3%, Mn은 58.5~92.6%이었다. 최저 농도를 기준으로 할 때 제거순서는 Al>Fe>Mn 순이었다.

중화제를 투입하여 Al, Fe 및 Mn을 선택적으로 침전시켜 고순도 침전물을 회수하는데 있어서 문제점은 pH 4.5-5.5구간에서 Fe 및 Al이 동시에 침전하는 점이다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 과산화수소를 이용하여 광산배수 중의 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시킨 후 단계별 중화처리 시 용존 금속의 선택 침전 효과를 평가하였다.

중화제 종류에 따른 금속 농도변화

Al 및 Mn성분은 중화제 종류에 무관하게 pH 별로 유사한 농도를 나타냈다. 그러나 Fe의 경우 전반적인 농도 변화는 유사한 추세를 보이고 있지만 각 pH에서 중화제 종류에 따라서 용존 농도 차이를 보였다. 10 M NaOH로 처리했을 때 pH 6.5에서 대부분 제거된 반면 Ca(OH)₂ 및 Na₂CO₃의 경우 pH 7.5에서 제거되었다. Fe³⁺는 단순히 pH에 의존하여 수산화물로 침전하지만 Fe²⁺는 용존 산소와 pH에 관계된다(식 3, 4). 또한 중화제인 NaOH, Ca(OH)₂ 및 Na₂CO₃의 당량은 각각 39.99, 37.05 및 53.00 g으로 당량이 작을수록 알칼리 특성이 더 강하다. 따라서 각 pH에서 용존철의 농도차는 개별 중화제 고유의 중화 특성차이와 용존 산소 등의 차이로 보인다.

Fig. 1. Concentration of dissolved Al, Fe and Mn in the AMD in terms of pH during neutralization with various agents.

$$K_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$K_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2]^{0.25}}$$

산화제 투입에 의한 제거 효율

Fe^{3+} 수산화물 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 및 Fe^{2+} 수산화물 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 의 용해도적(pK, 25℃)은 각각 38 과 14.5로 낮은 pH에서 용액 중에 Fe^{3+} 의 용해도는 Fe^{2+} 에 비해서 상당히 낮다.

즉, 광산배수 중의 Fe 성분이 Fe^{3+} 로 존재하면 pH 3-4에서 방류수 수질 기준 이하로 제거되는 반면 Fe^{2+} 로 존재하면 pH가 3-4에서도 고농도로 존재할 수 있다(Snoeyink and Jenkins, 1980). 따라서 Fe^{2+} 를 Fe^{3+} 로 산화시키면 낮은 pH 영역(3-4)에서 Fe를 제거시킴으로써 Al과의 침전영역이 겹치는 문제를 최소화할 수 있다(Fig. 2).

Fe^{2+} 를 산화시키는 방법으로 폭기(aeration), 화학적 산화(chemical oxidation) 및 생물학적 방법(biological system)들이 있다. 폭기와 같은 산화법은 pH가 낮은 영역에서 Fe^{2+} 의 산화효율이 극히 저조하므로(Snoeyink and Jenkins, 1980), 화학적 산화제인 과산화수소를 사용하여 광산배수를 산화시켰고 이때 Fe^{2+} 의 산화반응은

Table 2. Recovery and purity of Al, Fe and Mn with various neutralizing agents

pH	10 M NaOH Recovery			10 M NaOH Purity		
	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn
3.5	0.7			1.8		
4.5	15.7			28.0		
5.5	93.5			56.5	43.4	
6.5		70.3			98.0	
7.5		70.4			16.4	83.1
8.5			38.1			93.6
9.5			84.0			94.3
10.5			87.5			92.6
pH	0.5 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Recovery			0.5 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Purity		
	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn
3.5	0.6			2.3		
4.5	21.3			27.6		
5.5	97.9			35.8	64.1	
6.5		45.8			99.2	
7.5		52.8			78.8	21.2
8.5			20.0			103.3
9.5			69.9			93.2
10.5			72.3			58.5
pH	1 M Na_2CO_3 Recovery			1 M Na_2CO_3 Purity		
	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn
3.5	0.9			2.7		
4.5	10.7			16.6		
5.5	95.1			51.1	48.7	
6.5		61.4			79.0	
7.5		79.9			81.3	6.8
8.5			18.2			108.3
9.5			73.5			93.0
10.5			80.7			72.1

Fig. 2. Concentration of dissolved Al, Fe and Mn in the AMD in terms of pH during neutralization with various agents after addition of peroxide.

(식 5)로 표현할 수 있다. 과산화수소 1몰은 2몰의 Fe^{2+} 를 산화시키며 산화된 Fe^{3+} 는 알칼리와 반응하여 Fe^{3+} 수산화물을 형성한다(식 6).

산화제의 농도 및 주입량은 Jenke와 Diebold(1983)의 논문을 참고하였고, 광산배수 시료에 30% H_2O_2 를 이용하여 시료를 산화시킨 후 pH 변화에 따른 Al, Fe 및 Mn 농도를 비교하였다(Fig. 2). Fe는 pH 3.5에서 급격히 제거되었고 pH 4.5에서 거의 대부분 제거되었고, 산화이후

Table 3. Recovery and purity of Al, Fe and Mn with various neutralizing agents after adding peroxide

pH	10 M NaOH Recovery			10 M NaOH Purity		
	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn
3.5		91.2			99.8	
4.5		99.3		41.4	57.4	
5.5	77.5			99.9		
6.5						
7.5						
8.5			51.9			98.6
9.5			65.1			90.1
10.5			67.4			75.6
	0.5 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Recovery			0.5 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Purity		
	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn
3.5		90.3			99.2	
4.5		99.2		46.3	51.2	
5.5	70.4			94.5		
6.5						
7.5						
8.5			37.8			97.1
9.5			82.6			94.2
10.5			83.4			39.8
	1 M Na_2CO_3 Recovery			1 M Na_2CO_3 Purity		
	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn
3.5		90.4			99.8	
4.5		99.3		34.4	64.6	
5.5	82.2			99.8		
6.5						
7.5						
8.5			87.5			93.8
9.5			94.5			93.7
10.5			95.6			85.9

UV/Vis Spectrophotometer를 이용하여 Fe^{2+} 농도분석시 1 mg/L의 농도로 측정되어 Fe^{2+} 가 전량 Fe^{3+} 로 변화되었음을 알 수 있다. 한편 Al은 산화제 투입과 무관하게 동일 pH에서 제거되었다. Mn의 경우 산화 후 Na_2CO_3 와 NaOH 투여시 pH가 9.5 에서 7.5-8.5 로 낮은 pH에서 제거되었다.

산소주입에 의한 Mn^{2+} 산화(oxygenation)는 느린 속도로 MnO_2 로 침전물을 생성한다(Stumm and Morgan, 1996). 실험에 의하면 pH 9 ($P_{O_2}=1atm$, $25^{\circ}C$)에서 pH가 증가할수록 망간 산화속도는 증가하는 경향이 있으나 일부 용존 망간은 고체상의 망간산화물[$MnO_2(s)$]에 의해서 자가 촉각(auto catalysis) 되어(식 7), Mn과 O의 몰 비가 다른 다양한 고체상(MnO_x) 즉 Mn_3O_4 , MnO_3 , MnO_2 , Mn_7O_{13} 등으로 제거되어 이 과정에 수산화물(OH^-)이 관여하는 것으로 보고되고 있다(Hem, 1981; Stumm and Morgan, 1996).

$$\frac{-d[Mn^{2+}]}{dt} = k_0[Mn^{2+}] + k[Mn^{2+}][MnO_2] \quad (7)$$

Mn이 산화 후 좀 더 낮은 pH 7.5-8.5에서 제거되었는데 이는 과산화수소 투입에 의한 산화 효과로 판단된다. 이때 용존 Fe는 대부분 제거된 상태이므로 Fe 수산화물에 의한 촉각 기작과 무관한 pH 증가에 의한 망간 침전물이 형성된 것으로 보인다.

과산화수소로 광산배수를 산화한 후 중화침전 시켰을 때 두드러진 변화로 첫째, 침전의 순서가 $Fe>Al>Mn$ 순으로 Fe가 Al보다 앞서서 침전 제거된다는 점이다. 둘째, 순도가 높아졌고 Fe 및 Mn성분은 좀 더 낮은 pH에서 침전이 이루어졌다. Al의 경우 회수율은 pH 5.5에서 70.4~82.2%범위였고 이때 순도는 94.5~99.9%였다. 셋째, Fe는 pH 4.5에서 회수율이 99.2~99.3%로 나타나 산화처리 후 회수율이 크게 향상되었다. 한편 순도는 pH 3.5에서 99%수준을 유지했으나 pH 4.5에서 51.2~64.6%로 낮아졌다. 이는 pH 4-4.5에서 잔존 Fe^{3+} 가 Al 성분의 침전 pH인 4-4.5에서 동시에 침전해서 그 순도가 낮아진 결과이다. Mn의 경우 산화처리 전 후를 비교해 보면 pH가 8.5에서 회수율 범위가 37.8~87.5%로 미처리시의 회수율(18.2~38.1%)보다 향상되었다. 광산배수를 과산화수소로 산화시킨 결과 고순도 Fe 및 Al 침전물 침전 및 회수에서 Fe의 경우 23%의 회수율 상승과 7%의 순도상승, Al은 Fe^{3+} 와의 공침으로 인하여 18%의 회수율 저감을 보였지만 50%이상 순도 향상을 보여 두 금속물 모두 고순도 침전을 하였다(Table 3).

결 론

페탄광 산성광산배수를 이용하여 선택적 중화침전 시 산화작용 효과를 확인한 결과 용존 금속성분 제거효율에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

용존성분의 농도를 1 mg/L 이하로 기준했을 때 중화제 종류에 크게 상관없이 pH가 상승하면서 $Al>Fe>Mn$ 순서로 제거되었다. 그러나 용존 Fe는 넓은 pH 구간(3.5-7.5)에서 지속적으로 침전하는 반면 Al 성분은 pH 3.5-5.5에서 제거됨으로써 Fe 성분이 Al 침전구간에 혼입되어 그 순도가 낮아졌다. Mn은 7.5-9.5에서 침전되어 Al 및 Fe 성분에 의한 순도저하는 낮았다.

과산화수소로 광산배수를 산화한 결과 침전의 순서가 $Fe>Al>Mn$ 순으로 Fe가 Al보다 앞서서 제거되었다. Fe는 pH 4.5에서 회수율이 99.2~99.3%로 나타나 회수율이 크게 향상되었다. 한편 순도는 pH 3.5에서 99%, pH 4.5에서 51.2~64.6%이었다. Al의 경우 회수율은 pH 5.5에서 70.4~82.2% 범위였고 이때 순도는 94.5~99.9%였다. Mn의 경우 산화처리 전 후를 비교해 보면 pH가 8.5에서 회수율 범위가 37.8~87.5%로 미처리시의 회수율(18.2~38.1%)보다 향상되었다. 선택적 중화침전 시 산화작용을 이용하면 광산배수 중의 용존 Fe는 23% 회수율 상승과 7%의 순도상승, Al은 50%이상의 순도상승이 가능하여 고순도 침전 및 회수가 가능하였다.

본 연구의 최종 목표는 연속적 흐름의 순차적 중화침전 공정을 수립하는 것이다. 따라서 향후 Fe, Al 및 Mn 침전물들의 물성 예를들어 입도분포, 침강속도와 응집특성 등의 규명과 공정별 적정 체류 시간 및 표면적 부하 등의 운전 조건의 연구가 추후 필요할 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 주요사업(14-3212)의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- Cheong, Y.W. and Kang, S.S., 2004, "Changes in Characteristics of Sludge and Water Quality of Acid Mine Drainage by Neutralization-Sedimentation Method of Sludge Return," *J. of The Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 41, No. 5, pp. 389-394.
- Deorkar, N.V. and Tavlarides, L.L., 1998, "An adsorption process for metal recovery from acid mine waste: The Berkeley Pit problem," *Environmental Progress*, Vol. 17,

- No. 2, pp. 120-125.
- Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., Ignatiadis, I. and Morin, D., 2001, "Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery," *Chemical Engineering Science*, Vol. 6, No. 4, pp. 1639-1645.
- Hedin, R.S., 2003, "Recovery of marketable iron oxide from mine drainage in the USA," *Land Contamination and Reclamation*, Vol. 11, No. 2, pp. 93-98.
- Hem, J.D., 1981, "Rates of manganese oxidation in aqueous systems," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 45, No. 8, pp. 1369-1374.
- Jenke, D.R. and Diebold, F.E., 1983, "Recovery of valuable metals from acid mine drainage by selective titration," *Water Research*, Vol. 17, No. 11, pp. 1585-1590.
- Kim, A.Y., Ko, M.S., Kim, J.Y., Bang, S.B., Sim, Y.S. and Park, H.S., 2011, "Removal Technology for Arsenic in Mine Drainage with the Consideration of Its Geochemical Characteristics," *J. of The Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 48, No. 2, pp. 145-154.
- Lee, H.C., Min, K.W. and Seo, E.Y., 2013, "A Study on Removal of Aqueous Arsenic using the Carbonation Process," *J. of The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, Vol. 50, No. 1, pp. 70-79.
- Lenter, C.M., McDonald, L.M., Skousen, J.G. and Ziemkiewicz, P.F., 2002, "The Effects of Sulfate on the Physical and Chemical Properties of Actively Treated Acid Mine Drainage Floc," *Mine Water and the Environment*, Vol. 21, No. 3, pp. 114-120.
- Marcelloa, R.R., Galatob, S., Petersona, M., Riellac, H.G. and Bernardin, A.M., 2008, "Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge," *J. of Environmental Management*, Vol. 88, No. 4, pp. 1280-1284.
- Nascimento, M.R.L., Fatibello-Filho, O. and Teixeira, L.A., 2004, "Recovery of uranium from acid mine drainage waters by ion exchange," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 25, No. 2, pp. 129-142.
- Rao, S.R., Leroux, M. and Finch, J., 1996, "Resource recovery from acid mine drainage. Metals removal from acidic drainage-chemical methods (Part I)," MEND Project 3.21.2a, Pointe-Claire, PQ: Noranda Technology Center.
- Riveros, P.A., 2004, "The extraction of Fe(III) using cationexchange carboxylic resins," *Hydrometallurgy*, Vol. 72, No. 3-4, pp. 279-290.
- Seo, E.Y., Min, K.W. and Lee, H.C., 2012, "A Study on the Characteristic of Cement-Solidified Abandoned Tailings Specimens," *J. of The Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 49, No. 6, pp. 757-765.
- Sheremata, T. and Kuyucak, N., 1996, "Value recovery from acid mine drainage. Metals removal from acidic mine drainage—chemical methods (Part II)," MEND Project 3.21.2a, Pointe-Claire, PQ: Noranda Technology Center.
- Snoeyink, V.L. and Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 258-449.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 683-688.
- Tabak, H.H., Scharp, R., Burckle, J., Kawahara, F.K. and Govind, R., 2003, "Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle," *Biodegradation*, Vol. 14, No. 6, pp. 423-436.
- Ucar, D., Bekmezci, O.K., Kaksonen, A.H. and Sahinkaya, E., 2011, "Sequential precipitation of Cu and Fe using a three-stage sulfidogenic fluidized-bed reactor system," *Minerals Engineering*, Vol. 24, No. 11, pp. 1100-1105.
- Wei, X. and Viadero, R., 2007, "Adsorption and precoat filtration studies of synthetic dye removal by acid mine drainage sludge," *J. of Environmental Engineering*, Vol. 133, No. 6, pp. 633-640.
- Wei, X., Viadero, R. and Buzby, K.M., 2005, "Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation," *Environmental engineering science*, Vol. 22, No. 6, pp. 745-755.
- Younger, P.L., Banwart, S.A. and Hedin, R.S., 2002, *Mine water : Hydrology, Pollution, Remediation*, Kluwer Academic Publishers, London.

서 의 영

현재 강원대학교 에너지·자원공학과 박사과정
(本學會誌 第51卷 第1号 參照)

정 영 욱

현재 한국지질자원연구원 지질재해연구실 책임연구원
(本學會誌 第51卷 第1号 參照)

임 길 재

현재 한국지질자원연구원 지질재해연구실 선임연구원
(本學會誌 第51卷 第1号 參照)

지 상 우

현재 한국지질자원연구원 지구환경연구본부 책임연구원
(本學會誌 第50卷 第2号 參照)

민 경 원

현재 강원대학교 공과대학 에너지·자원공학과 교수
(本學會誌 第51卷 第1号 參照)