

황철광의 생물학적 및 화학적 분해에 관한 연구

김영석⁽¹⁾, 임명훈⁽²⁾, 한춘⁽²⁾, 김성규⁽¹⁾, 이화영⁽¹⁾, 오종기⁽¹⁾

1. 서론

국내에서는 1980년대 이후 산성광산배수에 대한 관심을 갖기 시작하였고 1990년대에 이르러 폐광산 지역의 오염실태를 규명하는 연구와 산성광산배수의 지구화학적 특성을 규명하는 연구 그리고 처리 및 오염대책 마련을 위한 기초 연구 등이 수행되어 왔다.

본 연구에서는 폐광산 광미의 안정적 복구방안의 하나로서, 폐광산 지역에서 가장 문제가 되고 있는 산성배수(AMD, acid mine drainage)의 근원적인 차단에 대한 실험을 행하였다. 산성배수는 폐광산의 폐석 혹은 광미중에 함유된 황철광(Pyrite)이 생화학적으로 분해되면서 발생하기 때문에 이의 분해기구를 검토하고 황철광 분해에 영향을 미치는 주요인자들에 대한 조사를 함으로써, 실제 폐광산 지역의 광미를 안정적으로 복구하는데 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

A. 시료 : 본 실험에서 사용한 황철광은 비교적 순도가 높은 자연산 황철광으로서 결정이 매우 좋은 것을 파쇄하여 입도조절후 사용하였고, 이 시료의 비 표면적을 측정된 결과 0.152 m²/gr 의 값을 나타냈으며 황철광의 화학적 조성을 분석한 결과, Fe와 S을 합하여 94.2 wt%의 비교적 순수한 결정인 것으로 확인되었다.

B. 황철광의 생화학적 분해실험 : 황철광의 화학적 분해특성을 조사하기 위하여 수용액에 대한 황철광의 용해특성을 먼저 관찰하였다. 황산수용액을 사용하였고 반응이 끝난 후 용액을 여과한 후에 AA와 Spectrophotometer(Model : Varian DMS200)로 용액에 존재하는 Fe의 함량과 Fe²⁺의 함량을 각각 측정하였다. F³⁺이온이 황철광 침출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응시간과 pH를 변화시키며 분해실험을 실시하였다. 반응이 진행되는 동안 수시로 시료를 채취하여 Fe과 Fe²⁺의 함량을 측정하여 반응이 일어나기 전과 비교하였다.

황철광의 생물학적 분해에 사용한 bacteria 는 *Thiobacillus Ferroxidans* 로써, 이 Bacteria 는 (NH₄)₂SO₄, K₂HPO₄, MgSO₄ · H₂O, KCl, Ca(NO₃)₂ 등을 첨가시킨 배지에서 배양된 후 황철광으로 미리 적응시킨 것이다. 황산수용액에 황철광을 첨가하고, bacteria를 접종하여 반응시키며 bacteria가 없이 똑같은 실험조건에서 행한 것과 비교하였다. 일정한 시간간격으로 시료를 채취하여 원심 분리하여 침전시킨 후 Fe 와 Fe²⁺의 함량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

주요어 : 산성배수, 광미, 황화철, *Thiobacillus Ferroxidans*, 석회석

1) 한국과학기술 연구원 금속공정연구센터

2) 광운대학교 화학공학과

1) 황철광의 pH 에 따른 용해특성

수용액중의 Fe 이온량은 황철광 고체함량이 증가할수록 높게 나타났으며, 또한 전반적으로 pH 가 낮을수록 분해량이 증가함을 알 수 있다. 수용액에 대한 황철광의 분해율은 pH 1이하로 내려가지 않는 한 pH에 의한 영향이 그리 크지 않았으며, 특히 pH 3 이상에서 Fe³⁺ 이온은 Fe(OH)₃ 침전물로 생성되는 경향이 강하기 때문에 pH 가 중성으로 갈수록 수용액 중의 Fe 이온량은 감소할 것으로 예상되었다. 황철광이 분해되면서 생성되는 Fe 이온은 주로 2 가 이온인 것으로 나타났다. 수용액 중에 Fe³⁺ 이온이 존재하는 이유로는 일단 Fe²⁺ 상태로 분해되어 나온 Fe 이온중 일부가 수용액 중의 산소에 의해 산화되어 Fe³⁺ 이온으로 전환되었기 때문으로 여겨진다.

2) Fe³⁺ 이온에 의한 황철광의 분해

Fe³⁺ 첨가량 90 ppm 까지는 자연용해상태와 비교하여 큰 차이가 나타나지 않았으나 450 ppm 을 첨가하였을 때에는 Fe 용출량이 큰 폭으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서, 황철광의 분해에 있어서 Fe³⁺ 이온의 역할이 중요한 것으로 관찰되었다. 황철광 분해 시 분해시간에 따른 Fe³⁺/Fe²⁺ 비율은, 초기에 첨가된 Fe³⁺ 이온으로 인하여 처음에는 Fe³⁺/Fe²⁺ 비율이 높게 나타나고 있는 있으나 분해시간이 경과함에 따라서 그 비율이 점차로 낮아지는 현상을 볼 수 있었다. 황철광이 분해되면서 Fe²⁺ 이온량은 점차 증가하는 대신 Fe³⁺ 이온량은 거의 변화가 없거나 오히려 약간씩 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

Fe³⁺ 이온에 의한 황철광 분해 시 pH 의 영향을 살펴 보면 pH 1 에 비해 pH 2 에서 황철광 분해율이 더 높게 나타나는 것은 반응산물로서 H⁺ 이온이 발생하기 때문에 오히려 pH 가 높을수록 반응이 촉진되기 때문에 나타나는 현상인 것으로 생각된다. 그러나 pH가 3 이상인 경우에는 Fe³⁺ 이온이 Fe(OH)₃ 침전물로 전환되기 때문에 결과적으로 Fe³⁺ 이온에 의한 황철광 분해에 최적인 pH 범위는 2 - 3 사이일 것으로 생각된다.

Fe³⁺ 이온에 의한 황철광 분해 시 분해시간에 따른 수용액 중의 Fe²⁺ 이온농도변화를 살펴 보면 pH 1 에 비해 pH 2 의 경우에 2가 철 이온량이 더 높은 것으로 나타나고 있어 pH 1 보다는 pH 2 에서 황철광의 분해속도가 더 빠르다는 것을 알 수 있다.

이상의 실험결과를 놓고 볼 때 황철광의 분해는 수용액중의 Fe³⁺ 이온에 의해 반응이 진행되며 이로부터 생성된 Fe 이온은 대부분 2가 상태로 용출되어 나오는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 Fe³⁺ 이온의 존재를 억제할 경우, AMD 의 발생량을 줄이는데 효과가 있을 것으로 생각된다.

3) Bacteria 에 의한 황철광 의 분해

수용액 pH를 변화시키면서 bacteria 에 의한 황철광의 분해실험을 실시한 결과, pH 1.0 에서 Fe 용출량이 bacteria가 첨가되지 않은 경우에 비해 크게 차이가 나지 않고 있다. 이것은 수용액 pH 1.0 에서 bacteria 의 활동도가 그리 활발하지 못하기 때문이다. pH 2.0 에서

는 Fe 용출량이 시간이 지남에 따라 계속적으로 증가함을 볼 수 있으며, bacteria 가 없는 경우에 비해서 Fe 용출량이 현격하게 차이가 나고 있다. 이는 bacteria에 의한 황철광 분해가 매우 빠르게 촉진되고 있음을 말해주고 있다. pH 2.5 와 3.0 에서는 bacteria가 존재하는 경우 Fe 용출량이 계속해서 증가하는 경향을 보이고 있으며, bacteria가 없을 때에 비해서 상당한 차이가 있음을 알 수 있으나, pH 2.0 에 비해서는 다소 낮은 값을 나타냈다. 이러한 결과로부터 bacteria에 의한 황철광의 분해 시 최적 pH 범위는 2.0 - 2.5 사이이며 이 범위 내에서 bacteria의 활동도 및 Fe³⁺에 의한 황철광의 분해율이 가장 높음을 알 수 있었다. bacteria 에 의한 분해는 수용액 pH 에 매우 민감하게 영향을 받는다. 따라서 AMD의 pH 가 2.0 - 2.5 사이일 때 황철광의 분해가 가장 많이 이루어지며, 이보다 낮은 pH에서는 bacteria의 활동도가 낮기 때문에 황철광의 분해속도가 매우 느리고, pH가 3 보다 높을 경우 Fe³⁺ 이온이 존재하기가 어려워 황철광의 분해율이 급격히 떨어지게 된다.

bacteria에 의해 분해된 황철광의 분해용액에 석회석을 첨가하여 pH 를 중성부근으로 증가시킬 경우 용액 내 Fe 함량을 살펴 보면 석회석 첨가전 pH 1.22, Total Fe 농도 725 ppm 에서 석회석을 첨가후 1 시간 경과하였을 때 수용액 pH 는 5.4 로 증가하며 이때의 Total Fe 농도는 50 ppm 으로 급격히 감소한다. 그 후 64 시간이 경과하게 되면 수용액 pH 는 7.88, Total Fe 농도는 3.5 ppm 으로 초기치의 0.48 % 에 불과하다. 또한 석회석을 첨가하여 pH가 상승하게 되면 Fe²⁺ 이온이 전혀 검출되지 않았다. 이와 같은 방법으로 폐광산 광미에 석회석을 첨가하게 되면 AMD의 생성량이 획기적으로 감소할 것으로 예상된다.

bacteria에 의한 황철광의 분해 시 수용액중의 Fe²⁺/Fe³⁺ 비를 pH 별로 살펴보면 수용액 중의 Fe 이온은 대부분 3가 철 상태로 존재하게 되며 이 3가 철 이온이 다시 황철광을 분해시키는 형태로 연속반응이 일어난다고 생각된다. pH 2.0 의 경우 분해율이 가장 높았으며 분해율을 기준으로 할 때 고체농도가 낮을수록 분해율이 다소 높게 나타났다. 황철광이 분해됨에 따라 수용액의 pH 는 지속적으로 낮아지며 bacteria 가 존재하는 경우에 pH의 감소 폭이 더 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 bacteria가 존재할 경우 황철광의 분해속도가 더 크다는 사실을 의미하고 있다. 황철광 고체함량이 높을수록 pH가 더욱 심하게 감소하였다.

참고 문헌

1. Diebold, F.E., Drury, W.J., Chatham, W.H., Mueller, R. and Figueira, J.F., 1995, Wetland project phase II wetland demonstration study work statement Mantana Tech. of University of Montana, MT, 27p
2. David, W.B. et al., 1991, The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings, Geochim. Cosmochim. Acta., v.55, pp.965-978
3. Hedin, R.S. and Narin, R.W., 1992, Passive treatment of coal mine drainage, Course Notes for Workshop, U.S. Bureau of Mines, Pittsburgh, PA