황산화균을 이용한 폐금은광산 광미에서의 독성 중금속 용출

고명수* · 박현성 · 이종운[1)]

1. 서론

광산 활동의 결과로 발생한 폐석 및 광미(tailings)는 대부분 적절한 오염방지시설이 갖추어지지 않은 채 방치되어 주변 농경지뿐만 아니라 토양, 퇴적물, 하천, 대수층에 대한 중금속오염원으로 작용하고 있다(민정식 등, 1997). 분해 가능한 유기 오염물과는 달리 비분해성인 중금속에 의한 오염이 발생하면, 그 효과가 장기간에 걸쳐 지속적으로 나타나 복원에는 상당한 시간과 비용을 필요로 한다. 주 오염원인 광미로부터 유독성 중금속을 완전히 용출시킨 후 후속조치로 용출액을 대상으로 적절한 처리를 하는 것이 보다 효과적이고 완전한 처리방법이 될 것이다.

최근 오염된 지질학적 매질에서 중금속을 용출하기 위해 미생물학적 용출법이 주목받고 있다. 이는 미생물학적 용출법이 기존의 화학적 용출법보다 친환경적이고 경제적이며 토양을 비롯한 다양한 매질에서 적용이 가능하기 때문이다. 습식제련(hydrometallugy)분야에서 먼저 적용되기 시작한 미생물학적 용출법에는 주로 *Acidthiobacillus thiooxidans*, *A. ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* 등의 세균이 널리 사용되고 있다(Chen and Lin, 2000; Gu and Wong, 2004). 이중 황산화균인 *A. thiooxidans*는 독립영양균으로 공기중 CO_2를 탄소원으로, 순수 황을 에너지원으로 이용하는 호산성 세균으로 pH 1.5-3 정도의 산화환경에서 성장한다. 가장 큰 특징 중의 하나는 에너지원이 되는 순수 황을 산화시켜 성장하는 것인데 황산화균의 대사작용 결과 생성된 황산화물 특히 황산은 토양이나 퇴적물에서 중금속을 용출시키는데 중요한 요인이 된다.

본 연구는 중금속으로 오염된 국내 3개 폐금은광산의 광미를 대상으로 *A. thiooxidans*를 이용하여 미생물학적 중금속 용출 효율을 확인하고, 용출과정을 조절하는 메커니즘을 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에는 폐금은광산인 송천, 명봉, 덕음광산의 광미를 사용하였고 왕수분해를 통해 광미내의 중금속 함량을 측정하였다. 실험구성은 멸균된 황 1 g에 9K medium 중 solution A 300 mL와 송천, 명봉, 덕음광산광미 15 g을 각각 혼합한 후, 36 시간동안 배양한 *A. thiooxidans* 배양액 10 mL을 접종하였다. 초기 반응액의 pH는 2로 조정하였고, 28 °C, 200 rpm 조건에서 20일에 걸쳐 반응시켰다. 또한 *A. thiooxidans*을 접종하지 않은 비교실험을 통해 결과를 비교하였고 모든 실험은 중복실험(duplicate)을 하였다. 일정한 시간 간격으로 용액 시료를 채취하여 pH, Eh, 용존 Fe^{2+} 및 총 Fe, 중금속의 함량을 각각 측정하였다.

주요어 : 황산화균, 용출, 광미

1) 전남대학교 지구시스템공학과(jongun@chonnam.ac.kr)

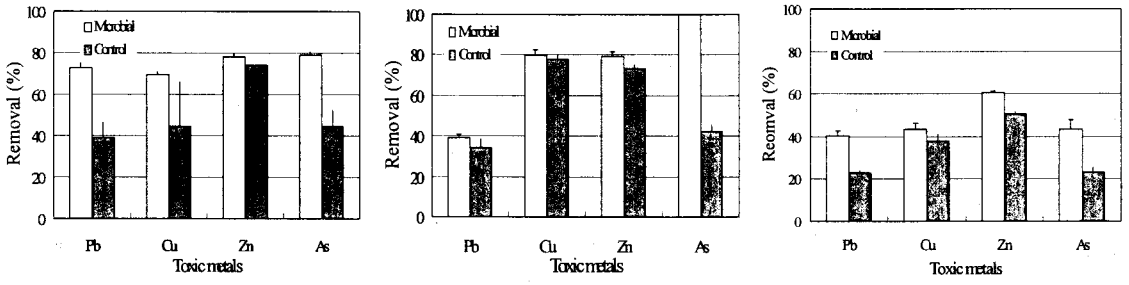
3. 결과 및 토의

초기 2로 조정된 반응액의 pH는 황산화균을 접종하지 않은 경우 시간에 따라 큰 변화가 없었으나 황산화균을 접종한 경우 반응액의 pH가 지속적으로 낮아졌다. 이는 황산화균이 주어진 조건에서 효과적으로 황을 산화시키면서 활발한 대사작용을 하고 있음을 나타내며, 이러한 결과는 황산화균을 접종함으로서 더 많은 양의 중금속이 용출될 수 있음을 시사한다.

황산화균을 접종한 시료와 비교시료를 관찰한 결과 용존된 Cu와 Zn의 용출량 차이에 비해 As와 Pb의 용출량이 큰 차이를 보였다. 이는 광미내의 Cu와 Zn의 존재형태가 초기 설정된 낮은 pH에 의해 쉽게 용출되는 형태로 존재하고 있는 반면에 As와 Pb은 광미 내에서 상대적으로 단단한 결합구조를 이루고 있어 황산화균에 의해 pH가 비교시료보다 월등히 낮아져야만 용출이 가능한 형태인 것으로 판단된다. 용존된 총 철의 함량도 황산화균을 접종하였을 때, 비교시료에 비해 송천과 덕음광미는 약 1100 mg/L, 명봉광미는 560 mg/L의 용출량의 차이를 보였다. 용출된 Fe는 대부분 Fe^{3+}의 형태를 보였고 강력한 산화제로 작용하여 황산화균을 접종한 광미 내에서 As와 Pb의 더 많은 용출에 영향을 미친 것으로 판단된다.

용출 실험이 종료된 후 반응액과 광미를 분리하여 광미 내의 중금속 함량의 변화를 왕수분해를 통해 측정하였고 반응 전 광미의 중금속 함량과 비교하여 제거율을 계산하였다. 송천광산 광미에서는 Pb, Cu, Zn, As의 제거율이 황산화균을 접종한 시료에서 70~80 %를 보여 비교시료에 비해 높은 제거율을 보였으며, 특히 Pb과 As는 2배 가량의 제거율향상을 나타냈다. 덕음광산 광미의 경우 기대했던 것과는 달리 Pb의 제거율이 낮았고, Cu와 Zn이 황산화균을 접종하였을 때 80 % 이상의 제거율을 보였지만 비교시료에 비해 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 As의 경우 광미 내에서 모두 제거된 것으로 나타났고, 비교시료에 비해 60% 정도의 제거율 증가를 보였다. 명봉광산 광미는 송천광산과 덕음광산 광미에 비해 전체적으로 제거율이 낮았고 Zn만이 60 % 이상의 제거율을 나타냈다(Figure 1).

동일한 실험조건에서 각각의 광미마다 중금속 제거율의 차이를 보이는 것은 광미 내에 존재하는 오염물의 물리화학적 특성에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉 광미의 광물학적 특성과 중금속의 존재형태에 따라 용출특성이 달라지며, 황산화균 접종시 다량으로 용출된 Fe의 화학종에 따라 용출된 용존 중금속의 공침전과 광미에서 중금속의 추가 용출을 유도할 수 있다. 따라서 미생물학적 용출과정을 광미에 적용하기 전에 각 오염물질에 대한 물리적·화학적·광물학적 조사가 세밀하게 수행되어야 할 것으로 판단된다.



(a) Songcheon (b) Dukum (c) Myungbong

Figure 1. Final removal of toxic heavy metals in the (a) Songcheon, (b) Dukum and (c) Myungbong mining tailings after 20-day incubation.

4. 결론

독성 중금속으로 오염된 송천, 덕음, 명봉광산 광미를 대상으로 황산화균을 이용하여 중금속 제거 실험을 하였다. 황산화균의 대사작용 결과 생성된 황산은 반응액의 pH를 낮추어 전체적으로 비교시료보다 많은 양의 중금속이 용출되었다. 최종 중금속의 제거효율은 송천광산과 덕음광산에서 70 % 이상의 제거율을 나타냈지만 명봉광미의 경우 Zn을 제외한 다른 중금속의 제거율은 50 % 이하로 나타났다.

광미마다 중금속의 제거 효율이 다른 것은 광미의 물리화학적 또는 광물학적 특성에 따라 중금속의 존재형태가 다르고 황산화균에 의해 함께 용출된 다른 원소(예를 들면, 철)의 상호작용에 의한 것으로 판단된다. 따라서 황산화균을 이용하여 미생물학적 용출법을 적용하기 위해서는 적용되는 매질의 특성을 먼저 파악하고 적절한 반응조건의 수립이 우선 수행되어져야 한다.

5. 참고문헌

민정식, 정영욱, 이현주, 이동남 (1997) *광산지역 광해조사와 대책연구*. 자원연구소 연구보고서 KR-97 (C)-32, 자원연구소, p.479.

Chen, S.-Y., and Lin, J.-G. (2000) Influence of solid content on bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by *Thiobacillus spp. J. Chem. Technol. Biotechnol.* **75**, 649-656.

Gu, X. and Wong, J.W.C. (2004) Identification of inhibitory substances affecting bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2934-2939.