

해수-석탄회 상호작용에 의한 원소 용출특성: 실험연구

박성민, 김강주, 장수범*, 황갑수
군산대학교 토목환경공학부
* 서울대학교 지구환경과학부
e-mail: watertable@kunsan.ac.kr

요 약 문

We investigated the leaching of elements from anthracite ashes by interactions with seawater. The results show that consumption rates of dissolved oxygen are 7.5 times greater in the seawater system than in the fresh water system and indicate that the differences in DO consumption rate may play a role in regulating the element leaching from the coal ashes. It is revealed that seawater's pH buffering capacity is the most important factor that makes the leaching of elements and their chemical behaviors in the seawater system different from those in the fresh water environments. In overall, element leaching from the weathered ash is smaller than that from the fresh ash. However, the leaching of Si, Fe, Al, Mn, phosphate, and some other elements were independent of weathering. They were dependant only on the pH of the solutions.

1. 서론

국내의 석탄 화력 발전소는 냉각수 확보 문제로 모두 해안에 건설되어 있으며, 이에 따라, 발전소로부터 발생하는 석탄회도 대부분 해안에 매립되고 있다. 이는 육상매립이 주종을 이루는 외국의 경우와는 다른 상황이라고 할 수 있다. 이로 인하여 석탄회 매립에 관련된 기존연구들은 대부분 담수와 석탄회의 반응에 중점을 두는 것들이었다. 그동안 해수를 매개로한 용출실험이 몇 건 수행된 바는 있으나, 이들은 모두 석탄회 자체나 석탄회로 만든 구조물(block)의 화학 조성이 해수와의 반응으로 인하여 변질되어지는 양상을 관찰한 것이거나^{3),4),6)}, 단지 몇 가지 원소에 대하여만 연구들이어서^{8),4)}, 국내와 같은 해안매립으로 인한 중금속 용출특성 및 석탄회매립장 공극수의 화학적 진화 양상 등에 관한 정보는 제공하여 주지 못한다고 할 수 있다. 따라서, 해수처리로 인한 원소의 용출 및 거동 특성을 보다 자세히 이해하기 위한 연구가 절실하다고 할 수 있다. 본 연구는 해수-석탄회 반응실험을 통하여 원소용출특성과 연안 회처리장내 공극수질의 진화를 제어하는 지구화학적 인자들을 규명하기 위한 목적으로 수행되었다.

2. 실험방법

본 연구에서는 무연탄을 연료로 사용하는 서천화력발전소에서 발생하는 신선한 석탄회와 당 발전소의 매립장에 처리되어 약 10년 정도 지난 풍화된 석탄회를 연구대상시료로 하였다. 석탄회 광물화학적 조성을 조사하기 위해 XRD, SEM, XRF 분석 등도 수행되었다.

column test

본 실험을 위해서는 일회용 주사기(60ml)가 이용되었으며, 이 주사기를 반응용기(reactor cell)로 제작하여 용출실험을 수행하였다. 반응용기에는 40g의 시료를 정량하여 충전하였다. 본

실험에 사용한 반응용액은 증류수와 서천화력발전소 인근의 해수와 비슷한 농도를 갖도록 인위적으로 조제한 해수를 사용하였다(Fig.1.) 본 column 실험은 신선한 석탄회-증류수(SFA-DW) 반응, 신선한 석탄회-해수(SFA-SW)반응, 풍화된 석탄회-해수(SWA-SW)반응에 대하여 수행되었다. 특히 본 실험에서는 석탄회-물 반응을 통하여 제거된 산소량을 측정함으로써, 산화반응을 통한 석탄회의 용존산소 소비속도를 정량하여 보았다.

Extraction media : Distilled water, Artificial seawater
 Sample weight : 40 g
 Flow rate : 0.303 ± 0.03 ml/min
 Residence time : 58 ± 2 min
 Temperature : 21 ~ 24 °C

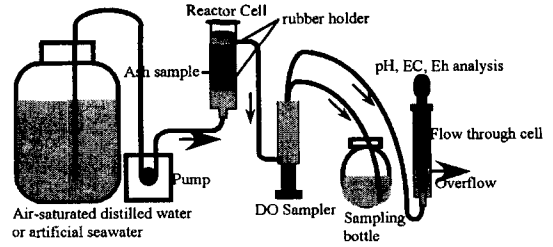


Fig. 1. Illustration of the column experiment.

3. 실험결과 및 토의

Column 실험결과, 석탄회와의 반응에 의한 용존산소의 소비속도는 매우 큰 것으로 나타났다. 해수와의 반응의 경우, 증류수와의 반응에 비하여 용존산소의 소비속도가 매우 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 반응용액의 종류에 따라 산소 소비율에 큰 차이를 보이는 것은 전이 금속의 산화환원반응을 촉진시키는 해수의 특징에 의한 차이로 판단된다⁷⁾. 용출액의 pH 및 alkalinity는 크게 두 가지 특징을 보여 주었다. 첫째, 풍화된 석탄회보다는 신선한 석탄회에서 pH, alkalinity 증가량이 더 크게 나타났고, 두 번째는 같은 석탄회라고 하더라도 해수보다는 증류수와의 반응에서 pH 및 alkalinity의 증가가 현격하게 나타났다.

주요 원소들의 분석 결과를 살펴보면, Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} 는 반응초기에 매우 높은 농도를 보이나, 계속된 용출로 인하여 농도가 감소하고, 최종적으로는 일정한 용출속도를 보이는 것으로 나타났고, Mg^{2+} 은 반응 초기에 낮은 농도를 보이다가 점차 용출량이 증가하고, 그 후 장시간 용출에 의해 다시 감소하는 것으로 나타났다. 용출액 중에 Si, Al 농도는 pH에 강하게 영향을 받는 것으로 나타났다. Al^{3+} 의 activity를 pH에 대하여 도시하여 본 결과, 본 실험결과도 Al농도에 있어 pH의 역할을 잘 보여주고 있으며, 이들의 농도는 모두 비정질 $Al(OH)_3$ 나 gibbsite와의 평형에 의하여 제어됨을 지시하고 있다(Fig. 2). Fe는 Si와 Al과 마찬가지로

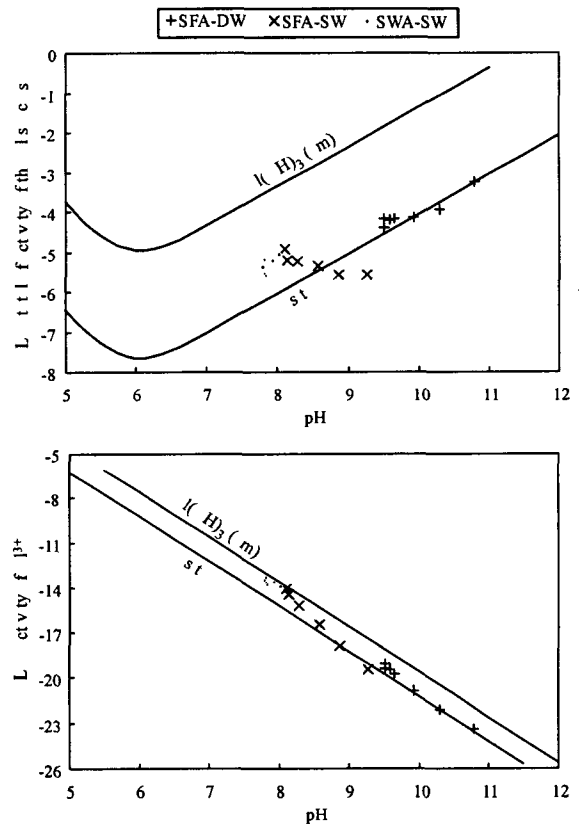


Fig. 2. Plots of Al species versus pH.

로 pH에 따른 용해도 차이에 의해 용출액의 농도가 결정된다고 알려져 있다^{1),5)}. 하지만 본 연구에서 총 Fe농도는 pH에 대한 의존성이 크지 않았으나, Fe^{3+} 의 activity는 pH에 의하여 결정됨을 보여주고 있다(Fig. 3). 그러나, 본 연구결과에서는 pH와 Fe^{3+} 의 log activity와의 관계가 -4정도의 기울기를 보임으로써, 산화철이나 수산화철에 평형을 이룰 때 나타나는 기울기(-3) 보다는 다소 큰 값을 보여주었다. 이 같은 결과에 대한 원인은 현재로서는 불분명하나, 다른 사람의 결과도 정밀조사하여 본 결과 비슷한 현상이 관찰되는 것으로 확인되었다^{1),2)}. 그러나, 본 연구에서 분명한 것은 Fe^{3+} 의 activity도 석탄회의 성상에 상관없이 용액의 pH에 의하여 강하게 영향을 받는

다는 것이다. 각종 Mn광물에 대하여 계산된 포화지수를 보면, Mn의 용출농도는 Mn광물의 포화지수 변화추이와 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다 (Fig. 4). 즉, 낮은 Mn용출농도를 보인 SFA-DW반응의 경우 대부분의 Mn광물들에 대하여 포화상태를 유지하였으며, 초반부에 높은 Mn 용출농도를 보인 SWA-SW반응의 경우는 반응초반부에는 용출용액이 대부분의 Mn광물에 불포화상태를 보이다가 후반부에는 거의 포화상태에 이르는 것으로 나타났다. 반면, 반응 중반부에 비교적 높은 용출농도를 보인 SFA-SW반응의 경우는 그때, 상대적으로 낮은 망간 광물에 대한 포화지수를 보여주었다.

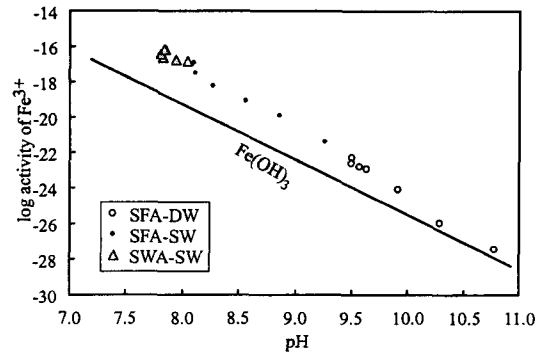


Fig. 3. A plot of Fe^{3+} activity versus pH.

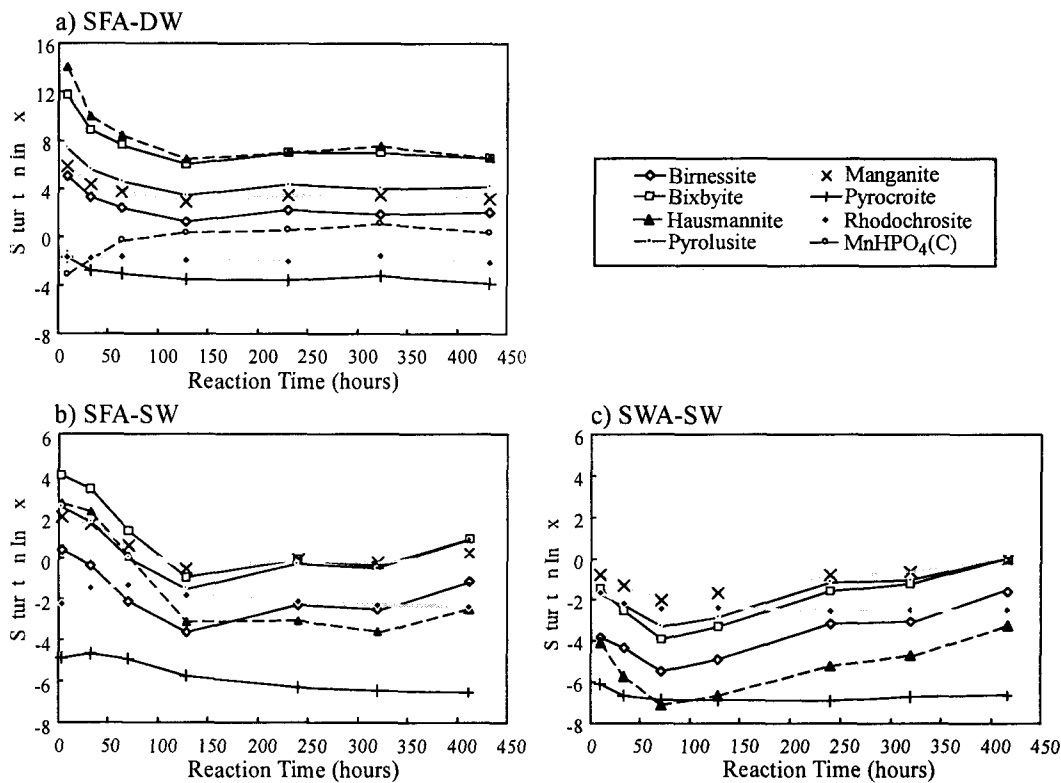


Fig. 4. The saturation indices of various Mn minerals.

4. 결론

Column실험에서 소모되는 산소의 양을 기준으로 볼 때, 해수는 담수보다 산화환원반응을 통하여 석탄회의 풍화를 약 2배(풍화된 석탄회)에서 7.5배(신선한 석탄회)정도 가속화될 수 있음을 알 수 있었고, 해수의 pH완충작용으로 인한 해수와 담수조건에서 원소들의 거동관계가 상당한 차이가 있을 수 있음이 확인되었다. 특히, Si, Fe, Al 등은 신선한 석탄회와 풍화된 석탄회간에 큰 화학조성 차이를 보였으나, 반응용액에서의 농도는 거의 전적으로 pH에 의하여 결정됨을 알 수 있었다.

본 연구결과는 용액 내 산소가 존재하는 조건에서 수행된 실험의 결과이므로, 산소가 이미 소모된 실제 매립장내의 공극수에서의 중금속 용출 및 거동관계와는 다소 거리가 있을 수 있을 것으로 생각된다. 그러나, 해수처리와 담수처리에 따른 산소소모속도 차이를 정량적으로 관찰하

였다는 점에서 큰 의의가 있는 것으로 판단된다. 따라서, 추후에는 혐기성 조건에서의 중금속 거동관계를 규명하는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. Frucher J.S., Rai D., Zachara J.M., Schmidt R.L. 1988. Leachate chemistry at the Montour fly ash test cell. EPRI Rep. EA5922. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.
2. Garavagli R., Caramuscio P. 1994. Coal fly-ash leaching behaviour and solubility controlling solids. *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*. Elsevier Science, Amsterdam 87-103.
3. Hockly D.E., van der Sloot H.A. 1991. Long-term processes in a stabilized coal-waste block exposed to seawater. *Environmental Science and Technology* 25, 1408-1414.
4. Kress N. 1993. Chemical aspects of coal fly ash disposal at sea: predicting and monitoring environmental impact. *Water Science and Technology* 27, 449-455.
5. Roy W.R., Griffin R.A. 1984. Illinois basin coal fly ashes: 2. Equilibria relationships and qualitative modeling of ash-water reactions. *Environ. Sci. Technol.* 18,739-742
6. Shoham-Frider E., Shelef G., Kress N. 2002 Chemical change in different types of coal ash during prolonged, large scale, contact with seawater. *Waste Management*. 10. DTD=4.3.1
7. Stumm W., Morgan J.J. 1995. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. (3rd ed.) John Wiley & Sons. 1024p.
8. van der Sloot H.A., Nieuwendijk B.J.T. 1985. Release of trace elements from surface-enriched fly ash in seawater. In: Duedall I.W., Kester D.R., Park P.K., Ketchum B.H. (Eds.), *Waste in the Ocean, Vol. 4: Energy Wastes in the Ocean*. Wiley, New York, 449-464p. (Chapter 18).