

산화법과 중화법을 이용한 산성광산배수 내 망간 제거 평가

김범준¹ · 지원현² · 고명수^{1,3*}

¹강원대학교 에너지·인프라 시스템 융합학과, ²한국광해관리공단 기술연구소, ³강원대학교 에너지자원공학과

Evaluation of Manganese Removal from Acid Mine Drainage by Oxidation and Neutralization Method

Bum-Jun Kim¹, Won-Hyun Ji², and Myoung-Soo Ko^{1,3*}

¹Department of Integrated Energy and Infra System, Graduate School, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

²Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation (MIRECO), Wonju 26464, Republic of Korea

³Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

(Received: 31 July 2020 / Revised: 20 November 2020 / Accepted: 2 December 2020)

Two oxidizing agents (KMnO₄, H₂O₂), and one neutralizing agent (NaOH) were applied to evaluate Mn removal in mine drainage. A Mn²⁺ solution and artificial mine drainage were prepared to identify the Fe²⁺ influence on Mn²⁺ removal. The initial concentrations of Mn²⁺ and Fe²⁺ were 0.1 mM and 1.0 mM, respectively. The injection amount of oxidizing and neutralizing agents were set to ratios of 0.1, 0.67, 1.0, and 2.0 with respect to the Mn²⁺ mole concentration. KMnO₄ exhibited a higher removal efficiency of Mn²⁺ than did H₂O₂ and NaOH, where approximately 90% of Mn²⁺ was removed by KMnO₄. A black MnO₂ was precipitated that indicated the oxidation of Mn²⁺ to Mn⁴⁺ after an oxidizing agent was added. In addition, MnO₂ (pyrolusite) is a stable precipitate under pH-Eh conditions in the solution. However, relatively low removal ratios (6%) of Mn²⁺ were observed in the artificial mine drainage that included 1.0 mM of Fe²⁺. The rapid oxidation tendency of Fe²⁺ as compared to that of Mn²⁺ was determined to be the main reason for the low removal ratios of Mn²⁺. The oxidation of Fe²⁺ showed a decrease of Fe concentration in solution after injection of the oxidizing and neutralizing agents. In addition, Mn⁷⁺ of KMnO₄ was reduced to Mn²⁺ by Fe²⁺ oxidation. Thus, the concentrations of Mn increased in artificial mine drainage. These results revealed that the oxidation method is more effective than the neutralization method for Mn removal in solution. It should also be mentioned that to achieve the Mn removal in mine drainage, Fe²⁺ removal must be conducted prior to Mn²⁺ oxidation.

Key words : mine drainage, manganese, iron, oxidation, neutralization

이 연구에서는 KMnO₄, H₂O₂, NaOH와 같은 산화제와 중화제를 사용하여 광산배수 내 Mn 제거효율을 확인하고 광산배수에 다량으로 존재하는 Fe²⁺의 영향을 파악하고자 하였다. 용액 내 Fe²⁺의 유무에 따라 Mn의 제거여부를 확인하기 위하여 초기농도 0.1 mM의 Mn²⁺ 용액을 준비하였다. 이때, 광산배수모사 용액의 Fe²⁺ 농도는 1 mM이 되도록 조성하였다. 산화제와 중화제의 주입량은 용액 내 Mn²⁺를 기준으로 각각의 몰비가 0.1, 0.67, 1.0, 2.0이 되도록 주입하였으며, Mn²⁺의 제거효율은 산화제인 KMnO₄를 주입한 경우 최대 90%로 가장 높은 결과를 보였다. 산화제

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: msko@kangwon.ac.kr

주입 후 검은색의 MnO_2 침전물이 형성되어 Mn^{2+} 의 산화제거를 확인하였고, 반응용액의 pH-Eh 조건에서 Mn 산화물인 Pyrolusite (MnO_2)가 안정함을 확인하였다. 그러나 용액 내 Fe^{2+} 가 존재하는 광산배수 모사용액에서는 용액 내 Mn^{2+} 의 제거율이 6%로 매우 낮은 결과를 보였다. 이러한 결과는 Mn^{2+} 의 산화보다 Fe^{2+} 의 산화가 더욱 빠르게 진행되면서 Mn 산화물 형성을 저해하기 때문으로 판단된다. 산화제 및 중화제 주입 후 용액 내 Fe의 농도가 급격히 감소하는 결과는 Fe^{2+} 의 산화에 기인한 것으로 판단된다. 또한, Fe^{2+} 의 산화 과정에서 $KMnO_4$ 의 Mn^{7+} 가 Mn^{2+} 로 환원되어 광산배수 모사 용액의 용존 Mn의 농도가 오히려 증가하는 결과를 보이기도 하였다. 이상의 결과로 보아, 용액에 존재하는 Mn을 제거하기 위해서는 산화법이 중화법보다 더 효과적이며, 광산배수에 존재하는 다량의 Fe^{2+} 를 먼저 제거한 후 용존 Mn의 제거를 진행하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.

주요어 : 광산배수, 망간, 철, 산화법, 중화법

1. 서 론

황화광물의 산화로 인해 폐광산에서 발생하는 광산배수는 광중, 광상, 배출형태와 같은 광산환경에 따라 다양한 지구화학적 특성을 나타내고(Park *et al.*, 2018), 지표수(surface water)와 비교하여 높은 농도의 금속원소(Fe, Al, Mn, As, Zn, Cu 등)를 함유하고 있다(Banks *et al.*, 1997). 광산배수가 정화처리 없이 주변의 수계 및 토양으로 유출될 경우 수서 생태계의 파괴 및 토양의 오염을 유발하고 중금속이 동·식물 및 인간 체내에 축적되어 질병을 유발할 수 있다. 다량의 중금속을 함유한 광산배수를 정화하는 방법은 물리·화학적 방법을 활용하는 적극적(active) 처리법과 자연정화로 대표되는 소극적(passive) 처리법으로 나눌 수 있으며 이와 관련한 다양한 연구가 수행되었다(Oh *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2018; Choi *et al.*, 2017; Ji and Cheong, 2005). 두 방법은 정화속도, 관리방법에 따라 구분할 수 있으며, 국내에서는 광산배수의 중금속을 제거하기 위해 적극적 처리와 소극적 처리를 모두 활용하고 있다. 적극적 처리법에 해당하는 산화법과 중화법을 활용하면 광산배수에 함유된 중금속들의 빠른 침전제거가 가능하다. 특히, 국내 방류수 배출허용기준인 pH 5.8~8.6 조건에서 용해도가 감소하여 침전물을 형성하는 Fe, Al, Cu, Zn 등은 적극적 처리를 통해 광산배수로부터 제거가 가능하다(Lee *et al.*, 2019; Lewis, 2010). 그러나 Mn의 경우, pH 9.0 이상에서 침전물을 형성하기 때문에 중화침전법을 적용할 경우 상대적으로 많은 양의 중화제가 필요하다(Lee *et al.*, 2013). 국내 먹는물 수질 기준에 따르면 Mn은 Fe과 함께 심미적 영향물질로 분류하고 있으며, 0.1 mg/L를 초과하는 경우 불쾌한 금속성 맛을 내는 것으로 알려져 있다(KMOE, 2015). 또한, Mn이 체내에 축적될 경우 식욕부진과 불면증의 원인이 되고 심할 경우 파킨슨병을 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다(Larsen

et al., 1979; Kim, 2009; Röllin *et al.*, 2011; Ji *et al.*, 2020).

국내 상수도 정수처리시설에서는 용존 Mn을 제거하기 위해서 산화법, 접촉산화법, 생물처리법을 활용하고 있다(Lee *et al.*, 2016; Ahmad *et al.*, 2005; Patil *et al.*, 2016; Xuwen *et al.*, 2010). 산화법은 폭기(aeration), Cl_2 , $KMnO_4$ 등을 이용하여 수용액 내 용존된 Mn^{2+} 를 Mn^{4+} 로 산화하여 이산화망간(MnO_2)의 형성과 침전을 유도하는 방법이다(Mettler *et al.*, 2001). $KMnO_4$ 는 산성, 중성, 염기성 조건 모두 적용이 가능한 것으로 알려져 있으며(Lai and McNeill, 2006), $KMnO_4/Mn^{2+}$ 의 반응 몰 비를 통해 주입해야 하는 양이 양론적으로 예측 가능해 운영이 편리한 이점이 있다(Crittenden *et al.*, 2012). 국내에서 광산배수처리에 산화법을 적용한 사례는 Ji *et al.* (2010)에 의해 보고되었으며, 과산화수소(H_2O_2)를 옥동광산의 산성광산배수에 주입하여 Mn, Mg, Zn을 각각 90% 이상 제거한 결과를 보고하였다.

정수처리시설에서 다루는 상수도 원수와 광산배수의 가장 큰 차이는 용존 철(Fe^{2+})의 농도이다. 광산배수에 용존된 Fe^{2+} 는 산화환원반응에 매우 민감하여 Mn^{2+} 의 산화제거에 저해요소로 작용할 수 있으나(Hedin and Nairn, 1993), 산화된 철산화물은 그 표면에 다른 금속원소를 흡착하여 용존된 금속원소의 농도를 저감할 수 있는 것으로 보고되었다(Sigg and Stumm, 1982).

이 연구에서는 산화법과 중화법을 이용한 용액 내 Mn 제거효율을 평가하고 광산배수에 다량 존재하는 Fe^{2+} 가 용존 Mn의 제거에 미치는 영향을 확인하였다. 이때, 산화제와 중화제의 주입량에 따른 용액 내 Fe과 Mn의 화학종 변화를 통해 용존 Mn의 제거 기제(mechanisms)를 평가하고 산화법과 중화법의 적합성을 확인하여 향후 광산배수 내 망간 제거를 위한 적용 방안을 모색해 보고자 하였다.

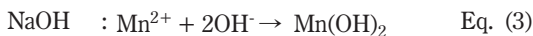
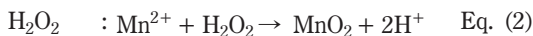
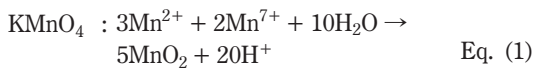
2. 연구방법

2.1. Mn²⁺용액과 광산배수 모사 용액

Mn²⁺용액은 MnSO₄·H₂O (Sigma Aldrich, ≥99%)를 이용하여 초기농도 0.1 M이 되도록 제조하였다. 제조한 용액 내 Mn²⁺의 산화를 방지하기 위해 N₂가스로 약 10분간 purging한 증류수를 사용하였으며 Mn²⁺용액 제조 후 약 5분 동안 purging하여 용존산소를 제거한 후 4°C 조건에서 보관하였다. 또한, 광산배수와 같이 용존 된 철(Fe)의 농도가 높은 용액을 모사하기 위해 FeSO₄·7H₂O (Sigma Aldrich, ≥99%)를 이용하여 1 M의 Fe²⁺ 용액을 제조하였으며, Mn²⁺용액과 동일한 방법으로 Fe²⁺의 산화를 방지하였다. 이후 실험에 사용한 용액 내 Fe²⁺와 Mn²⁺의 농도는 국내 광산배수의 조사결과를 반영하여 각각 1 mM, 0.1 mM로 조절하였다(Table 1). 또한, Fe²⁺가 없는 용액에서 산화 및 중화에 의한 Mn²⁺의 거동을 확인하기 위해 Fe²⁺를 넣어주지 않은 Mn²⁺용액을 추가로 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2. 산화법 및 중화법을 이용한 용존 Mn의 제거

산화법에 의한 용존 Mn의 제거는 KMnO₄ (DAEJUG, ≥99.3%), H₂O₂ (DAEJUNG, 30%) 이용하여 수행하였고 중화법에 의한 용존 Mn의 제거는 NaOH (YAKURI, ≥96%)를 이용하였다. 용존 Mn제거 실험은 20 mL의 Mn²⁺용액에 산화제와 중화제를 각각 주입하였으며, KMnO₄, H₂O₂, NaOH의 주입농도는 Eq. (1)~(3)을 따라 용존 된 Mn²⁺와의 반응 몰 비가 0.1, 0.67, 1.0, 2.0이 되도록 주입하였다.

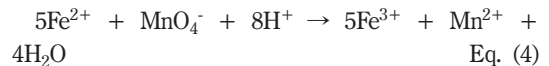


산화법과 중화법에 의한 Mn²⁺의 반응시간을 도출하기 위해, Eq. (1)과 Eq. (3)의 반응 몰비를 기준으로

시간에 따른 Mn²⁺의 제거량을 확인한 결과 5분 이후 평형에 도달하는 결과를 보였다. 따라서 이후 모든 실험에서는 산화제와 중화제를 주입한 후 교반기(Dahan, SMHS-6)를 이용하여 200 rpm, 25°C조건에서 5분동안 교반하여 실험을 진행하였다. 실험을 진행하는 동안 용액의 pH와 Eh변화는 pH multimeter (Thermo Scientific, Orion Versa Star Pro)를 사용하여 측정하였으며, 반응 종료 후 채취한 시료는 0.45 µm filter (Whatman, 6784-1304)로 여과하여 분석에 사용하였다. 용존 Mn과 Fe의 농도는 ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 7300, USA)를 사용하여 각각 257.601 nm, 238.204 nm 파장을 이용하여 측정하였다.

2.3. Fe²⁺가 산화법 및 중화법에 의한 용존 Mn의 제거에 미치는 영향

광산배수에는 다양한 용존이온이 존재하고 특히, 용존 된 Fe²⁺의 농도는 다른 원소의 농도에 비해 높게 나타난다. 광산배수에 용존 된 Fe²⁺는 산화환원전위 변화에 매우 민감하여 지표환경에서 Fe³⁺로 산화될 수 있다. 또한, Fe²⁺의 산화는 Eq. (4)와 같이 Mn⁷⁺의 환원을 유도하여 용액 내 Mn²⁺의 농도를 증가시킬 수 있다(Masterton *et al.*, 1983).



광산배수에 다량으로 존재하는 Fe²⁺가 산화제 및 중화제를 활용한 Mn 제거에 미치는 영향을 평가하기 위해 20 mL의 광산배수 모사용액에 KMnO₄, H₂O₂, NaOH를 넣어주었다. 이때 주입해준 산화제와 중화제는 앞선 용액 내 Mn 제거 실험과 동일하게 수행하였으며 약 5분이 경과한 후 상등액을 채취하여 0.45 µm filter로 여과 후 용존 된 Mn의 농도를 측정하였다. 또한, 실험에 사용한 Mn의 화학종 변화(Mn⁷⁺, Mn²⁺)를 확인하기 위해 비색법을 사용하여 Vis-spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, GENESYS 30)로 525 nm 파장에서 분석을 진행하였다. 또한, 산화법과 중화법 적용 후 Mn²⁺용액과 광산배수 모사 용액의

Table 1. The average concentration of Fe and Mn in mine drainage domestic abandoned mine

Mine site	Avg. ± 95% (mM)		References
	Fe	Mn	
Il-Kwang	5.3 ± 1.6	0.2 ± 0.1	Lee and Yim., 2020
Yeonhwa II	0.9 ± 1.5	0.5 ± 0.6	Lee <i>et al.</i> , 2011
Other abandoned mine (272*)	1.2 ± 0.4	0.1 ± 0.0	Oh and Shim., 2003

*Number of data

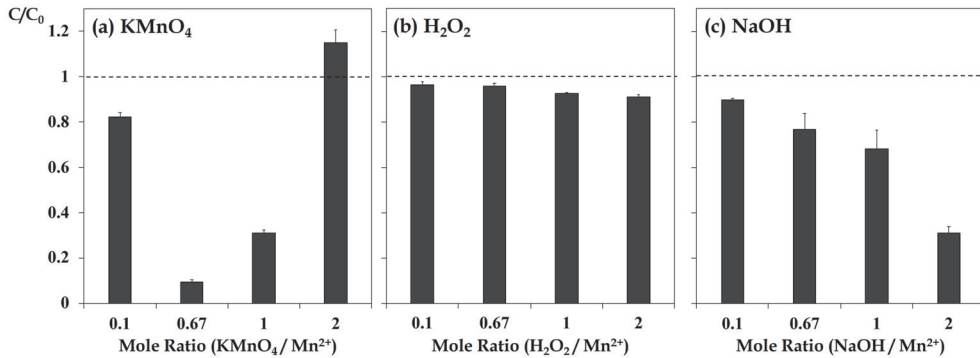


Fig. 1. Variations of Mn concentration in Mn-solution with Chemical/Mn²⁺ ratios.

pH-Eh 조건을 활용하여 Mn과 Fe의 상안정영역 (species stability field)을 Geochemist's Workbench (GWB)를 이용하여 확인하고 각각의 화학종 변화와 농도변화의 기제를 확인하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 산화법 및 중화법에 의한 용존 Mn의 제거
산화제인 KMnO₄, H₂O₂의 주입에 의한 용존 Mn의 제거효율을 확인하였다. Mn 용액에 KMnO₄를 넣어준 실험에서는 Mn²⁺와 물 비율이 0.67인 조건에서 약 90.4%의 Mn이 제거되어(C/C₀=9.6%) 가장 높은 제거율을 보였다(Fig. 1a). 그러나 KMnO₄/Mn²⁺를 1로 증가시켜준 경우 용존 Mn의 제거율이 68.9%로 나타났으며, KMnO₄/Mn²⁺를 2로 조절하여 주입한 경우 용존 Mn의 농도가 오히려 15% 증가하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 Eq. (1)을 따라 산화제인 KMnO₄와 용액 내 Mn²⁺의 최적 반응 몰비를 초과할 경우, 주입해준 KMnO₄에 의해 용액 내 Mn의 농도가 증가할 수 있음을 보여준다.

산화제인 H₂O₂의 주입량에 따라 용존 Mn의 제거율을 확인한 결과, H₂O₂/Mn²⁺를 2로 조정할 경우 가장 높은 Mn 제거율(9.0%)을 보였다(Fig. 1b). 주입한 H₂O₂의 산화력에 의해 Mn²⁺가 Mn⁴⁺로 산화되어 MnO₂의 형태로 침전할 것이라 예상했던 반응은 주어진 조건에서 잘 나타나지 않으며 반응용액의 pH 및 Eh변화도 나타나지 않았다.

중화제인 NaOH의 주입량에 따라 용액으로부터 제거되는 Mn의 농도는 NaOH/Mn²⁺ 몰 비와 비례하여 증가하였고 최대 제거율은 82.6%로 나타났다(Fig. 1c). 또한, NaOH와 Mn²⁺의 몰 비율과 비례하여 pH가 점

차 증가하였으나 Eh변화는 나타나지 않아, 중화제를 사용한 용존 Mn의 제거는 Mn²⁺의 산화보다는 Mn²⁺와 OH가 MnOH₂로 침전하여 나타난 결과로 판단된다.

3.2. Fe²⁺가 산화법 및 중화법에 의한 용존 Mn의 제거에 미치는 영향

Mn 용액에 Fe²⁺의 농도가 1 mM이 되도록 주입해준 광산배수 모사 용액에 산화법과 중화법을 각각 적용하여 Mn의 제거효율을 확인하였다. 산화제인 KMnO₄의 주입량이 증가함에 따라 용액 내 총 Mn의 농도는 초기농도보다 점차 증가하여 Fe²⁺를 주입하지 않은 실험과 다른 결과를 보였다(Fig. 2a). 용액 내 총 Mn의 증가와 달리 용존 된 Fe의 농도는 KMnO₄ 주입량에 비례하여 점차 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 주입해준 KMnO₄의 Mn⁷⁺가 환원되는 과정에서 Mn²⁺의 산화보다 Fe²⁺의 산화가 더욱 우선하게 진행되어 나타난 결과로 판단된다(Nairn and Hedin, 1993). 특히, Mn²⁺와 Fe²⁺의 표준산화전위(Standard Oxidation Potential)는 각각 -1.28 V, -0.77 V로 Fe²⁺가 더욱 우선한 산화력을 갖는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 KMnO₄를 이용한 산화법 적용과정에서 Fe²⁺에 의해 용존 Mn²⁺의 산화와 제거가 저해될 수 있음을 보여준다.

산화력이 강한 H₂O₂를 광산배수 모사 용액에 주입한 실험에서는 H₂O₂의 주입량이 증가함에 따라 용액의 pH가 약 3.5까지 감소하였다. 광산배수 모사 용액 내 Mn²⁺의 제거율은 H₂O₂/Mn²⁺ 몰 비에 관계없이 약 10%를 보였고, Fe²⁺는 H₂O₂/Mn²⁺ 몰 비를 2로 조정할 경우 약 38%의 제거율은 보였다. 이러한 결과는 Eq. (5)와 같이 주입해준 H₂O₂에 의해 Fe²⁺가 산화되고 수소이온이 생성된 영향으로 판단된다.

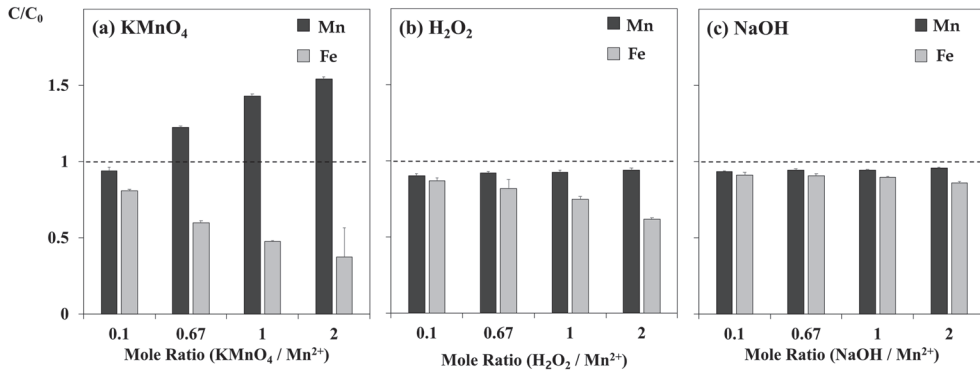
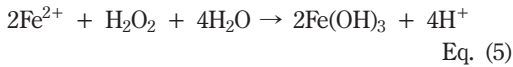


Fig. 2. Variations of Mn and Fe concentration in artificial mine drainage with Chemical/Mn²⁺ ratios.



Eq. (5)에 따르면 H₂O₂와 Fe²⁺의 적정 반응 몰 비는 0.5이고, H₂O₂를 최대로 주입한 실험에서 H₂O₂/Fe²⁺의 몰 비는 0.2로 계산되어 이론상 약 40%의 철을 산화하여 제거할 수 있다. 이러한 결과는 실험에서 나타난 Fe의 제거율(약 38%)과 유사한 결과로 산화제인 H₂O₂는 용액 내 Fe²⁺가 존재할 경우 Mn²⁺의 산화보다 Fe²⁺의 산화를 더욱 효과적으로 진행하는 것으로 판단된다.

중화제인 NaOH를 주입한 실험에서는 Mn과 Fe의

제거율이 매우 낮은 결과를 보였다(Fig. 2c). 특히, Fe²⁺가 없는 용액에서와는 달리 NaOH의 농도가 증가 하더라도 pH와 Eh 변화가 나타나지 않아 주입해준 중화제의 양은 용액 내 Fe²⁺가 Mn²⁺의 제거에 효과적이지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 산화법(KMnO₄)에 의한 용존 Mn의 지구화학적 안정성 변화

앞선 실험에서 용액 내 Fe²⁺의 존재 여부는 산화제를 이용한 Mn²⁺의 제거에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Fe²⁺와 Mn²⁺의 산화력에 기

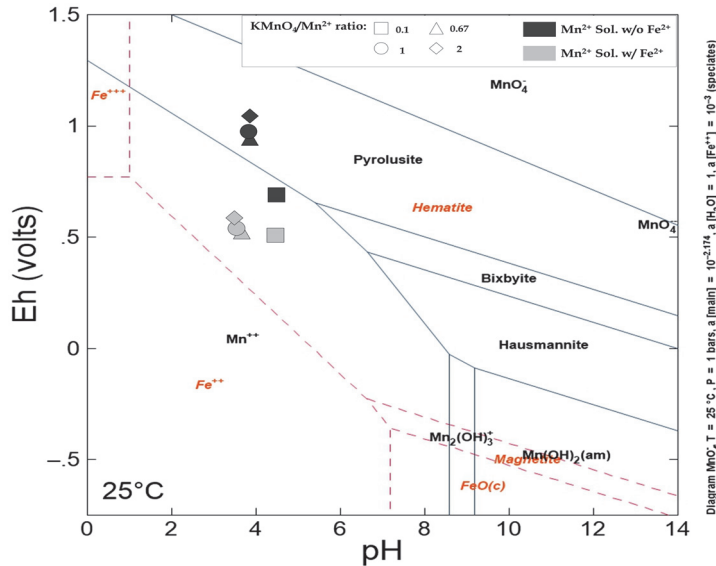
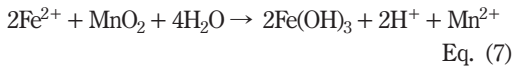
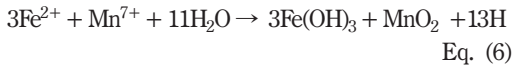


Fig. 3. The pH-Eh diagram of Mn and Fe with KMnO₄ injection.

인한 것으로 판단되며, Fe^{2+} 는 Eq. (6)과 Eq. (7)과 같이 주입해준 Mn^{7+} 의 환원을 유도하여 Mn 산화물의 형성을 통한 침전제거를 저해하고 오히려 용액 내 Mn^{2+} 의 농도를 증가시키는 결과를 보여준다.



산화법에 의해 침전 제거된 Mn의 안정성 여부를 판단하기 위해 $KMnO_4/Mn^{2+}$ 의 몰 비에 따라 실험을 진행하면서 나타난 pH와 Eh의 변화를 반영하여 pH-Eh diagram을 작성하였다(Fig. 3). 용액 내 Fe^{2+} 가 주입되지 않은 Mn^{2+} 용액에 $KMnO_4$ 를 이용한 산화법을 적용한 경우, 검은색의 침전물이 형성되었고 이는 Eq. (1)과 같이 Mn^{2+} 와 Mn^{7+} 가 산화 및 환원되어 형성된 Mn^{4+} 의 침전물(MnO_2)로 판단된다. 또한, 진행한 실험의 pH, Eh 조건은 망간산화물인 Pyrolusite (MnO_2)가 안정한 영역에 해당하여 실험을 통해 확인한 검은색의 침전물이 망간의 산화·환원에 의한 침전물임을 보여준다. 그러나 용액에 Fe^{2+} 가 존재할 경우 용액 내 Mn은 주로 Mn^{2+} 로 존재하여 Mn 산화물이 형성되지 않는 것으로 나타났다. 다만, 실험을 진행하면서 나타난 pH-Eh 조건에서 Fe는 산화철인 Hematite (Fe_2O_3)가 안정한 결과를 보여 Fig. 2a에서 보여준 용액 내 Fe의 침전제거가 활발하게 진행되었음을 보여준다.

3.4. 산화법($KMnO_4$)에 의한 용존 Mn의 화학종 변화

$KMnO_4$ 를 이용한 용존 Mn의 산화제거 실험 결과, $KMnO_4/Mn^{2+}$ 의 비율은 용액 내 Mn 제거에 매우 중요

한 것으로 나타났다. 실험에 적용한 한 $KMnO_4/Mn^{2+}$ 의 몰 비율은 0.1, 0.67, 1.0, 2.0으로 산화법 적용 후 각각의 용존 Mn의 농도는 4.2 mg/L, 0.5 mg/L, 1.6 mg/L, 5.9 mg/L로 나타났다. 이러한 결과는 Mn^{2+} 용액의 초기농도인 5.1 mg/L를 기준으로 계산한 제거율에서도 큰 차이를 보였으며, $KMnO_4/Mn^{2+}$ 의 몰 비율을 2.0으로 조정된 실험에서는 오히려 용액 내 Mn의 농도가 증가하는 결과를 보였다. $KMnO_4$ 를 이용한 산화법 적용과정에서 검은색의 침전물이 형성되면서 Mn 용액이 투명해지는 현상이 나타났지만, $KMnO_4/Mn^{2+}$ 의 몰 비율을 2.0으로 조정된 실험에서는 침전물 형성 이후에도 용액이 붉은색을 보여 용액 내 Mn^{7+} 가 잔류하고 있음을 확인하였다(Fig. 4).

산화법 적용 후, 용존 된 Mn의 화학종을 확인한 결과 Eq. (1)을 기준으로 도출한 $KMnO_4/Mn^{2+}$ 의 적정 몰 비율인 0.67을 초과한 경우 용액 내 Mn^{7+} 가 잔류하는 것으로 나타났다(Fig 5a). 이러한 결과는 주입한 산화제의 Mn^{7+} 와 반응할 Mn^{2+} 가 모두 산화되어 더 이상 반응하지 못한 Mn^{7+} 가 잔류한 것으로 판단되며 산화법 적용 시 적정량의 산화제 주입이 매우 중요함을 보여준다. 망간 용액에 Fe^{2+} 를 주입하여 광산배수를 모사한 용액에서는 산화법 적용 후 용액 내 Mn의 화학종은 주로 Mn^{2+} 로 잔류하는 Mn^{7+} 가 급격히 감소하였다(Fig. 5b). 이러한 화학종 변화는 Eq. (6)과 Eq. (7)의 과정과 같이 용액에 Fe^{2+} 가 존재할 경우 Mn^{7+} 를 Mn^{2+} 로 환원시켜 용액 내 Mn^{2+} 의 농도를 오히려 증가시킬 수 있음을 보여준다. 따라서, 광산배수와 같이 다량의 Fe^{2+} 가 존재하는 경우 용액 내 Mn의 산화 제거가 Fe^{2+} 의 산화에 의해 매우 제한적으로 진행될 것으로 판단된다.

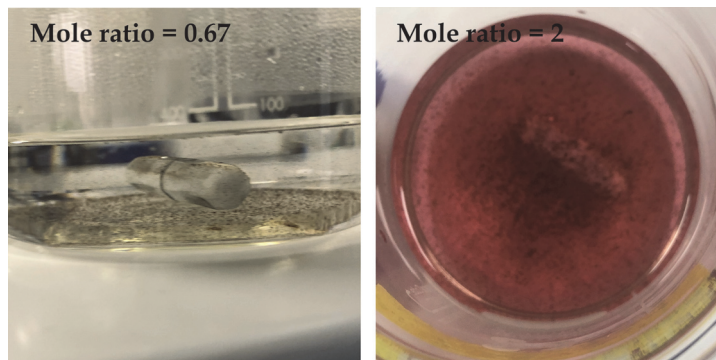


Fig. 4. Color changes of Mn-solution by $KMnO_4/Mn^{2+}$ ratios.

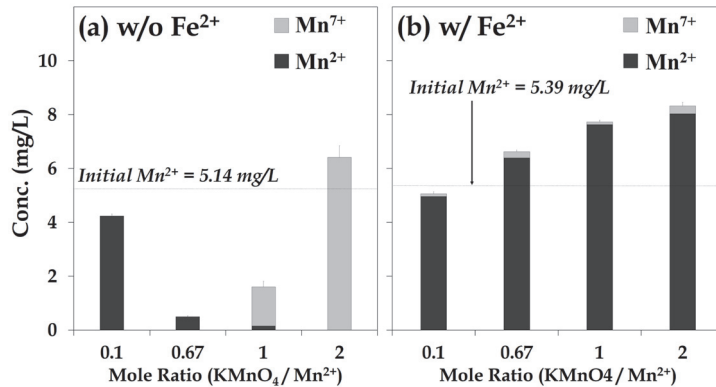


Fig. 5. Variations of Mn species with KMnO₄/Mn²⁺ ratios. (a) Mn-solution, (b) artificial mine drainage.

4. 결 론

산화법과 중화법을 이용하여 광산배수에 존재하는 Mn의 제거 가능성과 효율을 평가하였다. 특히, 광산배수에 다량으로 존재하는 Fe²⁺가 Mn의 제거에 미치는 영향을 확인하기 위해 Mn 용액과 광산배수 모사 용액을 이용하여 실험을 진행하였다. 용액 내 Fe²⁺가 존재하지 않은 경우, KMnO₄ 주입을 통해 최대 90.4%의 Mn²⁺가 제거되어 H₂O₂, NaOH를 주입한 경우보다 높은 제거율을 보였다. 그러나 적정 주입량을 초과하여 KMnO₄를 주입할 경우 반응에 참여하지 않은 Mn⁷⁺의 잔류로 인해 용액 내 Mn의 농도가 오히려 증가하고 용액이 붉은색을 보여 KMnO₄의 적정 주입량을 고려할 필요가 있는 것으로 판단된다. 광산배수와 같이 용액 내 다량의 Fe²⁺가 존재하는 경우, 산화제와 중화제 모두 Mn²⁺의 제거효율이 감소하는 결과를 보였다. 특히, KMnO₄를 주입한 실험에서는 오히려 용존 Mn의 농도가 증가하는 결과도 보였는데, 이러한 결과는 광산배수 모사 용액에 존재하는 Fe²⁺에 의해 Mn²⁺의 산화가 저해되고 Mn⁷⁺의 환원이 활발히 진행되어 나타난 결과로 판단된다. 용액 내 Mn의 지구화학적 안정성 및 침전물 형성 그리고 Mn의 화학종 변화에서도 Fe²⁺의 유무에 따라 다른 결과를 보였다. 이러한 결과는 광산배수와 같이 용액 내 Fe²⁺가 존재하는 경우, 산화법을 이용하여 Mn²⁺을 제거하기 위해서는 Fe²⁺를 먼저 제거하여 Mn의 제거가 원활히 진행될 수 있도록 할 필요가 있음을 보여준다.

사 사

이 연구는 2019년도 강원대학교 대학회계 학술연구

조성비의 지원 및 한국광해관리공단 광해방지기술개발 사업의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- Ahmad, B.J., Cheng, W.H., Low, W.M., Nora'aini, A. and Megat Mohd Noor, M.J. (2005) Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, v.182, p.347-353.
- Banks, D.L., Younger, P.L., Arnesen R.T., Iversen E.R. and Banks, S.B. (1997) Mine water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.*, v.32, p.154-174.
- Choi, Y.J., Choi, Y.W., Lee, A.N. and Kim, K.W. (2017) Use of light emitting diode for enhanced activity of sulfate reducing bacteria in mine drainage treatment process under extreme cold. *Econ. Environ. Geol.*, v.50, p.251-256
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J. and Tchobanoglous, G. (2012) *MWH's Water treatment: Principles and Design*, 3rd (ed.), John Wiley, New York, p.1553-1568.
- Hedin, R.S. and Nairn, R.W. (1993) Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage. In Moshiri G.A. (ed.) *Constructed wetlands for water quality improvement*. CRC Press, Boca Raton, p.187-195.
- Ji, M.K., Yoon, H.S., Ji, E.D., Lee, W.R., Park, Y.T., Yang, J.S., Jeon, B.H., Shim, Y.S., Kang, M.H. and Choi, J.Y. (2010) Development of control technology for acid mine drainage by coating on the surface of pyrite using chemicals. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, v.15, p.46-52.
- Ji, S.W. and Cheong, Y.W. (2005) Experiment of reactive media selection for the permeable reactive barrier treating groundwater contaminated by acid mine drainage. *Econ. Environ. Geol.*, v.38, p.237-245.
- Ji, S.W., Cho, D.W., Yim, G.J., An, J.M., An, G.O., Jang, J.Y. and Cheong, Y.W. (2020) Fundamental study on adsorption of manganese in water using manganese-oxide coated sand(MCS) generated in a filtration tank

- of a mine drainage treatment facility. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.57, p.249-256.
- Kim, D.K., Ji, W.H., Kim, D.M., Park, H.S. and Oh, Y.S. (2018) Evaluation of Mn removal efficiency from the mine drainage in the presence of Fe using slag complex reactors. *Econ. Environ. Geol.*, v.51, p.401-407.
- Kim, Y.H. (2009) Health effects of manganese and some recent issues in manganese neurotoxicity research, *Korean J. Occup Environ Med.*, v.21, p.87-105.
- KMOE (2015) Drinking water quality standards, Korean Ministry of Environment, Seoul, v.621, p.1-3.
- Larsen, N.A., Pakkenberg, H., Damsgaard, E. and Heydorn, K. (1979) Topographical distribution of arsenic, manganese, and selenium in the normal human brain. *Journal of the Neurological Sciences*, v.42, p.407-416.
- Lai, H. and McNeill, L.S. (2006) Chromium Redox Chemistry in Drinking Water Systems. *Journal of Environmental Engineering*, v.132, p.842-851.
- Lee, K.Y., Jang, M., Park, I.G., Um, T.Y. and Lim, K.H. (2013) A study on the application of manganese oxidizing bacteria for manganese treatment in acid mine drainage. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.35, p.564-570.
- Lee, M.H., Kim, Y.H. and Kim, J.J. (2019) Characteristics of removal and precipitation of heavy metals with pH change of artificial acid mine drainage. *Econ. Environ. Geol.*, v.52, p.529-539.
- Lee, P.K., Kang, M.J. and Choi, S.H. (2011) Temporal and Spatial Variation and Removal Efficiency of Heavy Metals in the Stream Water Affected by Leachate from the Jiknaegol Tailings Impoundment of the Yeonhwa II Mine. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, v.16, p.19-31.
- Lee, Y.N. and Yim, S.B. (2020) Study on Zeolite-Slag Ceramics for Treatment of Acid Mine Drainage from Il-kwang Mine. *Journal of Korea Society of Water Science and Technology*, v.28, p.75-84.
- Lee, Y.S., Do, S.H., Kwon, Y.E., Hong, S.H. (2016) Manganese removal by KMnO_4 : Effects of bicarbonate and the optimum conditions. *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, v.30, p.207-213.
- Lewis, A.E. (2010) Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, v.104, p.222-234.
- Masterton, W.L., Slowinski, E.J. and Stanitski, C.L. (1983) *Chemical principles: alternate edition with a qualitative analysis supplement*. Saunders College Pub., Philadelphia, p.445-446.
- Mettler, S., Abdelmoula, M., Hoehn, E., Schoenenberger, R., Weidler, P. and Gunten, U.V. (2001) Characterization of iron and manganese precipitates from an in-situ groundwater treatment plant. *Ground water*, v.39, p.921-930.
- Oh, J.I. and Shim, Y.S. (2003) Statistical analysis of water quality of domestic acid mine drainage (AMD). *Journal of The Korean Society of Civil Engineers*, v.23, p.587-596.
- Oh, Y.S., Park, H.S., Kim, K.D. and Ji, W.H. (2020) Evaluation of Cu removal from mine water in passive treatment methods; field pilot experiments. *Econ. Environ. Geol.*, v.53, p.235-244.
- Park, H.S., Kim, D.M., Oh, Y.S., Ji, W.H., Park, M.J., Lee, J.S., Lee, J.U. and Ko, M.S. (2018) Application method for SAPS substrate materials according to mine drainage properties, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.55, p.395-404.
- Patil, D.S., Chavan, S.M. and Oubagaranadin, J.U.K. (2016) A review of technologies for manganese removal from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.4, p.468-487.
- Röllin, H.B. and Nogueira, C.M.C.A. (2011) Manganese: environmental pollution and health effects. In Nriagu (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health*, p.617-629.
- Sigg, L. and Stumm, W. (1981) The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) surface. *Colloids and Surfaces*, v.2, p.101-117.
- Xuwen, H.E., Huimin, Y. and Yong, H.E. (2010) Treatment of mine water high in Fe and Mn by modified manganese sand. *Mining Science and Technology*, v.20, p.571-575.