

제강 슬래그를 이용한 산성광산배수(AMD)의 처리에 관한 연구

A Study on the Treatment of the Acid Mine Drainage using the Steel Mill Slag

권순동(Soon-Dong Kwon) · 김선준(Sun-Joon Kim)

요 약 : 산성광산배수의 처리를 위한 중화제로서 제강 슬래그의 이용 가능성을 검토하였으며 석회석과의 성능을 비교하였다. 24시간 반응시킨 고정 실험에서는 슬래그가 석회석보다 높은 pH를 나타냈고 Fe, Al 및 기타 중금속에 우수한 제거효율을 보였다. 10일간 진행된 연속단계실험결과 역시 슬래그가 석회석보다 높은 pH를 유지하였고 Fe와 Al의 제거 성능의 저하는 나타나지 않았으며 Ni, Co, Cu, Zn 모두 석회석보다 슬래그에서 훨씬 높은 제거효율을 보였다. 황산(H_2SO_4)으로 pH를 AMD와 동일하게 맞추고 중금속만을 인위적으로 첨가한 증류수(인공산 용액)와의 반응에서는 AMD와의 반응에서보다 중금속의 제거효율이 떨어졌는데, 이는 AMD내에 존재하는 Fe와 Al의 산화물이 침전할 때 공침이나 흡착에 의해 중금속이 제거되는데 비해 인공적인 AMD에서는 이러한 효과가 없기 때문인 것으로 판단된다. 슬래그의 크기별(5 mm이하, 5~20 mm, 20 mm이상) 실험에서는 슬래그의 크기가 작을수록 더 높은 pH 상승과 더 효과적인 금속들의 제거 성능을 보여 비표면적이 중요한 요인임을 제시하였다.

Abstract : In order to evaluate the applicability of steel mill slag as a AMD (Acid Mine Drainage) neutralizer and to compare capacity of slag with that of limestone lab scale experiments were conducted. The fixed treatment experiments of AMD with slag and limestone separately for 24 hours under the stagnant condition showed that slag has higher capacity of pH increase and removal of Fe, Al and other trace elements. During the 10 days continuous step experiment, the pH has been maintained and any decrease in the removal capacity of Fe and Al has not been observed. In the trace element removal experiment, slag showed higher capacity for removal of Ni, Co, Cu and Zn than limestone. The removal of trace element was more effective in AMD than in distilled water that the pH was adjusted to the same level of AMD (synthetic acid solution). It means that Fe and Al in AMD adsorbed trace elements during or after precipitation as oxide forms. In the size effect experiment, the slag of the smaller size with larger specific surface area exhibited higher capacity of pH increase and removal efficiencies of Fe, Al and other trace elements.

서 론

수백개에 달하는 국내의 폐광산에서 발생하는 산성광산배수(Acid Mine Drainage)는 그 자체가 가지는 낮은 pH와 높은 철, 알루미늄 그리고 황산염의 농도로 인해 심각한 주변 오염을 야기하고 있어 이의 처리에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 산성광산배수의 처리방법을 크게 구분하면 인위적인 물리·화학적 방법을 사용하는 적극적 처리방식(Active Treatment)과 자연적인 정화를 이용하는 소극적 처리방식(Passive Treatment)으로 나눌 수 있다(Senguta, 1993). 소극적 처리방식은 화학물질의 첨가나 운영비 및 유지비가 필요치 않고 다만 토지 수용비 정도가 비용의 대부분을 차지하는 장점이 있으나 적극적 처리방식에 비해 오염물질의 제거 속도가 느린 편이며 처리 시간이 길고 오염물질의 방류 수준에 따라 토지사용 면적이 커질 수 있는 단점이 있다. 이것에 관해서는 Oxidic Limestone Drains, Anoxic Limestone Drains, Diversion Well, SAPS(successive alkalinity production system), 소택지 등 다양한 방법이 연구되어

다(Hedin *et al.*, 1993).

중화제로서는 비용이 적게 들고 안전상의 문제가 거의 없으며 Overtreatment의 가능성이 적은 장점(US EPA, 1971) 때문에 석회석이 주로 사용되고 있으며 또한 생석회, 소석회(Kim *et al.*, 1995), 인산염 자갈(Choi *et al.*, 1994), 폐각류(김주용 외, 1999) 등의 사용가능성에 대한 연구가 이루어졌다. 본 연구는 제강 슬래그의 알칼리도 유지능력과 주요 금속 및 미량의 중금속의 제거효율을 검토하고자 하였다.

기존 처리장에서 사용되는 석회석을 채취하여 슬래그와 성능을 비교하였는데, 24시간 AMD와 반응시켜 서로를 비교하였고, 10일간의 단계적 연속 실험을 통해 효능의 지속성을 검증하였다. 또한 중금속의 제거효과를 뚜렷이 보기 위해서 인위적으로 다량의 중금속을 AMD에 첨가하였으며, 황산으로 pH를 AMD와 동일하게 맞추는 증류수내에 같은 양의 중금속을 첨가하여 동일한 실험을 수행함으로써 AMD에 존재하는 Fe와 Al이 중금속 제거에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 마지막으로 슬래그의 크기별 실험을 진행하여 크기가 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

본 실험에서 중화제로 사용한 제강 슬래그는 제철과정에서 발생하는 일종의 산업 폐기물이다. 맥석으로부터 철을 뽑아내

* 한양대학교 시스템 응용공학부(School of Systems Applications Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791 Korea)

는 제철 과정은 크게 선철을 얻는 제선 공정과 강을 얻는 제강 공정으로 나누어진다. 철광석으로부터 제선 공정을 통해 얻은 선철은 불순물이 많고 인성이 부족하므로 제강 공정을 통해 탄소, 규소, 인, 망간 및 황 등을 제거해 단조 또는 압연가공이 가능한 강을 만든다. 제강 공정에 사용되는 로는 크게 전로와 전기로 두 가지로 나눈다. 제선 과정에서 나오는 슬래그를 고로 슬래그, 제강 공정의 전로와 전기로에서 나오는 슬래그를 각각 전로 슬래그(Converter Slag), 전기로 슬래그(Electric Arc Furnace Slag)라 하고 전로 슬래그와 전기로 슬래그를 합쳐 제강 슬래그라고 부른다. 제강 슬래그는 전로 및 전기로 등의 제강로에서 생산된 산화물인 탄소, 실리카, 인 및 망간산화물들이 생석회(CaO)와 결합하여 생성되는 것으로 $2CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Fe_2O_3$, $2CaO \cdot Al_2O_3$, $2CaO \cdot P_2O_5$ 등의 형태로 나타난다. 이때 이러한 형태로 반응하지 않고 그대로 방출되는 생석회를 free CaO라 하는데 이는 불안정한 상태이며 수분과 반응하여 $Ca(OH)_2$ 를 형성하면서 팽창 붕괴하는 특성을 가진다(유정훈 외, 1997).

1998년의 슬래그 배출량을 보면 고로 슬래그가 815만 톤, 제강 슬래그가 604만 톤으로 총 1,419만 톤이 배출되었는데, 제강 슬래그 중에서 전기로 슬래그는 214만 톤이며, 그 중 약 208만 톤 정도가 재활용되어 96.8%의 재활용률(한국철강협회, 1999)을 보이고 있으나 그 용도가 매우 한정되어 부가가치가 낮은 도로포장의 보조기층재나 매립재 등으로만 사용되고 있다. 최근 들어 전기로 방식의 제강 공정이 급격히 증가하는 추세여서 전기로 슬래그의 발생량이 증가될 것이므로(대한토목학회, 1997) 이의 재활용 범위를 넓히는 연구가 필요하다.

실험 방법

첫 번째 고정 실험은 석회석과 슬래그를 각각 4L의 비이커에 채우고 24시간 AMD와 반응시켜 시간에 따른 변화를 관찰하였다. 두 번째 단계적 연속 실험은 슬래그의 중화 효율의 지속성을 알아보기 위해 10일간 실시하였다. 직경 10 cm의 아크릴원통에 중화제를 채운 후 위에서 AMD를 주입하고 24시간 반응을 시킨 다음 아래쪽으로 반응수를 배수시켰다. 다시 새로운 AMD를 주입하고 24시간 이후 배수시키는 동일한 과정을 10회 반복하였다. 주입과 배출시에 일어날 수 있는 교란을 최소화하기 위해 30분간에 걸쳐 느리게 주입과 배출이 이루어지도록 하였다. 계속적으로 AMD가 공급되는 연속실험이 좀더 현실적이지만 사용되는 AMD의 양이 대단히 많이 필요한 제약 때문에 연속실험을 하지 못하고 단계적 방법으로 대체하였다. 주입되는 AMD의 성분과 24시간의 체류시간을 거친 물 시료를 매일 분석하였다. 세 번째 중금속 흡착 실험은 중금속의 제거효과를 뚜렷하게 보기 위하여 Ni, Cu, Co, Zn를 AMD에 첨가하여 AMD보다 높은 중금속 농도(약 30 mg/l)를 인위적으로 제조한 후 4 L의 비이커에서 석회석, 슬래그와 각각 24시간 반응을 시켰다. 또한 Fe와 Al의 침전이 중금속 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 중류수에 황산(H_2SO_4)을 넣어 pH를 AMD와 같게 조정된 인공수에 중금속만을 첨가한 후 동일한 실험을 하였다. 네 번째 슬래그의 크기에 따른 반응 정도를

알아보기 위해 3가지 크기(5 mm 이하, 5~20 mm, 20 mm 이상)로 슬래그를 분류한 뒤 이들을 각각 4L의 비이커에 채운 후 AMD와 24시간 반응을 시킨 후 매시간 물시료를 채취하여 분석하였다.

시료 채취 및 분석 결과

실험에 사용된 AMD는 1999년 5월 29일 경북 문경의 성봉탄광에서 채취하였으며 분석 결과 pH 2.98, Fe 121.1 mg/l, Al 58.78 mg/l, Mn 29.18 mg/l, SO_4^{2-} 1,679 mg/l 등으로 전형적인 산성광산배수의 특성을 보였다. AMD 중화제로 사용한 전기로 슬래그는 인천제철에서 구하였으며, 석회석은 경북 문경의 갑정 광산에 건설중인 처리장에서 사용하는 석회석을 사용하였다. 두 중화제의 XRF분석결과 석회석의 주성분은 CaO 53.32%, Na_2O 5.23%, SiO_2 1.59% 등으로 나타났으며, 슬래그의 경우는 CaO 22.27%, SiO_2 14.96%, Total Fe 30.06%, MgO 5.5%, Al_2O_3 6.72%등으로서 슬래그가 SiO_2 , Na_2O , MgO, MnO 등의 함량이 석회석에 비해 높는데 반해 CaO는 1/2 이하의 함량을 보였다.

실험 결과 및 고찰

고정 실험 결과

pH는 24시간 경과 후 석회석에서는 7.09, 슬래그에서는 8.4로 슬래그에서 1.3이상 높게 나타났다(Fig. 1-(A)). 석회석을 사용할 경우 $CaCO_3$ 함량이 높을수록 알칼리도의 생성이 좋은 것으로 알려져 있으나(Nairn et al., 1992) 석회석이 가진 CaO 함량의 1/2 정도 밖에 되지 않는 CaO 함량을 가진 슬래그에서 이렇게 더 높은 pH를 나타내는 것은 슬래그내에 존재하는 CaO가 일부는 분순물과 반응하지 않고 그대로 배출된 Free CaO이기 때문에 결정광물인 방해석으로 존재하는 석회석보다 AMD와의 반응이 더 잘 일어난 것으로 보인다. 또한 분순물과 결합된 화합물 형태로 존재하는 CaO 역시 석회석보다는 덜 안정

Table 1. Chemical compositions of treatment materials by XRF analysis (unit in wt.%)

	limestone	slag
SiO_2	1.59	14.96
CaO	53.32	22.57
T-Fe	0.11	30.06
Na_2O	5.23	17.2
Al_2O_3	0.17	6.72
MgO	0.19	5.5
MnO	0	3.96
K_2O	0	0.02
TiO_2	0	0.67
P_2O_5	0	0.28
LOI	39.33	-1.86
Total	99.94	100.08

* T-Fe : Total Fe

* LOI (Loss On Ignition) : mostly organics, carbonates, and sulfates(30 minutes at 950°C)

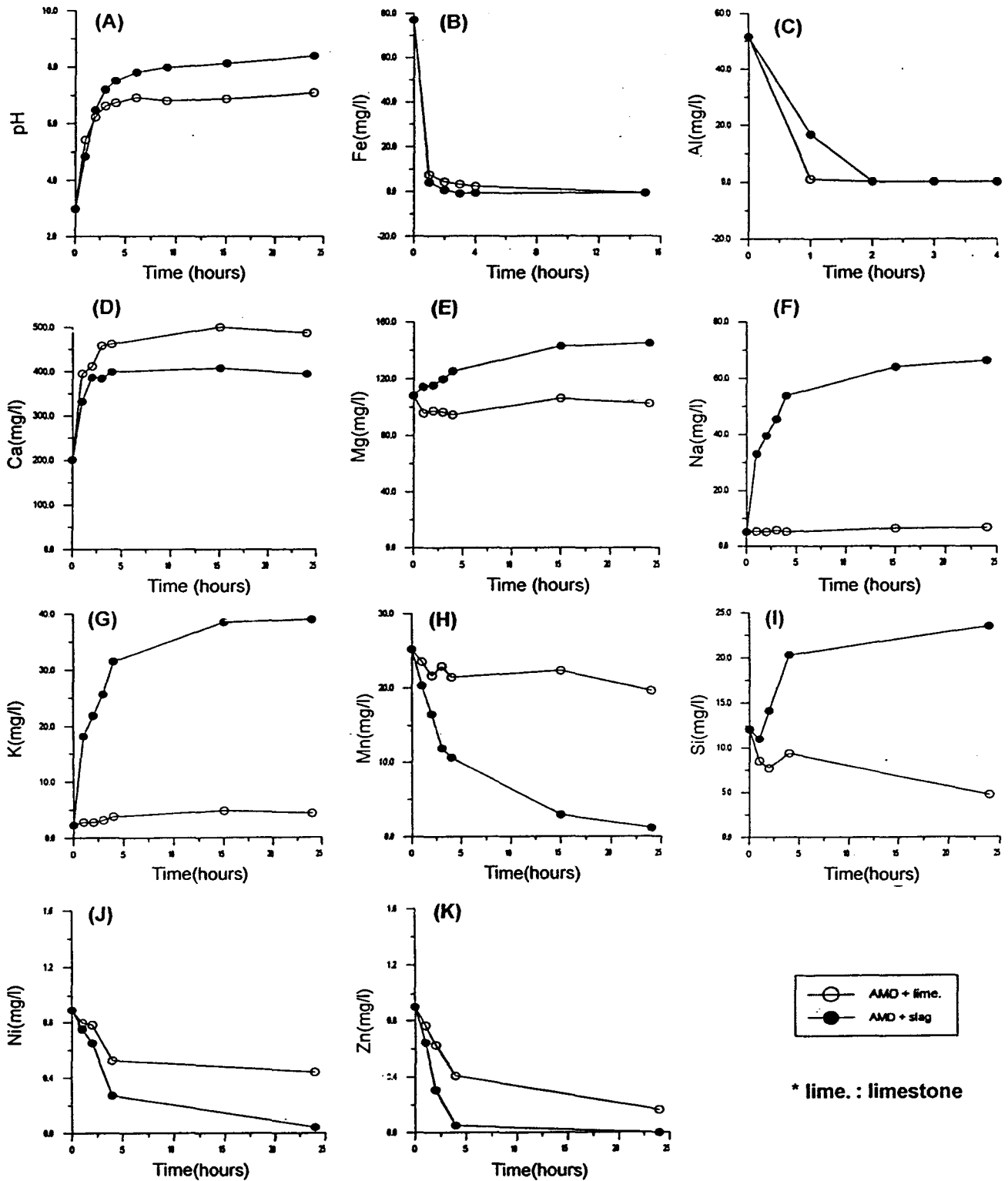


Fig. 1. Variations of contents of elements and pH in fixed experiment

된 상태이기 때문에 쉽게 반응이 일어났을 것으로 판단된다.

Fe는 초기 77 mg/l에서 슬래그의 경우 반응 3시간만에 100% 제거를 보였으나 석회석에서는 3시간후 3.19 mg/l로 95.9%의 제거율을 보였으며(Fig. 1-(B)) Al은 반응 2시간 후 양쪽 중화

제에서 모두 100% 제거되었다(Fig. 1-(C)). Ca는 석회석에서 더 많이 용출되었으며(Fig. 1-(D)), Mg는 슬래그에서 그 양이 증가하였다(Fig. 1-(E)). Na와 K는 석회석에서는 용출량이 없는 것으로 나타났으나 슬래그에서는 각각 66.36 mg/l와 38.85

mg/l로 증가했다(Fig. 1-(F),(G)). 이는 제철공정 중 맥석에서 Fe를 뽑아내는 과정에서 사용하는 탈황제나 탈인제인 NaOH, Na₂CO₃, KOH에 의해 슬래그의 Na와 K의 함량이 높아졌기 때문인 것으로 판단된다(유병돈 외, 1992). Mn은 석회석에서는 거의 제거되는 양이 없는 것으로 나타남에 비해 슬래그에서는 약 89%의 제거율을 보였고(Fig. 1-(H)) Si는 석회석에서는 제거양상을, 슬래그에서는 증가양상을 나타냈다(Fig. 1-(I)). 이는 CaO의 경우와 유사하게 슬래그내의 Si가 비정질상태로서 결합의 안정도가 떨어지는 상태로 석회석보다 많이 함유되어 있기 때문으로 판단된다. Ni와 Zn는 슬래그에서는 대부분 제거되었으나 석회석에서는 각각 50%와 82%의 제거율을 보였다(Fig. 1-(J), (K)).

단계적 연속 실험 결과

10일간의 실험에서 pH는 고정실험에서와 마찬가지로 슬래그에서 더 높은 값을 유지하였다(Fig. 2-(A)). Fe와 Al은 석회석과 슬래그 모두에서 첫날부터 대부분 다 제거되며 10일째에도 제거효능의 저하는 나타나지 않았다(Fig. 2-(B),(C)). AMD의 보관 중에 pH와 원소의 농도변화가 있을 수 있으므로 pH는 매번, 원소들은 처음과 마지막 열번째 주입수에 대해 분석을 시행하였는데 오직 Fe만이 감소하였다(Fig. 2-(B)). 용기에 보관중에도 pH의 변화가 없었으며 용기의 벽면과 바닥에 소량의 오렌지색의 침전물이 발생하는 것을 볼 때 Fe만의 농도가 시일이 경과하면서 감소한 것은 시료를 보관하는 용기에 Fe가 흡착되었기보다는 철수산화물로 침전되기 때문인 것으로 판단된다. Ca는 슬래그와 반응에서는 650 mg/l로 일정수준을 유지하였으나, 석회석에서는 500 mg/l에서 650 mg/l 사이의 변화

를 보였다(Fig. 2-(D)). Mg는 슬래그에서는 150 mg/l에서 170 mg/l의 사이를, 석회석에서는 90 mg/l에서 115 mg/l 사이의 값을 보였다(Fig. 2-(E)). Si는 슬래그와의 반응에서 최고 10 mg/l 정도가 용출되나 시일이 지나면서 감소하였다(Fig. 2-(F)).

중금속 흡착 실험 결과

초기 약 30 mg/l의 중금속(Ni, Cu, Co, Zn)을 용해시킨 용액이 중화제와 24시간의 반응을 거친 후 슬래그에서는 그 양이 대부분 제거되었으나 석회석에서의 제거효율은 슬래그보다 낮았다. AMD와 반응한 경우가 인공산과 반응한 경우보다 더 급격한 용존산소(Dissolved Oxygen)의 감소를 보이는 것은(Fig. 3-(A)) AMD에 다량 존재하는 Fe나 Al이 산화물로 침전하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 인공산을 사용한 경우 용존산소의 변화가 거의 없는 것은 Fe와 Al과 달리 중금속들은 산화물로 침전이 되지 않기 때문인 것으로 판단된다. Ni는 슬래그와의 반응에서는 거의 100%의 제거율을 보였으나 석회석과의 반응에서는 AMD의 경우는 35.6%, 인공산의 경우는 30.98%의 제거율을 보였다(Fig. 3-(B)). Zn는 슬래그에서는 100%, 석회석에서는 AMD의 경우는 55%, 인공산의 경우는 61.6%의 제거율을 보였다(Fig. 3-(C)). Co 역시 슬래그에서는 거의 100%의 제거 효율을 보였으나 석회석에서는 AMD와는 28.87%, 인공산과는 27.48%의 제거율을 보였으며(Fig. 3-(D)) Cu는 4개의 반응조에서 모두 100%의 제거효율을 나타냈으나 제거 속도는 슬래그에서 더 빠른 것으로 나타났다(Fig. 3-(E)). 즉, 모든 미량금속(Ni, Zn, Cu, Co)들은 AMD와 인공산 반응조 모두에서 석회석보다는 슬래그와 반응할 때 더 많이 제거되었으며, 또한 AMD에 중금속을 첨가한 용액에서 인공산에 중금속

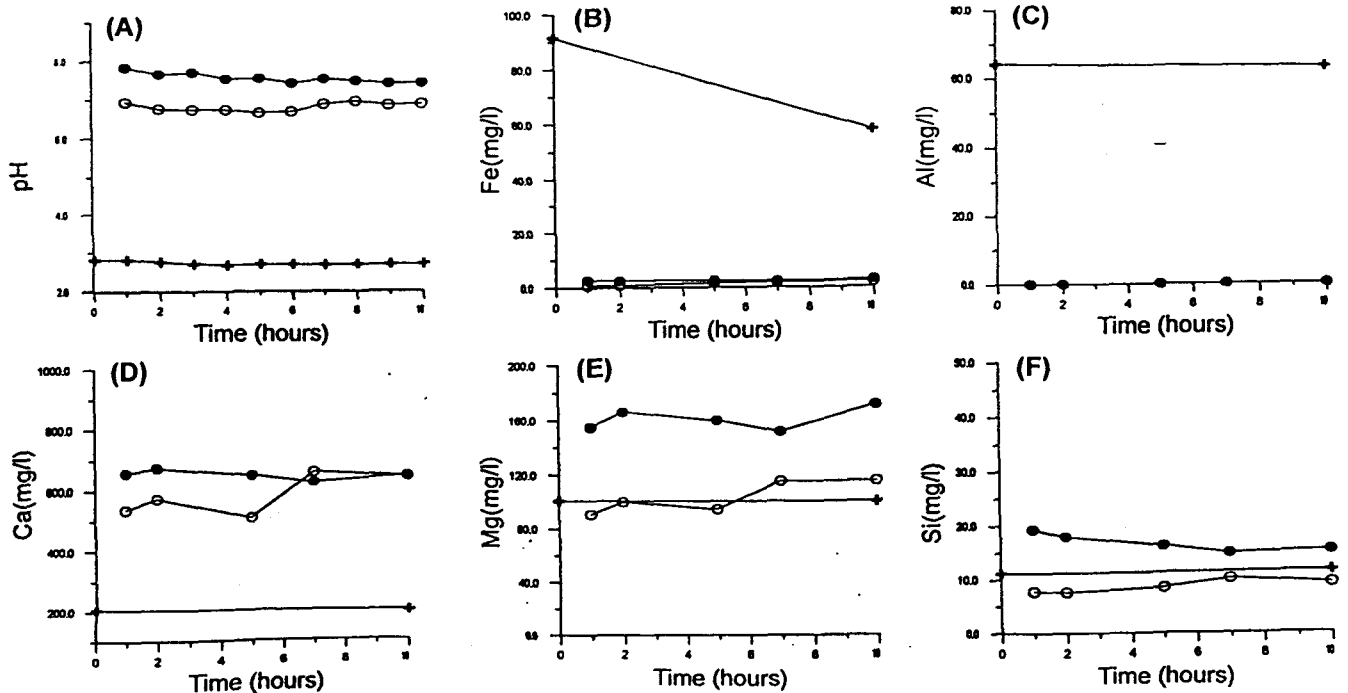


Fig. 2. Variations of contents of elements and pH in continuous step experiment

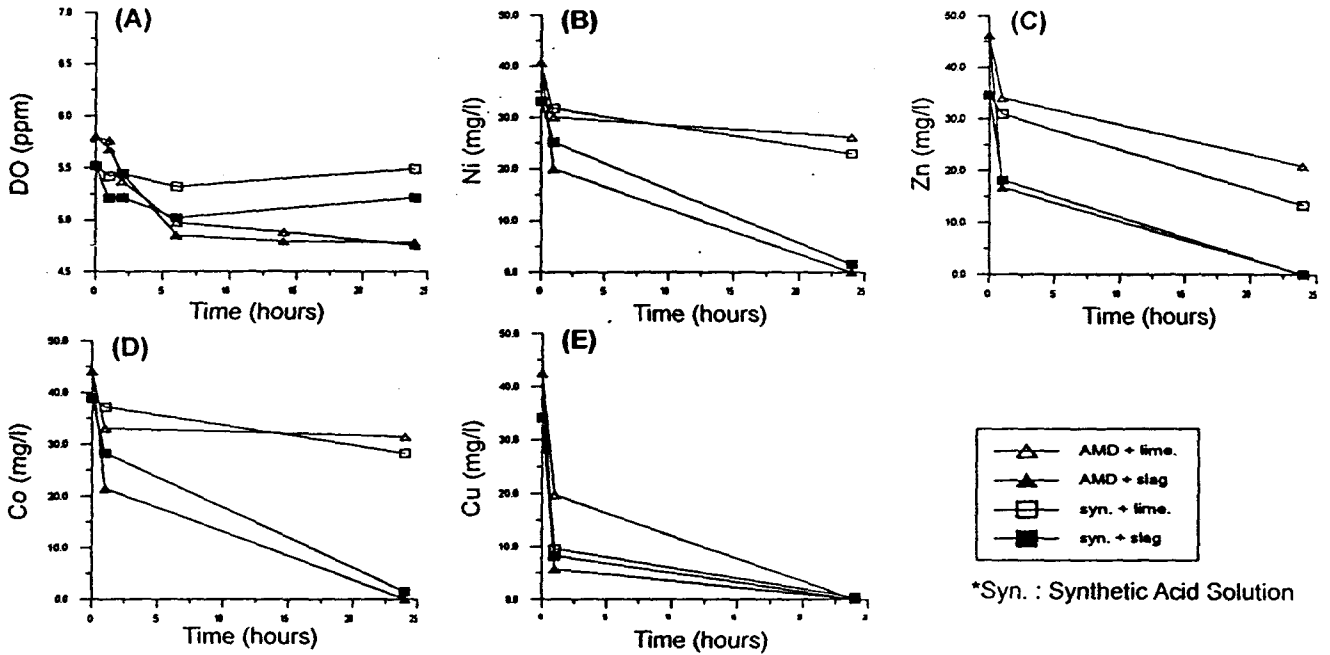


Fig. 3. Variations of trace elements contents and dissolved oxygen in removal experiment for trace element

을 첨가한 용액보다 더 많은 양의 중금속이 제거되었다. 이는 중금속이 Fe나 Al산화물이 침전할 때 상당량 공침되거나 흡착되며 그 나머지 부분만이 자체 수산화물을 형성하여 침전되거나 중화제에 흡착되었을 가능성을 제시한다. 그러나 이번 실험에서 나타난 pH는 최고 8.3 정도로서 각 금속들이 자체 수산화물을 형성할만큼 충분히 높지는 않았으며, 석회석에 비해 슬래그와의 반응에서 중금속 제거가 훨씬 잘 일어났으나 두 중화제간의 pH 차이가 약 1 정도밖에 되지 않았다는 것을 볼 때 자체 수산화물로서의 침전보다는 중화제에의 흡착효과가 더 큰 것으로 판단된다. 즉, 슬래그가 지닌 다공성이 중금속의 흡착 제거에 상당한 역할을 수행하는 것으로 생각된다. 또한 철 산화물에 대한 중금속의 우수한 흡착성질을 감안한다면(이정원의, 1998) 슬래그가 지닌 다량의 Fe 성분이 중금속의 제거에 큰 역할을 했을 가능성도 고려할 수 있다.

크기 효과 실험 결과

슬래그의 크기별 효과에서는 슬래그의 크기가 작을수록 처리재로서의 효과가 더 잘 나타나는 것으로 나타났다. pH의 경우 24시간 반응 후 작은 크기(5 mm 이하)의 슬래그에서는 8.87로 굵은 크기(20 mm 이상)에서의 8.40보다 더 큰 값을 보였으며(Fig. 4-(A)), Fe와 Al의 경우도 그 차이는 미세하나 슬래그의 크기가 작을수록 더 빠른 제거 양상을 보였다(Fig. 4-(B), (C)). Fe와 Al은 다른 금속들에 비해 낮은 pH에서 수산화물형태로 침전을 하기 때문에 실험에 사용된 정도의 크기 분류에서는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 생각된다. Na와 K는 고정실험결과와 동일하게 용출되는 것으로 나타나는데 그 크기가 작을수록 더 많은 양이 용출되었다(Fig. 4-(D),(E)). 이들 값은 3가지로 나눈 크기분류에서 20 mm이상의 크기와 5~20 mm의 크기는 결과에서 큰 차이를 보여주지 않았지만 5~20

mm의 크기와 5 mm 이하의 크기에서는 그 값의 차이가 큰 것으로 나타나 크기에 민감함을 보여 주었다. Mn, Ni, Zn 역시 24시간 경과 후에는 3가지 크기에서 모두 거의 완벽하게 제거가 되는 것으로 나타나나 그 제거 속도는 슬래그의 크기가 작을수록 더 빨랐다(Fig. 4-(F), (G), (H)). 즉, 슬래그의 크기가 작을수록 비표면적이 증가해 반응이 더 잘 일어남(류경근 외, 1996)을 확인하였다. 이상의 결과에서 슬래그 또한 다른 처리재와 마찬가지로 현장에 적용함에 있어 이러한 크기 효과를 고려해 최적의 효과를 낼 수 있는 크기 선정 작업이 선행되어야 하리라고 사료된다.

결론

제강 슬래그를 이용한 AMD의 중화처리를 실시해 본 결과 슬래그의 중화제로서의 효용성을 확인할 수 있었다.

1). 슬래그와 석회석을 AMD와 24시간 반응시킨 고정 실험에서는 슬래그가 석회석보다 1.3이상의 높은 pH를 나타냈고, Fe와 Al의 제거 효율도 우수함을 보였다. Ca는 석회석에서 더 많이 용출되었고, Mg는 슬래그에서 많이 용출되었으며 Mn은 슬래그에서 크게 제거되는 양상을, Si는 슬래그에서 다소 용출되는 양상을, 그리고 미량으로 존재하는 중금속은 석회석보다 슬래그에서 훨씬 잘 제거되는 양상을 보였다.

2). 10일간 진행된 연속단계실험결과에서도 슬래그가 더 높은 pH를 계속 유지하였고 Fe와 Al의 제거 효율의 저하는 나타나지 않았다.

3). 인위적으로 중금속을 약 30 mg/l 첨가한 후 석회석, 슬래그와 각각 반응시킨 경우 Ni, Co, Cu, Zn 모두 슬래그에서 훨씬 높은 제거 효율을 보였다. 이것은 슬래그가 지닌 다공성과 높은 Fe 함량이 중금속의 흡착제거에 효능이 있다는 것을

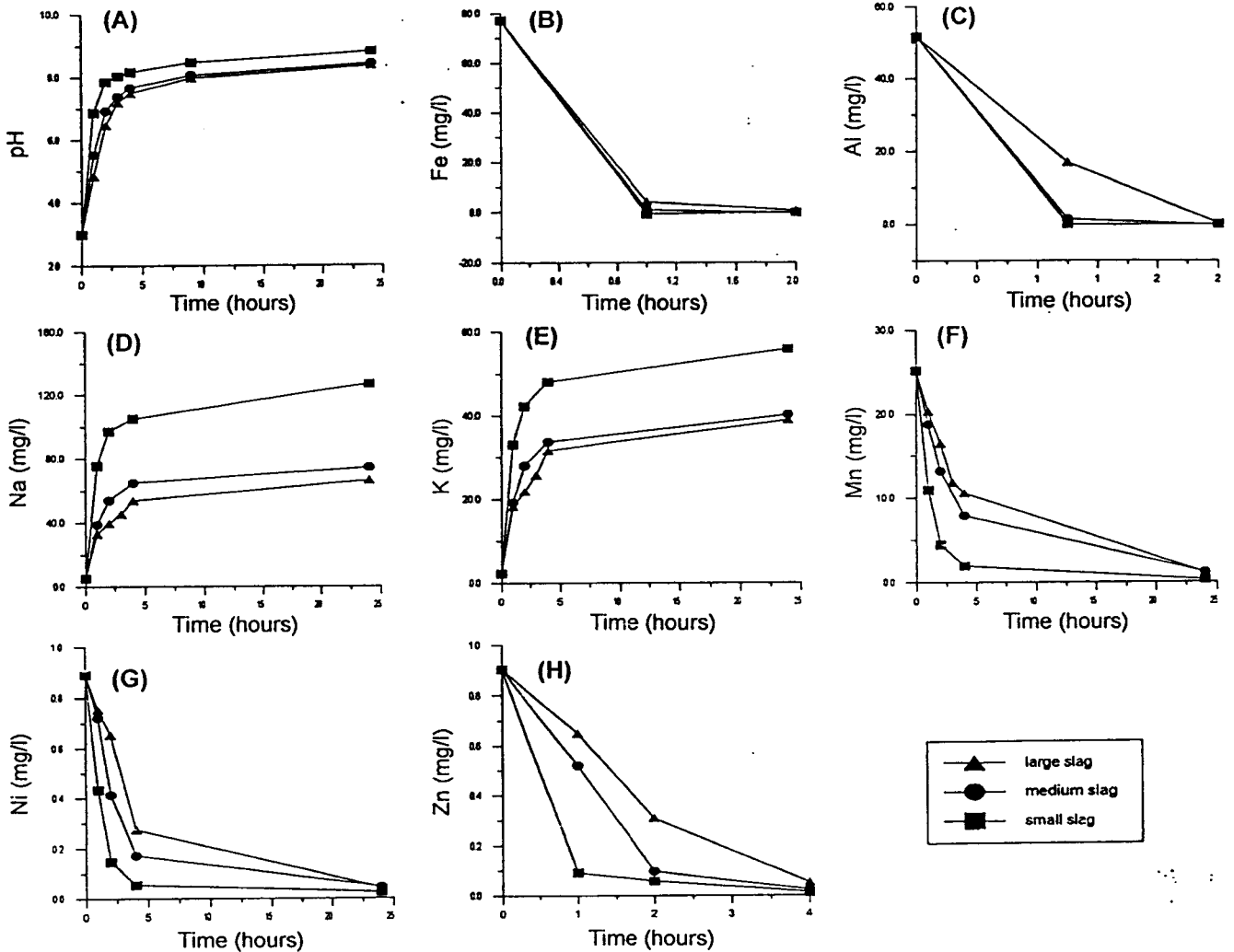


Fig. 4. Variations of contents of elements and pH in size effect experiment

나타낸다. 황산(H_2SO_4)으로 pH를 AMD와 동일하게 맞춘 증류수와의 반응에서는 AMD에서보다 제거 효율이 떨어졌는데 이는 AMD내에 존재하는 Fe와 Al의 산화물이 침전할 때 공침되거나 흡착되는 중금속의 양이 상당함을 의미한다. 인공산과의 반응에서는 용존산소값의 변화가 없었음에 비해 AMD와의 반응에서는 용존산소값의 감소가 크다는 것이 이를 뒷받침한다.

4). 슬래그의 크기를 3가지(5 mm이하, 5~20 mm, 20 mm이상)로 나누어 실시한 실험에서는 슬래그의 크기가 작을수록 더 높은 pH 상승과 더 효과적인 Fe와 Al 그리고 Mn, Ni, Zn 등의 중금속 제거 양상을 보여 비표면적의 증가로 인한 반응성의 증가를 나타냈다.

참고문헌

김주용, 전효택, 정명채, 1999, 산성광산배수의 처리를 위한 중화제로서 폐각류의 이용가능성 평가, 한국자원공학회지, V.36, No.5, p.319-327.
 류경근, 이상훈, 안종만, 박재구, 1996, 석회석을 이용한 산성폐수의

중화처리에 관한 연구, 한국자원공학회지, V.33, p.226-232.
 사단법인 대한토목학회, 1997, 전기로 슬래그를 사용한 도로포장 건설시공지침.
 유병돈, 허완옥, 이진호, 이계영, 1992, 철강기술 II, 제강부분, 산업과학기술연구소, pp.160.
 유정훈, 문한영, 1997, 제강 슬래그를 콘크리트 골재로 사용하기 위한 연구, p.4-7.
 이정원, 현재혁, 조재범, 1998, 산업부산물(제강 슬러지, 제강 슬래그)을 이용한 시안 흡착 제거, 한국토양환경학회지, V.3, No.2, p.89-99.
 한국철강협회, 1999, 철강 슬래그 재활용실적(98).
 Down C. G. and Stocks J., 1978, Environmental impact of mining, Applied science publisher Ltd, pp.370.
 Dugan P. R., 1986, Prevention of formation of acid drainage from high sulfur coal refuse by inhibition of iron and sulfur oxidizing micro-organisms, Biotechnology, V.29, p.41-54.
 Hedin R. S., Watzlaf G. R. and Nairn R. W., 1994, Passive treatment of acid mine drainage with limestone, Jr. of Environmental Qual., V.23, No.6, p.1338-1345.
 Hedin R. S. and Nairn R. W., 1993, Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage ; Constructed

- wetlands for water quality improvement, Moshiri G. A., Lewis publisher, p.187-195.
- Hedin R. S. and Watzlaf G. R., 1994, The effect of anoxic limestone drains on mine water chemistry, *Proceedings of 1994 International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, April 24-29, 1994, Pittsburgh, PA, p.185-184.
- J. C. Choi and T. R. West, 1994, Evaluation of Phosphate Pebble as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment, *Jr. of the Korean Society of Groundwater Environment*, V.1, No.1, p.16-22.
- J. Y. Kim, H. T. Chon and D. G. Oh, 1995, Neutralization Processes of Acid Mine Drainage from the Abandoned Donghae Coal Mine, *Jr. of the Korean Society of Groundwater Environment*, V.2. No.1, p.38-47.
- Nairn R. W., Hedin R. S. and Watzlaf G. R., 1992, Generation of alkalinity in an anoxic limestone drain, *Proceedings of 1992 National meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation*, Duluth, Minnesota, p.206-219.
- Senguta M., 1993, Environmental impacts of Mining(Monitoring restoration and Control), Lewis publisher, pp.494.
- Skousen J. G. and Ziemkiewicz P. F., 1995, Acid Mine Drainage ; Control and Treatment, West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, pp.255.
- US EPA, 1971, Studies of limestone treatment of acid mine drainage, Part II, water pollution control research series W72-06849, pp. 135.