

산성광산폐수의 생물학적 처리

이성택, 나현준, 김경호
한국과학기술원 생물과학과

지난 100여년 동안 국내에서는 국토 전역에 걸쳐 다양한 광종의 광산개발이 적극적으로 이루어져 왔다. 그 중 가장 대표적인 광업으로 석탄 산업을 들 수 있다. 석탄 산업은 60년대부터 80년대 중반까지 꾸준한 성장을 하였으며, 80년대 중반에는 연간 생산량이 2000만톤을 상회하는 등 국민생활에 필수적인 주요 연료자원으로서 중추적 역할을 담당해 왔다. 그러나 80년대 후반부터 국민 소득의 향상과 더불어 energy 소비 pattern이 급속하게 변하기 시작하면서 석탄에 대한 수요가 급격히 감소하게 되었다. 또 어렵고 힘든 노동의 회피와 인건비 상승으로 인해 많은 탄광들이 경영을 지속할 수 없는 상황에 처하게 되었다[1]. 이에 따라 정부에서는 경제성이 없는 탄광을 폐광할 것을 결정하였고 특히 1989년부터 1993년까지 시행된 석탄산업 합리화 시책으로 인해 국내의 주요 탄전지대에서 약 250개의 비경제성 탄광이 폐광되었다. 또한 전국적으로 많은 금속광들도 경제성 악화와 여러 이유로 폐광되었다. 그러나 탄광, 금속광의 폐광 과정에서 적절한 환경 오염 방지 대책의 미비로 폐광 주변의 환경이 심각하게 오염되고 있다. 광산폐수는 높은 산성으로 인해 수류(水流) 주변의 토양을 급속히 산성화시켜 초본류의 우점종을 바꾸고, 다른 지류(支流)와 합쳐지면서 그 지류내에 존재하는 어류 및 갑각류 등을 폐사시켜 주변 생태계에 심각한 타격을 입히는 것으로 알려져 왔다. 또 철이나 망간 등의 산화, 침전으로 인해 물의 색을 황색 또는 갈색으로 변색시켜 시각적으로 많은 불쾌감을 유발한다. 더욱이 광산 폐수에 용해되어 있는 중금속은 주변 생태계에 돌이킬 수 없는 악영향을 미친다. 인간 활동에 의해 발생하는 환경오염 물질 중에서 일부는 무독화되거나 다시 자연적으로 재생되어 순환되지만 광산 폐수 내에 포함된 중금속과 같은 오염 물질들은 순환되지 않고 자연계의 특정 부분에 잔류한다. 이 잔류 중금속은 먹이 사슬을 통해 생태계로 유입되고 결국은 먹이 사슬의 최정점에 위치한 인간에게 그 영향을 미치게 된다. 중금속이 인체에 축적되면 효소 활성화에 중요한 역할을 담당하는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 같은 원소와 반응하여 세포간의 신호 전달 부조화 및 효소 불활성화를 일으키며, 생체 막의 구성 성분인 인지질과도 반응하여 대부분 막구조로 이루어진 세포의 여러 기관에 독성을 미치게 된다[2]. 중금속이 인체에 어떤 해를 미치는 가에 대한 선례로 일본에서 발생한 이타이이타이 병, 미나마타 병과 같은 것들은 매우 잘 알려져 있다. 광산폐수에 의한 오염은 표면수에 한정되어 있지 않으며 지하수 및 주변 토양도 심각하게 오염시켜 이를 복구하는데 엄청난 시간과 경비가 낭비될 수 있는 우려를 낳고 있다.

본고에서는 현재까지 개발된 산성광산폐수법의 장·단점을 간략하게 살펴보고, 황산염환원균을 이용한 광산폐수 처리방법(혐기성 소택지의 이용)의 기술개발 현황과 현장 적용성에 대한 전망을 살펴보고자 한다.

산성광산폐수의 처리법과 장·단점

산성광산폐수의 처리 방법은 두 가지로 대별할 수 있다. 첫째는 산성광산폐수의 생성 자체를 억제하는 방법으로, 산성광산폐수 생성에 관여하는 산소, 황산화균, 물 등이 황화물과 반응하지 않도록 조치를 취하는 것이다. 황산화균 제거제 투여, 복토(覆土) 혹은 광산밀폐를 통한 공기, 물의 차단 등의 방법들이 이에 속한다. 둘째로 생성된 산성광산폐수를 여러 가지 방법으로 처리하여 폐수의 산도를 중화시키고 용존 중금속을 불용화시키는 방법이 있다. 중화제, 응집제 및 고속 폭기 장치를 복합적으로 이용하는 물리/화학적 처리법, 폐수의 유로를 변경하여 다량의 중성수와 만나도록 하는 방법, 그리고 다양한 물리·화학 및 생물학적 반응이 복합적으로 일어나는 인공소택지를 건설하여 산성광산폐수를 처리하는 방법 등이 이에 속한다.

광업 활동이 활발했던 선진국에서는 다양한 산성광산폐수 정화방법들이 연구되어 왔지만 각 방법마다 많은 문제점을 내포하고 있어서, 보편적이고 응용성이 높은 산성광산폐수 처리법의 개발이 필요하다. 실제적으로 현장에 응용되고 있는 주요 처리법의 원리 및 문제점은 다음과 같다.

산소차단방법(갱구폐쇄방법)은 미국, 캐나다에서 실제로 응용되고 있다. 이 방법은 광산을 폐쇄하고 갱도를 수몰(水沒)시켜 황철석의 산화에 필요한 공기(산소)를 차단하는 것이다. 그러나 산소는 황철석의 초기 산화에만 필요하므로 일단 산화가 진행된 대부분의 광산에서는 산성광산폐수 생성을 억제할 수 없다. 아울러 갱도폐쇄에 의해 다른 수로가 형성되어 지하수 오염을 일으키거나 오염 지역이 확대될 수 있으므로 지질, 수리특성(水理特性) 및 예상 수압에 맞는 시공을 할 수 있는 기술력과 예측 능력이 필요하다.

limestone(석회석) bed을 이용한 중화법은 석회암 지형이 많은 지역(실례 : 영국 Walse 지방)에서 경제적으로 산성광산폐수를 처리하는데 응용될 수 있는 방법이다. 그러나 반응과정에서 발생하는 석고와 금속수산화물이 석회암 표면에 쉽게 coating되므로 중화효율이 급격히 떨어지는 단점을 가지고 있다. 또 금속수산화물의 침강성이 좋지 않아 침전조의 설치가 필요하며, 폐수 내 Fe^{2+} 가 많은 경우 ($> 50 \text{ mg/l}$) 중화반응시간이 길어진다.

고속 폭기법은 일본에서 많이 이용되며, 중화제와 동시에 적용되어 산성광산폐수 내 Fe^{2+} 를 빠르게 Fe^{3+} 으로 산화시켜, $Fe(OH)_3$ 형태로 침전시키는 방법이다. 대표적인 장치로 venturi action을 이용하여 난류 폭기를 하는 Jet pump-static mixer이 있다. 이 처리법은 기계/화학적 중화처리법 중 초기 시설비가 저렴하고 운전이 용이한 장점을 가지고 있다. 그러나 Fe^{2+} 의 농도가 300 mg/l 이상이면 처리효율이 떨어지고, 다량의 오니를 처리해야 하는 문제점을 안고 있다. 또 $Fe(OH)_3$ 의 침전물의 침강성이 좋지 않으므로 대부분의 처리장에서 값비싼 응집제를 첨가하고 있다.

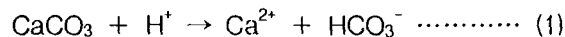
알칼리제 물질 첨가에 의한 광산폐수 중화 및 중금속 제거 방법은 lime($Ca(OH)_2$), 가성소다($NaOH$), Na_2CO_3 와 같은 중화물질을 폐수에 투여하여 물 속의 alkalinity를 증가시키는 처리법이다. 이 방법은 석회의 과포화에 의한 scaling이 발생하기 쉽고, 중화제의 가격이 비싸며, 슬러지가 많이 발생하는 단점이 있다.

인공소택지(人工沼澤池)를 이용한 광산폐수처리법은 다양한 성상의 광산폐수를 처리할 수 있고, 경제성이 매우 높은 처리법으로 인정받고 있다[3,4,5]. 인공소택지는 호기적 소택지와 혐기적 소택지로 대별된다. 호기적 소택지는 소택지의 깊이가 낮아 바람에 의해 물의 순환이 쉽게 일어나는 지형이나, 용존 산소가 존재하는 일반 소택지 상층부 수층에 형성된다. 이 곳에서는 광산폐수 중금속 성분이 수산화물 형태로 침전, 제거되지만 기후 변화에 따라 침전된 금속류가 재용출되는 경우가 많다. 혐기적 소택지는 일반 소택지의 하층부 및 퇴적물층에 형성되며 황산염 환원균에 의해 생성된 H₂S와 용존 중금속이 반응하여 재용출이 적은 metal sulfide 형태의 화합물로 침전되므로 안정적이고 지속적인 처리효율을 보인다. 그러나 혐기적 소택지에서 일어나는 다양한 생물학적 현상에 대한 연구가 부족하여 단편적이고, 경험적인 연구들이 진행되고 있는 실정이다.

생물학적(인공 소택지의 이용) 광산폐수 처리법의 원리 및 장점

인공소택지에서 일어나는 여러 화학적 작용 중 광산폐수의 산도 제거와 용존 중금속 제거에 관련된 반응들을 요약하면 그림 1.과 같다. 인공소택지의 상층부(수표면에 가까운 부분)에 형성되는 호기성 환경에서는 중금속(Me로 표기)의 산화에 의해 Me(OH)_n, MeCO₃와 같은 침전물이 발생한다. 또 수생식물의 뿌리에 의한 중금속 흡착 및 흡수가 일어난다. 인공소택지의 기저 부분에 형성되는 혐기적 환경에서는 황산염환원균에 의해 발생된 황화수소가 용존 중금속과 반응하여 metal sulfide 형태의 화합물을 형성, 침전된다. 또 죽은 식물체, 조류, 기저부분의 토양 등에 의해 흡착 및 이온 교환 등이 일어난다.

아울러 광산폐수의 산도를 중화시키는 기작도 복합적으로 존재한다. 초기에는 limestone 기저층에서 발생하는 bicarbonate ion에 의해 중화가 진행된다(식 (1)). 이후 황산염환원균의 활성이 안정화되면, H₂S에 의한 중화반응이 우세하게 진행된다. 아울러 철수산화물에 의한 석회석의 피복형성이 억제되고(환원환경이므로 Fe³⁺가 거의 없음), 유기물 분해과정 및 H⁺에 의한 중화과정에서 다량의 CO₂가 생성되므로 석회석의 용해가 지속적으로 일어나는 장점을 갖고 있다. 이와 같은 현상은 호기성 소택지나 기타 석회석을 이용하는 다른 처리법에서는 볼 수 없는 특징이다.



이와 같이 인공소택지 내에는 광산폐수의 중화나 용존 중금속제거를 위한 여러 가지 기작이 존재하고 다양한 경로를 통해 복합적으로 작용하므로, 뛰어난 중금속 제거 효율을 보이며, 산성광산폐수의 신속한 중화가 일어난다. 아울러 식물체, 호기적 환경, 혐기적 환경이 공존하면서 작은 생태환경을 이루므로 그 처리효율이 안정적으로 지속될 수 있으며(인공소택지의 수명 약 10년) 외부 기후변화에도 강한 완충 작용을 가지고 있다. 그 밖에도 식물체의 증산작용에 의한 폐수량 감소, metal sulfide 형태의 중금속 침전물이 갖는 화학적 안정성(재용출이 거의 없음), 다양한 중금속을 침전시킬 수 있음(호기성 소택지, limestone bed 등의 경우 Mn, Zn, Al과 같은 금속이온 처리에 문제점이 있음) 등이 인공소택지의 장점으로 부각되고 있다.

국내 상황에 맞는 인공소택지 개발의 필요성

전술한 바와 같이 인공소택지를 이용한 산성광산폐수의 처리는 많은 장점을 가지고 있으나, 다른 물리/화학적 처리법과 비교해 볼 때, 상대적으로 많은 부지가 필요하다는 단점을 가지고 있다. 미국, 캐나다, 호주 등의 국가에서는 노천광이 주종을 이루기 때문에 광업활동이 끝나면 채굴한 지역에 넓은 인공소택지를 형성하기 쉽다. 그러나 일본이나 우리나라와 같은 경우에는 광물자원을 채굴하는 방법이 근본적으로 다르고, 지형이 가파르며, 광산 주변에 대규모 소택지 건설을 위한 부지 확보가 매우 어렵다. 따라서 국내 현실에 맞는 인공소택지의 개발이 필요하다.

앞서 설명했듯이 황산염환원균은 광산폐수의 산도 제거와 중금속 침전에 중요한 역할을 담당하고 있다. 따라서 황산염환원균의 활성이 높은 인공소택지를 건설하고 유지할 수 있다면 작은 크기의 인공소택지로도 우수한 처리효과를 거둘 수 있다. 그러나, 인공소택지는 작은 생태계이기 때문에 어느 한 부분의 변화를 통해 의도하는 성과를 거둘 수 없다. 따라서 인공소택지 내의 생태환경에 적합하고 활성이 높으며, 다른 생물체와도 공존할 수 있는 황산염환원균의 도입이 필요하다. 또 이에 따른 유기물원의 공급여부, 시기와 량(量) 등에 대한 연구도 진행되어야 한다. 다음 단원에서는 현재까지 개발된 황산염환원균을 이용한 중금속 함유폐수 처리 기술을 살펴보고, 이를 인공소택지에 도입할 때, 필요한 요건들을 구체적으로 살펴보고자 한다.

황산염환원균을 이용한 중금속 함유 폐수의 처리

황산염환원균을 이용하여 중금속 함유 폐수를 처리하는 기술은 여러 가지 이론적 장점을 가지고 있다. 우선 중금속 침전물의 안정성을 들 수 있다. 그림 2.에서 알 수 있듯이 metal sulfide 침전물은 일반 혐기성 환경(pH 6-8, ORP(산화환원전위) < -200)에서 가장 안정하다. 두번째, metal sulfide의 다양한 반응성을 들 수 있다. 수산화물, 탄산화물 형태의 중금속 침전반응은 Mn, Zn, Al 등과 같은 금속들과 잘 결합하지 않지만 metal sulfide는 거의 모든 중금속과 안정한 화합물을 형성할 수 있다(그림 3)[6]. 세번째로 중화능력이 강하다. hydrogen sulfide는 기화되면서 많은 산도를 제거하며, 용존 형태로 큰 완충작용을 일으키기 때문이다. 네번째로 다양한 유기물을 이용할 수 있다. 일반적으로 혐기성 생태계는 호기성 생태계보다 유기물 분해과정이 단계별로 세분화되어 있다. 따라서 한 미생물은 그 환경을 구성하고 있는 여러 다른 종(種)의 미생물에 의해 영향을 받기 쉽다. 그러나 황산염환원균은 다양한 유기물을 이용하므로 유기물 확보 경쟁에서 비교적 유리한 입장에 있다[7,8,9]. 따라서 황산염환원균이 우세한 환경을 쉽게 만들 수 있다. 마지막으로 황산염환원균은 혐기성 생태환경 유지에 많은 기여를 한다. 황산염환원균의 대사 산물인 H₂S는 여러 독성 금속과 침전을 일으키고, 생태계 내의 산화환원전위를 낮춰서 메탄생성균의 활성을 도와준다. 또 carbon 3개 이상의 휘발성 유기산을 acetate로 전환시켜 메탄생성균에 기질을 공급해 준다. 이러한 황산염환원균의 여러 장점에도 불구하고, 대사산물인 H₂S가 척추동물의 호흡계, 점막에 매우 해롭고, 콘크리트 구조물, 철제 도관을 부식시키기 등 여러 문제를 일으키기 때문에 종래의 혐기성 반응계에 대한 연구대상에서 제외되어 왔다. 그러나 SO₄²⁻가

거의 모든 산업분야에서 발생하고, 자연계 곳곳에 혐기적 생태환경이 존재하며, 황산염환원균이 그러한 환경에서 중요한 생태학적 역할을 담당하고 있음이 밝혀지면서 관심의 대상이 되고 있다.

황산염환원균을 이용하여 유기물을 제거하거나 폐수 속 중금속을 제거하는 연구는 1980년대 이후 본격적으로 발전하였다. 1993년 네델란드의 Budelco사는 중석 제련 공장 밑에 중금속으로 오염된 지하수를 정화하기 위해 황산염환원균을 이용하는 공정을 완공, 산업화하였다(그림 4, 그림 5)[10,11]. Budelco사의 연구진은 지하수 속 중금속을 제거하기 위해 다양한 황산염환원균을 처리계에 도입하였다(사용된 황산염환원균 : *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfomonas pigra*, *Desulfo-bulbus propionicus*, *Desulfococcus multivorans*, *Desulfobacter postgatei*, *Desulfosarcina variabilis*, *Desulfonema magnum* 등). 이들 중 어떤 종류가 혐기성 반응계의 처리에 중요한 영향을 미치고 있는 지에 대한 연구는 이루어지지 않았지만, 황산염환원균을 처리계에 도입하여 효율적으로 중금속을 처리, 산업화한 좋은 사례로 평가받고 있다.

황산염환원균 도입을 통한 인공소택지 운용

일반적으로 현재까지 연구, 개발된 인공소택지에는 유기물원(우분(牛糞), 퇴비류 등)에 자연적으로 존재하는 황산염환원균만을 이용하였다. 따라서 소택지 내에 존재하는 황산염환원균의 양(기질층내에 $10^3 - 10^5$ 개/mg)이 매우 적고, 소량의 광산폐수를 처리하기 위해서도 많은 면적이 필요하게 되었다. 본 연구실에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 황산염환원균의 수가 $10^6 - 10^8$ 개/mg 존재하는 미생물 granule을 소택지 내에 도입하여 황산염환원균의 수를 늘리고, 개체수의 유지가 쉽도록(granule의 침강성이 좋음) 고안하였다(그림 6.). 아울러 유기물을 acetate로 전환시키는 불완전 산화형 황산염환원균이 granule내에서 우점종이 되도록 하여 다른 혐기성 미생물과의 공생이 쉽도록 조작하였다. 그 결과 강한 산성을 갖고 있는 광산폐수(pH 약 2.5)를 빠르게 중화시키고, 용존 중금속을 거의 침전, 제거하는 연구결과를 얻었다.

앞으로의 전망

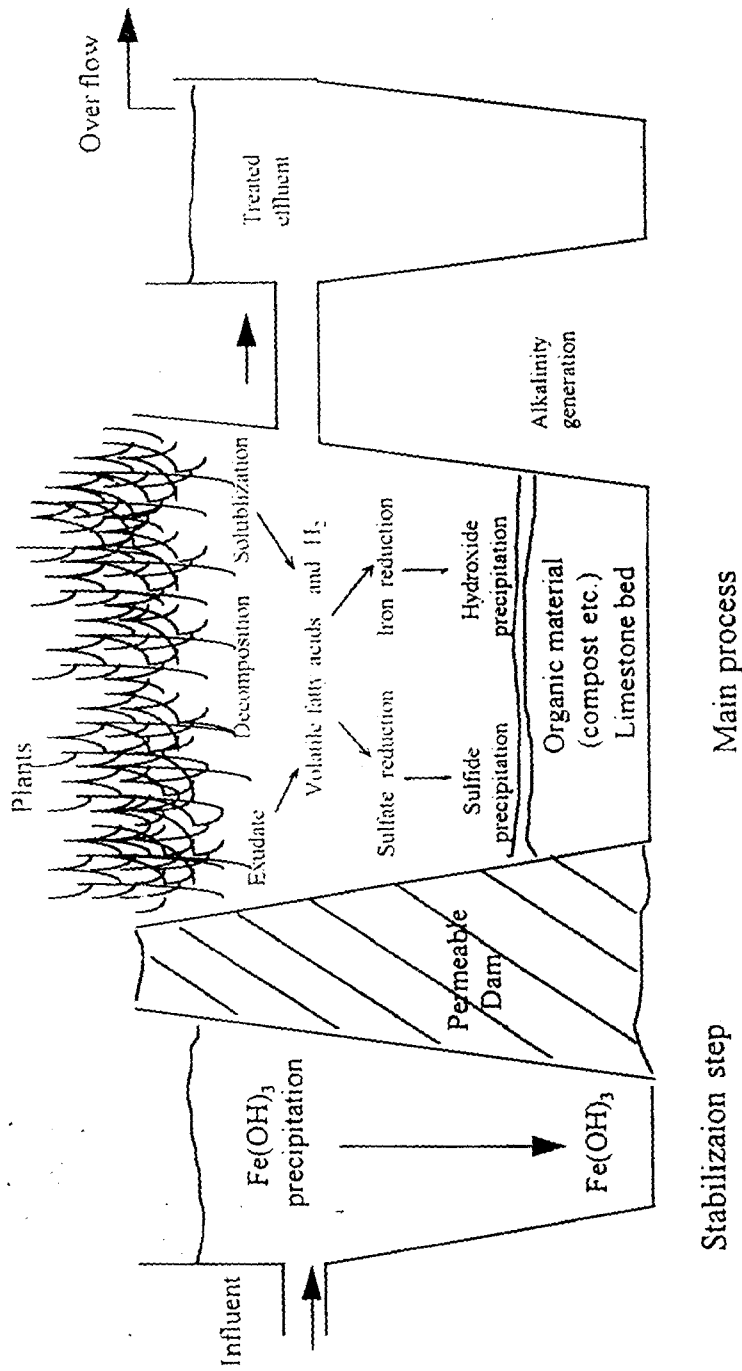
광산뿐만 아니라 도금, 펄프, 염색, 금속제련 공장, 인쇄회로기판, 건전지 생산공정, 폐수 처리오니 등 다양한 산업체 혹은 일부 공정에서 중금속 함유 폐수를 발생시키고 있다. 이들 업체에서는 값비싼 중화제와 응집제를 사용하여 중금속을 처리하고 있으나 그 처리효과가 만족스럽지 못하고, 슬러지의 재처리 등 많은 부분에서 어려움을 겪고 있다. 인공소택지를 이용한 산성광산폐수의 처리는 생태학적 조절기술과 여러 가지 생물공학기술이 결합되어진 종합적인 처리법이다[12]. 따라서 이 처리법은 산업폐수에 있는 중금속을 처리하기 위한 단일 공정으로 쉽게 전환될 수 있으며, 그 처리효과는 선진국에서 이미 검증 받고 있다. 현재 인공소택지를 이용하여 오염물질을 처리하는 기술은 호소학(湖沼學, limnology)의 발달과 더불어 계속해서 연구, 개발 중

이며, 농·어촌이나 도시 근교처럼 소택지 건설을 위한 토지의 확보가 용이한 지역에서 1차 처리된 도시하수, 공장폐수, 농업용수 등을 종합적이고 경제적으로 처리하는 데 이용되고 있다(예 : 동독지역)[13]. 국내에서도 오염문제가 심각한 시화호(始華湖)를 정화하기 위해 대규모의 인공소택지를 건설하려는 계획이 입안, 추진 중에 있어 이 분야의 기술개발이 절실히 필요해지고 있다. 종래에 메탄생성에 주안점을 두었던 혐기성 반응기(유기폐수, 침출수 처리용)에도 황산염환원균을 도입하여 좋은 결과를 보이고 있다. 따라서 황산염환원균을 이용한 여러 혐기 처리계가 꾸준히 연구, 개발될 것이며, 이들은 인공소택지와 같은 작은 생태계, 중금속이나 유기폐수를 처리하기 위한 단위 공정에 널리 응용될 것으로 전망된다.

참고 문헌

1. 석탄산업합리화사업단, Research for the Restoration of Natural Environment at Closed Coal Mine Areas(Acidic Drainage Water, Waste Rock). pp.1-5. (1995)
2. 환경부, 중금속 함유 폐산·폐알칼리의 물리·화학 및 생물학적 처리공정개발. pp. 3-6. (1996).
3. Darryl H. D., Robert S. H., Harry M. E. and Pamela E. M. Treatment of Metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction : Results from pilot-scale reactors ; Biotechnology and Bioengineering, Vol. 40, pp. 609-616(1992)
4. Hedin, R. S., Hammack, R.W., Hyman, D. M. Potential importance of sulfate reduction processes in wetlands constructed to treat mine drainage. Lewis Publishers, Chelsea, MI. pp. 508-514 (1989)
5. Herlihy, A. T., Mills, A. L. Sulfate reductions in freshwater sediments receiving acid mine drainage. Appl. Environ. Microbiol. 49 ; 176-186(1985)
6. Aian J. Rubin, Chemistry of wastewater technology, Ann Arbor Science Publishers, ch. 23, (1978)
7. Max M. Häggblom. and L. Y. Young, Chlorophenol Degradation Coupled to Sulfate Reduction. Applied and Environmental Microbiology, pp. 3255-3260, (1990)
8. Ashutosh. Gupta, Joseph R. V. Flora, Munish Gupta, Gregory D. Sayles and Makram T. Suidan, Methanogenesis and Sulfate reduction in Chemostats. Wat. Res. Vol. 28, No.4, pp. 781-793, (1994)
9. Zaid Isa, Stephane Grusenmeyer and Willy Verstraete, Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anaerobic Digestion, Applied and Environmental Microbiology, pp. 572-579, (1986)
10. L. J. Barnes, F. J. Janssen, J. Sherren, J. H. Versteegh, R. O. Koch and P. J. H. Scheeren, A new process for the microbial removal of sulfate and heavy metals from contaminated waters extracted by a geohydrological control system, Trans IChemE, Vol. 69, Part A, pp.184-186 (1991).
11. " Heavy metal fans", European Biotechnology Newsletter, Vol. 168, No.23, pp. 4-5(1993)

12. Summary of Research at the Tennessee Valley Authority's Constructed Wetlands Research and Development Facility. Proceedings : Constructed Wetlands for Animal Waste Management ; Lafayette, IN; pp. 1 – 8. (1994).
13. Helmut Klapper, Walter Geller and Martin Schultze, Sulfur acidic lakes in Germany : what has to be done ?, Poster Presentation at ASSMR, (1996)



Stabilizaion step

Main process

그림 1. 인공소택지에서 일어나는 중금속 제거 기작. 황산염환원균에 의한 sulfide precipitation, limestone bed에 의한 hydroxide precipitation, compost에 의한 organo-metallic reaction(출착), 상층부 식물에 의한 흡착 흡수 등이 있다.

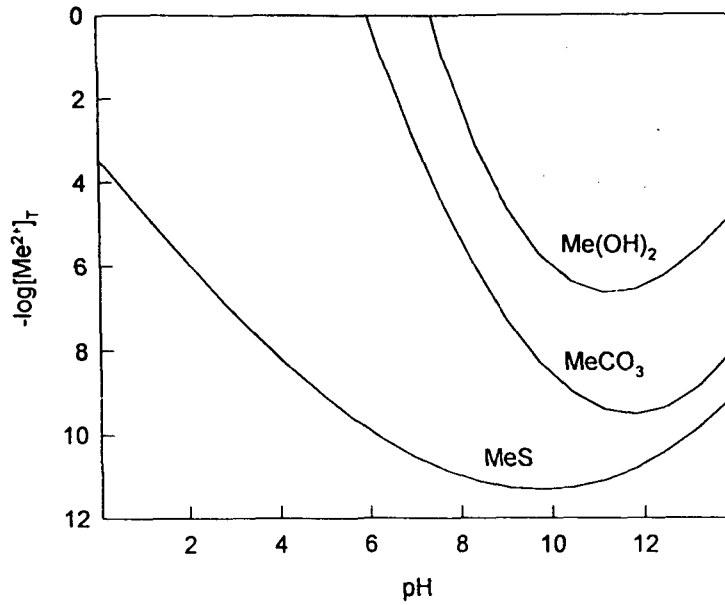


그림 2. 주요 중금속 침전물의 화학적 형태와 그 용해도 곡선. metal sulfide 형태의 침전물이 일반적 환경(pH 6-8)에서 매우 안정하다.

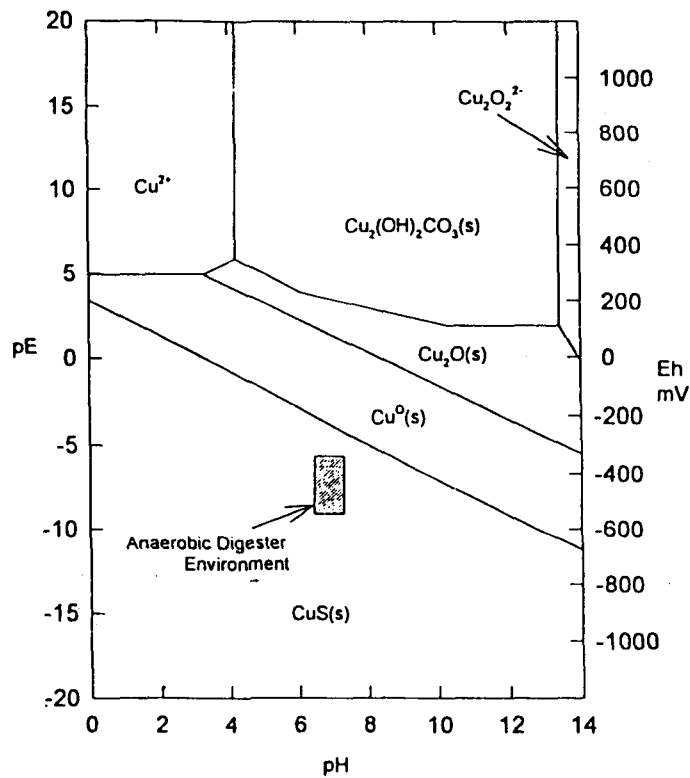


그림 3. 산화환원전위(Eh)와 pH 관점에서 본 구리의 predominance area diagram. 대부분의 중금속이 혐기성 환경(pH 6-8, Eh < -200)에서 metal sulfide 형태로 안정하게 존재한다.

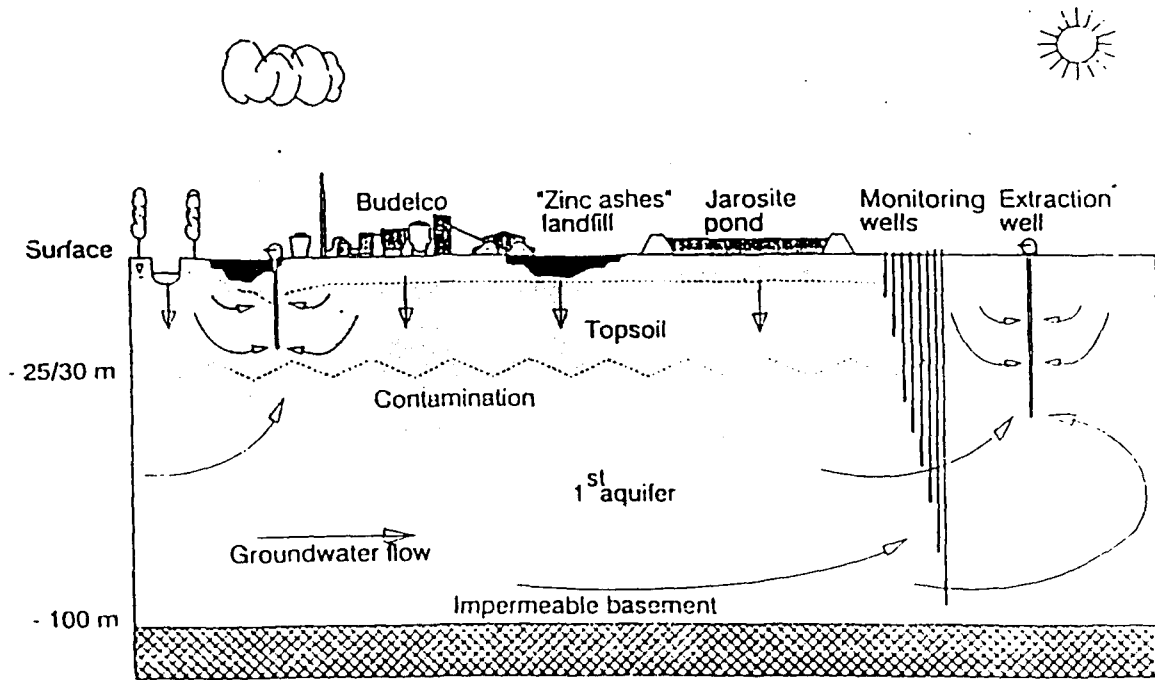


그림 4. Outline dispersion profile of contamination(light shaded areas). The 'pump depict deep wells of the geohydrological containment system.

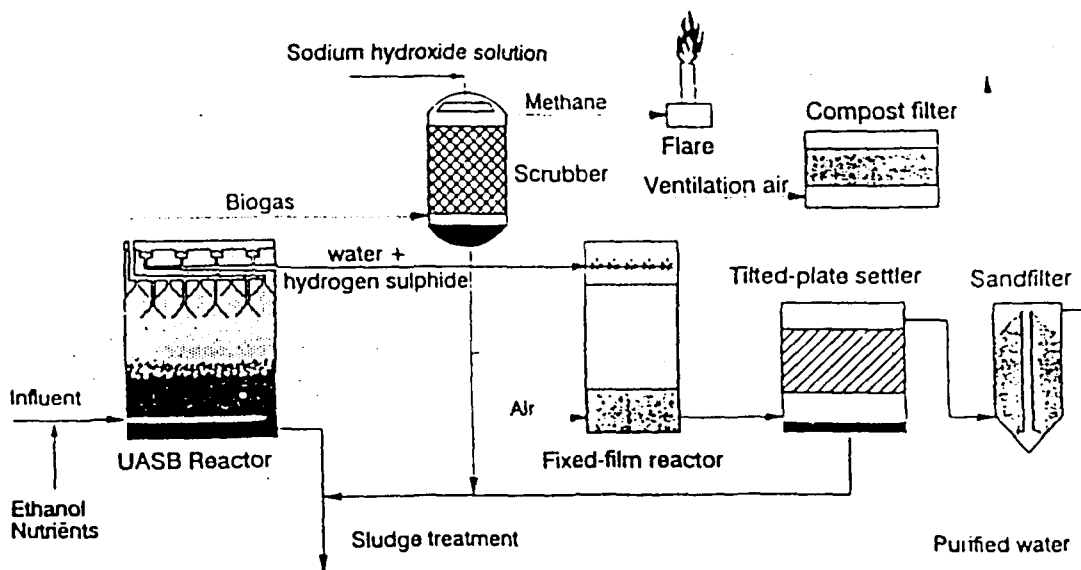


그림 5. Basic flow diagram of SRB demonstration plant.

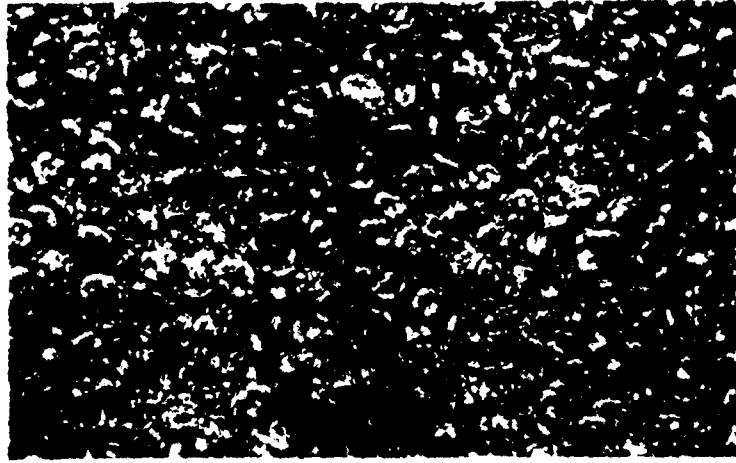


그림 6. SRB-dominant granule. 직경 약 5 mm 내외. 산성광산폐수 정화에 이용