

황산염환원균 고정화 담체를 이용한 산성광산배수 처리

김경만¹ · 허 원² · 백환조^{1*}

¹강원대학교 지구환경공학부, ²강원대학교 생물공학과

Treatment of Acid Mine Drainage Using Immobilized Beads Carrying Sulfate Reducing Bacteria

Gyoung Man Kim¹, Won Hur² and Hwan Jo Baek^{1*}

¹Division of Environmental & Geosystem Engineering, Kangwon National University

²Department of Bioengineering and Technology, Kangwon National University

The application of constructed subsurface-flow wetlands for treatment of wastewater from abandoned mines is being increased. Crushed limestone, oak chips, and mushroom composites are often employed in a bulk form, as the substrates in the bed media. Efficiency of the subsurface-flow treatment system drops with time as the hydraulic conductivity of the wetland soil decreases significantly, presumably due to chemical reactions with the wastewater. The purpose of this study is to investigate the applicability of immobilized beads carrying sulfate reducing bacteria for acid mine drainage treatment system. The ingredients of immobilized beads are organic materials such as mushroom composite and oak chips, limestone powder for a pH buffer, mixed with a modified Coleville Synthetic Brine. It was found that immobilized beads are more efficient than the bulk form for pH recovery, sulfate and heavy metal removal.

Key words : Sulfate reducing bacteria, Immobilized beads, Acid mine drainage

휴폐광지역의 산성광산배수를 처리하기 위한 자연정화처리시설로서 소택지의 설치가 증가하고 있다. 이러한 소택지의 기질물질로서는 흔히 석회석, 참나무조각, 버섯퇴비 등이 벌크형태로 적용된다. 이러한 소택지의 정화효율은 시간이 지남에 따라 점차 저하되며, 특히 산성배수와 화학반응에 의한 기질물질 층의 투수계수 감소에 주로 기인한 것으로 파악된다. 본 연구의 목적은 산성광산배수 처리시설에서 황산염환원균(SRB) 고정화 담체의 적용성을 평가하기 위한 것이다. 고정화담체는 유기물질인 버섯퇴비와 참나무 퇴비, pH 완충제인 석회석가루 등을 토양미생물을 접종한 m-CSB와 혼합하여 제작하였다. 본 실험에서 고정화담체는 벌크형태에 비하여 pH, 황산염제거율 및 중금속 제거율에서 효율이 우수함을 확인할 수 있었다.

주요어 : 황산염환원균, 고정화 담체, 산성광산배수

1. 서 론

산성광산배수(AMD, acid mine drainage)는 황화광물들이 산소와 물에 노출되어 산화될 때 발생하며, pH가 낮고, 여러 가지 금속들(철, 알루미늄, 아연, 구리, 니켈 등)과 황산염의 농도가 높은 것이 특징이다. 이러한 특징으로 인해, 주변 환경을 오염시키거나 미관을 해친다. AMD를 처리하는 방법들은 적극적 처리 방법

(active system)과 소극적 처리 방법(passive system)으로 분류되며, 전자는 일반적으로 AMD의 산도를 중성화 하고 금속을 침전시키기 위해 알칼리 물질을 연속적으로 공급하는 방법이며 후자는 자연적·인공적 소택지 생태계를 이용하는 방법이다. 적극적 처리 방법은 처리 효율은 뛰어나지만, 유지비용이 높고 슬러지의 발생이 문제가 된다(Johnson and Hallberg, 2005). 소극적 처리 방법은 상대적으로 적은 유지비용

*Corresponding author: hwanjo@kangwon.ac.kr

이 들지만, 최초 시공 단계에서 상대적으로 비용이 많이 들고 시스템에 축적된 침전물의 안정성이 불확실하다는 단점이 있다(Johnson and Hallberg, 2002). 소극적 처리 방법의 주요 기작중 하나는 황환원균(sulfate reducing bacteria)을 이용하여 황산염을 환원시켜 중금속을 불용성의 금속황화물(metal sulfide)의 형태로 침전시키는 것인데 이 작용에서 필수적인 것은 전자공여체가 되는 유기물과 전자수용체로 작용하는 황산염의 존재이다. 유기물의 종류는 시스템의 효율과 지속성을 결정짓는 중요한 요인으로 작용하며, 다양한 종류의 유기물들에 관한 연구들이 진행되었다(Lee *et al.*, 2006; Jung 2005; Cheong *et al.*, 1997; Chang *et al.*, 2000; Gibert *et al.*, 2004). 국내에서는 주로 버섯퇴비가 사용되고 있으며, 소택지에는 벌크형태로 충전된다. 이러한 형태의 물리적 특성은 침전된 금속황화물을 층안에 유지시키는데 적합하지만(Dvorak *et al.*, 1992), 생성된 금속황화물과 미생물 biomass 에 의한 막힘 현상 때문에 투수성 문제를 가져올 수 있다(Tsukamoto *et al.*, 2004). 이런 문제점을 해결하기 위해서는 충전형태를 바꿔줄 필요성이 있으며, 따라서 본 연구에서 벌크형태의 유기물을 구슬(bead)형태의 고정화담체로 제작하여 실내 실험을 통한 고정화담체의 가능성을 평가하였다.

2. 실내실험

2.1. 유기물질

실험에 사용된 유기물질은 버섯퇴비와 참나무퇴비를 사용하였다. 버섯퇴비는 초기 수십 일간 다량의 유기물이 유출수에 용해되어 나오는 문제점이 지적된 바 있지만(Ji, 2004), 대부분의 국내 자연정화시설에서 사용되고 있으며, 그 효과가 입증된바 있다(Cheong *et al.*, 1997; Lee, 2003). 또한, 단일 유기물을 사용하는 것에 비해 유기물들을 혼합하여 사용하는 것이 황산염 환원 효율을 증가시키므로(Gross *et al.*, 1993; Waybrant *et al.*, 1998; Cocos *et al.*, 2002; Amos and Younger, 2003), 혼합 유기물로서 효과가 입증된바 있는(Lee *et al.*, 2006; Ko, 2007), 참나무퇴비를 혼합하였다. 참나무퇴비는 주로 이온교환이나 -OH, -COD⁻ 등의 작용기에 의한 흡착에 의해서 중금속을 처리하며 미생물이 자랄 수 있는 장소를 제공하고, 이온교환과 chelating, 흡착, 포획 등을 통해 중금속을 제거하는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 1997).

2.2. SRB 배양액

본 연구를 위한 배지는 m-CSB(modified Coleville Synthetic Brine) 배지가 사용되었다. 토양미생물을 배지에 접종하여 일정시간이 지난 뒤, 같은 조성의 배양액에 일정량의 배지를 혼합하여 고정화담체를 위한 배양액으로 사용하였다. 조성은 Table 1과 같다.

2.3. 고정화담체의 제조

고정화담체는 구슬형태를 이루며, 황환원균을 고정시키는 역할을 한다. 고정화담체는 버섯퇴비, 참나무 퇴비, 석회석, SRB배양액과 알긴산(alginic acid, sodium salt)을 혼합하여 제조하였다. 버섯퇴비와 참나무퇴비는 실온에서 충분히 건조한 후 사용하였다. 석회석은 석회석 노천 채굴장에서 채취한 것으로 그 성분은 Table 2와 같다. 석회석은 100 mesh이하로 파·분쇄를 하여 사용하였으며, 초기 낮은 AMD의 pH를 높이기 위한 완충제 역할로 사용하였다. 알긴산은 보통 미생물의 캡슐화 소재로 사용되는 물질로써, 유기물과 석회석을 결합하고 SRB를 고정화하기 위해 사용되었다. 담체 제작시 SRB배양액을 혼합함으로써, SRB가 담체 내부에 자연스럽게 고정화될 수 있게 하였다.

Table 1. Components of m-CSB medium (per liter).

Components	Weight [grf]
NaCl	7
KH ₂ PO ₄	0.027
NH ₄ Cl	0.02
CaCl ₂ H ₂ O	0.24
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.975
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.075
NaHCO ₃	1.9
Na-lactate	5.5

Table 2. Components of Limestone.

Components	wt. %
Al ₂ O ₃	0.01
CaO	57.49
Fe ₂ O ₃ (total Fe)	0.10
K ₂ O	N.D
MgO	1.21
MnO	0.03
Na ₂ O	N.D
P ₂ O ₅	N.D
SiO ₂	0.02
TiO ₂	N.D
L.O.I	46.96
Total	99.83

L.O.I: loss on ignition, N.D: not detected

Table 3. Characteristics of AMD used in this study.

pH	2.85
Eh	240 (mV)
DO	7.04 (mg/liter)
Fe	156 (mg/liter)
Al	75.5 (mg/liter)
Zn	5.9 (mg/liter)
Cu	5.4 (mg/liter)
Sulfate	1533 (mg/liter)

2.4. AMD 제조

본 연구에 사용된 AMD는 강원도 삼척탄좌폐석을 증류수와 반응시켜 AMD를 제조하였다. pH 및 황산염 농도의 조정과 폐석에 부착된 수용성 염의 제거를 위해 증류수와 반응시키기 전 폐석 표면에 10% H₂SO₄를 살포하였으며, 1~2일 정도 경과후 증류수와 반응시켜 제조하였다(Lee, 2003). 산성광산배수의 조성은 Table 3과 같다.

2.5. 실험 방법

본 실험의 모식도는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 반응기는 2 liter 용량의 유리 광구병을 사용하였으며 동일한 반응기 3개를 준비하여 실험을 수행하였다. 반응기 1에는 유기물과 석회석을 1 liter 계량하여 벌크 형태로 충전하였으며, 250~300 ml의 배양액을 첨가하였다. 반응기 2와 3에는 동일한 부피의 혼합물로 제조된 고정화담체를 담았다. 고정화담체 제조 방법에 대한 차이를 보기 위해 반응기 2의 고정화담체는 제조시 배양액을 첨가하였으며, 반응기 3의 고정화담체는 제조시 증류수를 사용하였으며, 제조 후 1시간 정도 배양액에 침수시킨 후 적당히 물기를 제거하고 사용하였다. 세 개의 반응기 모두 1.2 ml의 인공 AMD가 사용되었으며, 실험은 실온에서 수행되었다.

2.6. 시료의 채취 및 분석

시료는 유리병의 윗부분에서 6, 12, 24, 48, 72, 120, 240, 600시간 경과 후 채수하였고 pH, Eh, 황산염 및 중금속의 농도를 측정하였다. pH와 Eh는 휴대용 pH/ORP 측정기(Schott, handyLab pH12)를 사용하였다. 양이온 분석은 ICP(LEEMAN Labs Inc.)를 이용하여 Fe, Al, Zn를 분석하였으며, 음이온 분석은 분광광도계(Hach, DR 2800)를 이용하여 SO₄²⁻를 분석하였다. 모든 분석 시료는 채취 후 0.45 μm의 membrane filter를 이용하여 부유물질을 제거한 후 4°C에 보관하였으며, 양이온 분석용 시료는 시간이 경과함에 따른 양이

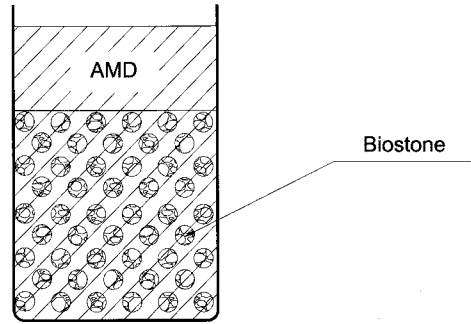


Fig. 1. Schematic diagram of the reactor.

온들의 벽면흡착을 방지하기 위해 농질산을 가하여 pH를 2이하로 유지하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 pH

Fig. 2(a)은 각 반응기에서의 pH의 변화를 보여준다. 반응 6시간 후 초기 2.85였던 pH는 각각 6.35, 5.82, 5.32로 증가하였다. 그 후 약간의 증가 혹은 감소가 있었지만, 세 반응기 모두 실험이 끝나는 시점(600h)까지 평균 5.5를 유지하였다. pH의 증가는 담체 제조시 혼합된 분말 석회석에 의해 생성된 알칼리도에 의한 영향으로 보인다. 이러한 결과는 다른 연구결과들과 유사한 결과이며(Shim *et al.*, 1999; Lyn *et al.*, 1996), pH의 증가는 SRB의 성장에 기여하는 것으로 파악된다. 석회석에 의한 중화처리 능력은 온도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다 (Lyn *et al.*, 1996). 본 연구에서 실험기간 동안 온도의 변화는 23°C~27°C로써 거의 일정했기 때문에 온도에 의한 영향은 적었을 것으로 판단된다.

3.2. Eh

Fig. 2(b)은 각 반응기에서의 Eh의 변화를 보여준다. 초기에 250mV였던 Eh는 반응 6시간 후 각각 30, 62, 92 mV로 감소하였으며, 600h 후에는 66, 79, 78 mV로 증가하였다. SRB의 활발한 성장을 위해서는 ORP가 -100 mV 이하가 되어야 하는 것으로 알려져 있다(Postgate, 1984). 그러나, 본 실험에서는 오히려 산화 환경이 조성되었으며, 이러한 결과는 측정오차 등에 의한 결과라고 생각된다. 실험 시작 후 4일에서 6일 사이에 모든 반응기에서 H₂S에 의한 강한 악취를 확인할 수 있었으며, 검은색 침전물이 관찰되었다. 또한, Fig. 2(c)와 같이 황산염의 농도가 급격히 감소한

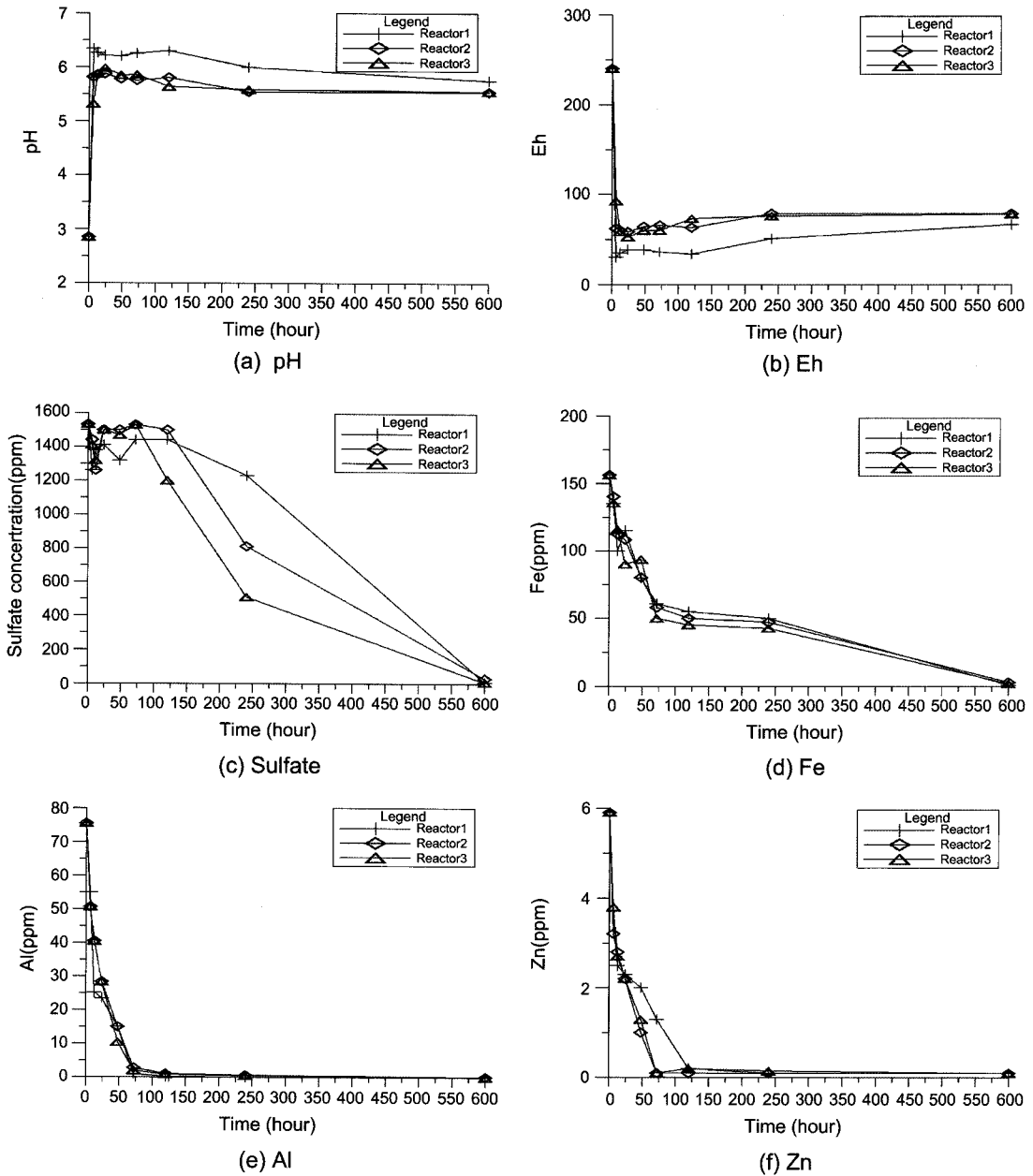


Fig. 2. Variation of pH, Eh, sulfate, Fe, Al and Zn with time.

것으로 볼 때, 실제 반응기 내부에서는 SRB에 의한 황환원 작용이 활발하게 이루어졌다고 판단된다.

3.3. Sulfate

Fig. 2(c)는 각 반응기에서의 황산염 농도 변화를 보여준다. 초기 1533 ppm이었던 황산염은 반응기 3은 72 h부터, 반응기 1,2는 120 h부터 급격히 감소하기 시

작하였다. 10일 후 황산염의 농도는 각각 1230 ppm, 810 ppm, 510 ppm이었으며, 황산염 제거율은 20%, 47%, 67%였다. 72 h 이전까지는 반응기 1의 황산염 농도가 다른 두 반응기의 농도 보다 더 낮은 경향을 보였지만, 그 이후부터는 반응기 1의 황산염 농도가 다른 두 반응기의 농도에 비해 대체적으로 높은 경향을 보였다. 실험 시작 4일후 반응기 3에서 가장 먼저 검

은색 침전물들을 확인할 수 있었으며, 5일 후와 6일 후에 반응기 2와 1에서 검은색 침전물을 확인할 수 있었다. 검은색 침전물은 SRB의 대사에 의해 형성된 황화철에 의해 발생한 현상이며 황산염의 농도가 급격히 감소하는 시점에서 검은색 침전물이 관찰된 것으로 볼 때 황산염의 농도 감소는 SRB 활동에 의해 감소했음을 보여준다. 황산염 제거는 SRB 활성도를 알 수 있는 보편적인 방법이다 (Postgate, 1984). 따라서 벌크 형태로 유기물을 충전한 반응기 1보다 고정화담체를 충전시킨 반응기 2와 반응기 3이 더 높은 제거 효율을 나타내는 것은 고정화 담체의 가능성을 시사하는 것이다.

3.4 Fe, Al, 및 Zn

Fig. 2(d), (e), (f)는 각 반응기에서의 Fe, Al 및 Zn의 농도 변화를 보여준다. 초기 156 ppm이었던 Fe는 120 h이 지난 후 각각 55 ppm, 50 ppm, 45 ppm으로 떨어졌으며 제거율은 68%, 70%, 73%였다. Al은 초기 농도는 75.5 ppm이었으나 120h이 지난 후에는 각각 0.1 ppm, 0.6 ppm, 0.5 ppm으로 감소하였으며, 제거율은 모두 99%이상이다. 같은 기간동안에 Zn은 5.9 ppm에서 모두 0.1 ppm으로 떨어졌으며 제거율은 99%이상이다. 세 반응기 모두 비슷한 결과를 보였으며 이것은 형태 변화로 인한 효율의 감소가 없다는 것을 의미하며, 황산염 농도변화와 비슷한 결과이다.

실험초기 황산염 농도의 감소가 거의 관찰되지 않았음에도 불구하고 중금속 농도의 감소가 관찰되었다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 실험초기 중금속 농도의 감소는 순수하게 SRB 대사에 의한 감소가 아닌 유기물의 흡착, 공침(coprecipitation), 착염(organo-metallic complexation) 등 여러 기작들에 의해 형성된 결과일 것으로 판단된다(Cheong *et al.*, 1997).

4. 결 론

본 연구에서는 벌크형태로 충전된 유기물층에서 발생할 수 있는 막힘현상 등을 해결하기 위해 구슬형태의 고정화담체를 제조하여 실내실험을 수행하였다.

1. 반응기 1(벌크)과 반응기 2, 3(고정화담체) 모두 pH는 평균 5.5를 유지하였으며, 황산염의 경우 고정화담체의 경우가 더 높은 제거율을 나타냈다. 검은색 침전물이 관찰된 시기로 볼 때, 고정화 담체 내부에 존재하는 황환원균이 벌크형태에서 존재하는 황환원균보다 더 빠르게 주변 환경에 적응했기 때문이라고 판

단된다. 또한 제조방법에 의한 차이를 보기 위한 반응기 2, 3의 실험에서는 실험결과를 종합해 볼 때 거의 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

2. 중금속 농도에서는 세 반응기 모두 유사한 결과를 보였으므로, 중금속 처리 효율에 대한 차이는 거의 없을 것이라고 판단된다.

3. 컬럼실험을 장기간 수행하여 투수계수변화를 파악하는 것이 두 형태간의 차이를 좀 더 명확하게 파악하는 것이겠지만, batch test 기간 동안 고정화담체의 형태가 변하지 않은 점과 분석된 자료들을 종합적으로 살펴볼 때, 고정화담체를 이용한 AMD처리가 충분한 가능성이 있을 것이라 판단된다. 또한 고정화담체는 벌크형태의 유기물이 가지고 있는 문제점을 충분히 해결할 수 있는 방안이 될 것이라고 판단된다.

사 사

본 연구는 강원대학교 지구자원연구소의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Amos, P.W. and Younger, P.L. (2003) Substrate characterization for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate. *Water Research*, v.37, p.108-120.
- Chang, I.S., Shin, P.K. and Kim, B.H. (2000) Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Research*, v.34, p.1269-1277.
- Cheong, Y.W., Min, J.S., Kwon, K.S. and Lee, H.J. (1997) An evaluation of substrates for the developments of constructed wetland treatment of acid mine drainage. *The Korea Society for Geosystem Engineering*, v.34, p.142-151.
- Cocos, I.A., Zagury, G.L., Clement, B. and Samson, R. (2002) Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in acid mine drainage treatment. *Water Research*, v.36, p.167-177.
- Dvorak, D.H., Hedin, R.S., Edenborn, H.M. and McIntire, P.E. (1992) Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v.40, p.609-616.
- Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L. and Ayora, C. (2004) Chemical characterization of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage. *Water Research*, v.38, p.4186-4196.
- Gross, M.A., Formica, S.J., Gandy, L.C. and Hestir, J. (1993) A comparison of local waste materials for sulfate-reducing wetlands substrate. In Mo-Shiri, G.A. (ed.), *Constructed wetlands for water quality improvement*. CRC Press, p.179-185.

- Ji, S.W. (2004) The analysis of the passive treatment systems for acid mine drainage in Korea and the experimental study of in-sulfate-reducing system. Ph.D. Thesis. Hanyang University, Korea, p.80-90.
- Ji, S.W. and Cheong, Y.W. (2005) Experiment of reactive media selection for the permeable reactive barrier treating groundwater contaminated by acid mine drainage. *Economic and Environmental Geology*, v.38, p.237-245.
- Johnson, D.B. and Hallberg, K.B. (2005) Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, v.338, p.3-14.
- Johnson, D.B. and Hallberg, K.B. (2002) Pitfalls of passive mine water treatment: Reviews. *Environmental Science Bio-Technology*, v.1, p.335-343.
- Jung, M.C. (2005) Remediation of acid mine drainage from an abandoned coal mine using steel mill slag, cow manure and limestone. *Journal of KoSES*, v.10, p.16-23.
- Kim, K.H., La, H.J. and Lee, S.T. (1997) Study on organic material used in bioreactor for the treatment of acid mine drainage. *Journal of KoSES*, v.2, p.45-50.
- Ko, J.I. (2007) A study on cover system design and seepage treatment system through the characterization of the waste rock pile in a coal mine. Ph.D. Thesis. Hanyang University, Korea, 147p.
- Lee, S.H. (2003) A study on the activity of sulfate reducing bacteria in successive alkalinity production system. Master Thesis. Hanyang University, Korea, 90p.
- Lee, J.E., Ko, J.I. and Kim, S.J. (2006) Evaluation of some organic materials for improving of SAPS in passive treatment systems. *The Korea Society for Geosystem Engineering*, v.43, p.231-242.
- Lee, S.H., Kim, K.K. and Lee, S.H. (2005) Heavy metal removal capacity of chemically modified alginic acid. *Journal of Korean Society on Water Quality*, v.21, p.569-574.
- Lyu, K.K., Lee, S.H., Ann, J.M. and Park, J.K. (1996) The study on neutralization treatment for acid mine drainage by using limestone. *The Korea Society for Geosystem Engineering*, v.33, p.226-232.
- Postgate, J.R. (1984) *The Sulphate-Reducing Bacteria*. 2nd edition. Cambridge University Press, New York.
- Shim, E.G., Kim, E.H., Park, I.S. and Hwang, Y.G. (1999) Treatment of abandoned mine drainage using limestone. *Institute of Advanced Materials*, v.11, p.105-112.
- Tsukamoto, T.K., Killion, H.A. and Miller, G.C. (2004) Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low-temperature, low-pH and matrix investigations. *Water Research*, v.38, p.1405-1410.
- Waybrant, K.R., Blowes, D.W. and Ptacek, C.J. (1998) Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment on mine drainage. *Environmental Science & Technology*, v.32, p.1972-1979.

2007년 10월 19일 원고접수, 2008년 2월 11일 게재승인.