

산성 광산 폐수 처리용 생물반응기에 사용되는 유기물의 연구

김경호 · 나현준 · 이성택

한국과학기술원 생물과학과

Study on Organic Material Used in Bioreactor for the Treatment of Acid Mine Drainage

Kyoungho Kim, Hyun Joon La, and Sung-Taik Lee

Dept. of Biological Sciences, KAIST

ABSTRACT

The change of industrial structure has brought the sharp declination of mine products, and has made many mines closed, which results in environmental pollution by untreated acid mine drainage(AMD). AMD with low pH and high concentration of heavy metals could severely destroy the ecosystem. Many researches have been carried out for the treatment of AMD. In this study, we have treated AMD with oak compost, mushroom compost, sludge cake and cow manure which usually used in AMD treatment systems, and compared the capability of each organic matter. Cow manure and oak compost have been most effective among 4 organic materials. Oak compost removed the heavy metals by ion exchange between Ca-rich particles and soluble heavy metal ions. It also captured the heavy metals using bound functional groups like -OH and -COO. Sulfate reducing bacteria existing in the cow manure removed effectively heavy metals by producing metal sulfide compound. Therefore, it is effective to use both organic materials in mixture on the treatment of AMD.

key word : organic material, oak compost, cow manure, adsorption, AMD

요 약 문

산업구조의 변화와 더불어 많은 수의 휴·폐광산이 생김에 따라 그에 따른 환경오염 문제가 발생되고 있다. 특히 주로 황철광에서 생성된 폐수의 중금속 이온과 낮은 pH는 생태계를 파괴하는 피해를 입힌다. 따라서 산성광산폐수의 처리를 위한 많은 방법들이 연구되고 개발되고 있다. 본 연구에서는 산

성광산 폐수의 생물학적 처리에서 사용되는 4가지 유기물원들의 중금속 처리 능력을 비교 분석하였다. 버섯퇴비, 참나무 퇴비, 슬러지 cake, 우분의 4가지 유기물원 중 산성 광산 폐수의 처리에 효과가 있는 것은 참나무 퇴비와 우분이었다. 참나무 퇴비는 주로 이온 교환이나 -OH와 -COO⁻ 등의 작용기에 의한 흡착에 의해서 중금속을 처리하였으며, 우분을 사용한 경우는 자체 내에 존재하고 있는 황산염환원균의 활성에 의해서 중금속을 처리하였다. 따라서 이 두 가지 유기물원을 혼합하여 사용한다면 상호 보완 작용에 의해 효과적인 처리 효율을 얻을 수 있을 것이다.

주제어 : 유기물, 참나무 퇴비, 우분, 흡착, 산성 광산 폐수

1. 서 론

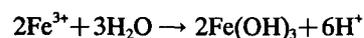
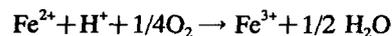
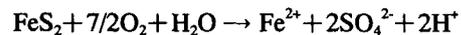
우리나라는 국토 면적에 비하여 비교적 금속 자원과 석탄자원이 풍부하여 예전부터 광산의 개발이 많았다. 그러나, 경제성이 낮아지고 광업 인구가 감소함에 따라 1984년 이래, 금속광산과 탄광을 중심으로 광구수가 계속적으로 감소하였으며, 특히 '89년부터 '93년까지 시행된 석탄 산업 합리화 사업에 의해 비경제적 탄광 303개가 폐광되었다¹⁾. 정부는 '95년 이후에도 연차적으로 석탄 생산량을 줄일 계획이며, 탄광지역 개발에도 힘쓰고 있다²⁾. 그러나, 이렇게 탄광지역을 개발하기 위해서는 이미 오염되어 있는 자연환경의 복구가 선행되어야 할 것이다.

석탄이나 금속의 채굴 활동이 환경에 미치는 피해는 여러 가지가 있지만,³⁾ 특히 조경의 파괴, 수질과 토양의 오염 등은 폐광이 된 후로도 계속해서 수십 년에 걸쳐 문제가 되는 것들이기 때문에 체계적인 계획을 세워서 주의와 관리를 기울여야 한다. 미국의 경우 휴 · 폐광 금속광산지역에서 광산폐기물을 효과적으로 제거하기 위하여 1978년 이래로 여러 가지 법규가 마련되었으며 Intreagency Agreement Management Committee에 의해 광산폐기물을 처리할 수 있는 방법이 개발되었으며 이를 이용하여 광산 폐기물이 제거되고 있다.

휴 · 폐광산에서 가장 문제되는 것 중의 하나가 휴 · 폐광 이후에도 계속해서 발생하는 높은

중금속 이온 농도와 낮은 pH를 갖는 산성광산폐수이다. 폐수의 낮은 pH는 생태계를 왜곡시키며, pH 4.5 이하에서는 대부분의 생물체가 사멸된다¹⁾. 더욱이 폐수 내에 존재하는 용존성 중금속은 재생되거나 순환되지 않고 생태계의 특정 부분에 잔류, 축적되어 결국 먹이사슬을 통해 생태환경은 물론, 동물, 인간에게까지 심각한 위협을 준다. 따라서 용존성 중금속의 불용화가 실질적인 중금속 폐수 처리 기술의 목표이다⁴⁾. 산성 광산 폐수에 의한 오염의 가장 주된 원인인 중금속이온과 산도의 발생과정은 다음과 같다. 황철광은 광산 폐수의 중금속 이온과 산도를 발생시키는 가장 큰 원인 중의 하나이다. 황철광은 산화되어 1) 철 이온과 산도를 발생시키고, 2) 다른 황철광의 산화를 자가촉매(autocatalysis)하며, 3) 그 밖의 황철광 이외의 성분을 산화시키는 세 가지 주된 역할을 한다.

용해된 철 이온과 호산성, chemolithotrophic *Thiobacillus ferrooxidans*에 의해서 황철광의 산화 속도는 수십만배 증가된다. 전체적인 반응식은 다음과 같다³⁾.



생성된 산성 광산 폐수의 중화처리는 물리·화학적 방법과 생물학적 방법으로 나눌 수 있다. 생물학적 처리법은 생물체 자체 또는 특정 부분,

생물의 생리적 활동 등을 이용하여 중금속을 immobilization하는 것으로 기본적인 중금속 제거기작의 원리는 물리·화학적 처리법과 같다. 생물학적 처리법 중 살아있거나 죽은 algae, fungi, bacteria를 이용하는 biosorption, 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria)의 대사 산물인 황화수소를 이용하여 중금속을 침전시키는 SRB-process⁵⁾ 혐기처리법, 수생 혹은 반수생 식물의 중금속 제거 능력을 이용하는 Phytoremediation⁶⁾ 등의 기술이 1980년대 이후 집중적으로 연구, 개발되고 있다.

본 실험실에서는 생물반응기를 이용하여 중금속 이온을 혐기적으로 처리하는 공정을 개발하고 있다. 이런 반응기에는 미생물의 작용을 돕기 위해서 유기물원을 첨가한다. 유기물원의 종류에 따라 처리 효율에 상당한 차이가 있기 때문에, 처리 효율을 높일 수 있는 알맞은 유기물원을 사용하는 것은 매우 중요하다. 예를 들면 미국의 Pennsylvania의 페탄광의 폐수를 처리하기 위한 pilot scale 실험에서 석회암과 버섯 퇴비를 사용하여 95% 이상의 효율을 얻었다⁷⁾. 이런 유기물원들은 반응기 내에서 1) 미생물들이 자랄 수 있는 장소를 제공하며, 2) 미생물에 유기물을 공급하고, 3) 이온교환과 chelating, 흡착, entrapment 등을 통해 중금속을 제거하며, 4) pH에 영향을 준다. 반응기에 사용될 유기물원은 이런 특성 이외에도 구입의 용이성과 경제성이 고려되어야 한다. 본 연구에서는 버섯퇴비, 참나무 퇴비, 슬러지 cake, 우분의 4가지의 유기물원을 실험, 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 인공 산성 광산 폐수

반응기에서 처리될 산성 광산 폐수로 인공으로 만든 산성 광산 폐수를 사용하였다(Table 1). 다수의 광산 폐수의 성상을 조사하여 각각 최대

농도의 중금속 이온이 존재하도록 폐수를 조제하였다. 이는 가장 혹독한 환경에서 생물반응기의 활성을 조사하여 다른 광산 폐수에도 용이하게 적용할 수 있도록 하기 위함이다.

Table 1. Composition of artificial acid mine drainage.

Element	Chemical form	Final conc mM (ppm)	Permitted limit mg/l	Remarks
Ca ²⁺	CaCl ₂ · 2H ₂ O	5.0 (200.40) ^{a)}		
Mg ²⁺	MgSO ₄ · 7H ₂ O	5.0 (121.55)		[SO ₄ ²⁻]
Fe ³⁺ , Fe ²⁺	FeSO ₄ · 7H ₂ O	5.0 (279.25)	< 10	11.5mM
Zn ²⁺	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.5 (32.69)	< 5	
Mn ²⁺	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.5 (27.47)	< 10	
Al ³⁺	AlCl ₃	0.5 (13.44)		
Cu ²⁺	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.0 (63.55)	< 3	[Cl]
Cd ²⁺	CdCl ₂	0.5 (56.20)	< 0.1	14 mM
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	0.5 (53.20)	< 0.05	
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	0.1 (6.10)		

Add 0.08 ml H₂SO₄ and Na₂SO₄ upto 15mM (final sulfate conc.)

2.2 반응기

길이가 600mm이고 외경이 60mm인 유리관을 사용하여 Fig. 1에 나타나 있는 생물반응기를 제작하여 사용하였다. 액상의 부피가 1 liter이며 HRT(hydraulic retention time)는 1.5일, 혐기성 상태를 유지하여 upflow로 연속 운전하였다.

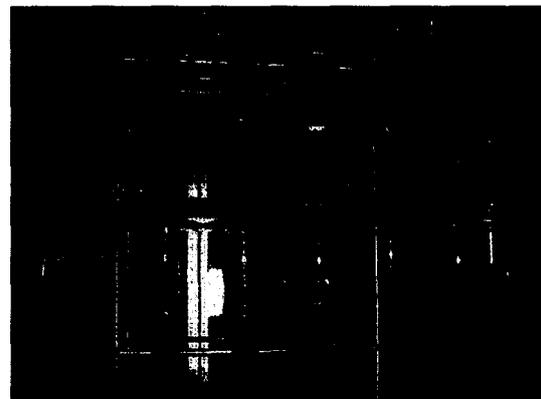


Fig. 1. Simple upflow reactor filled with organic material.

2.3 유기물원

반응기에 사용할 유기물원으로 버섯퇴비와 참나무 퇴비와 슬러지 cake와 우분을 선택하였다. 버섯퇴비는 버섯을 재배하고 남은 버섯짚을 숙성 또는 비숙성한 것이며, 참나무 퇴비는 참나무 톱밥과 계분을 섞어 퇴비화한 것이다. 슬러지 cake로 도시하수처리장의 최종 슬러지 cake를 사용하였으며, 우분에 버섯짚을 섞은 것을 채취하여 사용하였다. 이들 각각의 유기물원의 C · H · S · N 구성비를 다음과 같다.(Table. 2).

Table 2. Composition of C, H, N, S Compound.

Composition (%)	Type	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulfur
Mushroom compost	Incompletely rotten	0.37±0.01	45.91±0.11	5.84±0.15	0.00±0.00
	Completely rotten	1.65±0.02	27.04±0.55	3.66±6.38	0.00±0.00
Oak compost	Incompletely rotten	1.27±0.06	25.18±0.37	2.90±0.11	0.04±0.05
	Completely rotten	1.24±0.08	25.74±0.94	3.19±0.13	0.31±0.02
cow manure		1.45±0.01	31.57±0.05	4.66±0.04	0.74±0.02
		1.80±0.17	32.60±0.39	4.86±0.10	0.10±0.17
shudge cake		0.21±0.01	20.14±0.12	3.89±0.11	0.02±0.01
		2.58±0.14	20.41±0.31	3.49±0.14	0.95±0.07

2.4 시료의 분석

금속 양이온의 농도는 ICP (Induced Coupled Plasma Spectrophotometer)를 이용하여 측정하였으며, SEM/EDX 분석은 JEOL사의 Scanning Microscope (JSM-6400)을 이용하였다. IR (Infrared Spectrophotometer)을 이용하여 중금속 흡착에 의한 wavenumber의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 휘발성 지방산의 유출 수명

각 유기물원의 휘발성 지방산 유출 수명은 버섯 퇴비 6~8일, 참나무 퇴비 7~10일, 슬러지

cake 7~9일, 우분 15~20일이었다. 휘발성 지방산은 미생물, 특히 황산염 환원균의 성장을 돕는다.

3.2 유기물원에 따른 반응 효율

Fig. 2와 3은 각각 참나무와 우분을 이용한 반응기에서의 처리 효율이다. 버섯 퇴비와 슬러지 cake를 유기물원으로 이용한 경우, 중금속 이온의 제거가 그리 잘 이루어지지 않았기 때문에 자료를 보이지 않았다. 참나무와 우분을 이용한 반응기에서 Mg²⁺과 Ca²⁺를 제외한 거의 모든 금속 이온이 제거 된 것을 볼 수 있었다. 참나무 퇴비의 중화능력은 80~100일까지 지속되었으며, 우분의 경우도 120일 이상 지속된 결과를 보였다.

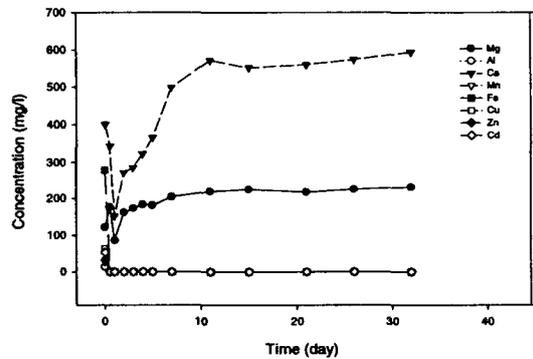


Fig. 2. Metal ion concentration in the effluent of the reactor filled with oak compost.

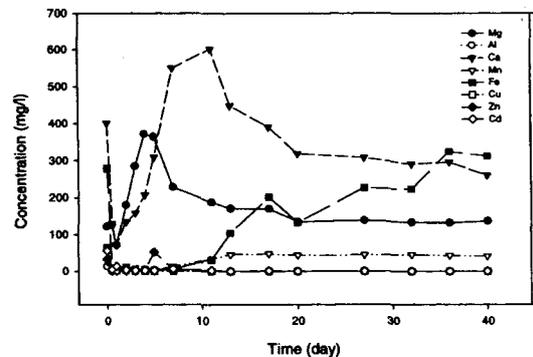


Fig. 3. Metal ion concentration in the effluent of the reactor filled with cow manure.

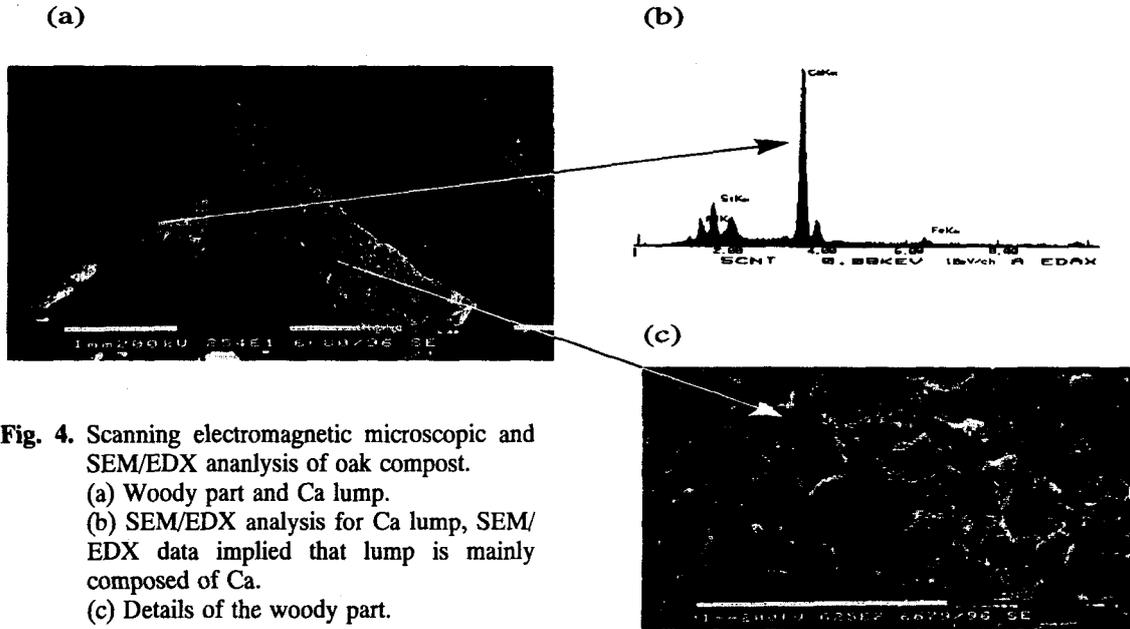


Fig. 4. Scanning electromagnetic microscopic and SEM/EDX analysis of oak compost.
 (a) Woody part and Ca lump.
 (b) SEM/EDX analysis for Ca lump, SEM/EDX data implied that lump is mainly composed of Ca.
 (c) Details of the woody part.

3.3 미생물의 영향

참나무 퇴비의 경우, 초기에 미생물의 투여가 없었고, 휘발성 지방산의 유출 기간이 최대 10일 밖에 되지 않은 것을 고려할 경우 참나무 퇴비의 중금속 처리 기작은 미생물의 활성화에 기인한 것으로 보이지 않는다. 반면, 우분의 경우는 우분 자체 내에 존재하는 황산염환원균에 의해서 중금속이 처리된 것으로 보인다. 반응기에서 검은 색의 황화철이 관찰되며, 황산이온의 감소가 검출되는 것에 의해 황산염환원균의 작용이 있음을 알 수 있었다. 이 황산염환원균은 소의 위에 존재하는 것들에서 유래한 것이며, 15~20일 이후에 유출수에서 Fe²⁺의 농도가 높아지는 것도 유기물의 감소로 인한 황산염환원균 생장의 저해와 관계가 있을 것으로 보인다.

3.4 이온 교환

Mg²⁺와 Ca²⁺의 농도가 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 유기물원 속의 Mg²⁺와 Ca²⁺가 다른 중금속 이온과 이온 교환에 의해서 유출된 것으로 생각된다. Fig. 4는 참나무 퇴비의 SEM 사진과

SEM/EDX로 구성 성분을 분석한 것이다. 참나무 퇴비와 함께 존재하는 Ca²⁺ 덩어리가 존재함을 볼 수 있는데, 이런 Ca²⁺ 덩어리가 용해되어 나오면서 다른 중금속 이온과 이온 교환을 하는 것으로 생각된다.

3.5 흡착에 관여하는 인자들

중금속 이온들은 유기물원 내의 lignin, cellulose, hemicellulose에 있는 -OH기, COO⁻, humic acid에 있는 phenolic -OH기, 점토질에 존재하는 SiO, AlO, MgO 등의 -OH기에 흡착되어 제거되는 것으로 생각된다. IR 분석 결과 중금속 결합에 의해 COO기의 wavenumber가 1657~1660 cm⁻¹에서 1637.5 cm⁻¹으로 이동 된 것을 알 수 있었다. 이는 COO기가 금속 이온을 흡착한 것을 의미한다⁸⁾.

4. 결 론

산성 금속 광산 폐수를 처리하는데 있어서 참나무 퇴비와 우분은 금속 이온을 처리하는데 효

과적이었다. 참나무 퇴비의 중금속 처리 기작은 주로 유기물원 내의 -OH, -COO기에 의한 흡착이나, Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 과 다른 중금속 이온 사이의 이온 교환에 의한다. 우분의 경우는 흡착 뿐만 아니라, 황산염환원균에 의한 중금속의 침전도 활발하였다. 따라서 참나무 퇴비와 우분을 함께 사용할 경우, 두 유기물원이 상호 보완적으로 작용하여 혐기성 생물반응기의 효율을 높일 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 국가 선도 과제(G7)인 '중금속 함유 폐수의 처리 및 회수 기술 개발' 사업의 '생물학적 처리법을 이용한 광산폐수의 정화' 과제의 일부로서 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 한국자원연구소, 폐광에 따른 광산지역 환경 개선 연구(폐수, 폐석)(보고서), 석탄산업합리화사업단 pp.5, pp.111~112, pp.115 (1995).
2. 대한광업진흥공사, 광업진흥, 55, pp.40 (1995).
3. Fiona M. Doyle, and Abbas H. Mirza, "Understanding the Mechanisms and Kinetics of Acid and Heavy Metals Release from Pyritic Wastes", *Proceedings of the Western Regional Symposium on Mining & Mineral Processing Wastes*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado. Mining and Mineral Processing Wastes (1990).
4. B. Volesky, and Z. R. Holan, Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnol. Prog.*, pp.235~250 (1995).
5. P. J. H. Scheeren, R. O. Koch, and C. J. N. Buisman, "Geohydrological Containment System and Microbial Water Treatment Plant for Metal-Contaminated Groundwater at Budelco." *International Symposium-World Zinc '93*, pp.373~383 (1993).
6. David E. Salt, Michael Blaylock, Nanda P.B. A. Kumar, Viatcheslav Dushenkov, Burt D. Ensley, Ilan Chet and Ilya Raskin, "Phytoremediation : A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants", *Biotechnology*, 13, pp.468~474 (1995).
7. Darryl H. Dvorak, Robert S. Hedin, Harry M. Edenborn, and Pamela E. McIntire, "Treatment of Metal-Contaminated Water Using Bacterial Sulfate Reduction: Results from Pilot-Scale Reactors", *Biotechnology and Bioengineering*, 40(5): pp.609~616 (1992).
8. F. J. Stevenson, Humus Chemistry, John Wiley & Sons, USA, pp.267~278 (1982)