

하수슬러지와 제지슬러지를 탄소원으로 이용한 폐탄광폐수의  
생물학적 처리에 관한 연구

김은호·장성호\*

동아대학교 환경공학과, \*국립밀양산업대학교 환경공학과

**A study on biological treatment of abandoned acidic mine drainage  
using sewage sludge and papermill sludge as carbon sources**

**Eun-Ho Kim · Seong-Ho Jang\***

*Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University*

*\* Dept. of Environmental Engineering, Milyang National University*

**ABSTRACT**

This study was performed to investigate applicabilities of sewage sludge and papermill sludge as carbon sources in biologically treating abandoned acidic mine drainage, and effects of limestone. In spite of ranging average 3.3 in influent pH, SRB(Sulfate Reducing Bacteria) was well grown, because effluent pH was maintained by alkalinity a little under for whole stages. TCOD<sub>cr</sub> was high in effluent with washing out in early stage, but its concentration was low with passed time and did not cause the problem of secondary pollution. Removal rate of Mn was remarkably low, but in case of heavy metals such as Fe, the fixation trends showed high as the volume of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction increased. In case of mixing sewage sludge and papermill sludge, when their mixing ratio were 1 : 1 and 2 : 1 respectively, rate of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction and removal rate of heavy metals were high.

The mixing ratio 1 : 1 was considered as the most appropriate, because degradability of sewage sludge under short time was higher than that of papermill sludge. As a result of

investigating efficiencies of limestone and biological treatment, biological treatment excelled limestone in neutralization and removal rate of heavy metals.

**Key words :** Abandoned acidic mine drainage, Biological treatment, Sewage sludge, Papermill sludge, Limestone

## 요 약 문

본 연구에서는 폐탄광폐수를 처리하기 위한 SRB의 탄소원으로 하수슬러지와 제지슬러지를 활용가능성과 아울러 석회석에 의한 영향을 검토하였다. 유입 폐탄광폐수의 pH가 평균 3.3 정도로 낮음에도 불구하고 전 실험기간동안에 유출수중 평균 pH는 약알칼리성으로 SRB의 생육에 적합한 pH를 유지하였다. 실험초기에 Washout 현상으로 높은 TCODcr 농도를 나타내었지만 시간이 경과함에 따라 낮아져 유기물의 상승으로 인한 이차적인 오염문제는 없을 것으로 여겨진다. Mn을 제외한 대부분의 중금속은  $SO_4^{2-}$  환원량이 많아짐에 따라 고정경향이 강하여 유출수 중 낮은 농도를 나타내었으나, Mn의 경우에는 유출수중 높은 농도를 나타내었다. 하수슬러지의 혼합비율이 제지슬러지와 같거나 많은 경우에 비교적 중금속 제거효율과  $SO_4^{2-}$  환원율이 높으나 제지슬러지 보다 단기간 분해가능한 하수슬러지가 2배 정도 많은 경우에 유기물의 지속성 측면에서 적절하지 못하며 오히려 혼합비율이 같은 경우가 더 적절하다고 여겨진다. 석회석과 생물학적 처리에 의한 효율을 비교·검토해본 결과, 생물학적 처리에서 pH 중화와 중금속 제거효율이 높았다.

**주제어 :** 폐탄광폐수, 생물학적 처리, 하수슬러지, 제지슬러지, 석회석

## 1. 서 론

우리나라는 국토면적에 비해 풍부한 광물자원을 함유하고 있어서 삼국시대 이전부터 광업활동이 시작될 정도로 광업의 역사가 오래되었으나<sup>1)</sup>, 최근 7년간(1989~1995년)에 석탄산업합리화사업(폐광) 시행과 더불어 비경제성 탄광 약 322개 정도를 적절한 관리대책 없이 폐광시켜 현재까지 폐탄광 관리를 위한 별도의 규정이나 특별한 환경오염 방지 시설 없이 그대로 무단방치되고 있는 실정이다<sup>2)</sup>. 특히, 폐탄광폐수의 경우에 대부분이 갭내에서 유출되는 지하수로써 개발초기 또는 중에는 pH가 거의 중성을 나타내며 중금속 등의 유해물질이 거의

존재하지 않지만 개발이 중단되면서 채굴 갭내에 산소의 유입과 물에 의한 광상의 산화로 인하여 pH가 4이하인 강산성의 수질로 변화하게 되며, 광상에 함유되어 있는 Pyrite 성분중에 황화물의 산화가 일어나게 된다<sup>3)</sup>. 이러한 폐탄광폐수는 주로 암석층을 지나면서 중금속을 용해함과 동시에 황산염과 같은 유해물질을 함유하게 되며, 강우 등의 혼입에 의하여 인근수계로 유출되면서 생태계에 막대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 용수의 이용에 커다란 피해를 준다<sup>3)</sup>. 본 연구에서는 폐탄광폐수의 처리방안으로 전처리 과정에서 화학약품에 의한 중화·침전을 시킨 후에 생물학적 처리, 즉 SRB에 의한 처리를 활발하게 진행하고 있다<sup>3)</sup>. 생물학적

황산염환원은 혐기성 조건하에서 SRB에 의하여 전자수용체로 작용하는 황산염을 황화물로 환원하는 동시에 전자공여체로서 유기물을 산화하게 된다<sup>4)</sup>. 이때 생성된 황화물과 폐탄광폐수중의 중금속은 친화력이 있어 침전공정이 일어나게 되며 혐기성 소화시에 독성을 유발하는 고농도의 중금속을 해결할 수 있으나<sup>3)</sup>, 폐탄광폐수의 특성상 황산염과 중금속의 농도는 비교적 높은 반면에 pH와 유기물농도는 상대적으로 아주 낮아 실제 현장적용시 폐탄광의 위치나 지역여건 등을 감안하면 생물학적 황산염환원공정을 적용하기 위하여 pH 중화 및 유기물의 공급분체가 무엇보다도 우선적으로 해결되어야 할 것이다. 따라서, 외국에서는 실제 현장 소택지에서 CaCO<sub>3</sub> 성분을 약 10% 정도 함유하고 있어 완충능력이 있을 뿐만 아니라 풍부한 유기물을 지니고 있는 버섯배양토를 널리 이용하고 있으며<sup>5)</sup>, 초기에 보다 더 황산염환원반응에 적합한 pH까지 상승시키기 위하여 석회석(Limestone)을 첨가하고 있는 실정이다. 그러나, 국내의 경우에는 '96년 현재 버섯배양토는 약 13,000ton/year 정도 발생하고 있으나<sup>6)</sup> 대부분이 농가용 퇴비로 이용되고 있을 뿐 정화시설에 사용하기에는 절대적으로 물량이 부족한 실정인 반면에 석회석<sup>7)</sup>의 경우에는 1993년 현재 약 74,450,000ton/year 정도 생산하고 있어 공급물량은 비교적 풍부하지만 구입비용 등 경제적인 문제점을 내포하고 있다.

1996년 현재 하수와 제지슬러지는 각각 약 1,275,800ton/year와 559,930ton/year 정도 발생하고 있으나<sup>8), 9)</sup>, 대부분이 매립하거나 소각에 의존하고 있는 실정으로 향후 매립지 부족으로 인하여 매립처분이 어려워지거나 소각에 의한 대기오염 등 2차 환경오염문제를 유발할 수도 있어 이로 인하여 상대적으로 슬러지 처리비용 또한 증감할 것으로 예상되는 반면에 다른 슬러지에 비하여 성상·성분이 비교적 균일하며 유기물함량이 높은 반면에 유해성분의 함량이 낮아 2차 환경오염 유발

위험성이 거의 없어 유용한 자원으로 재활용할 가치가 충분한 것으로 여겨진다<sup>10)</sup>. 따라서, 본 연구에서는 폐탄광폐수를 처리하기 위한 SRB의 유기물원 부족문제가 유발될 수 있어 이에 대한 해결책으로써 폐기물의 재활용 측면에서 SRB에 의한 폐탄광폐수처리시 유기물원으로써 하수와 제지슬러지의 적용 가능성을 검토하고 아울러 석회석에 의한 영향을 검토하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 장 치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같으며, 반응조는 높이 100cm, 직경 11cm, 두께 5mm, 총용량 9.5L의 아크릴 원통을 이용하였다. 본 실험은 혐기성 환경으로 진행되기 때문에 각 반응조를 완전히 밀봉시켰으며, 상부에

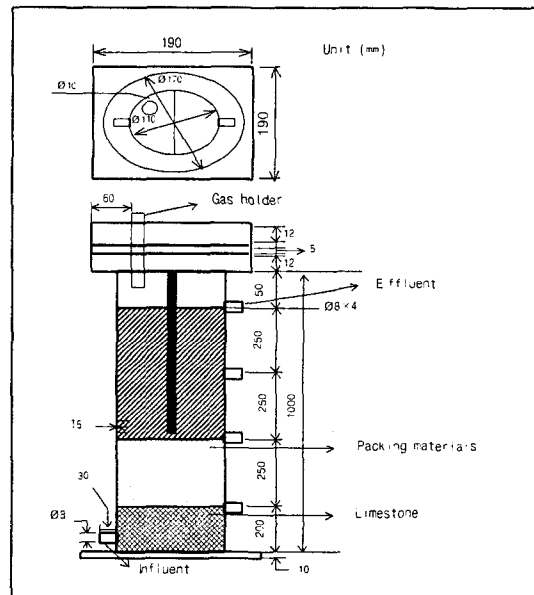


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

는 혐기성 반응에 의해 생성되는 가스를 포집하기 위하여 가스포집용 balloon을 부착시켰다(용량 3.5L).

그리고, 반응조 내부에 태양광선이 스며들 경우에 반응조 내부에서 조류가 번식하여 산소의 생성 및 알칼리도 상승이 우려되기 때문에 투명한 반응조를 외부의 햇빛과 차단하기 위하여 호일과 검은색 비닐로 감쌌다. 또한, 대상 폐탄광폐수는 강원도 강릉시 임곡리에 위치하고 있는 일평균유량 약 700m<sup>3</sup>/day인 영동탄광, 그리고 그 부근의 소규모 탄광에서 배출되는 유량 80m<sup>3</sup>/day가 서로 합류되어 내려오는 지점(저류조 앞)에서 채수하여 대형 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

## 2.2 방법

본 연구에서는 가온상태가 아닌 실온에 방치하면서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원 및 SRB의 성장에 적합한 혐기성 환경을 유지할 수 있도록 혐기성 반응조로써 실험을 행하였다. 하수슬러지와 제지슬러지를 적절한 비율로 혼합·충진하여 초기 하수슬러지로 부터 분해가 용이한 물질이 분해되어 SRB의 활동을 증가시키고, 그후 점차 분해가 느린 물질을 다량 함유하고 있는 제지슬러지로 부터 지속적인 유기물을 공급할 수 있도록 하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 우선 반응조 내부에 석회석을 충전시키고 R-1에는 하수와 제지슬러지를 0:1, R-2는 1:1,

R-3은 1:2 그리고, R-4에는 2:1의 비율로 각각 혼합·충진하였다.

그리고, 초기에 반응조내에 SRB수가 적기 때문에 반응을 촉진시키기 위하여 약 1L 정도의 혐기성 소화액을 식종하여 완전밀봉 상태로 약 3~4일간 그대로 방치한 후에, 약 1개월 정도 순용시켰으며 그 이후에 대상 폐탄광폐수를 정량펌프를 이용하여 하향류식으로 반응조 상부의 Feeding port(반응조 하부로 부터 약 20cm 위쪽에 직경 8mm의 Feeding port)로 부터 HRT 2일과 1일로 조정하면서 주입시켰다. 또한, R-5에는 반응조에 첨가한 석회석에 의한 영향을 검토하기 위하여 석회석만을 충전하여 HRT 2일로 조정하여 3.375L/day를 유입시켰다.

## 2.3 분석

환경오염공정시험법<sup>1)</sup>에 준하여 분석을 행하였으며 분석항목은 pH, ORP, COD<sub>Cr</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 중금속(Fe, Al, Pb, Mn)으로써 1주일에 3회 분석함을 원칙으로 하였다.

특히, 중금속은 분석을 위하여 전처리로서 검액 시료 50mL에 HCl 2mL을 넣고 혼합하여 완전하게 용해시킨 후에 시료 50mL을 피펫으로 100mL 바이커에 넣고 왕수(HNO<sub>3</sub>:HCl = 1:3) 10mL를 첨가한 후 가열하여 약 30mL가 될때까지 농축한 후에 방냉을 하였다. 그 다음에 No. 5 여과지를

Table 1. Operating conditions of reactor.

Reactor	Packing material & amount(kg)	Temp. (C°)	pH	HRT (day)
R-1	Lime(2.2) + Sewage(-) + Paper(2.0)	14	Lime	2.1
R-2	Lime(2.2) + Sewage(1.0) + Paper(1.0)			
R-3	Lime(2.2) + Sewage(0.67) + Paper(1.33)			
R-4	Lime(2.2) + Sewage(1.33) + Paper(0.67)			
R-5	Lime(2.2) + Sewage(-) + Paper(-)			2

이용하여 100mL 메스플라스크에 여과하고 100mL 증류수로 비이커 및 깔때기를 2~3회 세척하고 100mL가 되도록 맞추었다. 이상과 같이 전처리후에 중금속은 유도결합플라즈마발광광도기 (Inductively Coupled Plasma(ICP): JOBINYVON, SY 500P)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 폐탄광폐수의 특성

Table 2는 실험을 위하여 채수한 폐탄광폐수의 특성을 나타내고 있다. 2회에 걸친 채수결과 pH는 평균 3.3으로써 강산성을 나타내었고, TCODcr는 평균 6.0mg/L으로써 아주 낮은 유기물농도를 나타낸 반면에  $SO_4^{2-}$ 은 평균 2,181mg/L로 상당히 높은 농도를 나타내었다. 또한, 중금속은 평균  $Fe^{Total}$  404.2mg/L,  $Fe^{2+}$  258.7mg/L, Al 85.1mg/L 등

높은 농도를 나타내었고, Pb와 Mn은 또한 각각 1.75mg/L와 7.65mg/L로써 비교적 높게 나타났다. 이상의 결과에 의하면 국내 폐탄광폐수의 경우 수질은 탄전의 지질학적 특성, 폐광년수 등에 의하여 지역적으로 아주 상이한 경향을 나타내지만<sup>2)</sup> 본 대상 폐탄광폐수의 경우 국내의 대표적인 폐탄광 지역, 즉 영동, 영서지역 탄광 갱내수와 pH를 비롯한  $SO_4^{2-}$  및 각종 중금속 등이 거의 비슷한 특성을 나타내고 있다.

#### 3.2 충전물의 성상

Table 3에 하수슬러지와 제지슬러지의 성상을 나타내고 있다. 하수슬러지와 제지슬러지의 함수율은 각각 78.3%와 57.5%를 나타내었으며, VS는 각각 40%를 차지하고 있어 유기물 함량이 버섯배양토(VS 12.2%)<sup>12)</sup>에 비하여 높은 것을 알 수 있다. pH의 경우에는 하수슬러지와 제지슬러지 모두 슬러지 탈수시 사용되는 소석회 등의 영향으로 약 알칼리성을 나타내고 있으며 SRB의 최적 pH 7.5~8.0인점을 감안할때 아주 적합한 것을 알 수 있다. 유기물(TCODcr 기준)의 경우에는 제지슬러지가 하수슬러지에 비하여 높으며, 각각 17mg/100g과 9.33mg/100g으로 나타났다.  $SO_4^{2-}$  역시 제지슬러지가 하수슬러지에 비하여 높으며, 각각 8,610mg/100g과 5,702mg/100g으로 나타났다. 하수슬러지와 제지슬러지를 탄소원으로 재활용할 경우에 자체내 중금속 오염원이 무엇보다도 중요할 것이다. 제지슬러지의 경우에는 하수슬러지에 비하여 전반적으로 낮은 중금속 함량을 나타내고 있다. 하수슬러지에서 Al과 Pb가 높게 나타났으며, 특히 다른 중금속에 비하여 Pb가 2,477mg/100g으로 상당히 높은 함량을 나타내었다. 이상의 결과에 의하면 하수슬러지와 제지슬러지는 반출시기 또는 발생지역의 특성에 따라 중금속함량에는 심한 차이가 있을 것으로 여겨지지만

Table 2. Characteristics of closed coal mine drainage

Samplings Items	1st	2nd	Average
Temp.(°C)	13.5	15.0	14.3
pH(-)	3.60	2.97	3.29
TCODcr(mg/L)	4.00	8.00	6.0
SCODcr(mg/L)	2.00	5.00	3.5
$SO_4^{2-}$ (mg/L)	1,994	2,368	2,181
T-N(mg/L)	0.676	0.898	0.787
T-P(mg/L)	ND	0.06	0.03
$Fe^{Total}$ (mg/L)	502.4	306.0	404.2
$Fe^{2+}$ (mg/L)	321.6	195.8	258.7
Al(mg/L)	94.4	75.8	85.1
Pb(mg/L)	ND	3.5	1.75
Mn(mg/L)	8.3	7.0	7.65

ND : Under 0.001mg/L.

Table 3. Compositions of packed material.

Items	Sludge	
	Sewage	Papermill
pH(-)	8.17	7.90
Moisture content(%)	78.3	57.5
TS(%)	21.7	42.5
VS(% of TS)	40.0	40.0
TCOD <sub>C</sub> (g/100g)	9.33	17
T-N(mg/100g)	3.383	1,374
T-P(mg/100g)	31.3	0.274
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/100g)	5,702	8,610
Fe(mg/100g)	58.9	1.92
Al(mg/100g)	91.5	38.4
Pb(mg/100g)	2.477	ND
Mn(mg/100g)	43.0	1.37

ND : Under 0.001mg/100g

현재의 규제기준<sup>13)</sup> 등을 고려할때, 비교적 낮은 농도로서 충전제 자체로 인한 중금속 오염문제는 유발되지 않을 것으로 사료된다.

### 3.3 유출수중 pH 변화

Fig. 2는 시간경과에 따른 pH 변화를 나타내고 있다. 유입 pH는 3.6~3.0으로 평균 pH 3.3 정도이지만 실험초기 약 4일 정도부터 R-4를 제외한 모든 반응조에서 pH 6 전·후를 나타낸 반면에 R-4의 경우에는 실험 36일까지 거의 중성을 나타낸 후에 시간이 경과함에 따라 서서히 감소하는 경향을 보이고 있지만 R-1~R-3에 비하여 다소 높은 pH를 보이고 있다.

하수·제지슬러지의 충전비율인 2:1인 R-4의 경우에 Table 3에서 알 수 있듯이 하수슬러지의 pH가 제지슬러지에 비하여 다소 높을 뿐만 아니라 하수슬러지를 반응조에 2배 정도 많이 충전하였기 때문에 다른 반응조에 비하여 초기에 완충능력(Buffering capacity)이 다소 뛰어난 것으로 여겨

진다. Turner과 McCoy 등<sup>14)</sup>은 혐기성 환경에서 유기물질의 분해과정과 중화작용에 의하여 CO<sub>2</sub>의 분압이 높아 석회석의 용해에 직접적인 영향을 미치기 때문에 석회석과 유기물을 충전한 소택지를 폐탄광폐수가 통과하면서 석회석과 접촉할때 초기에는 중화능이 뛰어났으나 시간이 경과함에 따라 생성된 금속수산화물이 석회석 표면에 피복되면서 그 기능이 감소하였다고 한다.

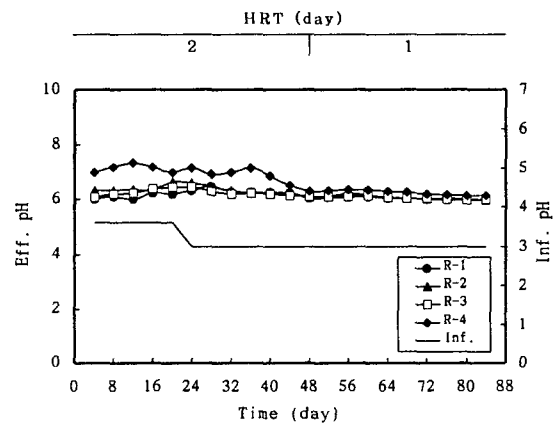


Fig. 2. Variations of pH with passed time

### 3.4 유출수중 TCOD<sub>Cr</sub> 변화

Fig. 3은 시간경과에 따른 TCOD<sub>Cr</sub> 변화를 나타내고 있다. 유입평균 TCOD<sub>Cr</sub>는 약 6.0mg/L 정도로 아주 낮지만 실험초기에 약 90~160mg/L 정도를 나타내었으나 시간경과에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나, R-1의 경우에는 실험 약 20일 정도에 약 40mg/L 정도로 급격하게 감소한 후에 다시 증가하여 실험 24~32일 까지 100mg/L 이상의 높은 농도를 보이면서 서서히 감소하는 경향을 보이며 실험 약 44일 정도에 약 100mg/L 정도로 일시적으로 증가하는 경향을 보인 후에 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 실험초기에 생물학적으로 쉽게 분해될 수 있는 유기물의 분해에 기인되었지만 시간이 경과함에 따라

점차적으로 분해속도가 늦은 물질들로 인하여 농도가 낮아진 것으로 여겨진다. R-1, R-2, R-3 및 R-4에서 평균 TCODcr은 각각 63.2mg/L, 37.6mg/L, 28.7mg/L 및 42.7mg/L를 나타내었다. 한편, 통상적으로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 100% 환원되기 위하여 필요한 양론적인 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비는 약 0.67인 것으로 보고되고 있다.<sup>15)</sup> 그리고, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비가 1.7~2.7 범위내에서 SRB와 MPB는 경쟁적이었으며, 1.7 이하에서는 SRB가 우점인 반면에 MPB(Methane Producing Bacteria)는 2.7 이상에서 우점이라고 한다<sup>16)</sup>. 이상의 결과로 미루어 볼 때 전 실험기간에 걸쳐 TCODcr는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비하여 아주 낮아 상대적으로 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비가 매우 낮고 ORP는 -50mV~-250mV(그림생략)을 유지하고 있어 CH<sub>4</sub> 생성반응 보다 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원반응이 다소 우세하게 일어나고 있는 것으로 생각된다.

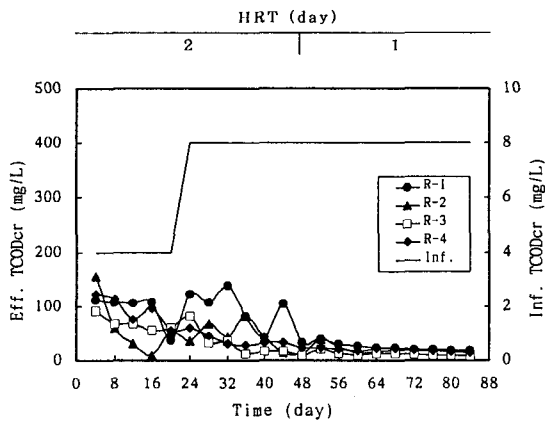


Fig. 3. Variations of TCODcr with passed time

### 3.5 중금속 고정경향

Fig. 4는 R-1에서 시간경과에 따른 중금속 고정경향을 나타내고 있다. 전 실험기간에 걸쳐 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원율은 약 9.1% 정도를 나타내고 있으며 중금속 고정은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원량의 변화와 거의 비슷한

경향을 보이고 있다. Mn은 그다지 제거되지 않는 반면에 Fe, Al과 Pb의 평균 제거효율은 각각 39.6%, 46.4%와 64.7%를 나타내고 있다. Fig. 5는 R-2에서 시간경과에 따른 중금속 고정경향을 나타내고 있다. Fe는 실험 약 32일 정도에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원량에 비하여 고정이 강하게 일어난 반면에 실험 약 68일 정도에는 이와 상이하게 많은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원량에 비하여 다소 낮은 고정경향을 나타내었다. 전 실험기간동안에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원율은 약 13.3% 정도

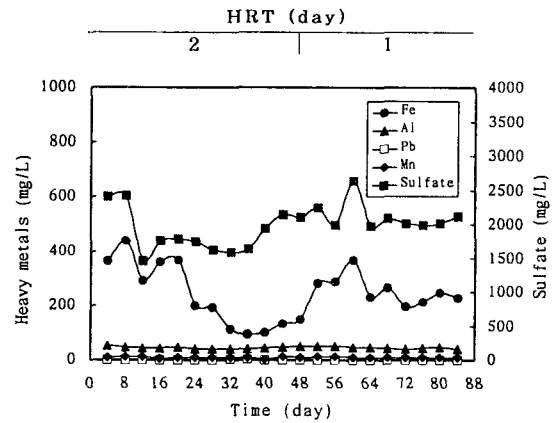


Fig. 4. Variations of heavy metals and sulfate with passed time(R-1)

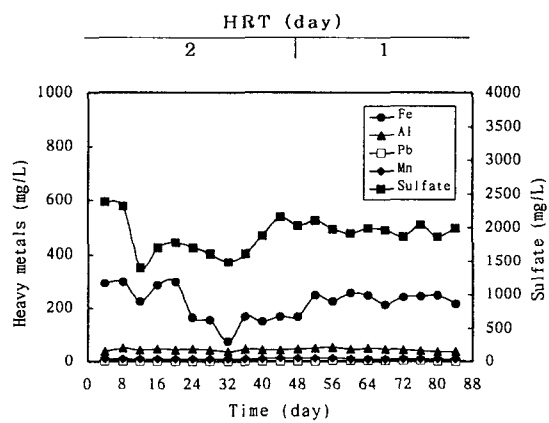


Fig. 5. Variations of heavy metals and sulfate with passed time(R-2)

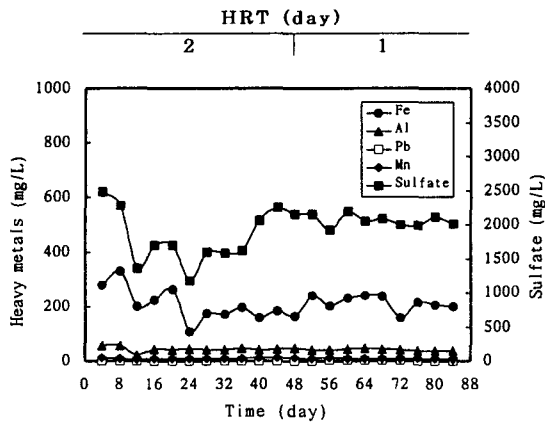


Fig. 6. Variations of heavy metals and sulfate with passed time(R-3)

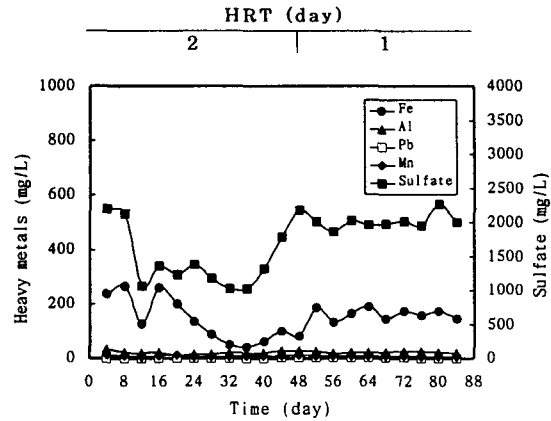


Fig. 7. Variations of heavy metals and sulfate with passed time(R-4)

를 나타내고 있으며 평균 Fe, Al과 Pb 제거효율은 46.0%, 47%, 56.1%로 R-1에 비하여 Fe와 Al은 다소 높지만 Pb는 낮게 나타났다.

Fig. 6은 R-3에서 시간경과에 따른 중금속 고정경향을 나타내고 있다. R-1과 R-2에서와 달리 중금속 고정경향은  $SO_4^{2-}$  환원량의 변화와 거의 동일하며 전 실험기간 동안에  $SO_4^{2-}$  환원율은 약 11.6% 정도를 나타내면서 평균 Fe, Al과 Pb 제거효율은 48.4%, 49.6%, 58.4%를 나타내었다. 평균 Fe와 Al 제거효율은 R-1과 R-2에 비하여 다소 높지만 Pb의 경우에는 R-1에 비하여 다소 낮고 R-2에 비하여 다소 높게 나타났다.

Fig. 7은 R-4에서 시간경과에 따른 중금속 고정경향을 나타내고 있다. 중금속 고정경향은 R-3과 마찬가지로  $SO_4^{2-}$  환원량의 변화와 거의 동일하지만 제지슬러지 보다 다소 유기물 분해가 빠른 하수슬러지가 2배로 충전되어 있기 때문에 전 실험기간 동안에  $SO_4^{2-}$  환원율은 약 21.5% 정도로 R-1~R-3에 비하여 높게 나타났다. 평균 Fe, Al과 Pb 제거효율은 59%, 74%와 56.4% 정도이며 Fe와 Al은 R-1~R-3에 비하여 상당히 높은 반면에 Pb의 경우에 R-2와 거의 비슷하게 나타났다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이, R-4를 제외한 R-1~R-3에서 전 실험기간 동안에 pH는 평균 6.2 전·후를 유지하고 있지만 R-4의 경우에는 실험 약 8~40일 사이에 거의 중성을 유지하고 있을 뿐만 아니라 전 실험기간 동안에 pH는 평균 6.7 정도를 유지하고 있어 SRB의 최적성장 pH 6.5~8.0 정도인 점을 감안한다면 R-1~R-3에 비하여 활발한  $SO_4^{2-}$  환원반응으로 인하여 상대적으로 제거효율이 높은 것으로 여겨진다. 그러나, R-4의 경우에 분해가 용이한 유기물이 분해가 느린 유기물 보다 많아 갑작스런 분해가 용이한 유기물 분해에 의한 소모가 높을 것으로 여겨져 아주 효과적인 중금속 제거에도 불구하고 그다지 타당한 총진물 혼합비가 아닌 것으로 생각된다. 한편, 폐탄광폐수중 주성분으로 흔히 존재하는 Al은 환원작용에 직접적인 영향을 받는 것이 pH에 아주 민감한 것으로 알려져 있으며 Mn은 용해도적이  $5.6 \times 10^{-16}$ 으로써 다른 중금속에 비하여 크기 때문에 모든 반응조에서 가장 낮은 제거효율을 나타내었다<sup>16)</sup>. 즉, 용해도적에 근거로 한 중금속황화물의 형성은 PbS, FeS 및 MnS의 순이다<sup>16)</sup>.



### 3.6 석회석에 의한 처리와 생물학적 처리의 효율 비교

#### 3.1.1 유출수중 pH 변화

Fig. 8은 폐탄광폐수를 석회석에 의한 처리와 생물학적 처리를 합에 있어서 유출수중 pH 변화를 비교하고 있다. 유입 평균 pH는 약 3.3정도로 강

산성임에도 불구하고 전 실험기간내 유출수중 pH는 석회석에 의한 처리의 경우에 평균 약 4.77 정도를 나타낸 반면에 R-1~R-4에서 pH 6.2 이상으로 높게 나타났으며, 특히 R-4의 경우에 실험 약 4일 정도부터 거의 중성을 나타내기 시작하여 실험 약 12일 정도에 pH 7.34 정도로 최대를 나타내며 실험 약 36일까지 약알카리성을 나타낸 후

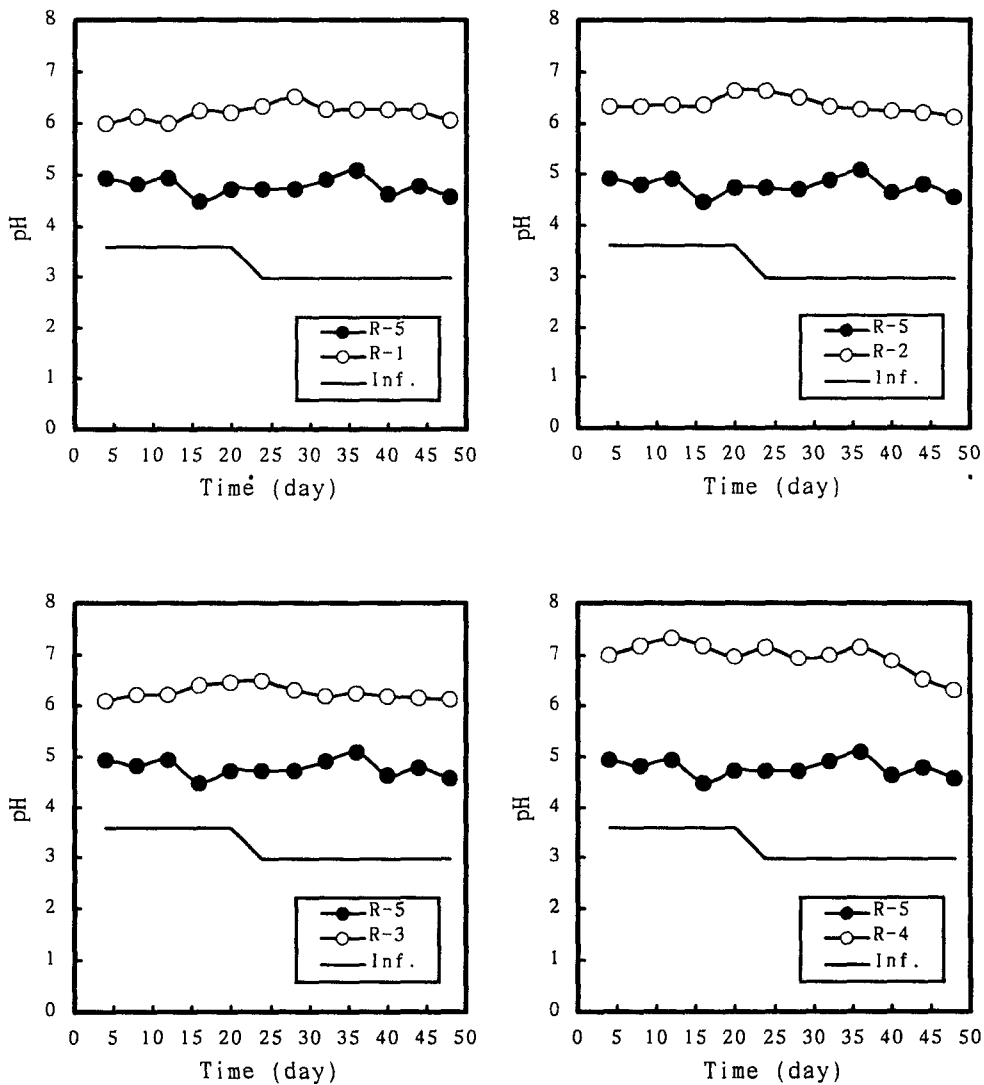
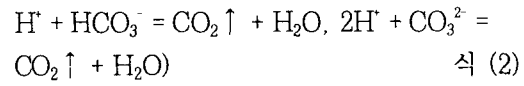
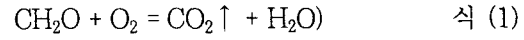


Fig. 8. Variations of pH by limestone and biological treatment with passed time

에 서서히 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 반응조내 석회석만 충전하여 처리하는 경우와는 달리 탄산염 광물의 용해도는 용존  $\text{CO}_2$  분압에 직접적인 영향을 받기 때문에 혐기성 처리, 즉 식 (1)과 같은  $\text{SO}_4^{2-}$  환원반응에 의한 유기물의 분해와 식 (2)의 산도의 중화작용으로 인하여 생성된 반응조 내부에 높은  $\text{CO}_2$  분압이 석회석을 보다 더 쉽게 용해시키거나<sup>17)</sup> 유기성 슬러지의 탈수시 사용된 소

석회 등의 복합적인 영향으로 다소 높게 나타났다.



### 3.1.2 중금속 제거효율 비교

Fig. 9~Fig. 10은 폐탄광폐수를 석회석에 의한

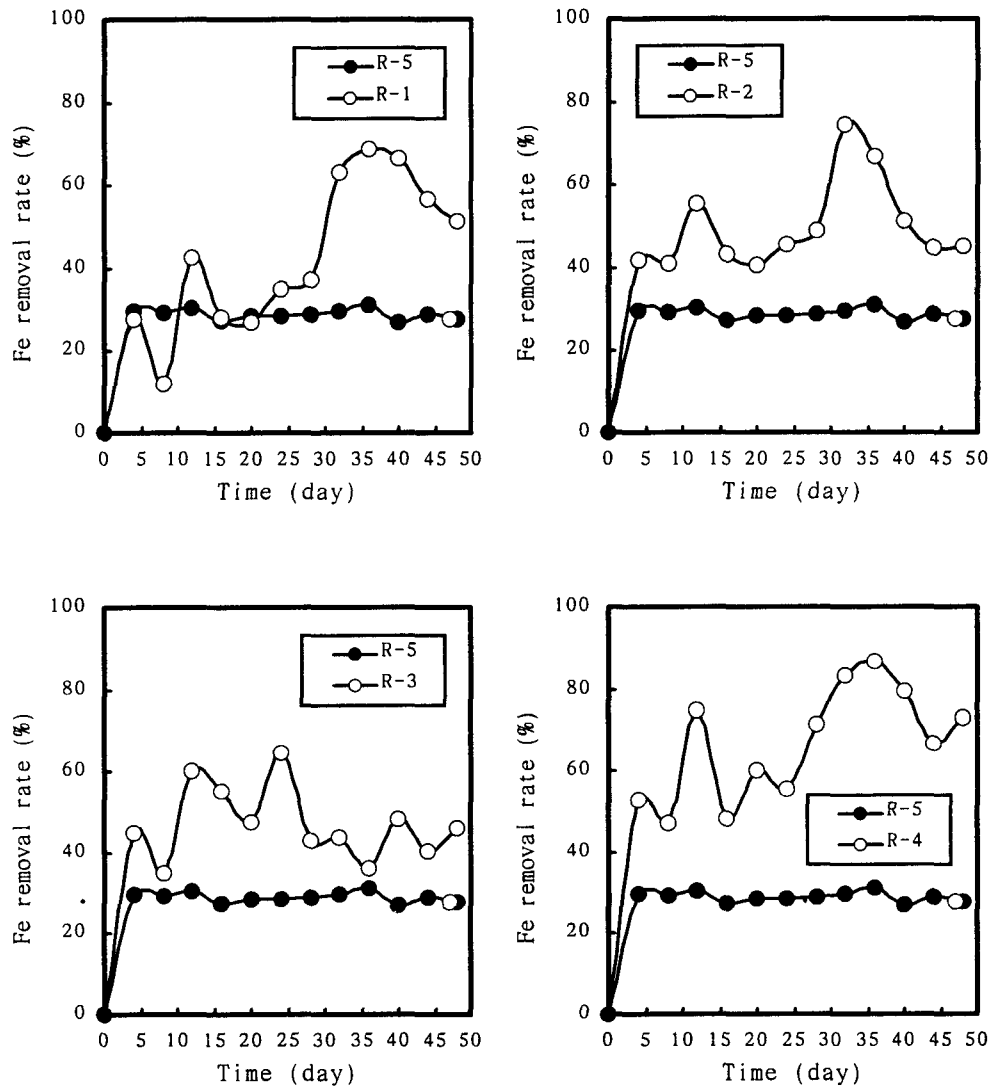


Fig. 9. Removal rate of Fe by limestone and biological treatment with passed time

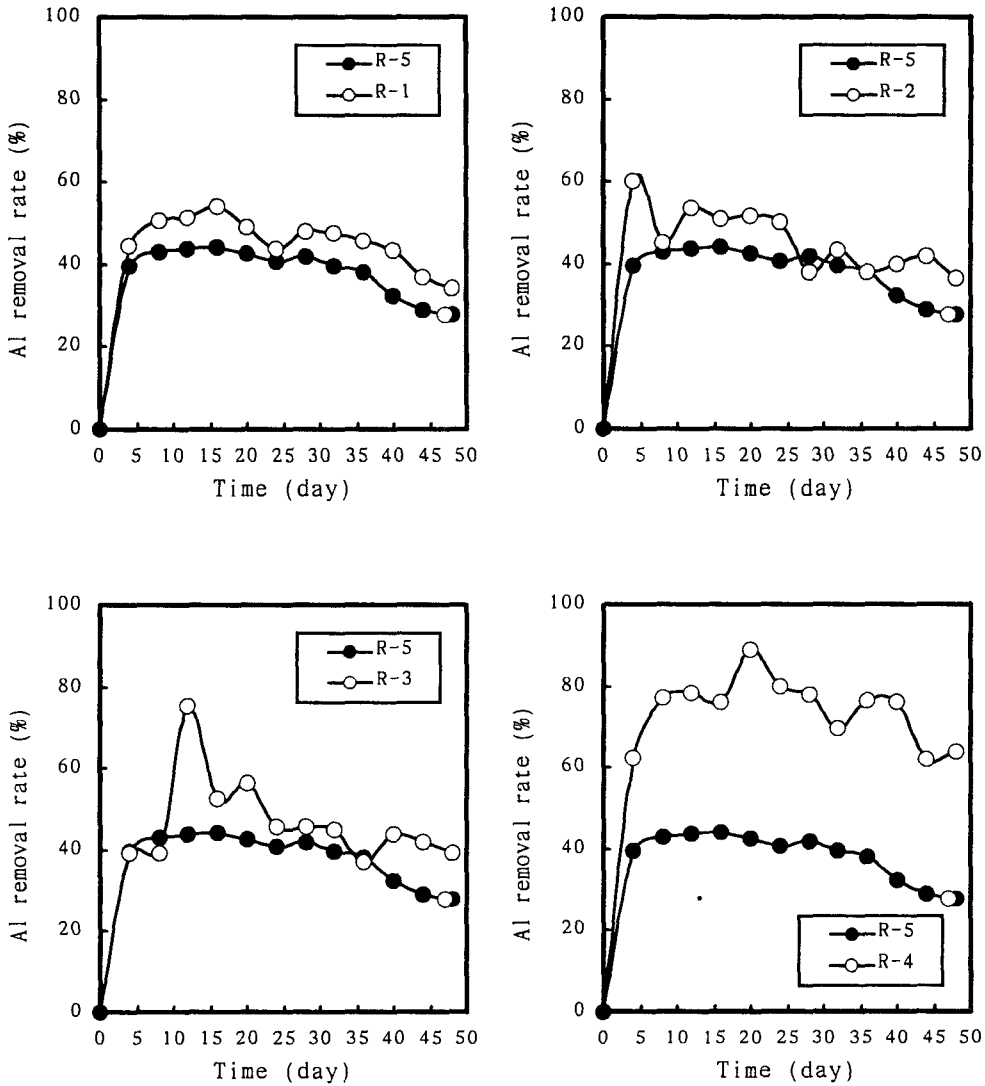


Fig. 10. Removal rate of Al by limestone and biological treatment with passed time

처리와 생물학적 처리를 함께 있어서 유출수중 Fe와 Al의 제거효율을 비교하고 있다. Fig. 9에서 알 수 있듯이, Fe의 제거효율은 석회석에 의한 처리에 있어서는 전 실험기간내 거의 일정한 경향을 보이면서 평균 약 29% 정도를 나타낸 반면에 혐기성 처리에 있어서는 Fig. 4~Fig. 7에서 알 수 있듯이 유출수중  $SO_4^{2-}$  환원경향과 거의 유사하게 아

주 불규칙적인 경향을 보이면서 평균 Fe 제거효율을 보면 R-1 43%, R-2 50%, R-3 47%, R-4 67%로 석회석에 의한 처리에 비하여 상당히 높은 것을 알 수 있다. R-1을 제외한 모든 반응조에서 석회석에 의한 처리에 비하여 실험초기부터 높은 제거효율을 보이고 있으나 R-1은 실험 약 8일 정도에 Fe 제거효율이 약 12% 정도까지 감소한 후

에 높은 제거효율을 보이면서 실험 15~20일 사이에 동일하거나 다소 낮은 제거효율을 보이고 그 이후에는 다른 반응조와 더불어 석회석에 의한 처리에 비하여 상당히 높은 제거효율을 나타내고 있다. Fe의 산화속도는 pH 3 이하에서 아주 느리고 pH 3~6에서는 비교적 느리며 pH 6 이상에서는 pH 1 이상 증가할때마다 산화속도가 100배 증가한다. 따라서, 석회석에 의한 처리에 의한 유출 평균 pH는 약 5.77 정도를 나타내며 Fe<sup>2+</sup>가 산화되어 Fe<sup>3+</sup>로 전환되는 속도는 비교적 느린 것으로 여겨진다<sup>18)</sup>. Al의 경우에 3가의 양이온으로써 혐기성 및 호기성 환경에 관계없이 pH 5~8에서 Al(OH)<sub>3</sub> 형태의 금속수산화물로 침전하는 것으로 알려져 있다<sup>19)</sup>. 전 실험기간내 Al 제거효율은 석회석에 의한 처리는 거의 일정한 반면에 생물학적 처리에 있어서 아주 불규칙적인 경향을 보이고 있다. 평균 Al 제거효율을 보면 석회석에 의한 처리의 경우에 약 39% 정도이고 R-1과 R-2는 약 46% 정도로 거의 비슷하며 R-3 47%, R-4 74%로 나타났다. 혐기성 처리의 경우에 모든 반응조에서 석회석에 의한 처리에 비하여 높은 Al 제거효율을 보이고 있지만, 특히 R-4의 경우에 유출수중 pH가 다른 반응조에 비하여 상대적으로 높기 때문에 약 1.5배 이상 높은 제거효율을 나타내고 있다.

이상의 결과를 미루어볼 때 석회석에 의한 처리의 경우에 pH 변화에서 알 수 있듯이 실험초기에 pH 상승과 더불어 Fe와 Al의 제거효율이 높았지만 시간이 경과함에 따라 석회석 표면에 금속수산화물 피막이 발달하여 기능이 저하되었다. 이는 배<sup>20)</sup>의 연구 결과와 일치하며 석회석만으로 다양한 폐탄광폐수를 처리하는 데에는 많은 문제점이 있지만 폐탄광폐수처리 시스템의 한 구성성분으로써 강산성인 폐탄광폐수를 초기에 빠르게 중화시키고 처리계에 높은 알칼리도를 제공함으로써 전체 시스템의 안정화에 기여할 수 있을 것으로 여겨진다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 폐탄광폐수를 처리하기 위한 SRB의 탄소원으로 하수슬러지와 제지슬러지를 활용가능성과 아울러 석회석에 의한 영향을 검토해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유입 폐탄광폐수의 pH가 평균 3.3 정도로 낮음에도 불구하고 전 실험기간동안에 유출수중 평균 pH는 약알칼리성으로 SRB의 생육에 적합한 pH를 유지하였다.
2. 실험초기에 Washout 현상으로 높은 TCODcr 농도를 나타내었지만 시간이 경과함에 따라 낮아져 유기물의 상승으로 인한 이차적인 오염문제는 없을 것으로 여겨진다.
3. Mn을 제외한 대부분의 중금속은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원량이 많아짐에 따라 고정경향이 강하여 유출수 중 낮은 농도를 나타내었으나, Mn의 경우에는 다른 중금속에 비하여 용해도 크기 때문에 유출수 중 높은농도를 나타내었다.
4. 하수슬러지의 혼합비율이 제지슬러지와 같거나 많은 경우에 비교적 중금속 제거효율과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원율이 높으나 제지슬러지 보다 단기간 분해 가능한 하수슬러지가 2배 정도 많은 경우에 유기물의 지속성 측면에서 적절하지 못하며 오히려 혼합비율이 같은 경우가 더 적절하다고 여겨진다.
5. 석회석과 생물학적 처리에 의한 효율을 비교·검토해본 결과, 생물학적 처리에서 pH 중화와 중금속 제거효율이 높았다.

## 참 고 문 헌

1. 김은호, "Sludge 재활용을 통한 실험실내에서 폐탄광폐수(AMD)의 처리에 관한 연구", 대한환경공학회지, 추계학술연구발표회 논문초록

- 집, pp. 869~870(1997).
2. 민정식, "휴·폐광산지역에서의 환경오염실태 및 대책", 대한자원환경지질학회지, 제 12회 공동학술강연 발표논문집, pp. 1~15(1996).
  3. 임재명, "생물학적 황산염환원을 이용한 금속광산 갱내수의 중금속 제거", J. KSWQ, 11(2), pp. 77~85(1995).
  4. 한동준, "광재의 침출특성 및 휴·폐 금속광산 갱내수의 혐기성 처리", 강원대학교 대학원 석사학위논문(1992).
  5. Hedin, R. S., "Passive treatment of coal mine drainage", Bureau of Mine IC 9389, Bureau of Mines, U. S Dep. of Interior, p. 35(1994).
  6. 석탄산업합리화사업단, "폐탄광폐수의 자연정화식 처리의 효율증진과 성능향상을 위한 연구", 기술총서 97-04(1997).
  7. 석탄산업합리화사업단, "(와룡)태우탄광 폐수정화시설 실시설계 보고서", 기술총서 98-01(1998).
  8. 환경부, "환경백서" (1997).
  9. 한국제지공업연합회, "제지산업 폐기물 발생 및 처리현황조사 보고서", pp. 4~8(1996).
  10. 배성렬, "슬러지 재자원화에 관한 연구", 한양대학교 환경공학연구소 환경과학논문집, 18, pp. 31~50(1997).
  11. 환경처 고시 제 91-97호, "환경공정시험법(수질오염·폐기물편)"(1991).
  12. 김은호, "유기성 슬러지를 탄소원으로 이용한 폐탄광폐수의 혐기성 처리", 동아대학교 박사학위논문 청구증(1999).
  13. 환경부, "환경관계법규"(1997).
  14. Turner, D. and D. McCoy, "Anoxic Alkaline Drain Treatment System, A Low Cost Acid Mine Drainage Treatment Alternative", Paper in Proceedings of the 1990 National Symposium on Mining, OES Publ., pp. 73~75(1990).
  15. Oliver, J., "Sulfate reducing bacteria, Critical reviews in science and technology", 26(1), pp. 155~187(1996).
  16. 한국자원연구소, "광산지역 광해대책연구", pp. 77~78(1995).
  17. 대구광역시 달성군청, "달성광산 공해방지시설 설치방안 조사연구", pp. 64~69(1995).
  18. 환경부, "중금속 함유 폐수의 처리 및 회수기술개발", pp. 68~69(1998).
  19. 한국자원연구소, "광산지역 광해조사 및 대책연구", p.116(1996).
  20. 류경근, "석회석을 이용한 산성폐수의 중화 처리에 관한 연구", 한국자원공학회지, 33, pp. 226~232(1996).