ISSN 0367-6315 (Print) / ISSN 2288-2162 (Online)
Korean J. Soil Sci. Fert. 47(6), 533-539 (2014)
http://dx.doi.org/10.7745/KJSSF.2014.47.6.533

Article

Fly Ash Application for Reduction of Acid Mine Drainage (AMD) as Runoff and Leachate Released from Mine Waste Disposal Sites

Se Jin Oh, Sung Woo Moon, Seung Min Oh, Sung Chul Kim[1], Yong Sik Ok, Bup Yeol Lee, Sang Hwan Lee[2], and Jae E. Yang*

Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea
[1]Department of Bioenvironmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
[2]Technology Research Center, Korea Mine Reclamation Corporation, Cheonan 331-803, Korea

(Received: November 20 2014, Revised: December 24 2014, Accepted: December 24 2014)

Mine wastes such as acid mine drainage (AMD) can cause the detrimental effects on surrounding environment, thereby eventually threatening human health. Main objective of this study was to evaluate the neutralizing effect of fly ash (FA) as a stabilizing material AMD. Field plot was constructed in a coal waste depot which has caused aluminium-whitening adjacent to the stream. Different mixing ratios of FA were applied on a top of the soil, and then the physicochemical properties of runoff and soil were monitored. Constructed plots were as following: control (mine waste only (W)), mine waste + 20% (w w^{-1})of FA (WC20M), mine waste + 40% (w w^{-1})of FA (WC40M), and WC40M dressed with a fresh soil at the top (WC40MD). Result showed that initial pH of runoff in control was 5.09 while that in WC40M (7.81) was significantly increased. For a plot treated with WC40M, the concentration of Al in runoff was decreased to 0.22 mg L^{-1} compared to the W as the control (4.85 mg L^{-1}). Moreover, the concentration of Fe was also decreased to less than half at the WC40M compared to the control. Application of FA can be useful for neutralizing AMD and possibly minimizing adverse effect of AMD in mining area.

Key words: Acid mine drainage, Fly ash, Mine waste, Neutralization

Average values of Pb, Al, Fe, Ca, SO_4 concentration in water samples (n = 3)

		Pb	Al	Fe	Ca	SO_4
		---------- mg L^{-1} ----------				
Runoff	W	NDa	4.85±0.22c	0.29±0.04c	10.9±0.75b	15.7±0.53a
	WC20M	0.01±0.01b	0.37±0.07b	0.21±0.05b	13.4±1.82b	42.2±2.23c
	WC40M	0.01±0.01ab	0.22±0.03ab	0.12±0.03a	51.2±1.84c	86.5±5.19d
	WC40MD	NDa	0.06±0.03b	0.12±0.02a	7.01±0.37a	28.3±2.98b
Leachate	W	0.09±0.03a	26.65±3.39c	0.24±0.05b	450±19.5b	2074±220b
	WC20M	0.06±0.01a	0.35±0.09a	0.35±0.05c	300±14.1a	866±50.6a
	WC40M	0.08±0.03a	12.47±1.32b	0.16±0.03a	571±27.4c	2603±232c
	WC40MD	0.09±0.01a	3.58±0.41a	0.3±0.05bc	595±17.7c	2220±283bc

*Corresponding author : Phone: +82332506446, Fax: +82332416640, E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr
§Acknowledgement: This research was supported by "Optimum Remediation Technology for Heavy Metal Stabilization and soil Amelioration" through the Mine Reclamation Corporation (MIRECO), funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy.

Introduction

우리나라는 1960년대부터 1980년대 중반까지 석탄산업을 중심으로 급격한 경제발전을 이루었다. 그러나 1980년대 후반 이후, 에너지원이 석탄에서 석유와 가스로 대체되며 석탄산업은 점차 사양되었고 (Jo et al., 2007b; Kim et al., 2009; Lee et al., 2009; Oh et al., 2011a; Yang et al., 2006), 1989년부터 석탄산업합리화사업단에 의해 대부분의 석탄광산이 휴·폐광되어 2013년 현재 약 3개소만이 가행 중에 있으며, 휴·폐광되는 광산수가 증가함에 따라 약 2억 톤 이상의 폐석이 사면에 방치되어 있는 것으로 보고되고 있다 (Yang et al., 2006).

대부분의 휴·폐광산에는 채굴과정 및 선별과정에서 발생한 폐석이 그대로 방치되어 있으며, 가행 광산의 경우에도 적치장을 만들어 폐석을 단순 적치시켜 놓고 있는 실정이다. 이러한 폐석이 대기와 강우에 노출될 경우 산성광산폐수 (Acid Mine Drainage; AMD)를 발생시키게 되고, 인근 수계로 유입되어 황화현상이나 백화현상 등의 수질오염을 일으키게 된다 (Yoo et al., 2005). 또한 폐석 내에 유해중금속이 존재할 경우에는 비산이나 강우에 의해 주변 환경으로 유입되어 하천생태계를 파괴시키거나 인근 농경지를 오염시켜, 결국 중금속의 인체유입 등의 심각한 문제를 유발시킬 수 있다 (Jeon et al., 2001).

AMD를 정화하기 위한 연구는 그 동안 많이 이루어져왔으며, 일반적으로 중화물질 (석회석, 제강슬래그 등)을 이용하여 산도를 높여 가용성 중금속을 불용성 형태로 변환시키거나 흡착시키는 방법을 이용한다 (Kim et al., 2004; Kim et al., 2011).

한편 석탄산업의 사양화에도 불구하고 석탄자원은 수입에 의존하여 지속적으로 사용되어 왔으며, 이에 따라 국내의 화력발전소에서는 매년 많은 양의 석탄회가 발생하고 있다 (Jo et al., 2007a). 매년 발생하는 석탄회는 대부분이 매립지에 매립되고 있으나, 최근 매립용량의 부족, 비산먼지 등의 문제를 일으키고 있는 실정이다 (Kim et al., 2008). 그러나 석탄회는 화학적으로 SiO_2, Al_2O_3 등이 70% 이상이며, Ca를 다량 함유하고 있어 포졸란성 또는 알칼리특성을 지니고 있어 산성 물질의 pH 중화, 고형화가 가능하다. 또한 물리적으로 다공성 구형입자이며, 입도 1~100 μm, 비표면적 2,000~4,000 $cm^2\ g^{-1}$의 특성을 지니고 있어 흡착제로 활용이 가능하다 (Oh et al., 2011a).

따라서 본 연구에서는 폐광산 지역 석탄폐석 적치장의 AMD 발생을 억제하기 위하여 중화물질로써의 석탄회 활용 가능성을 평가하고자 현장실증시험을 실시하였으며, 석탄회 처리 후 폐석 적치장의 유출수와 침출수의 pH, EC, 중금속, 양이온, 음이온의 농도를 조사하여 그 효율성을 평가하였다.

Materials and Methods

현장처리구 구성 및 시료채취 강원도 삼척시 도계읍에 위치한 경동탄광 상덕광업소 (1974년 창립, 2013년 현재 가행)에 적치되고 있는 폐석은 주변 자연경관을 훼손시키고 있으며, 폐석으로부터 발생하는 유거수와 침출수는 인근 수계로 유입되어 백화현상을 일으키는 등 심각하게 수생태계를 파괴하고 있는 실정이다. 현장 실험을 위해 폐석적치장 입구에 7개의 현장 처리구를 구성하였다 (Table 1). 각 처리구의 규격은 길이 약 10~15 m, 폭 3 m, 깊이 1.5 m로 하였다. 처리구는 사면형 4개와 평면형 3개로 나누어 구성하였으며, 유거수와 침출수 (1.5 m)를 수집할 수 있는 집수조를 설치하였다. 폐석으로부터 발생하는 산성광산배수의 중화를 목적으로 사용된 석탄회는 한국동서발전의 동해화력발전소에서 발생하는 비산재 (Fly Ash: FA)를 처리하였다. 현장처리구의 모니터링은 강우가 있는 시점을 기준으로 처리구 내 폐석과 강우에 의해 생성된 침출수 및 유거수를 수집하여 분석하였다. 폐석의 경우에는 pH, EC, 중금속 함량 (Cd, As, Pb, Zn, Ni, Cu, Mn), 유거수와 침출수의 경우에는 pH, EC, 수용성 중금속 함량, 수용성 Fe, Al, 양이온 (Ca, Mg, K), 음이온 (Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, NO_3^-) 함량을 분석하였다. 수질시료의 pH, EC는 현장에서 바로 측정하였으며, 분석항목에 따라 산 (HNO_3)을 처리하여 pH 2이하의 상태로 시료병에 넣어 냉장 보관한 후 분석하였다 (Kim et al., 1995).

공시재료의 분석 폐석의 화학적 조성 분석은 X선 회절분석 (Rigaku, D/Max-2200, Japan), X선 형광분석 (Rigaku, ZSX-100e, Japan)을 이용하여 수행하였고, pH 및 EC는 토양 및 식물체분석법 (NAIST, 2000)에 준하여 고형물과 물의 비율을 1:5로 혼합 후 진탕하고 Mettler toredo사의 pH, EC meter (S-20K, S-30K)로 측정하였다. 중금속 함량은 토양오염공정시험기준 (ME, 2002, 2010)에 준하여 0.1 M HCl과 왕수 (aqua regia)로 추출한 후, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, Thermo, iCAP 6000 series)를 이용하여 분석하였다. 수거된 유거수 및 침출수의 중금속 함량은 ICP-OES, 양이온은 AAS (PerkinElmer, pinAAcle 900F), 음이온은 IC (Ion Chromatography, DIONEX,

Table 1. Description for treatment of field experiment by slope type.

Plot	Treatment
W	Mine wastes only
WC20M	[Mine wastes and Fly ash 20% (w w^{-1})] Mixed
WC40M	[Mine wastes and Fly ash 40% (w w^{-1})] Mixed
WC40MD	[Mine wastes and Fly ash 40% (w w^{-1})] Mixed + Fresh soil

Table 2. Chemical properties of mine waste and fly ash (n = 3).

	pH	EC	CEC†	OM‡
	1:5	dS m^{-1}	cmol(c) kg^{-1}	%
Mine waste	4.35±0.36	0.19±0.02	15.8±0.75	15.3±0.15
Fly ash	9.84±0.68	2.46±0.17	34.8±2.64	17.7±0.59

†CEC: Cation exchangeable capacity, ‡OM: Organic matter

Table 3. Average of heavy metal concentration in mine waste and fly ash (n = 3).

		Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Al	Fe
		mg kg^{-1}						
Mine waste	Available†	ND*	0.98±0.06	6.54±0.84	6.84±0.13	3.84±0.52	483±21.3	251±39.5
	Total‡	ND	32.9±2.36	74.5±5.13	87.2±1.49	46.0±3.76	11,098±162	27,978±312
Fly ash	Available	ND	0.03±0.02	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	ND	15.9±0.95	24.9±3.26	27.2±4.61	12.8±0.87	25,459±419	10,566±79.2

†0.1 M HCl extraction, ‡Aqua regia extraction, *Not detected

DX-320)를 이용하여 정량하였다. 유거수 및 침출수의 알루미늄 (Al) 화학종은 Visual MINTEQ Program을 이용하여 FA 처리에 따른 화학종 변화를 확인하였다.

Results and Discussion

공시재료의 특성 본 연구에 사용된 공시재료의 이화학적 특성은 Table 2와 같다. 폐석의 평균 pH는 4.35로 산성을 띄고 있으며, 평균 EC는 0.188 dS m^{-1}으로 낮게 나타났다. 또한 비산재의 평균 pH는 9.84로 알칼리성을 띄어 폐석의 산성을 중화시킬 수 있을 것으로 판단되며, 평균 EC는 2.46 dS m^{-1}으로 높게 나타났다. 이는 석탄회가 다량의 이온을 함유하고 있는 특성의 결과로 판단된다.

폐석의 중금속 함량은 2009년 전후의 토양오염기준치를 모두 만족하는 것으로 나타났으나 (Table 3), Fe과 Al의 0.1 M HCl 함량은 각각 251 mg kg^{-1}, 483 mg kg^{-1}, 왕수추출법에 의한 총함량은 각각 27,978 mg kg^{-1}, 11,098 mg kg^{-1}로 높게 나타났다. Fe과 Al의 가용성 함량과 총함량의 차이로 미루어 볼 때, Fe에 비해 Al이 폐석 내에서 수용태 또는 치환태로 존재하는 비율이 높은 것으로 판단된다. 이러한 특성은 연구지역 주변 수계의 Al에 의한 백화현상을 잘 설명해 준다. 따라서 본 논문에서는 폐석과 유거수 및 침출수 내의 Al의 함량 변화에 초점을 맞추어 기술하였다.

석탄회의 중금속 함량 또한 모두 2009년 개정 전·후의 토양오염기준치를 모두 만족하는 것으로 나타났다. 그러나 Fe과 Al의 총함량은 각각 25,459 mg kg^{-1}, 10,566 mg kg^{-1}으로 높게 나타났으며, 0.1 M HCl 함량은 검출한계 이하로 나타났다.

폐석 및 석탄회의 원소조성 (XRF) 분석결과는 Table 4와 같다. 폐석의 주요 광물은 석영 (Quartz: SiO_2), 백운모 (Muscovite: $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$)로 규소 및 알루미늄이 다량 함유된 광물 종으로 구성되어있음을 알 수 있었으며, 이는 XRF 분석결과와도 일치함을 알 수 있었다. 석탄회의 XRD 분석결과 주요 광물조성은 석영 (Quartz: SiO_2), 뮬라이트 (Mullite: $Al_6Si_2O_{13}$)인 것으로 나타났으며, XRF 분석결과 역시 규소와 알루미늄 산화물이 높게 나타났다. 이는 2 theat값이 21.0, 26.7일 때 석영 피크가 확인되며, 26.6, 33.0일 때 뮬라이트 피크가 확인된다는 선행연구와 일치하는 결과이다 (Roo et al., 2003).

Table 4. Result for XRF for mine waste and fly ash.

	Mine waste	Fly ash
	%	
SiO_2	49.8	39.4
Al_2O_3	27.7	24.2
Fe_2O_3	9.15	6.89
SO_3	1.12	4.31
K_2O	6.28	3.94
CaO	2.13	17.8
TiO_2	2.50	1.59
MgO	0.486	0.908
Na_2O	0.270	0.149
P_2O_5	0.125	0.451
MnO	0.102	0.0953
CuO	0.0235	0.0168
NiO	0.0212	0.0121
ZnO	0.0237	0.0178
LOI.†	0.4019	0.317
Total	100.1333	100.097

†Loss of ignition

현장실증시험 처리구 폐석의 특성 변화 현장 처리구를 설치한 후 강우가 발생한 시점을 기준으로 총 3회에 걸쳐 모니터링하였다. 사면형 처리구 폐석의 pH와 EC의 모니터링 결과를 Table 5에 나타내었다. 모니터링 기간 동안 대조구 폐석의 pH는 4.47–5.56의 범위 (평균 pH 5.10)를 보였으며, 폐석에 석탄회를 적용한 처리구의 pH는 석탄회의 처리량에 따라 석탄회 20% 혼합 처리구에서 pH 7.89–8.24 (평균 pH 8.12), 석탄회 40% 혼합 처리구에서 pH 8.07–8.39의 범위 (pH 8.32)로 나타났다. 석탄회의 처리량에 따른 pH의 차이가 미미한 이유는 산성폐석을 중화하기 위해 필요한 석탄회의 양이 20% (w w^{-1})미만이기 때문인 것으로 판단된다. 또한 석탄회의 경우 입도 100 um 이하의 미립자이기 때문에 처리구가 구성된 후 비산이나 강우에 의한 유실도 배제할 수 없으며, 석탄회가 중화력을 유지할 수 있는 기간을 조사하기 위하여 장기모니터링이 필요한 것으로 판단된다. 폐석의 pH가 중화된 것은 석탄회에 다량 함유되어 있는 Ca, Mg 에 의한 것으로 판단되며, 이는 석탄회가 산성을 띄는 폐석이나 토양을 중화시킬 수 있는 특성을 지니고 있음을 입증하는 결과로 판단된다 (Oh et al., 2011b; Yoo et al., 2001; Ziemkiewicz and Skousen, 2000). 폐석의 EC는 대조구에서 0.12–0.65 dS m^{-1} (평균 0.32 dS m^{-1})의 범위를 보였으며, 석탄회의 처리량에 따라 20% 처리한 경우에 평균 0.60 dS m^{-1}, 석탄회를 40%로 처리한 경우에는 평균 0.65 dS m^{-1}로 나타났다. EC의 경우 석탄회의 처리량에 비해 낮게 나타난 이유는 과량의 석탄회를 처리함으로써 수용성 이온의 용해도가 낮아졌기 때문인 것으로 유추된다. 또한, 모니터링 시기가 강우가 발생한 직후이기 때문인 것으로 판단되며, 또한 강우나 비산에 의한 석탄회의 유실도 기인한 것으로 판단된다. 각 처리구의 유해 중금속 평균 함량을 Table 6에 나타내었다. 각 처리구의 폐석 또는 폐석+석탄회에 함유되어 있는 유해중금속의 함량은 모두 2009 전·후의 토양오염기준치를 모두 만족하는 것으로 나타났다.

현장실증시험 처리구에서 발생한 유거수 및 침출수의 특성 변화 모니터링 기간 동안의 처리구에서 발생한 유거수와 침출수의 평균 pH와 EC를 Table 7에 나타내었다. 처리구마다 수질시료의 수집 여부가 다르게 나타나는 것은 현장시험의 특성상 자연환경조건에서 이루어지기 때문에 주변환경 및 조건에 대한 제어가 원활하지 못한 결과로 판단된다. 대조구에서 발생한 유거수는 평균 pH 5.09을 보였으며, 침출수의 경우에는 평균 pH 3.83으로 나타났다. 이는 폐석에 함유되어 있던 황화물이 강우에 의해 산화되어 황산이온을 생성하였기 때문인 것으로 판단되며 (Lee and Song, 2010), 폐석이 강우에 그대로 노출될 경우 산성광산배수를 발생시킬 수 있음을 알 수 있는 결과로 판단된다. 그러나 석탄회를 20% 처리한 처리구의 유거수는 평균 pH 7.10, 석탄회를 40% 처리한 처리구의 유거수는 평균 pH 7.81로 석탄회에 의해 교정된 pH를 보였다. 이는 석탄회에 함유되어 있

Table 5. Results for pH and EC of mine waste in plot (n = 3).

		2012. 4. 19	2012. 7. 19	2012. 9. 13
pH (1:5)	W	4.47±0.09a	5.27±0.11a	5.56±0.13b
	WC20M	7.89±0.07c	8.22±0.04c	8.24±0.07c
	WC40M	8.07±0.11d	8.50±0.11d	8.39±0.05c
	WC40MD	5.54±0.09b	5.91±0.09b	5.36±0.11a
EC (dS m^{-1})	W	0.65±0.07b	0.12±0.03b	0.18±0.03b
	WC20M	1.17±0.08c	0.37±0.03d	0.26±0.05c
	WC40M	1.48±0.14d	0.26±0.05c	0.21±0.03bc
	WC40MD	0.03±0.02a	0.02±0.01a	0.02±0.01a

Table 6. Average for heavy metal concentration of mine wastes in plot (n = 3).

	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn	As
	Available†						Total‡					
	mg kg^{-1}											
W	0.04±0.02b	3.70±0.06c	3.15±0.14c	1.03±0.13b	3.93±0.22b	ND*	2.31±0.11c	49.8±1.96bc	45.2±0.95c	20.1±1.32b	67.9±2.71c	9.93±0.99d
WC20M	0.02±0.01b	3.42±0.22c	2.78±0.19b	1.02±0.06b	4.30±0.30bc	ND	2.16±0.09bc	54.5±6.15c	42.6±2.71bc	20.8±1.41b	65.5±1.54c	8.30±0.68c
WC40M	NDa	2.39±0.19b	1.83±0.19a	0.97±0.13b	4.56±0.21c	ND	2.04±0.14b	43.1±3.50b	41.7±1.74b	22.1±2.62b	59.6±2.23b	6.27±0.20b
WC40MD	NDa	0.36±0.06a	2.03±0.12a	0.14±0.04a	1.34±0.10a	ND	0.84±0.11a	6.68±0.18a	25.4±1.13a	5.04±0.59a	32.2±1.47a	NDa
Standard§	1.5	50	100	-	-	6	4	150	200	100	300	25

†0.1 M HCl extraction, ‡Aqua regia extraction, §Korea soil pollution standard

Table 7. Average on pH and EC of runoff and leachate (n = 3).

	Runoff		Leachate	
	pH	EC	pH	EC
	---------- dS m^{-1} ----------		---------- dS m^{-1} ----------	
W	5.09±0.10a	0.05±0.01a	3.83±0.07a	2.18±0.05b
WC20M	7.10±0.15c	0.08±0.03a	7.34±0.15d	1.26±0.06a
WC40M	7.81±0.13d	0.26±0.03b	4.18±0.06b	2.58±0.14c
WC40MD	6.61±0.10b	0.04±0.01a	4.74±0.10c	2.55±0.06c

Table 8. Average of Pb, Al, Fe, Ca, SO_4 concentration in water samples.

		Pb	Al	Fe	Ca	SO_4
		---------- mg L^{-1} ----------				
Runoff	W	ND*a	4.85±0.22c	0.29±0.04c	10.9±0.75b	15.7±0.53a
	WC20M	0.01±0.01b	0.37±0.07b	0.21±0.05b	13.4±1.82b	42.2±2.23c
	WC40M	0.01±0.01ab	0.22±0.03ab	0.12±0.03a	51.2±1.84c	86.5±5.19d
	WC40MD	NDa	0.06±0.03b	0.12±0.02a	7.01±0.37a	28.3±2.98b
Leachate	W	0.09±0.03a	26.65±3.39c	0.24±0.05b	450±19.5b	2074±220b
	WC20M	0.06±0.01a	0.35±0.09a	0.35±0.05c	300±14.1a	866±50.6a
	WC40M	0.08±0.03a	12.47±1.32b	0.16±0.03a	571±27.4c	2603±232c
	WC40MD	0.09±0.01a	3.58±0.41a	0.3±0.05bc	595±17.7c	2220±283bc

*Not detected

던 치환성 양이온 (Ca, Mg 등)이 강우에 의해 용출되어 pH를 상승시킨 결과로 판단된다 (Oh et al., 2011a; Yang et al., 2006). 침출수의 경우 대조구에서 평균 pH 3.83으로 산성을 나타내었으나 석탄회를 40% 처리한 처리구에서는 평균 pH 4.18로 교정된 것으로 나타났다. 이처럼 석탄회 처리구에서 pH 교정능력이 낮게 나타난 것은 중화된 침출수가 하부 폐석의 영향을 받아 다시 산성화된 것으로 판단된다. 또한 석탄회를 20% 처리한 처리구의 침출수에서 높은 pH를 보인 것은 처리구내의 물리적인 요인 (대공극을 통한 석탄회 입자의 이동 등)에 의한 것으로 판단된다. 유거수의 EC는 대조구에서 평균 0.05 dS m^{-1}을 보였으나, 석탄회를 20% 처리한 처리구에서 0.08 dS m^{-1}, 석탄회를 40% 처리한 처리구에서 0.26 dS m^{-1}으로 상승한 것으로 나타났다. 석탄회를 처리한 처리구에서 EC가 상승한 것은 석탄회에 함유되어 있던 Ca, Mg 등의 이온이 강우에 의해 용탈되어 나온 결과로 판단된다 (Kim et al., 1995; Yoo et al., 2005). 침출수의 EC는 유거수에 비해 약 10배 이상 높게 나타났는데, 이는 강우가 하부로 이동하는 동안 다량의 이온들이 용탈되어 함유된 결과로 판단된다. 모니터링 기간 동안 채취한 유거수와 침출수는 중금속 (As, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Fe)과 Al, 그리고 양이온 (Ca, Mg, K), 음이온 (Cl, SO_4, NO_3, PO_4)의 함량을 분석하였으며, 본 논문에서는 중금속 As, Cd, Pb, 그리고 양이온 Ca, 음이온 SO_4의 함량을 이용하여 환경 위해성을 평가하였다 (Table 8). 유거수내 중금속 함량을 분석한 결과, As와 Cd은 검출한계 이하의 수준인 것으로 나타났다. 유거수내 Al의 함량은 대조구에서 4.85 mg L^{-1}으로 나타났으나, 석탄회의 처리에 의해 0.22–0.37 mg L^{-1}수준으로 감소된 것으로 나타났다. 석탄회를 처리한 처리구에서 Al의 함량이 급격히 감소한 것은 Al이 pH 6.0–9.0의 범위에서는 침전을 형성하여 $Al(OH)_3$의 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다 (Jo et al., 2007a). Fe의 함량도 대조구에서 0.29 mg L^{-1}로 검출되었으나 석탄회를 40% 처리한 처리구에서 0.12 mg L^{-1}으로 감소하였다. Fe의 경우 pH 5.0 이상일 경우에 $Fe(OH)_2$나 $Fe(OH)_3$와 같은 불용성침전물을 형성한다 (Jo et al., 2007b)는 선행연구 결과와 비교할 때 대조구의 유거수 내에서도 이미 침전을 형성하였을 것으로 판단된다. Pb 함량의 경우 전 처리구에서 평균 0.01 mg L^{-1}이하의 범위를 보였으며, 이는 하천수 수질기준 (0.1 mg L^{-1} 이하)을 만족하는 결과이다. 유거수 내 Ca의 함량은 대조구 (10.9 mg L^{-1})에 비해 석탄회를 처리한 처리구에서 최대 51.2 mg L^{-1}인 것으로 나타났으며, 이는 석탄회에 함유되어 있던 Ca이 용출되어 나온 결과로 판단된다. 또한 석탄회에 함유되어 있던 Ca이 용탈되면서 잔류되어 있던 수산화이온 (OH^-) 등이 2가 양이온의 중금속과 결합하여 불용성 침전물을 형성함으로써, 유거수 내 중금속의 함량 또한 감소한 것으로 판단된다 (Oh et al., 2011a). 유거수 내 황산이온 (SO_4^{2-})의 경우 석탄회의 처리량이 증가함에 따라 증가하는 경향 (대조구: 15.7 mg L^{-1}, 석탄회 20% 처리구: 42.2 mg L^{-1}, 석탄

회 40% 처리구: 86.5 mg L^{-1})을 보였으며, 이는 XRF 분석 결과에서 보듯 석탄회에 함유되어 있던 황 (SO_3: 4.31%)에 의한 것으로 판단된다. 침출수 내 이온함량은 유거수에 비해 전체적으로 높은 함량을 보였으며, 이는 강우가 처리구 하부로 침출되는 과정에서 반응시간이 유거수에 비해 훨씬 높아 용출되는 이온량이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 처리구에서 발생하는 침출수 내 중금속 함량분석결과 As와 Cd은 불검출되거나 검출한계 이하의 수준으로 나타나 유거수와 비슷한 경향을 보였으며, 침출수 내 Pb의 함량도 하천수·지하수 수질기준 이하로 나타났다. Al의 함량은 대조구에서 평균 26.65 mg L^{-1}으로 검출되었으며 석탄회를 40% 처리한 처리구에서 12.46 mg L^{-1}으로 감소하였다. 유거수에 비해 높은 농도를 보인 이유는 유거수에서 안정되었던 Al이 처리구 하부 침출수의 산성특성에 의해 다시 용출되며 침출수 내 Al의 농도가 증가한 것으로 판단된다. 침출수 내 Ca의 이온 또한 유거수에 비해 상당히 높은 농도로 검출되었는데, 이는 강우가 처리구 하부로 침출되는 과정에서 폐석이나 석탄회에 존재하던 Ca이 강우에 의해 용출되어 나타난 결과로 판단된다 (Oh et al., 2011a). 침출수 내 SO_4의 농도도 유거수에 비해 높은 농도로 나타났으며, 이는 강우가 하부로 이동하는 과정에서 용출된 이온과 처리구 하부의 폐석에서 용출된 SO_4^-의 영향인 것으로 판단된다. 황화광물의 경우 산성조건에서 산화반응에 의해 SO_4^-을 발생시킨다 (Moon et al., 2010).

유거수 내 Al 화학종 예측 유거수의 분석결과를 토대로 용존하는 Al과 Fe이 처리구에 따라 어떠한 화학종으로 존재하는 지를 알아보기 위해 Visual MINTEQ program을 이용하여 예측해 보았다. Visual MINTEQ은 미국 환경보호청 (USEPA)이 보급하는 지구화학적 평형을 이루는 계의 화학종을 예측하는 program으로써 환경 중에서 일어나는 여러 가지 상태들 간에 이루어지는 평형을 계산할 수 있다 (Allison et al., 1991). 온도가 25°C일 때 각 처리구의 유거수 및 침출수의 pH와 이온강도, 그리고 중금속과 양이온, 음이온의 농도를 입력하여 분석하였으며, 이온강도는 EC (unit: dS m^{-1})에 0.0129를 곱하여 산출하였다. 석탄회의 처리에 따른 용존 Al과 Fe의 화학종 변화를 비교평가하기 위해 폐석 단일처리구 (W)와 석탄회를 처리한 처리구 (WC40M)에서 발생한 유거수의 분석결과를 이용하였다. 이온상태의 Al (Al^{3+})의 몰농도 (mole L^{-1})는 대조구에서 1.20×10^{-2} mole L^{-1}으로 나타났으나, 석탄회를 처리한 처리구에서 9.03×10^{-10} mole L^{-1}로 급격하게 줄어든 것으로 나타났으며, 또한 $Al(OH)_{3(s)}$와 $Al_4(OH)_{10}SO_{4(s)}$의 포화지수 (Saturation Index, SI)가 대조구에 비해 석탄회를 처리한 처리구에서 증가한 것으로 나타났다. 이는 석탄회의 처리에 의해 이들 화합물의 포화도가 증가하여 침전을 형성할 가능성이 높아졌다는 것을 짐작할 수 있는 결과로 판단된다.

Conclusions

본 연구는 석탄광산 폐석으로부터 발생하는 산성광산배수 (AMD)의 발생 억제를 위한 안정화제로써 석탄회의 활용가능성을 평가하기 위해 실시하였다.

연구에 사용된 폐석의 경우 pH 4.35로 산성을 띄고 있으며, 석탄회는 pH 9.84로 알칼리성을 띄고 있는 것으로 나타나 석탄회를 이용한 폐석의 중화가 가능할 것으로 판단되었다.

현장 처리구 폐석의 pH는 대조구에서 평균 pH 5.10으로 낮게 나타났으나, 석탄회가 처리됨에 따라 최대 pH 8.32로 상승하였다. 또한, 각 처리구 내 폐석의 중금속 함량은 2009년 개정 전·후의 토양오염기준치를 모두 만족하는 것으로 나타났다. 각 처리구에서 발생하는 유거수를 분석한 결과, pH의 경우 대조구에서 평균 pH 5.09로 폐석과 비슷한 수준으로 나타났으나 석탄회가 처리된 처리구에서는 pH 7.81로 2 unit 이상 교정되었다. 침출수의 pH는 석탄회를 처리한 처리구의 경우 (pH 4.18)에도 대조구 (pH 3.83)와 비슷한 수준으로 나타났으며, 이는 처리구 하부의 폐석의 영향을 받아 석탄회에 의해 중화된 pH가 다시 낮아진 것으로 판단된다. 유거수와 침출수 내 중금속 및 음이온 함량은 모두 하천수·지하수 수질기준을 만족하는 것으로 나타났다. 유거수의 Al 함량은 대조구에서 4.85 mg L^{-1}으로 나타났으나 석탄회의 처리에 의해 0.29 mg L^{-1}으로 급격히 감소하였다. 또한 Fe의 경우에도 대조구에서 0.29 mg L^{-1}으로 나타났으나 석탄회의 처리에 의해 최대 50%이상 감소하였다. 이러한 결과를 토대로 Visual MINTEQ을 이용한 화학종 예측 결과 유거수 내 Al^{3+}의 몰농도가 대조구에 비해 석탄회 처리구에서 급격히 감소하는 것으로 나타났으며 $Al(OH)_3$, $Al_4(OH)_{10}SO_4$ 등의 포화지수 (SI, Saturated Index)도 증가하여 침전을 형성하며 안정화가 될 가능성이 높아지는 것으로 나타났다.

본 연구에서 나타난 결과들로 미루어 볼 때 심각한 환경문제를 유발하고 있는 석탄폐석의 안정화를 위한 물질로써 석탄회의 활용가능성은 충분하다고 판단되며, 이를 실제적으로 환경 복원에 이용하기 위해서는 폐석과 석탄회의 종류에 따른 특성 및 적용 방법에 대한 다양한 연구가 더 이루어져야 할 것으로 사료된다.

References

Allison, J. D., D.S. Brown, and K.J. Novo-Gradac. 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 User's Manual, EPA.

Jeon, S.R., I.J. Shin, and K.S. Lee. 2001. Geochemistry of stream water around the abandoned Boeun coal cine, Hoenam Area. Korea J. Environ. Agric. 20(1):20-27.

Jo, K.S., Y. Roh, and D.H. Chung. 2007a. A Biogeochemical study on the heavy metal leaching from coal fly ash disposed by Dangjin Fire Plant in the castal Environment. Jour. Korean Earth Sience Society. 28(1):112-122.

Jo, Y.D., H.S. Kim, and J.H. Ahn. 2007b. Precipitation characterics of heavy metal ions in coal mine drainage. Journal of Miner. 20(2):125-134.

Kim, B.G., G.S. Lee, C.W. Nam, and C.L. Park. 2008. Characteristics of soil conditioner pellets fabriccated by self-peropagating combustion methods using coal rfuse. J. Soil Sci. Fert. 41(6):379-386.

Kim, H.J., J.E. Yang, Y.S. Ok, K.Y. Yoo, B.K. Park, J.Y. Lee, and S.H. Jun. 2004. Reclamation of the closed/abandoned coal mine overburden using lime wastes from soda ash production. J. Soil and Ground water Env. 37-47.

Kim, H.S., S.W. Hong, S.D. Cho, and J.H. Kim. 1995. The Assessment of water quality contamination following the utilization of coal ash as fill materials. J. Geotechnical Soi. 11(3):5-15.

Kim, P.G., K.Y. Sung, and M.E. Park. 2008. Assessment on the mechanical-chemical stabilities of coal ash blocks in sea water. Econ. Environ. Geol. 41(4):383-392.

Kim, S.J., T.W. Kim, P.J. Kim, H.M. Roh, M. Park, C.W. Park, D.M. Sa, Y.K. Son, Y.S. Ok, W.G. Jeong, Y.S. Jeong, J.H. Joo, K.H. Han, S.H. Hyun, H.N. Hyun, and S.D. Hong. 2011. Elements of the nature and properties of soils. Kyobo publishing. 315-335.

Kim, T.R., J.H. Lim, S.M. Woo, T.H. Kim, and K.S. Choi. 2009. Selection of native plant speices and assessment of soil conditioners for ecological forest restoration in abandoned metal mine area. J. Mine Reclam. Technol. 3(2):184-192.

Lee, G.S. and Y.J. Song. 2010. Characterization of leaching of heavy metal and formation of acid mine drainage from coal mine tailings. J. Inst. of Resources Recycling. 19(2):54-62.

Lee, J.Y., M.Y. Han, J.S. Yang, and J.Y. Choi. 2009. A study on environmental·Mine geographic information system approach for the sustainable mine management and prevention of mine hazards. J. Envir. Policy. 8(1): 130-143.

ME (Ministry of Environment). 2002. The Korean standard method of environmental pollutions for soil pollution.

ME (Ministry of Environment). 2010. The Korean standard method of environmental pollutions for soil pollution.

Moon, Y.H., Y.G. Song, H.S. Moon, and Y.S. Zhang. 2010. Mobility of metals in tailing using a column experiment from the Guryong copper mine. J. Soil Sci. Fert. 43(3):275-282.

NIAST. 2000. Methids of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.

Oh, S.J., S.C. Kim, J.I. Ko, J.S. Lee, and J.E. Yang. 2011a. Evaluating stabilization efficiency of Coal Combustion Ash (CCA) for coal mine wastes: Column Experiment. J. Soil Sci. Fert. 46(6):1071-1079.

Oh, S.J., S.C. Kim, H.S. Yoon, H.N. Kim, T.H. Kim, K.H. Yeon, J.S. Lee, S.J. Hong, and J.E. Yang. 2011b. Evaluating heavy metal stabilization efficiency of chemical amendment in agricultural field: Field experiment. Korean J. Soil Sci. Fert. 44(6):1052-1062.

Roo, W.H., W.M. Lee, P.S. Hong, C.H. Yang, J.Y. Ahn, I.H. Beak, and B.R. Lee. 2003. The Synthesis of zeolite using fly ash and its heavy metal adsorption performance. J. Che. Eng. 41(5):655-660.

Yang, J.E., J. Scousen, Y.S. Ko, K.Y. Yoo, and H.J. Kim. 2006. Reclamation of abandened coal mine waste in Korea using lime cake by-products. Mine Wat. Env. 25:227-232.

Yoo, J.K., S.H. Choi, and M.S. Lee. 2001. Separation of Fe component from Zn, Fe mixed solution by fly ash. Environ. Eng. Res. 23(10):1675-1683.

Yoo, K.Y., Y.W. Cheong, Y.S. Ok, and J.E. Yang. 2005. Neutralization of pyrophyllite mine wastes by the lime cake by-product. Korea J. Env. Agr. 24(3):215-221.

Ziemkiewicz, P.F., and J. Skousen. 2000. Use of coal combustion products for reclamation. Greenland. 30:36-47.