

산성광산배수의 망간처리를 위한 MOB 적용에 관한 연구

A Study on the Application of Manganese Oxidizing Bacteria for Manganese Treatment in Acid Mine Drainage

이강유 · 장 민* · 박인건 · 엄태영 · 임경호[†]

Kang yu Lee · Min Jang* · In gun Park · Tae young Um · Kyeong ho Lim[†]

공주대학교 건설환경공학부 · *말라야대학교 토목공학과

Department of Civil and Environmental Engineering, Kongju National University

*Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, University of Malaya

(2013년 6월 28일 접수, 2013년 8월 21일 채택)

Abstract : Domestic treatment facilities for acid mine drainage (AMD) mostly used a passive treatment process. But some passive treatment facility discharged high manganese concentrations because it is required high pH (>9) for abiotic oxidation of Mn(II) to Mn(IV). This study was focused on the feasibility of biological manganese treatment using the manganese-oxidizing bacteria (*Pseudomonas* sp. MN5) from AMD and economical application method of it. To investigate the various conditions of water quality the most part of the experiments were based on batch test. And result of it showed that maximum manganese oxidation rate were 10.4 mg/L·h at the pH7. We also performed small column tests in which MOB were attached to the functional polyurethane (FPU) media containing alkaline chemicals. Manganese concentration decreased 42 mg/L to below 6 mg/L. But anaerobic condition formed by excessive bacterial respiration in column resulted in increasing effluent manganese concentration.

Key Words : Manganese-Oxidizing Bacteria, Biological Manganese Treatment, Acid Mine Drainage, Passive Treatment, Functional Polyurethane

요약 : 산성광산배수처리를 위한 국내 대부분의 처리시설은 자연정화법을 사용하고 있으며 이들 중 일부 처리장에서는 고농도의 망간이 유출되고 있는데 이는 망간산화물 위해 높은 pH (>9)가 요구되기 때문이다. 본 연구는 망간처리 공정 중 경제성을 높일 수 있는 생물학적 망간처리의 가능성을 타진하는데 그 목적이 있으며 망간산화미생물은 *Pseudomonas* sp. MN5를 이용하였다. 회분식 실험을 통해 수질조건에 따른 영향을 분석한 결과 pH 7에서 최고산화속도는 10.4 mg/L·h로 나타났다. 망간산화미생물을 담지한 연속류 실험결과 운전 초기 망간 농도는 42 mg/L에서 6 mg/L 이하로 크게 감소하였지만 망간산화미생물의 산소소비에 의한 혐기조건 형성으로 망간의 재용출 현상이 나타났다.

주제어 : 망간산화미생물, 생물학적 망간처리, 산성광산배수, 자연정화법, 기능성 우레탄

1. 서론

망간은 지구상에서 철 다음 두 번째로 풍부한 전이원소로서 지구 화학적인 몇 가지 측면에서 철과 비슷하다. 철과 함께 혹은 단독적으로 존재하며, 전체량의 20% 정도만이 지표면에서 금속형태로 존재한다. 인간과 동물의 필수원소 이면서, 신진대사에 중요한 역할을 하는 물질로서 지표수에는 용해 또는 부유 상태로 존재하고 산소가 없는 지하수에서 용존 상태(Mn(II))로 존재한다.¹⁾ 망간은 +1, +2, +3, +4, +6, +7의 다양한 산화상태를 가지고 있지만 일반적인 자연 환경에서는 +2, +3, +4로 존재한다. Mn(II)는 낮은 pH와 산소의 결핍상태에서 존재하고, Mn(III)와 Mn(IV)는 산소가 존재하는 높은 pH에서 MnO(OH)와 MnO₂형태로 존재한다.²⁾ Mn(III)는 열역학적으로 불안정하여 불균형 상태가 되고, 2개의 Mn(III)이온이 반응하여 Mn(II)와 Mn(IV)를 생성하는데, 이들은 Mn(III)보다 열역학적으로 더 안정하다. 망간은 수중에서 이온이나 콜로이드 형태로 존재하며, Mn(II)는 산소

가 존재하는 자연수계에서도 millimolar의 농도로 존재한다. 이는 Mn(II)에서 Mn(III), Mn(IV)로의 산화는 높은 활성화 에너지가 필요하기 때문이며 자연수계에서 Mn(III), Mn(IV)로의 산화는 미생물에 의한 촉매가 큰 역할을 한다.^{3,4)}

산성광산배수(acid mine drainage; AMD)는 광산 또는 폐광산의 갱내에서 유출되는 물이나 강우가 폐석더미 혹은 광미장을 경유하여 유출되는 물로 다양한 중금속을 광범위한 농도로 포함하고 낮은 pH로 유출되는 특성이 있다.⁵⁾ 특히 산성광산배수에는 하천이나 지하수보다 높은 농도의 용존 망간(Mn(II))을 포함하고 있다.⁶⁾ 이러한 산성광산배수 처리 기술로는 적극적 처리방식(active treatment)의 물리화학적 처리방법과 소극적 처리방식(passive treatment)의 자연정화법이 있으며 국내에는 산성광산배수 처리시설 47개소 중 37개소가 자연정화법을 적용하고 있다. 자연정화법은 주로 석회석을 이용하여 pH를 상승시켜 산성광산배수를 중화함으로써 침전물을 처리하는 기술로 운전 및 운영비용이 비교적 적게 소요되며, 주로 철(pH>5) 성분과 그와 동시에 발생하는

[†] Corresponding author E-mail: khlim@kongju.ac.kr Tel: 041-521-9308 Fax: 041-568-0287

금속이온의 공침에는 효과적이거나 그 보다 높은 pH를 요구하는 망간처리(pH>9)에는 한계가 있다.^{5,7)} 이러한 망간을 포함한 다양한 2가 금속 물질을 처리하기 위한 방법으로는 생물학적 처리법, 화학적 흡착법 및 착물형성제를 사용한 막분리공정 등이 있고 그에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나 이 중 경제성이 뛰어난 생물학적 처리법이 주목받고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 망간은 앞서 언급한데로 pH 9이하에서는 산소로 인한 망간산화속도가 매우 느려 KMnO₄나 ClO₂와 같은 강한 산화제를 사용하거나 흡착제와 같은 매질을 사용해야 하는데 반해 망간산화미생물(manganese-oxidizing bacteria; MOB)에 의한 망간산화는 일반적인 수질에서 보이는 pH 6~8범위에서도 가능하기 때문이다.^{7,12)} 생물학적 망간산화는 망간산화미생물의 효소에 의한 생체촉매의 역할로 발생하고, 망간산화미생물의 종류에는 *Pseudomonas*, *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa* 등이 있다.^{13,14)}

본 연구는 산성광산배수 자연정화시설에서 처리되지 않고 유출되는 망간을 생물학적으로 처리하기 위한 망간산화미생물 적용에 그 목적이 있다. 연구에 사용된 망간산화미생물은 *Pseudomonas* sp. MN5이고 산성광산배수의 수질특성에 따른 영향을 파악하기 위해 회분식 실험을 실시하였다. 또한 산성광산배수 자연정화시설 유출수에의 적용 실험은 small column test를 통해 진행되었으며 망간산화미생물은 알칼리성 물질을 포함한 매질(functional polyurethane; FPU)에 부착시켜 사용하였다.

2. 연구방법

2.1. 망간산화미생물

실험에 사용된 망간산화미생물은 한남대학교 박경량 교수 연구팀이 충청남도 병천 일원의 6개 토양시료에서 분리동정한 *Pseudomonas* sp. MN5(이하 MN5)를 분양받아 사용하였다. 분양받은 미생물은 4°C에서 보관하고 실험에 이용할 때 계대배양하여 사용하였다. MN5는 그람음성의 무포자 호기성 간균으로 운동성을 가지는 중속영양미생물이다. 또한 중금속에 대한 내성은 Cd < 10 mg/L, Hg < 5 mg/L, Cu < 140 mg/L, Ba, Li, Mn < 3,600 mg/L으로서 Ba, Li, Mn에 특히 강한내성을 보이고 있어 산성광산배수 적용에 적합한 것으로 판단되었다.¹³⁾

2.2. 수질변화에 따른 *Pseudomonas* sp. MN5의 망간산화 특성분석(회분식 실험)

회분식 실험을 통해 다양한 수질 조건에서 MN5의 망간산화 특성을 분석하였으며 미생물 배양을 위해 실험에 사용된 LD medium은 증류수(1 L)에 yeast extract 0.5 g, CaCl₂ 0.07 g, casamino acid 0.5 g, MgSO₄ 0.14 g, FeCl₃ 0.001 g, D(+)-glucose 0.901 g, HEPES 2.383 g, trace element 1 mL로 조성한 후 pH 7로 조절하였다.¹⁶⁾ 배지는 250 mL의 삼각플라스크에 150 mL를 채우고, OD600 = 0.5까지 증식된 MOB를

1 mL 집중시켜 사용하였다. Mn(II)와 Fe(II)는 각각 MnCl₂ · 4H₂O와 FeCl₂ · 4H₂O를 사용하여 stock solution을 조제한 후 적정량 희석하여 주입하였고, pH는 1 M의 NaOH와 HCl을 사용하여 조절하였다. 또한 공급기질에 따른 실험은 LD medium에 포함된 유기물질인 yeast extract와 D(+)-glucose를 주입할 때와 주입하지 않을 때를 비교하였다. 다른 기질의 이용능을 평가하기 위해 추가적으로 pyruvate와 C하수처리장 유입수, K대학교 교내식당의 음식물 폐수를 사용하였고 하수처리장 유입수와 음식물폐수는 고형물 분리를 위해 0.45 μm membrane filter로 여과하였다. 모든 회분식 실험은 shaking incubator에서 25°C를 유지하고, 산소공급을 위해 180 RPM으로 연속교반하여 수행되었다.

2.3. 망간산화미생물이 부착된 매질의 망간산화능 평가 (연속류 실험)

부착된 망간산화미생물의 망간산화능 평가는 연속류의 column test로 실시하였다(Fig. 1(a)). 실험에 사용된 반응기 크기는 φ3 × 7 cm로 부피는 50 mL이고, 매질을 3 g 충전시킨 후 배양된 MN5를 재순환시켜 매질에 담지시켰다(Fig. 1(b)). 충전된 매질은 알코올기와 이소시아네이트로 이루어진 우레탄 결합으로 알칼리성물질(MgO)을 혼합한 상태의 기능성 FPU (functional polyurethane)이다. 이러한 FPU는 알칼리성 물질을 함유하고 있어 산성광산배수와 접촉할 경우 pH를 8.5~10 정도로 상승시켜 각종 중금속의 불용화 반응이 일어나게 된다. 그러나 물과 접촉시간이 경과할수록 함유된 알칼리성 물질의 용출량은 감소하고, 이에 따라 pH는 점점 낮아지면서 기능성이 감퇴된다. 본 연구에서는 알칼리성 물질의 용출량이 감소하여 중성의 pH가 유지되는 조건

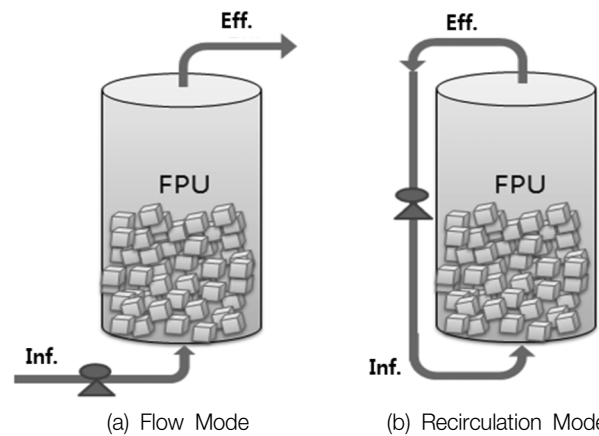


Fig. 1. Schematic diagram of column test, MOB were attached to the functional polyurethane (FPU) media containing alkaline chemicals.

Table 1. Physicochemical characteristics of the D-mine passive treatment effluent

pH	Conductivity (us/cm)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	DOC (mg/L)	Acidity (CaCO ₃ mg/L)
4.42	2,090	43.3	10.5	7.3	1.6	21	170

에서 화학적 산화가 일어나지 않을 때 망간산화미생물을 담지하여 생물학적 망간산화를 유도하고자 하였다.

실험은 Fig. 1의 두가지 mode를 조합하여 다음의 3단계로 진행되었다.

Step-1. Flow mode : 산성광산배수 정화시설 유출수를 FPU와 접촉시킨 후, 더 이상 화학적 망간산화가 발생하지 않을 때까지 pH 감소(중성) 유도(HRT 0.5 hr, flow rate 100 mL/h)

Step-2. Recirculation mode : FPU에 망간산화미생물 담지(HRT 10 hr, flow rate 5 mL/h)

Step-3. Flow mode : 합성폐수 또는 산성광산배수 정화시설 유출수를 이용하여 담지된 MOB의 망간산화능 평가 (HRT 10 hr, flow rate 5 mL/h)

실험에 사용된 원수는 LD medium에 Mn(II) 50 mg/L를 주입한 합성폐수와 D광산의 자연정화시설 유출수를 사용하였다. D광산의 자연정화시설 유출수의 특성은 Table 1과 같이 pH는 4.42로 산성을 띄며, Mn, Al, Zn, Fe의 농도는 각각 43.3, 10.5, 7.3, 1.6 mg/L로 Mn을 제외한 다른 중금속은 Fe의 공침에 의해 일정량 처리된 반면 Mn은 처리되지 않고 고농도로 유출되었다. 또한 탄소원으로 이용되는 DOC (dissolved organic carbon)함량은 21 mg/L로 낮게 나타났다.

2.4. 분석방법

시간별 채취 시료는 자연산화 방지를 위해 농질산을 이용하여 pH를 2 이하로 낮추고 4°C 이하에서 보관하였다. MOB가 포함된 시료는 고액분리를 위해 원심분리(4,000 G, 10분, 4°C)하여 상등액만 채취하였다. 채취된 시료는 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 Sequential Plasma Spectrometer (Shimadzu, ICP-7510)를 이용하여 Mn, Fe, Mg, Al, Zn를 분석하였다. COD측정은 standard method에 준하여 K₂Cr₂O₇법으로 측정하였으며, DOC는 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 Total Organic Carbon Analyzer (Shimadzu, TOC-5000)로 분석하였다. pH는 pH meter (Orion 5 STAR, Thermo)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수질변화에 따른 *Pseudomonas* sp. MN5의 망간산화 특성 분석(회분식 실험)

회분식 실험을 통해 MN5의 망간산화 특성 분석을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 이 실험은 5번 반복 실험한 결과의 평균으로 LD medium에서 측정된 초기 망간 농도는 46.6 mg/L로 나타났으며 약 9시간 동안 망간 농도의 변화는 나타나지 않았다. 이 후 망간은 산화되기 시작하였으며 11시간 후에 완전 산화되었고, 최대 망간산화속도는 16~

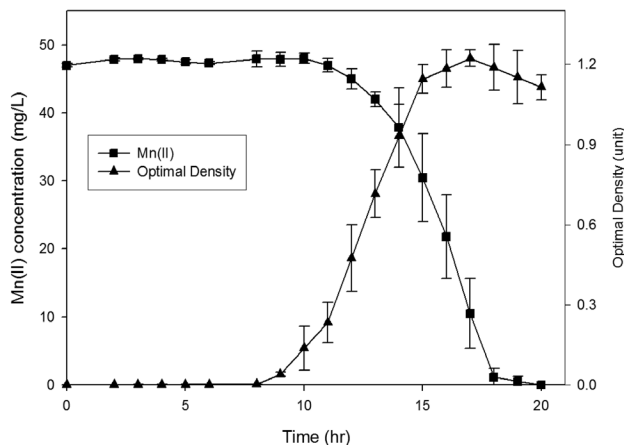


Fig. 2. Biooxidation of Mn(II) in LD medium at the batch test. Conditions : pH 7, Mn(II) 47 mg/L, LD medium 150 mL, MOB 1 mg/L, 20°C.

18시간 사이에서 10.4 mg/L로 산정되었다. OD측정결과 초기 망간이 산화되지 않은 9시간은 지체기(lag phase)로 나타났으며 성장기(exponential phase)와 안정기(stationary phase)를 지나는 동안 망간이 산화되었다. 또한 반응이 진행되는 동안 DOC는 초기 농도 1,414 ± 41 mg/L에서 반응 후 1,180 ± 14 mg/L로 약 234 mg/L가 감소하였다.

3.1.1. pH의 영향

MN5의 pH에 따른 망간산화 분석을 위해 LD medium의 pH를 3, 7, 8, 9.5, 11로 조절하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 실험은 48시간 동안 진행하였고, 초기 망간농도는 pH 3, 7, 8, 9.5, 11에서 각각 48.7, 45.6, 42.4, 28, 0.5 mg/L로 나타났다. 이중 알칼리성을 띄는 pH 9.5와 pH 11에서는 초기 망간농도가 낮게 측정 되었으며, 특히 강한 알칼리성인 pH 11에서는 반응초기에 망간농도가 매우 낮게 측정되었다. 이는 pH 9 이상에서 빠르게 발생하는 화학적 산화반응 때문으로 판단된다.¹⁷⁾ 48시간 이후 망간 농도는 pH 3, 7, 8, 9.5, 11에서 각각 47.8, 0, 0, 23.2, 0 mg/L로 나타났다. 강산인 pH 3에서는 망간산화가 나타나지 않는 반면 pH 7, 8, 11에서는 완전한 망간산화가 나타났다. pH 11에서의 망간산화는 앞선 초기농도관련 언급에서와 같이 미생물과 관계없는 화학적 산화반응이며, pH 9.5에서는 초기 보다 망간 농도가 약 5 mg/L 정도 감소하였지만 이는 미생물을 주입하지 않는 실험에서도 유사한 결과가 나와 미생물에 의한 망간산화는 아닌 것으로 판단된다. 또한 망간산화가 발생하는 pH 7, 8에서 미생물을 주입하지 않았을 때는 망간산화가 나타나지 않아 MOB에 의한 생물학적 망간산화임을 확인하였다. 또한 생물학적 망간산화가 발생하는 pH 7과 pH 8에서는 망간이 0.5 mg/L 이하로 산화되는데 소요된 시간이 각각 8시간, 20시간으로 나타났으며, 이 때 평균 망간산화속도는 5.8 mg/L·h, 2.0 mg/L·h로 각각 산정되었다. 결론적으로 pH 3, 9.5, 11에서는 MOB에 의한 망간산화는 나타나지 않았고, 중성인 pH 7, 8에서는 MOB에 의한 망간

Table 2. Mn(II) concentration after 48 h contact with MOB in the batch test by variation of pH

		pH 3	pH 7	pH 8	pH 9.5	pH 11
Mn(II) concentration (mg/L)	Start point	48.7	45.6 (53.5)*	42.4 (41.6)*	28 (27.9)*	0.5
	End point	47.8	0 (48.25)*	0 (35.4)*	23.2 (24.5)*	0
Average bioaccumulation rate (mg/L·h)		-	5.8	1.95	-	-

* Parenthesis: without MOB under the identical condition

산화가 나타났으나 산화속도가 pH 7에서 빠른 것으로 나타났다. 산성광산배수 자연정화시설 유출수의 pH범위는 대개 4~7로 pH가 중성 범위를 벗어날 때 망간산화 미생물을 적용하기 위해 pH조절이 필요함을 알 수 있었다.

3.1.2. Mn(II)와 Fe(II) 농도의 영향

LD medium에 Mn(II) 주입 농도를 0~250 mg/L로 변화를 주어 실시한 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 12시간 경과 후 결과를 살펴보면 망간 농도 약 100 mg/L를 기점으로 하여 상반된 결과가 나왔는데 저농도(<100 mg/L)에서는 망간 산화가 비교적 빠르게 진행되는데 반해 고농도(>100 mg/L)에서는 24시간 이상의 지체기를 거친 후 망간산화가 발생하였다. 그리고 24시간 경과 후 초기 망간 농도 약 100 mg/L까지 완전한 산화가 이루어졌으며 그 이상의 농도에서는 망간 제거 효율은 40~60%로 나타났다. 이러한 현상은 100시간이 경과한 후에도 유사하게 나타났으며 이를 통해 초기 망간농도 100 mg/L까지 MN5를 통해 완전 산화가 가능함을 확인할 수 있었다.

산성광산배수에는 망간과 다른 중금속들이 존재하는데 이 중에서 Fe(II)이 1 mg/L 이상 공존할 때 생물학적 망간산화는 극히 저하되어 MOB를 이용한 망간 산화 공정에는 철 농도를 0.1 mg/L 이하로 제한하고 있다.¹⁷⁾ 이를 확인하고자 Fe(II) 8 mg/L를 주입하여 실험을 실시하였고 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 앞서 Fig. 2에서 나타낸 결과와 다르게 초기 망간 농도 50 mg/L에서 약 45시간의 긴 지체기를 가졌으며, 지체기 동안 Fe(II)가 잔류하고 있음을 확인했다. 철은 망간에 비해 낮은 pH (>5)에서도 산소에 의한 산화반응이 나타나며 LD medium은 pH 7로 철이 산화되기 위한 충분한

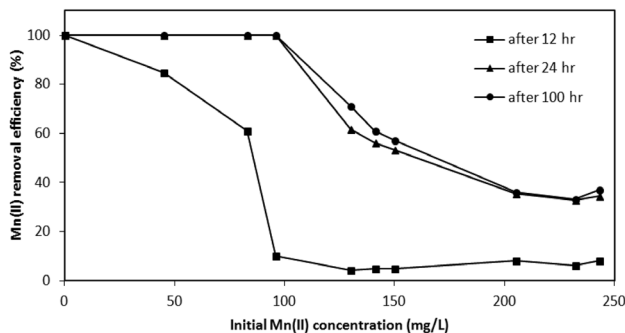


Fig. 3. Effect of initial Mn(II) concentration on biological Mn(II) removal efficiency.

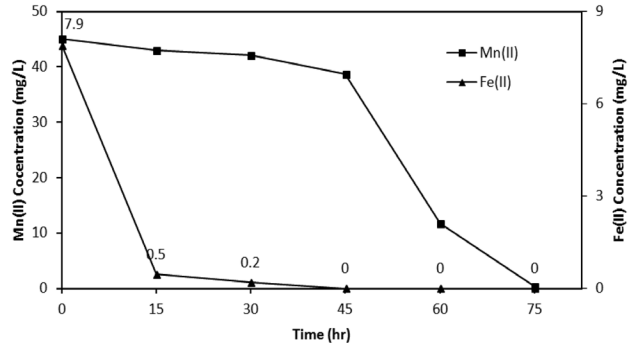


Fig. 4. Biooxidation of Mn(II) in LD medium including Fe(II) of 8 mg/L.

pH조건을 갖춘다. Fe(II)가 완전히 제거된 후 MOB에 의한 망간 산화가 나타났으나 완전 산화되는데 소요시간은 이로부터 약 30시간 후로 망간만 주입 했을 때보다 총 55시간이 더 소요되었다. 이를 통해 MN5를 이용한 생물학적 망간 산화시 철 제거를 위한 처리 방법 및 전처리가 필요함을 확인할 수 있었다.

3.1.3. 공급기질에 따른 영향

망간산화미생물은 종속영양균(heterotrophs)으로서 성장 및 증식을 위해 유기물을 필요로 한다. 하지만 Table 1에 나타난바 같이 연구 대상으로 하는 산성광산배수 자연정화시설의 DOC는 21 mg/L의 매우 낮은 농도로 존재한다. 이에 따라 MN5의 공급기질에 따른 영향을 평가하기 위해 최적 성장조건을 갖춘 LD medium에 유기물의 농도를 추가적으로 조절하여 실험을 실시하였다. LD medium에 포함된 glucose의 농도를 COD_{Cr}기준으로 100, 300, 600, 1,000 mg/L로 조절하여 실험한 결과 24시간 내에 4개의 시료에서 완전한 망간산화가 발생하였다. Glucose 농도에 상관없이 망간 산화가 발생한 것은 LD medium내 yeast extract가 든든한 탄소원으로 작용하고 있기 때문이었으며 이는 glucose를 포함한 LD medium의 초기 COD_{Cr} 농도가 3,400~4,400 mg/L인 것으로 확인할 수 있었다. 다양한 기질에 따른 망간산화능을 평가하기 위해 LD medium 내 glucose와 yeast extract를 각각 제외한 시료와 둘 다 제외하고 pyruvate를 주입한 시료를 비교하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 앞선

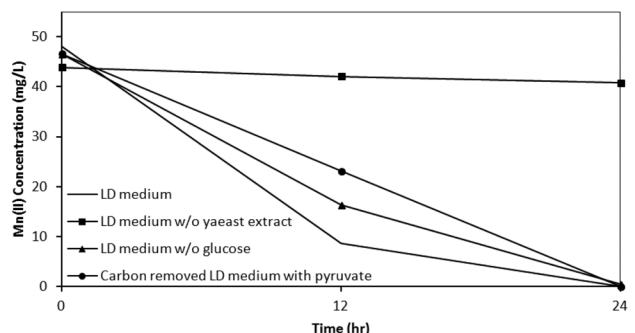


Fig. 5. Biooxidation of Mn(II) in LD medium with various carbon source.

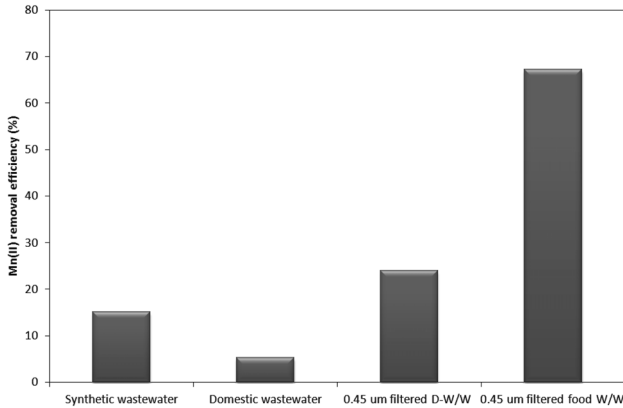


Fig. 6. Biological removal efficiency of Mn(II) by various wastewater as a carbon source after 150 hr.

결과와 마찬가지로 glucose는 망간산화에 큰 영향을 미치지 않았으며, yeast extract를 제외한 시료에서는 망간산화가 발생하지 않았다. 또한 glucose와 yeast extract를 제외하고 pyruvate (COD 기준 1,000 mg/L)를 주입한 시료에서 LD medium과 비슷한 결과가 나타나 MN5를 이용한 생물학적 처리시 pyruvate를 단일 탄소원으로 공급가능하다는 것을 알 수 있었다.

중속영양균을 이용한 생물학적 처리시 부족한 기질의 공급은 매우 중요하다. 운전환경에 따라 외부탄소원을 메탄올 등의 화학약품으로 공급하는 경우가 있는데 이는 경제성을 저해한다. 더욱이 광산배수의 자연정화시설은 운전 및 운영 비용이 적게 소요되는 장점이 있는데 여기에 화학약품을 통한 외부탄소원 공급은 적합하지 않다고 판단하고, LD medium 대신 가정하수와 축산폐수에 포함된 유기물 이용가능성을 평가하였다. 회분식 실험을 실시하여 150시간 지난 후 망간제거 효율을 산정한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 합성 폐수는 제어군으로 사용하는데 yeast extract 0.5 g/L와 10 mM HEPES를 주입한 결과 15.2%의 제거 효율이 나타났다. 하수에서는 5.3%의 제거효율이 나타났으며 0.45 μm membrane filter로 여과한 하수는 24%로 보다 높게 측정되었다. 이 때 DOC감소량은 하수에서 45시간 동안 240.5 mg/L에서 29.4 mg/L로 211.1 mg/L 감소하였고, 여과한 하수는 75시간 동안 235.1 mg/L에서 96.4 mg/L로 139.5 mg/L 감소하였다. 이러한 결과는 여과를 하지 않는 경우 본래 하수에 포함된 미생물의 유기물 섭취능력이 더해졌기 때문으로 판단된다. 음식물 폐수에서는 하수에서보다 더 높은 67.3%의 제거 효율이 나타났으며 DOC는 13,910 mg/L에서 5,005로 8,905 mg/L 감소하였다. 이는 음식물 폐수에는 하수에서 보다 다양한 유기성 물질이 포함되어 있기 때문으로 판단된다. 따라서 경제적인 생물학적 망간처리에 탄소원 공급을 위한 음식물 폐수의 사용은 타당한 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 망간산화미생물이 부착된 매질의 망간산화능 평가 (연속류 실험)

실험에 사용된 매질은 FPU이며 다공성 물질로 망간산화

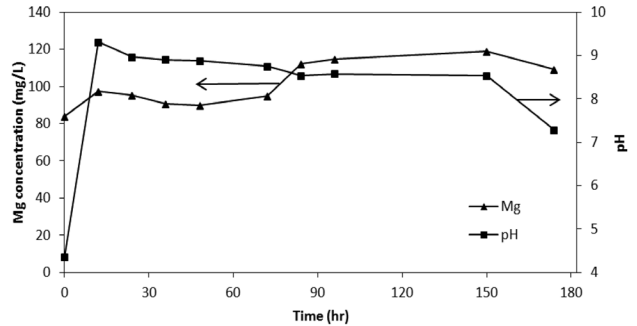
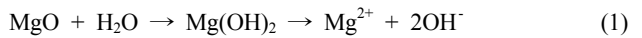


Fig. 7. Time courses of pH and Mg concentrations in column test packed with FPU.

미생물 부착이 용이하며 MgO를 포함하고 있어 물과 접촉 시 수산화기를 방출하여 pH를 상승시킨다. FPU의 수산화기 용출 반응식은 다음과 같다.



산성광산배수와 접촉한 FPU는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 초기 pH 4.42에서 12시간 경과 후 pH는 9.4로 상승하였으며, 이 때 Mg 용출량은 13.3 mg/L로 측정되었다. FPU를 통과한 AMD의 pH 상승은 식 (1)에 의해 Mg 용출량을 측정함으로써 수산화기 용출에 의한 것임을 확인하였다. 시간이 지남에 따라 pH는 서서히 감소하기 시작하여 170시간 이후에는 pH 7.29로 나타났고, Mg 용출량도 10.3 mg/L로 초기에 비해 감소하였다. 72시간에서 나타난 Mg농도의 증가는 사용원수의 교체에 의한 것으로 교체된 원수의 초기 Mg농도가 14.9 mg/L 더 높았고, Mg 용출량은 큰 차이를 보이지 않았다.

본 연구에 사용된 원수는 pH 4.42로 산성을 띄고 있어 앞선 pH 영향의 결과와 같이 pH조절 없이는 망간산화미생물 적용이 불가능하다. 하지만 FPU를 사용할 경우 초기에는 높은 pH (>pH9)에 의해 화학적 망간산화가 가능하고 시간이 지나 중성을 유지하는 구간에서는 MOB에 의한 망간산화가 가능하다.

3.2.1. Recirculation mode에서 망간산화능

사용된 FPU의 알칼리성 물질 용출량이 줄어들면서 pH는 서서히 중성을 유지하게 된다. 이 때 OD600 = 0.5까지 배양된 망간산화미생물이 포함된 LD medium에 Mn(II) 농도를 50 mg/L로 조절하고 재순환을 통해 매질에 망간산화 미생물을 담지하였다. 망간산화미생물담지량은 순환수의 VSS 측정 결과를 통해 확인할 수 있었는데 VSS는 430 mg/L에서 320 mg/L로 20시간 동안 110 mg/L가 감소하였으며, 이를 토대로 하면 매질에 담지된 망간산화미생물량은 5.5 mg biomass/g media로 계산되었다. 또한 Mn(II) 농도는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 49.3 mg/L에서 0.22 mg/L로 6시간만에 대부분의 망간이 산화되었고 최대망간산화속도는 0~2시간 사이에서 15.5 mg/L·h로 나타났다. 망간이 산화되는 동안의 pH는 7~7.4로 중성을 유지하였다.

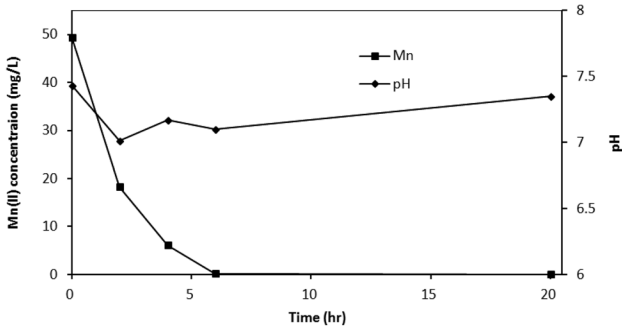


Fig. 8. Biooxidation of Mn(II) in MOB medium by recirculation mode.

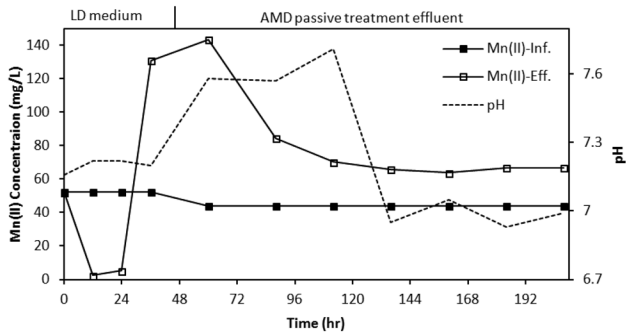


Fig. 9. Removal of Mn(II) from LD medium and AMD(acid mine drainage) passive treatment effluent in continuous flow mode.

3.2.2. Flow mode에서 망간산화능

재순환을 통해 매질에 담지된 망간산화미생물의 망간산화능은 연속류 운전으로 평가하였다. 운전 36시간까지 망간산화미생물의 성장 및 증식을 위해 Mn(II) 50 mg/L를 포함한 LD medium을 사용한 후 산성광산배수 자연정화시설 유출수를 유입하였다. 그 결과 Fig. 9에 나타난 바와 같이 망간을 포함한 LD medium에는 12시간과 24시간 이후 Mn(II)의 농도는 각각 2.3 mg/L, 5.2 mg/L로 감소하였으나, 36시간 이후에는 유출수 농도 130 mg/L로 유입수에 비해 78 mg/L 높은 농도로 유출되었다. 이는 망간산화미생물을 담지하기 전 화학적 망간산화에 의해 축적된 망간산화물(MnO₂)이 Mn(II)로 환원되면서 나타난 현상으로 판단된다. 이러한 망간재용출 현상은 산성광산배수 자연정화시설 유출수를 사용한 후에 서서히 감소하기는 하였지만 지속적으로 그 현상이 유지되었다. 이러한 망간산화물의 재용출에 대한 정확한 원인 규명은 되지 않았지만 매질에 담지된 망간산화미생물이 용존산소를 소비하면서 반응조내 혐기조건이 형성되고 이에 따라 망간 재용출 현상이 나타난 것으로 사료된다. 본 연구에서 용존산소 소비량을 직접 측정하지는 않았지만 생물학적 망간처리에서 용존산소 소비는 Katsoyiannis와 Zouboulis¹⁸⁾의 연구결과에서 확인되었다.

결론적으로 매질에 부착된 망간산화미생물에 의해 초기에는 생물학적 망간산화가 발생하지만 시간이 지남에 따라 망간산화미생물의 산소소비에 의해 반응조 내 혐기조건이 형성되어 축적된 망간이 재용출되는 것을 알 수 있었다. 이러

한 현상은 매질에 망간산화물 부착 후 산성광산배수 자연정화시설 유출수를 바로 적용했을 때도 유사하게 나타났는데 이 때는 반응 초기 10시간 동안 망간은 43.3 mg/L에서 24.1 mg/L로 19.2 mg/L 감소하였으며 pH는 8.1을 유지하였다. 평균망간산화속도는 1.92 mg/L·h로 앞선 회분식실험의 결과와 비슷하였다. 10시간 이후 망간 농도 유출량은 50시간 동안 유입수 망간농도 43.3 mg/L 보다 평균 6.6 mg/L 증가한 49.9 mg/L였다. 이와 같은 현상을 방지하기 위해서는 폭기시설 등 호기조건을 유지할 수 있는 추가적 시설도입이 필요할 것으로 판단되고 이에 대한 후속 연구가 진행될 예정이다.

4. 결론

국내에서는 산성광산배수처리를 위해 대부분 자연정화법을 사용하고 있으며 본 연구에서 활용한 대상시설에서와 같이 일부 처리시설에서 망간이 처리되지 않고 고농도로 유출되는 현상이 나타난다. 본 연구는 이렇듯 처리되지 않는 망간에 대한 생물학적 처리 적용에 그 목적이 있다. 연구에 사용된 망간산화 미생물은 *Pseudomonas* sp. MN5로 중금속에 대한 내성이 커서 산성광산배수 사용에 적합하고, 회분식 실험을 통해 최적 pH 7, 최대망간산화속도는 10.4 mg/L·h, 그리고 평균망간산화속도는 5.8 mg/L·h로 나타났다. 또한 망간농도 100 mg/L까지는 완전산화가 가능하였으며, 처리 대상수에 철분이 포함될 경우 철분의 완전 산화 이후 생물학적 망간산화가 발생하는 것을 확인하였다. 단일 탄소원으로 pyruvate가 사용가능하며 음식물폐수에 포함된 유기물의 사용도 가능함을 확인하였다. 망간산화미생물 부착에 사용된 FPU는 알칼리성 물질을 포함하고 있어 산성광산배수의 pH중화에는 효과적이거나 망간산화미생물을 부착시켜 운전할 경우 반응조 내 용존산소 저감 및 혐기조건 형성으로 망간재용출 현상이 나타났다. 망간의 재용출을 방지하기 위해서는 추가적 용존산소 공급이 필요하며 운전 및 운영비용이 적게 되는 자연정화시설의 추가 시설임을 고려해 볼 때 경제적으로 용존산소를 공급할 수 있는 방법이 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2011년도 한국광해관리공단의 망간을 포함한 중금속 오염원처리 매질개발 실용화 연구용역에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

- Sommerfeld, E. O., Iron and Manganese Removal Handbook., AWWA, pp. 3~5(1999).

2. Driehaus, W., Seith, R. and Jekel, M., "Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment," *Water Res.*, **29**(1), 297~305(1994)
3. Kostka, J. E., Luther III, G. W. and Nealson, K. H., "Chemical and biological reduction of Mn(III)-pyrophosphate complexes potential importance of dissolved Mn(III) as an environmental oxidant," *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **59**(5), 885~894(1995).
4. Klewicki, J. K. and Morgan, J. J., "Kinetic behavior of Mn(III) complexes of pyrophosphate, EDTA, and citrate," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(19), 2916~2922(1998).
5. Hallberg, K. B. and Johnson D. B., "Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors," *Sci. Total. Environ.*, **338**, 115~124(2005).
6. Banks, D., Younger, P., Arnesen R.-T., Iversen E. R. and Banks S. B., "Mine water chemistry: the good, the bad and the ugly," *Environ. Geol.*, **32**(3), 154~174(1997).
7. Bradley, P. M., Landmeyer J. E. and Dinicola R. S., "Anaerobic oxidation of [1,2-¹⁴C] dichloroethene under Mn(IV)-reducing conditions," *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 1560~1562(1998).
8. Sheoran, A. S. and Sheoran, V., "Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetland: A critical review," *Minerals Eng.*, **19**, 105~116(2006).
9. bin Jusoh, A., Cheng, W. H., Low, W. M., Nora'aini, A. and Megat Mohd Noor, M. J., "Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon," *Desalination*, **182**, 347~353(2005).
10. Han, S. C., Choo, K. H., Choi, S. J. and Benjamin, M. M. "Modeling manganese removal in chelating polymer-assisted membrane separation systems for water treatment," *J. Membr. Sci.*, **290**, 55~61(2007).
11. Geremias, R., Laus, R., Macan, J. M., Pedrosa, R. C., Laranjeira, M. C., Silvano, J. and Favere, F. V. "Use of coal mining waste for the removal of acidity and metal ions Al (III), Fe (III), and Mn (II) in acid mine drainage," *Environ. Technol.*, **29**(8), 863~869(2008).
12. Douka, C. E., "Study of bacteria from manganese concretion Precipitation of manganese by whole cells and cell-free extracts of isolated bacteria," *Soil Biol. Biochem.*, **9**, 89~97(1977).
13. Lee, S. H. and Park, K. R., "Characterization of *Pseudomonas* sp. MN5 and Purification of Manganese Oxidizing Protein," *J. Life Sci.*, **18**(1), 84~90(2008).
14. Enrlich, H. L., "Bacteriology of manganese nodules. I. Bacterial action on manganese in nodule formation enrichment," *Appl. Microbiol.*, **11**, 15~19(1963).
15. Boogerd, F. C. and J. P. M. de Vrind, "Manganese oxidation by *Leptothrix discophora*," *J. Bacteriol.*, **169**, 489~494(1987).
16. Adams, L. F. and W. C. Ghiorse., "Influence of manganese of growth of a sheathless strain of *Leptothrix discophora*," *Appl. Environ. Microbiol.*, **49**, 556~562(1985).
17. Nairn, B. and Hedin, R. S., Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage, Lewis Publisher, Boca Raton, pp. 187~195(1993).
18. Katsoiannis, I. A. and Zouboulis, A. I., "Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization," *Water Res.*, **38**, 1922~1932(2004).