

석회석과 제지 · 축산슬러지를 재활용한 폐금속광산폐수의 협기성 처리

김은호 · 김형석* · 성낙창

동아대학교 환경공학과

*신라대학교 환경학과

(1999년 9월 1일 접수, 1999년 11월 30일 채택)

Anaerobic Biological Treatment of Abandoned Metallic Mine Drainages with Limestone and Recycling of Papermill and Livestock Sludge

Eun-Ho Kim · Hyeong-Seck Kim* · Nak-Chang Sung

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University

**Dept. of Environmental Science, Silla University*

ABSTRACT

This research was carried out to investigate chemical pretreatment using limestone in treating abandoned metallic mine drainage with anaerobic biological treatment, and to estimate application of papermill and livestock sludge as carbon sources for SRB (Sulfate Reducing Bacteria). Capacity of anaerobic limestone bed was steeply decreased. But if limestone was utilized as pretreatment process in treating them with anaerobic biological treatment, it could look forward to stabilize system because it did initially neutralize them.

Effluent SCOD in R-4 was lower than R-1~R-3 in initial HRT 5day but its concentration was high in HRT 1day after passed time. Therefore in point of durability and supply of organic matter, it seemed that R-4 was useful because organic matter in R-4 was not consumed by excessive degradation within short period. In all reactors, pH was suitable for SRB growth in whole HRT, but on the evidence of ORP, SRB was active after HRT 2day. Fixation trend of heavy metals showed high as SO_4^{2-} reduction efficiency increased, and SO_4^{2-} reduction and fixation of heavy metals were relatively high in HRT 2day.

Key Words : Abandoned Metallic Mine Drainages, Anaerobic Biological Treatment, Limestone, Papermill and Livestock Sludge

요약문

폐금속광산폐수를 협기성 생물학적 처리를 함에 있어서 석회석에 의한 화학적 전처리의 특성을 파악하고 SRB를 위한 탄소원으로서 제지 및 축산슬러지의 적용 가능성을 검토하였다. 협기성 석회석층의 효능은 시간이 경과함에 따라 급격하게 감소하였지만 폐금속광산폐수의 협기성 생물학적 처리에 있어서 전처리 공정으로 활용할 경우에 초기에 중화능이 우수하여 후속처리 공정에 높은 pH를 제공함으로서 시스템의 안정화에 기여할 수 있을 것으로 여겨진다. R-1~R-3에 비하여 R-4에서 실험초기 HRT 5일에 유출 SCOD가 낮을 뿐만 아니라 시간이 경과한 후 HRT 1일에 오히려 높은 농도를 나타내어 유기물의 지속성과 공급 측면에서는 단기간 내에 다량의 분해에 의한 유기물 소실보다는 유용할 것으로 판단되어진다. 모든 반응조에서 전 HRT에 걸쳐 SRB의 성장에 적합한 안정적인 pH를 유지하였으나, ORP를 보면 HRT 2일 이후에 SRB의 생육을 위한 최적조건을 유지하고 있어 SRB의 활성이 가장 활발하였던 것으로 평가되었다. SO_4^{2-} 환원효율에 따라 중금속 제거효율 또한 비슷한 경향을 보여주고 있으며, HRT 2일에 SO_4^{2-} 환원효율과 중금속 제거효율이 비교적 높은 것으로 평가되었다.

주제어 : 폐금속광산폐수, 협기성 생물학적 처리, 황산염환원균(SRB), 석회석, 제지 · 축산슬러지

1. 서 론

폐금속광산폐수는 대부분이 개내에서 유출되는 지하수에서 비롯되어 폐금속광산내에 유입된 산소와 물에 의하여 광상의 산화로 발전되어 강산성의 수질을 유지하게 된다.¹⁾ 이들은 다시 폐금속광산내의 각종 중금속을 용해시켜 고농도의 중금속과 SO_4^{2-} 를 함유하는 소위 Yellow boy 현상²⁾을 만들어 지표로 유출되면서 하류 생태계에 막대한 악영향을 끼치고 있다.

특히, 지표수 수량이 고갈되는 갈수기에는 자연 지하수가 갈수량의 대부분을 점유하게 되며, 이들 폐금속광산폐수는 상류수원을 오염시키고 산성폐수로 인한 하천 침식은 물론 생태계를 전멸상태까지 도달하는 경우도 있다. 외국의 경우에도 이와 같은 사례가 많이 발생하고 있어 폐금속광산폐수에 의한 환경문제를 저감하기 위하여 생물학적 처리, 즉 SBR에 의한 처리를 활발하게 연구하고 있다.³⁾ 생물학적 SO_4^{2-} 환원은 협기성 환경에서 SRB에 의하여 전자수용체로 작용하는 SO_4^{2-} 을 황화물로 환원하는 동시에 이 과정에서 전자공여체로서 유기물을 산화시키게 된다.³⁾ 이때 생성된 황화물은 폐금속광산 폐수중의 중금속과 친화력이 있어 침전반응이 일어나게 되며 협기성 소화시에 독성을 유발하는 고농도

의 중금속을 해결할 수 있으나⁴⁾, 폐금속광산폐수의 특성상 SO_4^{2-} 과 중금속은 비교적 높은 반면에 pH와 유기물은 상대적으로 아주 낮은 것으로 알려져 있다.

따라서, 실제 현장적용시 폐금속광산의 위치나 지역여건 등을 감안하면 생물학적 SO_4^{2-} 환원공정을 적용하기 위하여 중화 및 유기물의 공급문제가 무엇보다도 우선적으로 해결되어야 할 것이다. 외국에서는 실제 현장 소택지(Wetland)에 CaCO_3 성분을 약 10% 정도 함유하고 있어 완충능력이 있을 뿐만 아니라 비교적 풍부한 유기물을 지니고 있는 벼섯배양토로 널리 이용하고 있으며 초기에 SO_4^{2-} 환원반응에 적합한 pH까지 상승시키기 위하여 석회석을 첨가하고 있는 설정이다.⁵⁾

그러나, 국내의 경우에는 석회석 매장량⁶⁾은 약 $26,800 \times 10^6 \text{ ton}$ 으로 풍부할 뿐만 아니라 대부분 폐금속광산 인근지역에 많은 양이 매장되어 있지만 벼섯배양토의 경우에는 '96년 현재 약 13,000ton/year 정도 생산되고 있어⁷⁾ 대부분이 농가용 퇴비로 이용되고 있을 뿐 정화시설에 사용하기에는 절대적으로 물량이 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 폐금속광산폐수의 석회석에 의한 전처리 특성을 우선적으로 파악하고 SRB를 위한 탄소원으로서 제지 및 축산슬러지의 활용 가능성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 화학적 전처리실험

입상 석회석을 충진한 협기성 여과식 반응조에 의한 폐금속광산폐수의 연속 전처리실험에서는 SRB 실험에서 전처리를 위하여 사용된 직경 11cm, 높이 100cm의 동일한 아크릴 반응조가 사용되었다. 실험 시작전에 입경 4.76mm의 석회석을 2kg 충진하였으며 정량펌프를 이용하여 3.76L/d의 폐금속탄광폐수를 상향류식으로 공급함으로서 약 50일간 전처리 특성을 평가하였다. 본 연구에 사용된 석회석의 성상은 Table 1에 나타난 바와 같이 CaO 성분을 47.58% 함유하고 있었다.

2.2. SRB를 이용한 협기성 처리실험

2.2.1. 실험장치 및 운전조건

SRB을 이용한 폐금속광산폐수의 처리실험에서 사용된 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 높이 100cm, 직경 11cm의 아크릴로 제작되었으며 총용량은 9.5L(유효용량 9L)였다. 반응조 내부에는 유입수의 단류화를 방지하기 위하여 하단으로부터 25cm 간격으로 테프론으로 제작된 다공성 유량분배기를 설치하였다. 반응조 상단부에는 생성가스(CH_4 , CO_2 및 H_2S 등)의 포집을 위하여 용량 3.5L의 수위변위식 가스포집기를 연결하였다. 반응조 바깥외벽에는 태양광선에 의한 조류의 번식 및 이로 인한 산소의 생성과 알칼리도 상승문제를 방지하기 위하여 차광제를 부착하였다.

SRB의 생육에 적합한 pH 유지와 현장 소택지에서 pH 상승을 위하여 사용되고 있는 석회석에 의한 전처리를 위하여 유입부 전단에 입상 석회석을 충진한 협기성 여과식 반응조를 설치하였다.

또한, SRB 반응조의 하단에 자갈을 5cm 정도 충진하였으며 자갈층 상부에 실험목적에 따라 제지 및 축산슬러지를 다양한 혼합비율로 충진함으로서 SRB의 탄소원으로 활용하도록 하였다.

제지 및 축산슬러지를 다양한 비율로 혼합하여 충진시킨 후에 초기운전을 위하여 pH 7.3, TS 1.9%,

Table 1. Components of limestone

Components	Limestone
$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	1.45
$\text{CaO}(\%)$	47.58
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)$	0.46
$\text{K}_2\text{O}(\%)$	0.7
$\text{MgO}(\%)$	0.82
$\text{MnO}(\%)$	0.01
$\text{Na}_2\text{O}(\%)$	0.65
$\text{P}_2\text{O}_5(\%)$	0.02
$\text{SiO}_2(\%)$	8.11
$\text{TiO}_2(\%)$	0.01
Ig Loss(%)	40.19

Note) ND : under 0.001%

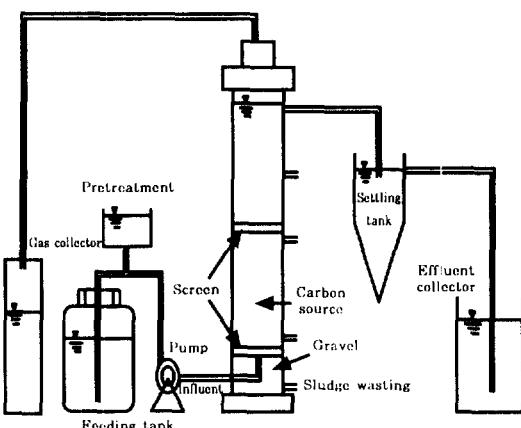


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the treatment of abandoned metallic mine drainage using SRB.

VS 35%(of TS), SCOD 700mg/L 및 SO_4^{2-} 114.7 mg/L인 협기성 소화슬러지를 1.000mL 식종하였다. 식종된 반응조는 밀봉하여 3~4일 방치한 후에 정량펌프를 이용하여 폐금속광산폐수를 각 반응조에 6.5L 주입하여 1개월 동안에 순응시켰다.

반응조의 운전조건은 Table 2에 나타난 바와 같으며 제지 및 축산슬러지를 적절한 비율로 혼합하였고 실험이 진행되는 동안에 혼합·충진반응조의 운전온도는 7°C를 유지하였으며 이때 모든 반응조의 HRT는 정량펌프를 이용하여 유입수 유량을 조절하는 방법으로 5, 3, 2 및 1일로 조절하였다.

Table 2. Operating conditions of reactor

Reactor	Packing material & amount(kg)	HRT (day)	pH control	Temp. (°C)
R-1	Papermill(-) + Livestock(2)			
R-2	Papermill(1) + Livestock(1)			
R-3	Papermill(0.67) + Livestock(1.33)	5, 3, 2, 1	Limestone (2kg)	7
R-4	Papermill(1.33) + Livestock(0.67)			

2.2.2. 충진유기물의 특성

Table 3에서는 본 연구에서 사용된 제지 및 축산슬러지의 성상을 보여주고 있다. pH는 슬러지 탈수시 사용되는 소석회 등으로 인하여 제지 및 축산슬러지 모두 거의 비슷한 약알칼리성을 유지하였다.

함수율과 VS의 경우에 축산슬러지가 제지슬러지에 비하여 다소 높은 각각 69.3%와 49.7%이였으며 유기물(TCOD 기준)의 경우에는 축산슬러지 23g/100g와 제지슬러지 17g/100g로서 축산슬러지가 높게 나타내었다.

또한, SO_4^{2-} 는 축산슬러지가 제지슬러지에 비하여 약 5배 이상 높은 1,643.3mg/L로 상당히 높게 나타났다. 용출시험에 의한 충진 유기물내 함유되어 있는 중금속을 보면 의외로 제지슬러지에 비하여 축산슬러지에서 다소 높았으며, 특히 축산슬러지내 Fe 농도는 5.62mg/L로 하수슬러지에 비하여 약 10배 이상 높게 나타내었다.

그러나, 충진물내 중금속 또한 금속황화물과 수산화물 형태로 침전·제거될 가능성을 배제할 수 없기 때문에 충진물 자체로 인한 중금속 오염문제는 유발되지 않을 것으로 여겨진다.

2.3. 분석

환경오염공정시험법⁸⁾에 준하여 분석을 행하였으며 분석항목은 pH, ORP, COD_{Cr}, SO_4^{2-} 및 중금속(Fe, Al, Pb, Mn)으로써 1주일에 3회 분석함을 원칙으로 하였다.

특히, 중금속은 분석을 위하여 전처리로서 검액시료 50mL에 HCl 2mL를 넣고 혼합하여 완전하게 용해시킨 후에 시료 50mL를 퍼펫으로 100mL 비이커에 넣고 왕수($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) 10mL를 첨가한 후 가열하여 약 30mL가 될 때까지 농축한

Table 3. Properties of organic materials as carbon source

Items	Packed	Papermill	Livestock
pH (-)	7.9	7.98	
Moisture content (%)	57.5	69.3	
TS (%)	42.5	30.7	
VS (% of TS)	40	49.7	
TCOD (g/100g)	17	23	
SO_4^{2-} (mg/L)	314	1,643.3	
T-N (mg/L)	5.01	347.6	
T-P (mg/L)	0.01	0.05	
Fe (mg/L)	0.07	5.62	
Al (mg/L)	1.4	1.25	
Pb (mg/L)	ND	0.07	
Mn (mg/L)	0.05	0.18	

Note) ND : Under 0.001mg/L

후에 방냉하였다. 그 다음에 No. 5 여과자리를 이용하여 100mL 메스플라스크에 여과하고 100mL 중류수로 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. 폐금속광산폐수의 특성

본 연구에서 사용된 폐금속광산폐수는 부산광역시 가장군 일광에 위치한 폐금속광산으로부터 체취하였다. 폐금속광산폐수의 특성을 보면 Table 4에

Table 4. Characteristics of abandoned metallic mine drainage

Metallic Items	Range(Average)
Temp.(°C)	3.5~9.5(6.5)
pH(-)	2.3~2.7(2.5)
TCOD(mg/L)	12~36(24)
SCOD(mg/L)	10~30(20)
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	509~648(578.5)
T-N(mg/L)	ND~12.7(6.35)
T-P(mg/L)	ND~0.09(0.045)
Fe ^{Total} (mg/L)	202.8~219(210.9)
Fe ²⁺ (mg/L)	133.1~140.2(136.65)
Al(mg/L)	25~27.2(26.1)
Pb(mg/L)	2~2.4(2.2)
Mn(mg/L)	11.4~13.2(12.3)

Note) ND : Under 0.001mg/L

나타난 바와 같으며 pH는 평균 2.5인 강산성이고 TCOD는 평균 24mg/L이며 SCOD는 평균 20 mg/L이고 SO₄²⁻는 평균 578.5mg/L를 나타내었다. T-N과 T-P는 각각 평균 6.35mg/L와 0.045 mg/L를 나타내었다.

중금속은 평균 Fe^{Total} 210.9mg/L, Fe²⁺ 136.65 mg/L, Al 26.1mg/L, Pb 2.2mg/L 및 Mn 12.3 mg/L로 나타났다.

3.2. 석회석에 의한 폐금속광산폐수의 처리 특성

석회석에 의한 SRB의 성장에 적합한 환경을 위한 전처리 공정으로서 현장 소택지에 적용성을 평가하기 위하여 입상 석회석을 충진한 협기성 여과식 반응조를 이용, 폐금속광산폐수의 전처리 특성을 평가하여 Fig. 2에 나타내었다. 유출 pH는 초기 4일까지 급속히 증가하여 4.9를 보였으나 그 이후에는 유입수의 특성변화에 따라 등락을 보였지만 평균 4.51로 유지되었다. SO₄²⁻의 경우에는 전체 실험 기간내 평균제거효율은 4.5%이었으며 실험 4일에서 20일 사이에 제거효율이 5.2%로 가장 높았으나 그 이후에 거의 완만하게 감소하는 경향을 나타내고 있다.

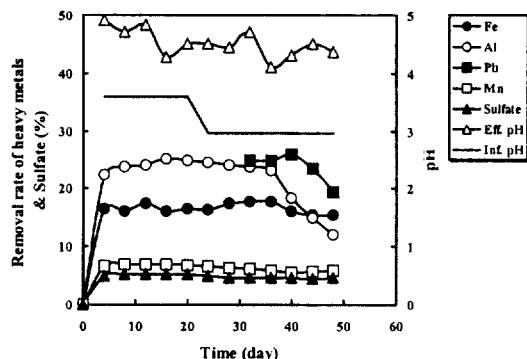


Fig. 2. Behaviors of pH and sulfate of abandoned metallic mine drainage in column packed limestone.

Fe, Al, Pb 및 Mn의 평균제거효율은 각각 15.3%, 20.1%, 23.7%, 5.87%로서 Pb 제거효율이 높게 나타났으며 다른 중금속에 비하여 전 실험기간내 아주 높은 제거효율을 나타내었다. Fe, Al 및 Mn 제거효율을 보면 실험초기 4일에 각각 16.5%, 22.4% 및 6.7%로서 실험기간내 평균제거효율을 비하여 높으며 그 이후에는 시간경과와 더불어 거의 완만한 제거특성을 나타내면서 최대제거효율은 각각 실험 36일, 16일 및 12일로서 이때 17.8%, 25.1% 및 7%를 나타내었다.

실험 32일부터 분석한 Pb의 경우에 실험 40일에 제거효율이 26%로 최대를 나타내었으며 비교적 다른 중금속에 비하여 높은 제거효율을 나타내었다.

이와 같이 낮은 중금속 제거효율은 석회석이 폐탄 광폐수 중에서 용해되면서 금속수산화물을 형성하거나, 생성된 Ca²⁺와 수중 SO₄²⁻이 반응하여 CaSO₄의 형태로 침전되면서 석회석 표면에 피복되어 그 기능을 서서히 저하시켰기 때문으로 여겨진다.

이상의 결과를 미루어볼 때 pH 상승과 더불어 Mn을 제외한 대부분의 중금속은 제거효율이 높았지만 시간이 경과함에 따라 석회석 표면에 금속수산화물 피막이 형성되면서 서서히 그 기능이 저하되어 일정하거나 낮은 제거효율을 나타내었다.

이 결과는 이⁹⁾와 류¹⁰⁾가 보고한 연구결과와 일치하는 것으로 석회석만으로 다양한 폐금속·광산폐수를 처리하는 데에는 많은 문제점이 있음을 의미한다.

그러나, 석회석 충진층을 폐금속광산폐수를 SRB에 의한 협기성 처리를 위한 전처리공정으로 활용할

경우에 강산성인 폐금속광산폐수를 초기에 빠르게 중화시켜 후속처리 공정에 높은 pH 및 알칼리도를 제공함으로서 시스템의 안정화에 기여할 수 있을 것으로 여겨진다.

3.3. SRB를 이용한 협기성 처리

3.3.1. 유기물 농도 변화

SO_4^{2-} 환원반응이 일어날 경우 SRB에 의해 SO_4^{2-} 이 환원될 때 유기물이 동시에 산화되기 때문에 SO_4^{2-} 환원반응은 적당한 유기물 공급이 이루어져야만 되는 것이다.

따라서, 본 연구에서는 폐금속광산폐수의 협기성 처리시 유기물 공급원으로서 제지 및 축산슬러지의 적용 가능성을 평가해보았다. Fig. 3은 HRT 변화에 따른 제지 및 축산슬러지 혼합비율별 충진한 반응조에서 SCOD 변화를 보여주고 있다. 유입 SCOD는 6~22mg/L로서 유입 SO_4^{2-} 509~648mg/L을 고려한다면 아주 낮은 것을 알 수 있다. 통상적으로 SO_4^{2-} 이 100% 환원되기 위하여 필요한 양론적인 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 비는 약 0.67인 것으로 보고되고 있으며 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 1.7~2.7 범위내에서 SRB와 MPB(Methane Producing Bacteria)는 경쟁적이었으며 1.7 이하에서는 SRB가 우점인 반면에 MPB는 2.7 이상에서 우점이라고 한다.¹¹⁾

이러한 점에 비추어 볼 때 본 연구기간동안에 SCOD는 SO_4^{2-} 에 비하여 아주 낮아 상대적으로 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 아주 낮기 때문에 SRB와 MPB가 동시에 성장할 가능성은 배제할 수는 없지만 CH_4 생성반응보다 SO_4^{2-} 환원반응이 다소 우세하게 일어나고 있는 것으로 생각된다.

모든 반응조에서 실험초기에 충진물의 급격한 분해에 의하여 다소 높은 SCOD 농도를 나타내었으나, 이것은 초기충진물들의 Washout 등의 일시적 현상이라고도 볼 수 있으며, 그 이후에는 대부분의 반응조에서 급격하게 감소하는 현상을 나타내고 있다.

특히, 실험초기 HRT 5일에 분해성유기물인 축산슬러지만을 혼합한 R-1에서 SCOD 2.455mg/L로 다른 반응조에 가장 높은 농도를 나타내었으나 그 이후에 급격하게 감소하여 HRT 1일에 SCOD 19.1mg/L로 가장 낮게 나타났다. 반면에 R-1~

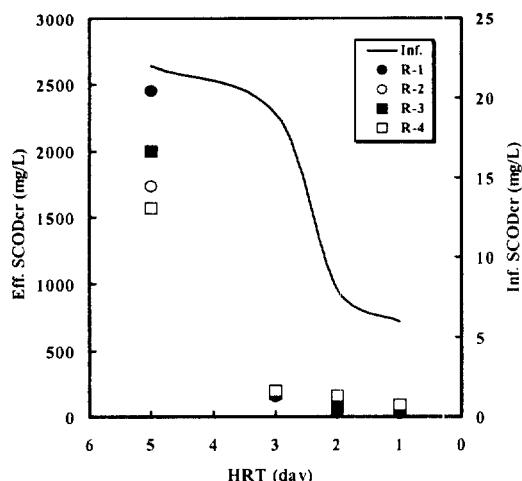


Fig. 3. Variations of SCOD according to HRT.

R-3에 비하여 축산슬러지에 대한 제지슬러지의 혼합비율이 2.0인 R-4에서 실험초기 HRT 5일에 유출 SCOD가 낮을 뿐만 아니라 시간이 경과한 후 HRT 1일에 오히려 높은 농도를 나타내어 장기간에 걸쳐 소택지에 유기물을 공급하는 측면에서는 단기간 내에 다량의 유기물을 분해에 의한 유기물 소실보다는 유용할 것으로 판단되어진다.

3.3.2. pH와 알칼리도 변화

Fig. 4는 HRT 변화에 따른 제지 및 축산슬러지 혼합비율별 충진한 반응조에서 pH와 알칼리도의 변화 특성을 보여주고 있다. 혼합비율별 충진한 모든 반응조 유입 pH는 4.51이었으나 HRT 5일에 유출 pH는 7.2~7.4 범위를 나타내고 있다.

Table 3의 충진물의 특성에서 알 수 있듯이 슬러지 탈수시 사용된 탈수제, 즉 소석회 또는 보조응집제 등의 영향으로 제지슬러지와 축산슬러지는 높은 pH를 유지하고 있는 반면에 실험초기에 충진유기물이 유기산 생성균에 의한 분해로 인하여 두기산 등의 중간생성물이 축적되고 그에 따라 pH가 하락하는 두 현상이 서로 상쇄작용을 하였기 때문으로 여겨진다.

김¹²⁾은 용출시험에서 매립지 내부온도가 50°C 이상인 점을 감안하여 교반강도를 크게 하고 반응시간을 길게 할수록 pH는 9 이상의 강알칼리성을 나타내었다고 보고하였다.

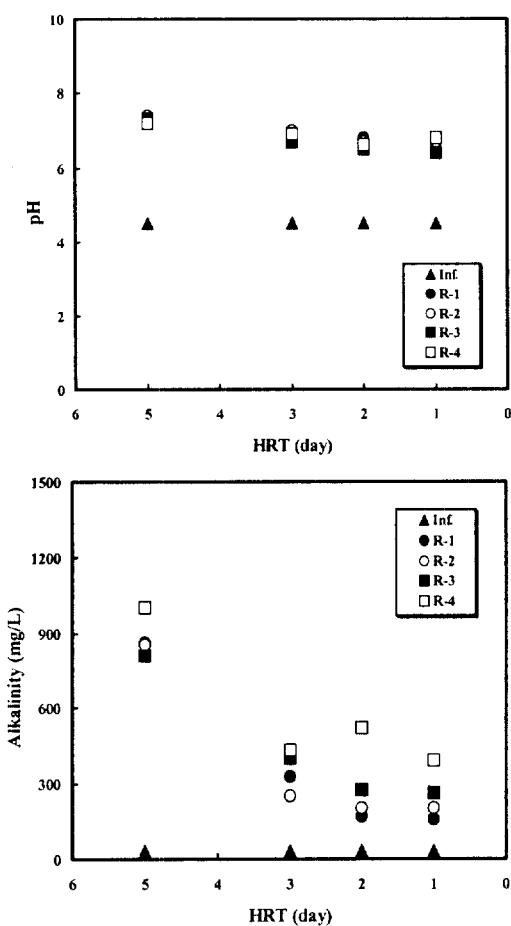


Fig. 4. Variations of pH and alkalinity according to HRT.

한편, HRT가 3일에는 유출 pH는 6.7~7 범위이었으며 그 이후 HRT 2일과 1일에는 낮은 pH를 나타내었으나 HRT의 감소에도 불구하고 거의 변화가 없이 약산성을 유지하였다. 이러한 이유는 시간이 경과하면서 SRB의 활성이 서서히 증가함에 따라 상대적으로 유기산 생성균의 활성이 저하되면서 HRT 2일부터 더 이상 pH가 감소하지 않고 일정하게 유지된 것으로 여겨진다. 조¹³⁾는 일반적인 혼기성 처리시 CO_2 가 40%인 경우에 pH를 6.6 이상으로 유지시키기 위하여 중탄산염 알칼리도는 1,000mg/L이 필요하다고 보고하였다. 그러나, 알칼리도는 반응조내 유기산의 축적 등 다양한 원인에 영향을 받기 때문에 pH 저하를 방지하기 위하여 중탄산염 알칼리도는 3,000~4,000mg/L 범위를 유지하는 것이 바람직하다.¹³⁾

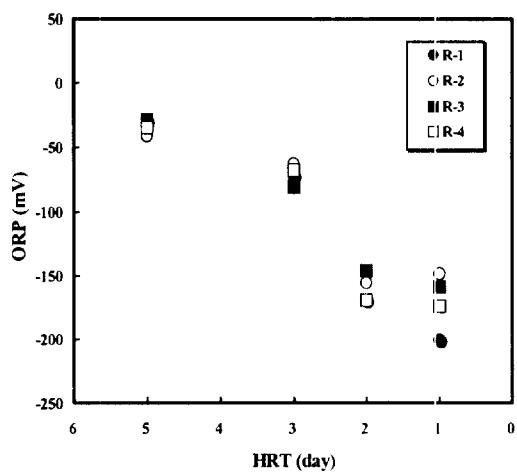


Fig. 5. Variations of ORP according to HRT.

슬러지내 포함되어 있는 단백질은 분해시 NH_4^+ -N로 방출되며 이는 물과 CO_2 와 반응하여 NH_4HCO_3 알칼리도를 형성하게 된다.¹³⁾ 그러므로, N성분을 다양으로 함유하고 있는 우분 등과 같은 축산슬러지의 경우에는 혼기성 처리 후에도 알칼리도가 증가하게 된다. 김¹⁴⁾에 의하면 하수, 제지 및 축산슬러지를 탄소원으로 이용시 HRT 2일에 알칼리도는 각각 145.2mg/L, 139.4mg/L 및 168.5mg/L 정도를 유지하였다고 한다.

이상의 결과를 미루어볼 때 제지 및 축산슬러지를 혼합할 경우에 알칼리도 공급능이 우수하여 전 HRT에 걸쳐 SRB의 성장에 적합한 안정적인 pH를 유지하였다.

3.3.3. ORP 변화

Fig. 5는 HRT 변화에 따른 제지 및 축산슬러지의 혼합비율별 총진한 반응조에서 ORP의 변화 특성을 보여주고 있다. 혼기성 처리에 있어서 SRB는 낮은 ORP 유지에 중요한 역할을 담당하고 있다. Jon H. Tuttle¹⁴⁾은 SRB는 -150~-200mV의 OFP를 필요로 한다고 보고하였다.

정¹⁵⁾은 버섯배양토와 우분, 벗꽃과 우분을 혼합하여 SRB의 탄소원으로 이용시 HRT 3일에 각각 -110mV와 -170mV 정도를 유지하였다고 보고하였다. 이¹⁶⁾는 인공소택지에서 우분을 탄소원으로 이용하여 HRT 2.5~3일로 운전한 결과 ORP는 -200 mV의 안정적으로 유지하였다고 보고하였다.

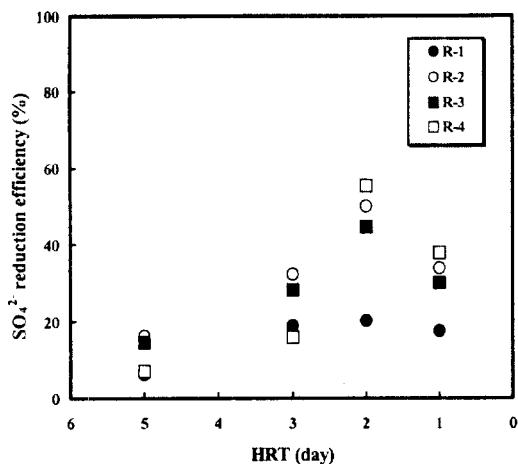


Fig. 6. Variations of SO_4^{2-} reduction according to HRT.

본 연구에서 모든 반응조에서 HRT 5일에 ORP는 -40mV 전·후를 나타내었으며 그 이후 HRT 3일에 -60~ -80mV 정도의 범위를 유지하였다. 그러나, HRT가 2일과 1일로 감소함에 따라 SRB의 생육을 위한 최적조건인 -140~-200mV 정도의 ORP 범위를 유지하였으며 이 결과는 HRT 2일 및 1일에서 SRB의 활성이 높았음을 의미한다.

3.3.4. SO_4^{2-} 환원

Fig. 6은 HRT 변화에 따른 다양한 비율로 혼합한 세지 및 축산슬리지를 탄소원으로 충진한 SRB 반응조에서의 SO_4^{2-} 환원효율을 보여주고 있다.

SO_4^{2-} 환원효율은 HRT 5일에 각각 6%에서 16% 사이의 낮은 값을 보였으나 HRT 2일까지 감소함에 따라 20%에서 55%로 점차 증가한 후에 HRT 1일에서는 SO_4^{2-} 환원효율이 다시 감소하는 경향을 보였다.

본 연구의 결과는 탄소원으로서 버섯배양토와 하수슬리지를 이용하여 14°C 와 35°C에서 폐금속광산폐수를 소석회에 의한 중화후 유입시 SO_4^{2-} 환원효율은 실험초기 HRT 5일에는 낮았지만 오히려 HRT가 감소할수록 SO_4^{2-} 환원효율은 증가하여 HRT 2일에 최대를 나타내었으며 그 이후 HRT 1일에 다시 감소하였다고 보고한 김¹¹의 연구결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 이후 ORP의 변화에서도 알 수 있듯이 실험초기 HRT 5일에 SRB의 생육에 적합한 환경을 유지하기 위한 순응단

계로 간주할 수 있기 때문으로 여겨진다.

3.3.5. 중금속 제거효율

Fig. 7은 HRT 변화에 따른 다양한 비율로 혼합한 세지 및 축산슬리지를 탄소원으로 충진한 SRB 반응조에서의 중금속 제거효율을 보여주고 있다.

모든 반응조에서 중금속제거효율은 이전의 Fig. 6에 나타난 SO_4^{2-} 환원율에서와 같은 경향을 나타내고 있다. 즉, 중금속 제거효율은 SO_4^{2-} 환원효율과 마찬가지로 HRT 5일에 낮은 값을 보인 후에 HRT 2일까지 감소함에 따라 점차 증가하여 최대 제거효율은 나타내었으나 그 이후 HRT 1일에서는 중금속 제거효율이 다시 감소하는 경향을 보였다. HRT 2일 때 Fe, Al 및 Pb 제거효율을 보면 혼합비율에 관계없이 70% 이상을 나타내었으며 Mn의 경우에는 제거효율이 20% 이상으로 다른 중금속에 비하여 용해도적이 크기 때문에 제거효율이 낮았지만 HRT 변화에 따라 뚜렷한 제거특성을 나타내고 있다.

Lappan¹⁷⁾은 상향류 혼기성 고정상에서 SRB에 의한 황화물 생성이 충분한 경우에 용존 중금속의 제거효율은 HRT와 무관하다고 보고하였으며 Chian¹⁸⁾과 Dewalle^{18,19)}은 생물학적 SO_4^{2-} 환원공정을 적용하여 짧은 HRT에서 용존 중금속의 높은 제거효율을 보였으며 이는 중금속이 황화물, 탄산염 및 수산염에 의하여 침전된 것으로 결론지었다.

임²⁰⁾에 의하면 SRB에 의한 중금속 제거는 HRT 변화에 따라, 즉 SO_4^{2-} 환원율에 따라 그 효율이 다양하게 나타났다고 한다. Dewalle¹⁸⁾은 완전 혼합 혼기성 여성에서의 SO_4^{2-} 환원에 의한 중금속 제거를 연구하였으며 총 중금속 제거는 유입유량, HRT 및 여성 부하율이 주요 인자임을 밝혔다.

따라서, 반드시 HRT가 길다고 해서 중금속 제거효율이 높은 것은 아니며 SO_4^{2-} 환원율에 따라 그 제거율 또한 높은 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 SRB를 이용한 폐금속광산폐수처리에 있어서 SO_4^{2-} 환원반응은 충진슬리지의 혼합비율 및 종류 등과 같은 탄소원의 혼합비율에 관계없이 HRT가 감소함에 따라 점차 증가하는 경향을 보였으며 안정적인 SO_4^{2-} 환원효율과 중금속 제거효율을 얻을 수 있는 최적 HRT는 2일임을 알 수 있었다.

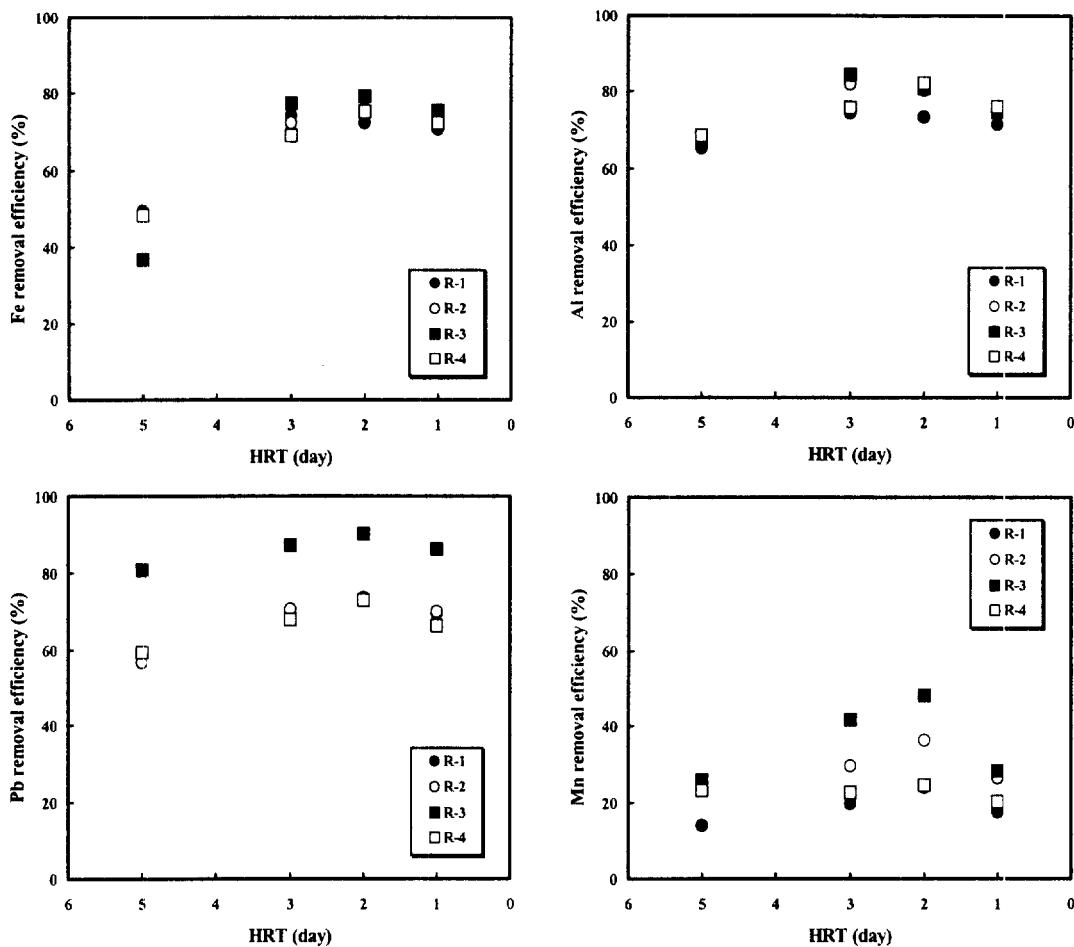


Fig. 7. Removal efficiency of heavy metal according to HRT.

3.3.6. 실험종료후 반응조내 충진물 상태변화

Fig. 8과 Fig. 9는 실험종료 전·후에 반응조내 충진물의 상태변화를 보여주고 있다. 실험전에는 계지 및 축산슬러지는 각각 옅은 검정색과 황토색을 띠었으나 실험후에는 충진물이 아주 검정색을 띠고 있다. 이러한 결과는 황화물이 중금속과 반응하여 MS(Metal sulfide) 형태로 고정·침전된 것을 의미한다. 즉, 중금속이 (-)ORP인 협기성 환경에서 황갈색의 철수산화물을 형성하는 대신에 황과 결합하여 MS 형태의 검정색 황화물을 형성하게 된다. 이때 형성된 MS는 Acid Volatile Sulfide(AVS)라고 불리며 AVS를 산과 접촉할 경우에 H_2S 를 발생시킨다고 한다.

이러한 검정색의 충진물을 0.1N-HCl과 반응시킨

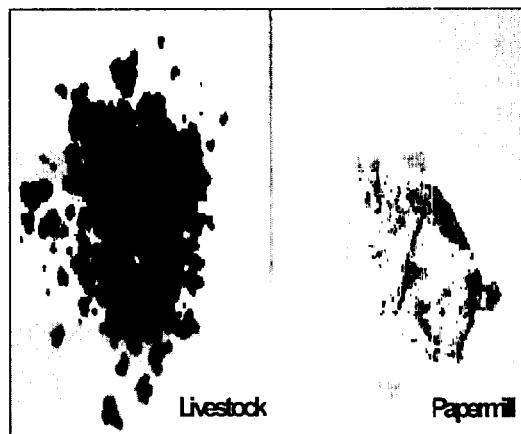


Fig. 8. States of papermill and livestock before experiment sludge.

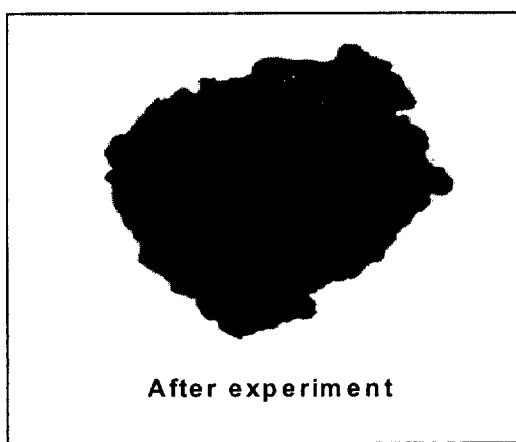


Fig. 9. States after experiment if mixing papermill and livestock sludge.

결과, 계란썩는 냄새와 검정색 고체부분이 용해되어 AVS를 확인할 수 있었으며 반응조내 SO_4^{2-} 환원반응이 일어났음을 의미한다.

4. 결 론

폐금속광산폐수의 석회석에 의한 전처리 특성을 우선적으로 파악하고 SRB를 위한 탄소원으로서 제지·축산슬러지의 활용 가능성을 평가해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) R-1~R-3에 비하여 R-4에서 실험초기 HRT 5일에 유출 SCOD가 낮을 뿐만 아니라 시간이 경과한 후 HRT 1일에 오히려 높은 농도를 나타내어 장기간에 걸쳐 소택지에 유기물을 공급하는 측면에서는 단기간 내에 다량의 유기물 분해에 의한 유기물 소실 보다는 유용할 것으로 판단된다.
- 2) 모든 반응조에서 전 HRT에 걸쳐 SRB의 성장에 적합한 안정적인 pH를 유지하였으나 ORP를 보면 HRT 2일 이후에 SRB의 생육을 위한 최적조건(-140~-200mV)을 유지하고 있어 SRB의 활성이 가장 활발하였던 것으로 평가되었다.
- 3) SO_4^{2-} 환원효율에 따라 중금속 제거효율 또한 비슷한 경향을 보여주고 있으며 HRT 2일에 SO_4^{2-} 환원효율과 중금속 제거효율이 비교적

높은 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. 김은호, 폐광산폐수의 혼기성 처리, 동아대학교 박사학위논문(1999).
2. 성낙창, 김은호, "Sludge 재활용을 통한 실험실 내에서 폐탄광폐수의 처리에 관한 연구," 대한 환경공학회지, 추계학술발표대회(1997).
3. Walter Geller and Martin Schultze, "Sulfur acidic lakes in Germany : what has to be done?," Poster presentation at American society for surface mining and reclamation, Knoxville, TN(1996).
4. 임재명, 이찬기, 한동준, "생물학적 SO_4^{2-} 환원을 이용한 금속광산 쟁내수의 중금속 제거," 한국수질보전학회지, 11(2), 77~85(1995).
5. Hedin, R. S., R. W. Narin and R. L. P. Kleinmann, "Passive treatment of coal mine drainage," Bureau of Mine IC 9389, Bureau of mines, U. S. Department of Interior, pp. 35~37(1994).
6. 대한광업진흥공사, 광물자원대장량 현황(1997).
7. 박정식, "여름 양송이 재배법," 농업기술연구소 보, 287~301(1996).
8. 환경처 고시 제91-97호, 환경오염공정시험법 (수질오염·폐기물편)(1991).
9. 이성택, 중금속 함유폐수의 처리 및 호수기술개발, 환경부, 1차년도 보고서(1997).
10. 류경근, "석회석을 이용한 산성폐수의 중화처리에 관한 연구," 한국자원공학회지, 33, 226~232(1996).
11. 이종일, "황산염환원균을 이용한 도금폐수의 생물학적 처리," 한국해양대학교 해사산업대학원 공학석사학위논문(1998).
12. 김은호, "산업폐기물 용출시험의 문제점 및 개선방안에 관한 연구," 한국폐기물학회지, 13(6), 776(1996).
13. 조광명, "혼기성 처리(II)," 한국상하수도공학회지, 10(7), 12(1996).

14. Jon H. Tuttle, "Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure," *Applied microbiology*, 17(2), 297~302 (1969).
15. 정영욱, "볏짚 및 우분을 이용한 산성광산배수 정화", *한국지하수환경학회지*, 4(3), 116~121 (1997).
16. 이성택, 중금속 함유폐수의 처리 및 회수기술개발, 환경부, 2차년도 보고서(1998).
17. Lappan, R. E., Anaerobic treatment of metal plating wastewater, Univ. of Windsor, Windsor, Ontario(1987).
18. Chian, E. S. K. and F. B. Dewalle, "Removal of heavy metal from a fatty acid wastewater with a complete mixed anaerobic filter," *Proc. 38th industrial waste conference*, Purdue univ., West Lafayette, IN, pp. 920~927(1983).
19. F. B. Dewalle, "Heavy metal removal with complete mixed anaerobic filter," *J. Wat. Poll. Control Fed.*, 51(1), 22~36(1979).
20. 임재명, 황산염을 함유한 유기폐수의 협기성 처리, 고려대학교 토목공학과 대학원 박사학위논문(1989).