

당진화력발전소의 석탄회 연안매립과 중금속 원소의 용출에 대한 생지화학적 연구

조규성¹ · 노 열² · 정덕호^{1,*}

¹전북대학교 사범대학 과학교육학부 · 과학교육연구소, 561-756 전주시 덕진구 덕진동 644-14

²전남대학교 자연과학대학 지구환경과학부, 500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

A Biogeochemical Study on the Heavy Metal Leaching from Coal Fly Ash Disposed by Dangjin Fire Plant in the Coastal Environment

Kyu-Seong Cho¹, Yul Roh², and Duk-Ho Chung^{1,*}

¹Division of Science Education, The Institute of Science Education, Chonbuk National University, Chonbuk, 561-756, Korea

²Faculty of Earth Systems and Environment Sciences, Chonnam National University, Chonnam, 500-757, Korea

Abstract: It is known that coal-derived fly ashes have the unique chemical composition and mineralogical characteristics. Since iron oxides in coal fly ash are enriched with heavy metals, the subsurface media including soils, underground water, and sea water are highly likely contaminated with heavy metals when the heavy metals are leached from fly ashes by water-fly ash interactions. The purpose of this study was to investigate how indigenous bacteria affect heavy metal leaching and mineralogy in fly ash slurry during the fly ash-seawater interactions in the ash pond located in Dangjin seashore, Korea. The average pH of ash pond seawater was 8.97 in nature. Geochemical data showed that microbial activity sharply increased after the 7th day of the 60-day course batch experiments. Compared with other samples including autoclaved and natural samples, SO_4^{2-} was likely to decrease considerably in the fly ash slurry samples when glucose was added to stimulate the microbial activity. Geochemical data including Eh/pH, alkalinity, and major and trace elements showed that the bacteria not only immobilize metals from the ash pond by facilitating the chemical reaction with Mn, Fe, and Zn but may also be able to play an important role in sequestration of carbon dioxide by carbonate mineral precipitation.

Keywords: fly ash, heavy metals, biogeochemical leaching

요약: 석탄회는 독특한 화학조성과 광물학적 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 석탄회의 철산화광물에는 중금속 원소들이 다량 농집되어 있어서 침출이 일어나는 환경에서는 토양과 지하수 및 해양오염의 가능성이 높다. 본 연구에서는 해안가에 위치한 당진화력 발전소에서 배출하고 있는 석탄회와 주변 해수와의 반응과정에서 토착 미생물이 어떤 역할을 하는지를 알아보고자 하였다. 이를 위해 해수와 석탄회를 혼합하여 배양기에 60일 동안 보관하면서 물시료와 석탄회 시료를 분석함으로써 박테리아의 활동에 따른 광물의 상변화 및 해수의 지화학적 변화 정도를 살펴보았다. 매립호수에서 해수의 평균 pH는 8.97이다. 지화학적 변화 결과에 비추어 볼 때, 박테리아의 활동은 실험 시작 7일 이후부터 급격하게 활성화되었다. SO_4^{2-} 는 글루코스를 첨가한 시료에서 다른 처리방식에 비해 현저하게 감소하는 경향을 나타낸다. 매립호수에 서식하는 박테리아는 주로 Mn, Fe, Zn와 반응하여 매립호수로부터 금속이온을 제거시킬 수 있을 뿐 아니라 탄산염 광물을 형성하는 과정에서 이산화탄소를 고정시킬 수 있는 역할도 할 수 있을 것으로 기대된다.

주요어: 석탄회, 중금속, 생지화학적 용출

*Corresponding author: earthchung@chonbuk.ac.kr

Tel: 82-11-689-2039

Fax: 82-63-270-2802

서론

수력발전의 한계, 원자력 발전의 안정성 문제, 석유나 가스 등의 고비용 문제 때문에 우리나라에서는 석탄을 이용한 화력발전에 상당부분 의지하고 있는 실정이다. 그런데 석탄은 많은 무기물을 함유하고 있어 연소 후 약 10~40 wt.% 정도의 회분을 배출하고 있다(전호석 외, 2000). 국내 화력발전소에서 발생하는 석탄회(fly ash)의 양은 약 443만 톤/년에 달하고 있다(이재한 외, 2001). 앞으로도 석탄회가 지속적으로 발생할 것으로 예상되기 때문에 이를 위한 매립지가 필요하다. 우리나라의 매립지는 육상 매립을 주로 하는 외국과 달리 냉각수 확보를 위해 해안에 건설하는 경향이 있다. 따라서 석탄회도 대부분 해수와 혼합하여 매립호수(ash pond) 형태로 장기 저장하고 있다(김강주 외, 2002a).

석탄회는 독특한 화학조성과 광물학적 특성을 나타내며 원탄의 종류 및 연소 조건에 따라 다양한 편이다(Gay and Davis, 1987). 일반적으로 유리상의 구형으로 이루어져 있고, 약간의 결정성 물질과 미연소 탄소를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(김강주 외, 2002b). 또한 석탄회는 정도의 차이는 있지만 원탄에 비해 주원소와 미량원소가 농집되며, 특히 석탄회내 철산화광물에는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cu와 같은 일부 중금속 원소들이 다량 농집되므로, 침출이 일어나는 환경에서는 관심을 두어야 한다(Hansen and Fisher, 1980; 이규호 외, 1997). 따라서 석탄회를 재활용하기 위한 연구가 이루어졌으나 각 화력발전소에서 사용하는 석탄의 종류에 따라 다양한 중금속원소가 함유되므로 석탄회를 무분별하게 이용하는 것도 곤란하다(윤정환 외, 1995). 또한 매립장 주변의 토양과 지하수 및 해양오염의 가능성이 높기 때문에 석탄회로부터 용출되는 중금속원소의 거동을 올바로 이해해야 한다. 최근에 박성민 외(2003)에 의해 해수와 석탄회의 상호작용에 의한 원소 용출 특성에 대한 연구가 이루어지고 있다. 그러나 이는 주로 지화학적 실험에 국한해서 연구된 것이다. 그러나 해수와 석탄회 사이에 일어나는 반응을 지배하는 것은 물리 화학적 요소 뿐 만 아니라 미생물의 활동으로 인한 영향도 크다는 사실이 알려지고 있고(Nickson et al., 2000; Roh et al., 2001; Roh et al., 2003b), 미생물은 다양한 환경에서 방사성핵종과 중금속원소의 거동 및 탄소의 순환에 매우 중요한 역할을 하며, 오염물

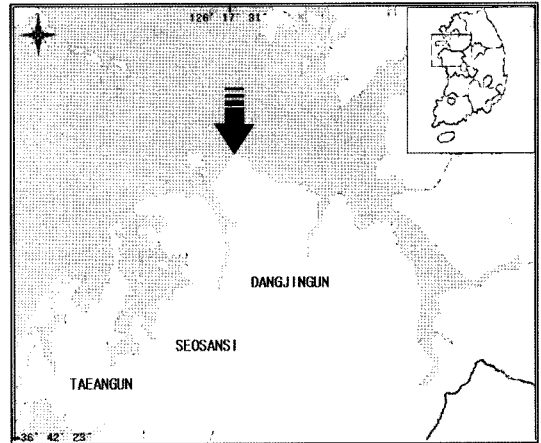


Fig. 1. Location map of Dangjin power station.

질을 직접적으로 분해해 에너지원으로 사용하기도하고 용출된 원소를 환원시켜 생물화학적 침전물을 만들어내기도 하기 때문에 미생물에 의한 영향을 이해하는 것은 매우 중요하다. 미생물은 환경에 따라 특성이 다른 수많은 종이 존재하고 지역과 서식환경의 차이에 따라 다양한 성질을 보여주기 때문에, 해수와 석탄회 사이에 일어나는 반응을 보다 실제적으로 이해하기 위해서는 그 지역에 서식하는 미생물이 중금속 원소의 용출에 어떤 영향을 주는지를 알아야 한다.

따라서 본 연구에서는 충청남도 당진군 석문면 교로리 해안가에 위치한 동서발전(주) 당진발전소(Fig. 1)에서 발생하는 석탄회와 그 매립장 주변 해수와와의 반응에서, 그 지역의 해수에 서식하는 토착 미생물이 중금속의 용출을 촉진시키는지 또는 고정시키는지 확인하고 구체적으로 어떤 역할을 하는지를 알아보기 위한 생지화학적 연구를 시도하는 것이 목적이다.

연구방법

시료의 채취는 2005년 9월 당진화력발전소 매립호수에서 냉각수와 혼합된 석탄회가 배출되는 출구 주변, 매립호수의 해수가 원활하게 순환하는 지점, 그리고 해수의 순환이 잘 이루어지지 않는 지점 등 환경이 서로 다른 3개의 지점을 선정하였다. 각 지점에서 고체시료 0.4 L와 물시료 1.6 L를 혼합하여 3개씩 채취하였다. 채취한 시료가 대기와 반응하는 것을 차단하기 위하여 시료병을 물 속에서 마개로 밀봉하였으며, 채취한 시료는 냉장보관 상태로 실험실로 옮겨

Table 1. Design of batch experiments using Dangjin fly ash slurry (DJ1, DJ2, DJ3: sampling site at the ash pond in Dangjin power station)

Site	Before	Set	After
DJ1-DJ3	O ₁	X ₀ (natural)	O ₂
	O ₁	X ₁ (autoclave)	O ₃
	O ₁	X ₂ (glucose)	O ₄

시료 속의 박테리아가 죽지 않도록 하였다. 건식 석탄회는 사일로에서 플라스틱 상자에 채취하였다. 매립호수의 일반적인 환경을 알아보기 위하여 시료를 채취하면서 온도와 pH, 용존산소(DO)를 측정하였다.

실험실로 운반한 시료는 각 지점에서 채취한 시료들 중 한 개씩을 멸균기를 이용하여 120°C-2.5기압 환경에서 15분 동안 가열하여 시료 속의 미생물을 완전 박멸하였다. 각 지점의 시료 한 개씩은 10ml의 글루코스(1 M)를 첨가하여 박테리아의 활동이 보다 활성화되도록 하였다. 그리고 각 지점의 나머지 시료는 처리하지 않고 자연 상태를 유지하도록 준비하였다(Table 1). 준비된 총 9개의 시료는 질소로 충전된 혐기성 챔버 안에서 실리콘 마개를 이용하여 밀봉한 다음 플라스틱 마개를 덮음으로써 대기와의 상호작용을 차단하였다.

시료를 내부온도 24.1°C인 배양기(incubator)에 보관하면서 0, 1, 3, 7, 16, 30, 45, 60일 간격으로 물 시료와 석탄회 시료를 채취하여 분석하였다. 이를 통해 박테리아의 활동에 따른 석탄회의 광물학적 변화 및 해수의 지화화학적 변화를 살펴보았다.

석탄회의 전함량은 기초과학지원연구원(대전)에서 왕수처리 후 분석하였다. 주성분 원소는 Perkin-Elmer사의 ICP-AES(OPTIMA 4300DV)를 이용하여 분석하였다. 기기조건은 RF Power 1300 W, Frequency 40.68 MHz, Coolant Gas Flow 15 L/min, 그리고 Sample Injection Gas 0.7 L/min이다. 검출한계(detection limit)는 1 ppb 이하 값으로 측정되었다. 미량 원소는 ThermoElemental사의 ICP-MS(X5)를 이용하여 분석하였다. 기기조건은 RF Power 1300 W, Frequency 27.12 MHz, Coolant Gas Flow 13 L/min, 그리고 Sample Injection Gas 0.9 L/min이다. 검출한계는 0.02 ppb 이하 값으로 측정되었다. 석탄회 광물은 기초과학지원연구원 광주분소에서 XRD와 SEM-EDX를 통하여 분석을 하였다. XRD 분석은 Rigaku사의 Dmax2400을 사용하였으며 CuK α 선과 Ni-filter

를 이용하였다. 전압은 32 kV, 전류 40 mA로 하였다. SEM-EDX 분석은 Hitachi사의 S-4700을 사용하였으며, 가속전압은 15 kV였다. 물시료에 대한 양이온과 음이온은 전북대학교 공과대학 공동실험실에서 분석하였다. Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, Cd 등의 양이온은 ICP-MS(PE SCIEX Elan6000)를 이용하여 분석하였다. 기기조건은 RF Power 1200 W, Frequency 39.46 MHz, Coolant Gas Flow 14 L/min, 그리고 Sample Injection Gas 0.7 L/min이다. 검출한계는 1 ppb 이하 값으로 측정되었다. 그리고 Cl, Br, SO₄, F 등의 음이온은 Dionex사의 IC(ICS-90)를 이용하여 분석하였다. 기기조건은 Column: IonPac AG14A-5 μ m(3 \times 30 mm), Eluent: 8.0 mM Na₂CO₃/1.0 mM NaHCO₃, Eluent Flow Rate: 0.5 mL/min, MMS Suppressor: AMMSIII-2 mm, MMS Regenerant: 50 mM H₂SO₄, Sample Volume: 10 μ L이다. 검출한계는 0.05 ppb 이하 값으로 측정되었다. 모든 화학분석 과정에서 중복시료(duplicate sample), 참고시료(reference sample), 공시료(blank sample)를 첨가하여 신뢰성평가(quality control)를 실시하였다(Ramsey et al., 1987). HCl 적정을 통하여 HCO₃⁻ 이온의 함량과 알카리도를 구하였다.

연구 결과 및 토의

매립호수와 석탄회의 특징

매립호수에 퇴적된 석탄회는 우흑질과 우백질의 교호층이 뚜렷하게 나타나고 있는데, 이는 석탄회의 퇴적이 많아지면 배출구의 위치를 바꿈에 따라 퇴적되는 입자의 크기가 달라지기 때문에 나타나는 것으로 보인다. 각 시료 채취 지점에서 해수의 용존산소량은 25.0~69.2 mg/l, 수온은 23.6~26.4°C, pH는 8.9~9.1로 나타났다. 해수 평균 pH는 9.0로서 동서화력(주)에서 제공한 8.9(2004. 10. 14)와 유사하게 측정되었다(Table 2). 이처럼 pH가 높게 나타난 것은 석탄회에 함유된 산화칼슘(CaO) 때문으로 여겨진다(Querol et al., 1999). DJ1의 지점은 석탄회가 배출되고 있는 주변으로서 해수의 온도는 가장 낮고(23.6°C), pH(9.1)와 DO(69.2 mg/l)는 가장 높게 측정되었다. DJ2의 지점은 물의 양이 많고 수심이 깊은 곳으로 DO(25.0 mg/l)가 다른 지점보다 낮게 나타났다. 그리고 DJ3의 지점은 매립호수의 육지 쪽에 위치한다. 이 지역은 물의 순환이 비교적 어렵고 수심이 매우 낮은 지역

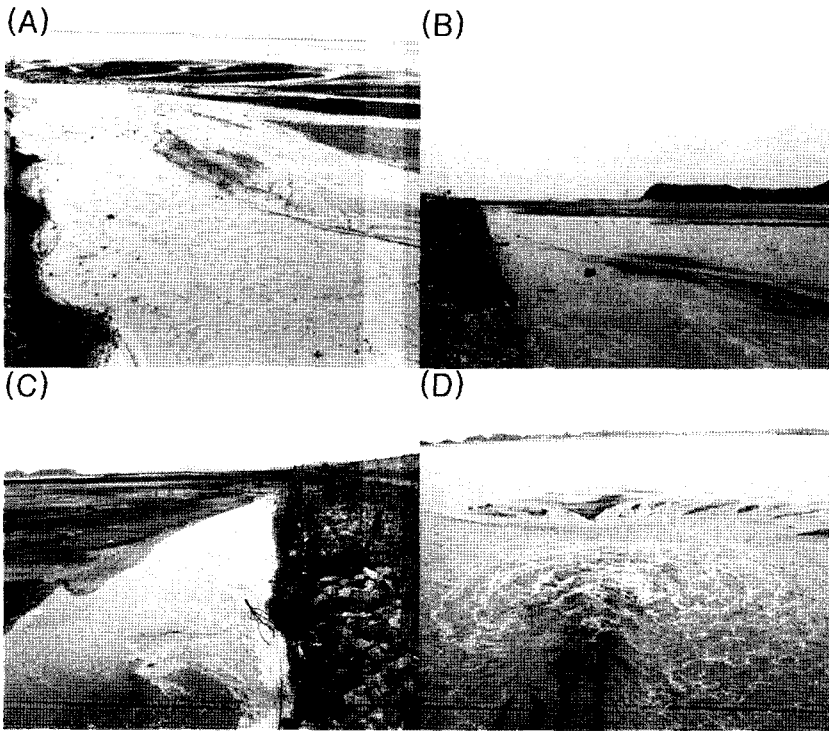


Fig. 2. Photo showing a ash pond at Dangjin power station (A: DJ1, B: DJ2, C: DJ3, D: outlet of fly ash).

으로서 온도가 다른 지역보다 높게 나타났다.

석탄회의 화학적·광물학적 성질

당진화력발전소에서 사용하고 있는 유연탄의 화학 성분에서 황과 회분은 각각 0.6 wt.%와 11.8 wt.%를 차지한다(Table 3). 그리고 발전으로부터 발생한 석탄회의 화학성분은 Table 4와 같다.

이규호 등(1997)은 석탄회의 SiO₂와 Al₂O₃ 함량은 원탄보다 1.6-2.6배 정도 농집되는 것으로 보고한 바 있다. 당진화력발전소에서 배출하는 석탄회와 silo에서 채취한 석탄회의 SiO₂와 Al₂O₃ 평균함량은 각각 91.6 wt.%와 92.7 wt.%를 보였다. 이는 국내산 무연탄을 사용하고 있는 영월발전소 석탄회의 SiO₂와 Al₂O₃ 함량 69.7 wt.% 보다 많은 양을 차지하고 있다.

Table 2. General properties of ash pond water in Dangjin power station (sampled in September, 2005)

Site	DO (mg/l)	pH	Temp. (°C)
DJ1	69.2	9.1	23.6
DJ2	25.0	8.92	5.6
DJ3	55.0	9.0	26.4

당진화력발전소에서 배출하는 석탄회의 주성분 원소는 조사한 모든 원소가 활용 가능한 범위 내의 함량을 보인다. 그러나 DJ2에서는 다른 채취지점과사일로에서 채취한 석탄회에 비하여 Al, Ca, Fe, Mg, K 등은 낮은 함량을 나타내는 반면 S은 높은 함량을 나타낸다(Table 5). 미량원소에 대해서도 주성분 원소와 유사한 경향을 보이는데, 특히 DJ1에서 대부분의 미량원소가 높은 함량을 보인다(Table 6). 대부분의 주성분 원소와 미량원소의 함량이 DJ1 보다는 DJ2에서 낮은 함량을 보였다. 이는 석탄회의 배출구로부터 멀리 떨어진 DJ2에서는 DJ1 보다 석탄회가 먼저 배출되어 해수 및 미생물과의 반응 시간이 길었기 때문으로 판단된다.

매립호수에서 채취한 석탄회 시료의 X-선 회절분석(Fig. 3)과 SEM 분석을 통하여 광물분석과 모양

Table 3. Average contents of coal before combustion in Dangjin power station (wt.%, 2005)

Component	C	H	N	O	S	Ash
Contents	71.5	4.6	1.2	10.3	0.6	11.8

(by Korea East-West Power co., Ltd.)

Table 4. Major elements of fly ash in Dangjin power station (wt.%, sampled in September, 2005)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Total
DJ1	70.6	19.0	4.6	1.6	1.7	0.3	1.1	0.8	0.6	BD**	99.3
DJ2	90.1	5.6	1.8	0.1	0.7	0.3	0.4	0.5	0.1	BD	99.6
DJ3	76.2	13.2	4.9	0.4	2.1	0.5	0.7	0.9	0.5	BD	99.5
FA***	80.2	12.5	3.3	0.2	0.8	0.4	0.9	0.9	0.2	BD	99.6

(Fe₂O₃*: total Fe, BD**: Below detection limits, FA***: fly ash sampled at the fly ash silo)

Table 5. Concentrations of major elements in fly ash produced from the Dangjin power station and concentration ranges for selected major elements in utility wastes, coal, and soils (wt.%)

Component	Dangjin Power Station					Utility Waste*			
	DJ1	DJ2	DJ3	Average	FA	Fly ash	Bottom ash	Coal	Soils
Al	10.5	3.0	7.0	6.8	6.6	0.10-20.85	3.05-18.50	0.43-3.04	1.00-30.00
Ca	1.2	0.5	1.5	1.0	0.5	0.11-22.30	0.22-24.10	0.50-2.67	0.70-50.00
Fe	3.2	1.3	3.4	2.7	2.3	1.00-27.56	0.40-20.10	0.32-4.32	0.70-55.00
Mg	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.04-7.72	0.20-4.80	0.10-0.25	0.06-0.60
K	0.9	0.4	0.6	0.6	0.8	0.17-6.72	0.26-3.30	0.02-0.43	0.04-3.50
Na	0.2	0.2	0.41	0.3	0.3	0.01-7.10	0.08-4.13	BD-0.20	0.075-1.00
S	0.9	2.1	0.4	1.2	1.0	0.04-6.44	0.04-7.40	0.38-5.32	0.003-1.00

Utility Waste*: Mattigod et al. (1990)

Table 6. Concentrations of trace elements in fly ash produced from the Dangjin power station and concentration ranges for selected trace elements in utility wastes, coal, and soils (mg kg⁻¹ solid)

Component	Dangjin Power Station					Utility Waste*			
	DJ1	DJ2	DJ3	Average	FA	Fly ash	Bottom ash	Coal	Soils
As	23.5	3.5	6.0	11.0	6.6	2-440	0.02-168	0.5-106	1-50
Ba	1298.0	310.0	922.0	843.3	717.0	1-13800	110-9360	150	100-3000
Cd	0.5	0.2	0.3	0.4	0.4	0.1-130	0.1-4.7	0.1-6.5	0.1-0.7
Cu	44.7	19.5	33.6	32.6	43.8	33-2200	4-930	2-190	2-100
Pb	44.6	10.4	24.5	26.5	37.8	3-2100	0.4-1100	4-220	2-200
Mn	228.1	77.4	246.3	183.9	194.8	25-3000	60-1900	6-180	20-3000
Mo	4.4	2.0	2.7	3.0	7.7	1-140	4-50	0-73	0.2-5
Ni	109.4	22.9	74.6	69.0	62.4	2-4300	5-145	0.4-104	5-500
Sr	897.4	243.9	491.7	544.3	385.2	30-7600	70-3000	100	50-1000
v	122.7	79.6	133.8	112.0	159.5	12-1180	50-260	0-1280	20-500
Zn	141.9	30.3	77.1	83.1	114.5	14-3500	8-610	0-5600	10-300

Utility Waste*: Eary et al. (1990)

및 화학조성을 분석하였다. 그 결과 주 구성 광물은 석영(SiO₂)과 물라이트(Al₆Si₃O₅)로 나타났다. SEM-EDX 분석결과에 따르면 석탄회 시료의 성분은 Si와 Al가 주를 이루며, 이외에 Fe, Ca, S와 Ba를 포함하고 있다. 광물조성은 글루코스를 첨가한 시료, 멸균한 시료와 자연상태를 유지한 시료 모두에서 60일 동안의 시간이 지나도 변화가 나타나지 않았다.

석탄회를 주사전자현미경으로 관찰한 결과 입자크기는 0.5~100 μm 사이에 분포한다. 석탄회 입자는 구형물질이 주를 이루며 Si와 Al을 주성분으로 한다.

SEM-EDX 분석결과 멸균한 시료와 자연 상태를 유지한 시료 모두에서 구형의 석탄회가 Si와 Al을 주를 이루며 60일 동안의 시간이 지나도 변화가 나타나지 않았다(Fig. 4. A-F). 그러나 글루코스를 첨가한 시료에서는 구형의 석탄회가 Si와 Al 이외에 Mg, Ca와 Fe로 구성되어 있다. 자연 상태와 멸균한 석탄회 시료와 비교해 볼 때 글루코스를 첨가한 시료에서 구형의 석탄회에 Ca와 Fe가 부화되는 경향은 미생물에 의한 탄산염광물의 침전에 기인한 것으로 사료된다(Roh et al., 2003a).

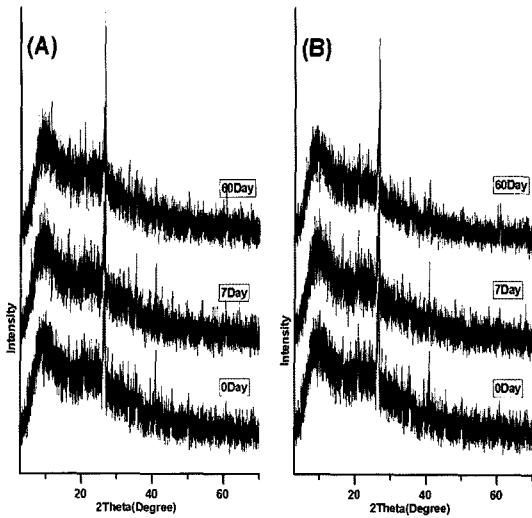


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of Dangjin fly ash slurry incubated for 60 days batch experiment: autoclaved sample (A), glucose added sample (B).

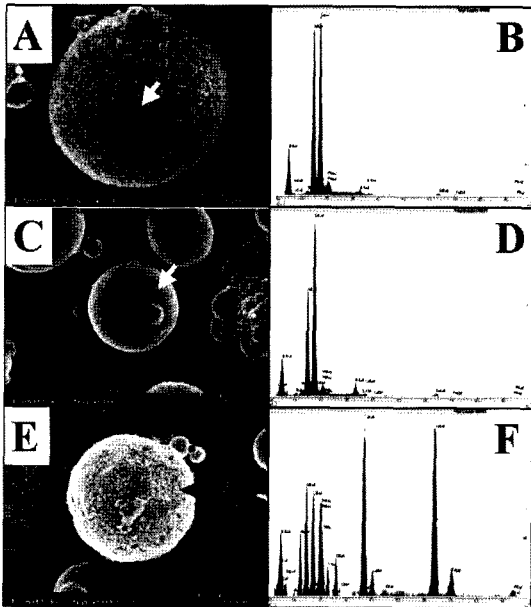


Fig. 4. SEM-EDX analyses of fly ash slurry incubated for 60 days batch experiment: SEM-EDX analysis of the natural samples (A, B), autoclaved samples (C, D), and glucose added samples (E, F).

알카리도(alkalinity)의 변화

시간에 따른 알카리도의 변화는 다른 시료에 비해 토착미생물의 활동촉진을 위하여 글루코스를 첨가한 시료에서 다른 경향을 보여준다(Roh et al., 2002).

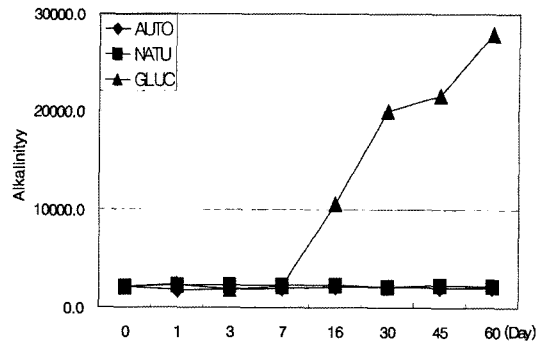


Fig. 5. Alkalinity changes of the fly ash slurry in Dangjin power station during the time course experiments (AUTO: average alkalinity of autoclaved samples, NATU: average alkalinity of natural samples, GLUC: average alkalinity of samples added in glucose).

평균한 시료와 자연상태 시료에서는 시간이 지나도 알카리도의 변화가 거의 나타나지 않았지만 글루코스를 첨가한 시료에서는 7일 후부터 알카리도가 급격하게 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5). 이는 글루코스가 박테리아에 의해 분해되면서 이산화탄소를 발생시키고, 발생한 이산화탄소는 물과 반응하여 탄산이온을 발생시키기 때문으로 여겨진다. 이로써 박테리아의 활동이 7일 이후부터 급격하게 활성화되고 있다는 것을 알 수 있다.

양이온의 함량 및 성분 변화

시간에 따른 양이온의 함량 변화는 Fig. 6, Table 7과 같다. 평균한 시료와 자연 상태를 유지한 시료에 비해 대부분의 양이온들은 글루코스를 첨가한 시료에서 많은 차이는 아니지만 다른 함량변화를 보였다. Mg, K, Ca 등은 초기에는 그 함량이 약간 증가하다가 30일 이후부터 급격히 감소하는 경향을 보였다. 박테리아가 글루코스를 분해하는 과정에서 이산화탄소가 발생하게 되고, 이 때 발생한 이산화탄소가 Fe와 Ca와 같은 금속이온과 반응하여 탄산염 광물을 형성하고 침전되기 때문인 것으로 사료된다(Konhauer, 1998; Roh et al., 2003a). 특히, Mg, K, Ca 등은 시간이 흐름에 따라 약 150 ppm 정도의 함량이 감소하는 경향을 보인다. 이는 탄산염광물이 침전하면서 이산화탄소를 많이 소비한다고 해석할 수 있다. 즉, Mg, K, Ca 등은 요즘 문제가 되고 있는 대기 중의 이산화탄소를 격리시킬 수 있는 원소로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

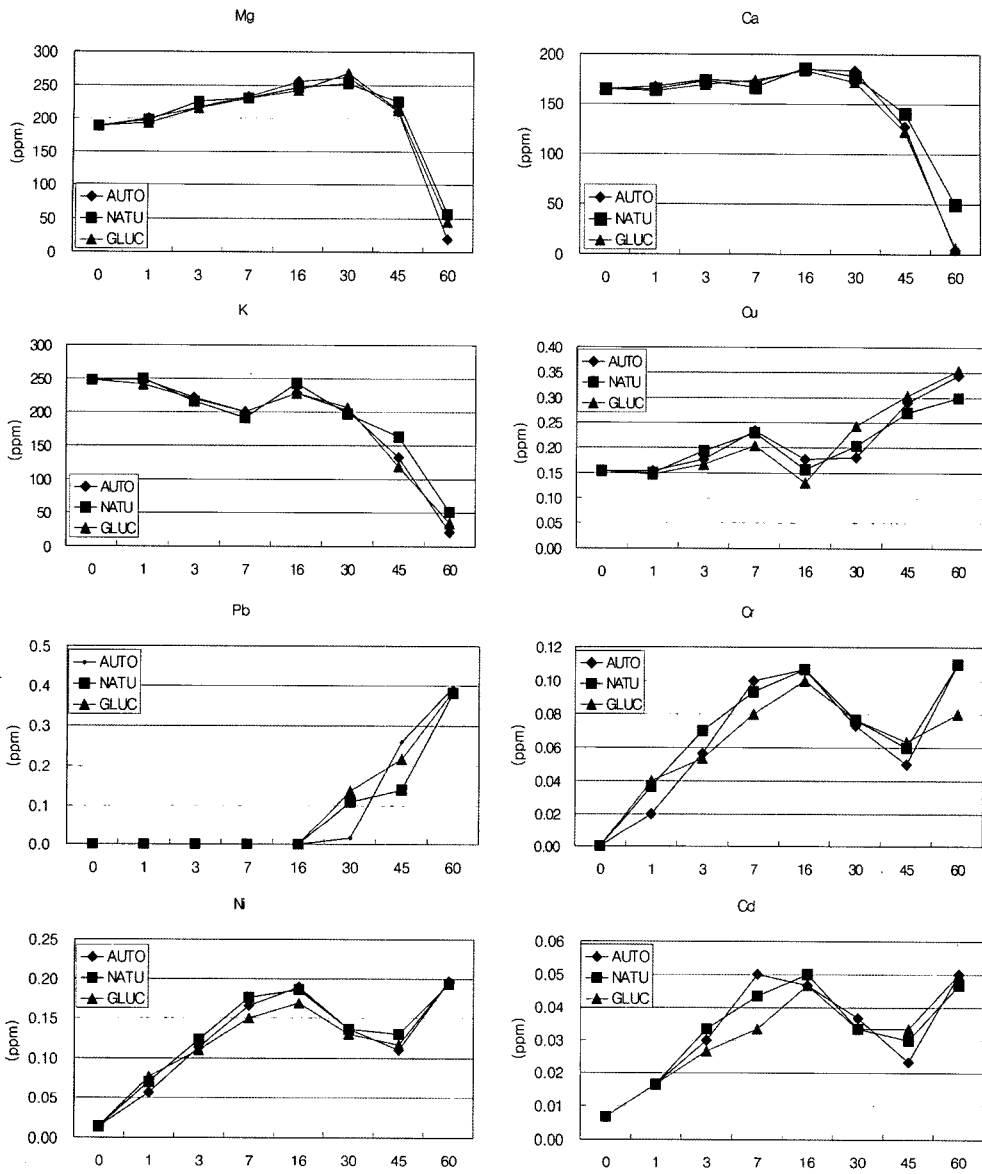


Fig. 6. Time evolutions of major and trace elements in fly ash of Dangjin power station.

Cu, Pb, Cr, Ni, Cd 등의 중금속 원소들은 시간에 따라 그 함량이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 그 함량변화가 0.5 ppm 이하로 아주 미약하다. 이는 석탄회에 풍부하게 함유된 산화칼슘 때문에 해수의 pH가 증가한다. 이로 인해 중금속의 용출이 잘 일어나지 않는 것으로 판단된다(Querol et al., 1999). 시료의 처리방식에 따른 차이도 작아서 중금속 오염이 미생물에 의해서 활성화 된다고 판단하기는 어렵다. Mn과 Fe는 글루코스를 넣은 시료에서 3일 이후에 갑자기 나타났다가 45일 이후 다시 사라지는 특징을

보인다. 이는 Mn^{4+} , Fe^{3+} 이온이 박테리아에 의해 환원되어 Mn^{3+} 와 Fe^{2+} 로 변하는데, Mn^{3+} 와 Fe^{2+} 은 Mn^{4+} , Fe^{3+} 보다 용해가 잘 되기 때문에 갑자기 검출된다. 박테리아에 의해 이산화탄소를 발생하면 Mn^{3+} 와 Fe^{2+} 은 이산화탄소와 반응하여 탄산염광물을 형성하기 때문에 다시 검출되지 않는 것으로 사료된다. 이로써 환원환경에서 박테리아는 해수의 화학변화(예: Eh와 pH)를 촉진시켜 탄산염광물을 침전시킴으로서 매립호수로부터 금속이온을 제거시킬 수 있을 뿐 아니라 탄산염 광물을 형성하는 과정에서 이산화탄소를

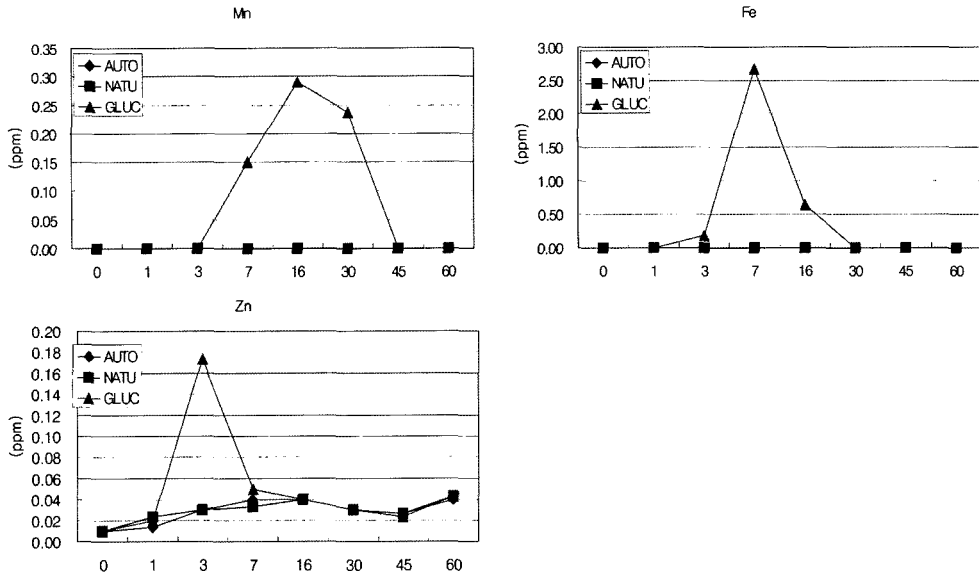


Fig. 6. Continued.

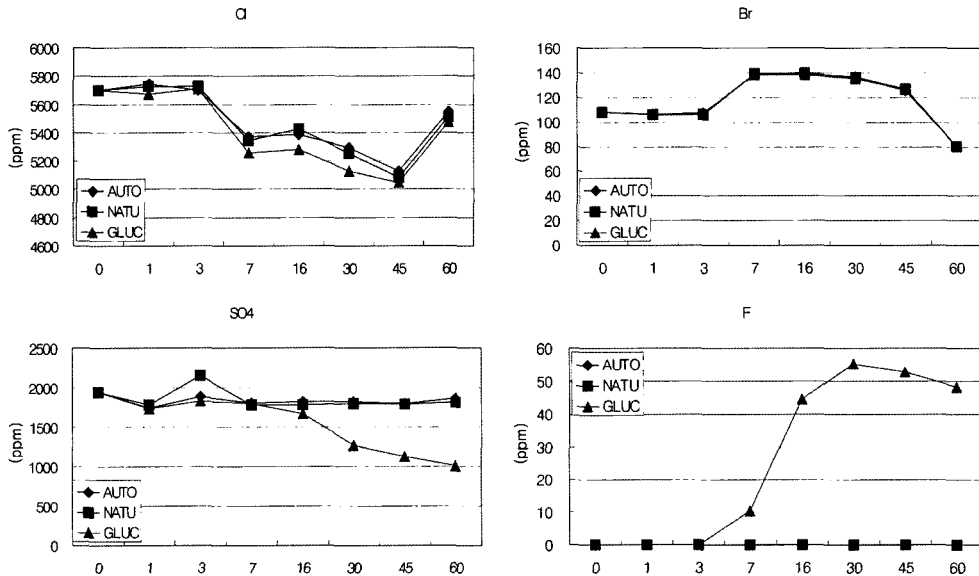


Fig. 7. Variation of anion contents in fly ash slurry of Dangjin power station during the time course experiments.

고정(Roh et al., 2003a) 시킬 수 있는 역할도 할 수 있다고 판단된다.

Zn은 글루코스를 처리한 시료에서 3일 후 함량이 증가했다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 Fe²⁺ (0.78Å) 그리고 Fe³⁺ (0.65Å)과 비슷한 이온반경을 가진 Zn²⁺ (0.74Å)은 능철석과 같은 탄산염광물을 형성할 때 공침되었을 것으로 사료된다(Roh et al., 2002).

음이온의 함량 및 성분 변화

음이온의 시간에 따른 함량 변화는 Table 8, Fig. 7과 같다. Cl⁻과 Br⁻는 시료처리 방식에 관계없이 시간에 따라 그 함량이 변화하는 것으로 나타났고, SO₄²⁻와 F⁻는 글루코스를 첨가한 시료에서 다른 처리방식의 시료에 비해 현저한 함량변화의 차이를 보여준다. 특히 SO₄²⁻는 7일 이후 점진적으로 감소한다. SO₄²⁻가

Table 7. Major and trace elements in fly ash slurry of Dangjin power station during the time course experiments (AUTO: average heavy metal content of autoclaved samples, NATU: average heavy metal content of natural samples, GLUC: average heavy metal content of samples added in glucose, unit in ppm, day)

Component	Samples	0	1	3	7	16	30	45	60
Mg	AUTO	188.35	199.37	216.22	232.20	255.88	262.64	210.55	19.65
	NATU	188.35	198.17	225.00	230.91	247.24	252.74	225.19	56.73
	GLUC	188.35	193.02	215.02	229.95	242.27	268.17	212.40	44.92
K	AUTO	248.05	247.37	221.48	200.19	228.77	202.72	132.96	21.19
	NATU	248.05	249.29	215.53	191.96	242.48	197.87	163.93	50.88
	GLUC	248.05	240.70	219.22	199.90	228.32	206.88	119.50	35.28
Ca	AUTO	165.16	168.02	174.82	172.41	185.01	183.92	127.56	4.60
	NATU	165.16	165.37	173.53	167.19	186.56	178.21	140.98	50.41
	GLUC	165.16	163.47	169.60	174.35	183.79	172.60	122.20	6.20
Mn	AUTO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	NATU	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	GLUC	0.00	0.00	0.00	0.15	0.29	0.24	0.00	0.00
Fe	AUTO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	NATU	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	GLUC	0.00	0.00	0.18	2.67	0.64	0.00	0.00	0.00
Cu	AUTO	0.15	0.15	0.18	0.23	0.18	0.18	0.29	0.34
	NATU	0.15	0.15	0.19	0.23	0.16	0.20	0.27	0.30
	GLUC	0.15	0.15	0.17	0.20	0.13	0.24	0.30	0.35
Pb	AUTO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.26	0.40
	NATU	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.14	0.38
	GLUC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.22	0.39
Cr	AUTO	0.00	0.02	0.06	0.10	0.11	0.07	0.05	0.11
	NATU	0.00	0.04	0.07	0.09	0.11	0.08	0.06	0.11
	GLUC	0.00	0.04	0.05	0.08	0.10	0.08	0.06	0.08
Ni	AUTO	0.01	0.06	0.11	0.17	0.19	0.14	0.11	0.20
	NATU	0.01	0.07	0.12	0.18	0.19	0.14	0.13	0.19
	GLUC	0.01	0.08	0.11	0.15	0.17	0.13	0.12	0.20
Zn	AUTO	0.01	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
	NATU	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04
	GLUC	0.01	0.02	0.17	0.05	0.04	0.03	0.02	0.04
Cd	AUTO	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.02	0.05
	NATU	0.01	0.02	0.03	0.04	0.19	0.03	0.03	0.05
	GLUC	0.01	0.02	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.05

감소하는 이유는 철이나 황 환원 박테리아의 성장에 의한 것으로 판단된다. 철 또는 황 환원 박테리아가 글루코스를 분해하는 과정에서 이산화탄소를 발생시키고 전자를 얻는다. 얻어진 전자가 황산이온을 환원시켜 점차 황 이온을 형성하게 된다. 다시 황 이온은 수소이온이나 금속이온과 결합하여 HS, MnS, FeS 등과 같은 황화광물을 형성하게 된다고 보고되었다 (Tributsch, 2001). 즉, 철 또는 황 환원 박테리아는 환원 환경에서 글루코스를 소비하는 과정에서 SO_4^{2-} 를 이용하여 Mn, Fe이온을 감소시키는 역할을 한다.

결론

매립호수에서 해수의 평균 pH는 8.97이다. 이는 석탄회에 함유된 산화칼슘 때문으로 여겨진다.

글루코스를 첨가한 시료에서 7일 후부터 알칼리도가 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 글루코스가 박테리아에 의해 분해되면서 탄산이온을 발생시키기 때문으로 여겨진다. 이로서 박테리아의 활동이 7일 이후부터 급격하게 활성화되는 것으로 판단된다.

대부분의 양이온은 시료의 처리 방법에 관계없이

Table 8. Anion contents in fly ash slurry of Dangjin power station during the time course experiments (unit in ppm, day)

Component	Samples	0	1	3	7	16	30	45	60
Cl	AUTO	5700.8	5747.5	5703.9	5373.6	5387.6	5293.8	5128.5	5546.7
	NATU	5700.8	5727.7	5731.3	5347.2	5424.7	5254.3	5083.1	5511.8
	GLUC	5700.8	5672.9	5712.7	5260.8	5283.1	5130.1	5046.6	5475.2
Br	AUTO	107.8	106.1	107.3	138.6	139.5	136.9	125.6	80.2
	NATU	107.8	105.9	106.2	139.3	140.0	136.5	127.2	80.4
	GLUC	107.8	106.4	106.5	138.6	138.4	135.3	126.6	80.2
SO ₄	AUTO	1947.3	1743.6	1886.3	1804.8	1818.8	1824.8	1796.8	1860.9
	NATU	1947.3	1783.4	2152.7	1783.3	1784.9	1801.7	1789.1	1813.5
	GLUC	1947.3	1730.7	1834.2	1798.0	1668.4	1275.6	1127.4	1008.5
F	AUTO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	NATU	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	GLUC	0.0	0.0	0.0	10.4	44.5	55.4	52.9	48.3

비슷한 함량 변화를 보여주는 편이다. 그러나 Mg, K, Ca 등의 성분은 시간이 흐름에 따라 약 150 ppm 정도의 함량이 감소한다. 이는 박테리아의 활동을 촉진시키면, 불용성의 탄산염 광물을 형성함으로써 대기 중의 이산화탄소를 격리시킬 수 있는 가능성이 있다.

다른 금속에 비해 Mn, Fe, Zn은 글루코스를 넣은 시료에서 3일 이후에 갑자기 나타났다가 45일 이후 다시 사라지는 특징을 보인다. 이는 당진화력발전소의 매립호수에 서식하는 박테리아가 주로 Mn, Fe, Zn의 화학변화를 촉진시켜 매립호수로부터 금속이온을 제거하고, 탄산염 광물을 형성하는 과정에서 이산화탄소를 고정시키는 역할도 할 수 있다고 판단된다.

SO₄²⁻와 F는 글루코스를 첨가한 시료에서 다른 처리방식의 시료에 비해 현저한 함량변화의 차이를 보여준다. 특히 SO₄²⁻가 감소 이유는 철이나 황 환원 박테리아에 의한 것으로 판단된다. 철 또는 황 환원 박테리아는 환원환경에서 글루코스를 소비하는 과정에서 SO₄²⁻를 이용하여 Mn, Fe 이온을 감소시키는 역할을 한다.

사 사

“이 논문은 2005년 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2005-015-C00506)”을 밝히며 이에 감사한다. 본 연구를 위하여 화학분석에 도움을 준 기초과학지원연구원(대전)과 XRD와 SEM-EDX 분석에 도움을 주신 기초과학지원연구원 광주분소 오석균 박사와 송경 연구원께 감사를 드립니다. 심사과

정에서 건설적 제안과 지적을 통해 논문의 완성도를 높여주신 김기현 교수, 정명채 교수와 익명의 심사자께 감사드립니다.

참고문헌

김강주, 여성구, 윤성택, 황갑수, 2002a, 석탄회-해수반응에 대한 지구화학적 연구. 2002 한국암석학회 한국광물학회 공동학술발표회, 70-73.

김강주, 여성구, 박성민, 윤성택, 황갑수, 2002b, 연안 석탄회 처리장에 대한 환경지구화학적 연구: 예비연구결과. 한국지하수토양환경학회 춘계 학술대회 논문집, 77-80.

박성민, 김강주, 장수범, 황갑수, 2003, 해수-석탄회 상호작용에 의한 원소 용출특성; 실험연구. 한국지하수토양환경학회 춘계학술대회, 455-458.

윤정환, 오근창, 김용웅, 신방섭, 1995, 삼천포 서천화력발전소에서 발생하는 석탄회 중의 중금속 함량에 관한 연구. 자원환경지질, 28(2), 147-154.

이규호, 최선경, 문희수, 이상훈, 1997, 영월 화력발전소에서 배출된 석탄회의 광물학적, 지화학적 특성. 자원환경지질, 30(5), 443-450.

이재한, 서형남, 김창률, 김남중, 민경소, 2001, OPC-Fly ash-Slag System의 특성. 시멘트 심포지엄, 28, 47-53.

전호석, 한호형, Roe-Hoan Yoon, 2000, 석탄회부터 미연탄소분 제거를 위한 정전신기술 개발 연구. 한국자원공학회, 대한자원환경지질학회, 한국지구물리탐사학회 2000년 춘계 공동학술발표회 논문집, 27-29.

Eary, L.E., Rai, D., Mattigod, S.V., and Ainsworthy, C.C., 1990, Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues II: Review of the minor elements. Journal of Environmental Quality, 19, 202-214.

Gay, A.J. and Davis, P.B., 1987, Some environmental aspects of coal fly ash. In Volborth, A., (ed.) Coal sci-

- ence and chemistry. Elsevier Science Publishers B. W., Amsterdam, 221-243.
- Hansen, L.D. and Fisher, G.L., 1980, Elemental distribution in coal fly ash particles. *Environmental Science and Technology*, 14, 1111-1117.
- Konhauser, K.O., 1998, Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth Science Review*, 43, 91-121.
- Mattigod, S.V., Rai, D., Eary, L.E., and Ainsworthy, C.C., 1990, Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: I. Review of the major elements. *Journal of Environmental Quality*, 19, 188-201.
- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.G., and Ahmed, K.M., 2000, Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, 15, 403-413.
- Querol, X., Umana, J.C., Alastuey, A., Bertrana, C., Lopez, S.A., and Plana, F., 1999, Physio-chemical characterization of Spanish fly ashes. *Energy Sources*, 21 (10), 883.
- Ramsey, M.H., Thompson, M., and Banerjee, E.K., 1987, Realistic assessment of analytical data quality from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytical Process*, 24, 260-265.
- Roh, Y., Lauf, R.J., and Phelps, T.J., 2001, Utilization of biomineralization processes with fly ash for carbon sequestration. First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, 15-17.
- Roh, Y., Moon, H.S., and Song, Y., 2002, Metal Reduction and Mineral Formation by Fe (III)-Reducing Bacteria Isolated from Extreme Environments. *Journal Mineralogical Society of Korea*, 15, 231-240.
- Roh, Y., Moon, J.W., Song, Y., and Moon, H.S., 2003a, Biomineralization processes using fly ash for carbon sequestration. *Journal Mineralogical Society of Korea*, 16 (2), 171-180.
- Roh, Y., Lauf, R.J., and Phelps, T.J., 2003b, Biogeochemical processes utilizing fly ash for carbon sequestration. Second National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, 14-17.
- Tributsch, H., 2001, Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 177-185.

2007년 1월 8일 접수
 2007년 1월 16일 수정원고 접수
 2007년 2월 5일 채택