한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회
2004년 4월 16~17일 국립환경연구원

산성광산폐수 처리를 위한 반응벽체의 반응물질로서 산업부산물 적용에 관한 연구

한완수, 최재규, 이재영*, 최상일**

*(주)선진 엔지니어링 종합건축사사무소 환경사업부, *서울시립대학교 환경공학부, **광운대학교 환경공학과*
(e-mail : fixxer@sunjin.co.kr, cjkenv@sunjin.co.kr, leejy@uos.ac.kr, sichoi@kw.ac.kr)

<요 약 문>

Acid mine drainage(AMD) is one of the most serious environmental concerns associated with the mining industry around the world. The objective of this study is to assess the potential of sewage sludge as a carbon source for sulfate reducing bacteria and waste lime and steel slag as a neutralize agent for acid mine drainage bioremediation for use in permeable reactive materials. The study was performed using synthetic AMD in six column experiments. The effluent solution was systematically analysed throughout the experiments. The results of the study indicated that sewage sludge, waste lime and steel slag were the most effective for the AMD treatment as a permeable reactive materials.

Key word : Acid mine drainage, Sulfate reduction, Heavy metal, Reactive wall

1. 서 론

휴·폐금속 광산에서는 과거 광산활동에 의해 배출된 광산폐기물이 그대로 방치되어 산성광산폐수(Acid Mine Drainage, AMD)에 의한 주변수계 오염 및 자연생태계의 파괴 그리고 상수원과 지하수의 오염 등 심각한 환경문제를 일으킨다. 산성광산폐수는 대기 중에 노출된 황화광물이 산소 및 물과 반응하여 산화되면서 형성된다. 생성된 산성광산폐수는 고농도의 황산염을 함유하고, 낮은 pH 특성으로 인해 주위의 광물에 존재하는 Fe, Zn, Mn, Cd, Pb, Al 등의 각종 중금속 함량이 높으며, 결국은 토양이나 지하수 및 하천수를 오염시켜 농작물의 성장은 물론 궁극적으로는 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 야기한다. 이러한 산성광산폐수로 오염된 지하수의 생물학적 처리를 위해서는 황산염의 환원을 위한 유기물 공급과 산성폐수의 중화가 필수적이다. 이에 본 연구에서는 황산염환원세균의 섭취기질로서 하수슬러지와 산성의 광산폐수 중화제로서 폐석회와 제강슬래그 등의 산업부산물을 이용하여 컬럼시험을 통해 반응벽체의 반응물질로서 그 적용성 및 폐자원의 재활용 가치를 평가하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 실험재료

2.1.1 산업부산물

본 연구에서 사용된 산업부산물은 모두 각각 배출되는 현장에서 취득하였으며, 실험에 앞서 자연풍건시킨 후, 이물질을 제거하기 위해 No. 10(2 mm)체로 체거름을 거친 후 사용하였다. 하수슬러지의 유기물 함량은 약 60%이었으며, 폐석회와 제강슬래그는 Ca성분의 용해에 의해 각각 pH 12.7, pH 12.5의 강알칼리성 나타내었다.

2.1.2 황산염환원세균의 고정화

황산염환원세균의 접종을 위해 T하수처리장의 혐기성소화조 농축액을 취하여 사용하였으며, 농축액을 *Postgagte's C* 배지에 10%(V/V%)의 비율로 접종하여 30℃에서 2주간 배양한 후 실험에 사용하였다. 배양액 중의 황산염환원세균은 용기의 저부와 측면에 생성된 검은색의 황화철 침전물과 더불어 발생된 강한 황화수소의 취기로서 확인하였다.

Table 1. Composition of synthetic AMD.

Element	Desired concentration(㎎/ℓ)	Chemical used
SO_4^{2-}	1,000	Na_2SO_4
Fe	250	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Mn	20	$MnCl_2 \cdot 2H_2O$
Zn	10	$ZnCl_2$
Cd	10	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Pb	2	$Pb(NO_3)_2$
Cu	8	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$
Cr^{+6}	1	$K_2Cr_2O_7$
pH	2	HCl

2.1.3 인공산성광산폐수

국내 폐광산의 평균적인 광산폐수 성상을 참고하여 인공적으로 광산폐수를 제조하였다. 제조된 광산폐수는 고농도의 황산염과 Fe를 함유하고, 낮은 pH와 Cd, Cu, Zn, Pb 등의 중금속을 함유할 수 있도록 제조하였으며, 그 성상을 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

본 연구에 사용된 산업부산물이 반응벽체에 적용되었을 때, 유해물질에 의한 환경영향을 판단하기 위해 폐기물공정시험방법에 의거하여 중금속 용출시험을 실시하였다. 각 실험재료는 충분히 건조시켜 수분을 증발시킨 후 No.10체를 통과한 시료에 대해 Cd, Cr^{+6}, Cu, Pb, Hg, As 등의 중금속을 분석하였다. 컬럼시험은 먼저 Table 2 에 나타낸 바와 같이 각 배합비에 따라 충진된 6개의 컬럼에 대해 포화실험을 실시하여 제반특성을 측정한 후, 이를 근거로 체류시간을 12시간으로 조절하였다. 실험에 앞서 미리 배양한 황산염환원세균 배양액을 각 컬럼에 주입하여 1주일 간 정치시켰으며, 인공산성광산폐수는 혐기성 상태에서의 반응을 위해 N_2 가스로 탈기시킨 후 정량펌프를 이용하여 상향류로 유입하였다. 실

험시 온도는 특별히 가온시키지 않고 실내온도에서 진행하였다. 각 컬럼별 유출수에 대한 분석은 시료를 채취하는 즉시 공기와의 접촉을 차단한 후 pH와 산화환원전위(ORP, Ag/AgCl))를 측정하였으며, 황산이온은 Turbidimetric Method, 중금속은 전처리를 거친 후 0.45㎛ 멤브레인 여지로 여과하여 원자흡광광도계(SHIMADZU AA-6401F, JAPAN)로 분석을 실시하였다.

Table 2. Experimental conditions.

Column	Packed Material & Packed Weight(g)	Flow rate(mℓ/min)
Column 1	Sewage Sludge(214) + Waste Lime(214) + Steel Slag(428)	0.22
Column 2	Sewage Sludge(214) + Waste Lime(428) + Steel Slag(214)	0.22
Column 3	Sewage Sludge(258) + Waste Lime(258) + Steel Slag(258)	0.21
Column 4	Sewage Sludge(350) + Waste Lime(175) + Steel Slag(175)	0.20
Column 5	Sewage Sludge(441) + Waste Lime(110) + Steel Slag(110)	0.19
Column 6	Sewage Sludge(469) + Waste Lime(78) + Steel Slag(78)	0.18

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속 용출시험

본 연구에서 사용된 실험재료인 하수슬러지, 폐석회, 제강슬래그에 대한 중금속 용출시험 결과를 Table 3에 나타내었다. Cr^{+6}과 Cu가 미량 검출되었고, 기타 중금속은 검출되지 않아 폐기물관리법에서 규정한 규제치를 모두 만족하였다. 따라서 실험재료에 의한 환경적인 유해성은 미치지 않을 것으로 생각된다. 향후 추가적으로 장기적인 용출시험이나 기타 용출시험방법 등을 통한 평가도 이루어져야 할 것으로 본다.

Table 3. Extracted amount of heavy metals by KSLP. (unit : mg/ℓ)

	Cd	Cr^{+6}	Cu	Pb	Hg	As
Regulation limit	0.3	1.5	3	3	0.005	1.5
Sewage sludge	ND	0.025	0.004	ND	ND	ND
Waste lime	ND	0.010	ND	ND	ND	ND
Steel slag	ND	0.023	0.356	ND	ND	ND

ND : Not Detected

3.2 pH 와 산화환원전위(ORP) 변화

각 컬럼의 유출수에 대한 시간에 따른 pH 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 초기 유입수의 pH는 2.0 이었으나 단시간에 pH가 상승되는 결과를 보여 폐석회와 제강슬래그의 산성폐수 중화능력을 확인할 수 있었다. 컬럼 1과 컬럼 2의 pH 변화를 비교하였을 때, 실험기간 동안 컬럼 2보다 제강슬래그의 비율이 더 높은 컬럼 1에서의 유출수 pH가 더 높은 결과를 나타내었다. 따라서 제강슬래그가 폐석회보다 산중화 능력이 더 우수한 것으로 판단된다. 그러나 컬럼 1, 2, 3의 유출수는 중화제의 비율이 높았기 때문에 실험기간 동안 평균적으로 pH 10 이상의 강알칼리성을 나타내어 황산염환원세균의 생장에 적합하

지 못하였다. 반면 컬럼 4, 5, 6은 중화제의 혼합비율이 상대적으로 낮았기 때문에 유출수의 평균 pH가 7~8 사이의 범위를 보여 황산염환원세균이 생장할 수 있는 조건을 유지하였다. Fig. 2의 시간에 따른 산화환원전위의 변화를 살펴보면, 컬럼 1, 2, 3의 경우에는 시간이 경과하면서 대체적으로 양(+)의 측정치를 나타내었으며, 컬럼 4, 5, 6의 경우에는 시간이 경과함에 따라 음(-)의 측정치를 나타내어 환원성 환경이 조성되고 있음을 알 수 있었다. 황산염환원세균이 생장하기 위해서는 산화환원전위가 -100㎷ 이하의 환원환경이 필요하다는 사실로서 판단할 때, 컬럼 4, 5, 6의 경우는 이를 만족하는 것으로 나타났다.

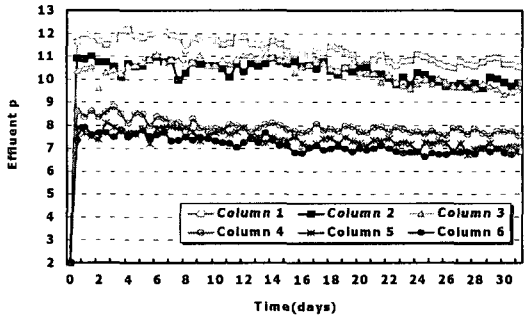


Fig. 1. The variations of pH as a function of time.

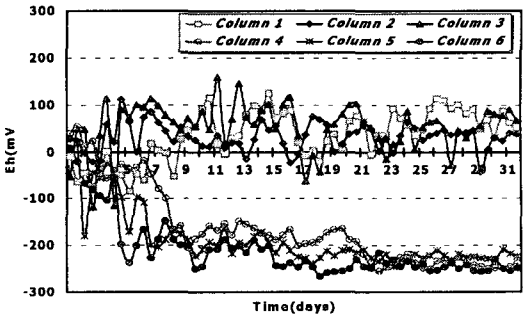
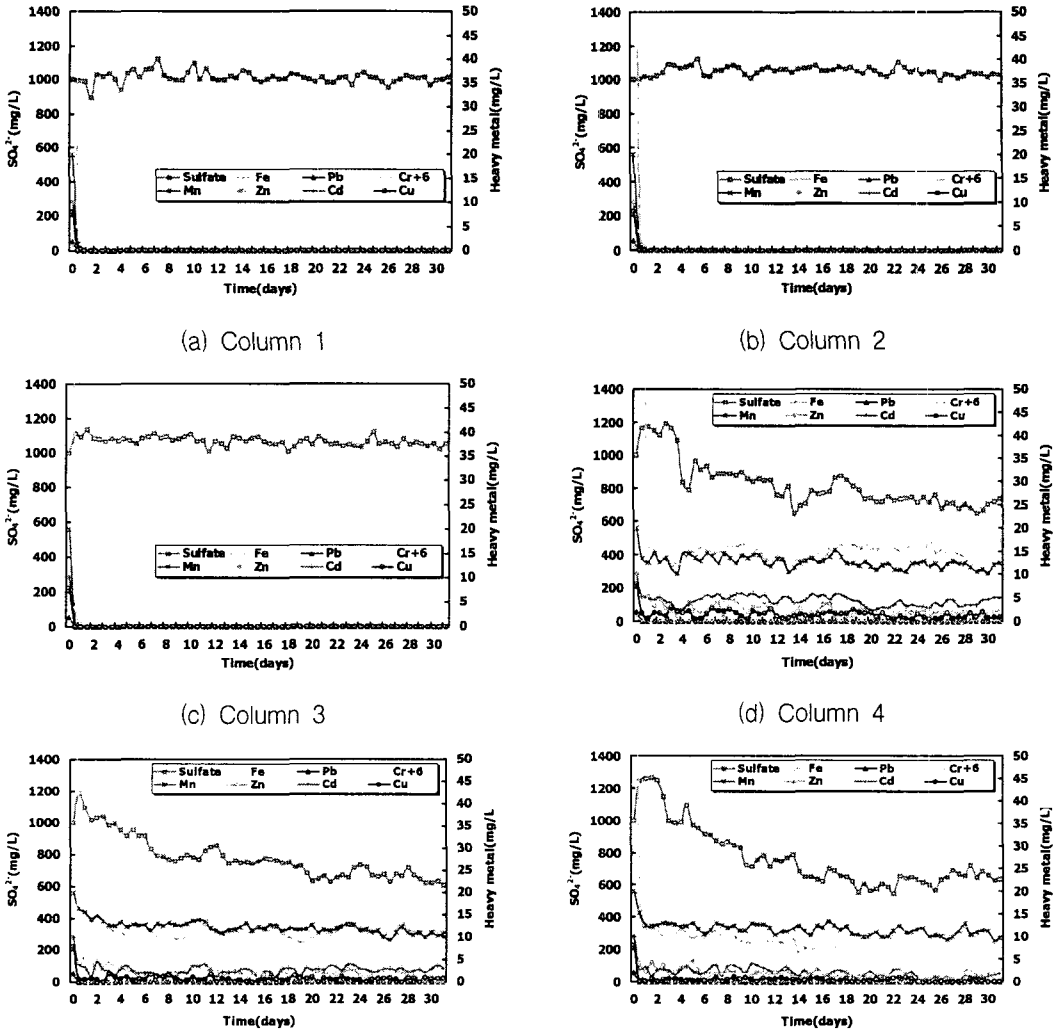


Fig. 2. The variations of ORP as a function of time.

3.3 황산염 농도 변화와 중금속 제거 특성

각 컬럼의 유출수를 분석하여 황산염 농도 변화에 따른 중금속 농도 변화를 살펴보았다. Fig. 3에 나타낸 컬럼 1, 2, 3의 경우, 황산염환원세균의 활동에 의한 황산염 농도 저감은 나타나지 않았으나 중금속은 실험초기부터 대부분 제거되어 실험기간 동안 유출수에서 검출되지 않았다. 이러한 결과는 높은 pH로 인해 중금속의 대부분이 수산화물(Metal Hydroxide)로 침전제거 된 것으로 판단된다.

컬럼 4, 5, 6의 경우, 유출수의 황산염 농도가 시간이 경과함에 따라 저감하는 동시에 중금속도 대체적으로 같은 경향으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 황산염환원세균에 의해 황산이온이 환원되어 생성되는 용존성황화물이 증가함에 따라 중금속이 황화물(Metal Sulfide)로서 침전제거 된다는 사실을 잘 반영하였으며, 컬럼내부에 검은색 침전물(Iron sulfide, FeS)이 생성된 것으로서 황산염환원세균의 활동을 확인할 수 있었다. 컬럼 4, 5, 6에서의 황산염환원율은 각각 약 31%, 35%, 40%를 나타내어 컬럼 6에서의 환원율이 가장 높은 것으로 나타났다. 중금속 제거율도 컬럼 6에서 Fe 96%, Zn 83%, Cd 80%, Cu 95%, Mn 42%로 가장 높았다. 황산염환원율과 중금속의 제거율은 컬럼 6 > 컬럼 5 > 컬럼 4의 순으로 나타났다. 그러나 Mn은 MnS의 용해도적($K_{sp}=5.6 \times 10^{-16}$)이 다른 중금속황화물에 비하여 크기 때문에 낮은 제거율을 보였다.



(a) Column 1 (b) Column 2

(c) Column 3 (d) Column 4

(e) Column 5 (f) Column 6

Fig. 3. The variations of sulfate and heavy metal concentration as a function of time.

4. 결 론

본 연구에서는 산성광산폐수로 오염된 지하수의 처리를 위한 반응벽체의 반응물질로서 산업부산물을 이용하여 그 적용가능성을 살펴보았다. 폐석회와 제강슬래그는 모든 컬럼시험에서 단시간에 산성광산폐수의 pH를 상승시킴으로써 효과적인 중화제임을 확인할 수 있었으며, 제강슬래그가 폐석회 보다 더 우수한 중화능력을 나타내었다. 하수슬러지는 황산염환원세균의 환원성 생장조건 형성에 적합하고, 탄소원으로서의 활용이 가능함을 판단할 수 있었다. 높은 pH와 환원성 환경이 조성되지 못한 컬럼 1, 2, 3의 유출수에서는 황산염환원세균에 의한 황산염 환원과 중금속의 황화물 침전제거 효과는 확인 할 수 없었으나, 컬럼 4, 5, 6에서는 적합한 pH와 환원성환경이 조성되어 황산염환원세균에 의한 중금속 제거 효과를 확인할 수 있었다. 황산염환원율과 중금속의 제거율은 컬럼 6 > 컬럼 5 > 컬럼 4의 순으로 나타나 하수슬러지의 비율이 높은 컬럼 6에서 그 효과가 가장 높았으나, 실제 반응벽체에 적용시 반응물질 자체에 의한 2차오염을 고려한다면 하수슬러지의 비율이 적은 컬럼 4의 혼합비율이 적절할 것으로 생각된다. 향후 추가적인 연구로는 최적의 투수성과 반응성을 위해 보다 더 정확한 재료의 혼합비율 결정과 장기간에 걸친 처리효과도 함께 연구해야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1) B. Christensen, M. Laake and T. Lien, 1996, "Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; Results from a bench scale experiment", *Water Research*, Vol. 30, No. 7, pp.1617-1624.

2) I. A. Cocos, 2002, "Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment". *Water Research*, 32, pp.167-177.

3) I.S Chang, P.K Shin and B. H Kim, 2000, "Biological treatment of acid mine drainage under sulfate-reducing conditions with solid waste materials as a substrate". *Water Research*. Vol. 34, No. 4, pp.1269-1277.

4) K.R. Waybrant, D.W. Blowes and C.J. Ptacek, 1998, "Selection of reactive mixture for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage", *Environmental Science & Technology*, 32, pp.1972-1979.

5) O. Gibert, J. de Pablo, J.L. Cortina and C. Ayora, 2002, "Treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full scale experiments", *Re/Views in Environmental Science & Technology 1*, pp.327-333.