

건설현장의 산성암반배수 발생저감을 위한 철인산염 피막형성 최적조건 도출 실내연구

Laboratory Study for Phosphate Coating on Pyrite Surface for Reduction of Acid Rock Drainage

이규호¹⁾, Gyoo Ho Lee, 김재곤²⁾, Jae Gon Kim, 이진수³⁾, Jin-Soo Lee, 김탁현⁴⁾, Tack Hyun Kim,
이상훈⁵⁾, Sanghoon Lee, 송윤구⁶⁾, Yungoo Song

- 1) 연세대학교 자연과학연구소 전문연구원, Researcher, NSRI, Yonsei University, xpino@yonsei.ac.kr
- 2) 한국지질자원연구원 지질환경재해연구부 선임연구원, Senior Researcher, Geological and Environmental Hazards Division, KIGAM
- 3) 한국지질자원연구원 지질환경재해연구부 책임연구원, Principal Researcher, Geological and Environmental Hazards Division, KIGAM
- 4) 한국지질자원연구원 지질환경재해연구부 인턴연구원, Researcher, Geological and Environmental Hazards Division, KIGAM
- 5) 가톨릭대학교 생명공학부 부교수, Associate Professor, School of Life Science, Catholic University of Korea
- 5) 연세대학교 지구시스템학과 부교수, Associate Professor, Dept. of Earth System Sciences, Yonsei Univ.

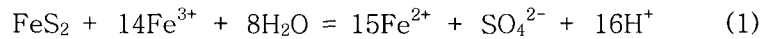
SYNOPSIS : Acid drainage occurs when sulfide minerals are exposed to an oxidizing environment. The objective of this study was to examine the optimum condition for creating a phosphate coating on standard pyrite surfaces for reduction of pyrite oxidation. The solution of 10^{-2} M KH_2PO_4 10^{-2} M H_2O_2 pH 6 was identified as the best phosphate coating agent for the reduction of pyrite oxidation. The formation of an iron phosphate coating on pyrite surfaces was confirmed with ore microscope and scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectroscopy. The temperature did not significantly affect on the formation of phosphate coating on the surface of pyrite. However, the phosphate coating was less stable at higher temperature than at lower temperature. The phosphate coating was quite stable at wide range of pH and H_2O_2 concentration. The less than 3.4% of phosphate was dissolved at pH 2.79 and 10.64 and less than 1.0% of phosphate was dissolved at 0.1M H_2O_2 . On the basis of these results, the phosphate coating can effectively reduce the negative environmental of acid rock drainage.

Key words : Pyrite oxidation, Acid drainage, Iron phosphate coating, Acid rock drainage

1. 서 론

산성배수는 낮은 pH와 높은 중금속 농도로 인하여 심각한 환경문제를 야기하는 지질재해의 하나이다. 산성배수는 암석 또는 석탄에 포함되어 있는 다양한 황화광물의 산화에 의해서 발생하며 대표적인 황화광물은 황철석이다. 황철석은 환원환경에서 매우 안정한 광물이나(Berner, 1967), 대기와 접촉, 산화되

면서 H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+} 를 생산한다. Fe^{2+} 는 O_2 에 의해서 Fe^{3+} 로 산화되고 차례로 수화되면서 더 많은 양의 산을 발생시킨다(Nordstrom, 1982). 초기산화과정에서 대부분의 철은 황철석 표면에서의 상대적으로 높은 pH의 영향으로 수산화철로 침전된다(Fornasiero *et al.*, 1992). 그러나 지속적으로 발생하는 산에 의해 황철석 표면 부근의 pH가 3.5이하로 감소할 경우 수용액 내 Fe^{3+} 의 활동도가 증가하며 Fe^{3+} 가 다시 황철석을 산화시킨다(Singer and Stumm, 1970). 황철석의 산화과정 중 Fe^{3+} 의 역할은 다음과 같다.



따라서 황철석의 산화는 1) Fe^{3+} 의 침전 또는 킬레이트화를 통한 수용액으로부터의 제거 2) Fe^{3+} 발생 억제, 3) 반응계에서 O_2 의 제거 격리라는 세가지 방법을 단독 혹은 복합적으로 적용함으로써 제한될 수 있다(Jaynes *et al.*, 1984; Erickson *et al.*, 1985; Scharer *et al.*, 1991). 장기적으로 황철석의 산화를 막고 산성배수 발생을 억제하기 위해서 황철석 표면 피막처리를 통하여 O_2 의 확산 차단과 접촉을 방지하는 방법이 제안되었다(Evangelou, 1995). 즉, 산화제를 포함하는 인산염 또는 규산염 용액으로 폐석 탄광의 광미나 산성배수를 발생시키는 암석과 반응시킬 경우 황철석에서 방출되는 Fe^{3+} 와 반응하여 황철석 표면에 막이 형성될 수 있다(Evangelou, 2001). 이렇게 형성된 철인산염 또는 철규산염은 중성 pH 환경에서 물에 대하여 상대적으로 안정한 물질이며 일단 황철석의 표면에 피막이 형성되면 산화와 산성배수의 생성은 억제될 것으로 예상된다. 기존의 피막형성 연구는 대부분 크로마토그래피 칼럼을 이용한 주상실험이었다(Evangelou, 1995; Nyavor and Egiebor, 1995; Zhang and Evangelou, 1998; Evangelou, 2001). 그러나 피막형성제를 지속적으로 공급하는 주상실험 보다는 조건을 달리한 피막형성제와 황철석을 반응시키는 실험방법이 실제 산성배수 발생현장에 적용성이 높을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 산성배수 발생을 억제하기 위한 피막형성 기술의 현장 적용성 여부를 판단하기 위한 첫 단계로서 표준황철석을 이용한 실내실험을 통해 피막이 형성되는 최적의 물리, 화학적 조건을 도출하며, 아울러 최종 형성된 피막의 내구성을 검증하였다.

2. 시료 및 연구 방법

2.1 표준황철석과 피막형성제

실험에 사용한 표준황철석(Huanzala, Peru)은 Ward Science사로부터 구입하였다. 파쇄기(pulverisette 1, Fritsch사), 미분기(pulverisette 9, Fritsch사)를 이용하여 파쇄한 황철석을 체질하여 $63\mu m$ 이하로 입도분리하고 이를 실험에 사용하였다. 황철석 표면에 존재하는 산화철을 제거하기 위하여 0.1N 표준 HCl을 사용하여 세척한 후 아세톤과 증류수로 다시 세척하였다. 세척 직후 황철석과 대기와의 접촉을 최소화하기 위하여 질소 충전한 글로브박스에 넣어 보관하였으며, 이때 보관시간은 가능한 최소화 하였다.

피막형성제는 Evangelou(2001)의 주상실험을 참고하여 PO_4^{3-} 농도 10^{-4} , 10^{-3} , $10^{-2}M$, 산화제인 H_2O_2 농도 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.1M, pH 2, 3, 6의 조건을 조합하여 총 45개를 만들었다. 실험에 이용한 피막형성제의 조건은 표 1과 같다.

2.2 실험 방법

황철석 300mg과 피막형성제 30ml(LS 10:1)를 폴리에틸렌 원심분리용기에 넣어 24시간 상온에서 수평진탕기를 이용 반응시켰다. 반응 직후 용액의 pH를 측정하고 $0.45\mu m$ 멤브레인 필터를 이용하여 거른 후 총 철(total iron, 이하 Fe)의 농도는 HACH사의 DR/4000U 분광기로, 황산염이온(SO_4^{2-})은 DIONEX사의 DX-100 이온크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 생성된 피막을 확인하기 위하여 표준황철석으로 시편($4 \times 4mm$)을 제작하였다. 0.1N 표준 HCl로 표면의 산화철을 제거한 후, 아세톤과 증

류수로 세척하였다. 반사현미경 관찰이 가능한 정도까지 표면을 연마한 후 실험에서 구한 최적조건으로 피막을 형성시켰다. 피막처리하지 않은 황철석 시편과 피막처리한 시편을 강산화제인 0.1M H₂O₂ 수용액에 담가 반응시킨 후 반사현미경과 에너지분산분광기(EDS, ISIS-300, OXFORD사)가 장착된 주사전자현미경(SEM, JSM-5610, JEOL사)을 이용하여 표면을 조사하였다. 피막의 내구성을 시험하기 위하여 피막 처리한 황철석과 처리하지 않은 황철석을 각각 강산과 강염기 환경인 pH 2.79와 pH 10.64 용액에 넣어 24시간 반응시킨 후 용출되는 PO₄⁻³를 측정하였다. 또한 현장적용시의 계절적 요인을 고려하여 4℃, 70℃조건하에서 피막형성 실험을 수행한 후, 각각을 다시 4℃, 70℃조건하에서 0.1M H₂O₂ 수용액에 넣어 24시간 반응시켜 내구성을 검증하였다. 산화환경에서 황철석으로부터 발생하는 산이 피막에 의해 어느 정도 억제되는지를 알아보기 위하여 강산화제인 H₂O₂ 수용액을 농도별로 준비하고 24시간 반응시킨 후 발생하는 산의 양을 NaOH로 적정하여 구하였다.

표 1. 피막형성제의 조건과 반응 후 수용액 내의 총 철 및 황산염 이온의 농도

No.	KH ₂ PO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (M)	pH	Total Fe (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	No.	KH ₂ PO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (M)	pH	Total Fe (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)		
1	10 ⁻⁴	0.01	2	43.52	1232.23	24	10 ⁻³		6	30.17	581.96		
2			3	44.63	613.68	25			0.08	2	78.50	1493.57	
3			6	34.94	363.21	26				3	40.77	731.92	
4			0.02	2	41.57	1238.08		24			6	48.69	706.58
5				3	50.59	709.77		28		0.1	2	91.61	1524.76
6				6	39.19	430.18		29			3	47.35	755.60
7			0.05	2	47.66	1336.84		30			6	57.95	741.46
8				3	56.57	669.69		31		0.01	2	28.55	1442.54
9				6	49.51	494.23		32			3	2.19	354.71
10			0.08	2	54.36	1635.86		33			6	0.12	143.69
11				3	62.84	721.87		34		0.02	2	29.75	1260.93
12				6	62.43	579.44		35			3	3.51	503.15
13			0.1	2	60.92	1596.43		36			6	0.05	124.03
14				3	67.38	766.12		37		0.05	2	36.29	1465.29
15				6	64.88	607.71		38			3	6.51	836.83
16	10 ⁻³	0.01	2	40.48	1231.86	39	10 ⁻²		6	0.69	215.38		
17			3	7.10	385.13	40			0.08	2	38.13	1600.86	
18			6	4.14	345.18	41				3	11.45	1017.96	
19			0.02	2	42.81	1214.02		42			6	0.01	383.79
20				3	10.16	445.69		43		0.1	2	44.01	1731.94
21				6	17.79	466.72		44			3	12.39	1049.12
22			0.05	2	65.58	1319.05		45			6	0.06	512.62
23				3	23.07	575.64							

3. 결과 및 토의

3.1 피막형성의 최적조건

24시간 반응시킨 후 용액의 Fe, SO₄⁻² 농도를 측정하여 피막처리를 통해 황철석의 산화가 최대한 억제되는 조건을 구하였다. 동일한 산화제(H₂O₂)의 농도, 동일한 pH 조건하에서는 용액의 KH₂PO₄ 농도가 증가할수록 황철석 표면에 철인산염 화합물의 침전으로 인하여 용액 내 Fe 및 SO₄⁻²의 농도가 대부분 감소하였다(그림 1a, b). pH 6 조건에서 10⁻⁴M KH₂PO₄ 용액의 경우 반응 후 Fe는 H₂O₂ 농도변화에 따라 34.9~64.9mg/L, SO₄⁻²는 363.2~607.7mg/L 범위였으나, 10⁻²M KH₂PO₄ 용액에서 Fe는 0~0.7mg/L로 매우 낮아졌으며, SO₄⁻²도 124.0~512.6mg/L 범위로 감소하였다(표 1). 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻²M 세가지 농도의

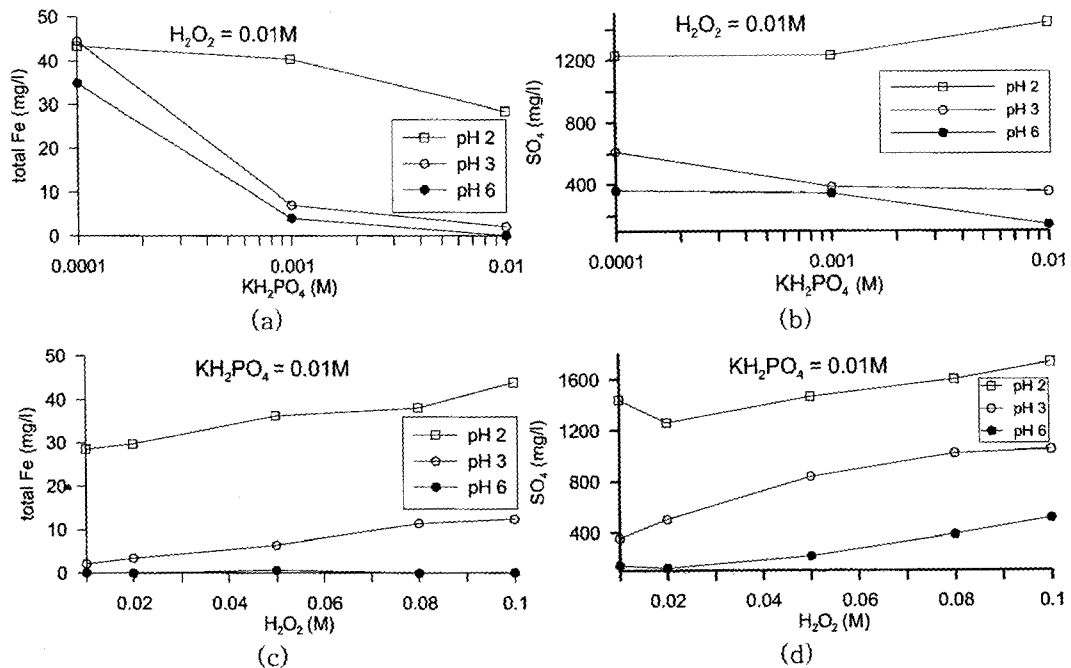


그림 1. 수용액 내의 총 철 및 황산염 이온 농도 (a), (b) $10^{-2}M$ KH_2PO_4 (c), (d) $10^{-2}M$ H_2O_2

KH_2PO_4 용액을 이용한 실험결과는 농도가 $10^{-2}M$ 일 때 Fe가 0.1mg/L 이하까지 감소하였으며, 이 이상 KH_2PO_4 의 농도를 증가시킬 경우 철인산염 화합물의 침전에 참여하고 남은 과잉의 PO_4^{3-} 에 의한 2차 오염이 우려되므로, 본 연구에서 피막형성의 효율성을 고려할 때 최적의 KH_2PO_4 농도는 $10^{-2}M$ 이었다.

Evangelou(1995)는 주상실험을 통해서 H_2O_2 를 첨가하지 않은 KH_2PO_4 용액만으로는 황철석의 표면에 철인산염 피막이 형성되지 않음을 확인하였다. 철인산염 피막을 형성하기 위해 황철석이 일부 산화되는 것은 필수적이나, 과량의 산화제에 의해 필요 이상의 황철석이 소모되지 않도록 하는 적정농도를 알아야 한다. $10^{-4}M$ 및 $10^{-3}M$ KH_2PO_4 용액에서는 모든 H_2O_2 농도에서 pH 변화에 따른 Fe 농도의 차이가 뚜렷하지 않았으나(표 1), $10^{-2}M$ KH_2PO_4 용액에서 Fe와 SO_4^{2-} 는 모든 pH조건에서 H_2O_2 농도가 감소할수록 같이 감소하는 경향을 보였으며, 특히 pH를 6으로 조정하였을 최저농도를 나타냈다(그림. 1c, d).

Zhang and Evangelou(1996)는 pH4~6에서 비정질 수산화제2철($Fe(OH)_3$)이 황철석의 표면에 형성되어 H_2O_2 의 침투를 방해함으로써 황철석의 산화를 제한한다고 보고하였다. 피막에 수산화 이온이 포함되면 내구성을 감소시켜 산화에 약해질 수 있으나(Evangelou, 1995), 본 실험에서는 가능성이 낮았다. 이는 피막형성제를 초기에 pH 6으로 조절하였으나 반응이 끝난 시점에서 측정된 대부분 pH는 4.4~5.2 범위로 주상실험과는 달리 반응시간 동안 pH가 일정하게 유지되지 못하였기 때문이다. 결과적으로 본 실험상의 pH 조건에서는 수산화철보다 주로 철인산염 침전이 이루어진 것으로 해석된다. 위의 결과를 종합하여 본 연구에서 최적의 피막형성제 조건은 $10^{-2}M$ KH_2PO_4 , $10^{-2}M$ H_2O_2 , pH 6으로 판단된다.

3.2 피막의 확인

피막처리 하지 않은 황철석과 피막처리한 황철석의 시편을 제작하여 각각 산화시킨 다음 두 시편의 산화전과 산화후의 차이를 반사현미경을 이용하여 관찰하였다. 피막형성제를 비롯한 기타 실험조건은 분말시료의 경우와 동일하게 적용하였다. 사진 1a는 피막처리 하지 않은 표준황철석의 반사현미경 사진이다. $10^{-1}M$ H_2O_2 수용액과 24시간 반응시킨 후의 표면(사진 1b)과 피막처리한 황철석(사진 1c)을 같은 조건에서 산화시킨 후의 표면(사진 1d)은 뚜렷한 차이를 보였다. 피막처리 하지 않은 황철석의 표면은 대부분 산화되었으며 붉은색의 산화철이 관찰되었다. 반면에 피막처리한 황철석은 일부 피막이 형성되지 않은 부분을 제외하고는 대부분 산화되지 않은 것으로 보였다. 주사전자현미경과 에너지분산분광기로

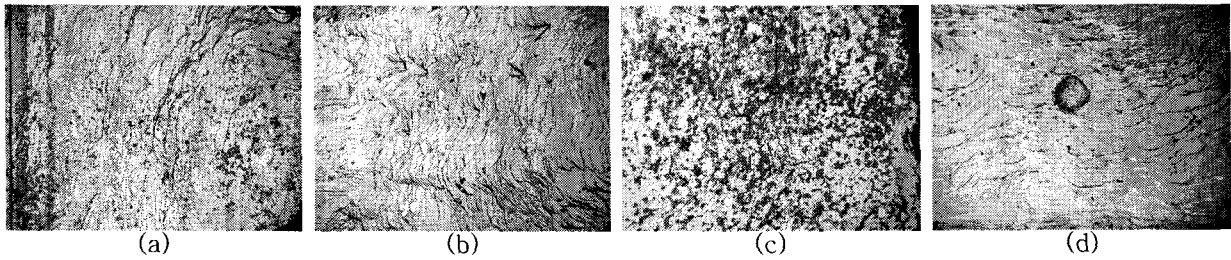


사진 1. 황철석 시편의 반사현미경 사진 (a) 무처리, (b) 철인산염 피막처리, (c), (d) $10^{-1}M$ H_2O_2 수용액에서 (a), (b)를 각각 산화시킨 상태

피막처리한 분말시료를 관찰한 결과 전반적으로 낮은 강도의 인 피크가 탐지되었다. 주사전자현미경 사진상에서 황철석의 표면과 피막의 구별은 어려우나, 비교적 두껍게 피막을 형성한 부분에서는 철인산염에 의한 인의 피크가 분명하게 확인되었다(사진 2).

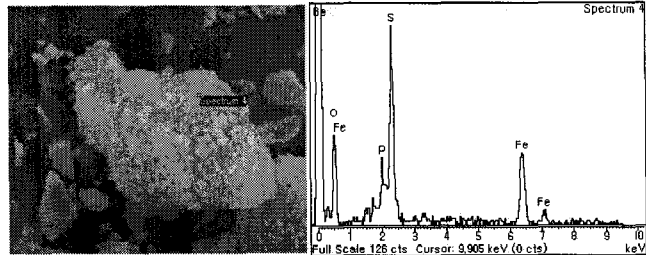


사진 2. 철인산염 피막처리한 황철석 입자의 SEM사진 및 EDS 스펙트럼

3.3 피막의 내구성

온도에 따른 피막의 형성의 효율성을 알아 보기 위하여 피막처리제의 온도를 $4^{\circ}C$ 와 $70^{\circ}C$ 로 유지하면서 피막을 형성시켰다. 향후 현장연구에서 피막형성제 살포시 계절에 따른 온도 차이를 반영한 것이다. 24시간 반응 후 용액의 SO_4^{2-} 농도는 $4^{\circ}C$ 에서 189.8mg/l로 상온에서 반응시킨 용액의 143.69mg/L와 유사하였으나, $70^{\circ}C$ 에서는 312.3mg/l로 증가하였다(표 2). 이는 고온에서 활성화된 산화제에 황철석으로부터

표 2. 피막형성 온도조건과 산화온도조건에 따른 수용액 내 총 철, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 농도

피막형성온도($^{\circ}C$)	PO_4^{3-} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	산화온도($^{\circ}C$)	pH	Total Fe (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
무처리			4	2.01	30.34	0	352.31
			70	2.48	65.54	0	673.45
4	636.19	189.80	4	2.16	9.01	0.99	220.51
			70	2.63	33.30	9.20	519.00
70	616.50	312.30	4	2.24	8.39	0.37	135.91
			70	2.82	34.94	8.01	310.77

방출된 SO_4^{2-} 가 철인산염으로 침전되고 일부 남은 것으로 해석된다. 피막의 형성 정도는 철인산염을 형성하고 남은 용액내의 PO_4^{3-} 농도를 통해 확인할 수 있는데, $4^{\circ}C$ 에서 636.19mg/L, $70^{\circ}C$ 에서 616.50mg/L로 온도에 따른 차이를 뚜렷이 보이지 않았다. 또한 위와 같이 처리한 황철석과 피막처리하지 않은 황철석을 다시 $4^{\circ}C$ 와 $70^{\circ}C$ 에서 $10^{-1}M$ H_2O_2 수용액과 24시간 반응시킨 후 용출되는 총Fe, PO_4^{3-} and SO_4^{2-} 농도를 측정하여 온도에 따른 피막의 내구성을 확인하였다. $4^{\circ}C$ 에서 반응 후 용출되는 PO_4^{3-} 는

표 3. pH 및 H_2O_2 농도별 수용액과 반응시 용출되는 황철석 1g 당 PO_4^{3-} 농도(mg/L)

PO_4^{3-} as coating (mg/L)	Released PO_4^{3-} (mg/L)/g pyrite				
	pH		H_2O_2		
	2.79	10.64	$10^{-4}M$	$10^{-3}M$	$10^{-2}M$
34.92	1.12	1.17	0.32	0.29	0.27
%	3.20	3.36	0.93	0.84	0.48

0.99, 0.37mg/L $70^{\circ}C$ 에서 8.01, 9.20mg/L 로 피막형성시의 온도는 영향을 거의 주지 않았으나 피막형성 후 내구성은 $70^{\circ}C$ 에서 다소 감소하였다. 이 결과는 매우 강한 산화환경($0.1M$ H_2O_2 수용액)하에서 얻어진 것으로 자연계에서 피막이 겪을 수 있는 환경보다 극심한 경우를 가정한 것이다. 따라서 실제현장조건을 고려할 때 온도 변화에 따른 피막의 내구성은 확보될 수 있을 것으로 예상된다. pH 조건과 산화제의 농도에 따

른 피막의 내구성을 확인한 실험 결과는 표 3에 제시되어 있다. 최적조건으로 제조한 피막형성제와 피막처리 후 여액의 PO_4^{3-} 농도로부터 철인산염으로 침전되어 피막을 구성하는 PO_4^{3-} 를 구하면 황철석 1g 당 34.92mg/L였다. 피막처리한 황철석을 pH 2.79와 10.64로 조정된 용액과 24시간 반응 후 피막으로부터 용출되는 PO_4^{3-} 를 측정된 결과 황철석 1g당 1.118, 1.173mg/L이었다. 농도별 H_2O_2 수용액과 반응시켰을 때 용출되는 PO_4^{3-} 는 0.48~0.93mg/L 범위 내였다. 이를 백분율로 환산하면 강산 또는 강알칼리 환경에서 피막으로부터 용출되는 PO_4^{3-} 는 3.4%미만이며 농도를 달리한 강 산화환경에서는 약 1.0%미만인 것으로 피막의 내구성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

표준황철석의 표면에 철인산염 피막을 형성시키는데 최적의 조건은 본 연구결과를 토대로 할 경우 10^{-2}M KH_2PO_4 , 10^{-2}M H_2O_2 , pH 6으로 결정되었다. 최적조건하에서 형성된 철인산염 피막은 4℃ 및 70℃에서 산화제와 반응시켰을 때, 온도에 따라 용출되는 PO_4^{3-} 양의 현저한 차이는 없었다. 강산 및 강알칼리 조건과 산화제의 농도에 따른 피막의 내구성을 검증한 결과 각각 3.4% 및 1.0% 미만의 철인산염 피막이 용출된 것으로 나타났다. 향후 연구에서 산성배수를 발생시키는 현장의 암석 또는 광미에 피막을 형성하고자 할 때 본 연구의 결과가 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- Berner, R. A.(1967), "Sedimentary pyrite formation: an update", *Am. J. Sci.*, Vol.256, pp.773-785.
- Erickson, P. M., Kleinmann, R. L. P. and Onysko, S. J. (1985), "Control of acid mine drainage by application of bactericidal materials. In: control of Acid Mine Drainage", USDI, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA, pp.25-34, *Bureau of Mines Information Circular 9027*.
- Evangelou, V. P.(1995), "Pyrite oxidation and its control", CRC Press, Inc.
- Evangelou, V. P.(2001), "Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecological Engineering*, Vol.12, pp.165-178.
- Fornasiero, D., Eijt, V. and Ralston, J.(1992), "An electrokinetic study of pyrite oxidation", *Colloid. Surf.*, Vol.62, pp.63-73.
- Jaynes, D. B., Rogowski, A. S. and Pionke, H. B.(1984), "Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines. 1. Model description", *Water Resources Res.*, Vol.20, pp.233-242.
- Nyavor, K. and Egiebor, N. O.(1995), "Control of pyrite oxidation by phosphate coating", *The Science of the Total Environment*, Vol.162, pp.225-237.
- Nordstrom, D. K.(1982), "Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals" In: Hossner, L.R., Kittrick, J.A., Fanning, D.F. (Eds.), *Acid Manipulation of Soil Minerals*. Soil Science Society of America Press, Madison, pp.46.
- Scharer, J. M., Garga, V., Smith, R. and Halbert, B. E.(1991), "Use of steady state models for assessing acid generation in pyritic mine tailings" In: *The Second International Conference on the Abatement of Acid Drainage*, Vol.2, September 16-18, Montreal, Canada, pp.211.
- Singer, P. C. and Stumm, W.(1970), "Acidic mine drainage: the rate-determining step", *Science*, Vol.167, pp.1121-1123.

Zhang, Y. L. and Evangelou, V. P.(1996), "Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation", *Soil Science*, Vol.161, pp.852-864.

Zhang, Y. L. and Evangelou, V. P.(1998), "Formation of ferric hydroxides-silica coatings on pyrite and its oxidation behavior", *Soil Science*, Vol.163, pp.53-62.