

Research Article



CrossMark

Open Access

석탄연소재의 산도조절을 통한 농업적 활용 가능성

오세진¹, 강민우², 김성철³, 이상수^{2*}

¹남동발전 영흥발전본부, ²연세대학교 환경공학과, ³충남대학교 생물환경화학과

Feasibility of Coal Combustion Ash on Acidity Regulation for Agricultural Use

Sejin Oh¹, Min Woo Kang², Sung-Chul Kim³ and Sang Soo Lee^{2*} (¹Yeongheung Division, Korea South-East Power Co., Incheon 23120, Korea, ²Department of Environmental Engineering, Yonsei University, Wonju 26493, Korea, ³Chungnam National University, Bio-Environmental Chemistry, Daejeon 34134, Korea)

Received: 16 January 2019/ Revised: 14 March 2019/ Accepted: 22 March 2019

Copyright © 2019 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Se jin Oh

<https://orcid.org/0000-0002-7953-6216>

Sang Soo Lee

<https://orcid.org/0000-0001-7096-898X>

Abstract

BACKGROUND: Coal ashes generated from thermal power plants have been known as beneficial materials for agricultural use because of their nutrient elements. However, there is limitation to recycle them due to their alkalinity. The objective of this study was to evaluate the effectiveness or safety of the coal ashes for their heavy metals on agricultural recycling when adjusted to pH of 5 with sulfuric acid.

METHODS AND RESULTS: Concentration of hydrogen which is needed to adjust pH of coal ash was estimated by using a buffering curve and then the amount of sulfuric acid was changed by the estimation before incubation. Each of fly ash (FA) and bottom ash (BA) was collected from both thermal plants of Yeongdong (YD) and Yeongheung (YH). The pH values of coal ashes increased to 4.76 (from 4.34) after incubation with sulfuric acid for 56 days, closer to the targeted pH. Coal ashes also increased the contents of available phosphorus by 2-fold (165 mg/kg) and 11-fold (1,137 mg/kg) for YDBA and YDFA, respectively, compared to the control.

CONCLUSION: The utilization of coal ash with its acidity

regulation would be very beneficial to agriculture sector and further suggest promising environmental safety against heavy metals.

Key words: Bottom Ash, Buffering Curve, Coal Ash, Fly Ash, Heavy Metals

서론

우리나라를 비롯한 대부분의 국가들은 증가하는 수요에 따른 전력의 경제적 생산을 위하여 화력발전의 의존도가 증가하였고, 화력발전에서 소비되는 석탄의 양은 매년 증가하는 추세이다(Gupta *et al.*, 2007; Oh *et al.*, 2013). 이에 따라 국내 화력발전의 부산물로 발생하는 석탄연소재의 양도 증가하여 2015년 기준 약 860만톤이 발생하는 것으로 추정되고 있다. 선진국의 경우 석탄연소재의 재활용방안의 확대차원에서 유용활용(beneficial use) 기준을 정하여 이를 만족할 경우 재활용할 수 있도록 하고 있다. 국내도 마찬가지로 환경부 자원재활용 기본계획을 통해 석탄연소재의 재활용률을 높이고자 노력하고 있다.

일반적으로 석탄연소재는 바닥재(bottom ash)와 비산재(fly ash)를 통칭한다. 바닥재는 발생량의 20% 정도를 차지하며, 덩어리로 된 재(ash)로서 물리·화학적 특성이 다양하다. 일반적으로 바닥재는 다공성 물질이며 알칼리성 특성을 나타낸다. 비산재는 입자가 매우 고우며 분말의 형태를 띠는 고체 입자로서 규산알루미늄(alumino-silicate) 구형이 식으면서 고형화되는 특성이 있으며, 이때 다양한 원소를 포함하게 된

*Corresponding author: Sang Soo Lee
Phone: +82-33-760-2457; Fax: +82-33-760-2571;
E-mail: cons@yonsei.ac.kr

다. 비산재가 함유하는 원소들의 대부분은 용해도가 매우 낮은 편이지만, 표면에 흡착된 화합물들은 수용성 염류형태로 존재할 경우 표면으로부터 쉽게 용출되기도 한다(Sajwan *et al.*, 2003).

석탄연소재는 연소방식 등에 따라 그 특성이 상이하지만 상당량의 Si, Al, Fe, Ca, K 및 Na 등을 포함하고 있으며, 아울러 다양한 종류와 농도의 미량원소를 포함하고 있다(Manz, 1999; Sajwan *et al.*, 2003; Oh *et al.*, 2013). 석탄연소재가 함유하는 다양한 미량원소는 영양물질로써 농업분야 활용에 매우 큰 장점이 있으며, 주요 구성성분의 종류 및 함량이 토양과 유사하여 농업분야 적용시 활용가치가 매우 크다고 할 수 있다(Kim *et al.*, 1997). 하지만 석탄연소재의 농업분야 재활용률은 미국 0.7%, 유럽 1%로 낮고, 국내의 경우 제도적으로 바닥재의 상토원료로만 활용될 수 있기 때문에 폭넓은 적용이 제한된다(Oh *et al.*, 2013).

농업분야에서 효과적인 석탄연소재의 재활용을 위한 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되었고, 처리 목적에 따라 다음과 같이 분류할 수 있다. 석탄연소재는 비교적 낮은 전용적밀도(bulk density)와 수리전도도(hydraulic conductivity) 및 높은 수분보유능(water retention) 등의 특성으로 토양 처리시 토성개선, 압밀완화, 수분보유능 증진, 통기성 개선, 완충능력 증진 등 물리·화학적 특성의 향상에 도움을 준다고 알려져 있다(Mittra *et al.*, 2005; Basu *et al.*, 2009; Kishor *et al.*, 2009). 또한 석탄연소재의 토양비옥도 및 화학성 개선의 효과로 인해 투입된 지역에서 경작되는 농작물의 생육과 수량을 증진시킨다고 보고된 바 있다(Karmakar *et al.*, 2010; Patra *et al.*, 2012; Oh *et al.*, 2013).

하지만 석탄연소재의 경우 일반적으로 그 공정과 원재료의 특성으로 인해 생석회(CaO) 함량이 높고 강알칼리 특성을 갖고 있다. 이로 인해 재처리 없이 농업분야에 적용할 경우 유효태 영양소가 감소하게 되어 작물의 생육이 저해될 수 있다(Lee *et al.*, 2003). 또한 석탄연소재의 높은 pH는 토양 미생물의 활성 저해를 야기할 수 있기 때문에 토양 생태계에 악영향을 초래할 수 있다고 보고된 바 있다(Basu *et al.*, 2009). 따라서 본 연구는 높은 pH 특성을 갖는 석탄연소재의 농업분야 활용방안의 모색을 위하여 토양이 적정수준의 pH로 교정되는데 소요되는 수소이온의 농도를 완충곡선법(buffer curve method)을 이용하여 산출하였다. 또한 산출된 수소이온 농도에 상응하는 양의 황산을 첨가 후 석탄연소재가 함유하는 영양이온 및 중금속의 함량을 평가하여 pH 교정에 의한 장단점을 비교·평가하였다.

재료 및 방법

석탄연소재 채취 및 분석

석탄연소재는 한국남동발전에서 운영하는 영동화력발전소(Yeongdong Thermal Plant, YD)와 영흥화력발전소(Yeongheung Thermal Plant, YH)에서 비산재(FA)와 바닥재(BA)로 구분하여 채취하였다.

영동화력발전소와 영흥화력발전소의 경우 각각 무연탄과 유연탄을 주원료로 전력을 생산하는 곳으로 종류가 다른 석탄의 연소에 의해 발생한 재에 대한 평가가 가능하다. 일반적으로 무연탄회와 유연탄회는 평균 입자 사이즈, 미연탄소량, 알칼리 함량 및 CaO 함량 등의 화학적 특성이 다른 것으로 알려져 있다(Kuk *et al.*, 2010).

시험에 사용한 석탄연소재의 pH, 유효인산함량, 교환성 양이온 함량과 같은 화학적 특성과 중금속 함량은 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)과 토양오염공정시험(ME, 2010)에 준하여 각각 2 mm 이하와 150 μ m 이하의 풍긴한 시료를 사용하였다. pH는 시료와 증류수를 1:5로 혼합하여 30분간 실온에서 진탕하여 pH meter(Mettler toredo, S-20K)로 측정하였고, 유효인산은 Lancaster법을 이용하였다. 석탄연소재의 교환성 양이온 함량은 1-N NH₄OAc(at pH 7)를 1:10의 비율로 추출한 여액을 원자흡수분광계(atomic absorption spectroscopy; Shimadzu, AA-6701F)로 측정하였다.

또한, 석탄연소재가 함유하는 중금속은 풍긴한 시료 3 g을 왕수(aqua regia, HCl:HNO₃=3:1) 28 mL에 넣고 상온에서 2시간 정치 후 105 $^{\circ}$ C로 가온하며 2시간 전처리한 여액을 유도 결합플라즈마(inductively coupled plasma; Thermo, iCAP 6000)를 이용하여 분석하였다.

석탄연소재의 완충곡선 작성

알칼리 특성의 석탄연소재를 목표 pH로 교정하는데 소모되는 산의 양을 결정하기 위해 완충곡선법을 이용하였다. 비료관리법 제2조 제1호의 내용에서 석탄연소재가 현행 비료공정규격에서 상토의 원료로서 사용이 가능하기 때문에 상토의 규격을 고려하여 석탄연소재의 교정 pH를 5로 하였다(상토 1호 pH 4.5-5.8, 상토 2호 pH 4.0-7.0).

pH 교정은 황산 희석액(0.5 M)을 사용하였으며(Lee and Chang, 1999), 최적 배양시간의 결정을 위해 단계별로 조제된 황산을 다양한 반응시간(24, 48, 72, 96, 120, 144 및 168 h)에 따른 pH 변화를 평가하였다. 도출된 반응시간을 바탕으로 완충곡선의 결정하였고, 단계별(0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 및 0.1 M)로 조제한 황산 희석액과 석탄연소재를 1:5(w/v)의 비율로 혼합한 후 동일한 반응조건(25 $^{\circ}$ C, 150 rpm)에서 진탕하였다. 도출된 완충곡선의 식을 이용해 목표 pH로 교정하는데 소요되는 수소이온의 양을 산출하여 황산의 양을 결정하였다.

석탄연소재-산 반응시험

완충곡선법을 이용해 결정된 황산의 양을 첨가하여 결정된 반응시간에 따른 석탄연소재의 반응시험을 수행하였다. 반응시험에 사용한 수분함량은 포장용수량(field water capacity) 측정을 통해 결정하였다. 포장용수량은 16시간 동안 충분히 수분으로 포화시킨 석탄연소재를 pressure porous plate chamber를 이용하여 48시간 이상 -33 kPa(1/3 bar)의 압력을 가하였고, 평형에 달한 시료의 중량 수분을 측정하여 결정하였다(NIAST, 2000).

결정된 수분과 수소이온 함량을 이용해 4종의 석탄연소재와 반응시험을 수행하였다. 반응시험은 실온조건에서 혼합 후 1, 3, 7, 14, 21, 28과 56일의 시간이 경과한 시료를 채취하였고, 암조건에서 풍건하여 화학적 특성과 중금속 함량 변화를 관찰하였다. 배양된 석탄연소재의 화학적 특성은 pH, EC, 교환성양이온 및 유효인산 함량을 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)에 준하여, 중금속 총함량은 토양오염공정시험(ME, 2010)에 준하여 분석을 수행하였다.

데이터 통계분석

채취한 시료는 3반복으로 분석하였고, 도출된 결과는 평균값과 표준편차로 나타났다. 또한 황산이 첨가된 석탄연소재 별 유의성은 SPSS(ver. 21)를 이용해 $p < 0.05$ 수준에서 one-way ANOVA로 검정하였다.

결과 및 고찰

석탄회의 특성

석탄연소재의 화학적 특성분석 결과는 Table 1과 같이 분석되었다. 4종의 석탄연소재 모두 pH 9.38-10.10 범위의 강알칼리 특성을 보였고, 이는 토양 처리에 처리할 경우 중금속과 같은 오염물질의 용해도를 감소시킬 수 있지만, 영양이온의 경우도 동일한 기작에 의해 생물유효태 양을 감소시킬 우려가 있을 것으로 판단된다. Kim 등(1997)은 석탄연소재가 처리된 토양에서 재배된 농작물 분석결과 미량원소(Mn, Zn, Fe 등) 흡수량이 감소되는 것으로 보고하였고, 이러한 원인은 높은 pH의 석탄연소재가 처리됨에 따라 토양 내 미량원소의 용해도가 낮아진 것에 기인함을 제시했다. 또한, 석탄연소재는 생성과정에서 온도가 1,600°C까지 상승하기 때문에 영양원소가 고온에서 난용성 염으로 전환될 수 있기 때문에 생육에 유효하지는 않다는 결과를 언급하였고, 이러한 문제점을 보완하기 위해 pH 교정을 통해 생물유효태 함량을 증가시켜야 한다고 제안하였다.

석탄연소재의 화학적 특성은 발생하는 종류 및 발전사 별로 상이하였다. 유효인산, 교환성 칼슘과 마그네슘은 각각 77.6-290 mg/kg, 68.9-700 mg/kg 및 4.14-27.8 mg/kg의 범위로

나타났고, 영흥화력발전소의 비산재(유효인산 290 mg/kg, 교환성 칼슘 700 mg/kg과 교환성 마그네슘 27.8 mg/kg)에서 가장 높은 함량을 보였다. 교환성 칼슘의 경우 3.98-18.7 mg/kg의 범위였고, 영동화력발전소의 비산재에서 가장 높은 것으로 나타났다.

석탄연소재의 유해 중금속 함량은 비소 1.88-13.3 mg/kg, 카드뮴과 납은 불검출-0.21 mg/kg과 1.27-18.3 mg/kg의 범위였으며, 영동화력발전소의 비산재(13.3, 0.21과 18.3 mg/kg)에서 가장 높은 것으로 나타났다. 하지만, 석탄연소재가 함유하는 유해 중금속 함량은 현행 비료공정규격의 상토 원료로 사용 가능한 기준(비소 25 mg/kg, 카드뮴 4 mg/kg와 납 200 mg/kg)과 비교할 때 모두 적합한 수준을 함유하는 것으로 나타났다.

분석결과를 이용해 평가한 결과에 따르면 가장 효율적으로 농업분야에 적용할 수 있는 석탄연소재는 영양원소의 함량이 높은 영흥화력발전소의 비산재가 유력할 것으로 판단된다. 또한 다른 3종의 석탄연소재 역시 유해 중금속에 대한 문제점이 적기 때문에 pH 교정 후 변하는 화학적 특성을 관찰하여 재활용 여부를 결정해야 될 것으로 판단된다.

완충곡선법을 이용한 수소이온 농도의 계산

완충곡선법을 이용하여 석탄연소재가 pH 5로 교정되는데 필요한 수소이온 함량을 산출하기 위한 실험을 수행하였다. 본 논문에서 데이터는 수록하지 않았지만, 희석된 황산의 처리 농도에 따라 72시간까지 지속적으로 상승하던 pH는 96시간부터 평형상태에 도달해 안정화되는 것으로 나타났다. 완충곡선의 작성은 96시간 반응 조건에서 수행하였고, 희석된 황산의 처리농도에 따른 석탄연소재의 pH는 Fig. 1과 같이 변화하는 것으로 나타났다.

목표 pH로 교정하는데 소요되는 황산의 양은 두 화력발전소의 바닥재는 0.02 M 이상으로 나타났고, 비산재의 경우 영동화력발전소 0.04 M과 영흥화력발전소 0.08 M 이상의 처리량인 것으로 나타났다. 이를 완충곡선의 회귀식에 대입하여 목표 pH로 중화하는데 소요되는 수소이온 양으로 환산할 경우 비산재(영동 15.6 cmol_{H+}/kg, 영흥 40.6 cmol_{H+}/kg)가 바닥재(영동 4.96 cmol_{H+}/kg, 영흥 3.82 cmol_{H+}/kg)보다 더 많은 양의 요구하는 것으로 나타났다(Table 2).

Table 1. Chemical properties of selected coal combustion ash used in the experiment

| Treatment | | pH | Ave. P ₂ O ₅ | Ex. Ca ¹⁾ | Ex. K | Ex. Mg | Total As ²⁾ | Total Cd | Total Pb |
|-----------|----|-------------|------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|------------------------|--------------------|-------------|
| | | 1:5 | ----- mg/kg ----- | | | | | | |
| YD | FA | 9.54±0.22 a | 107±5.51 b | 328±15.4 c | 18.7±1.38 d | 4.14±0.20 a | 13.3±1.23 d | 0.21±0.05 b | 18.3±1.31 d |
| | BA | 9.53±0.14 a | 77.6±5.35 d | 68.9±3.47 a | 5.73±0.54 b | 6.04±0.15 a | 7.49±0.42 c | ND ³⁾ a | 6.69±0.50 c |
| YH | FA | 10.1±0.16 b | 290±20.7 a | 700±22.9 d | 9.78±0.89 c | 27.8±3.51 c | 4.93±0.29 b | ND a | 3.54±0.50 b |
| | BA | 9.38±0.14 a | 169±15.2 c | 135±8.19 b | 3.98±0.55 a | 10.1±1.03 b | 1.88±0.14 a | ND a | 1.27±0.08 a |

¹⁾1 M ammonium acetate extraction

²⁾concentration using aqua regia extraction

³⁾not detected

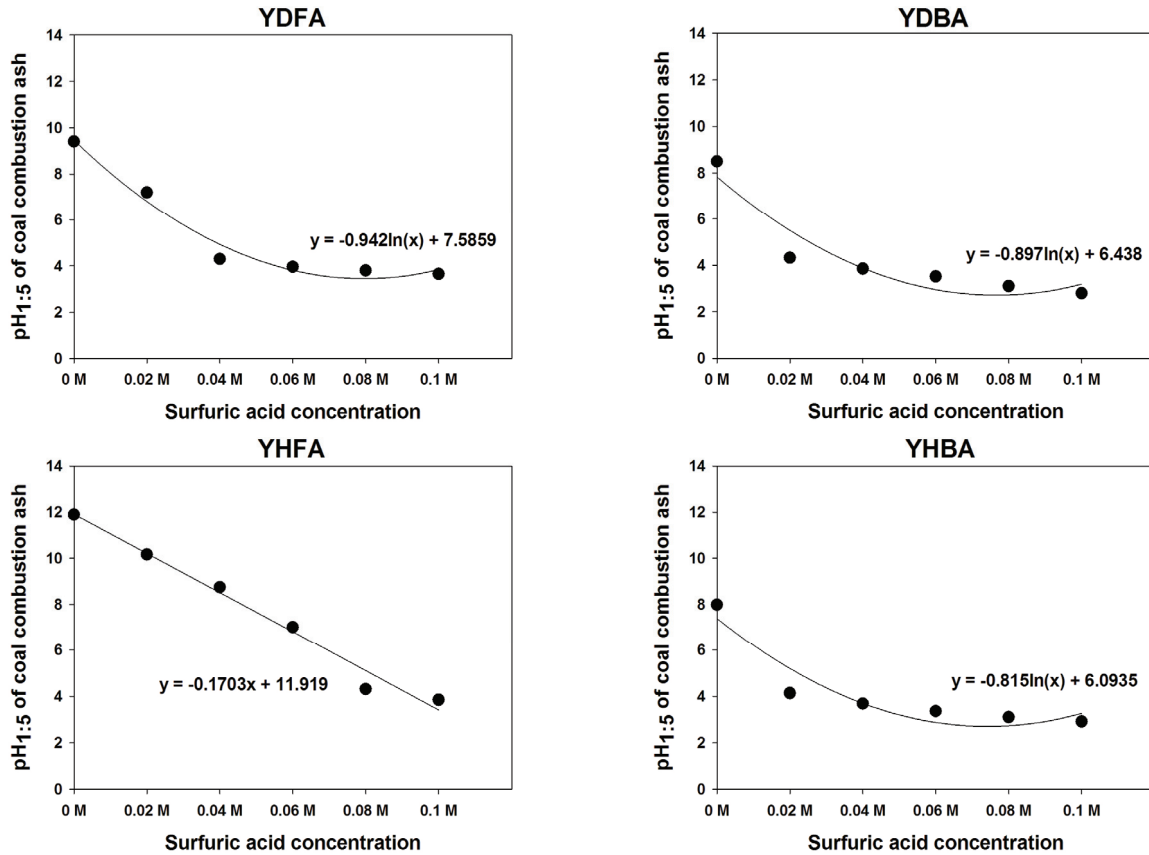


Fig. 1. Buffer curves of coal combustion ash with difference sulfuric acid concentration after 96 hrs.

Table 2. Calculated amount of hydrogen ion and sulfuric acid adjusted to pH 5 in coal combustion ash

| | YDFA | YDBA | YHFA | YHBA |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Hydrogen ion | 15.6 cmolH+ /kg | 4.96 cmolH+ /kg | 40.6 cmolH+ /kg | 3.82 cmolH+ /kg |
| Sulfuric acid | 2.5 M 61.4 mL | 1.0 M 24.9 mL | 5.0 M 78.1 mL | 1.0 M 19.2 mL |

이러한 결과는 알칼리 물질의 중화에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 pH와 염기의 총양과 중화능력을 꼽을 수 있는데 기인한 결과로 판단된다(Yan *et al.*, 2000). 분석결과와 비교할 때 상대적으로 비산재의 pH가 바닥재보다 상대적으로 높았다. Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 4종의 석탄연소재는 Ca과 Mg 함량이 상대적으로 높은 수준을 보인 비산재에서 교정능력이 더디게 나타났으며, 특히 영흥화력발전소의 비산재에서 가장 느린 반응과 상대적으로 많은 수소이온의 양이 요구되어 선행연구와 일치하는 것으로 나타났다.

또한, Hodgson 등(1982)과 Gitari 등(2008)은 석탄연소재의 중화과정에서 pH 변화에 저해되는 지점을 10-8.5, 6.5-6와 4.5-4 범위로 언급하였고, 이는 각각의 수준에서 교환성 칼슘과 마그네슘의 용출량 증가에 의한 것으로 보고하였다. 본 연구에서 도출된 완충곡선의 경우도 이와 유사한 결과를 보이는 것으로 나타났다.

석탄연소재의 화학적 특성 변화

완충곡선에서 산출된 수소이온의 양을 이용해 석탄연소재와 배양시험을 수행하였다. 요구되는 수소이온의 양을 황산으로 환산하여 처리하였으며, Table 2와 같이 석탄연소재 별로 다른 농도 수준의 황산이 요구되는 것으로 나타났다. 배양시험을 위해 석탄연소재에 첨가한 황산의 농도와 양은 비산재의 경우 2.5 M-61.4 mL(YDFA)과 5 M-78.1 mL(YHFA), 바닥재의 경우 1 M-24.9 mL(YHBA) 1 M-19.2 mL(YDBA)를 처리하였다.

Table 3은 연소재별로 목표 pH로 교정하는 필요한 황산을 첨가하여 56일 간 배양한 석탄연소재 화학적 특성변화를 보여준다. 연소재의 pH는 4.76(YDFA), 4.61(YHFA), 4.53(YHBA)과 4.34(YDBA)로 대체로 목표 pH에 근접하는 것으로 나타났다. 하지만, 석탄연소재의 교정 목표로 했던 pH 5보다 더 낮아진 것으로 배양시간에 의한 것이 아닌 완충곡선식에 대입

하여 산출한 수소이온 농도의 산출에 있어 오차로 판단된다.

완충곡선상 오차라고 판단되는 이유는 결과에서 보여주지 않았지만 석탄연소재의 pH는 최종 배양일(56일) 시료까지 주기적으로 분석한 결과 기간 별로 현저한 값의 차이를 나타내지 않은 것으로 판단할 수 있었다. 또한, 비산재가 바닥재에 비해 더 목표 pH에 근접했던 것은 알칼리 특성의 이온(Ca, Mg 및 Si 등)을 상대적으로 더 함유한 것에 기인하여 산에 대한 완충능력을 더 크게 요구하여 나타난 것으로 판단된다(Yan et al., 2000).

황산과 함께 배양한 석탄연소재의 인산 함량은 YHBA 시험구에서는 감소하였고, 3개 시험구에서는 각각 11배(YDFA 1,137 mg/g), 4배(YHFA 1,167 mg/g)와 2배(YDBA 165mg/g) 증가하였다. 이러한 결과는 연구에서 사용한 석탄연소재가 CaO 3.39-6.93%와 ferro-alumino-silicate 86.2-90.0%의 Class F(낮은 석회 함량, CaO 20% 미만, 높은 ferro-alumino-silicate 함량: SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ 70%이상)의 특성을 기인하는 것으로 판단된다(ASTM C618, 2001). 그리고 이러한 특성의 석탄연소재는 자체적으로 함유하는 비결정질 형태(산화철 및 산화알루미늄 등에 흡착되어 있는 형태)의 인산이 pH 감소와 같은 환경적 변화에 의해 가용화되어 용출되며 나타난 것으로 보인다(Ohno, 1992; Grubb et al., 2000; Lee et al., 2005).

이와 함께 교환성 칼슘의 함량도 3개 시험구에서 2배 수준 증가하였고, 증가폭은 YDFA(2.6배) > YHFA(2.2배) > YDBA(2.0배)의 순이었다. 또한 교환성 마그네슘의 경우 유

독 YDFA에서 큰 폭으로 증가하였고, 황산 처리전과 비교할 때 약 34배(4.1 mg/kg에서 142 mg/kg) 증가한 것으로 나타났다. 또한, YHFA와 YDBA 시험구에서도 6.5배와 3.0배 증가한 것으로 나타났다. 하지만 교환성 칼슘의 경우 황산 처리 전·후 함량의 차이는 크지 않은 것으로 분석되었다. 이러한 결과는 석탄연소재의 생산과정에서 다공성 특성과 함께 다량의 영양이온(Ca, Mg 및 K 등)을 함유하게 되고(Hodgson et al., 1982; Ohno, 1992), 연구에서 처리한 산성 용액에 의해 결정형의 난용성 영양이온이 결합력이 약해지며 가용화된 것으로 판단된다.

Seidel 등(1999)은 석탄연소재를 pH 1(이론적으로 약 0.05 M)의 황산용액과 반응시켰을 때 표면에 흡착되어 있던 Ca, Mg 및 Al 등의 양이온이 수소이온과의 교환에 의해 가용성 양이온의 함량이 증가하였다는 결과를 제시했다. 또한, Hodgson 등(1982)과 Navratil 등(2009)은 석탄연소재가 함유하는 산화물 형태의 Ca, Mg 및 K는 pH의 감소에 의해 용출량이 증가한다는 결과를 제시하였다. 몇몇 선행연구와 본 논문의 결과는 매우 유사한 경향의 결과를 보였고, 이는 석탄연소재의 농업분야 재활용 측면에서 매우 유익한 결과로 판단된다.

황산과 반응시킨 석탄연소재의 중금속 총함량은 Table 4와 같이 나타났다. 황산과의 반응 전·후 함량을 비교해 보면 초기 석탄연소재가 함유하였던 함량 대비 비소 97-106%, 카드뮴 92-100%와 납 99-105%를 나타냈다. 이러한 결과는 현행 비료공정규격 상의 상토원료 기준을 만족하는 수준으로 농업분야 적용에 대한 매우 유익한 결과로 판단된다.

Table 3. Variation of chemical properties in coal combustion ash with different sulfuric acid concentration after 56 days

| Treatments | | pH | Av. P ₂ O ₅ | Ex. Ca ²⁺ ¹⁾ | Ex. K ⁺ | Ex. Mg ²⁺ |
|------------|----|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------|
| | | 1:5 | ----- mg/kg ----- | | | |
| YD | FA | 4.76±0.03 a | 1,137±44.5 b | 850±21.1 b | 29.4±0.49 d | 142±7.51 b |
| | BA | 4.34±0.28 a | 165±9.87 a | 140±6.08 a | 6.40±0.33 b | 17.9±1.45 a |
| YH | FA | 4.61±0.46 a | 1,167±19.0 b | 1,533±73.6 c | 10.0±0.93 c | 182±8.02 c |
| | BA | 4.53±0.05 a | 133±9.02 a | 113±1.53 a | 4.53±0.21 a | 13.4±0.76 a |

¹⁾1 M ammonium acetate extraction at pH 7

Table 4. Variation of heavy metal concentration in coal combustion ash with different sulfuric acid concentration after 56 days

| Treatments | | Total As ¹⁾ | Total Cd | Total Pb |
|------------|----|------------------------|--------------------|-------------|
| | | ----- mg/kg ----- | | |
| YD | FA | 12.9±0.36 d | 0.19±0.04 b | 18.2±0.84 d |
| | BA | 4.88±0.10 b | ND ²⁾ a | 3.56±0.43 b |
| YH | FA | 7.92±0.21 c | ND a | 6.78±0.17 c |
| | BA | 1.93±0.12 a | ND a | 1.33±0.07 a |

¹⁾concentration using aqua regia extraction

²⁾not detected

결론

본 연구는 일반적으로 강알칼리 특성을 갖는 석탄연소재를 중화반응을 이용해 pH를 황산으로 교정하였을 때 농업분야 재활용 방안 확대에 기여하고자 실시하였다. 석탄연소재의 pH 교정 목표치는 비료공정규격 상의 상토 기준을 참고하였고, 목표 pH 5로 교정하는데 소요되는 수소이온의 농도는 완충곡선법을 이용하여 산출하였다. 산출된 수소이온에 상응하는 황산을 석탄연소재에 처리 후 배양시험을 수행하였다. 56일 간 배양한 석탄연소재의 pH는 4.34-4.76의 범위로 거의 목표치에 근접하는 수준으로 교정되었다. pH가 교정된 석탄연소재는 시험에 사용한 4종 중 3종에서 영양원소가 증가하는 것으로 나타났다. 유효인산의 경우 초기 함량에 비해 2배(YDBA 165 mg/kg)에서 11배(YDFA 1,137 mg/kg)까지 증가하였다. 또한 교환성 양이온 함량도 증가하는 것으로 나타났다. 교환성 칼슘의 경우 YDFA(2.6배), YHFA(2.2배)와 YDBA(2.0배)에서 약 2배 증가하였고, 교환성 마그네슘은 처리전과 비교할 때 YDFA에서 약 34배(4.1 mg/kg에서 142 mg/kg), YHFA와 YDBA 시험구에서도 6.5배와 3.0배 증가한 것으로 나타났다. 황산과 반응시킨 석탄연소재의 비소, 카드뮴 및 납 총 함량은 초기 농도와 비교할 때 92-106%의 함량으로 거의 차이가 없는 것으로 나타났다.

석탄연소재는 농업분야 재활용에 앞서 강알칼리 특성의 개질이 필수적이지만, pH가 교정된 석탄연소재는 농업분야 적용에 더 큰 이점을 제공하는 것으로 나타났다. 또한 pH 교정 후 안전성에 대한 검토도 매우 흡족한 수준으로 나타났다. 시험에 사용한 4종의 석탄연소재 만을 비교할 때 바닥재보다는 비산재의 농업분야 활용에 대한 이점이 더 클 것으로 판단되어, 다양한 산성 제재를 이용하여 면밀한 검토가 이루어질 경우 비산재를 이용한 개량제 또는 비료로의 개발 확대가 예측된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was supported by the Yonsei University Wonju Campus Future-Leading Research Initiative of 2018-62-0029 and Korea South-East Power Co.

References

- Basu, M., Pande, M., Bhadoria, P. B. S., & Mahapatra, S. C. (2009). Potential fly-ash utilization in agriculture. *Progress in Natural Science*, 19(10), 1173-1186.
- Gitari, W. M., Petrik, L. F., Etchebers, O., Key, D. L., Iwuoha, E. & Okujeni, C. (2008). Passive neutralisation of acid mine drainage by fly ash and its derivatives: A column leaching study. *Fuel*, 87, 1637-1650.
- Gupta, A. K., Dwivedi, S., Sinha, S., Tripathi, R. D., Rai, U. N., & Singh, S. N. (2007). Metal accumulation and growth performance of *Phaseolus Vulgaris* grown in fly ash amended soil. *Bioresource Technology*, 98, 3404-3407.
- Grubb, D. G., Guimaraes, M. S., & Valencia, R. (2000). Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 76, 217-236.
- Hodgson, L., Dyer, D., & Brown, D. A. (1982). Neutralization and dissolution of high-calcium fly ash. *Journal of Environmental Quality*, 11(1), 93-99.
- Karmakar, S., Mitra, B. N., & Ghosh, B. C. (2010). Enriched coal ash utilization for augmenting production of rice under acid lateritic soil. *Coal Combustion and Gasification Products*, 2, 45-50.
- Kim, B. J. (1997). Effect of fly ash on the yield of Chinese cabbage and chemical properties of soil. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 30(2), 161-167.
- Kishor, P., Ghosh, A. K., & Kumar, D. (2009). Use of fly ash in agriculture: a way to improve soil fertility and its productivity. *Asian Journal of Agricultural Research*, 4(1), 1-14.
- Kuk, K., Kim, H., & Chun, B. (2010). A study on the engineering characteristics of power plant coal ash. *Journal of the Korean Geoenvironmental Society*, 11(5), 25-34.
- Lee, C. H., Lee, J. Y., Ha, B. H., & Kim, P. J. (2005). Increased available phosphate by shell meal fertilizer application in upland soil. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 38(1), 52-57.
- Lee, I. B., & Chang, K. W. (1999). pH buffer capacity and acidification resistance of alum paper mill sludge. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 32, 1-6.
- Lee, S. H., Hong, B. D., An, Y., & Ro, H. M. (2003). Relation between growth condition of six upland-crops and soil salinity in reclaimed land. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 36(2), 66-71.
- Manz, O. E. (1999). Coal fly ash: a retrospective and future look. *Fuel*, 78(2), 133-136.
- Mitra, B. N., Karmakar, S., Swain, D. K., & Ghosh, B. C. (2005). Fly ash a potential source of soil amendment and a component of integrated plant nutrient supply system. *Fuel*, 84, 1447-1451.
- Navratil, T., Rohovec, J., Amirbahman, A., Norton, S. A., & Fernandez, I. J. (2009). Amorphous aluminum hydroxide control on sulfate and phosphate in sediment solution system. *Water, Air, & Soil Pollution*, 201(1-4), 87-98.
- Oh, S. J., Yun, H. S., Oh, S. M., Kim, S. C., Kim, R. Y.,

- Seo, Y. H., Lee, K. S., Ok, Y. S., & Yang, J. E. (2013). Effect of fly ash fertilizer on paddy soil quality and rice growth. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 56(4), 229-234.
- Ohno, T. (1992). Neutralization of soil acidity and release of phosphorus and potassium by wood ash. *Journal of Environmental Quality*, 21(3), 433-438.
- Patra, K. C., Rautray, T. R., & Nayak, P. (2012). Analysis of grains grown on fly ash treated soils. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(8), 1797-1802.
- Sajwan, K. S., Alva, A. K., & Keefer, R. F. (2003). Chemistry of trace elements in fly ash, p. 346, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA.
- Seidel, A., Sluszny, A., Shelef, G. & Zimmels, Y. (1999). Self inhibition of aluminum leaching from coal fly ash by sulfuric acid. *Chemical Engineering Journal*, 72(3), 195-207.
- Yan, J., Moreno, L., & Neretnieks, I. (2000). The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. *Waste Management*, 20(2-3), 217-223.