

광산배수 자연정화시설 내 버섯퇴비의 중금속 흡착능력 평가

용보영¹ · 조동완² · 정진웅³ · 임길재¹ · 지상우¹ · 안주성¹ · 송호철^{1*}

¹한국지질자원연구원, ²연세대학교 환경공학과, ³충남대학교 지질환경과학과

Assessment of Adsorption Capacity of Mushroom Compost in AMD Treatment Systems

Bo-Young Yong¹, Dong-Wan Cho², Jin Woong Jeong³, Gil Jae Lim¹, Sang Woo Ji¹, Joo Sung Ahn¹ and Hocheol Song^{1*}

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Department of Environmental Engineering, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

³Department of Geology and Earth Environmental Science, Choongnam University, Daejeon 305-764, Korea

Acid mine drainage (AMD) from abandoned mine sites typically has low pH and contains high level of various heavy metals, aggravating ground- and surface water qualities and neighboring environments. This study investigated removal of heavy metals in a biological treatment system, mainly focusing on the removal by adsorption on a substrate material. Bench-scale batch experiments were performed with a mushroom compost to evaluate the adsorption characteristics of heavy metals leached out from a mine tailing sample and the role of SRB in the overall removal process. In addition, adsorption experiments were performed using an artificial AMD sample containing Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} to assess adsorption capacity of the mushroom compost. The results indicated Mn leached out from mine tailing was not subject to microbial stabilization or adsorption onto mushroom compost while microbially mediated stabilization played an important role in the removal of Zn. Fe leaching significantly increased in the presence of microbes as compared to autoclaved samples, and this was attributed to dissolution of Fe minerals in the mine tailing in a response to the depletion of Fe^{3+} by iron reduction bacteria. Measurement of oxidation reduction potential (ORP) and pH indicated the reactive mixture maintained reducing condition and moderate pH during the reaction. The results of the adsorption experiments involving artificial AMD sample indicated adsorption removal efficiency was greater than 90% at pH 6 condition, but it decreased at pH 3 condition.

Key words : acid mine drainage, adsorption, biological treatment, organic substrate, sulfate reducing bacteria

휴 · 폐 광산으로부터 유출되는 산성광산배수는 낮은 pH와 다량의 중금속 이온을 포함하고 있어 지하수 · 하천 오염 및 주변 환경 파괴의 원인이 되고 있다. 본 연구는 자연정화시설에서 기질물질의 흡착 특성 평가에 중점을 두었다. 이를 위해 버섯퇴비에 의해 광미로부터 용출된 중금속이 흡착 처리 되는 과정에서 황산염환원균의 영향을 파악하였고, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 을 포함한 인공 광산배수와 버섯퇴비를 반응시켜 중금속 흡착 처리 효율 평가 및 등온흡착곡선에 대해 고찰하였다. 연구 결과 광미에서 용출된 Mn은 미생물 혹은 흡착에 의한 안정화가 이루어지지 않은 것으로 나타났으며, Zn의 경우 황산염환원균에 의한 제거 기작이 중요한 역할을 하고 있음을 보여주었다. Fe는 미생물을 제거한 경우보다 미생물이 존재할 경우 다량의 Fe가 용출되었으며 이는 철환원박테리아가 Fe^{3+} 를 소모함에 따라 Fe를 포함한 광물이 용해되어 용출되었기 때문이라고 추측된다. 버섯퇴비 투여 시 산화환원전위 (Oxidation Reduction Potential) 와 pH 측정을 통해 환원 환경 및 중성 환경이 조성됨을 확인 할 수 있었다. 인공 광산배수를 사용한 흡착 실험결과 pH 6 조건에서 버섯퇴비의 중금속 흡착 효율이 90% 이상으로 매우 높게 나타났으며, pH 3 조건에서는 보다 낮은 흡착 효율을 보였다.

주요어 : 산성광산배수, 흡착, 생물학적 처리, 유기 기질물질, 황산염환원균

*Corresponding author: hsong@kigam.re.kr

1. 서 론

휴·폐 광산 지역을 개발하는 과정에서 생성된 광물 찌꺼기, 폐석 등 광산폐기물 적치장에 지표수가 유입될 경우 광물질과 지표수가 반응하여 산성 광산 배수 (Acid Mine Drainage)를 형성하게 된다. 대부분의 폐 광산 지역은 다량의 광산폐기물이 방치상태에 놓여있는 상황이므로 광산 배수 발생 가능성은 매우 높다. 이러한 광산 배수의 문제점은 낮은 pH와 다량의 중금속을 포함하고 있으며, 중금속이 용출된 광산 배수가 하천 및 지하수, 토양으로 유입되어 오염의 원인이 된다는 것이다. 생태계 파괴 및 미관을 해치는 등 많은 문제점을 내포하는 산성 광산 배수의 처리 문제가 시급하며 현재 이에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 이러한 광산 배수를 처리하기 위해 적극적인 처리법 (active treatment)과 수동적인 처리법 (passive treatment)이 사용되고 있다 (Kim *et al.*, 2008). 적극적 처리법에는 산도를 중성화하고 중금속을 침전시키기 위해 석회, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 마그네시아 석회 등의 알칼리 물질을 연속적으로 공급하는 물리 화학적 처리법 (Gazea *et al.*, 1996)과 기계적 힘을 이용하는 역삼투압법, 이온교환법, 전기투석법 등이 있다 (Shelp *et al.*, 1995; Shelp *et al.*, 1996). 수동적 처리법에 해당하는 자연정화시설은 낮은 pH를 띄는 광산배수에 존재하는 중금속을 제거하는데 효율적이며, 화학적으로 안정한 슬러지를 생성, 저 유지비용, 낮은 에너지 사용이 가능한 자연친화적인 처리법으로서 많이 사용되고 있다 (Neculita and Zagury, 2008). 실제 우리나라에서는 30 여개의 자연정화시설이 운용되고 있으나, 오염부하에 대한 취약성, 장기적인 처리시간, 기술적 경험부족과 반응시간에 대한 제약이 문제점으로 대두되고 있다 (Brenner *et al.*, 2001). 처리물질의 처리 기간이 짧을 경우에는 pH 및 알칼리도를 증가시키고 sulfate 와 중금속의 제거효율이 증가하지만 (Dvorak *et al.*, 1992; Quan *et al.*, 2000), 반응 시간이 길어지면 기질물질의 처리한계로 자연정화시설의 중금속 처리 효율이 저감된다고 보고되어 있다 (Chang *et al.*, 2000). 자연정화 시설의 종류에는 부유식생을 가진 저심도의 호기성 소택지, 정지시키거나 상부물질 설치로 대기와 접촉을 차단하는 혐기성 소택지, 반응 물질을 포함한 투수성 벽체에 산성배수를 유도하는 투수성 반응벽체, 혐기성 석회석 배수법 (Anoxic Limestone Drains) 등이 있다 (Christensen *et al.*, 1996). 이러한 방법 중 유기기질 물질을 포함한 복합소택지는 대표적인 자연정화시설 중

의 하나이다 (Hedin, 1996). 복합소택지에서는 다양한 종류의 기질물질을 이용하여 광산 배수를 처리하고 있으며, 이 중 버섯퇴비는 꾸준히 분해 가능한 fungal mycelia, plat residues 같은 유기 물질과 박테리아 성장에 필요한 영양분을 포함하고 있고, 크기·형태 등 물리적 특성상 침전된 황화광물을 유지하기에 적합한 조건을 지니고 있기 때문에 자연정화시설에서 가장 많이 사용되는 기질물질이다 (Cheong *et al.*, 1997; Lee 2003). 복합소택지는 혐기성 조건에서 기질물질 사용으로 황산염환원균의 성장에 적합한 환경이 조성되며, 황산염환원균 활동에 의해 산성 광산 배수 중 다량 함유된 황산염 (sulfate) 이 황 (sulfide)으로 환원되고, 중금속이 황과 반응하여 황화광물 형태로 침전되어 중금속이 제거되는 물리 화학적 메커니즘을 가지고 있으며, 기질물질과 중금속의 직접적인 흡착반응에 의해 중금속이 처리될 수도 있다 (Hammack *et al.*, 1994). 그러나 현재까지 자연정화시설에서 기질물질의 중금속 흡착에 관한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기질물질로서 널리 사용되는 버섯퇴비의 흡착특성을 평가하기 위해 광미로부터 용출된 중금속과 기질물질간의 흡착을 고찰하였으며 특히 중금속 제거 과정에 있어서 황산염환원균의 역할을 파악하였다. 그리고 버섯퇴비의 중금속 별 흡착능과 흡착특성을 평가하기 위하여 중금속을 포함한 인공 광산배수를 이용한 등온 흡착 실험을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 기질물질의 광미용출 중금속 처리

본 연구에서 사용한 광미시료는 강원도 삼척시 가곡면에 위치한 제2연화 광산 직내골 광미 적치장 하부 1m 지점에서 채취하였으며 채취된 시료는 실험실에서 자연건조 시킨 후 2 mm 입도로 체질하여 사용하였다. 버섯퇴비는 121°C, 1.3 기압에서 살균처리한 후 오븐에 건조시킨 것과 자연 건조시켜 미생물이 존재하는 것으로 나누어 전처리 하였으며, 분말 형태로 분쇄하였다. 분쇄된 버섯퇴비는 2 mm 입도로 체질하여 두 종류의 버섯퇴비 각각 2 g과 광미 5 g, 증류수 25 mL를 50 mL 플라스틱 반응조에 차례로 주입하여 시료를 준비한 후 총 10일 동안 교반시켰다. 시료는 24시간마다 pH, 산화환원전위 (Oxidation Reduction Potential, ORP) 측정 후 원심 분리기를 사용해 상등액을 분리하여 0.45 µm membrane 필터 (whatman, England) 로 여과하였으며, 시료 분석 시 유기물 간섭을 최소화 하

기 위해 질산 처리 과정을 거쳤다. 질산처리는 여과된 시료 3 mL와 HNO₃ 3 mL를 혼합하여 증발 접시를 덮은 후 hot plate 위에서 유기물이 분해되어 휘발될 때까지 (100°C) 약 30분 정도 가열하였다. 가열 후 증발로 인해 감소한 용액의 양을 증류수로 채워 총 6 mL로 조절하였다. 질산 처리 된 시료는 20배 희석 후 Inductively Coupled Plasma (ICP-AES, HORIBA Jobin Yvon) 로 중금속 분석을 하였다. 최종 반응을 마친 미생물을 포함한 시료는 SRB vials을 사용해 황산염환원균 존재 여부를 확인하였다. 보존액이 담긴 SRB vials 8개에 라벨을 부착 후 syringe를 이용해 시료 1 mL를 분취하여 1번 vial에 주입하였으며, 용액이 잘 섞이도록 shaking 하였다. 다시 1번 vial에서 1 mL를 분취해 2번 vial에 주입 후 8개 vials에 같은 방법을 반복 적용해 시료를 연속 희석시켰다. 준비된 SRB vials 8개를 상온, 음지에 보관하여 2주 동안 관찰하였다.

2.2. 버섯퇴비의 중금속 흡착 능력 평가

버섯퇴비의 중금속 흡착능을 평가하기 위해 황산염 환원균에 의한 영향을 억제시킨 조건에서 인공 광산배수를 이용한 회분식 실험을 실시하였으며, 흡착 특성을 파악하기 위해 등온흡착실험을 수행하였다. 인공 광산배수는 증류수에 Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ 을 용해시켜 각각의 중금속의 농도가 200 mg/L인 인공 광산배수를 제조하였다. 회분식 흡착 실험은 50 mL 플라스틱 반응조에 살균 처리된 버섯퇴비 0.1 g, 희석된 인공 광산배수 20 mL, 1000 mg/L SeO₂ 5 mL를 혼합하여 3 일 동안 교반시켜 진행하였다. 반응조 내의 인공 광산배수의 농도는 4, 8, 12, 16 mg/L이었으며 SeO₂ 용액은 반응 중 미생물의 발현을 억제시키기 위하여 사용하였다. 등온흡착실험은 Cd, Cu가 각각 200 mg/L 함유된 인공 광산배수를 5-90 mg/L의 초기 농도로 조절하고 살균 처리된 버섯퇴비 0.1 g을 50 mL 플라스틱 반응조에 혼합한 후, 1000 mg/L의 SeO₂를 5 mL를 주입하여 총 용액의 부피를 25 mL로 조절하였다. 반응조는 3일 동안 교반시켜주었으며 이 기간 동안 흡착평형에 도달한다고 가정하였다. 그리고 등온흡착실험은 pH 3과 6의 두 가지 pH조건에서 수행되었으며 초기 pH는 HNO₃, NaOH를 사용하여 조절하였다. 반응이 끝난 시료는 상등액을 분리하여 0.45 μm membrane 필터로 여과 후 질산 처리과정을 거쳐 ICP-AES를 사용하여 분석 하였다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 버섯퇴비의 중금속 처리

미생물 유무에 따른 버섯퇴비의 중금속 처리 능력을 알아보기 위해 광미를 대상으로 실험한 결과는 Table 1 과 같다. Al은 버섯퇴비를 포함한 반응조에서 초기에 용출량이 증가한 후 시간이 지남에 따라 점차 감소하여 버섯퇴비를 포함하지 않은 대조군과 비슷한 농도를 나타냈다. As의 경우에는 버섯퇴비가 있는 경우 농도가 높은 것으로 나타난 것은 버섯퇴비에 붙어있는 비소가 수중에서 용출된 것으로 추정된다. 또한, 미생물이 존재하는 경우 비소의 농도가 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 보이는 것은 용출된 철 이온과 만

Table 1. Heavy metal concentrations eluted from mine tailing samples during 9-day reaction (units: mg/L).

Sample	Al	As	Fe	Mn	Pb	Zn
C ¹ -1Day	1.23	0.05	11.17	170.74	0.34	12.42
C-2Day	0.53	0.05	12.84	197.62	0.26	19.31
C-3Day	0.30	0.10	7.79	116.44	0.01	10.50
C-4Day	0.63	0.10	9.92	151.03	0.39	15.50
C-5Day	0.23	0.10	9.33	142.67	0.17	15.91
C-6Day	0.24	0.05	16.11	248.57	0.18	27.52
C-7Day	0.06	0.10	10.58	162.72	0.23	19.47
C-8Day	0.23	0.10	12.87	197.50	0.23	25.16
C-9Day	0.38	0.15	18.84	287.57	0.31	36.55
A ² -1Day	57.19	0.89	24.89	167.97	3.41	18.58
A-2Day	15.13	1.21	26.01	221.84	3.30	23.63
A-3Day	5.83	1.25	24.77	230.78	2.28	21.21
A-4Day	5.20	1.19	22.52	232.23	1.94	23.56
A-5Day	2.77	1.67	23.98	231.80	0.83	18.53
A-6Day	0.65	1.56	28.11	234.07	0.53	18.39
A-7Day	0.49	1.46	30.97	261.88	0.49	19.69
A-8Day	0.49	1.72	34.36	255.47	0.85	17.89
A-9Day	0.36	1.46	26.75	243.58	0.64	17.50
B ³ -1Day	14.43	1.01	25.02	189.23	1.78	22.02
B-2Day	25.31	2.41	79.75	240.33	0.63	20.71
B-3Day	7.77	3.26	125.70	235.06	0.86	12.32
B-4Day	1.01	4.12	168.34	236.51	0.78	4.08
B-5Day	4.45	1.40	176.70	238.14	0.41	1.12
B-6Day	0.46	1.77	258.03	246.14	0.30	1.04
B-7Day	0.46	0.79	283.44	255.01	0.24	0.69
B-8Day	0.42	0.86	315.15	267.18	0.16	0.55
B-9Day	0.48	0.92	352.14	272.29	0.29	0.68

¹C(control): fresh tailings+distilled water

²A: fresh tailings+autoclaved mushroom compost+distilled water

³B: fresh tailings+mushroom compost+distilled water

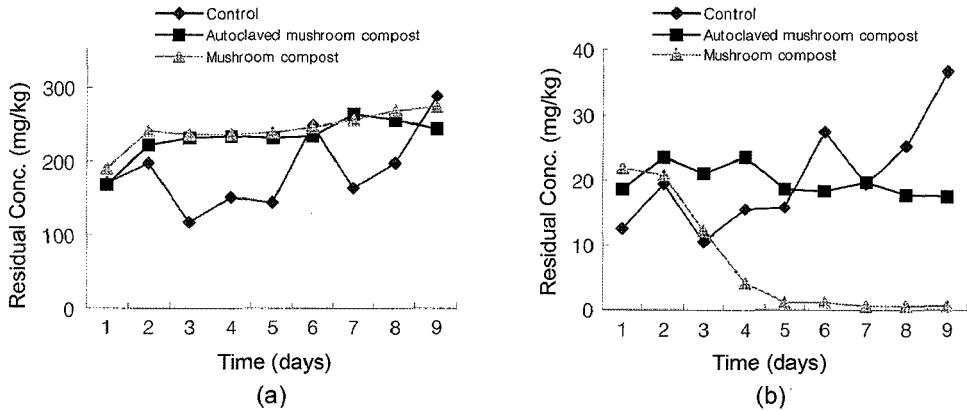


Fig. 1. Amount eluted of (a) Mn and (b) Zn for 9 days.

나 침전물을 생성한 것에 기인한 것으로 추정된다. Fe 은 살균 처리된 버섯퇴비를 포함한 반응조의 경우 대조군과 비슷한 용출량을 나타냈으나, 살균 처리되지 않은 시료의 경우 반응 시간이 지남에 따라 용출량이 급격히 증가하였다. Mn은 버섯퇴비의 살균처리 유무와 관계없이 대조군과 비슷한 용출량을 나타내었다. Pb의 경우 광미로부터의 용출량이 미미하였으며 Zn의 경우 살균 처리되지 않은 버섯퇴비와 반응 시 대조군에 비하여 용출량이 현저히 감소한 것을 알 수 있었다.

시간에 따른 Mn과 Zn 용출을 보면, Mn의 경우 버섯 퇴비를 포함한 반응조에서 미생물의 존재유무와 상관 없이 대조군에 비하여 비슷하거나 높은 용출량을 나타 내는 것으로 보아 흡착에 의한 제거나 미생물에 의한 안정화가 이루어지지 않은 것으로 판단된다 (Fig. 1). MnS의 용해도는 다른 황화광물에 비해 높기 때문에 (K_{sp} : 10^{-16}) 자연정화시설에서 제거효율이 매우 낮은 것으로 알려져 있다 (Waybrant *et al.*, 2002). 따라서 본 실험에서 관찰된 Mn의 낮은 처리효율은 기질물질 에 대한 낮은 흡착성과 황화광물 형태로의 침전이 일 어나지 않았음에 기인한다고 할 수 있다. 이에 반하여 Zn의 경우 살균 처리된 시료의 경우 대조군과 비슷한 용출량을 나타냈지만, 미생물을 포함한 버섯퇴비로 처 리 할 경우 반응 시간이 지남에 따라 용출량이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 1). Zn은 자연 정화시설에서 황산염환원균에 의해 sulfide가 생성된 이 후 가장 먼저 황화광물을 형성하여 침전하는 원소 중 의 하나라는 연구결과가 보고 된 바 있다 (Chang *et al.*, 2000). 소택지법에 의한 산성 광산 배수 처리 시 반응 초기에는 기질물질 흡착에 의한 처리가 주요 처리 메 커니즘으로 작용하며, 기질물질이 포화 된 후에는 황

산염환원균이 작용해 sulfide 침전물이 증금속 제거의 주된 처리 기작이 된다고 알려져 있다 (Hammack *et al.*, 1994). Fe은 미생물을 포함하지 않은 경우에 비해 미생물을 포함한 반응조에서 용출량이 월등히 높게 나 타났다. 이는 본 실험에서 황환원박테리아보다 철환원 박테리아의 활성도가 높기 때문으로 생각된다. 즉, Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되어 환원된 황과 결합되어 FeS 로 침전되기보다는 용해도가 높은 상태인 Fe^{2+} 로 용존상 태를 유지하고, 이에 따라 광미 또는 기질 중에 존재 하던 Fe^{3+} 가 계속 용해되는 것으로 볼 수 있다.

광미시료와 살균처리 되지 않은 버섯퇴비의 반응 과정 중의 ORP는 Fig. 2 에 나타내었다. 측정 결과 버섯퇴비 와 광미를 반응 시킨 시료는 반응시간이 길어짐에 따라 ORP 값은 점차 감소하여 최종 10 일 후 -210 mV 를 나타내어 반응조 내에서 환원환경이 조성됨을 알 수 있었다. 또한, pH 측정 결과 반응이 진행됨에 따라 pH가 점진적으로 증가하나 중성영역에서 유지되는 것

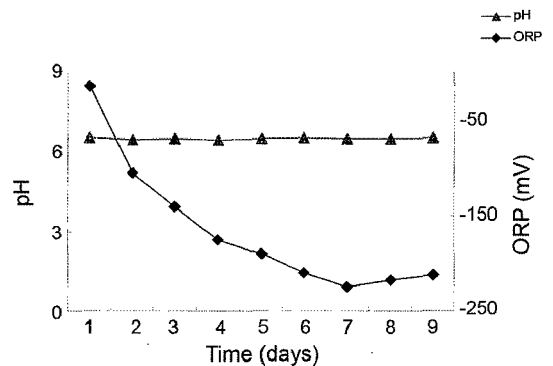


Fig. 2. Changes of ORP and pH during the reaction of mine tailings and mushroom compost.

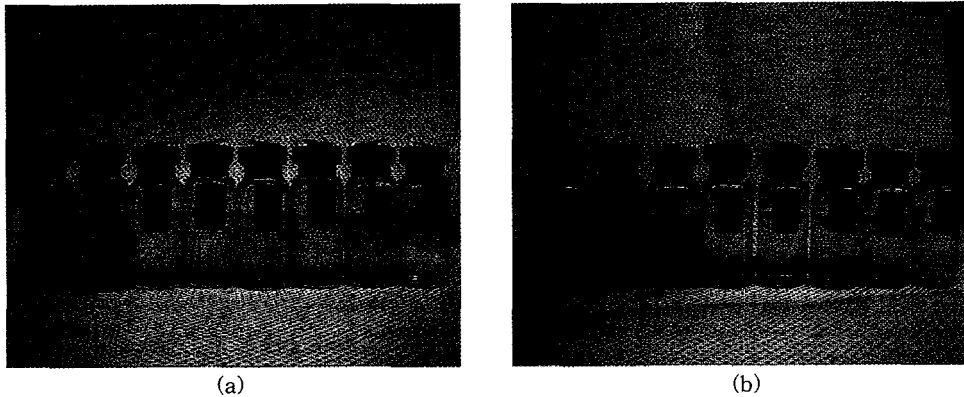


Fig. 3. Changes of SRB testing kit (a) 1 day and (b) 2 weeks after preparation.

으로 나타났다. 이와같은 pH의 증가는 황산염환원균의 활동에 의하여 황산염이 환원되면서 알칼리도를 증가시켜 발생하는 것이라 사료된다. 또한 반응 중 형성된 환원환경 하에서 침전되어 있던 금속산화물이 환원되면서 pH가 증가하였을 수도 있다. 이와 같은 작용은 광산 배수에 기질물질을 사용할 경우 기질물질의 흡착과 황산염환원균의 활동에 적합한 환원 환경 및 중성 환경이 조성되어 광산 배수 내 중금속을 처리할 수 있음을 의미한다.

미생물을 포함한 시료의 황산염환원균 존재 유무를 확인하기 위하여 SRB vials를 이용해 분석한 결과 (Fig. 3) 첫 날 vials (a)와 비교 시 2 주 후 관찰한 vials (b) 중 1, 2, 3 vials 내 용액의 색이 검게 변화했다. 특히, 희석 배수가 가장 낮은 1 번 용액은 가장 뚜렷한 색깔 변화를 보였다. SRB vials 에는 황산염환원균의 성장 및 sulfate 환원 반응을 촉진시키기 위해 sodium lactate, yeast extract, ascorbic acid, potassium phosphate, ferric ammonium sulfate, magnesium sulfate, sodium chloride 등의 성분을 포함한 보존액이 담겨있다. SRB 에 의해 sulfate가 hydrogen sulfide로 환원되고, 환원된 hydrogen sulfide가 ferric ammonium sulfate와 반응하여 불용성 검은 침전물인 ferrous sulfide를 형성한다. 따라서 2 주 후 1, 2, 3 Vials 내의 검은 침전물을 통해 황산염환원균이 존재한다는 것이 확인되었다.

3.2. 기질물질의 중금속 흡착 효율

버섯퇴비의 중금속에 대한 흡착능을 알아보기 위해 인공 광산 배수를 사용하여 회분식 흡착실험을 수행한 결과는 Fig. 4 와 5 에 나타내었다. pH 3의 조건에서 초기중금속 농도 4, 8, 12, 16 mg/L로 반응시켰을 때

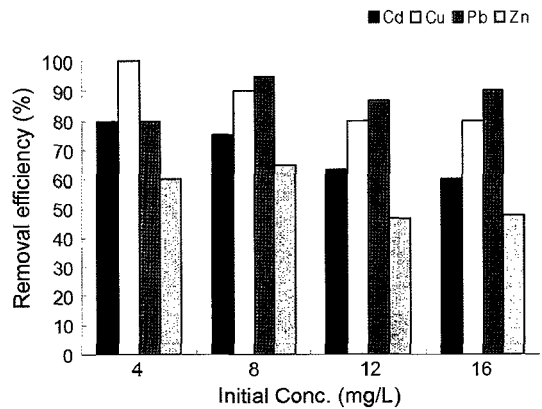


Fig. 4. Heavy metal removal efficiencies of mushroom compost reacted with artificial AMD at pH 3.

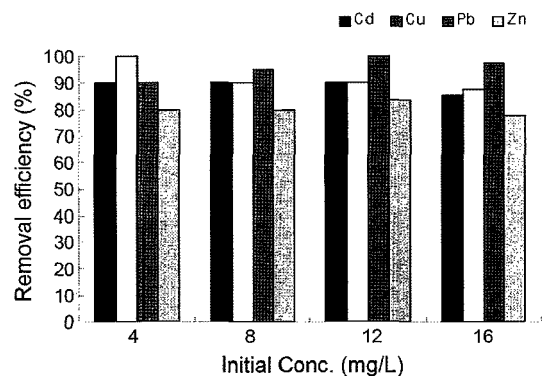


Fig. 5. Heavy metal removal efficiencies of mushroom compost reacted with artificial AMD at pH 6.

제거효율은 Cd 60-83%, Cu 80-100% , Pb 80-95%, Zn 46-65%로 나타났으며 대체적으로 농도가 높아짐에 따라 효율이 감소하는 경향을 보였다. pH 6의 조건에

서는 Cd 85-90%, Cu 87-100%, Pb 90-100%, Zn 67-83%의 제거효율을 보여주었으며 pH 3 조건에 비해 높은 중금속 흡착률을 나타내었다. 이는 pH가 증가함에 따라 버섯퇴비 표면에 산을 포함한 반응기가 해리되어 표면의 음전위가 증가하게 되고 이에 따라 중금속의 흡착이 증가하였기 때문이라고 판단된다. 따라서 버섯퇴비에 대한 2가 중금속의 흡착은 유기물질과 중금속간의 전위결합을 통한 비선택적인 흡착반응이 중요한 역할을 하고 있다고 판단할 수 있다.

3.3. 등온흡착곡선

인공 광산배수를 사용하여 등온흡착실험을 수행한 결과 평형농도와 흡착량 관계를 나타내는 등온흡착곡선을 통해 중금속의 흡착 경향을 파악할 수 있었다. 등온흡착실험은 5-90 mg/L의 각기 다른 농도의 Cd와 Cu를 포함한 인공 광산배수와 버섯퇴비를 3 일간 반응시킨 후 각 농도 별 잔류 농도가 평형에 도달하였다는 가정 하에 수행되었다. 최종 잔류 농도를 평형 농도로 가정하여 평형 농도에 따른 기질물질의 흡착량

관계를 Fig. 6 과 7 에 나타내었다. Cd와 Cu는 pH 3 조건의 경우 저농도에서 중금속의 흡착량이 크고 초기 농도가 증가할수록 흡착량이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 반응초기에는 버섯퇴비 표면에 흡착 가능한 면적이 넓지만 반응이 진행될수록 버섯퇴비 표면이 포화되어 더 이상 중금속 흡착이 이루어지지 않게 되므로 흡착량이 감소하는 것이다 (Bhatnagar *et al.*, 2009). 흡착량이 일정해지는 지점의 농도가 최대 흡착농도이며, 이 때 흡착량을 기질물질의 중금속 최대 흡착량으로 볼 수 있다. pH 3 조건에서 Cu의 경우 평형농도가 15 mg/L 일 때 최대 흡착량이 16 mg/g으로 나타났으며, Cd의 경우 평형농도 10 mg/L에서 약 8 mg/g의 최대 흡착량을 보였다. pH 6 조건의 경우 흡착량이 계속 증가하는 것을 통해 90 mg/L 이상에서도 흡착이 가능한 것으로 추측된다. pH 조건에 따른 흡착량을 비교한 결과 pH 3 보다 pH 6의 조건에서 흡착효율이 더 좋은 것으로 나타났다. 이는 pH 조건이 기질물질에 의한 중금속 처리 시 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다.

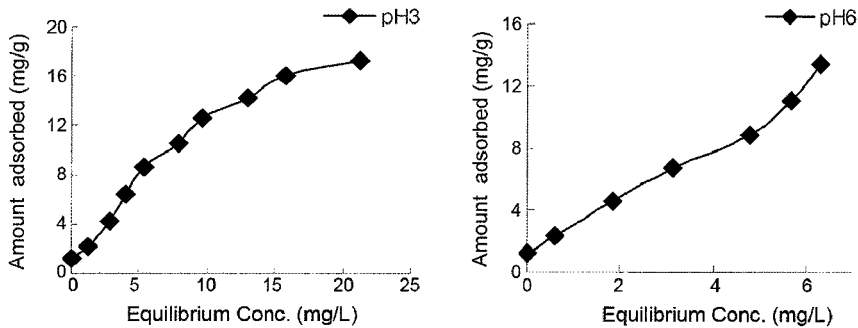


Fig. 6. Amount adsorbed of Cu in mixture that is include artificial waste water and mushroom compost at pH3, 6.

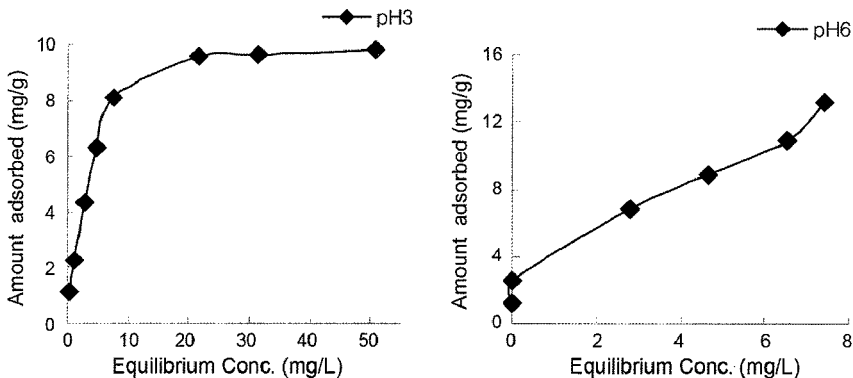


Fig. 7. Amount adsorbed of Cd in mixture that is include artificial waste water and mushroom compost at pH 3, 6.

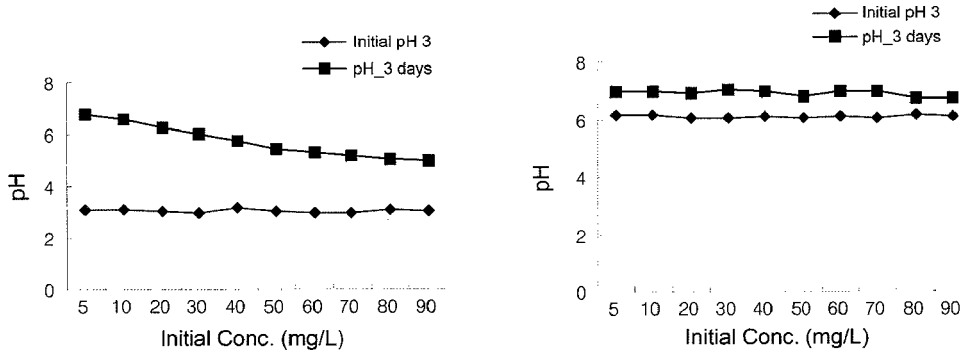


Fig. 8. Changes of pH during the reaction of mushroom compost and artificial AMD at different initial metal concentrations.

3.4. pH변화

버섯퇴비에 의한 인공 광산배수 처리에 대한 회분식 실험에서 pH는 대체적으로 pH 6-7 사이에서 유지되는 경향을 보였으며 대체적으로 중금속의 초기농도가 증가함에 따라 약간씩 감소하였다 (Fig. 8). pH 6 조건의 시료는 3일 반응 후의 pH가 버섯퇴비의 경우 6.8-7.0 범위에서 형성되었다. pH 3 조건의 시료는 초기의 낮은 pH에 비해 3일 반응 후 pH가 급격히 증가하였으며 중금속의 초기농도가 낮을수록 높은 pH를 보여 주었다. 이와 같은 pH의 증가는 기질물질 표면에 존재하는 카르복실, 페놀기 등 산을 포함한 반응기의 해리에 의한 것이라고 판단되며 황산염환원균의 활동을 위한 적정 pH가 6-8의 중성 pH 영역임을 감안할 때 황산염환원균이 활성화 될 경우 중금속의 제거에 긍정적인 영향을 미치리라 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기질물질의 중금속 흡착 능력을 평가하기 위해 자연정화시설에서 많이 사용되는 버섯퇴비를 처리제로 선택하여 광미를 이용한 용출실험, 인공 광산배수를 사용한 등온흡착실험을 수행하였다. 미생물 유무에 따른 버섯퇴비의 중금속 처리 능력을 알아보기 위한 실험 결과 대조군에 비하여 Mn의 용출량이 감소하지 않았다. 이는 Mn이 흡착 및 황산염환원균의 영향을 받지 않아 제거되지 않았기 때문으로 추측된다. Zn의 경우 용출량이 가장 많이 감소하였으며 특히, 미생물을 포함한 버섯퇴비로 처리시 제거량이 높은 것으로 나타났다. 이를 통해 Zn은 황산염환원균에 의한 제거가 주된 반응으로 사료된다. Fe은 미생물을 포함하지 않은 버섯퇴비에 의해 소량 감소하였으나, 미생물을 포함한 버섯퇴비로 처리시 용출량이 다량 증가하는

경향을 보였다. 이는 철환원박테리아에 의해 용액 중의 Fe³⁺가 용해도가 높은 Fe²⁺로 환원됨에 따라 광미로부터 철을 함유한 광물이 화학적 평형을 유지하기 위하여 Fe³⁺ 형태로 용해되어 전체적인 Fe 용출량을 증가 시켰기 때문일 것으로 추측된다.

산화환원전위측정 결과 광미에 버섯퇴비 투여 시 환원 환경이 조성됨을 확인할 수 있었다. 이를 통해 버섯퇴비의 사용으로 환원 환경이 조성되어 산성 광산 배수 내 중금속 제거 효율을 높일 수 있다는 결론을 얻었다. 버섯퇴비에 의한 인공 광산배수 내 중금속 흡착실험 결과 pH 6 조건에서 Cd, Cu, Pb, Zn은 제거효율이 90% 이상으로 높게 나타났으며, pH 3의 조건에서는 보다 낮은 제거 효율을 보였다. 따라서 중성 환경에서 중금속 흡착 반응이 더 잘 일어나는 것으로 판단된다. Cu, Cd의 등온흡착곡선을 나타낸 결과 pH 3의 조건에서는 저농도에서 흡착량이 높으며, 농도가 증가 할수록 흡착량이 감소하여 흡착량이 일정해 지는 지점에 도달하게 되었다. 반면, pH 6에서는 최대 흡착량이 계속 증가하는 것을 통해 90 mg/L 이상에서도 흡착이 가능한 것으로 판단된다. 평형농도에 따른 최대 흡착량을 비교한 결과 pH 3보다 6의 조건에서 흡착이 더 잘되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 pH 조건이 중금속 처리에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 연구 결과 산성 광산 배수 내 중금속 처리를 위해 자연정화시설에서 버섯퇴비를 사용하면 pH 상승 및 환원환경 조성을 통해 중금속의 흡착에 의한 처리 효율이 증가할 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 한국지질자원연구원 기본사업 “금경사지 및 휴폐광산지역의 재해예방기술 개발 (10-3411)”의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- Bhatnagar, A., Kumar, E., Minocha, A.K., Jeon, B.H., Song, H. and Seo, Y.-C. (2009) Removal of anionic dyes from water using *Citrus Limonum* (lemon) peel: Equilibrium studies and kinetic modeling. *Separation Sci. and Technol.*, v.44, p.316-334
- Brenner, F.J. (2001) Use of constructed wetlands for acid mine drainage abatement and stream restoration. *Water Sci. and Technol.*, v.44, p.449-454.
- Chang, I.S., Shin, P.K. and Kim, B.H. (2000) Biological treatment of acid mine drainage under sulfate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Res.*, 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 Eng.*, v.34, p.142-151.
- Christensen, B., Laake, M. and Lien, T. (1996) Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria. Results from a bench scale experiment. *Water Res.*, v.30, p.1617-1624.
- 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. *Biotech. Bioeng.*, v.40, p.609-616.
- Gazea, B., Adam, K. and Kontopoulos, A. (1996) A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Eng.*, v.9, p.23-42.
- Hammack, R.W., Edenborn, H.M. and Dvorak D.H. (1994) Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: A feasibility study. *Water Res.* v.28, p.2321-2329.
- Hedin, R.S. (1996) Environmental engineering forum: Long-term effects of wetland treatment of mine drainage. *J. Environ. Eng.*, v.122 (1), p.83-86.
- Kim, G.M., Hur, W. and Baek, H.J. (2008) Treatment of acid mine drainage using immobilized beads carrying sulfate reducing bacteria. *Econ. Environ. Geol.*, v.41, p.57-62
- Lee, S.H. (2003) A study on the activity of sulfate reducing bacteria in successive alkalinity production system. Master thesis, Hanyang university, Korea, 90p.
- Neclulita, C.M. and Zagury, G.J. (2008) Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: Long-term treatment and reactive mixture characterization. *J. Haz. Mater.*, v.157, p.358-366
- Quan, Z.X., La, H.J., Cho, Y.G. and Lee, S.T. (2000) Treatment of acidic heavy metal-contaminated water using cow manure and microbial granule. *J. Korean Society of Environ. Eng.* v.22, p.1397-1406
- Shelp, G.S., Chesworth, W. and Spiers, G. (1995) The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method; Part 1: Employing scrap iron as the sacrificial anode. *Appl. Geochem.*, v.10, p.705-713.
- Shelp, G.S., Chesworth, W. and Spoers, G. (1996) The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method; Part 2: Employing aluminium and zinc as sacrificial anodes. *Appl. Geochem.*, v.11, p.425-432.
- Waybrant, K.R., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W. (2002) Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: Column experiments. *Environ. Sci. Technol.*, v.36, p.1349-1356.