

광산폐수의 중금속 제거에 대한 온도의 영향

백 병 천 · 김 광 복

여수대학교 건설 · 환경공학부

Effect of Temperature on Heavy Metals Removal from Acid Mine Drainage

Byeong Cheon Paik · Kwangbok Kim

Division of Civil and Environmental Engineering, Yosu National University

ABSTRACT

SRB(Sulfate Reducing Bacteria) converts sulfate into sulfide using an organic carbon source as the electron donor. The sulfide formed precipitates the various metals present in AMD(Acid Mine Drainage). In this study, the effects of temperature on sulfate reduction and heavy metals removal from AMD were investigated in batch and continuous flow reactors operating at the range from 15°C to 40°C. Reduced sulfate/removed COD(mg/mg) ratio maximized at temperature of 30°C in the batch reactor operating at COD(glucose)/sulfate ratio of 0.5 and then removal efficiencies of heavy metals were 97.5% of Cu, 99.99% of Pb, 99.99% of Cr, 49% of Mn, 98% of Zn, 99.99% Cd and 92.4% of Fe. Two anaerobic floating media reactors were continuously operated at hydraulic retention time of 3days, COD/sulfate ratio from 0.3 to 0.8, temperature from 30°C to 35°C, and alkalinity of 1,000mg/l (as CaCO₃). At COD/sulfate(SO₄²⁻) ratio of 0.5 and temperature of 35°C, the ratio of reduced sulfate(SO₄²⁻)/removed COD(mg/mg) kept about 1 and the reactor achieved 99.99% of Cr, Pb and Fe, 98% of Cd, and 90% of Mn removal efficiencies, respectively. Decreasing temperature to 30°C increased the ratio of reduced sulfate(SO₄²⁻)/removed COD(mg/mg) to 1.31. Amount of sulfate reduction maximized at the temperature of 30°C and the COD/sulfate ratio of 0.4 in the influent and then removal efficiencies of heavy metals were 100% of Fe, 100% of Pb, 99.99% of Cr, 97.3% of Mn, 99.9% of Zn, 99.9% of Cd and 99.9% of Cu.

Key Words : Acid Mine Drainage, Heavy Metals, Removal Efficiencies, Temperature

1. 서 론

지하수와 산화광물의 산화작용으로부터 발생하는 산성광산폐수는 낮은 pH, 높은 황산염(SO_4^{2-}) 농도 및 철, 망간, 아연, 구리 등의 중금속을 고농도로 함유하고 있어 주변수계를 산성화시키고 수중에 서식하는 미생물, 조류, 어류를 사멸시키며, 폐광주변의 하천을 붉게 하거나 백색침전물을 만들어 주변 식물 뿌리에 심각한 타격을 줄 뿐 아니라 식물의 뿌리를 고사시키는 등 주변 환경에 심각한 피해를 주므로 이에 대한 적절한 대책이 필요한 실정이다^{1~2)}. 이러한 환경으로부터 중금속을 제거하기 위한 기존의 물리적, 화학적 공정들로는 산화·환원법, 응집침전법, 흡착·이온교환법, 전기분해법, 중화법 및 추출법 등 매우 다양한 기술들이 있으나, 이러한 방법들은 경제적인 측면에서 운전 및 유지 비용의 증가와 기술적인 측면에서는 2차 오염물질의 발생, 낮은 중금속 제거효율, 중금속의 회수 등 많은 문제점들이 도출되어 제한적으로 사용되고 있는 실정이다^{3~5)}. 이에 따라 중금속 제거 기술 개발에 대한 연구가 여러 방면에서 진행되어 오고 있는데 근래에 와서 생물학적인 중금속 제거 기술에 대한 연구가 점차 관심을 모으고 있으며, 특히 이들 중 혐기성 생물학적 처리공정인 황산염 환원균(SRB : Sulfate Reducing Bacteria 이하 SRB 라 칭함)을 이용한 중금속 제거 공정이 북미를 중심으로 활발히 연구되고 있는 실정이다.^{6~7)}

SRB를 이용한 중금속 제거공정은 유기물을 전자공여체로 이용하여 황산염(Sulfate)을 황화물(Sulfide)로 환원시킬 때 생성되는 황화물(Sulfide)이 폐수 내에 존재하는 여러 중금속과 반응하여 황화물 침전(Sulfide precipitation)을 형성함으로써 생물학적으로 중금속을 제거하는 반응기작을 이용한 것이다. 이는 폐수로부터 중금속의 제거뿐만 아니라 폐수의 특성에 따라 폐수로부터 중금속의 회수 가능성도 시사해 준다. 이와 같은 방법으로 제거되

는 중금속 황화물은 재용출의 우려가 적고 혐기성 소화조에서 유기탄소원을 이산화탄소와 중탄산염으로 변화시켜 결과적으로 알칼리도를 증가시키게 되므로 다량의 황산염을 함유하고 있는 폐광산폐수로부터 중금속을 제거하는 효과적인 방법으로 인식되고 있다^{6~10)}.

따라서 본 연구에서는 SRB를 이용하여 광산폐수내의 중금속 제거를 위한 운전인자에 대한 연구로 회분식 및 연속식 처리 반응조에서 온도가 중금속제거 효율에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 장치

Fig. 1(a)는 회분식 실험장치를 보여준다. 회분식 실험에서는 250m l 용량의 반응조에 인공 합성된 폐광폐수 130m l (혐기성 배지 포함)을 넣고 N_2 gas로 purging 시킨 후, 배양된 SRB 반응조에서 채취한 식중 슬러지 20m l 을 첨가하고 pH를 7.0~7.2로 조절한 뒤, 반응조 상단을 실리콘 마개로 밀봉하여 혐기성 상태를 유지시켰다.

Fig. 1(b)는 연속운전을 위한 실험장치를 보여준다. 광산폐수내의 중금속을 생물학적으로 제거하기 위해 혐기성 반응조를 선정하였다. 반응조의 재질은 아크릴 수지로 제작되었고, 5 l (높이 54cm, 내경 13cm)의 유효 용량을 갖고 있으며, 반응조 내에 고농도의 혐기성 미생물을 유지시키면서, 효과적으로 중금속을 제거하기 위하여 부유성 불활성 여재를 반응조에 투입하였다.

반응조는 온도 조절이 가능한 항온실에서 운전하였으며, 수리학적 체류시간(HRT)은 3일로 조정하였고, 유입 폐광산폐수는 4℃ 냉장고에서 미량 소실펌프에 의해 반응조에 공급되었다. 유출수의 분석을 위한 시료 채취는 반응조 상부 측면에 설치되어 있는 유출수 조에서 채취 분석하였다.

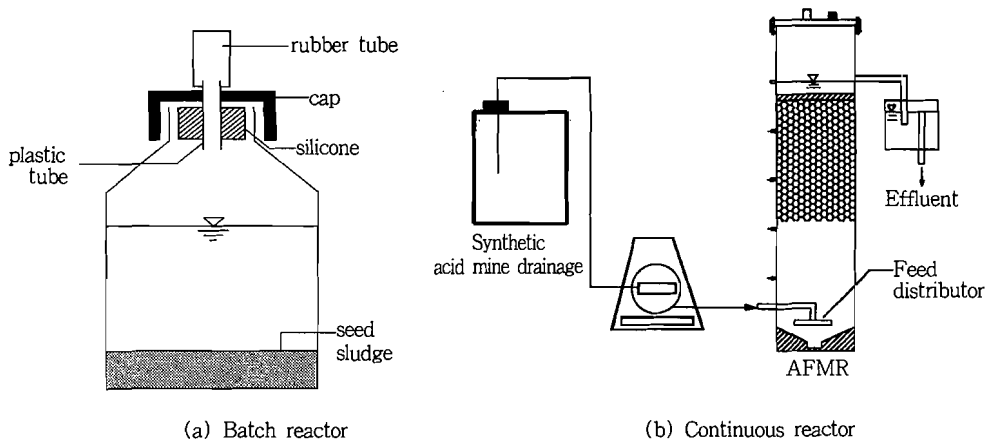


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2.2 실험방법

반응조의 식중슬러지로는 다양한 종 및 많은 양의 황산염 환원균을 확보하기 위해 K 하수처리장의 혐기성 소화조 슬러지와 D 백주공장에서 채취한 소화 슬러지를 3:1비율로 혼합시킨 것으로서, 소화슬러지에 포함된 이물질질을 제거하기 위해 No. 16(1.18mm)체로 거른 후 사용하였다. 각 반응조에 식중된 슬러지의 체적은 2.8 l였으며, 초기 TS (Total Solid) 농도는 10,000mg/l, VSS(Volatile Suspended Solid) 농도는 8,850mg/l였다.

실험에 필요한 광산폐수의 조제를 위해서 우선 국내의 주요 광산 및 폐광지역 중에서 환경오염으로 인한 민원이 빈번한 광산지역 3군대를 선정하여 현장조사를 실시하였다. 현장 조사 및 시료 채취를 실시한 곳은 전남 화순군 한천면 오음리에 위치한 폐탄광인 호남광업 부근의 하천과 현재 가행 중인 대한석탄공사 화순광업소 그리고 부산광역시 기장군에 위치한 폐금속광인 일광광산 일대이다.

위의 지점들에서 채취한 광산폐수에 함유된 중금속의 구성과 각각의 농도, 폐수의 pH, CODcr, 황산염 농도 등을 파악한 결과, 석탄광산에 비해 금속광산 폐수 내에는 특정유해물질로 분류되는

카드뮴, 구리, 납, 아연 등의 중금속 함량이 각종 환경기준치를 훨씬 웃도는 농도를 나타내었을 뿐만 아니라 석탄광 폐수에 비해서도 월등하게 높은 수치를 나타내고 있는 것으로 조사되었다⁸⁾. 따라서 석탄광산 내의 중금속 제거 보다 금속광산폐수 내의 중금속 제거 방안이 더욱 시급한 것으로 판단된 바, 연구에 사용될 인공 광산폐수는 금속광산 지역의 폐수 수질을 기준으로 하여 Table 1과 같이 제조하였다.

회분식 실험에서 SRB의 황산염(SO_4^{2-}) 환원에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위해 변화시킨 온도는 15, 20, 25, 30, 35, 40°C로 유지하였으며, 사용된 슬러지는 연속반응조에서 배양된 SRB 슬러지를 이용하였고 초기에 식중된 슬러지의 VSS 농도는 987mg/l이었다. 중금속제거율은 30°C에서 조사되었다. 연속실험에서 혐기성 반응조는 30, 35°C에서 각각 운전되었다.

유출수 시료는 1시간 정도 침전시킨 후 상등액을 채취하여 0.2μm membrane filter로 여과시킨 후 Atomic Absorption Spectrophotometer(AA-680, Shimadzu)를 사용하여 중금속을 분석하였으며, SO_4^{2-} 는 Turbidometric method에 따라 정량하였으며, CODcr 및 알칼리도는 Standard method¹¹⁾에 준하여 분석하였다.

Table 1. Composition of the Synthetic Acid Mine Drainage Used This Study

	Components	Concentration (mg/l)
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1,000
Fe	$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	250
Mn	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
Zn	ZnCl_2	10
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
Pb	PbCl_2	2
Cu	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8
Cr	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1
alkalinity (as CaCO_3)	NaHCO_3	1,000
Nutrient	NH_4Cl	170
	K_2HPO_4	50
	KH_2PO_4	50
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
	KCl	50
Trace element	$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2
	ZnCl_2	0.05
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.03
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5
	H_3BO_3	0.05
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05
Vitamin	Biotin	0.0312
	Cyanocobalamin	0.0016
	Folic acid	0.0312
	Nicotinic acid	0.08
	Ca-Pantothenate	0.08
	Pyridoxin-HCl	0.16
	Riboflavin	0.08
	Thiamin-HCl	0.08
pH	3.0	

3. 결과 및 고찰

3.1 회분식 반응조에서의 온도의 영향

회분식 반응조에서 온도 변화에 따른 황산염 환원의 영향 및 COD 제거 영향을 조사하기 위해, 먼저

SRB 배양을 통해 활성이 확인된 미생물을 식중 슬러지로 사용하였으며, SRB 배양 실험에서 황산염(SO_4^{2-}) 환원과정의 전자공여체로서 acetate와 glucose를 기질로 사용한 각 반응조의 황산염 환원 능력을 비교한 결과, glucose를 첨가한 반응조가 acetate를 첨가한 반응조에 비하여 높은 SRB 활성을 보여 glucose가 광산폐수 처리를 위한 황산염(SO_4^{2-}) 환원 효율이 높은 전자공여체로 나타난 점을 고려하여 전자공여체로서는 glucose를 선정하였으며, glucose를 유기물로 이용하여 COD(as glucose)/Sulfate 비를 0.5로 고정시킨 후 황산염 환원균의 활성에 미치는 온도의 영향을 조사하였다.

1) 황산염환원에 대한 영양

Glucose를 전자공여체로 사용하여 COD/sulfate ratio를 0.5로 조정한 후 배양 시간별 온도의 변화에 따른 환원된 황산염(SO_4^{2-})의 농도를 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 실험결과 반응초기에 환원된 황산염(SO_4^{2-} -S mg/g VSS. l) 양은 30°C와 35°C에서는 반응 2일까지 환원된 황산염 농도가 직선적으로 증가하는 경향을 보여 반응 2일째 30°C에서는 유입되어진 황산염 농도의 42.4%, 35°C에서는 58.4%의 황산염 환원율을 보였으며, 반응 3일 이후에는 황산염 환원율에 있어서 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 반응 5일째 30°C에서는 유입되어지는 전체 황산염 농도의 65.3%, 35°C에서는 71.2%의 환원율을 보여 가장 높은 황산염 환원율을 보였다. 그 밖의 운전온도인 15, 20, 25, 40°C에서는 반응 초기 운전온도 30°C와 35°C에 비하여 환원된 황산염 농도가 완만하게 증가하는 경향을 보였으며, 반응 2일째에 15°C에서는 유입되어진 황산염 농도의 2.2%, 20°C에서는 12.1%, 25°C에서는 19.4%, 40°C에서는 27.5%의 황산염 환원율을 보였으며, 반응 3일 이후에는 황산염 환원율의 변화율은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 반응 5일째 15°C에서는 유입되어진 전체

황산염 농도의 8.9% 만이 환원되어 가장 낮은 환원율을 보였으며, 20°C에서는 25.1%, 25°C에서는 44.2%, 40°C에서는 47.8%의 황산염 환원율을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 실험결과로 미루어 볼 때 본 실험에 사용된 황산염 환원균과 온도와 의 관계는 35°C까지는 온도가 증가함에 따라 황산염 환원율도 직선적으로 증가하는 경향을 보였으며, 40°C에서는 오히려 황산염 환원율이 감소하는 것으로 나타나 온도에 비교적 영향이 큰 것으로 조사되었다.

2) COD 제거에 대한 영향

Fig. 3은 Glucose를 전자공여체로 사용하여 COD/sulfate ratio를 0.5로 조정한 후 배양 시간별 온도의 변화에 따른 제거된 COD 농도를 보여주고 있다. 실험결과 운전온도의 증가에 따라 COD 제거 농도는 반응시간이 경과됨에 따라 직선적으로 증가함을 보였으며, 반응 2일 이후부터 COD 제거량은 일정한 값을 보이는 것으로 나타났다.

반응조의 운전 온도가 15°C일 때는 유입 COD 농도의 약 52% 정도가 황산염 환원균에 의해 53mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하는데 사용되었고, 20°C 일 때는 유입 COD 농도의 약 61% 정도가 황산염 환원균에 의해 약 149mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하였다.

또한 25°C일 때는 유입 COD 농도의 약 66% 정도가 황산염 환원균에 의해 262mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하는데 사용되었고, 30°C일 때는 유입 COD 농도의 약 68% 정도가 황산염 환원균에 의해 약 387mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하였으며, 35°C일 때는 유입 COD 농도의 약 80.8% 정도가 황산염 환원균에 의해 422mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하는데 사용되었고, 40°C일 때는 유입 COD 농도의 약 84% 정도가 황산염 환원균에 의해 약 283mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하는 것으로 조사되었다. 이 값을 운전 온도 변화에 따

른 Reduced sulfate/Removed COD(mg/mg) 값으로 비교하여 보면 15°C일 때의 Reduced sulfate/Removed COD 값이 약 0.2로서 가장 낮은 비를 보였으며, 20°C일 때는 0.5, 25°C에서는 0.8, 30°C에서는 1.1, 35°C에서는 1.0, 40°C에서는 0.7의 비를 보여 운전 온도 30°C에서 가장 높은 Reduced sulfate/Removed COD(mg/mg)을 값을 보이는 것으로 나타났다. 이는 온도변화에 따라 환원된 황산염 양 및 제거된 COD 양의 차이가 큰 것으로 나타났다. 황산염 환원 양 및 COD 제거에 있어서 메탄균이 높은 비율로 관여하고 있음을 시사하고 있다¹²⁻¹³⁾.

3) 중금속 제거율

회분식 반응조에서 선정된 전자공여체인 glucose를 사용하여 COD/sulfate ratio를 0.5로 조정한 후 배양 시간별 중금속 농도를 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 측정 대상 중금속들은 반응 초기에 급격히 농도가 감소하여 반응 2일째에 구리는 90%, 납은 70.5%, 크롬은 99.99%, 망간은 25%, 아연은 72%, 카드뮴은 83%, 철은 78.4%가 제거되었으며, 반응 5일째에는 구리는 85%, 납은 90%, 크롬은 99.99%, 망간은 40%, 아연은 85%, 카드뮴은 99.99%, 철은 89.6%가 제거되었고, 반응 10일째에는 구리는 97.5%, 납은 99.99%, 크롬은 99.99%, 망간은 49%, 아연은 98%, 카드뮴은 99.99%, 철은 92.4%의 제거율을 보여, 반응 2일째 이후에는 제거율의 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과는 중금속 제거를 위해 연속 반응조 운전시 반응조 수리학적 체류시간을 2일 정도로 운전하여도 중금속 제거가 가능하다는 것을 시사해 준다. 한편, 망간은 10일에 이르러서도 50% 정도만 제거되는 양상을 보였다. 이는 sulfide의 존재 하에서 중금속들의 용해도 값과 비교했을 때, 다른 중금속들에 비해 망간의 용해도 값이 25°C 에서 $K_s = [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-13.5}$ 으로 가장 큰 것에 기인된 것으로 사료된다.

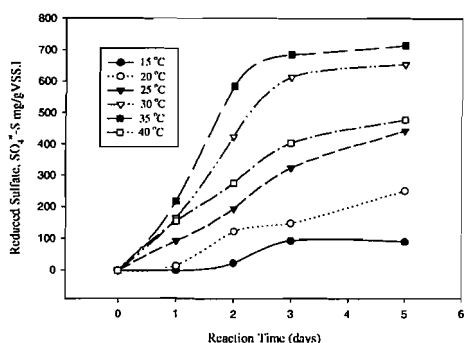


Fig. 2 Amount of reduced sulfate (SO_4^{2-}) at various temperature

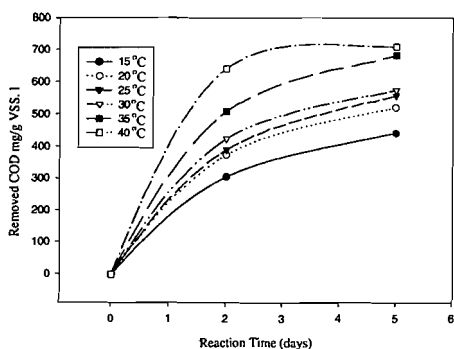


Fig. 3 Amount of removed COD (glucose) at various temperature

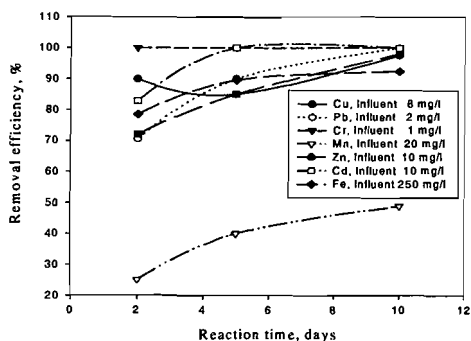


Fig. 4 Heavy metals removal efficiencies in the batch anaerobic reactors at temperature of 30°C

3.2 연속운전에서 온도의 영향

혐기성 반응조를 이용하여 광산폐수 내에 존재하는 다양한 중금속을 제거하기 위한 반응조의 운전특성을 평가하기 위하여, 먼저 대상 폐수의 COD 농도는 glucose를 이용하여 500mg/l로 고정시킨 후, 황산염(SO_4^{2-})의 농도를 COD/ SO_4^{2-} 의 비가 약 0.5에 해당하는 약 1000mg/l로 조정하고, 수리학적 체류시간(HRT)은 3일, 운전온도 35°C에서 초기 운전을 시작하였다. Fig. 5는 운전 경과 시간에 따른 유입수 및 유출수의 pH, ORP(Oxidation Reduction Potential)를 보여준다. 운전기간 동안 유출수 pH는 7.2 ~ 7.4, ORP는 -30 ~ -18mV의 범위를 유지하여 미생물 활동에 적합한 안정적인 혐기성 상태를 유지하였다.

황산염 환원균에 의한 황산염 환원율은 온도에 의해 큰 영향을 받으며, 순수한 황산염 환원균이 성장하기 위한 최적 온도 조건인 28~32°C인 것으로 보고하였다¹⁴⁾. 실험에 앞서 glucose를 전자공여체로 이용하여 COD(as glucose)/sulfate 비를 0.5로 고정시킨 후, 황산염 환원균의 활성에 미치는 온도의 영향 및 온도 변화에 따른 중금속 제거 특성을 조사하기 위해 운전온도를 35°C에서 30°C로 재조정하여 운전을 실시하였다. Fig. 6은 온도 변화에 따른 황산염(SO_4^{2-})농도 및 COD 농도를 보여주고 있다.

운전온도 35°C에서는 COD 제거 농도는 반응시간이 경과됨에 따라 직선적으로 증가함을 보이는 반면, 30°C일 경우에는 반응 20일 제부터 COD 제거량은 일정한 값을 보였다.

반응조의 운전 온도가 35°C일 때는 유입 COD 농도의 약 80% 정도가 황산염 환원균에 의해 400mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하는데 사용되었던 반면, 30°C일 때는 유입 COD 농도의 약 60% 정도만으로도 황산염 환원균에 의해 약 400mg/l의 황산염(SO_4^{2-})을 환원하였다. 이 값은 운전 온도 변화에 따른 Reduced sulfate/Removed COD 값으

로 비교하여 보면 35℃일 때의 Reduced sulfate/Removed COD 값이 약 1.0인 반면, 30℃일 때는 1.37의 값으로 나타났다. 이는 환원된 황산염 양에 있어서 차이를 보이지 않고 단지 제거된 COD 양이 줄어든 것으로 35℃에서 COD 제거에 메탄균이 높은 비율로 관여하고 있으며, 이러한 메탄균은 온도변화에 황산염 환원균 보다 민감한 것을 시사하고 있다.

Fig. 7은 이 기간 동안 중금속의 제거 경향을 보여준다. 측정 대상 중금속들은 35℃와 30℃ 모두 반응 초기에 급격히 농도가 감소하여 반응 6일 째에 카드뮴 99.5%, 철 99.99%, 납 99.99%, 크롬 99.99%, 망간 94%, 아연 99.9%, 구리 99.9%의 높은 중금속 제거율을 보이는 것으로 나타났으며, 35℃일 때 보다는 30℃에서 더욱 더 높은 중금속 제거율을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과로 미루어 보아 황산염 환원균의 활성을 높이는 반면 경제적인 COD의 사용 효율성을 높이며, 중금속을 제거할 수 있는 온도는 30℃가 적합한 것으로 조사되었다.

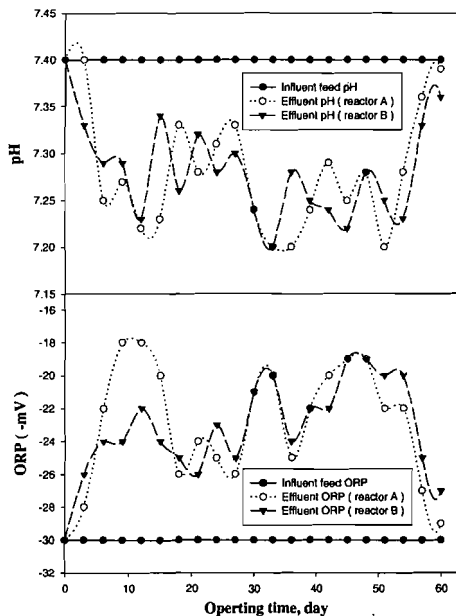


Fig. 5 pH and ORP value in AFMR.

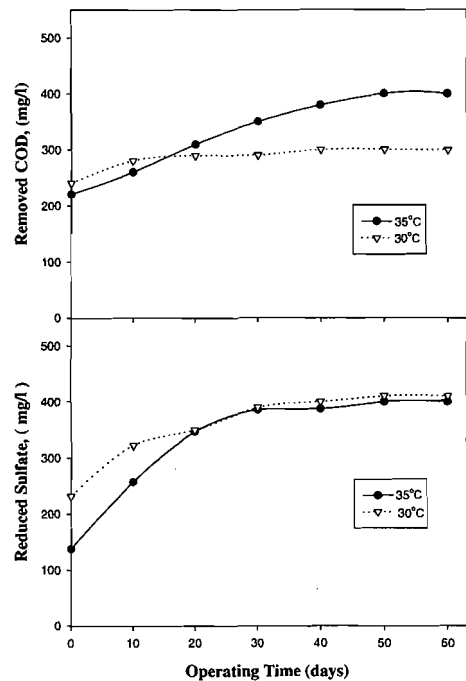


Fig. 6 Effect of temperature on removal of sulfate and COD in the continuous anaerobic reactor

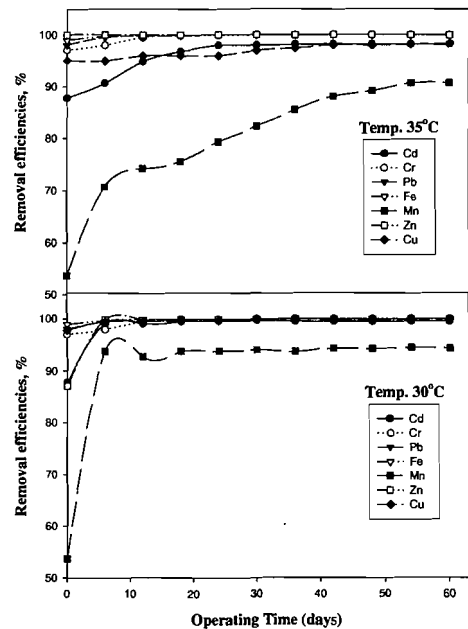


Fig. 7 Effect of temperature on removal efficiencies of heavy metals in the continuous anaerobic reactor

4. 결 론

광산폐수내의 다량의 중금속 제거를 위해 온도의 영향을 처리 반응조의 회분 및 연속운전 실험을 통하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 회분실험에서 30°C에서 Reduced sulfate/Removed COD(mg/mg) 값이 1.1로 가장 높게 나타나 우수한 황산염 환원율을 보였으며, glucose(COD)/sulfate ratio가 0.5와 30°C로 운전되는 회분식 반응조에서 10일 폐에 구리 97.5%, 납 99.99%, 크롬 99.99%, 망간 49%, 아연 98%, 카드뮴 99.99%, 철 92.4%로 높은 중금속 제거율을 보였다.
 - 연속 반응조에서 운전온도 변화에 따른 황산염 환원균의 활성을 조사한 결과, 35°C에서는 COD 1mg이 제거될 때 약 1mg의 황산염(SO_4^{2-})이 환원되는 것으로 나타났으며 반면, 30°C에서는 약 1.31mg의 황산염(SO_4^{2-})이 환원되는 것으로 나타나 COD의 사용 효율성을 높이며, 높은 중금속 제거율을 얻을 수 있는 온도는 30°C로 나타났다.
 - COD/ SO_4^{2-} 비 0.3~0.8 범위에서 연속으로 운전되는 AFMR 반응조에서 황산염 환원율을 비교한 결과, COD/ SO_4^{2-} 비가 0.3에서는 약 217mg/l의 가장 낮은 황산염 환원율을 보였으며, 0.4일 때 522mg/l로서 가장 높은 황산염 환원율을 보이는 것으로 나타나 황산염 농도가 1,000mg/l인 경우 황산염을 환원시키기 위한 경제적인 COD/ SO_4^{2-} 비는 약 0.4로 조사되었다. 이때 중금속 제거율은 Fe 99.99%, Cr 99.99%, Pb 99.99%, Cd 99.9%, Mn 97.3%, Zn 99.9%, Cu 99.9%의 높은 제거율을 보이는 것으로 나타났다.
- 석탄합리화 사업단, 폐광에 따른 광산지역 환경 개선 연구(폐수, 폐석), 기술업서 95-02, 석탄합리화사업단, 5~8 (1995).
 - 대한지질학회, 폐광산 지역의 환경 보존 및 활용방안 제12회 공동학술강연회 논문집, 2~5 (1996).
 - John G. Dean, Roy E. Williams, Omar Shadid., "Removing heavy metals from wastewater", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 6, No. 6, 73~78 (1972).
 - Maruyama, Toshiro, Sidney A. Hannah, Jesse M. Cohen., "Metal removal by physical and chemical treatment processes", *Journal WPCF*, Vol. 47, No. 5, 47~56 (1975).
 - Barnes, H. L., and Romberger, S. B., "Chemical aspects of acid mine drainage", *WPCF*, 371~384 (1968).
 - Dvorak D.H, R.S. Hedin, H.M Edenborn and P.E Mc Intire., "Treatment of metal contaminated water using sulfate reduction: Result from pilot-scale reactors", *Biotech. & Bioeng.*, Vol. 40, No. 5, 609~616 (1992).
 - James R. et al., "Demonstration of an innovative heavy metals removal process", *Environmental Progress*, Vol. 14, No. 1, 91~98 (1995).
 - 박은화, 광산폐수의 중금속제거를 위한 혐기성 소화, 여수수산대학교 석사학위논문, (1998).
 - Christensen., B. M. Laake., and T. Lien., Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria: Result from a bench scale experiment, *Water res.* Vol. 30, No. 7, 1617~1624 (1996).
 - Wijaya, S., Henderson, W.D., Bewtra, J.K., and Biswas, N., "Optimization of dissolved

- heavy metals removal using sulfate reducing bacteria:., *Proceeding of the 48th Purdue Industrial Wastewater Conference*, 469~481 (1993).
11. APHA-AWWA-WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, Washington, D. C (1987).
 12. Anderson, G. K., Sanderson, J. A., Saw, C. B., and Donnelly, T., "Fate of COD in Anaerobic System Treating High Sulfate Bearing Wastewater", in *Biotechnology for Degradation of Toxic Chemicals in Hazardous Wastes*, Noyes Data Corporation., Park Ridge, NJ, 504 (1988).
 13. Choi, E. and Rim, J. M., "Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment, *Water Sci. & Technol.*, Vol. 23, 59~1267 (1991).
 14. Oliver J. Hao., Jin M. Chen., Robert L. Buglass., "Sulfate-Reducing Bacteria", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 26, No. 1, 155~187 (1996).