



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년11월03일  
 (11) 등록번호 10-1456132  
 (24) 등록일자 2014년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C22B 3/04 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)  
 C22B 7/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0128405  
 (22) 출원일자 2012년11월13일  
 심사청구일자 2012년11월13일  
 (65) 공개번호 10-2014-0061162  
 (43) 공개일자 2014년05월21일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2004202488 A\*  
 JP2010526209 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국지질자원연구원  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
 정영욱  
 대전 유성구 왕가봉로 23, 1110동 202호 (노은동, 열매마을11단지)  
 지상우  
 대전 유성구 노은로 353, 301동 901호 (하기동, 송림마을3단지아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 임승섭

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김준규

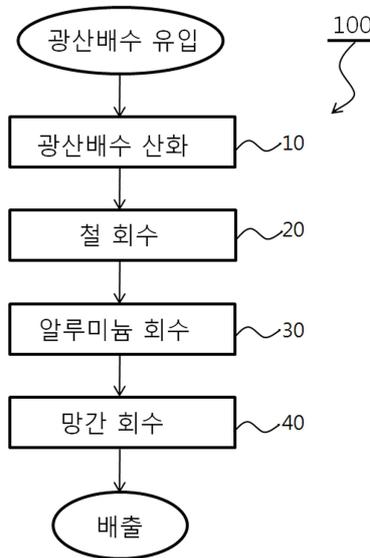
(54) 발명의 명칭 **광산배수 중 유용금속의 선택적 회수 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 광산배수 또는 광산배수 처리시 발생하는 폐슬러지로부터 유용 금속을 회수하기 위한 것이다.

본 발명에서는, 광산으로부터 배출되는 광산배수 또는 슬러지를 용해시킨 슬러지액에 pH 조절액을 투입하여 광산배수(슬러지액)의 pH를 미리 설정된 복수의 단계로 순차적으로 상승시키는 단계 및 각 단계에서 침전되는 금속을 회수하는 단계를 포함하여 이루어진다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**임길재**

대전 유성구 가정로 63, 110동 707호 (신성동, 럭키하나아파트)

**서의영**

강원 춘천시 돌담길 18-1, 102호 (효자동)

**채병곤**

대전 유성구 반석동로 33, 507동 1601호 (반석동, 반석마을5단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2012-022

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업-기관고유임무형-기본

연구과제명 광산개발에 따른 지질환경재해 확산제어 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2014.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

광산으로부터 배출되는 광산배수에 NaOH, CaOH<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 적어도 하나로 선택된 pH 조절액을 투입하여 상기 광산배수의 pH를 미리 설정된 복수의 단계로 순차적으로 상승시키는 단계; 및

상기 각 단계에서 침전되는 금속을 회수하는 단계;를 포함하여 이루어지며,

상기 광산배수의 pH는 제1단계 내지 제3단계의 3개의 구간으로 형성하되,

상기 제1단계에서는 상기 광산배수를 pH 3.5~4.5의 범위에서 형성하여 철수산화물을 회수하며,

상기 제2단계에서는 상기 광산배수를 pH 4.5~5.5의 범위에서 형성하여 알루미늄수산화물을 회수하고,

상기 제3단계에서는 상기 광산배수를 pH 7.5~9.5의 범위에서 형성하여 망간수산화물을 회수하되,

상기 광산배수에 산화제를 투입하여 2가 철이온을 3가 철이온으로 산화시키는 것을 특징으로 하는 광산배수 내 유용금속의 선택적 회수방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 광산배수를 복수의 수용조에 순차적으로 이동시키면서,

상기 각 수용조에서 상기 광산배수의 pH를 상기 각 단계에 맞게 조절하여 상기 유용금속을 선택적으로 회수하며,

상기 각 수용조에서는 상기 광산배수를 교반하는 것을 특징으로 하는 광산배수 내 유용금속 회수방법.

**청구항 7**

광산으로부터 배출되는 광산배수의 정화처리시설에 침전된 폐슬러지를 수집하는 단계;

상기 폐슬러지에 산용액을 투입하여 용해시켜 슬러지액을 형성하는 단계;

상기 슬러지액에 NaOH, CaOH<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 적어도 하나로 선택된 pH 조절액을 투입하여 상기 슬러지액의 pH를 미리 설정된 복수의 단계로 순차적으로 상승시키는 단계; 및

상기 각 단계에서 침전되는 금속을 회수하는 단계;를 포함하며,

상기 광산배수의 pH는 제1단계 내지 제3단계의 3개의 구간으로 형성하되,

상기 제1단계에서는 상기 광산배수를 pH 3.5~4.5의 범위에서 형성하여 철수산화물을 회수하며,

상기 제2단계에서는 상기 광산배수를 pH 4.5~5.5의 범위에서 형성하여 알루미늄수산화물을 회수하고,

상기 제3단계에서는 상기 광산배수를 pH 7.5-9.5의 범위에서 형성하여 망간수산화물을 회수하되,

상기 광산배수에 산화제를 투입하여 2가 철이온을 3가 철이온으로 산화시키는 것을 특징으로 하는 광산배수 내 유용금속의 선택적 회수방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제7항에 있어서,

상기 슬러지액을 복수의 수용조에 순차적으로 이동시키면서,

상기 각 수용조에서 상기 슬러지액의 pH를 상기 각 단계에 맞게 조절하여 상기 유용금속을 선택적으로 회수하며,

상기 각 수용조에서는 상기 슬러지액을 교반하는 것을 특징으로 하는 광산배수 내 유용금속 회수방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 광산 환경 복원 및 리사이클링 기술에 관한 것으로서, 특히 광산 배수 또는 광산 배수 슬러지 내에 포함되어 있는 철, 알루미늄, 망간 등의 유용 금속을 선택적으로 분리, 회수하기 위한 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 휴, 폐광된 광산으로 인하여 발생하는 환경오염으로는 지반 침하, 폐석과 광미의 유실로 인한 하천 매몰 및 토양의 중금속 오염, 갭구 유출수와 폐석 침출수에 의한 수질오염 등을 들 수 있다. 특히, 지하 폐광석 더미로부터 나오는 이른바 산성광산배수에 의한 수질오염 문제는 매우 심각한 문제를 자아내고 있다.

[0003] 이러한 산성광산배수의 정화방법은 크게 적극적 처리법(active treatment)과 소극적 처리법(passive treatment)으로 나뉘어진다.

[0004] 적극적 처리법은 중화제를 이용한 pH조절, 이온교환과 흡착, 응집, 여과 등이 있다. 그러나, 이러한 적극적 처리법은 처리효율은 우수하지만 장비, 화학약품, 인력, 동력이 지속적으로 투입되어야 하므로 유지비용이 비싸게 든다는 문제가 있으므로, 시설투자비와 유지비가 적극적 처리법에 비하여 매우 적게 소모되는 소극적 처리법 즉, 자연정화법이 많이 이용되고 있다.

[0005] 소극적 처리법으로는 ALDs(anoxic limestone drains), OLD(oxic limestone drains) 등의 석회석을 이용한 중화 처리방식과 호기성 및 혐기성 인공 소택지, SAPS(successive alkalinity-producing systems) 또는 RAPS 등이 있다.

[0006] 상기한 바와 같이, 종래의 광산배수처리에는 주로 수질오염 및 토질오염을 방지하기 위한 차원에서 소극적으로 이루어졌으며, 적극적인 개념에서 광산배수를 산업적으로 재활용하기 위한 노력이 국내에서는 전혀 이루어지지 않았다.

[0007] 광산배수에는 철, 알루미늄, 망간, 구리, 아연 등 산업적으로 활용가능한 유용 금속들이 다량 용존되어 있으며, 광산배수처리에서 발생하는 슬러지에도 이러한 금속들이 다량 함유되어 있다. 그러나 이들은 다양한 금속의 산화물 및 수산화물형태로 불균질하게 혼재되어 있고, 일부의 금속들은 물리, 화학적 거동이 유사하여 이들로부터 금속들을 선택적으로 회수하기가 용이하지 않아 경제적 가치가 인정되지 않았으며 폐기물로 처리되었다.

[0008] 그러나, 다양한 금속이 수산화물/산화물 형태로 혼재되어 있는 광산배수나 슬러지로부터 개별 금속들을 선택적으로 회수할 수 있는 기술의 개발을 통해 폐광에 대한 적극적인 활용이 요청되고 있다.

[0009] 한편, 상기한 바와 같이 광산배수 및 슬러지로부터 유용 금속을 회수하는 공정은 기존의 소극적 개념의 광산배수 정화처리와 함께 이루어지게 함으로써 경제적이면서도 정화처리에 지장을 주지 않는 기술의 개발이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 광산배수에 대한 소극적 처리 개념을 넘어, 광산배수로부터 철, 알루미늄, 망간 등의 유용 금속을 회수하여 산업적으로 활용하기 위한 적극적 개념의 폐광 재활용 기술을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 광산배수 내 유용금속의 선택적 회수 방법은, 광산으로부터 배출되는 광산배수에 pH 조절액을 투입하여 상기 광산배수의 pH를 미리 설정된 복수의 단계로 순차적으로 상승시키는 단계 및 상기 각 단계에서 침전되는 금속을 회수하는 단계;를 포함하여 이루어진 것에 특징이 있다.

[0012] 또한 본 발명에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법은, 광산으로부터 배출되는 광산배수의 정화처리시설에 침전된 폐슬러지를 수집하는 단계; 상기 폐슬러지에 산용액을 투입하여 용해시켜 슬러지액을 형성하는 단계; 상기 슬러지액에 pH 조절액을 투입하여 상기 슬러지액의 pH를 미리 설정된 복수의 단계로 순차적으로 상승시키는 단계; 및 상기 각 단계에서 침전되는 금속을 회수하는 단계;를 포함하여 이루어진 것에 특징이 있다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 광산배수 또는 슬러지액의 pH는 제1단계 내지 제3단계의 3개의 구간으로 형성하되, 상기 제1단계에서는 상기 광산배수 또는 슬러지액을 pH 3.5~4.5의 범위에서 형성하고, 상기 제2단계에서는 상기 광산배수 또는 슬러지액을 pH 4.5~5.5의 범위에서 형성하고, 상기 제3단계에서는 상기 광산배수 또는 슬러지액을 pH 7.5~9.5의 범위에서 형성하는 것이 바람직하다.

[0014] 그리고, 본 발명에서 상기 제1단계에서는 철수산화물을 회수하며, 상기 제2단계에서는 알루미늄수산화물을 회수하고, 상기 제3단계에서는 망간수산화물을 회수할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에서, 상기 광산배수 또는 슬러지액에 산화제를 투입하여 2가 철이온을 3가 철이온으로 산화시키는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0016] 본 발명에서는 광산배수 또는 폐슬러지로부터 철, 알루미늄, 망간 등을 선택적으로 회수함과 동시에 광산배수에 대한 중화처리를 함께 수행할 수 있어 산업적 측면과 환경적 측면에서 모두 유리하다는 이점이 있으며, 광산배수 처리의 경제성 문제를 해결할 수 있다는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0017] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법의 개략적 흐름도이다.
- 도 2는 강원도 삼마태정 광산의 갱구에서 유출된 광산배수의 수질분석표이다.
- 도 3은 본 발명의 제2실시예에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법의 개략적 흐름도이다.
- 도 4는 도 1 및 도 3에 도시된 광산배수 내 유용금속 회수방법의 제1실시예 및 제2실시예를 수행하기 위한 장치의 개략적 구성도이다.
- 도 5는 pH에 따른 금속의 용해도가 나타난 표이다.
- 도 6a 및 도 6b는 산화제 투입 후 pH에 따른 금속의 용해도 및 침전효율이 나타난 표이다.
- 도 7은 중화침전 후 침전된 입자의 입도가 나타난 표이다.
- 도 8의 표는 산화 전의 침전물의 입도분포로서, 도 8a는 철, 도 8b는 알루미늄, 도 8c는 망간에 관한 입도분포

표이다.

도 9의 표는 산화 후의 침전물의 입도분포로서, 도 9a는 철, 도 9b는 알루미늄, 도 9c는 망간에 관한 입도분포 표이다.

도 10은 삼태정 갱내수의 중화 침전물의 침강 곡선이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법은 그 처리대상에 따라 제1실시예와 제2실시예로 구별된다. 즉, 제1실시예에서는 광산으로부터 배출되는 광산배수로부터 유용금속을 직접적으로 회수하는 방식인데 비하여, 제2 실시예에서는 광산배수를 정화처리하기 위한 기존의 설비(예컨대 소택지)에 침전되어 있는 광산배수 슬러지를 전처리하여 슬러지액으로 형성한 후 슬러지액으로부터 유용금속을 회수하는 방식이다.
- [0020] 우선, 제1실시예에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법에 대하여, 도 1을 참조하여 설명한다. 도 1에는 제1실시예에 따른 공정 흐름도가 도시되어 있으며, 도 4에는 본 발명을 수행하기 위한 장치의 개략적 구성이 나타나 있다.
- [0021] 도 1 및 도 4를 참조하면, 제1실시예(100)에서는 광산배수는 산화단계(10)를 거친 후 연속적으로 제1단계(20), 제2단계(30) 및 제3단계(40)를 거치게 하며, 각 단계에서 유용금속을 선택적으로 회수한다.
- [0022] 국내의 광산배수에는 철, 알루미늄, 칼슘, 아연, 카드뮴, 망간 등 다양한 금속들이 용존되어 있으며, 도 2의 표에 나타난 바와 같이, 철과 알루미늄이 다량 포함되어 있다.
- [0023] 본 발명에서는 광산배수 내 다양한 유용금속들 중 특히 철, 알루미늄 및 망간을 분리회수하는 것이 주요한 목적이며, 이를 위하여 철, 알루미늄 및 망간이 pH에 따라 용해도에서 차이가 난다는 점을 이용하였다.
- [0024] 망간은 대략 pH 7.5~9.5 범위에서 침전되며, 알루미늄은 pH 4.5~5.5 범위에서 침전된다. 다만, 철은 pH 3.5~7.5 범위의 넓은 범위에서 침전이 일어난다. 즉, 철은 2가 철이온과 3가 철이온 형태로 존재하는데, 3가 철이온의 경우 pH 3.5~4.5 수준에서 침전이 이루어지지만, 2가 철이온은 주로 4.5~7.5 범위에서 침전되기 때문이다.
- [0025] 상기한 바와 같이, 철의 용해도가 넓은 pH 범위에 걸쳐 있으므로, pH 4.5~5.5 범위에서 철과 알루미늄이 함께 침전되므로 금속을 개별적으로 회수할 수 없는 문제가 발생한다.
- [0026] 이에 본 발명의 제1실시예에서는 철과 알루미늄이 함께 침전되는 것을 방지하고자, 광산배수에 산화제를 투입하여 2가 철이온을 3가 철이온으로 산화시키는 산화단계(10)를 거친다.
- [0027] 산화단계(10)에서는 산화조(11)에 광산배수를 수용한 상태에서 과산화수소와 같은 산화제를 투입하고 대략 5분 정도 교반하면서 광산배수 내 2가 철이온이 3가 철이온으로 산화시킨다.
- [0028] 산화단계(10) 후에는 여과장치를 통해 찌거기를 걸러내고 상등액만을 철회수조(21)로 이송시켜 제1단계(20)를 수행한다. 광산배수는 발생 지역에 따라 차이가 있지만, 초기에는 대략 pH 3 정도로 나타나는 것이 일반적이다.
- [0029] 제1단계(20)에서는 pH 조절액을 투입하여 광산배수의 pH를 3.5~4.5의 수준으로 유지시킨다. 바람직하게는 3.5~4의 수준으로 유지하는 것이 좋다. pH 조절액으로는 수산화나트륨 등이 사용될 수 있다. pH 조절액을 통해 광산배수의 pH를 상기한 범위에서 유지시키면서 일정 시간 교반하면 아래의 반응식1과 같이 광산배수 내 철이온이 철수산화물 형태로 철회수조(21)의 하단으로 침전된다.
- [0030]  $Fe^{3+} + 3OH^{-} = FeOH_3 \dots$  반응식1
- [0031] 철회수조(21)의 형상은 다양할 수 있지만, 본 실시예에서는 하부의 직경이 점차 좁아지는 콘 형태이며, 하단부에는 철을 회수하기 위한 파이프라인이 연결되어 있다.
- [0032] 제1단계(20)에서 침전된 철은 회수하고 상등액은 알루미늄 회수조(31)로 이송시켜 제2단계(30)를 수행한다. 제2단계(30)에서는 다시 소석회나 수산화나트륨 등과 같은 알칼리성 pH 조절액을 투입하여 교반하면 광산배수의 pH는 4.5~5.5로 상승되며 일정 시간 동안 이 범위를 유지시킨다.

- [0033] 위에서 언급한 바와 같이, 알루미늄 이온은 위 범위의 pH에서 용해도가 가장 낮기 때문에 아래의 반응식2와 같이 하이드록시기와 결합하여 수산화물 형태를 띠며 알루미늄 회수조(31)의 하단부로 침전하게 된다.
- [0034]  $Al^{3+} + 3OH^{-} = Al(OH)_3 \dots$  반응식2
- [0035] 알루미늄 이온은 광산배수 내에서 3가 형태로 존재하며, 산화제를 투입하여도 전자수의 3가를 그대로 유지하는 것으로 나타나, 산화제 투입에 의한 용해도의 변화는 없는 것으로 확인하였다.
- [0036] 알루미늄 회수조(31)의 하단부에 침전된 알루미늄 수산화물은 하부의 배출구를 통해 별도로 회수된다.
- [0037] 알루미늄 회수조(31)에서 침전되지 않은 상등액은 다시 망간 회수조(41)로 이송시켜 제3단계(40)를 수행한다. 망간은 pH 7.5~9.5에서 용해도가 가장 낮아 수산화물 형태로 침전된다. 이에 망간 회수조(41)에 pH 조절액을 투입 및 교반하여 광산배수의 pH를 상승시키고 일정 시간 유지하면, 아래의 반응식3과 같이 하이드록시기와 결합하여 망간 수산화물로 침전된다.
- [0038]  $Mn^{4+} + 4OH^{-} = Mn(OH)_4 \dots$  반응식3
- [0039] 망간은 광산배수 내에서 2가 또는 4가의 이온으로 존재하는데, 산화제의 투입에 의해 2가의 망간이 4가의 망간으로 산화된다.
- [0040] 본 제1실시예에서 망간은 pH 7.5~9.5의 범위에서 침전되지만, 산화제의 투입 이후에는 2가 망간의 산화로 인하여 pH 7.5~8.5에서 침전이 주도적으로 이루어지는 것으로 확인되었으며, 이에 따라 pH 조절액의 사용량을 줄일 수 있다.
- [0041] 상기한 바와 같이, 본 발명의 제1실시예에서는 광산배수를 산화시키는 산화단계(10)와 철, 알루미늄 및 망간을 각각 개별적으로 침전시켜 회수하는 제1단계(20) 내지 제3단계(40)를 거치면서 광산배수 내의 용존 금속을 분리할 수 있다.
- [0042] 또한 이러한 과정을 통해 광산배수 내의 금속 함량을 획기적으로 저하시키고, 광산배수의 pH가 최종적으로 7.5~8.5 수준으로 중화되므로 광산배수의 배수 기준을 만족시킬 수 있다.
- [0043] 즉, 본 발명의 제1실시예에서는 금속의 선택적 회수와 함께 광산배수의 정화처리를 동시에 진행할 수 있어 폐광의 재활용 차원에서 매우 이로운 뿐만 아니라, 폐광의 환경복원에서 큰 문제로 작용하고 있는 경제성의 문제도 해결할 수 있는 기반을 마련한다는 점에서 그 의미가 매우 크다.
- [0044] 이하, 도면을 참조하여, 본 발명의 제2실시예에 대하여 설명한다. 도 3은 본 발명의 제2실시예에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법의 개략적 흐름도이다.
- [0045] 도 3 및 도 4를 참조하면, 제2실시예(200)에서 산화단계(10), 제1단계(20), 제2단계(30) 및 제3단계(40)는 제1실시예와 그 구성이 완전히 동일하다.
- [0046] 다만, 제2실시예에서는 광산에서 배출되는 광산배수를 직접 처리하는 것이 아니라, 소택지 등 광산배수 처리시설에서 이미 침전되어 있는 슬러지를 처리 대상으로 한다는 점에서 차이가 있다.
- [0047] 광산배수 처리과정에서 발생된 폐슬러지에는 상기한 바와 같이, 철, 알루미늄, 망간, 구리 등 다양한 금속과 다량의 황산염이 침전된 상태로 혼재되어 있다. 따라서 이들로부터 직접적으로 금속을 선택회수할 수는 없으며, 우선 슬러지를 용해시킬 필요가 있다.
- [0048] 이에 본 발명의 제2실시예에서는 먼저 소택지 등의 광산배수 처리시설의 하부에 침전되어 있는 폐슬러지를 굴착하는 수집단계(p1)와 이렇게 수집된 폐슬러지를 용해시켜 슬러지액을 형성하는 용해단계(p2)의 전처리를 거치게 된다.
- [0049] 용해단계(p2)에서는 염산이나 황산 같은 강산 용액을 사용하여 폐슬러지를 모두 용해시켜 광산배수와 같은 상태로 형성한다. 그러나 슬러지액은 광산배수와 달리 금속의 농도가 훨씬 높으므로 금속의 회수의 측면에서는 훨씬 효율적이라는 이점이 있다.
- [0050] 본 제2실시예에서는 우선 수집된 폐슬러지에 대하여 원심분리기 등을 이용하여 탈수한다. 본 실시예에서는 4000rpm으로 진공탈수하였다.
- [0051] 그리고 탈수된 폐슬러지를 10M 황산용액을 사용하여 용해하는데, 대략 폐슬러지 1g에 대하여 황산용액 30ml 정

도를 혼합한다.

- [0052] 상기한 바와 같이, 폐슬러지를 모두 용해시켜 슬러지액을 형성한 후에는 제1실시예와 마찬가지로 산화단계(10), 제1단계(20) 내지 제3단계(40)를 거쳐 각 단계별로 철, 알루미늄 및 망간을 회수한다.
- [0053] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 광산배수 또는 폐슬러지로부터 철, 알루미늄, 망간 등을 선택적으로 회수함과 동시에 광산배수에 대한 중화처리를 함께 수행할 수 있어 산업적 측면과 환경적 측면에서 모두 유리하다는 이점이 있으며, 광산배수 처리의 경제성 문제를 해결할 수 있다는 장점이 있다.
- [0054] 본 출원인은 본 발명에 따른 광산배수 내 유용금속 회수방법에 대한 실험을 수행하였는 바, 이하 그 실험과정 및 결과에 대하여 기술하기로 한다.
- [0055] 선택 침전 시험에 사용된 광산배수는 강원도 삼마태정 폐탄광의 갱구에서 유출되는 갱내수였으며, 20L 용기로 채수하여 실내 시험에 사용하였다. 도 2의 표는 실험 직전 분석한 광산배수의 수질분석 자료이며, 시간 경과에 따른 수질변화를 최소화하기 위해 신속하게 실험을 수행하였다.
- [0056] 실험에 사용된 광산배수의 슬러지의 발생량, 밀도 및 슬러지 침강속도를 구하기 위해서 침강실험을 실시하였다. 2개의 2,000mL 용량의 비이커에 1,000mL씩 삼마태정 광산배수를 투입하고 Jar test에서 60-80rpm 으로 교반하면서 pH가 7에 도달할 때 까지 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 소량씩 첨가하였다. pH가 7에 안정적으로 도달하도록 약 수분 교반을 실시하였다. 비이커 1에서 일부 시료를 100mL 분취하여 부유고체(SS: Suspended Solid)를 구하였다. SS는 무게 감량법에 의하여 측정 하였다. 나머지 비이커의 시료는 1,000mL 눈금 실린더에 붓고 침전물들이 침강하도록 하면서 처음 30분 동안 2분 간격으로, 이후 60분 동안은 10분 간격으로 슬러지 경계부를 기록하고 슬러지 침강속도를 구하였다. 최종 슬러지 부피(mL)의 침강 슬러지 고체함량은 초기 시료부피와 초기 SS 농도를 곱한 값과 같다(식1). 이를 이용하여 최종 슬러지의 밀도와 슬러지 부피비(침전 슬러지 부피(mL)/시료의 부피(mL))를 구하였다.
- [0057] 
$$V_i S_i = V_s S_s \dots(\text{식 } 1)$$
- [0058] 
$$S_s = V_i S_i / V_s$$
- [0059] 여기서,  $V_i$  = 시료 부피 (mL)
- [0060]  $S_i$  = 침강 이전의 초기 SS 농도 (mg/L)
- [0061]  $V_s$  = 최종 침전 슬러지 부피 (mL)
- [0062]  $S_s$  = 침전 슬러지의 고체 함량
- [0063] - 중화침전시험 -
- [0064] pH 조정을 통한 용존금속침전을 위해 가성소다(10M NaOH), 수산화칼슘(0.5M Ca(OH)<sub>2</sub>)와 탄산나트륨(1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 3종류 중화제를 이용하였다. 중화침전 시험은 광산배수 시료를 Jar Test에서 200rpm으로 교반하면서 동시에 각 중화제를 소량씩 첨가하면서 시료를 균질화하였고, pH가 1씩 증가할 때마다 pH, 또, EC, TDS의 측정과 Fe, Al 및 Mn의 농도를 분석하였다. 또한 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여한 후 위에서 기술한 중화실험을 수행하여 산화제 투입 전후 선택 침전결과를 평가하였다.
- [0065] 중화시험 결과 얻어진 슬러지에 대하여 XRD 분석을 실시하였다(모델명Philips MPD). 중화시험결과 얻어진 슬러지는 입도분석기(Mastersizer 2000, Malvern, UK) 에 의하여 입도의 크기 및 입도분포 곡선을 얻었다.
- [0066] -결과 및 고찰(산화제 미투입)-
- [0067] pH가 금속 용해도에 미친 영향을 고찰하였다. 3가지 중화제를 이용하여 광산배수의 pH를 상승시킨 결과 Al 및 Mn의 침전작용은 중화제 종류와 관계없이 pH가 증가함에 따라 거의 동일하게 침전하였다. 그러나 Fe의 경우 pH가 상승하면서 침전되는 추세는 중화제마다 동일하지만 각 pH 영역에서 잔류 농도는 약간씩 차이가 발생하였다(도 5의 표 참조).
- [0068] 도 5의 표를 참조하면, Al은 중화제의 종류와 무관하게 pH4.5에서 침전하기 시작하여 pH5.5에서 대부분 제거되

었고, 그 이후 pH에서 재용출 현상은 나타나지 않았다.

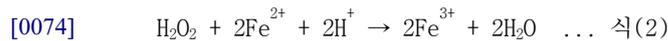
[0069] Fe의 경우 pH가 상승하면서 바로 침전되기 시작하였다. 10M NaOH로 처리했을 6.5 그리고 CaOH<sub>2</sub> 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 경우 pH 7.5에서 대부분의 철이 제거되었다. 중화제 종류에서는 NaOH를 이용하였을 때 가장 낮은 pH에서 철이 침전되는 것을 확인하였다.

[0070] Mn은 pH 6.55 까지는 농도 변화가 없었으며 pH7.5를 지나면서 침전되기 시작하였고, pH9.5에서 대부분 제거되었다(도 5의 표 참조).

[0071] 이상의 결과를 보면 Al, Fe 및 Mn은 pH4.5~5.5, 3.5~7.5 그리고 7.5~9.5에서 집중적으로 침전한 것으로 나타나며, 결국 Al과 Fe가 pH 4.5~5.5 구간에서 함께 침전되어 혼재된다. 한편 Mn은 pH 7.5이상에서 서서히 제거됨으로써 Al 및 Fe과 혼합될 가능성은 적다.

[0072] -산화제 투입에 의한 침전 효율-

[0073] 3가철은 2가철에 비해서 용해성이 상당히 낮고 pH 6 이하에서 방류수 수질 기준치 이하로 침전되며 pH 8.0 정도에서 최저 용해도를 보인다. 그러나 2가철의 경우는 pH 9에서 약 4mg/L 수준까지 용해가 가능하며 pH가 11 정도에 도달해야 가장 낮은 용해도를 보인다. 따라서 중화처리시 2가철을 3가철로 산화시키면 더 낮은 pH 영역에서 철을 침전시킬 수 있다. 이러한 2가철의 산화는 폭기(aeration), 화학적 산화(chemical oxidation) 및 생물학적 방법(biological system)들에 의해서 가능하다. 과산화수소는 화학적 산화제 중에서 대표적인 것으로서 철의 산화반응은 식(2)로 표현할 수 있다. 과산화수소 1몰은 2몰의 2가철을 산화하며 산화된 3가철은 알칼리와 반응하여 3가철 수산화물을 형성한다.



[0075] 앞의 실험에서와 동일한 시료에 30% 과산화수소를 이용하여 시료를 산화시킨 후 동일한 방법으로 pH를 상승시키면서 Al, Fe 및 Fe의 침전 작용을 비교하였다(도 6a 및 도 6b의 표 참조).

[0076] 중화제를 투입한 결과 Fe가 pH3.5에서 급격히 제거되었고 pH4.5에서 거의 대부분 제거됨을 확인하였다. 즉, 산화처리를 실시하는 경우 상대적으로 낮은 pH3.5~4.5에서 대부분의 철이온을 제거할 수 있다. 한편 알루미늄의 경우 산화제의 투입에 따른 용해도의 변화는 나타나지 않았다.

[0077] 망간의 경우 산화제 투입시 pH7.5~8.5 부근에서 대부분 제거되어 산화제를 미투입한 경우에 비하여 제거가 완료되는 pH 범위가 1정도 낮아지는 것을 확인하였다(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH 중화제 사용).

[0078] 즉 산화를 시킨 후 중화를 할 경우 Fe 및 Mn은 산화제 미투입시에 비하여 낮은 pH 범위에서 침전시킬 수 있다. 이렇게 산화를 통해 철과 알루미늄이 pH4.5~5.5 범위에서 함께 침전되는 것을 방지할 수 있으며, 망간을 침전시키기 위한 중화제 사용량을 줄일 수 있다.

[0079] -선택적 침전 효율 및 슬러지 순도-

[0080] 선택 중화침전으로 제거된 광산배수 중의 금속성분(Fe,Al,Mn)의 회수율( $\gamma$ )과 순도(p)를 아래의 식(3), (4)를 이용하여 구했다.

[0081]  $\gamma = \{(C_{in} - C_{out})/C_o\} * 100\%$  ... 식(3)

[0082] 여기서, C<sub>o</sub> : 광산배수 원수에서 특정 금속성분의 농도(mg/L)

[0083] C<sub>in</sub> : pH 조정 전 용액에 존재하는 특정 금속의 농도(mg/L)

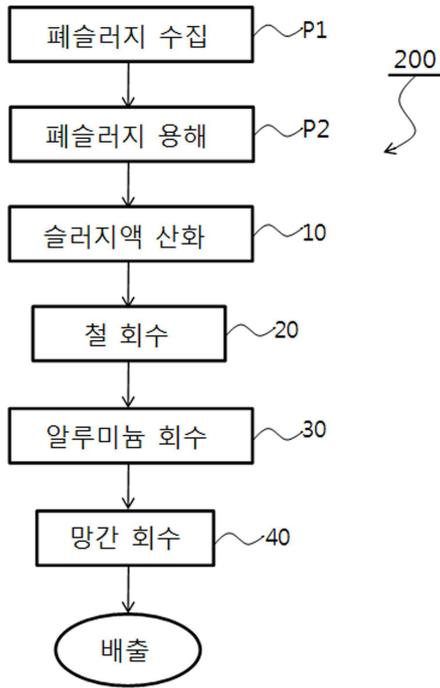
[0084] C<sub>out</sub> : pH 조정 후 용액에 존재하는 특정 금속의 농도(mg/L)

[0085] 
$$P = C_i \sum_{j=1}^n C_j \times 100\%$$
 ... 식(4)

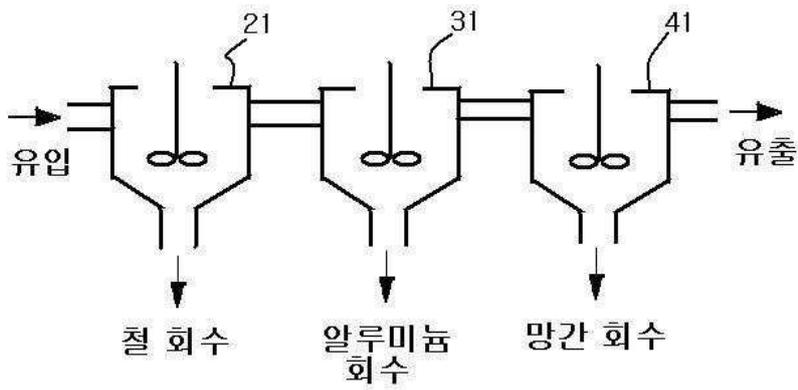
- [0086] 여기서,  $C_i$  : 용액에 있는 개별 금속 농도(mg/L)
- [0087]  $n$  : 금속성분 수
- [0088]  $C_j$  : j번째 금속종의 농도(mg/L)
- [0089] 과산화수소로 산화하기 전 3종류의 중화제를 사용했을 때 각 성분별 회수율 및 순도범위를 알아보았다. Al의 경우 회수율을 pH 5.5에서 회수율이 93.5~97.9%로 나타났다. Fe의 경우 pH 7.5에서 3종류 중화제에서 회수율이 52.8~92.6%로 나타났다. Mn은 pH 8.5에서 회수가 진행되어 pH 10.5에서 회수율이 72.3~87.5%로 나타났다.
- [0090] 순도는 Al의 경우 pH 5.5에서 35.8~56.5%, Fe은 pH 7.5에서 16.4~81.3%, Mn은 58.5~92.6%로 나타났다. 최저 농도를 기준으로 할 때 침전제거순서는 알루미늄, 철, 망간 순으로 나타났으며, 최고 농도를 기준으로 알루미늄, 철, 망간이 모두 매우 높은 수준으로 나타났다.
- [0091] 과산화수소로 광산배수를 산화한 후 중화침전시켰을 때 가장 두드러진 특징은 첫 째, 침전의 순서가 철, 알루미늄 망간 순으로 철이 알루미늄보다 앞서서 침전 제거된다는 점이다. 둘 째 좁은 pH 범위에서 순도가 높아졌고 철 및 망간 성분은 산화제 미투입시에 비하여 좀 더 낮은 pH 영역에서 침전을 및 순도가 높아진다는 점이다.
- [0092] 철은 pH4.5에서 회수율이 99%를 상회하여 중화처리만 했을 경우 보다 산화를 시켰을 때 회수율이 크게 향상되며, 순도는 pH 3.5 에서 99% 수준을 유지한 반면 pH 4.5~5.5 범위에서 51.2~64.6%로 낮아진다. 이는 pH 4.5에서 잉여의 3가 철이 알루미늄 성분의 침전 pH인 4.5에서 동시에 침전해서 순도가 낮아진 결과이다.
- [0093] 망간의 경우 pH 10.5에서 67.4~95.6%의 회수율을 보였고 pH 9.5에서 순도가 가장 높았다. 과산화수소에 의한 산화처리 전후를 비교해 보면 pH가 8.5에서 회수율 범위가 37.8~87.5%로 산화제 미처리시의 회수율 18.2~38.1% 보다 향상되는 것을 확인하였다. 이는 산화제 투입에 따른 2가 망간이 4가 망간으로 산화되어 좀 더 낮은 pH 에서 망간이 침전됨에 따른 것으로 파악된다.
- [0094] 한편, 침전물의 물리적 특성 즉 침강성, 밀도, 탈수, 입자 및 표면 특성 그리고 점도 등은 중화처리 공정 및 사 후 처리 활용에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 침전물의 침강성은 침전물의 침강속도 및 침전물의 최종 부피등에 영향을 준다. 또한 순수한 침전물을 회수하기 위해서는 침전물에 대한 침강 속도를 확인하여 침전공정을 설계 해야 한다.
- [0095] 산화 이전 중화처리한 침전물의 입도는 d(0.5) 기준으로 6~7 $\mu$ m 로 서로 유사한 입도를 나타냈고 비표면적도 1  $m^2/g$ 로 거의 유사하였다(도 7의 표). 과산화수소로 산화시킨 후 중화처리 했을 때 철 침전물은 약 3 $\mu$ m 로 작아 졌고 전체 입도 분포가 작은 쪽으로 변화되었다(도 8 및 도 9의 표 참조). 이에 반해 Mn 은 철과 반대로 d(0.5) 가 커졌고 좀더 넓은 입도 분포로 변화되었다. 그러나 Al의 경우는 d(0.5) 가 크게 변하지 않았다. 한편 비 표면적은 철의 경우 약 3배 이상 증가하였고 Mn의 경우 반으로 감소하였다. Al의 경우 비표면적은 거의 1로 유사하였다.
- [0096] 0.5M  $Na_2CO_3$  중화제로 pH 7까지 중화한 후 회수한 침전물의 침강곡선은 초기단계, 전이단계 및 압축단계의 전형 적인 침강경로를 보이고 있다(도 10의 침강곡선 참조). 초기단계는 중화침전 입자가 시간이 경과하면서 비교적 신속하게 침전하는 단계로서 본 연구의 경우 약 10분 동안 0.6m/hr(제계산) 속도로 침강하고 전이단계를 거친다. 약 30분 이후 침전물의 무게에 의해서 물이 외부로 방출되는 압축단계를 거쳤다. 다만, 본 연구결과는 용존 철 및 알루미늄이 탄산나트륨에 의해 침전한 침전물로서 수질조건 및 중화 방법에 따라서 달라질 수 있 다.
- [0097] 상기한 바와 같이, pH 3 정도의 강산성이며, 알루미늄, 철 및 망간 등이 포함된 광산배수를 대상으로 3가지 중 화제를 이용하여 pH 단계별 중화침전 효율을 평가하였는 바, 성분별 중화 침전시 알루미늄, 철, 망간 순으로 순차 적으로 제거되었으나 알루미늄과 철은 pH 4.5~5.5 구간에서 함께 침전되었다.
- [0098] 그러나 산화제를 사용한 결과 알루미늄에 앞서 철이 침전제거되어 철 및 알루미늄의 회수율 및 순도를 동시에 높일 수 있었으며, 망간의 경우 NaOH 및  $Na_2CO_3$ 를 사용했을 경우 침전 pH가 7.5~8.5로 낮아져서 효율이 증대한다.
- [0099] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 산화제를 투입하여 2가 철 및 2가 망간을 각각 3가 철 및 4가 망간 으로 시킴으로써, 철과 알루미늄이 동일 pH 영역에서 침전되어 혼재되는 문제 및 망간의 침전 pH를 낮추었다.



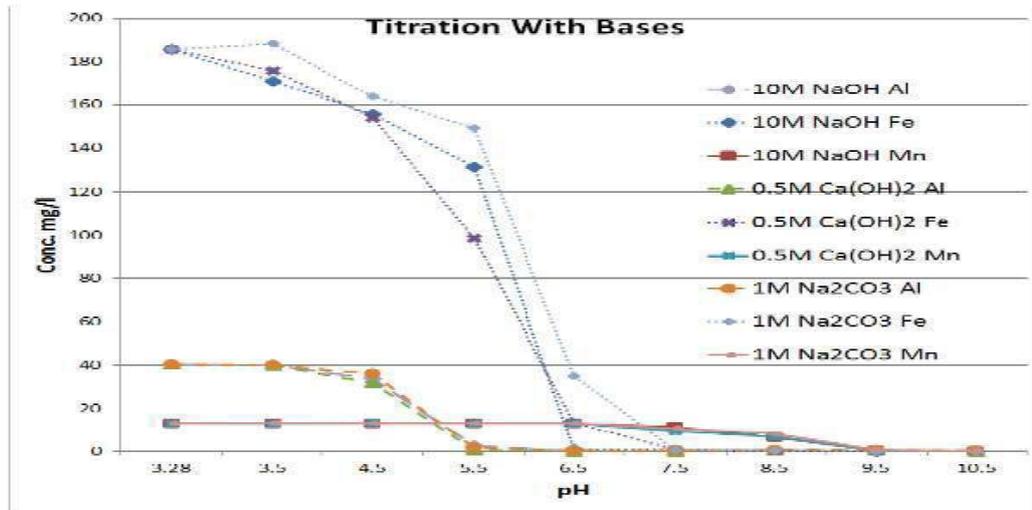
도면3



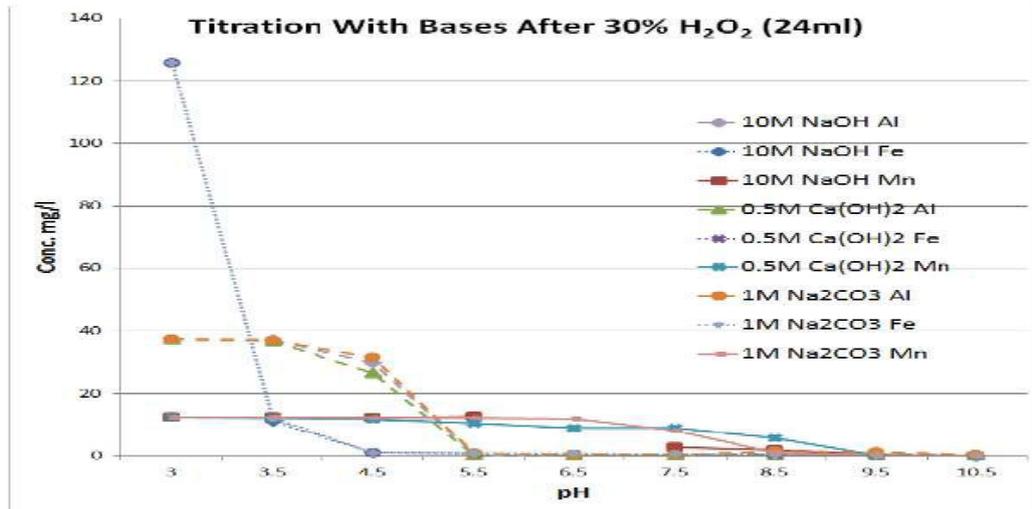
도면4



도면5



도면6a



도면6b

pH	Recovery(%)			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

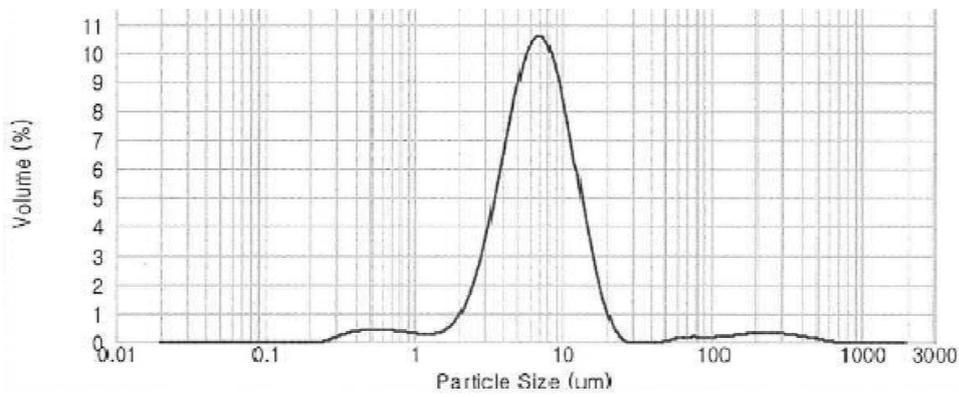
산화제 투입에 의한 침전 효율

도면7

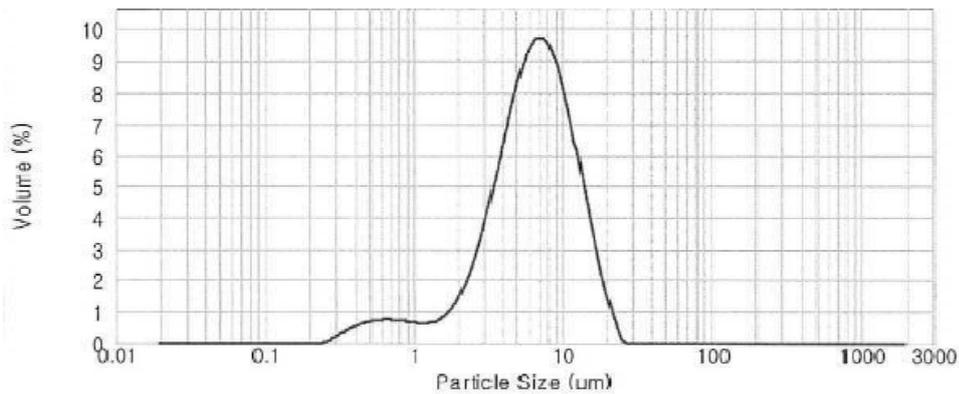
침전물 형태	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	<sup>13</sup> Area	과산화수소 처리
	- μm -			- m <sup>2</sup> /g -	
Fe(OH) <sub>3</sub>	3.035	6.798	14.055	1.33	무
Al(OH) <sub>3</sub>	2.243	6.475	13.382	1.63	“
Mn(OH) <sub>4</sub>	2.758	7.098	14.804	1.42	“
Fe(OH) <sub>3</sub>	0.736	2.961	7.089	3.43	유
Al(OH) <sub>3</sub>	3.146	8.005	855.206	1.01	“
Mn(OH) <sub>4</sub>	5.149	13.912	39.307	0.688	“

I 비 표면적

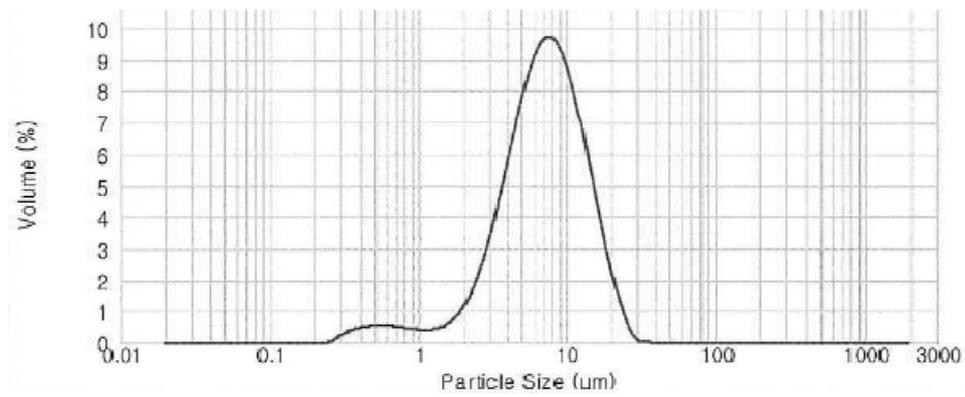
도면8a



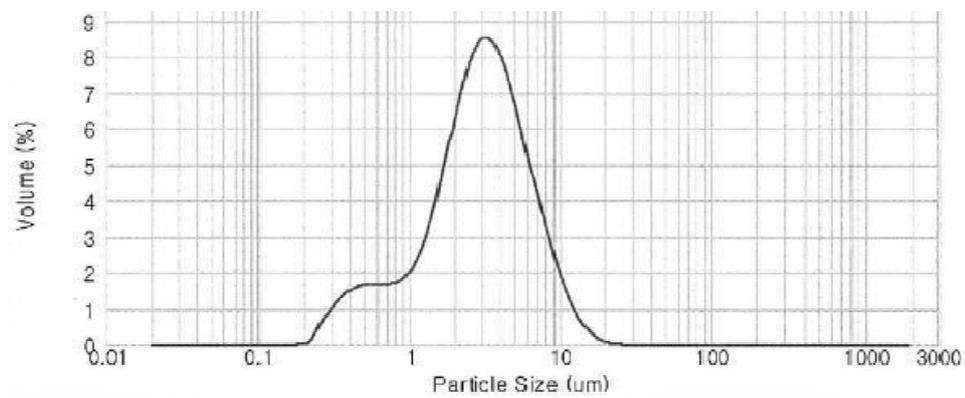
도면8b



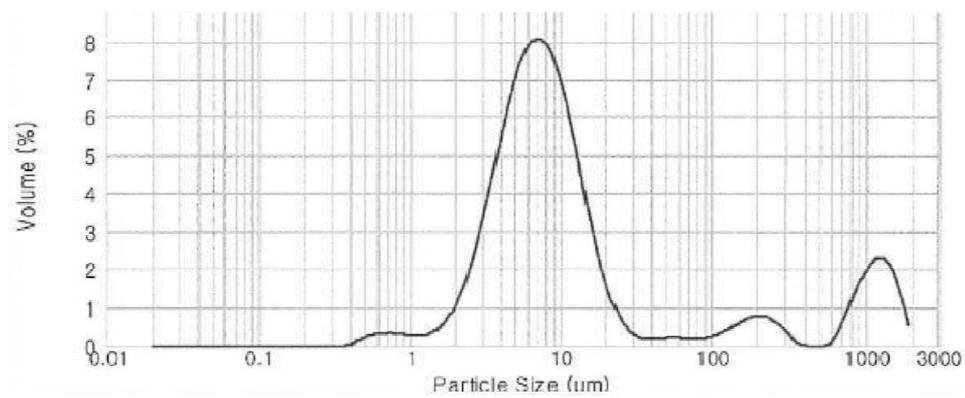
도면8c



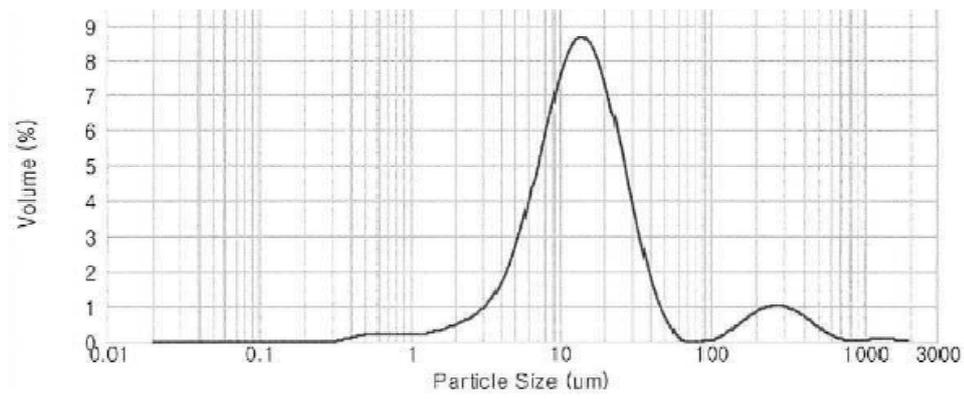
도면9a



도면9b



도면9c



도면10

