

페탄광폐수의 자연정화처리를 위한 유기성슬러지 적용 및 지속시간예측에 관한 연구

김은호 · 김형석* · 성낙창

동아대학교 환경공학과
*신라대학교 환경학과

(1999년 8월 25일 접수, 1999년 12월 3일 채택)

A Study on Organic Sludge Application and Duration Estimate for Treating Natural Purification of Acidic Mine Drainage

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

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

ABSTRACT

The purpose of this study was to develop model for estimating biodegradability of organic sludge (sewage and papermill) in various environmental conditions, to assume degradable degree with operating time of SRB reactor, and evaluate duration of organic sludge as carbon source. Average TCOD was 28.7~63.2mg/L in effluent, organic sludge did not much supply carbon source for experimental period. But in point of durability, it seemed that organic sludge was efficient because it was not consumed by degradation of much organic matter within short period.

With increasing SO_4^{2-} reduction rate, Pb and Fe was removed 77~82% and 33~59%, respectively. Because Al was precipitated as a hydroxide, its removal rate was about $54 \pm 2\%$ in R-1~R-3 maintaining low pH but about 78% in R-4 maintaining high pH. Because Mn was large in solubility, it showed to be much lower than other heavy metals.

Considering supportable capacity or durability of organic matter for initial SRB mixing ratio of sewage/papermill 0.5 was regarded as appropriate substituting material and at this time, it estimated that carbon source continued about 3.08 year but safety factor must apply to be thought over, because various factors had an effect on degradation of organic sludge.

Key Words : Acidic Mine Drainage, Organic Sludge, Natural Purification, SRB

요 약 문

다양한 환경조건에서 충전 유기성슬러지, 즉 하수슬러지와 제지슬러지의 분해속도를 추정하기 위한 모델을 개발하고 SRB 반응조의 운전시간에 따른 분해정도를 추정하여 탄소원으로 사용 가능한 유기성슬러지의 지속시간을 예측하였다. 유출 평균 TCOD는 28.7~63.2mg/L를 나타내어 유기성슬러지는 실험기간 동안에 그다지 많은 양의 탄소원을 공급하지 않았으나 지속성 측면에서 단기간내 다량의 유기물 분해에 의한 소모보다는 효율적인 것으로 평가되었다. SC_4^{2-} 환원율이 증가함에 따라 고정경향이 가장 강한 Pb 제거율이 77~82%로 가장 높았으며 그다음에 Fe가 33~59%의 제거율을 나타내었다. Al의 경우에는 수산화물로 침전하기 때문에 낮은 pH를 유지한 R-1~R-3에서는 약 54±2% 정도의 제거율을 보였으나 높은 pH를 유지한 R-4의 경우에는 약 78%의 아주 높은 제거율을 보였다. Mn은 용해도적이 크기 때문에 다른 중금속에 비하여 아주 낮은 제거율을 나타내었다. 초기 SRB를 위한 탄소원의 공급과 장기간 지속성을 고려해볼때 하수슬러지에 비하여 제지슬러지의 혼합비율이 2배 많은 0.5가 보다 더 적합하며 이때 탄소원의 지속시간은 약 3.08년이었으나 유기성슬러지의 분해에는 다양한 인자가 작용하므로 안전율을 고려하여 적용해야할 것으로 평가되었다.

주제어 : 폐탄광폐수, 유기성슬러지, 자연정화, 황산염환원균

1. 서 론

주유중탄(主油從炭)의 연료정체 전환, 인건비 상승, 저렴한 가격의 광산물 수입, 열악한 작업환경의 기피, 그리고 산업 및 사회구조의 변화에 따른 경제적 여건변화 등으로 인하여 전국적으로 산악지대에 산재했던 석탄광을 위시한 광산들이 휴·폐광되면서 이들 폐광산지대에서 발생하는 폐광산폐수는 오늘날 수자원 관리의 중요한 과제가 되고 있는 실정이다.¹⁾

폐광산폐수는 대부분이 갱내에서 유출되는 지하수에서 비롯되어 폐광산내에 유입된 산소와 물에 의하여 광상의 산화로 발전되어 강산성의 수질을 유지하게 된다.²⁾ 이들은 다시 폐광산내의 철분을 비롯한 각종 중금속을 용해시켜 고농도의 철분과 SO_4^{2-} 을 함유하는 소위 Yellow boy 현상³⁾을 만들어 지표로 유출되면서 하류의 생태계에 막대한 악영향을 끼칠 뿐만 아니라 pH와 유기물 농도가 낮은 특성을 지니고 있다.

외국의 경우에는 1956년 Georgius Agricola에 의하여 최초로 광산폐수로 인한 환경영향이 기록된 이후에 이로 인한 환경문제를 저감하기 위하여 전세

계적으로 많은 연구가 진행되고 있다.⁴⁾ 낮은 pH와 고농도의 중금속을 함유한 폐광산폐수는 물리·화학적 방법으로 처리하고 있으나 동력비, 시설비, 유지비 및 인건비 등이 많이 소요되는 단점을 지니고 있다. 생물학적인 방법으로는 황산염환원균(Sulfate reducing bacteria : 이하 SRB)에 의한 소택지(Wetland)를 이용하여 폐광산폐수를 처리하려는 연구가 활발하게 진행되고 있을 뿐만 아니라 소택지는 무동력 무인력 방식(자연정화방식)으로써 유지관리비가 거의 들지 않으며 그 처리효과가 약 20년 지속된다는 점 때문에 선진국(미국)에서 상당히 각광받고 있다.⁵⁾ 그러나, 소택지는 일반적으로 지형이나 여러 여건을 미루어 보아 자연정화방식의 지속성은 유기물로서 공급되어지는 버섯배양토를 비롯한 대체물질의 반응 정도, 조건 등에 따라서 분해율이 달라질 것이므로 충전되는 유기물의 지속성이 무엇보다도 중요하다.¹⁾

따라서, 본 연구에서는 다양한 환경조건에서 유기성슬러지, 즉 하수슬러지와 제지슬러지의 분해속도를 추정하기 위한 모델을 개발하고 SRB 반응조의 운전시간에 따른 분해정도를 추정하여 탄소원으로 사용 가능한 유기성슬러지의 지속시간을 예측하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 유입수의 성상

본 연구에서 사용된 폐탄광폐수의 특성은 Table 1에 나타난 바와 같으며 폐탄광폐수는 강원도 강릉시 임곡리에 위치한 영동폐탄광에서 채취하였다.

폐탄광폐수의 특성을 보면 pH는 평균 3.2로 강산성이고 TCOD는 평균 19mg/L이며 SCOD는 평균 17mg/L로서 비교적 낮은 농도를 나타내었으나 SO_4^{2-} 는 평균 2,301mg/L로 상당히 높으며 중금속은 평균 Fe^{Total} 364.5mg/L, Fe^{2+} 233.3mg/L, Al 98.6mg/L, Pb 4.5mg/L 및 Mn 9.9mg/L를 나타내었다. T-N과 T-P는 각각 평균 0.83mg/L와 0.03mg/L를 나타내었다.

2.2. 주입탄소원의 성상

Table 2는 하수슬러지와 제지슬러지의 성상을 보여주고 있다. pH는 탈수시 사용된 탈수제, 즉 소석회 또는 응집보조제 등의 영향으로 pH 8 ± 0.1 정도의 알칼리성을 나타내었다. 하수슬러지와 제지슬러지의 TS는 21.7%와 42.5%로서 제지슬러지에서 약 2배 정도 높으며 TS중 VS 함유량은 모두 40%

Table 1. Characteristics of abandoned mine drainage

Items	Divisions	Coal
	Range(Average)	
Temp. (°C)	11~21(16)	
pH (-)	2.8~3.6(3.2)	
TCOD (mg/L)	4~34(19)	
SCOD (mg/L)	2~32(17)	
SO_4^{2-} (mg/L)	1,994~2,608(2,301)	
T-N (mg/L)	ND~1.66(0.83)	
T-P (mg/L)	ND~0.06(0.03)	
Fe^{Total} (mg/L)	226.6~502.4(364.5)	
Fe^{2+} (mg/L)	145~321.6(233.3)	
Al (mg/L)	75.8~121.4(98.6)	
Pb (mg/L)	ND~9(4.5)	
Mn (mg/L)	7~12.8(9.9)	

를 나타내었다.

유기물(TCOD 기준)의 경우에는 하수슬러지 9.33g/100g, 제지슬러지 17g/100g으로 하수슬러지에서 적게 나타났다. 중금속 함유량을 보면 하수슬러지에서 Pb가 54.7mg/L로 아주 높은 반면에 제지슬러지에서는 불검출이었다. 또한, Al은 각각 2.02mg/L와 1.4mg/L를 나타내었다.

국내 다른 지역에 위치해 있는 하수종말처리장에 유입되는 폐수와는 달리 주변지역에 산재해 있는 각종 공단폐수의 유입으로 인하여 하수슬러지에서 대체적으로 높은 중금속 농도를 나타내었지만 전체적으로 고려해볼 때 탄소원내 일부 중금속은 비교적 높은 농도를 나타내고 있으나 이 또한 금속황화물과 수산화물 형태로 침전·제거될 가능성을 배제할 수 없기 때문에 탄소원 자체로 인한 중금속 오염문제는 유발되지 않을 것으로 사료된다.

2.3. 실험장치

SRB를 이용한 폐광산폐수의 처리실험에서 사용된 실험장치는 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 높이 100cm, 직경 11cm의 아크릴로 제작되었으며 총용량은 9.5L(유효용량 9L)였다.

반응조 내부에는 유입수의 단류화를 방지하기 위

Table 2. Properties of sewage and papermill sludge

Items	Packed	Sewage	Papermill
	pH (-)		8.17
Moisture (%)		78.3	57.5
TS (%)		21.7	42.5
VS (% of TS)		40	40
TCOD (g/100g)		9.33	17
SO_4^{2-} (mg/L)		125.9	314
T-N (mg/L)		74.7	5.01
T-P (mg/L)		0.691	0.01
Fe (mg/L)		1.3	0.07
Al (mg/L)		2.02	1.4
Pb (mg/L)		54.7	ND
Mn (mg/L)		0.95	0.05

ND : Under 0.001mg/L

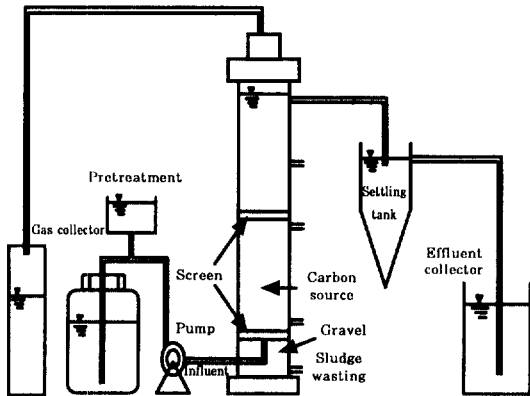


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the treatment of abandoned mine drainage using SRB.

하여 하단으로부터 25cm 간격으로 테프론으로 제작된 다공성 유량분배기를 설치하였다. 반응조 상단 부에는 생성가스(CH₄, CO₂ 및 H₂S 등)의 포집을 위하여 용량 3.5L의 수위변위식 가스포집기를 연결하였다. 반응조 외부에는 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 입경 4.76mm인 석회석을 2kg 충전한 반응조를 설치하였다.

또한, SRB 반응조의 하단에 자갈을 약 5cm 정도 충전하였으며 자갈층 상부에 실험목적에 따라 하수슬러지와 제지슬러지를 적절한 혼합비율로 충전함으로써 SRB의 탄소원으로 활용하도록 하였다.

반응조에는 Table 3에 나타낸 조건으로 하수슬러지와 제지슬러지를 혼합하여 충전하였으며 그 다음에 초기운전을 위하여 pH 7.3, TS 1.9% 및 TS중 VS 함유량 35%인 혐기성 소화슬러지를 1,000mL

Table 3. Operating conditions of reactor

Reactor	Mixing ratio	Packing material & amount(kg)
R-1	0.0	Sewage(-) + Papermill(2.0)
R-2	0.5	Sewage(0.67) + Papermill(1.33)
R-3	1.0	Sewage(1.0) + Papermill(1.0)
R-4	2.0	Sewage(1.33) + Papermill(0.67)

식중하였다.

식중된 반응조는 밀봉하여 3~4일 방치한 후에 정량펌프를 이용하여 폐광산폐수를 각 반응조에 6.5L 주입하여 1개월 동안에 순용시켰다.

실험이 진행되는 약 100일 동안에 반응조의 운전 온도는 14℃를 유지하였으며 HRT 또한 정량펌프를 이용하여 유입수 유량을 조절하는 방법으로 2일로 유지하였다.

2.4. 분석

대상시료는 수질오염공정시험법⁶⁾과 Standard methods⁷⁾에 준하여 분석하였다. 유입수와 총전물의 특성을 파악하기 위하여 수온, pH, 함수율, TS, VS, COD_{Cr}, SO₄²⁻, T-N, T-P 및 중금속 등을 분석하였다. 유출수의 경우에 수온은 매일 측정하였으며, pH, TCOD_{Cr}, SO₄²⁻, 중금속(Fe, Al, Pb, Mn)은 2~3일 간격으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 농도의 변화

Fig. 2는 시간에 따른 유기물(TCOD) 농도의 변화를 나타내었다. 유입평균 TCOD는 약 6.0mg/L 정도로 아주 낮지만 실험초기에 유출 TCOD은 약 90~160mg/L 정도를 나타내었으나 시간경과에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나, R-1의 경우에는 실험 약 20일 정도에 유출 TCOD가 약

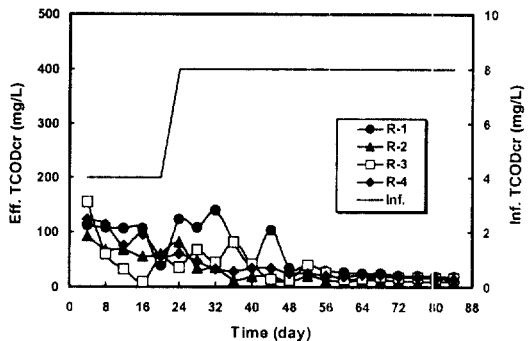


Fig. 2. Changes of TCOD in effluent.

40mg/L 정도로 급격하게 감소한 후에 다시 증가하여 실험 24~32일까지 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 유출평균 TCOD은 각각 63.2mg/L, 28.7mg/L, 37.6mg/L 및 42.7mg/L를 나타내었다.

한편, SO_4^{2-} 이 100% 환원되기 위해 필요한 양론적인 COD/ SO_4^{2-} 비는 약 0.67인 것으로 보고되고 있으며 COD/ SO_4^{2-} 비가 1.7~2.7 범위 내에서 SRB와 MPB(Methane Producing Bacteria)는 경쟁적이고, 1.7 이하에서는 SRB가 우점인 반면에 MPB는 2.7 이상에서 우점이라고 한다.⁸⁾

본 실험기간 동안에 COD/ SO_4^{2-} 비를 보면 R-1 0.041, R-2 0.022, R-3 0.023 및 R-4 0.033으로써 아주 낮게 나타났다.

또한, 일반적으로 폐수중에 전자수용체로 작용할 수 있는 무기성 산화물(NO_3^- , SO_4^{2-} 등)이 존재하면 혐기성 소화의 최종단계인 CH_4 생성반응보다 무기성 산화물의 환원반응이 우선하게 된다고 한다.⁹⁾

이상의 결과를 미루어볼 때 유입수중 COD 농도가 SO_4^{2-} 농도에 비하여 아주 낮아 상대적으로 COD/ SO_4^{2-} 비가 매우 낮고 ORP는 -50~-250mV(그림 생략)을 유지하고 있어 일반적인 SRB와 MPB의 생육가능 ORP¹⁾를 고려한다면 SRB와 MPB가 동시에 성장할 가능성을 배제할 수는 없지만 CH_4 생성반응보다 SO_4^{2-} 환원반응이 다소 우세하게 일어나고 있는 것으로 생각된다.

3.2. SO_4^{2-} 과 중금속 농도의 변화

Fig. 3은 하수슬러지 첨가없이 제지슬러지만을 첨가한 R-1 반응조에서의 중금속 변화를 나타내었는데, 유출 SO_4^{2-} 농도의 변화에 따라 Fe도 같은 형태로 변화함을 알 수 있다. 즉, SO_4^{2-} 환원량이 많아짐에 따라 중금속고정경향 또한 강하게 일어나 유출수중에 Fe의 농도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

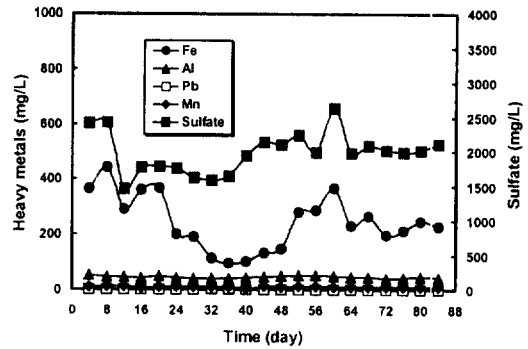


Fig. 3. Changes of heavy metals in effluent (R-1).

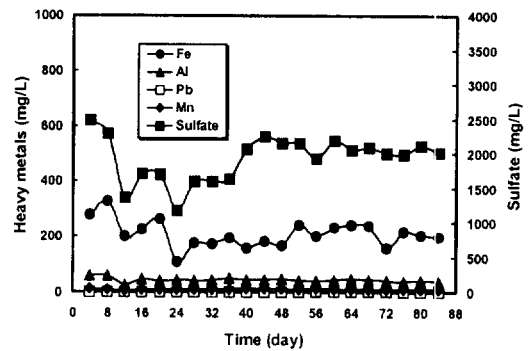


Fig. 4. Changes of heavy metals in effluent (R-2).

실험기간 동안에 SO_4^{2-} 환원율은 약 13% 정도이며 Fe, Al 및 Pb의 제거율은 각각 약 33%, 54% 및 82% 정도이었으나 Mn의 경우에 SO_4^{2-} 환원에 의한 제거부분은 그다지 보이지 않았다.

Fig. 4는 혼합비율이 0.5(R-2)일때 중금속 변화를 나타내었는데, SO_4^{2-} 환원농도는 약 16% 정도의 환원율을 나타내면서 약 43% 정도의 Fe 제거율을 나타내었다. Al 및 Pb의 경우에는 각각 약 56% 및 79% 정도 제거되었으며 Mn의 경우에는 R-1에 비하여 약간 제거율이 높은 약 5% 정도를 나타내었다.

Fig. 5는 혼합비율이 1.0(R-3)일때 중금속 변화를 나타내었는데, SO_4^{2-} 환원에 따라 Fe의 제거경향 뿐만 아니라 S^{2-} 와 친화력 또한 그다지 높지 않아 SO_4^{2-} 환원율은 실험동안 약 17% 정도를 나타내었고 이에 따라 Fe 제거율도 40% 정도로 SO_4^{2-} 환원율이 R-2에 비하여 높음에도 불구하고 약 3% 정도의 낮은 Fe 제거율을 보였다.

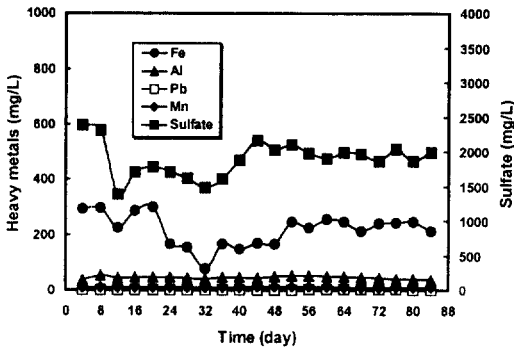


Fig. 5. Changes of heavy metals in effluent (R-3).

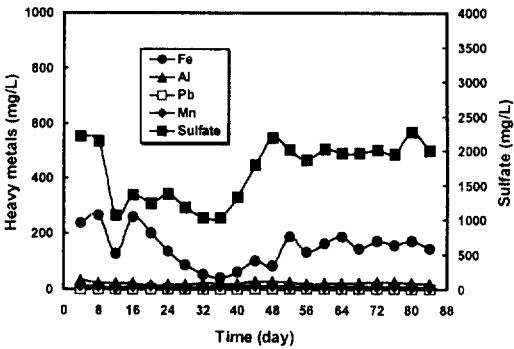


Fig. 6. Changes of heavy metals in effluent (R-4).

Fig. 6은 혼합비율이 2.0(R-4)일때 중금속 변화를 나타내었는데, 제지슬러지 보다는 다소 유기물 분해성이 빠른 하수슬러지가 2배로 충전되어있기 때문에 SO_4^{2-} 환원율도 약 25% 정도를 나타내었다.

이에 따라 Fe, Al 및 Mn 제거율은 각각 약 59%, 78% 및 10% 정도로 타반응조에 비하여 가장 높았으며 Pb 역시 약 78% 정도의 높은 제거율을 보였다.

특히, Al의 경우에는 R-4를 제외한 타반응조에서는 전 실험기간내에 유출수중 pH는 유입수와 거의 비슷한 약 3.7 정도를 나타낸 반면에 R-4의 경우에는 실험 8일에서 24일 사이에 유입수의 pH에 비하여 높은 약 5.8 정도를 유지하면서 이 기간내에 상당량의 Al이 제거되었던 것으로 평가되었다. 통상적으로 Al은 혐기성 및 호기성 환경에 관계없이 pH 5~8 사이에서 $Al(OH)_3$ 로 침전을 하기 때문에 상대적으로 수중 Al의 잔류농도가 낮아지는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾

모든 반응조에서는 반응초기에 그다지 SRB가 활성화될 수 있는 충분한 ORP(산화환원전위)가 유지되지 못하고 SO_4^{2-} 농도 역시 다소 증가하거나 거의 변화가 없는 것을 알 수 있으며 반응초기에는 대부분의 중금속은 SRB의 작용보다는 유기물에 의한 흡착 또는 이온교환되면서 제거되는 것으로 여겨진다.

모든 반응조에서 Mn의 경우 다른 중금속에 비하여 대체적으로 낮은 제거효율을 나타내었다. 이것은 Mn 황화물의 용해도적이 5.6×10^{-16} 으로써 다른 중금속황화물에 비하여 크기 때문이다.¹¹⁾ 즉, 용해도적에 근거로 한 중금속황화물의 형성은 P_2S_5 , FeS 및 MnS 의 순이다.¹¹⁾ Wakao 등¹²⁾에 의하면 SRB는 pH 4.0 이하의 강산성에서는 상당히 피해를 받는다고 하지만 본 연구에서는 R-4를 제외한 타반응조에서는 전 실험기간동안에 유출수중 낮은 pH에서도 SO_4^{2-} 환원율이 다소 낮을지라도 반응조내 벽면에 유황과 검은 색의 침전물(FeS)을 나타나고 있어 낮은 pH에서도 SRB의 활동이 미약하지만 SRB에 의하여 SO_4^{2-} 가 환원되어 중금속이 황화물 형태로 어느 정도 제거된 것으로 여겨진다.

3.3. 총진 유기성슬러지 탄소원의 지속시간 예측

3.3.1. 유기성슬러지의 분해반응모델

(1) 탄소원의 물질수지

본 연구에서는 SRB 반응조에서 총진 탄소원에 대한 물질수지를 구하기 위하여 탄소원의 유출율 및 소모율은 유출수에 함유되어 배출되는 유출물, 가스 전환율 및 SO_4^{2-} 환원에 의한 소모율의 합으로 산정하였으며 반응조내 탄소원의 유입율은 초기 총진량과 유입폐수에 의한 유입율의 합으로서 구하였다.

이론적으로 화학양론식에서 SRB의 에너지 생성 과정에 CH_3COOH 1g이 산화될 때 SO_4^{2-} 1.6252g이 환원되며 황화물(as S) 0.53g이 생성된다.¹¹⁾

따라서, SO_4^{2-} 환원량에 대응하는 COD 소모량은 CH_3COOH 를 기준으로 하여 COD 1g을 제거하는데 SO_4^{2-} 은 1.45g이 환원되는 것으로 계산하였다.¹¹⁾

Table 4는 실험종료후에 각 반응조에서 구한 탄소원(TCOD)의 물질수지를 나타내고 있다.

제지슬러지만 충전한 혼합비율 0.0인 R-1의 경우

Table 4. Mass balances in reactors based on TCOD after experiment

Items		Organic material(g)								
		inf.	packed	total	consumption					remained
Reactors	Mixing ratio				eff.	sulfate reduction	gas	total	rate(%)	
R-1	0.0	1.98	340.0	341.98	21.96	30.57	5.19	57.72	16.88	284.26
R-2	0.5	1.98	244.0	245.98	11.9	9.62	1.32	22.84	9.29	223.14
R-3	1.0	1.98	263.3	265.28	13.73	10.85	1.48	26.06	9.82	239.22
R-4	2.0	1.98	277.4	279.38	16.6	18.29	5.6	40.49	14.5	238.89

에는 반응조내 총유기물량은 341.98g이었으며 이 중에 SO₄²⁻ 환원에 의하여 소모되는 양은 30.57% 이고 유출에 의한 소모량은 21.96%이며 가스전환량은 5.19%로서 아주 적었으며 잔존 유기물량은 284.26g이었다. 이것은 제지슬러지의 경우 유기물의 분해가 느릴 뿐만 아니라 총진물내 유기물량 또한 많아 그 지속성은 길 것으로 여겨지지만 초기 유기물의 공급문제가 대두될 것으로 여겨진다.

또한, R-4는 R-2와 R-3에 비하여 유기물이 활발하게 분해되면서 SO₄²⁻ 환원에 의한 소모량과 가스전환량이 각각 18.29%와 5.6%로 많음에도 불구하고 유출에 의한 소모량 또한 16.6%로 많아 그 지속성이 문제시되며 적합한 혼합비율은 아닌 것으로 여겨진다.

오히려 초기 유기물의 공급이나 지속성 측면에서 볼 때 제지슬러지에 대한 하수슬러지의 혼합비율 0.5가 보다 더 적합한 혼합비율로 평가되었다.

이상의 결과를 미루어볼 때, SRB의 성장에 필요한 탄소원으로 하수슬러지의 경우에는 쉽게 분해되면서 탄소원의 공급이 용이한 것으로 평가되었다. 그러나, 그 지속성이 짧은 단점이 있지만 제지슬러지는 지속성 보다 초기에 탄소원 공급능력이 문제시되었다.

(2) 충전탄소원의 소모율

시간이 경과함에 따라 SRB에 의하여 단위시간당 분해되는 충전탄소원의 감소율은 잔류 탄소원량과 충전탄소원의 교체충진시기를 추정하는데 있어서 중요한 사항이다. 충전탄소원의 생분해속도가 1차 반응에 따른다고 가정할 경우에 $-dC/dt = kC$ 와 같이 나타낼 수 있으며 이 식을 정리할 경우에 식 (1)

로 표현할 수 있다.¹³⁾

$$C = C_0 \exp(-k \cdot t) \tag{1}$$

여기에서,

C₀ : 충전 탄소원의 양(g TCOD)

C : 잔류 탄소원의 양(g TCOD)

t : 반응조 운전시간(day)

k : 탄소원 소모속도상수(day⁻¹)

본 연구에서는 물질수지에서 얻은 잔류탄소원에 대한 결과를 최소자승법을 이용하여 식 (1)에 최적화시키는 방법으로 회귀분석함으로써 각 반응조내의 탄소원 소모속도상수(k)를 계산하였다. Fig. 7은 실험종료후에 각 반응조내 잔존 유기물량의 경시변화를 보여주고 있다.

Table 5는 제지슬러지에 대한 하수슬러지의 혼합

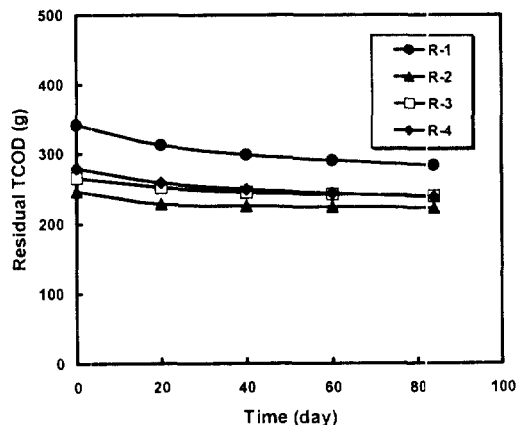


Fig. 7. Variations of TCOD in sewage and papermill sludge after experiment.

Table 5. Kinetic constants(k) for sewage and papermill sludge

Reactors	Mixing ratio	k(day ⁻¹)
R-1	0.0	5.0543×10 ⁻⁴
R-2	0.5	7.9085×10 ⁻⁴
R-3	1.0	6.3165×10 ⁻⁴
R-4	2.0	1.5625×10 ⁻³

비율별 탄소원의 감소에 대한 1차 반응속도상수(k)를 보여주고 있다.

제지슬러지만을 충전한 혼합비율 0.0인 R-1의 경우에 반응속도상수는 5.0543×10⁻⁴d⁻¹로서 하수슬러지¹⁾의 반응속도상수 1.85944×10⁻³d⁻¹에 비해 SRB에 의한 생분해반응이 느리게 진행될을 알 수 있었다. 제지슬러지에 대한 하수슬러지의 혼합탄소원의 생분해속도는 R-2, R-3 및 R-4에서 보는 바와 같이 하수슬러지의 혼합비율에 크게 영향을 받는 것으로 평가되었다.

특히, 생분해속도는 제지슬러지에 대한 하수슬러지의 혼합비율이 2.0까지 증가함에 따라 증가하는 것으로 평가되었으며 이 결과는 하수슬러지와 제지슬러지의 특성이 혼합에 의하여 상호보완될 수 있음을 의미하는 것으로 여겨진다.

3.3.2. 충전 유기성슬러지 탄소원의 지속시간 예측

본 연구에서는 유기성슬러지 탄소원의 시간예측을 위하여 탄소원의 생분해속도를 1차 반응식으로 가정하여 정리한 식 (1)을 이용하여 모든 반응조내에 탄소원의 감소속도를 예측하였다. 여기에서 반응조내 유기물중 50%를 생물학적으로 분해되기 쉬운 유기물로서 SRB를 위한 탄소원으로 활용가능한 것으로 가정하고 나머지 50%는 생물학적으로 분해되기 어려운 유기물로 가정하였다.

따라서, 우선적으로 분해성 유기물이 소모되는데 걸리는 시간인 충전탄소원의 반감기(T, day)를 식 (2)을 이용하여 구하고 이를 충전탄소원의 지속시간으로 평가하였다.¹³⁾

$$T = -1/k \cdot \ln(0.5) \tag{2}$$

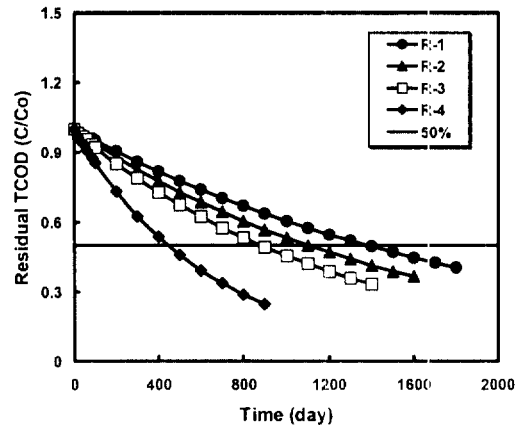


Fig. 8. Estimating models of reaching time to 50% in consumption of sewage and papermill sludge.

Table 6. Estimating results of reaching time to 50% in consumption of sewage and papermill sludge

Reactors	Mixing ratio	Reaching time(yr)
R-1	0.0	3.76
R-2	0.5	3.08
R-3	1.0	2.40
R-4	2.0	1.21

예측모델은 Fig. 8에 나타난 바와 같으며 Table 6은 분해성 유기물이 50%(C/C₀ = 0.5)로 되는데 소요되는 시간(T)을 나타내고 있다.

제지슬러지만 충전한 혼합비율 0.0인 R-1의 탄소원지속시간은 3.76년으로 평가되었다. 제지슬러지에 생분해속도가 빠른 하수슬러지를 혼합한 탄소원을 사용한 반응조 R-2, R-3 및 R-4의 경우에 탄소원의 지속시간은 각각 3.08년, 2.4년 및 1.21년으로서 하수슬러지의 혼합비율에 크게 영향을 받는 것으로 평가되었다.

제지슬러지를 단독으로 사용한 R-1의 경우에 생분해속도가 느리기 때문에 그 지속성시간은 길었지만 초기에 SRB를 위한 탄소원의 공급능력에 문제가 있을 것으로 평가되었다.

반면에 지속시간이 짧을지라도 초기 SF:R을 위한 탄소원 공급능력 등을 고려해 볼 때 제지슬러지에 대한 하수슬러지의 혼합비율이 0.5인 R-2의 경우가

가장 적합한 탄소원으로 평가되었다.

그러나, Table 6에 나타난 지속시간은 이론적인 수치로서 실제 현장 소택지 조건에서 버섯배양토를 비롯한 유기성슬러지, 즉 하수슬러지 및 제지슬러지의 분해에 영향을 미치는 다양한 인자가 작용하므로 이론적인 결과에 보정인자, 즉 안전율을 고려하여 적용하여야할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 환경조건에서 유기성슬러지, 즉 하수슬러지와 제지슬러지의 분해속도를 추정하기 위한 모델을 개발하고 SRB 반응조의 운전시간에 따른 분해정도를 추정하여 탄소원으로 사용 가능한 유기성슬러지의 지속시간을 예측하였다.

- 1) 유출 평균 TCOD는 28.7~63.2mg/L를 나타내어 유기성슬러지는 실험기간 동안에 그다지 많은 양의 탄소원을 공급하지 않았으나 지속성 측면에서 단기간내 다량의 유기물 분해에 의한 소모보다는 효율적인 것으로 평가되었다.
- 2) SO₄²⁻ 환원율이 증가함에 따라 고정경향이 가장 강한 Pb 제거율이 77~82%로 가장 높았으며, Fe가 33~59%의 제거율을 나타내었다. Al의 경우에는 수산화물로 침전하기 때문에 낮은 pH를 유지한 R-1~R-3에서는 약 54±2% 정도의 제거율을 보였으나 높은 pH를 유지한 R-4의 경우에는 약 78%의 아주 높은 제거율을 보였다. Mn은 용해도적이 크기 때문에 다른 중금속에 비하여 아주 낮은 제거율을 나타내었다.
- 3) 초기 SRB를 위한 탄소원의 공급과 장기간 지속성을 고려해볼때 하수슬러지에 비하여 제지슬러지가 2배 많은 혼합비율 0.5가 가장 적합하였으며 이때 탄소원의 지속시간은 약 3.08년이었다. 그러나, 유기성슬러지의 분해에는 다양한 인자가 작용하므로 안전율을 고려하여 적용해야할 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. 김은호, 폐광산폐수의 혐기성 처리, 동아대학교 공학박사학위논문(1999).
2. 임재명, "생물학적 SO₄²⁻ 환원을 이용한 금속광산 갱내수의 중금속 제거," 한국수질보전학회지, 11(2), 77~85(1995).
3. 성낙창, "Sludge 재활용을 통한 실험실내에서 폐탄광폐수의 처리에 관한 연구," 대한환경공학회지, 추계학술발표대회(1997).
4. Schupe, M. W., "Interagency agreement committee meeting in Butte," *Montana. Mine waste camp '94*, Butte, Montana, USA(1994).
5. Frank T. Caruccio, "Acid mine drainage : The problem and its solutions," *International land reclamation and mine drainage conference and third international conference on the abatement of acidic drainage*, workshop 5(1994).
6. 환경부고시 1991-97호, 수질오염공정시험법, (1991).
7. Standard methods for examination of water and wastewater, 18th edition, USA, Public health association, Washington D. C. (1992).
8. 임재명, 황산염을 함유한 유기폐수의 혐기성 처리, 고려대학교 토목공학과 대학원 박사학위논문(1989).
9. Pfennig, N., Widdel, F. and truper, H. G., "The dissimulatory sulfate reducing bacteria," in *the Prokaryotes*, I, Starr, M. P., Stolp, H., Truper, H. G., Balows, A. and Schlegel, H. G. (Eds.), pringer-Verlag, Heidelberg, pp. 926~940(1981).
10. 정영욱, "벗짚 및 우분을 이용한 산성광산배수 정화," 한국지하수환경학회지, 4(3), 116~121(1997).
11. Cevaal, J. N. and Whiting, D., "Treatment of mine drainage using passive biological system-design and results from a full

- system." *The mining environmental management conference*, Reno, Nevada, pp. 1~16 (1994).
12. Wakao, N. et al., "The treatment of acid mine water using sulfate reducing bacteria," *J. Ferment Technol.*, **57**, 445~452(1979).
13. 오태선, 황산염환원균을 이용한 유기성 폐기물의 분해특성에 관한 연구, 전북대학교 대학원 토목공학과 박사학위논문(1998).