

## 석탄회를 이용한 석탄광산 폐기물의 안정화 효율성 평가: 컬럼 시험

오세진 · 김성철 · 고주인<sup>1</sup> · 이진수<sup>1</sup> · 양재의\*

강원대학교 바이오자원환경학과, <sup>1</sup>한국광해관리공단 광해기술연구소

## Evaluating Stabilization Efficiency of Coal Combustion Ash (CCA) for Coal Mine Wastes: Column Experiment

Se-Jin Oh, Sung-Chul Kim, Ju-In Ko<sup>1</sup>, Jin-Soo Lee<sup>1</sup>, and Jae E. Yang\*

Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

<sup>1</sup>Technology Research Center, Korea Mine Reclamation Corporation, Seoul 110-727, Korea

In this study, coal combustion ash (CCA) was evaluated for its stabilization effect on acidic mine waste with column experiment. Total of six treatments were installed depending on mixing ratio between coal wastes and CCA (0, 20, 40%) and mixing method (completely mixing and layered). Artificial acidic rain (pH 5.6) was used for feeding solution with flow rate of 0.05 mL min<sup>-1</sup>. Result showed that higher pH of leachate was observed as more CCA was mixed. The highest pH in leachate was measured when 40% of CCA was mixed with coal waste (pH of 5.8). Also, complete mixing with CCA and coal waste was more effective to increase the pH of leachate than layered treatment. Regarding the reduction of soluble Fe amount, the highest efficiency (78%) was observed when 20% of coal ash was completely mixed with mine waste. Based on those result, optimum mixing ratio of coal ash with mine waste can be ranged 20-40% depending on environmental circumstances in the field.

**Key words:** Iron, Coal wastes, Coal combustion Ash, Column experiment, Artificial rain

## 서 언

우리나라의 광업활동은 해방 이전 금속, 비금속광산을 대상으로 전성기를 누리다 해방 이후 거의 미비한 상태였지만, 1960년대부터 1980년대 후반까지 다시 광산 개발이 활발히 이루어졌다. 특히 석탄광산의 경우 탄전형태로 개발되었으며 에너지 문제의 해결을 위한 국가중점사업으로 개발되었다 (Lee et al., 2009). 하지만, 1980년대 후반부터 사회적 변화, 대체에너지 수입 등의 이유로 광업활동이 감소하여 전성기 때의 약 97% (석탄광산 300여개 이상)가 활동을 중단하였다 (Kim et al., 2005; Kim et al., 2006; Lee et al., 2009; Yang et al., 2006). 휴폐 석탄광산이 증가함에 따라 폐탄광에서 발생하는 약 2억톤 이상의 폐석이 부산물로 발생하여 사면에 방치되어 있으며, 적치된 폐석에 유입된 강우는 폐석에 함유된 Fe, Al, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등과 반응하여 산성광산배수 (acid mine drainage; AMD)로 유입되는 양이 10 만톤 day<sup>-1</sup> 이상 되는 것으로 보고되고 있다 (Lee and Song,

2010, Jo et al., 2007a; Yang et al., 2005). 환경문제를 유발하는 산성광산배수는 황화광물 중 황철석 (금속광에서 흔히 관찰되며, 석탄광에도 다량 함유), 자류철석, 백철석, 황동석, 유비철석 등이 지표에 노출되어 산화가 이루어져 H<sup>+</sup> 이온을 방출함으로써 pH가 낮아져 발생한다 (Ko, 2007; Lee and Song, 2010; MKE, 2007; 2009; Yang et al., 2005). 이렇게 발생한 산성광산배수는 강우나 비산에 의해 하천이나 토양으로 유입되어 오염을 유발하고, 특히 하천 유입으로 인해 황화현상 (Yellowboy), 백화현상 (Aluminum Whitening)을 유발하는 것으로 알려져 있다 (Adriano, 1986; Jung et al., 2005; Nriagu and Pacyna, 1988; Yang et al., 2005; 2007). 이러한 광해는 오염성, 지속성, 축적성, 확산성의 특징을 갖고 있어 광산 활동 시 뿐만 아니라 폐광 이후에도 지속적으로 발생하는 특징을 갖는다. 특히, 중금속은 환경에 유입될 경우 미생물의 활성 저해 및 식물체, 먹이연쇄를 통한 인체로의 유입 등의 문제를 초래할 수 있기 때문에 점점 중요한 사회적 이슈로 대두되고 있다 (Adriano, 1986; Nriagu and Pacyna, 1988; Yang et al., 2005). 이러한 문제점을 갖는 산성광산배수의 복원방법은 중화법이 널리 이용되고 있고, 중화를 위한 물질로 석회석 (limestone; CaCO<sub>3</sub>), 소석회 (hydrated lime; Ca(OH)<sub>2</sub>), 생석회 (quick lime; CaO), 백운

접수 : 2011. 11. 20 수리 : 2011. 12. 12

\*연락처 : Phone: +82332506446

E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

석 (Dolomite;  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), 슬래그 (slag,  $\text{CaSiO}_3$ ) 등이 주로 사용되고 있다 (Kim et al., 2004; MKE, 2007; Yoo et al., 2005). 이러한 물질의 공통적인 특징은 Ca, Mg 등 다량의 치환성양이온을 함유하고 알칼리도가 높아 산성광산배수 내 가용성 중금속을 불용성 형태로 변환하여 침전시키는 메커니즘을 가지고 있다 (Yang et al., 2006; Yoo et al., 2005).

석탄자원은 석유보다 지속적으로 이용할 수 있는 장점으로 전력에너지 수요 충족을 위해 많은 양 사용되어 왔다. 하지만 광업의 쇠퇴에도 불구하고 석탄자원은 수입에 의존하여 대용량 발전소의 연료로 사용되고 있고 (Roo et al., 2003), 지속적인 사용에 따라 화력발전소에서 많은 양의 석탄회가 발생하고 있다 (Jo et al., 2007b). 발생한 석탄회는 대부분 매립지 (pond)를 마련하여 매립하고 있는 실정으로 현재 매립용량의 부족, 바람에 의한 비산 등 환경 문제를 야기시키고 있다 (Kim et al., 2008b). 하지만 석탄회는 물리적으로 다공성 구형입자, 입도  $1\sim 100\ \mu\text{m}$  (평균:  $20\sim 30\ \mu\text{m}$ ), 비표면적  $2,000\sim 4,000\ \text{cm}^2\ \text{g}^{-1}$ 의 특성을 갖고 있어 흡착제로의 활용성이 뛰어난 물질로 알려져 있다. 또한, 화학적으로  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등이 70% 이상, 발생공정에서 탈황 및 탈질을 위해 투입된 석회에 의해 Ca이 다량 함유되어 포졸란 반응을 통한 고경화 및 pH 교정을 유도한 안정화 효과를 발현할 수 있을 것으로 판단된다. 이와 같이 석탄회는 중금속 안정화를 위해 주로 사용되고 있는 안정화제 (석회, 백운석, 슬래그 등)와 비슷한 메커니즘으로 안정화제로서의 활용 가능성이 있을 것으로 판단된다.

본 연구의 목적은 폐광 이후 많은 환경문제를 유발하는 석탄광산 폐석으로부터 발생하는 산성광산배수의 안정화를 위해 석탄회의 적용성을 평가하는데 목적이 있다. 또한 이러한 석탄회를 이용한 석탄광산 오염물질의 복원은 동일 자원의 순환이라는 큰 이점이 있을 것으로 판단된다.

## 재료 및 방법

**공시재료의 특성분석** 본 연구에 사용한 석탄광산 폐석은 강원도 정선군 사북읍에 소재한 동원탄좌 (1962년 설립, 2004년 석탄산업합리화 정책에 따라 폐광)의 폐석처리장에서 채취하였다 (MKE, 2005). 또한 석탄폐석의 안정화를 위해 사용된 석탄회는 남동화력발전의 영동화력발전소에서 화력발전 후 발생하는 비산재 (fly ash)와 바닥재 (bottom ash)를 사용하였다. 채취된 공시재료는 X선 회절분석 (PANalytical, X'pert-pro MPD, USA), X선 형광분석 (Rigaku, ZSX-100e, USA)을 이용하여 화학적 조성을 분석하였다 (Moon et al., 2010; Skoog and Leary, 1991). 또한, 이화학특성은 토양 및 식물체분석법 (NIAS, 2000), 토양오염공정시험법 (ME, 2002)에 준하여 실시하였다. 공시재료의 pH 및 EC는 고형물과

물의 비율을 1:5로 혼합·진탕 후 기기분석을 통해 (Mettler toredo, S-20K, S-30K) 측정하였으며, 치환성 양이온의 함량은  $1\text{N-NH}_4\text{OAc}$  (Ammonium acetate)로 추출하여 AAS (Atomic Absorption Spectroscopy, Shimadzu, AA-6701F, Japan)로 정량하였다. 유기물함량은 Walkely-black법을 이용하여 분석하였고 (Kim et al., 2010a), 시료 중 중금속의 함량은 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry, Thermo, iCAP 6000 series)를 이용하였다 (Kim et al., 2008a).

**컬럼의 구성 및 용출시험** 석탄폐석 안정화제로 사용된 석탄회의 적용성 평가를 위해 연속 주입식 컬럼시험을 이용하였다. 연속 주입식 컬럼은 충전된 물질로부터 용출되는 이온의 수직적 이동을 현장과 동일한 조건에서 모사할 수 있다는 장점이 있다 (Kim et al., 1995; Moon et al., 2010; Park et al., 2006; Yoo et al., 2005). 컬럼은 용액 내 이온의 이동을 최적화하기 위해 아크릴 (I.D:  $4\ \text{cm} \times \text{H}: 35\ \text{cm}$ )로 제작하였다. 컬럼시험을 위한 처리구는 폐석에 석탄회를 완전혼합 또는 층위처리 하였고, 총 600 g의 고형물을 30 cm의 깊이 (용적밀도  $1.59\ \text{Mg}\ \text{m}^{-3}$ )로 충전하였다 (Fig. 1). 석탄폐석에 처리되는 석탄회의 소모양은 완충곡선법을 이용하여 산정하였으며, pH를 6.5로 교정하는데 소모되는 양은 40% ( $\text{W}\ \text{W}^{-1}$ )로 산출되었다. 본 연구에서는 석탄회의 첨가량을 단시간 내에 pH를 교정할 수 있는 소모양 40%와 석탄회가 처리된 후 효과 발현 시간을 고려한 20%를 대조구 (폐석 단일 처리구)와 비교 평가 하였다. 폐석 및 석탄회를 충전한 컬럼의 침출수 수거량의 결정을 위해 pore volume을 측정하였다. Pore volume의 측정은 폐석과 석탄회가 충전된 컬럼에 주기적으로 일정량 (5 mL)의 증류수를 주입하여 컬럼을 통과한 용액이 수거되는 시점으로 하였으며, 이때 체류 시간을 수리학적체류시간 (HRT; Hydraulic retention time)으로 하였다. 구성된 컬럼의 침출액은 인공 산성강우 ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 6:4$ , pH 5.6 fixed)를 사용하였

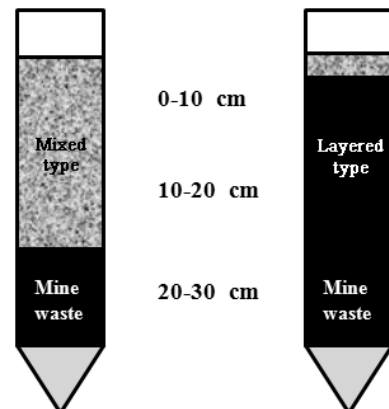


Fig. 1. Schematic diagram of column experiment setup.

고, 연동펌프 (peristaltic pump)를 이용하여 0.05 mL min<sup>-1</sup>의 유량으로 연속적으로 주입하였다.

**시료채취 및 분석** 연속주입으로 침출되는 시료의 수거는 pore volume의 양을 기준으로 채취하였으며, 각 컬럼으로부터 20 pore volume 수거 시점을 종료시점으로 설정하였다. 수거되는 침출수는 즉시 용액중의 pH와 EC를 측정하였고, 분석항목에 따라 산 (HNO<sub>3</sub>)을 첨가하여 pH < 2 이하의 상태로 냉장보관 하였다 (Kim et al., 1995). 또한, 용출시험 종료 후 컬럼 내 충전하였던 고형물시료는 10 cm 간격으로 분획하여 폐석의 안정화 시험을 실시하였다. 컬럼에서 채취한 폐석의 중금속 추출은 증류수를 이용한 수용성함량 (25°C, 180 rpm, 2 hr), 왕수 (Aqua regia)를 이용한 총함량 (105°C, 2 hr)으로 구분하여 분석하였다. 침출수 및 폐석의 중금속 함량은 ICP-OES (Thermo, iCAP 6000 series), 양이온은 AAS (Shimadzu, AA-6701F), 음이온은 IC (Ion Chromatography, DIONEX, DX-320)를 이용하여 정량하였다.

### 결과 및 고찰

**공시재료의 물리·화학적 특성 분석** 컬럼 용출시험에 사용한 공시재료의 이화학적 특성은 Table 2와 같다. 폐

석의 평균 pH는 약 3.2의 강산성인 반면 안정화제로 사용된 비산재와 바닥재의 평균 pH는 각각 11.1, 9.7의 알칼리성을 갖는 것으로 조사되었다. 전기전도도의 경우 비산재는 약 2,960  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 높게 나타난 반면 바닥재는 약 108  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 낮았다. 폐석 내 환경은 대부분의 영양이온이 부족하여 복원사업의 시행 시 작물의 생육환경에 적합하지 않다 (Yoo et al., 2005). 하지만 석탄회의 경우 다량의 유기물 (5.8-7.7 g kg<sup>-1</sup>), 인산 (228.5-396.2 mg kg<sup>-1</sup>), 칼슘 (51.4-149.7 mg kg<sup>-1</sup>)등이 존재하는 것으로 나타나 폐석과 혼합할 경우 비옥도가 개선될 수 있을 것으로 판단된다. 오염도 분석결과 폐석의 경우 철과 알루미늄의 함유량이 각각 594.2 mg kg<sup>-1</sup>, 190.6 mg kg<sup>-1</sup>로 석탄회에 비해 약 40배와 5배 정도 높았으며 이러한 고농도의 철과 알루미늄이 침출수로 용탈될 경우 황화현상이나 백화현상 (yellow boy or whitening phenomenon) 을 발생할 수 있다. 폐석 및 석탄회의 광물조성 (XRD) 및 원소조성 (XRF) 분석결과는 Fig. 2와 Table 3에 나타났다. 석탄폐석의 XRD 분석결과 주요 광물은 석영 (Quartz), 자철석 (Magnetite), 엽락석 (Pyrophyllite)으로 철과 알루미늄이 다량 함유된 광물종으로 구성되었음을 알 수 있었으며 이는 XRF 측정결과에서도 확인할 수 있었다. 석탄회의 XRD 분석결과 주요 광물조성은 석영 (Quartz), 물라이트 (Mullite)로 XRF결과에 나타나듯 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 높은 것에 기인한 것으로 보여진다. 이는 2 theat값이 21.0,

**Table 1. Description of treatments in column experiment.**

Treatment	Descriptions	PV <sup>†</sup>	HRT <sup>‡</sup>
		mL	h
1 W	Mine wastes only (30 cm)	93	31
2 WC20M	[Mine wastes and CCP 20% (20 cm)] mixed + Mine wastes (10 cm)	100	33
3 WC40M	[Mine wastes and CCP 40% (20 cm)] mixed + Mine wastes (10 cm)	114	38
4 WC40L	Mine wastes (22.5 cm) + CCP 40% layered (7.5 cm)	126	42
5 WC40MD	Column 3 (30 cm) + Dressing soil layered (2.5 cm)	123	41
6 WC40D10M	[Mine wastes + CCP 40% + Dressing soil 10%] mixed (22.5 cm) + Mine wastes (10 cm)	97	32

<sup>†</sup>PV : Pore volume

<sup>‡</sup>HRT : Hydraulic Retention Time

**Table 2. Chemical properties of coal mine wastes and coal combustion products.**

	pH	EC <sub>1:5</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sup>‡</sup>	Fe <sup>§</sup>	Al <sup>§</sup>	OM <sup>¶</sup>
	1:5	$\mu\text{S cm}^{-1}$	-----			mg kg <sup>-1</sup>	-----			g kg <sup>-1</sup>
Fly Ash	11.1	2,960	149.7	18.4	11.2	396.2	12.9	11.6	23.5	5.8
Bottom Ash	9.7	108	51.4	13.1	6.7	228.5	14.8	16.4	20.7	7.7
F/A+B/A (1:1)	10.6	1,690	85.1	14.3	8.6	241.3	11.9	12.8	21.1	5.9
Mine Wastes	3.2	322	1.6	0.7	1.1	4.2	ND <sup>#</sup>	594.2	190.6	1.6

<sup>†</sup>1N-NH<sub>4</sub>OAc extractable

<sup>‡</sup>1N-HCl extractable

<sup>§</sup>0.1N-HCl extractable

<sup>¶</sup>Organic matter

<sup>#</sup>Not detected.

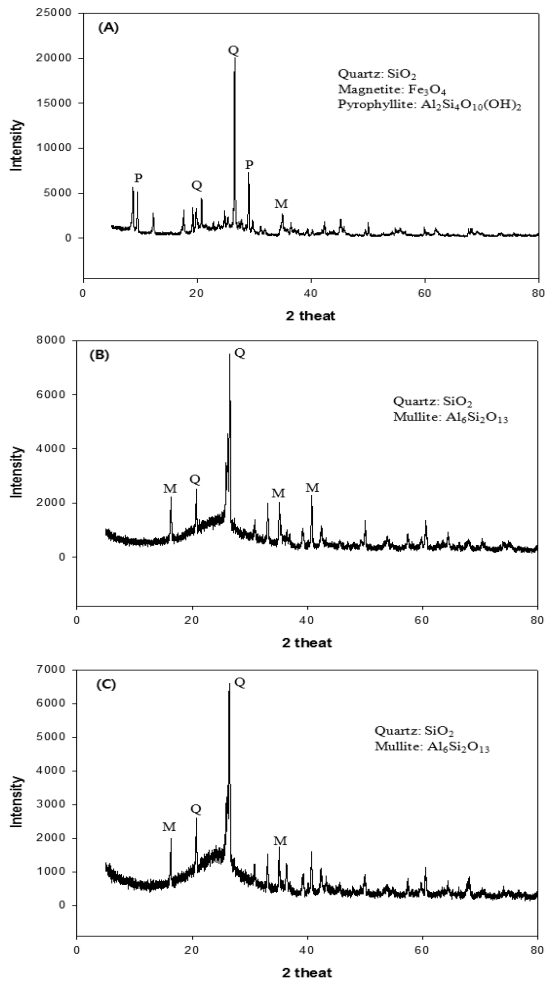


Fig. 2. XRD result of (A) Mine wastes, (B) Fly ash, (C) Bottom ash.

Table 3. Result of XRF for mine waste and coal combustion ash. (Unit: %)

	Mine wastes	Fly ash	Bottom ash
SiO <sub>2</sub>	53.00	50.10	52.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.80	30.00	22.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.70	9.02	11.50
SO <sub>3</sub>	3.81	0.51	0.06
K <sub>2</sub> O	5.72	2.00	1.71
CaO	0.29	3.39	6.93
MgO	0.23	0.91	1.78
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.20	0.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.54	0.27
MnO	0.02	0.10	0.15
CuO	0.01	0.02	0.01
NiO	0.01	0.06	0.01
ZnO	0.00	0.12	0.01
TiO <sub>2</sub>	1.59	2.37	1.19
LOI.†	0.35	0.73	0.55
Total	99.88	100.07	99.94

†LOI., Loss on ignition.

26.7에서 석영 피크가 나타나고, 2 theta값이 16.6, 33.0에서 몰라이트 피크가 확인된다는 선행연구와 일치하였다 (Roo et al., 2003).

**침출수 내 중금속 안정화 효율성 평가** 석탄회를 이용한 폐석의 안정화 효율성 평가를 위해 침출수의 pH와 EC를 모니터링 하였으며 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 컬럼에 폐석만을 충전한 시험구 (W)의 pH는 3.5~4.0의 수준을 시험기간 (20 pore volume) 동안 지속적으로 유지하는 것으로 나타나는데 이는 폐석에 함유된 황산이온이 산성의 침출액에 지속적으로 용출되며 발생한 결과로 판단된다. 또한 선행연구에 의하면 폐석 내의 철산화박테리아가 번식함에 따라 황화물이 산화되며 이에 의해 pH 저하가 발생한 것으로 판단된다 (Lee and Song, 2010). 석탄회가 처리된 처리구의 pH 상승 효과는 처리량과 처리방법에 따라 다소 차이가 있었다. 처리량에 따른 결과는 40% (pH 5.0~6.0) > 20% (pH 4.5)인 것으로 나타나며, 동일 처리량 (40%)의 처리방법에 따른 효율성은 완전혼합 (mixed type, pH 5.0~6.0) > 층위처리 (layered type, 4.0~4.5) 인 것으로 나타났다. 전기전도도의 경우 대조구를 제외한 모든 처리구에서 1,500~2,800  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 초기값이 높았으나, 3 pore volume부터는 안정화되어 500  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 이는 컬럼에 충전한 석탄회에 함유된 양이온이 침출액의 산성 특성에 의해 초기에 대부분 용탈된 것으로 판단된다 (Kim et al., 1995; Yoo et al., 2005).

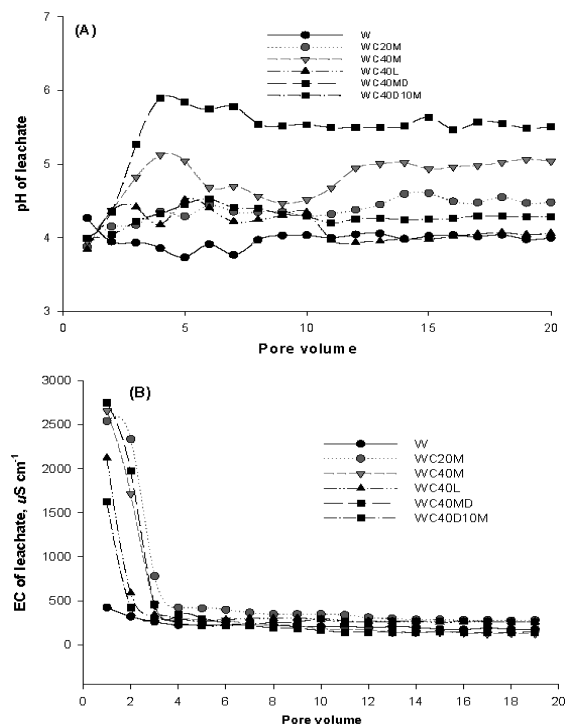


Fig. 3. Change of (a) pH and (B) EC in leachate of each treatment.

Figure 4는 침출수에 함유된 양이온 및 음이온 함량에 대한 모니터링 결과이다. 침출수 중 Ca과 Mg의 함량 (Fig. 3A, B)은 4 pore volume까지 빠르게 용탈되다 그 이후부터 평형에 도달하였다. 중금속 (Cu, Pb, As, Al) 농도 역시 초

기에 높은 농도가 용출된 후 3-4 pore volume부터 안정화 되는 것으로 조사되었다. 이는 Ca과 Mg의 용출이 안정화되는 시점과 동일하였으며 이러한 결과로 유추할 때 Ca 및 Mg의 용탈에 의해 잔류되어 있는 탄산이온 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 또는 수

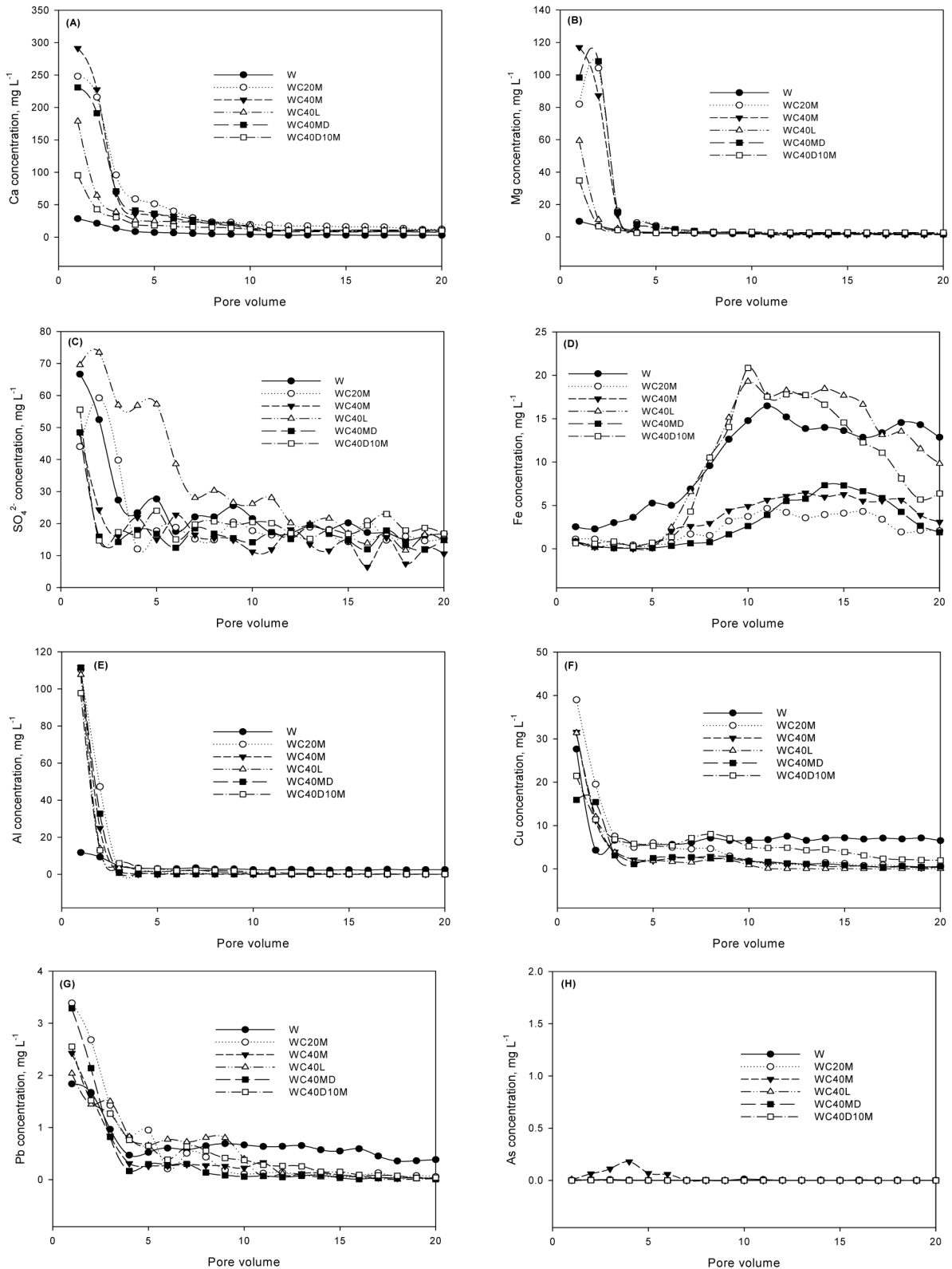


Fig. 4. Concentration of anion, cation, and heavy metals in leachate of each treatment (A) Calcium (B) Magnesium (C) Sulfate (D)Iron (E) Aluminium (F) Copper (G) Lead (H) Arsenic.

산화이온 (OH<sup>-</sup>) 등이 2가 양이온의 중금속과 결합하여 침전 되었을 것으로 사료된다. 철 함량의 경우 모든 처리구에서 10-15 pore volume까지 4~20 mg L<sup>-1</sup> 수준으로 용출이 되었다가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 처리구 중에서는 석탄회를 층위로 처리한 시험구 (WC40L)와 석탄회와 복토재와 함께 혼합한 처리구 (WC40D10M)에서 10 pore volume 까지 철의 용출량이 대조구에 비해 높았으나 그 후 점차 감소하여 16 pore volume부터 대조구에 비해 낮은 철 용출량을 나타내었다. 선행연구에 의하면 철 이온 (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)은 pH 5.0 이상에서 불용성의 침전이 발생하며 석회물질 (석탄회)을 사용할 경우 석회에서 야기된 CaCO<sub>3</sub>의 영향으로 Fe(OH)<sub>2</sub>, FeCO<sub>3</sub>, 및 Fe(OH)<sub>3</sub>와 같은 용해도가 낮은 불용성 침전물을 형성한다 (Jo et al., 2007a). 침출수의 pH (Fig. 3A) 결과를 살펴보면 철의 용출 함량이 가장 높았던 두 개의 처리구 (WC40L, WC40D10M)에 대한 pH가 5.0 미만이며 컬럼 내 고형물의 pH (Fig. 5) 역시 표층 (0-10 cm)을 제외한 하부의 pH는 5.0 미만인 것으로 조사되어, 초기에 철의 용출량이 점차적으로 증가한 후 16 pore volume 이후에 불용성 침전물이 형성되어 감소한 것으로 사료된다. 황산이온 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 경우 모든 처리구에서 시간에 따른 차이는 나타나지만, 대체적으로 감소하여 20 mg L<sup>-1</sup>수준으로 유지되는 것으로 나타났다. 이는 컬럼 내부 pH 조건에서 황화광물의 산화반응에 의해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온을 주기적으로 방출한 것으로 판단된다 (Moon et al., 2010). 또한, 석탄회에 함유되어 있던 As의 경우 최대 0.18 µg L<sup>-1</sup>으로 검출이 되었으며 이는 환경부에서 고시하는 먹는물 수질기준 (50 µg L<sup>-1</sup>)보다 낮은 수준으로 용출되었다. 이는 석탄회에 다량 함유되었던 Ca이 As와 반응하여 Ca-As-O와 같은 불용성 화합물을 생성하여 침전된 것으로 판단된다 (James et al., 1999; Kim et al., 2010b; Tony and Pant, 2006).

**수용성 철함량의 안정화 효율** 용출시험 종료 후 컬럼에 충전했던 폐석을 10 cm 간격으로 분획하여 석탄회의 처리에 따른 중화 효율성 검정 및 철함량에 대한 mass balance를 평가하였다. Figure 5는 컬럼 내 폐석의 중화효율 (pH<sub>1:5</sub>)을 나타내며 대조구의 경우 초기 폐석의 pH와 비슷한 수준인 3.5를 유지하는 것으로 나타났다. 하지만 석탄회의 처리는 중화 효과를 갖는 것으로 나타나며, 이러한 효율성은 석탄회의 처리방법에 따라 차이를 나타냈다 (Yoo et al., 2001). 컬럼 상부 (0~10 cm)의 경우 석탄회의 처리량에 따라 20% 혼합 (WC20M, pH 7.5)에 비해 40%혼합 (WC40M, pH 8) 처리구가 0.5 unit 수준의 pH 상승효과를 나타냈으며, 40%가 처리된 다른 처리구 (WC40L, WC40MD, WC40D10M)의 pH는 8수준으로 비슷하게 교정되는 것으로 나타났다. 석탄회 처리량이 증가하여도 pH는 8이상 교정되지 않았는데, 이는 석탄회에 함유된 MgO의 용해도가 극히 낮아져 중화에 필요

한 양 만큼의 칼슘만 용해시키며 pH를 조절한 것으로 판단된다 (Kim and Kim, 1981). 상부의 pH 교정은 침출액의 주기적인 주입으로 하부의 폐석에도 영향을 미치는 것으로 나타났다. 중간부 (10~20 cm) pH 모니터링 결과 폐석과 석탄회를 완전혼합 처리한 WC20M, WC40M, WC40MD의 경우 상부 시료와 비슷한 수준으로 나타나지만, 복토재와 함께 혼합한 처리구 (WC40D10M)의 경우 pH 5.7 수준으로 나타났다. 이는 컬럼 내 충전된 고형물의 입자크기 영향으로 대공극의 존재 하에 수리전도도가 증가하며 칼슘이온의 표면흡착반응을 저해, 형성된 화합물의 하부 이동에 기인한 것으로 판단된다. 컬럼에 충전된 시료의 경우 2 mm 체거름한 시료를 사용하였는데, 폐석과 석탄회의 경우 미분 (약 100-300 µm)의 분포가 많았고 복토재의 경우 대부분 1 mm 이상으로 존재하였기 때문인 것으로 판단된다. 석탄회를 층위로 상부에 처리한 (WC40L) 경우 석탄회와 직접 반응을 하지 않았지만, pH 4.5로 대조구에 비해 1 unit 정도 상승하였다. 이는 상부에서 용탈된 칼슘이온의 하부이동에 따른 결과로 판단된다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 일정 간격을 두고 반복적으로 층위 처리될 경우 완전혼합과 비슷한 효율성을 나타낼 수 있을 것으로 판단되어 추후 추가적으로 검증 시험을 수행해야 할 것으로 사료된다. 현장 상황을 그대로 모식하기 위해 하부 (20~30 cm)에 폐석만을 충전한 층의 경우 WC40MD (pH 6.7) > WC40M (pH 6) > WC20M (pH 4.6) > WC40D10M (pH 4) ≈ WC40L (pH 4) > W (pH 3.7)의 순으로 나타났다. 이러한 결과는 석탄회와 직접 반응이 일어나는 층과 인접한 폐석층의 교정 효과가 큰 것으로 나타나, 공법을 적용함에 있어 큰 변수로 작용할 수 있을 것으로 판단된다.

컬럼 내에 충전되었던 고형물을 용출시험 후 10 cm 간격으로 분획하여 철 (Fe)에 대한 총함량, 수용성함량의 두 가지 형태로 분석 하였으며, 총함량은 Fig. 6과 같이 나타났다. 용출시험 후 철의 함량은 상부에 비해 하부의 폐석에서 다소 높게 측정되었는데, 이는 주기적인 침출액의 주입으로 상부에서 용탈되거나 화합물 형태로 결합한 철이 용액의 이동

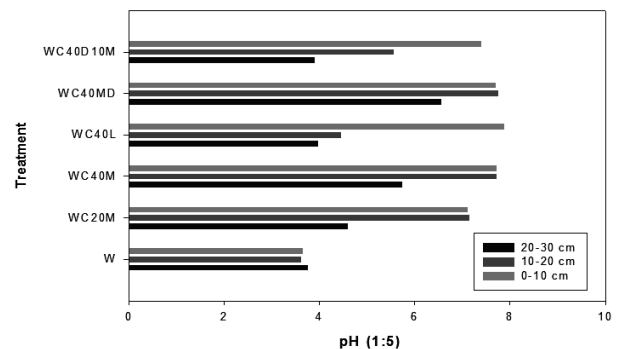


Fig. 5. Profile of pH in different depth of each treatment.

에 따라 하부로 이동된 것으로 판단된다. 총합량 (Fig. 6)의 경우 20,000 mg kg<sup>-1</sup> 수준으로 컬럼에 충전된 양을 질량으로 환산 (600 g 기준)할 경우 초기에 충전한 12,010~13,465 mg과 비슷한 수준으로 검출되는 것으로 나타났다. 이는 안정화제의 처리는 오염물질의 원천적인 제거가 목적이 아니며 오염물질을 이동성 및 독성을 감소시키기 위한 목적으로 사용한다는 선행연구결과와 일치하는 것으로 나타났다 (Kim et al., 2010a). 시험기간 동안 침출수에 잔류하는 철의 용존량을 모니터링한 결과 누적 발생량이 WC40L (26.5 mg) > W (19.2 mg) > WC40D10M (17.6 mg) > WC40M (8.3 mg) > WC40MD (7.2 mg) > WC20M (4.9 mg)의 순으로 석탄회 40%를 증위 처리한 처리구를 제외한 모든 석탄회가 처리된 처리구에서 철의 용존량이 대조구에 비해 낮은 것으로 나타났다. 석탄회를 증위처리할 경우 침출수 및 컬럼 내 pH가 5.0 미만이었으며 (Fig. 3-b, Fig. 5) 이와 같은 낮은 pH로 인해 철의 용존량이 대조구에 비해 높은 것으로 판단된다 (Jo et al., 2007a). 최종적으로 석탄회의 폐석 중화 효율성과 철에 대한 용존량 감소 효율을 평가한 결과 폐석의 중화 효율성은 석탄회를 40% 완전 혼합한 처리구가 침출수뿐만 아니라 컬럼 내 고형물의 pH 중화효율이 가장 좋은 것으로 조사되었다. 하지만 철에 대한 용존량 감소 효율은 WC20M > WC40MD > WC40M 의 순으로 조사되어 석탄회를 20% 혼합한 처리구에서 철의 용존량 감소 효율이 가장 높았으므로 조사되었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 현장에 적치되

어 있는 폐석을 중화하기 위해서는 20~40%의 석탄회를 사용하여야 하며 증위처리보다는 완전혼합 형태의 처리가 효율성이 좋을 것으로 기대된다.

## 요 약

본 연구는 다량의 중금속을 함유하는 폐석탄 광산에 적치된 폐석으로부터 발생하는 침출수의 안정화를 위해 석탄회를 안정화제로서의 적용성을 평가하는데 목적이 있다. 석탄폐석에 석탄회를 적용하여 컬럼시험을 수행한 결과는 다음과 같다.

- 1) 석탄회의 pH는 비산재와 바닥재가 각각 11.1, 9.7의 강알칼리성을 갖는 것으로 나타나 강산성 조건의 폐석 (pH 3.5)를 교정하였으며 유기물을 비롯하여 식물생장에 필요한 영양소인 인산, 칼슘 등을 함유하는 것으로 나타나 폐석과 혼합할 경우 비옥도가 개선될 수 있을 것으로 판단된다.
- 2) 폐석만을 충전한 컬럼에서 발생하는 침출수의 pH는 3.5~4.0의 수준을 시험기간 동안 지속적으로 유지하는 것으로 나타나지만, 석탄회의 처리량에 따라 40% (pH 5.0~6.0) > 20% (pH 4.5)로 나타나고, 동일 처리량 (40%)의 처리방법에 따른 효율성은 완전혼합 (pH 5.0~6.0) 방법이 증위처리 (pH 4.0~4.5)에 비해 pH 상승효과가 높은 것으로 조사되었다.
- 3) 침출수의 Ca과 Mg의 함량은 4 pore volume까지 빠르게 용탈되다 그 이후부터 안정화 되었으며 석탄회에서 용탈된 Ca과 Mg의 영향으로 폐석에 함유되었던 Cu, Pb, As, 및 Al 등이 탄산이온 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 또는 수산화이온 (OH<sup>-</sup>)과 불용성 화합물을 형성하여 안정화 되는 것으로 사료된다.
- 4) 철의 용존함유량에 대한 분석결과 석탄회 처리구의 용존량이 석탄회를 40% 증위처리한 처리구를 제외하고 대조구에 비해 약 8~74% 정도 감소하는 것으로 조사되었다.
- 5) 석탄회를 이용한 폐석의 중화 및 철의 용존량 감소 효율성을 평가한 결과 폐석의 중화 효율성은 석탄회를 40% 완전혼합한 경우 가장 높았으며 철의 용존량 감소 효율성은 석탄회를 20% 완전혼합한 경우가 가장

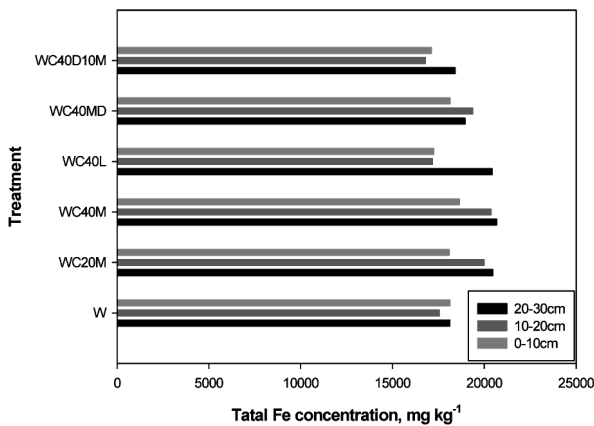


Fig. 6. Iron concentration (Total concentration) in different depth of each treatment.

Table 4. Calculation of soluble Fe mass in each treatment.

	W	WC20M	WC40M	WC40L	WC40MD	WC40D10M
	mg					
Initial soluble Fe mass	3.3	3.8	4.2	4.2	3.8	3.8
Soluble Fe mass after experiment	1.1	4.5	1.6	0.3	2.2	0.9
Leachate Fe mass	19.2	4.9	8.3	26.5	7.2	17.6

좋은 것으로 조사되었다. 따라서 석탄회를 이용하여 현장에서 폐석을 처리할 경우 약 20-40%의 석탄회를 처리해야 높은 효율성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20091020100060, 석탄회를 활용한 경량 유동성채움재 (Flowable Fills) 제조공정 개발). 시료분석에 사용된 분석 장비는 강원대학교 농업생명과학연구원의 지원으로 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

- Adriano, D.C. 1986, Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag New York Inc. 390-420.
- James. V., J.R. Bothe., and W.B. Paul. 1999. Arsenic Immobilization by calcium arsenate formation. Environ. Sci. Technol. 33:3806-3811.
- Jung, G.B., J.S. Lee, W.I. Kim, J.H. Kim, J.D. Shin, and S.G. Yun. 2005. Fractionation and Potential Mobility of Heavy Metals in Tailings and Paddy Soils near Abandoned Metalliferous Mines. J. Soil Sci. Fert. 38(5):259-268.
- Jo, Y.D., H.S. Kim, and J.H. Ahn. 2007a. Precipitation Characteristics of Heavy Metal Ions in Coal Mine Drainage. Journal of Miner. 20(2):125-134.
- Jo, K.S., Y. Roh, and D.H. Chung. 2007b. A Biogeochemical Study on the Heavy Metal Leaching from Coal Fly Ash Disposed by Dangjin Fire Plant in the Coastal Environment. Jour. Korean Earth Science Society. 28(1):112-122.
- Ko, J.I. 2007. A Study on Cover System Design and Seepage Treatment System through the Characterization of the Waste Rock Pile in a Coal Mine. Hanyang University. Seoul, Korea.
- Kim, B.G., G.S. Lee, C.W. Nam, and C.L. Park. 2008a. Characteristics of Soil Conditioner Pellets fabricated by Self-propagating Combustion Methods Using Coal Refuse. J. Soil Sci. Fert. 41(6):379-386.
- Kim, K.J. and J.W. Kim. 1981. A Study on the Use of Dolomite as a Water Treatment Aid. Journal of Civil Engineers. 29(3):145-152.
- Kim, K.R., Park, J.S., Kim, M.S., Kim, J.K., Yeon, K.H., Yang, J.E., and Hong, S.J. 2010a. Application of heavy metal immobilization using soil amendments in association with appropriate crop selection. J. Mine Reclam. Technol. 4(2):135-143.
- 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 Groundwater Env. 37-47.
- Kim, H.J., J.E. Yang, Y.S. Ok, J.Y. Lee, B.K. Park, S.H. Kong, and S.H. Jun. 2005. Assessment of Water Pollution by Discharge of Abandoned Mines. J. Soil and Groundwater Env. 10(5):25-36.
- Kim, H.J., J.E. Yang, J.Y. Lee, and S.H. Jun. 2006. Treatment of the Closed Mine Wastes Using Lime Cake from Soda Ash Production. J. Soil and Groundwater Env. 171-182.
- 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, J.G. 1999. Crystallinity and Chemical Reactivity of Birnessite Influenced by Iron. J. Soil Sci. Fert. 32(4): 327-332.
- Kim, P.G., K.Y. Sung, and M.E. Park. 2008b. Assessment on the Mechanical-Chemical Stabilities of Coal Ash Blocks in Sea Water. Econ. Environ. Geol. 41(4):383-392.
- Kim, W.I., J.J. Kim, J.H. Yoo, J.Y. Kim, J.H. Lee, M.K. Paik, R.Y. Kim, and G.J. Im. 2010b. Arsenic Fractionation and Bioavailability in Paddy Soils Near Closed Mines in Korea. J. Soil Sci. Fert. 43(6):917-922.
- 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. of 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.
- MKE (Ministry of Knowledge Economy). 2005. A Study on the Mine Pollution Control for the Mine Colsure (Sa book, Go han, Tae back Region).
- MKE (Ministry of Knowledge Economy). 2007. Development of Practical Technologies for Damage Assessments and Countermeasure for Geohazards.
- MKE (Ministry of Knowledge Economy). 2009. Development of Practical Technologies for Countermeasures for Hazards in Steep Slope and Abandoned Mine Areas.
- Moon, D.H., K.H. Cheong, T.S. Kim, J.H. Kim, S.B. Choi, Y.S. Ok, and O.R. Moon. 2010. Stabilization of Pb Contaminated Army Firing Range Soil using Calcined Waste Oyster Shells. Environ. Eng. Res. 32:185-192.
- Moon, Y.H., Y.G. Song, H.S. Moon, and Y.S. Zhang. 2010. Mobility of Metals in Tailings Using a Column Experiment from the Guryong Copper Mine. J. Soil Sci. Fert. 43(3):



- 275-282.
- NIAST. 2000. Methods of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- Nriagu J.O. and J.M. Pacyna. 1988, Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soil by Trace Metal. *Nature*. 333:134-139.
- Park, C.J., W.I. Kim, G.B. Jeong, J.S. Lee, J.S. Ryu, and J.E. Yang. 2006. Characteristics of Heavy Metal Release from the Abandoned Dogog Mine Tailing in Korea. *Korea J. Environ. Agric.* 25(4):316-322.
- Roo, W.H., W.M. Lee, P.S. Hong, C.H. Yang, J.Y. Ahn, I.H. Baek, 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.
- Skoog, D.A. and J.J. Leary. 1991. Principles of instrumental analysis. Saunders College Publishing. 357-400.
- Tony. S.S, and K.K. Pant. 2006 Solidification stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*. 131:29-36
- Yang, J.E., J. Scousen, Y.S. Ko, K.Y. Yoo, and H.J. Kim. 2006. Reclamation of Abandoned Coal Mine Waste in Korea Using Lime Cake By-Products. *Mine Wat. Env.* 25:227-232.
- Yang, J.E., H.J. Kim, Y.S. Ok, J.Y. Lee, and J.H. Park. 2007. Treatment of Abandoned Coal Mine Discharged Waters Using Lime Wastes. *Geosci. Journal*. 11(2):111-114.
- 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. Environ. Agric.* 24(3):215-221.
- 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.