

산성 광산 배수의 처리를 위한 철(Fe) 성분의 플록 형성 특성

The Characteristics of Iron(Fe) Floc Formation for Treatment of Acid Mine Drainage

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

Abstract

The characteristics of floc formation of the iron(Fe) ions was studied for developing the process treating the acid mine drainage. The metal ions in aqueous solution oxidized with oxygen in air, which generated hydrogen ion and lowered the pH of the aqueous solution. The iron(Fe) ions were formed into flocs by the acid-base reaction with the added $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for the neutralizing the solution. There were several variables affecting the formation, size and color of floc; whether air was present or not, air feeding rate, oxidizing time, concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the acid-base reaction time of the iron(Fe)- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. For proper formation of the iron(Fe)- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ flocs and developing the floc treating system, the control variables mentioned above should be considered.

키워드 : 플록, 산화, 철이온, 수산화칼슘
Keywords : floc, oxidation, Fe ion, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

1. 서론

우리나라에는 많은 휴·폐금속 광산이 있으며, 현재 국내에서 발생하고 있는 폐광산 주변지역의 중금속 오염은 산성 광산배수와 침출수의 유출, 광산 폐기물의 유실 등에 의한 것이다. 폐광산의 갱수내에서 유래된 산성 광산배수는 주변지역의 오염원으로 알려져 있다. 갱내수는 지하수 또는 지표수가 갱내로 유입되어 생성되고, 지표로 유출되어 폐광산 하류부에 위치한 토양, 지표수 및 지하수를 오염시킨다. 본 연구에서는 산성광산 배수를 효율적으로 처리하기 위하여 수산화 철 수용액을 이용하여 각 공정변수에 따른 철수산화물의 생성 특성과 생성된 철수산화물의 처리효율을 향상시키기

위한 공정 개발을 위해 기초 실험을 수행하였다.

본 실험에서 사용된 철수용액은 황화제일철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 화합물을 초순수 증류수를 이용하여 실험에 필요한 농도로 제조하였고, 외부에서의 산소에 의한 산화를 방지하기 위해 수용액 내에 질소를 유입하였다. 각각의 농도로 제조된 철 수용액을 반응조건(수산화칼슘의 농도, 산소주입조건)에 따라 생성된 수산화 철 슬러리의 색상, 크기, 농도 및 pH 거동 등을 살펴보았다.

2. 실험 방법 및 장치

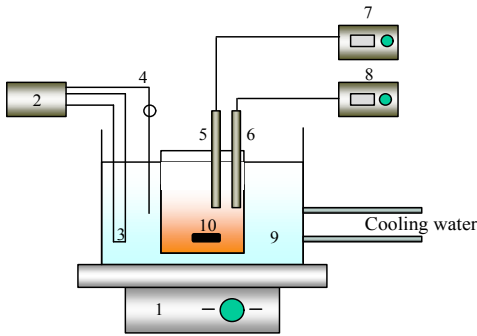
공정변수에 의한 철수용액의 반응 거동을 살펴보기 위해 Fig. 1과 같이 반응조를 구성하였다. 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 첨가량 변화에 대한 산화 특성과 산소주입량 변화에 대한 산화특성을 측정하기 위한 장치도이다. 반응조 내의 온도는 25℃로

* 강원테크노파크 강원선도산업지원단, 공학박사

** 강원대학교 화학공학과 교수, 교신 저자

유지하였고, pH, oxygen probe를 반응기내에 장착하여 반응물의 pH와 용존산소를 측정하였다.

수용액내의 철의 농도는 수질분석기(PC Compact Iron, Germany)를 이용하여 측정하였고, 생성된 슬러지는 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 분석하였다.



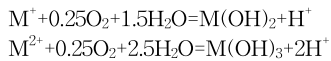
1. Magnetic stirrer 2. Temp. controller 3. Heater 4. Thermo regulator 5. pH probe 6. Dissolved oxygen probe 7. pH-meter 8. Dissolved oxygen meter 9. Water bath 10. Magnetic bar
 Fig. 1. 산화반응 실험장치(A)

3. 실험결과 및 토론

3.1 황산철 수용액의 산화반응

황산철(황산제일철; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)을 수용액에 녹여서 제조한 수용액 500ml(Fe이온의 농도:100ppm)에 공기와 수산화칼슘만을 각각 주입하였을 경우와 동시에 주입하였을 경우에 대한 황산철 수용액의 pH 변화를 측정하였다.

갱수 내의 금속이온은 수중의 산소와 반응하여 수산화물로 침전되면서 수소이온(H^+)을 생성하므로, pH가 낮아지며, 반응식은 다음과 같다.



따라서, pH가 낮아지는 것은 금속이온이 수산화물의 침전물로 전환되는 것을 알려주는 지표로 활용할 수 있다.

(1) 공기만 유입하였을 경우

공기 주입량 증가에 따라 수용액의 pH 변화를 Fig. 2에 나타내었다. pH는 5.9에서 4.2로 낮아지는 결과를 나타내었고, 공기를 주입한 경우 (100 SCCM, 200 SCCM, 300 SCCM)는 pH변화가 급격히 일어나는데 반하여 공기를 주입하지 않은 것은 pH 변화가 서서히 낮아졌다. 공기를 주입하지 않더라도 공기중의 산소와 반응하여 pH가 낮아지는

것을 알 수 있다.

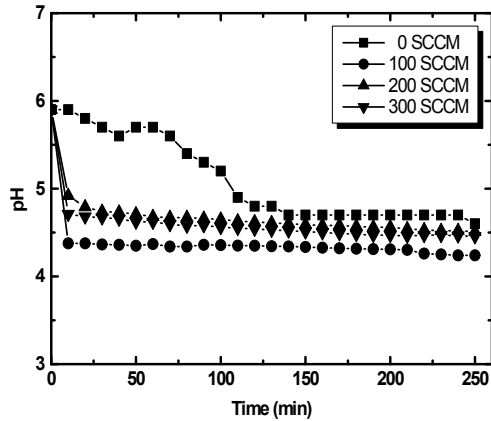


Fig. 2. 공기주입에 따른 황산철 수용액의 pH변화

(2) 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 용액을 주입하였을 경우

Fe 이온의 농도가 100ppm인 수용액 500ml (철 0.05g; 즉, 0.0009 mole)에 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)의 농도가 $1 \times 10^{-3}M$, $5 \times 10^{-4}M$, $2.5 \times 10^{-4}M$ 인 수용액 90 ml을 주입하였을 경우의 pH 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 철 이온 모두가 Fe^{+2} 이온일 경우일지라도, 철 수산화물로 전환시키기 위해 필요한 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)의 양은 당량비로 $1 \times 10^{-2}M$ 수용액 90 ml (수산화칼슘 $6.67 \times 10^{-2}g$; 즉, 0.0009 mole)가 필요하다. 따라서, 이 세 가지 조건 모두 철이온을 철 수산화물(침전 플럭)로 전환시키는데 필요한 양보다 수산화칼슘이 적은 양이다. Fig.3에서 알 수 있듯이, 수산화칼슘 수용액을 주입하였음에도 불구하고 pH가 상승하지 않고, 처음부터 pH가 내려가는 경향을 보였다. 이것은 주입된 수산화칼슘의 양이 너무 적기 때문인 것으로 판단된다. 미반응된 2가의 철이온(Fe^{2+})이 수용액상에 많이 존재함을 알 수 있으며, 공기중의 산소와 반응하여 수소이온(H^+)을 생성하기 하기 때문에 pH가 서서히 내려가고 있음을 알 수 있다.

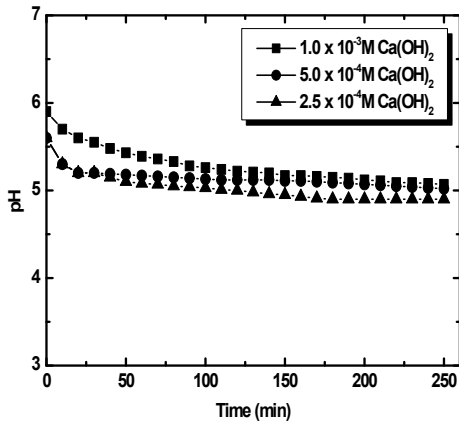


Fig. 3. 산소 주입 없이 수산화칼슘 첨가에 의한 황산철 수용액의 pH변화

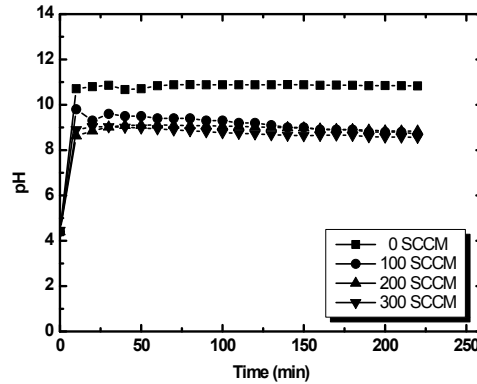


Fig. 4. 황산철 용액에 수산화칼슘과 공기주입에 의한 pH 변화(황산철 수용액: 철이온 100 ppm, 500 ml; 수산화칼슘: 1M, 22.5ml)

(3) 공기와 수산화칼슘(Ca(OH)_2)을 동시에 유입하였을 경우

공기(0, 100, 200, 300scm)와 수산화칼슘(Ca(OH)_2) 1M 농도 22.5ml를 동시에 주입하였을 경우의 pH 변화를 Fig.4에 나타내었다. 시료인 황산철 수용액의 초기 pH가 4.4 였으나, 공기(0, 100, 200, 300scm)와 수산화칼슘(Ca(OH)_2) 1M 농도 22.5ml를 동시에 주입하였을 경우에, 약 30분만에 pH가 각각 10.9, 9.6, 9.0, 9.0에 도달하였다. 시간이 경과함에 따라, 공기 주입량이 0, 100, 200, 300scm으로 증가함에 따라 반응물의 pH가 10.9, 9.6, 9.0, 9.0에서 10.8, 8.7, 8.8, 8.6으로 낮아지는 경향을 나타냈다. 공기 주입량이 클수록 공기중의 산소와 반응하여 생성되는 수소이온(H^+)의 양이 많으므로, pH가 가장 낮은 것으로 판단된다. 이러한 결과는 기존의 연구결과와 동일한 양상을 보여 준다.

전술한 바와 같이, Fe 이온의 농도가 100ppm인 수용액 500ml (철 0.05g; 즉, 0.0009 mole)에 포함된 철 이온을 철 수산화물(침전 플럭)로 전환시키는데 필요한 수산화칼슘의 양은 6.67×10^{-2} g (즉, 0.0009 mole)이다. 그러나, 본 실험에서 주입한 수산화칼슘의 양은 1.665g으로서, 과량의 수산화칼슘 첨가에 의하여 수용액의 pH가 높게 되므로 다시 중화처리를 해야 하는 단점을 가지고 있다.

(4) 산소 유입유량 변화(0, 100, 200 SCCM)에 따른 형성된 iron flocc 크기

플록 크기	0SCCM	100SCCM	200SCCM
초기원수	219.1nm	219.1nm	219.1nm
반응5시간 후	454.8nm	610.2nm	1034.3nm

(5) 반응 시간에 따른 iron flocc 형성 특성 (산소유입 없음)

시간(hr)	0	1	2	3	5	6	9
크기(nm)	188	222	255	364	421	419	546

3.2 수산화칼슘 농도에 따른 생성물의 특성

철 이온 (Fe 이온)의 농도가 100ppm인 수용액 200ml에 수산화칼슘의 농도가 각각 10, 20, 30, 40, 50ppm인 용액을 주입하였을 때 pH, 색상 변화를 관찰하였다. 실제로 수산화칼슘의 용해도가 낮기 때문에 수산화칼슘 분말을 증류수에 주입하여 수산화칼슘 슬러리용액 100ml를 제조하였다. 즉, 200ppm의 철이 함유되어 있는 황산철 수용액 100ml를 제조하고, 각각의 수산화칼슘 농도 (20, 40, 60, 80, 100ppm)의 용액 100ml를 제조하였다. 이를 혼합하면 철 이온의 함유량은 100ppm이고, 각각의 수산화칼슘 (10, 20, 30, 40, 50ppm) 농도를 갖는 시료를 제조하였다. 황산철 수용액에 함유된 철이온을 수산화물로 변환하기 위하여 필요한 수산화칼슘의 량($100\text{ppm} \times 74.1/55.84 = 132.7\text{ppm}$)은 132.7ppm의 용액이 필요하나, 소량의 수산화칼슘에 의한 영향을 측정하고자 본 실험을 수행하였다.

(1) 수산화칼슘 농도에 따른 pH와 flocc의 색상변화 반응의 시작은 황산철 용액과 수산화칼슘 용액

을 혼합하였을 때를 시작으로 하였고, 반응 120분 후에 실험을 종료하였다. pH 및 색상 변화를 Table 1, 2에 나타내었다. 수산화칼슘 농도에 따른 황산철 용액의 pH는 30ppm과 40ppm 사이에서 현저한 pH의 차이를 나타내었다. 30ppm 이하에서는 pH가 5.2~5.5 정도였으나, 40ppm 이상에서는 pH가 7.11~7.15가 되었다. 이때의 플럭의 색깔도 각각 노란색과 녹색으로 큰 차이를 보였다. 이는 수산화칼슘의 농도에 따라서 철이온의 경향이 달라진다는 기존의 논문과 일치함을 알 수 있었고, 적정 수산화칼슘의 농도가 존재함을 나타낸다.

Table 1. 반응 120분 후의 수산화칼슘 농도에 따른 pH 변화

	10ppm	20ppm	30ppm	40ppm	50ppm
pH	5.2	5.42	5.52	7.11	7.15

Table 2. 수산화칼슘 첨가 후 시간에 따른 floc의 색상 변화

반응 시간	10ppm	20ppm	30ppm	40ppm	50ppm
30 min	연한 노란색	노란색	진한 노란색	녹색	녹색
60 min	연한 노란색	노란색	적색플럭 생성	진녹색	고동색
90 min	미량의플럭 생성	플럭 생성	플럭이 가라앉음	다량의 갈색플럭 생성	다량의 흑색플럭 생성
120 min	생성된 플럭의 침강	플럭의 크기가 커지고 부유함	침전	침전과 동시에 플럭이 부유함	침전과 동시에 플럭이 부유함

(2) 생성된 플럭의 EDS분석

100ppm의 철 수용액에 50ppm의 수산화칼슘을 주입했을 경우에 생성된 플럭을 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)분석한 결과를 Fig.5에 나타내었다. 생성된 플럭의 대부분이 철산화물임을 보여준다. 철 수산화물(플럭)로 전환하기 위해 가해진 수산화칼슘 중의 칼슘(Ca^{2+})이온은 생성된 플럭에 존재하지 않음을 알 수 있다. 수산화칼슘의 농도가 증가함에 따라 발생된 플럭이 자석에 이끌리는 경향성이 증가하므로 이는 차후 침전물의 분리에 적용될 중요한 인자로 작용할 수 있다.

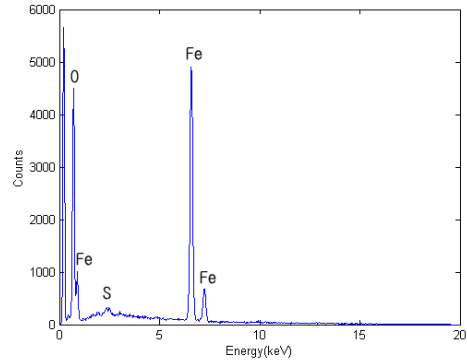


Fig. 5. Eenergy dispersive X-ray spectrometer of floc

4. 결론

갱수에 의한 환경오염 방지를 위하여 “산성 광산배수의 중금속 제거”를 위한 공정을 개발하기 위한 기초연구를 수행하였다. 갱수중의 철(Fe) 이온이 공기 중의 산소에 의해 산화되어 (H^+)이온을 생성하기 때문에 이를 중화시키기 위하여 수산화칼슘을 가하였으며 산-알칼리 반응에 의하여 iron(Fe)- $Ca(OH)_2$ 플럭이 생성되었다. 이러한 플럭의 생성, 생성된 플럭의 크기, 플럭의 색상 등은 공기의 유무, 산화반응 시간, 수산화칼슘의 농도 및 산-알칼리 반응 시간 등에 따라 달라지므로, 철(Fe) 이온을 함유하는 플럭을 적절히 생성시키고 이 플럭을 용이하게 분리시켜 제거하기 위해서는 이러한 공정변수들의 영향을 고려하여야 할 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] 이평구, 조호영, 엄승준, “폐광산지역의 오염 특성 조사와 평가를 위한 지구화학적 접근방법”, *자원환경지질학회지*, 37(1), pp.35-48, 2004.
- [2] Lindsay, W. L., *Chemical equilibria in soils*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, pp.449, 1979.
- [3] John R. Montgomery, “Use of specially prepared floc to oxidize and remove iron in water treatment processes”, *USA*, 288, 328, 1981.
- [4] 조영상, “오폐수로부터 중금속 제거 방법 및 그 장치”, 특1998-067688, 1998.