

# 트리폴리인산염을 이용한 산성광산배수 내 칼슘 및 철이온 제거

## Removal of $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}$ in Acid Mine Drainage by Tripolyphosphates

현재혁<sup>†</sup> · 전형중<sup>1)</sup> · 김지훈<sup>2)</sup>

Hyun, Jaehyuk · Jeon, Hyungjoong · Kim, Jihoon

**ABSTRACT** : This study evaluates tripolyphosphate's ability to treat AMD (Acid Mine Drainage). Based on the batch test results for reaction between tripolyphosphate and AMD obtained from Munkyoung coal mine,  $4.7 \times 10^{-3}$  mole is the optimum dosage of tripolyphosphate for AMD treatment.  $\text{Ca}^{2+}$  concentration is decreased from 16.4 mg/l to 5.6 mg/l, in other words, the removal rate of  $\text{Ca}^{2+}$  is 65.9%.  $\text{Fe}^{3+}$  concentration is decreased from 3.7 mg/l to 0.02 mg/l, that is, the removal rate of  $\text{Fe}^{3+}$  is 99.5%.  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration ranges from 526.8 mg/l to 566.5 mg/l, which shows no obvious decrease. After dosing up tripolyphosphate,  $\text{Na}^+$  concentration in AMD ranges from 549.8 mg/l to 599.3 mg/l and orthophosphate concentration in AMD ranges from 6.82 mg/l to 7.60 mg/l. It was found that the precipitate in the order of amount is Apatite  $\gg$   $\beta$ -tricalcium phosphate  $>$   $\text{Fe}(\text{OH})_3$  from SEM, XRF, XRD analyses. Consequently, the treatment by tripolyphosphate is effective in pH buffering and in the removal of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Keywords** : AMD, Sodium tripolyphosphate, Calcium, Iron, Sulfate ion, Precipitate

**요 지** : 이 연구는 산성광산배수(AMD, Acid Mine Drainage)를 대상으로 트리폴리인산나트륨의 적용을 평가한다. 경북에 위치한 문경 석탄탄광으로부터 발생한 AMD와 트리폴리인산나트륨의 회분식 반응실험에서 얻어진 결과에 근거하면, AMD를 처리하기 위한 트리폴리인산나트륨의 최적주입량은  $4.7 \times 10^{-3}$  mole이었다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우 농도가 16.4mg/l에서 처리 후 5.6mg/l로 감소하여 제거율은 65.9%이고,  $\text{Fe}^{3+}$ 의 경우 농도가 3.7mg/l에서 처리 후 0.02mg/l로 감소하여 제거율은 99.5%이다. 그러나  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우 농도가 526.8mg/l에서 566.5mg/l 범위로 증가나 감소경향이 나타나지 않았다. 트리폴리인산나트륨을 사용한 결과, AMD 내  $\text{Na}^+$ 의 농도는 549.8mg/l~599.3mg/l이고 정인산염은 6.82mg/l~7.60mg/l였다. 트리폴리인산나트륨과 AMD의 반응에서 발생한 침전물을 SEM, XRF, XRD로 분석한 결과 침전물의 형태는 인회석  $\gg$   $\beta$ -인산삼칼슘  $>$  산화철( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )인 것으로 판단된다. 결과적으로 트리폴리인산염의 사용은 AMD에서  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  제거와 pH 완충에 있어서 우수한 것으로 나타났다.

**주요어** : AMD, 트리폴리인산나트륨,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 침전물

## 1. 서 론

우리나라의 에너지 정책은 80년대 중반까지 주탄중유정책을 유지하여 왔으나 이후 주유중탄으로 전환되면서 1989년부터 전국 379개에 이르던 석탄광 대부분이 폐광되고 2006년 말 현재 8개 광구 70여 개의 갱에서만 석탄이 채굴되고 있다.

현재 약 800여 개의 폐광산 중 200여 곳에서는 약 35,000톤/일의 산성 광산배수(Acid Mine Drainage, 이하 AMD)가 주변 지천에 흘러들어 궁극적으로는 한국의 주요 수자원인 한강이나 낙동강 등으로 유입되고 있다(전관수, 2004). 이 같은 AMD는 pH가 낮고 황산염의 농도가 높은 특징을 가지고 있으며, 낮은 pH로 인하여 지천의 수생 생물체계를 무너뜨리고 주변 토양의 산성화를 야기시켜 농작물의 작황을 저감시키는 것으로 알려져 있다(이평구, 2004). 또한 산화철이나 산화알루미늄으로 인해 지천 바닥 및 암석이 붉게 변하

거나 혹은 백화현상으로 인하여 하천의 오염자정 능력을 상실하게 하는 등 광산주변 수질오염의 주범으로 꼽히고 있다.

이러한 폐광산 주변의 환경에 대한 오염특성을 지닌 AMD를 처리하기 위한 기존의 방법은 발생지점의 입구를 봉쇄하여 외부로 유출되는 것을 방지하는(ALD, Anoxic Limestone( $\text{CaCO}_3$ ) Drains) 방법, 특정 화학약품(우분, limestone층)을 활용하는(SAPS, Successive Alkalinity Producing System) 방법(황지호 등, 1999), 박테리아의 황산기 환원에 의한 유기물질의 가용탄소 및 pH 완충능을 활용하는(Anoxic 혹은 Oxic wetlands) 방법 등이 있다. 본 연구에서는 과거 세제의 빌더로 사용되었던 폴리인산염을 AMD의 정화에 적용해보고자 폴리인산염을 근간으로 하는 물질 중 인체에 대한 유해성이 적고 쉽게 구할 수 있는 트리폴리인산나트륨과 AMD와의 회분식 반응실험을 통하여 AMD의 정화능을 평가하고자 한다.

AMD에서 처리해야할 대표적인 양이온으로는 Fe, Mn,

† 정희원, 충남대학교 공과대학 환경공학과 교수(E-mail : jayhh@cnu.ac.kr)

1) 정희원, 충남대학교 공과대학 환경공학과 석사과정

2) 비희원, 충남대학교 공과대학 환경공학과 석사

Al 등이 있는데 그 중  $Fe^{3+}$ 는 산화력이 강한 양이온으로서 수산화물과 반응하여 적갈색의 침전물을 형성하고, AMD의 산성화에 가장 크게 기여하는 황철석(Pyrite,  $FeS_2$ )을 산화시켜 낮은 pH를 유지함과 동시에 중금속을 용출시킴으로써 고농도의 중금속이 용해된 광산배수를 발생시킨다.  $Ca^{2+}$ 는 경도 유발물질 중 하나로 경도가 높은 물은 비누가 잘 녹지 않아 가정용수로 좋지 않고, 보일러와 같은 시설에 사용될 경우 scale이 발생하므로 공업용수로 적합하지 않다. AMD의 추가발생을 막고, 가정용수나 공업용수로 재이용하기에 적합한 상태로 처리하기 위해  $Fe^{3+}$ 와  $Ca^{2+}$ 를 제어할 필요가 있다.

폴리인산염은 보일러 물에서  $Ca^{2+}$  및  $Fe^{2+}$  착화제, 한계치 처리제, 합성세제의 빌더로서 이용되고 있다(양운진, 2001a). 또한 폴리인산염은  $H^+$ 의 촉매작용을 받으며 Fig. 1에서 보는 바와 같이 실험적으로 10°C 피로인산용액이 5% 가수분해 되는데 걸리는 시간은 pH 4에서는 약 1년, pH 7에서는 여러 해, pH 10에서는 100년 이상인 것으로 나타나 있다. 그러나 실제적으로 가정하수의 많은 양의 인산염이 폐수 처리시설에 도착되기 이전에 Orthophosphate로 분해되어 있음이 관찰되고 있으며 일반적으로 이 시간은 1일 이내인 것으로 나타나 있는데 이때는  $H^+$ 의 촉매작용이 아닌 효소에 의한 촉매작용인 것으로 나타나 있다(양운진, 2001b). 이러한 특성을 갖는 폴리인산염은 원래 합성세제의 빌더로서 사용되어 왔으나 최근 하천의 부영양화 문제로 인하여 세계적으로 사용을 금하고 있는 실정이다. 그러나 실험결과 AMD 내의 인산염 농도는 하천수질기준을 초과하지는 않았다. 따라서 이 같은 연구를 바탕으로 AMD를 처리하는데 있어 폴리인산염을 활용할 경우 아래의 반응이 나타남으로써 AMD 내의  $Fe^{3+}$ 와  $Ca^{2+}$ 는 제거가 가능할 것으로 기대된다.

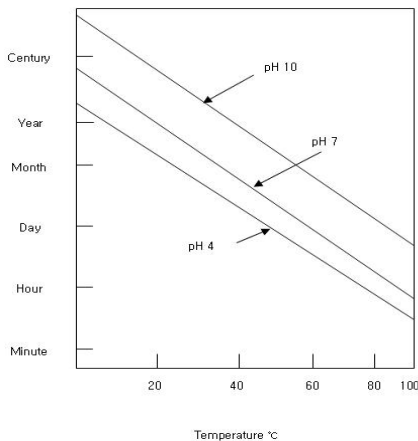
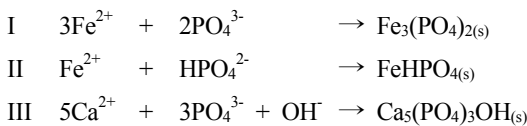


Fig. 1. Time for 5 percent hydrolysis of pyrophosphate(sodium salt) in 1 percent(approximate) solution(양운진, 2001b)

## 2. 실험방법 및 재료

### 2.1 실험재료

트리폴리인산나트륨( $Na_5P_3O_{10}$ , Sodium tripolyphosphate)은 D사에서 제조한 백색분말 형태의 것을 사용하였다. 트리폴리인산나트륨과의 회분식 반응실험에 사용된 AMD는 경상북도 문경시 고요리 인근에 위치한 과거 석탄광이었던 폐광산에서 배출된 것을 사용하였다. AMD의 채수 및 이동과정에서 발생할 수 있는  $Fe^{3+}$ 의 산화 및 pH의 증가를 최소화하기 위하여 공기와의 접촉을 최대한 억제시킨 상태로 채수 및 운반하여 회분식 반응실험에 사용하였다.

### 2.2 실험방법

회분식 반응실험은 두 단계에 걸쳐 실험하였다. 첫 번째 단계는 문경지역에서 채수한 AMD에 대한 트리폴리인산나트륨의 최적 주입량을 산정하기 위한 단계이며, 두 번째 단계는 첫 번째 단계에서의 결과를 토대로 하여 AMD 내  $Ca^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$  제거에 대한 트리폴리인산나트륨의 적용을 평가하는 단계이다. 트리폴리인산나트륨과 AMD의 반응에서 침전물 발생이 예상됨에 따라 트리폴리인산나트륨의 사용적정량 산정에 관한 실험결과를 토대로 침전물 분석을 실시하였다.

첫 번째 단계는 AMD의 pH 완충 및 기타 침전반응을 토대로 트리폴리인산나트륨의 최적 주입량을 선정하기 위한 실험으로써 최소한의 실험조건으로 회분식 반응실험을 하였다. AMD 200ml에 트리폴리인산나트륨을 각각 0g, 0.1g, 0.2g, 0.3g, 0.4g, 0.5g 반응시켜 6시간, 12시간, 1일, 2일의 경과시간에서의 pH, SS,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ 를 분석하였다. 이때 진탕횟수는 180rpm, 온도는 20°C로 하였고, KS F 2103, ICP-MS, IC를 사용하여 분석하였다. 각 중금속 및 기타 항목들의 분석을 위하여 회분식 반응실험 후 0.45µm의 멤브레인 필터로 여과하고 여과액 100ml를 취하여 ICP-MS 분석을 실시하였다(Perkin-Elmer사의 Elan 6000). 음이온 분석(IC)을 위하여 미국 Waters사의 Waters 2690을 사용하였다.

두 번째 단계는 트리폴리인산나트륨의 최적 주입량을 산정하기 위한 실험으로써 첫 번째 단계의 실험결과를 토대로 다음과 같은 조건 하에 회분식 반응실험을 실시하였다. AMD 200ml에 첫 번째 단계의 실험결과 산정된 트리폴리인산나트륨의 양을 반응시켜 1시간, 2시간, 3시간, 6시간, 12시간, 1일, 2일, 3일, 4일, 6일, 8일의 경과시간에서의 pH, SS,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ 를 분석하였다. 이때 진탕횟수는 180rpm, 온도는 20°C로 하였고, KS F 2103, ICP-MS, IC를 이용하여 분석하였다.

침전물 분석은 트리폴리인산나트륨과 AMD의 반응에서 얻

어진 침전물을 수분을 완전히 제거한 뒤 200번 체(0.074mm)를 통과시켜 미립화시킨 후 SEM, XRD, XRF로 분석하였다. 입자 구조형상, 광물형태 및 광물 상호간의 형상을 살펴보기 위하여 주사전자현미경 분석(SEM)을 HITACH사의 S-2350으로 분석하였다. 폴리인산나트륨과 AMD의 반응실험결과 얻어진 침전물의 화학적 조성 및 성질을 알아보기 위하여 X-선 형광분석(XRF)을 실시하였으며 RIX 2100으로 분석하였다. 침전물 내에 존재하는 광물의 종류와 상대적인 양을 분석하기 위하여 X-선 회절분석(XRD)을 실시하였다(RIGAKU사의 D/MAX-220 Ultima/PC).

### 3. 실험결과

#### 3.1 AMD 분석결과

트리폴리인산염의 정확한 평가를 위하여 AMD의 물리·화학적 분석을 실시하였다. 분석결과 pH는 초기 pH 5.6에

서 5일 후 pH 6.1까지 증가하였으며 철은 초기 3.7mg/ℓ에서 5일 후 1.7mg/ℓ까지 감소한 것으로 나타났고, 침전물의 경우 적색에 가까우며 5일 후 7.7mg/ℓ가 발생하였다. pH의 상승과 침전물 발생은 AMD가 공기와 접촉하면서 철의 산화가 이루어졌기 때문인 것으로 판단되며, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 시간경과에 따른 농도변화는 나타나지 않았다. 한편 AMD 내의 중금속과 주요 음이온의 분포를 Table 1에 표기하였다.

#### 3.2 첫 번째 단계 회분식 반응실험결과

Table 2에 나타난 바와 같이 pH 분석 결과, 트리폴리인산나트륨을 넣지 않은 AMD의 경우 초기 pH 4.9에서 2일이 지난 후 pH 5.7까지 상승한 것으로 나타났으며, AMD 200 ml에 0.5g의 트리폴리인산나트륨을 주입하였을 경우 2일 후에는 pH 9.3까지 상승한 것으로 나타났다. AMD 200ml에 0.3g의 트리폴리인산나트륨을 주입하였을 경우 2일 후 pH 6.9까지 상승하여 중성인 pH 7에 가장 근접하므로 최적 주

Table 1. Result of AMD analysis

(unit : mg/ℓ)

Component	pH	SS	Fe	Ca	Al	Mn	Pb	Cu	Zn	Cd	As	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0 hr	5.6	-	3.7	16.4	4.24	2.4	1.9	0.3	0.5	0.15	0.3	541.2	172.6
1 day	5.6	3.9	3.2	16.3	4.20	2.4	1.9	0.3	0.5	0.15	0.3	542.8	173.3
2 day	5.7	5.2	2.4	16.4	4.23	2.3	1.9	0.3	0.5	0.13	0.3	540.4	172.5
3 day	5.8	6.9	1.9	16.5	4.27	2.4	1.8	0.3	0.5	0.12	0.3	541.6	172.1
5 day	6.1	7.7	1.7	16.2	4.24	2.3	1.9	0.3	0.4	0.15	0.3	541.5	172.5

Table 2. Result of the preliminary batch test to determine optimum dosage of sodium tripolyphosphate

(unit : mg/ℓ)

Component	0g				0.1g			
	pH	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SS	pH	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SS
0 hr	4.9	3.7	16.4	-	4.9	3.7	16.4	-
6 hr	5.2	3.7	16.3	2.7	6.0	3.6	14.2	24.5
12 hr	5.6	3.4	16.3	3.3	6.2	3.4	13.6	33.6
1 day	5.6	3.2	16.4	3.9	6.3	2.7	12.7	48.3
2 day	5.7	2.4	16.3	5.2	6.3	1.6	12.2	51.8
Component	0.2g				0.3g			
	pH	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SS	pH	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SS
0 hr	4.9	3.7	16.4	-	4.9	3.7	16.4	-
6 hr	6.4	3.6	12.4	50.3	6.8	3.2	9.4	100.2
12 hr	6.5	3.1	10.2	70.7	6.8	2.4	7.1	111.6
1 day	6.5	1.9	8.5	98.8	6.9	1.0	6.4	134.7
2 day	6.5	1.0	7.9	117.2	6.9	0.4	5.9	144.7
Component	0.4g				0.5g			
	pH	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SS	pH	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SS
0 hr	4.9	3.7	16.4	-	4.9	3.7	16.4	-
6 hr	8.3	3.3	13.5	77.1	9.1	3.4	15.1	64.0
12 hr	8.4	2.6	11.9	82.3	9.2	2.9	13.6	80.4
1 day	8.5	1.7	9.0	97.9	9.2	2.1	13.1	96.0
2 day	8.6	0.8	8.8	102.1	9.3	1.3	12.8	100.5

입량은 0.3g/200ml로 나타났다. Fe<sup>3+</sup> 분석 결과, 트리폴리인 산나트륨을 넣지 않은 AMD의 경우 초기 3.7mg/l에서 2일이 지난 후에 2.4mg/l로 감소한 것으로 나타났으며, 이는 공기와의 접촉에 따른 Fe<sup>3+</sup>의 산화작용 및 Fe(OH)<sub>3</sub>로의 침전작용에 의한 것으로 판단된다. AMD 200ml에 0.3g의 트리폴리인산나트륨을 주입하였을 경우 초기 3.7mg/l에서 2일 후에 0.4mg/l로 나타남에 따라 Fe<sup>3+</sup>의 제거율은 약 89.2%로 0.3g/200ml 주입시 가장 높은 것으로 나타났다. Ca<sup>2+</sup>의 경우 0.3g/200ml의 트리폴리인산나트륨을 주입하여 실험한 결과 값이 초기 16.4mg/l에서 2일이 경과된 후 5.9mg/l로 나타나 비록 제거율이 Fe<sup>3+</sup>에는 못 미치지만 Ca<sup>2+</sup>의 제거효율에 있어서는 다른 주입량에 대한 실험 결과보다 양호한 것으로 나타났다. 침전물 분석결과, 트리폴리인산나트륨을 주입하지 않은 AMD의 경우 2일 후 붉은색 침전물이 5.2mg/l 발생하였으며 이는 대부분 Fe<sup>3+</sup>의 산화에 의한 침전물인 것으로 판단된다. 트리폴리인산나트륨을 0.3g/200ml 주입한 경우 침전물 발생량이 가장 많은 것으로 나타났으며 트리폴리인산나트륨이 AMD의 Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>와 반응을 일으켜 침전물이 발생한 것으로 판단된다.

pH와 Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 침전량을 분석한 결과, 문경 고요리에서 배출된 AMD에 대한 트리폴리인산나트륨의 최적 주입량은 Fe<sup>3+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>의 제거가 가장 뛰어나고 pH를 중성까지 상승시키는 0.3g/200ml(4.7×10<sup>-3</sup> mole)인 것으로 나타났다.

### 3.3 두 번째 단계 회분식 반응실험결과

트리폴리인산나트륨과 AMD의 회분식 반응실험은 첫 번째 단계 실험결과를 토대로 트리폴리인산나트륨 4.7×10<sup>-3</sup> mole을 주입하여 실험하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 총 8일 동안의 시간경과에 따른 pH를 분석한 결과, 1시간 경과 후 pH 6.5에서 8일 후 pH 6.9까지 상승한 것으로 나타났으며

대부분 반응 1시간 이내에 pH가 상승한 것으로 나타났다. 침전량 분석결과, 1시간 경과 후 96.2mg/l이었던 침전량이 8일 후에는 151.1mg/l까지 증가하였으며, 침전의 대부분은 3일째 까지 진행되고 3일 후에는 침전물 발생량이 급격히 줄어드는 것으로 나타났다. Ca<sup>2+</sup>에 대한 분석결과, 초기 16.4mg/l에서 트리폴리인산나트륨을 주입한지 8일이 경과된 후에는 5.6mg/l로 감소하여 약 65.9%의 제거율을 나타냈다. Fe<sup>3+</sup>는 초기 3.70mg/l에서 8일 경과 후 0.02mg/l로 감소하여 트리폴리인산나트륨의 Fe<sup>3+</sup> 제거율은 약 99.5%인 것으로 나타났다. Na<sup>+</sup> 분석결과, 트리폴리인산나트륨 주입 1시간 후 570.8mg/l, 8일 후 574.4mg/l로 나타났다. 그러나 8일 동안 각 시간대별로 살펴보면 549.8mg/l~599.3mg/l로 시간경과에 따른 현저한 증가나 감소의 경향은 없는 것으로 나타났다. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 각각 6.82mg/l~7.60mg/l, 526.8mg/l~566.5mg/l 범위로 나타났으며 Na<sup>+</sup>와 마찬가지로 시간경과에 따른 증가나 감소의 경향은 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 트리폴리인산나트륨의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 대한 제거능은 미미한 것으로 판단되며, 트리폴리인산나트륨의 사용에 의한 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 증가는 6.82mg/l~7.60mg/l 범위로 하수처리장 방류수질기준(8mg/l) 이하인 것으로 나타났다.

### 3.4 침전물 분석결과

트리폴리인산염과 AMD의 반응으로 발생된 침전물에 대한 SEM 분석은 100배, 500배, 3,000배, 10,000배의 비율로 분석하였다. SEM 분석결과, 트리폴리인산염과 AMD의 반응에서 생긴 침전물은 100배와 500배의 사진에서 전체적으로 무결정임을 알 수 있고 3,000배와 10,000배의 사진에서는 결정형 침전물이 아닌 분말과 같은 무결정 침전물로 관찰되어 대부분이 무결정 침전물임을 알 수 있다. 분석결과 는 Fig. 2~5에서 보는 바와 같이 나타났다.

Table 3. Removal of various ions in AMD in accordance with time

(unit : mg/l)

Component	pH	SS	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0 hr	4.9	-	16.4	3.70	-	-	562.4
1 hr	6.5	96.2	15.2	3.24	570.8	7.60	536.4
2 hr	6.6	97.8	14.1	3.03	599.3	7.27	555.5
3 hr	6.8	99.5	12.7	3.12	598.3	7.23	566.5
6 hr	6.8	100.0	9.4	2.94	598.2	6.95	538.8
12 hr	6.8	111.6	7.1	2.48	598.2	6.82	533.6
1 days	6.9	126.8	6.4	1.01	566.8	7.02	531.6
2 days	6.9	132.6	5.9	0.46	549.8	7.08	526.8
3 days	6.9	149.6	5.7	0.13	588.7	7.20	539.6
4 days	6.9	151.2	5.6	0.06	594.9	7.06	548.1
6 days	6.9	150.8	5.5	0.07	589.1	7.36	536.6
8 days	6.9	151.1	5.6	0.02	574.4	7.37	544.1

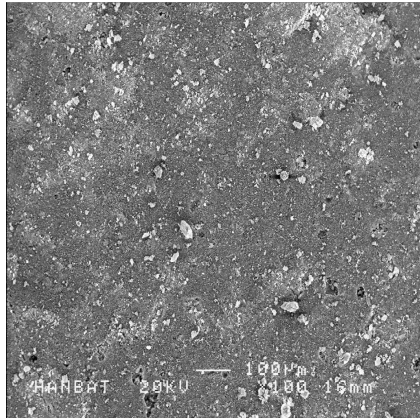


Fig. 2. Result of scanning electron microscopy(X100)

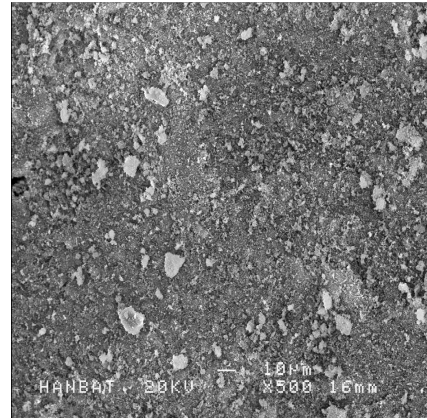


Fig. 3. Result of scanning electron microscopy(X500)

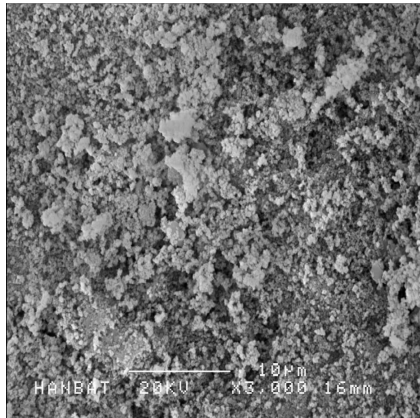


Fig. 4. Result of scanning electron microscopy(X3,000)

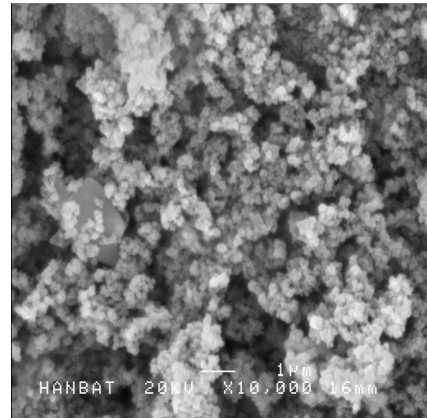


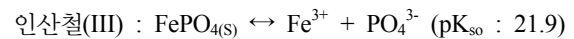
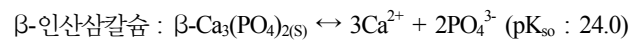
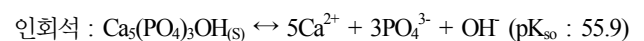
Fig. 5. Result of scanning electron microscopy(X10,000)

Table 4. Result of x-ray fluorescence spectrometer (unit : %)

Component	Tripolyphosphates	Precipitate	Variation
L.O.I	0.63	8.21	7.58
Na <sub>2</sub> O	39.97	10.57	-29.4
MgO	-	1.29	1.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.77	0.77
SiO <sub>2</sub>	-	0.32	0.32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	59.29	53.05	-6.24
SO <sub>3</sub>	0.033	0.13	0.097
K <sub>2</sub> O	0.057	0.051	-0.006
CaO	-	23.98	23.98
MnO	-	0.22	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.010	1.02	1.01
NiO	0.010	0.015	0.005
CuO	-	0.009	0.009
ZnO	-	0.005	0.005
SrO	-	0.36	0.36
Total	100	100	

Table 4와 같이 트리폴리인산나트륨과 침전물을 XRF로 분석한 결과, 트리폴리인산나트륨과 AMD가 반응하여 발생한 침전물에서 Na<sub>2</sub>O가 29.4%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 6.24% 감소한 것으로

나타났으며, Ca<sup>2+</sup>가 23.98%, Fe<sup>3+</sup>가 1.01% 증가한 것으로 나타났다. 이는 트리폴리인산나트륨이 AMD에 용해될 때 폴리인산염이 정인산염으로 분해됨과 동시에 Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>가 침전반응을 일으켜 침전물 내의 Ca와 Fe가 증가한 것으로 판단된다. Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 반응에 의해 발생한 침전물에 따른 pK<sub>so</sub>값을 살펴보게 되면 다음과 같다.



위의 평형식에 따른 pK<sub>so</sub>값을 살펴본 결과, 인회석 ≫ β-인산삼칼슘 > 인산철(III) 순으로 나타남에 따라 폴리인산염과 AMD의 반응시 발생하는 침전물 형태의 대부분은 인회석으로 판단되며, 그 외에 β-인산삼칼슘과 인산철(III)이 존재할 것으로 판단된다. 한편 Fig. 6에서 보는 바와 같이 인산철(III)의 경우 pH 7 부근에서 주로 산화철(Fe(OH)<sub>3</sub>)의 형태로 존재하는 것으로 나타남에 따라 pH 6.9로 조절한 트리폴리인산염과 AMD가 반응하여 발생한 침전물 형태는 인회석 ≫ β-인산삼칼슘 > 산화철(Fe(OH)<sub>3</sub>)임을 알 수 있다.

트리폴리인산나트륨과 AMD의 반응으로 발생된 침전물

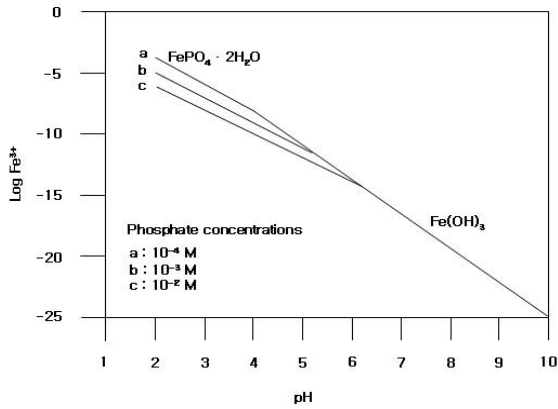


Fig. 6. Stability diagram of iron phosphate and iron hydroxide(이규호 등, 2006)

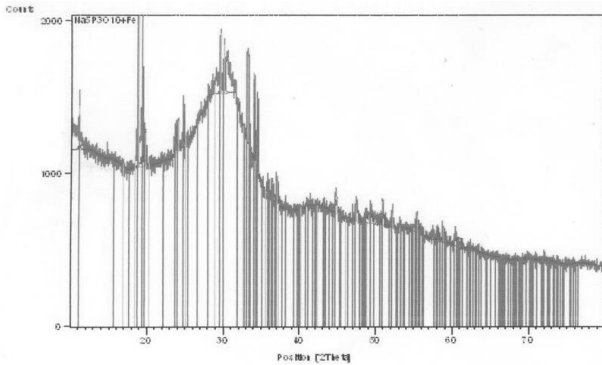


Fig. 7. Result of x-ray diffraction

을 XRD로 분석한 결과, Fig. 7에서 보는 바와 같이 별다른 피크치가 없는 무정형의 침전물임을 알 수 있다. 문헌상(양운진, 2001c)의 조사를 살펴보면 “인산칼슘은 무정형 침전물을 형성할 뿐 아니라, 결정구조를 가지지만 그 용해도가 열역학적으로 안정한 상보다 큰 침전물도 생성한다.”고 쓰여 있다. 이 또한 트리폴리인산나트륨과 AMD와의 반응 침전물이 Fe(OH)<sub>3</sub>보다는 인산칼슘 형태인 인회석과 β-인산삼칼슘임을 뒷받침하고 있다.

#### 4. 결 론

AMD 내 Ca<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>에 대한 트리폴리인산염의 제거능을 평가하기 위하여 트리폴리인산나트륨으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 문경 고요리 인근에 위치한 폐광산에서 발생된 AMD

를 처리하기 위한 트리폴리인산나트륨의 최적 주입량은 0.3g/200ml(4.7×10<sup>-3</sup> mole)인 것으로 나타났다.

- (2) 이를 토대로 트리폴리인산나트륨의 AMD 처리능을 평가한 결과, Ca<sup>2+</sup> 제거율은 약 66%로 나타났으며 Fe<sup>3+</sup> 제거율은 약 99%를 나타냈다. 그러나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 대해서는 제거능이 없는 것으로 나타났으며 트리폴리인산나트륨을 사용함에 따른 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>와 Na<sup>+</sup>의 농도 증가는 각각 6.82mg/l ~ 7.60mg/l, 549.8mg/l ~ 599.3mg/l로 나타났다.
- (3) 트리폴리인산나트륨과 AMD의 반응으로 발생한 침전물을 SEM, XRF, XRD로 분석한 결과 침전물의 형태는 인회석 ≧ β-인산삼칼슘 > 산화철(Fe(OH)<sub>3</sub>)인 것으로 판단된다.

이 같은 결론을 바탕으로 AMD를 처리하기 위해 트리폴리인산나트륨을 사용할 경우 AMD 내 오염물질의 초기농도와 같은 특성을 사전에 파악하여 이에 알맞은 적정주입량을 선정한다면 pH 완충과 Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 제거능은 우수한 것으로 나타났다. 트리폴리인산나트륨의 사용으로 인한 하천의 부영양화가 우려되었으나 실험결과 정인산염의 농도가 하수처리장의 방류수질기준인 8mg/l이하인 것으로 나타났다. 그러나 Fe<sup>3+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>의 제거에 따른 침전물이 발생하였으며 트리폴리인산나트륨의 사용으로 Na<sup>+</sup>가 증가함에 따라 향후 트리폴리인산나트륨을 활용하여 AMD를 처리할 경우 침전물과 Na<sup>+</sup>의 처리에 대한 연구가 선행되어야 한다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. 양운진 (2001a), *수질화학*, 신광문화사, pp. 252.
2. 양운진 (2001b), *수질화학*, 신광문화사, pp. 33 ~ 34.
3. 양운진 (2001c), *수질화학*, 신광문화사, pp. 256.
4. 이규호, 김재곤, 김택현, 이진수(2006), 산성배수 발생저감을 위한 황철석 표면의 철인산염 피막형성 연구, *자원환경지질* 제39권, 제1호, pp. 75 ~ 82.
5. 이평구 (2004), 체계적인 폐광산지역 중금속 오염평가와 경제적인 복원을 위한 문제제기, *서울대학교 행정대학원 한국지식센터 제 130회 환경정책포럼 제 6회*, 서울대학교, pp. 16 ~ 27.
6. 전관수 (2004), 휴 폐광산 광해방지 대책 및 관리의 필요성과 문제점, *서울대학교 행정대학원 한국지식센터 제 130회 환경정책포럼 제 6회*, 서울대학교, pp. 2 ~ 11.
7. 황지호, 전효택, 정명채 (1999), 도계탄광 주변 산성광산배수의 처리에 관한 연구, *한국자원공학회지*, 36(4), pp. 260 ~ 268.

(접수일: 2009. 2. 5 심사일: 2009. 2. 16 심사완료일: 2009. 6. 1)