

석탄회 블록의 해양환경에서 역학적-화학적 안정성 평가

김필근¹ · 성규열² · 박맹언^{1*}

¹부경대학교 환경지질학과, ²부경대학교 지구환경시스템사업단

Assessment on the Mechanical-Chemical Stabilities of Coal Ash Blocks in Sea Water

Pil-Geun Kim¹, Kyu-Youl Sung² and Maeng-Eon Park^{1*}

¹Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

²Graduate School of Earth Environmental System, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

This study aims to evaluate the mechanical-chemical stability of used coal ash blocks, for improving fishing grounds. The surface of weathered ash blocks in seawater showed a decrease in the Ca and an increase in the Mg contents, compared to that of fresh blocks. This result reflects the substitution of Ca by Mg in seawater. The compressive strengths of ash blocks submerged into seawater during 12 months ranged from 235.23 to 447.43 kgf/cm²; this is higher than the standard strength of wave-absorbing blocks(180 kgf/cm²) that are used for harbor construction. In addition, the compressive strength of ash blocks tends to increase with increasing installation time in seawater. The result of leaching experiments on coal ash blocks by Korean Standard Leaching Test(KSLT) method showed that leached concentrations of most metals except Cr(that leached up to 50 ppb, approaching standard concentration) do not exceed the seawater quality standards. A long-term(112 days) heavy metal leaching test to analyze seawater without mixing-dilution also showed that the concentrations of leached heavy metals, except for Cu, under anaerobic conditions do not exceed the seawater quality standards. Accordingly, the use of coal ash blocks in marine environments appears to be safe from chemical and mechanical factors that decrease the efficiency of concrete. Also, leaching concentration of Cu seems to be stable by decrease of leaching concentration due to dilution of seawater.

Key words : coal ash block, heavy metal, uniaxial compressive strength, KSLT method, long term heavy metal leaching test

어장환경 개선을 위해 해양에 투여되는 석탄회 블록의 역학적-화학적인 안정성을 평가하고자 하였다. 해수에 침적한 석탄회 블록의 표면은 신선한 석탄회 블록 표면에 비해 칼슘함량은 감소하고 마그네슘 함량은 증가하였다. 이는 해수 중의 마그네슘이 블록 표면의 칼슘과 치환하여 미량의 반응물을 생성하였을 가능성을 시사한다. 12개월 동안 해수에 침적한 석탄회 블록들의 일축압축강도는 235.23-447.43 kgf/cm²의 범위로서, 항만콘크리트 공사 시 적용하는 소파(消波)블록의 설계기준강도(180 kgf/cm²)보다도 높은 값을 보였다. 또한 블록의 압축강도는 해수에 침적된 시간이 증가함에 따라 오히려 증가하는 양상을 보였다. 국내 표준 용출시험법(KSLT: Korean Standard Leaching Test)에 의한 석탄회 블록의 용출실험 결과, 크롬의 용출농도는 해역별 수질등급 기준(50 ppb)과 동일한 값을 보였으나, 다른 중금속(비소, 카드뮴, 구리, 납 및 아연)은 기준 값 이하로 용출되었다. 장기간(112일) 중금속 용출실험결과를 해역별 수질등급기준과 비교하면, 혼합-희석이 없는 해수조건에서 수행된 장기간(112일)의 중금속 용출실험 결과에서도 혐기성환경의 구리를 제외한 모든 중금속들의 용출량은 해역별 수질등급기준에 비해 낮게 나타났으며, 구리의 용출량은 실제 해양환경에서 해수의 희석으로 인해 안전할 것이다. 따라서, 석탄회 블록은 실제 해양환경에서 역학적-화학적으로 안정할 것으로 예상된다.

주요어 : 석탄회 블록, 중금속, 일축압축강도, 표준용출시험, 장기 중금속 용출 모의실험

1. 서 론

1994년 유엔해양법이 발효되고 인접국들의 배타적 경제수역(EEZ: Exclusive Economic Zone) 선포와 조업규제 강화로 인해, 근해의 어장환경이 악화되고 있다. 따라서 근해어업의 생산력 향상을 위해 연안해역의 어장환경 개선이 요구되고 있다(MOMAF, 2005). 석탄회를 재활용하고, 연안의 어장을 개선하기 위한 목적으로 "인공용승류를 이용한 어장환경 개선 연구"가 수행되었다(MOMAF, 2005). 이 연구는 석탄회를 첨가한 구조물을 해저에 설치하여 인공용승류를 발생시킴으로써, 저층의 영양염을 표층으로 끌어올려 연안해역의 기초 생산력을 증대시키는 것이다.

국내 화력발전소는 석탄을 연료로 발전하고 있으며, 석탄의 연소과정에서 발생하는 부산물인 석탄회가 약 443만 톤(2000년 기준)에 이르고 있다(Lee *et al.*, 2001). 2000년에 발생한 석탄회 중 약 242만 톤(55%)이 재활용되었으나, 나머지 201만 톤(45%)은 매립 또는 방치되어 환경오염원으로 작용할 가능성이 높다(Lee *et al.*, 2001). 석탄회를 재활용하기 위한 방안으로, 제올라이트 제조, 구조물 뒷채움재로서의 활용, 토양개량제로의 활용 등 다각적인 연구들이 이루어졌으나 매년 발생하는 석탄회를 처리하기에는 부족한 실정이다(Hermann *et al.*, 1988; Miwa *et al.*, 1990; Jin *et al.*, 1999; Baek and Bin, 1999; Chun and Yeoh, 2000; Kam *et al.*, 2003). 석탄회를 첨가한 구조물 설치하는 석탄회의 재활용을 증가시킬 뿐 아니라 연안해역의 어장환경을 개선하여 근해어업의 생산력을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 석탄회 블록 투하로 인한 해양환경의 오염 가능성 및 해양환경에서의 석탄회 블록의 역학적·화학적 안정성에 대해서는 검증이 되지 않은 실정이다. 최근 석탄회의 안정성과 관련하여 해수와 석탄회의 상호작용에 따른 원소 용출 특성에 대한 지화학적 실험적 연구가 수행된 바 있으며(Park *et al.*, 2003), 석탄회 자체나 석탄회로 만든 구조물의 화학조성이 해수와의 반응으로 변질되는 양상에 관한 연구가 수행되었다(Sloot and Nieuwendijk, 1985; Hockley and Sloot, 1991; Kress, 1993). 그

러나 이들 연구는 해양 내에서 장기적인 중금속 안정성이나 블록의 역학적 안정성에 대한 정보를 제공하기에는 미흡하다고 할 수 있다.

따라서 이 연구에서는 어장환경 개선을 목적으로 해저에 설치되는 석탄회 블록의 역학적·화학적 안정성을 검증하고자 하였다. 이번 연구에서는 역학적 안정성을 평가하기 위하여 해수에 침적된 석탄회 블록의 강도변화를 평가하였으며, 화학적 안정성을 평가하기 위하여 KSLT법에 따른 용출실험과 해양환경에서 장기 중금속 용출 모의실험을 실시하였다.

2. 시료의 제작 및 연구방법

2.1. 석탄회 블록의 제작 및 화학조성 분석

인공용승류 생성을 위해 해저에 설치되는 구조물의 재료로 사용된 석탄회 블록은 포틀랜드 시멘트 327 kg(15.4%), 비산회 15 kg(0.7%), 석탄회 160 kg(7.5%), 굵은 골재 931 kg(43.9%), 잔골재 690 kg(32.5%)를 기본배합으로, KS F4009 「5. 품질」의 해당규정을 준수하여 (주)삼성산업에서 제작하였다(Table 1). 배합이 조정된 블록의 성형시 타설에 의해 콘크리트 골재 분리 현상이 발생되지 않도록 하기 위하여 진동봉을 사용하였으며, 기본적으로 28일 동안 자연상태로 양생하였다.

양생이 완료된 석탄회 블록은 아세이트 몰타르를 이용하여 200 mesh 이하로 분쇄한 후, 화학조성 분석을 위한 시료로 사용하였다. 주성분 분석은 부경대학교 공동실험실습관의 X선 형광분석기(XRF-1700, Shimadzu)를 사용하였으며, 미량성분 분석은 한국기초과학지원연구원 유도결합플라즈마 방출분광분석기(ICP1000III, Shimadzu)를 이용하였다. 그리고 해수침적에 따른 석탄회 블록의 풍화양상을 관찰하였다. 부경대학교 공동실험실습관의 주사전자현미경(SEM, S-2400, HITACHI)으로 신선한 석탄회 블록과 해수에 침적한 석탄회 블록의 표면을 비교 관찰하였으며, 이와 함께 에너지 분산 X선 검출기(EDS, SIGMA, KEVEX)를 이용하여 풍화에 따른 석탄회 블록 표면의 화학조성 변화를 관찰하였다.

Table 1. Mix properties of used ash blocks.

W/C (%)	Unit weight(kg/m ³)					The target Slump (cm)	The target strength (kgf/cm ²)	
	W	C	F/A	B/A	G			S
55	180	327	15	160	931	690	8	210

W: water, C: cement, F/A: fly ash, B/A: bottom ash, G: gravel, S: sand.

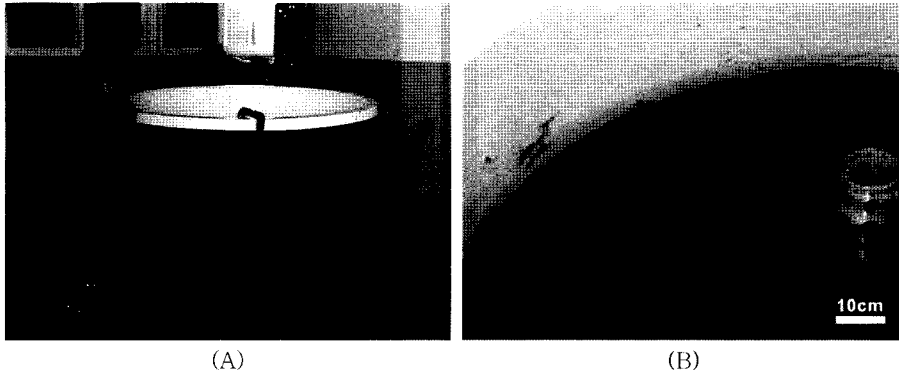


Fig. 1. Photographs of a circulating water tank (A) and ash blocks in the water tank (B).

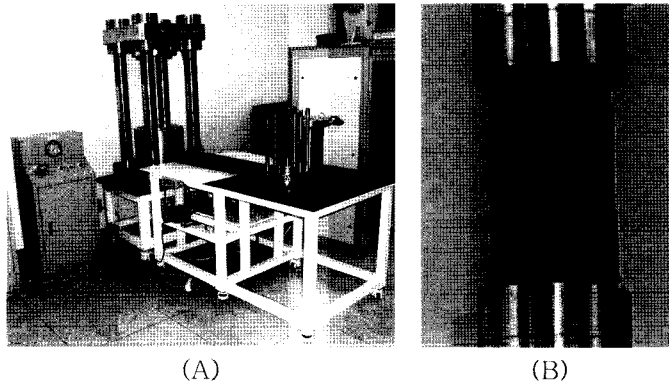


Fig. 2. Photographs of the uniaxial compressive strength tester (A), and measurement of compressive strength (B).

Table 2. Properties of cores used for uniaxial compressive strength test.

	shape	length	diameter/length	Flatness	Flatness ¹⁾	Gradient ²⁾
ISRM	Core	54mm	2.5-3.0	0.3mm	0.02mm	1/1,000
This study	Core	42mm	2.0-3.0	0.3mm	0.02mm	1/1,000

¹⁾Flatness of pressure side, ²⁾Gradient of pressure side.

2.2. 일축 압축강도 시험

해수 침적에 따른 석탄회 블록의 역학적 안정성을 평가하기 위하여, 석탄회 블록을 해수에 침적시킨 후, 1개월 단위로 압축강도를 측정하였다. 해수 침적 모의 실험을 위해 해수 순환수조(950cm×1600cm)에 10cm 두께로 퇴적물을 충전한 후, 석탄회 블록(10cm×10cm×5cm)을 침적시켰다(Fig. 1). 침적된 석탄회 블록은 1개월 단위로 회수하여 직경은 42mm, 높이 83-89mm(석경과의 비가 2.0-3.0에 해당)가 되도록 코어를 제작하였다. 성형된 석탄회 블록은 일축 압축시험기(유압 서보액츄에이터)를 이용하여 강도를 측정하였다(Fig. 2). 성형 및 시험 방법은 Brown(1981)에 의한 ISRM Suggested Method(1981)에 준하여 실시하였다(Table 2).

2.3. 중금속 용출 실험

중금속을 함유한 물질을 재활용하거나 또는 매립을 할 경우 다양한 자연환경에 노출되게 되며, 중금속은 용출가능한 상태가 되어 용출특성에 따라 기술 적용 여부와 환경 안정성을 판단할 수 있다(Lee *et al.*, 2007). 현재 널리 이용되는 방법으로는 USEPA(1997)의 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)가 있으며, 우리나라의 국내 표준 용출시험법이 있다. 그 외에 다양한 환경과 시간을 반영할 수 있는 연속 회분식 용출시험 (Serial batch leaching test-modified after DIN 38414-S4), 가용성 용출시험(Dutch availability leaching test-NEN 7341), pH 유지 용출시험(pH-stat leaching test-CEN/TC 292/WG6, EU standard method of pH

dependence test), 탱크확산 시험(Tank diffusion test-NEN7345, Dutch diffusion leaching test) 등이 있다 (Fallman, 1997; R., Kylefors *et al.*, 2003; Hage and Mulder, 2003; Tiruta-barna *et al.*, 2004). 본 연구에서는 지정 폐기물의 판정, 지정 폐기물의 중간 처리방법 또는 매립방법을 결정하기 위하여 폐기물 관리법에서 규정하고 있는 KSLT법을 실시하였으며, 장기간 해수에 침적된 석탄회 블록의 중금속 안정성을 평가하기 위해 장기 중금속 용출실험을 실시하였다.

2.3.1. 표준 용출시험법에 의한 중금속 용출시험

KSLT법은 분말화된 석탄회 블록 시료 100 g과 염산을 이용하여 pH를 6.0으로 적정한 증류수를 1:10의 고액비가 되도록 혼합하였다. 혼합된 시료는 항온진탕기를 이용하여 6시간 동안 진탕하였다(상온, 200 rpm). 반응 후 시료는 원심분리기에서 3,000 rpm의 속도로 20분간 분리한 후, 상등액을 취하여 질산처리법으로 전처리하여 한국기초과학지원연구원의 유도결합플라즈마 방출분광분석기(ICP1000III, Shimadzu)로 중금속을 분석하였다. 분석원소는 해역별 수질등급의 규제대상 원소들인 비소, 카드뮴, 크롬, 구리, 납 및 아연이다. 그리고 해역별 수질등급기준은 비소, 카드뮴, 크롬, 구리, 납 및 아연의 농도를 각각 50, 10, 50, 20, 100 및 100 ppb이하로 규제하고 있다(Table 3).

2.3.2. 해양환경에서의 장기 중금속 용출 모의실험

장기 중금속 용출 모의실험에 사용된 컬럼은 내경 15cm, 높이 70cm로 제작하였다(Fig. 3). 컬럼 구조는 바닥으로부터 20cm까지 퇴적물을 충전하고 석탄회 블록을 투여하였다. 장기 중금속 용출 모의실험은 pH 유지 용출시험과 유사하지만 석탄회 블록을 해양환경에 적용하기 위해 pH를 조절하지 않고 해수를 이용하였다. 또한 해양환경에 투여되는 블록과 해수의 고액비는 표준용출시험법뿐만 아니라 pH 유지 용출시험의 고액비와는 상당한 차이가 있기 때문에 이들 용출방법의 고액비와 차이를 두고자 하였다. 그러나, 컬럼으로 해양환경을 반영하기에는 한계가 있기 때문에 컬럼의 용량을 고려하여 해수와 석탄회 블록의 고액비를 표준용출시험법의 2배에 해당하는 1:20이 되도록 설정하였다. 또한 석탄회 블록의 크기도 컬럼의 용량을 고려하여 1.5cm×1.5cm×1.5cm의 크기로 제작하였다.

인공용승 유도를 위해 이용되는 석탄회 블록은 해양에 투여 될 경우, 하부는 퇴적물에 매몰되거나 해수와 퇴적물의 경계층에 노출되게 될 것이며, 상부는 해수

Table 3. Heavy metal concentrations of initial seawater used in this study, compared with the regulated seawater quality (unit in ppb).

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Seawater	0.8	40	2.0	7.0	3.0	180
Standard	50	10	50	20	100	100

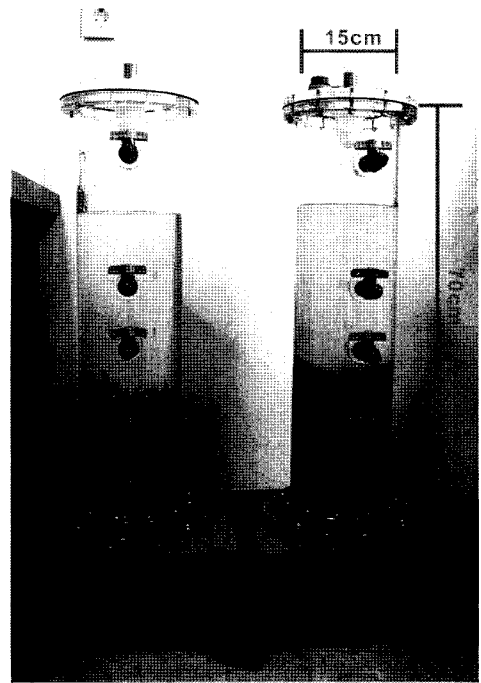


Fig. 3. Photograph of column test systems.

와 접촉하게 된다. 그리고 해양에 투여될 석탄회 블록의 하부는 퇴적물에 매립 또는 해수와 퇴적물의 경계층에 노출에 의해 저산소 환경이 생성되게 될 것이다. 그리고 석탄회 블록의 상부환경은 Baas Becking *et al.* (1960)이 pH와 Eh로 분류한 일반해수의 환경에 대비되며, 하부환경은 일반해수와 euxenic marine water의 중간단계인 Transitional environments와 대비되는 환경이다. 본 논문에서는 석탄회 블록의 상부와 하부환경을 각각 호기성 조건과 혐기성 조건으로 명명하였으며, 컬럼을 이용한 장기 중금속 용출실험은 두 환경을 모두 고려하여 수행하였다. 해수-블록 반응 조건에 대비되는 호기성 조건은 개방하여 개방계(open system)를 유지하였으며, 혐기성 조건은 컬럼 내에 20 psi로 질소 가스를 주입하여 컬럼 내부의 산소를 제거한 후 폐쇄계(close system)를 유지하였다.

분석용 시료는 6시간, 24시간, 3일, 5일, 1주, 2주, 4주, 8주, 16주 간격으로 채취하였으며, 시료 채취 시 수소이온농도(pH)와 산화환원전위(Eh)를 측정하였다.

Table 4. Major element concentrations of ash blocks used in this study (unit in %).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
36.78	14.01	0.50	5.29	0.11	2.67	21.59	0.79	1.04	0.25	15.60	98.64

채취된 시료는 0.45 μm 막여과지(membrane filter)로 여과한 후 침전물의 생성과 유기물의 흡착을 방지하기 위하여 질산처리하였으며, 한국기초과학지원연구원의 유도결합플라즈마 방출분광분석기(ICP1000III, Shimadzu)를 이용하여 중금속 함량을 측정하였다. 컬럼실험에 이용된 해수는 부산 앞바다에서 취수하였으며, 중금속 농도는 Table 3과 같다. 실험에 사용한 해수중의 카드뮴과 아연의 농도는 해역별 수질등급기준을 초과하였으며, 그 외의 중금속은 수질등급기준 이하로 나타났다.

3. 결 과

3.1. 석탄회 블록의 풍화 양상

인공용승류 생성을 위해 해저에 투여된 석탄회 블록의 주성분은 SiO₂ = 36.78 wt.%, Al₂O₃ = 14.01 wt.%, Fe₂O₃ = 5.29 wt.%, MgO = 2.67 wt.%, CaO = 21.59 wt.%이며, TiO₂, MnO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ 등이 소량 함유되어 있다(Table 4). 중금속 함량은 비소 9.4 ppm, 카드뮴 3.2 ppm, 크롬 30 ppm, 구리 61.2 ppm, 납 33.4 ppm, 아연 202.1 ppm이다(Table 5).

해수에 의한 석탄회 블록의 풍화양상을 관찰하기 위하여, SEM관찰과 함께 EDS를 이용하여 화학조성을 분석하였다. 해수에 침적한 석탄회 블록의 표면은 침적하지 않은 블록에 비해 표면의 굴곡이 심하며(Fig. 4), 표면의 기공, 미세한 균열 등과 같이 상대적으로 투수성이 높은 부분을 따라 선택적으로 풍화가 진행된 양상을 보인다. 화학조성 분석 결과, 풍화된 면은 상대

Table 5. Heavy metal concentrations of ash blocks used in this study (unit in ppm).

As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
9.4	3.2	30	61.2	33.4	202.1

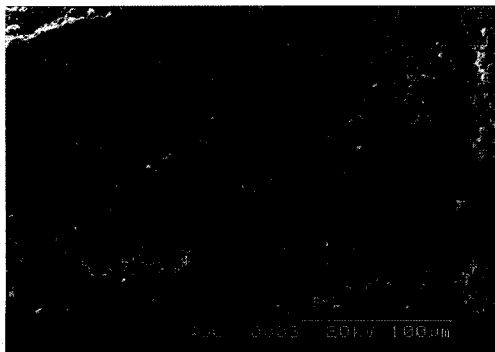
Table 6. Chemical compositions of the fresh surface (A) and weathered surface (B) of ash blocks.

Elements	A(%)	B(%)
Si	5.34	4.18
Al	2.23	2.37
Fe	2.01	1.21
Ca	48.75	39.46
Mg	0.88	1.38
Na	1.66	2.28
K	0.56	0.45

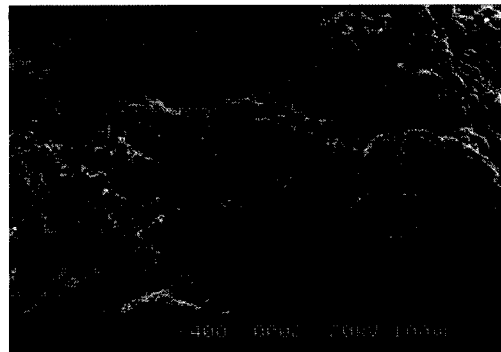
적으로 풍화되지 않은 신선한 면보다 칼슘 함량이 9% 감소하였으며, 나트륨과 마그네슘 함량은 각각 0.62%와 0.5% 증가하였다(Table 6).

3.2. 석탄회 블록의 강도 변화

해수에 노출된 콘크리트 구조물은 해상의 파력, 조력 및 동결 용해작용 등 물리적 요인과 함께 해수 중의 염소이온, 나트륨이온, 황산염이온, 마그네슘이온 등의 염류들이 시멘트수화물과의 반응 등 화학적 요인에 의해 성능이 저하되는 현상이 나타난다(Moon *et al.*, 2002; Jeong *et al.*, 1992; Dehwah, 2007). 따라서 물리화학적 요인에 의한 중금속 용출을 억제하기 위해서는 일정한 강도 발현이 요구된다.



(A)



(B)

Fig. 4. SEM images of the surface of ash blocks. (A) fresh surface and (B) weathered surface.

본 연구에서는 석탄회 블록 제작시 목표 강도를 210 kgf/cm²로 설정하였다. 제작 후 측정한 강도는 평균 232.3 kgf/cm²로 목표 강도보다 높은 값을 보였다(MOMAF, 2005). 12개월 동안 해수에 침적한 석탄회 블록의 일축압축강도는 235.23-447.43 kgf/cm²의 범위를 보인다. 그리고 7개월, 8개월 및 11개월 동안 침적된 시료에서는 400 kgf/cm² 이상의 값을 보인 반면, 5개월, 10개월 및 12개월 동안 침적한 시료들의 압축강도는 다른 시료에 비해 낮은 압축강도를 보였다(Table 7). 12개월 동안 해수에 침적한 모든 석탄회 블록의 일축압축강도는 항만콘크리트 공사 시 적용하는 소파블록의 설계기준강도인 180 kg/cm² 보다도 높은 강도를 나타내었다(Kim and Lee, 2004). 또한 일부시료(5개

월, 10개월과 12개월)를 제외하면 침적시간이 경과함에 따라 압축강도가 증가하는 양상을 갖는다.

3.3. 석탄회 블록의 중금속 용출 특성

3.3.1. 표준 용출 시험법

KSLT법에 따른 석탄회 블록의 중금속 용출농도는 카드뮴 0.1 ppb, 크롬 50 ppb, 구리 2 ppb, 납 3 ppb, 아연 3 ppb 및 니켈 12 ppb이며, 비소는 검출되지 않았다(Table 8). 석탄회 블록의 용출 실험결과는 동일한 농도를 보인 크롬을 제외한 그 외의 원소들은 해역별 수질등급 기준 이하로 용출 되었다.

3.3.2. 장기 중금속 용출 모의 실험결과

석탄회 블록 투여에 따른 켈럼 내의 수소이온농도(pH)와 산화환원전위값(Eh)의 변화를 Fig. 5에 도시하였다. 호기성과 혐기성 조건의 수소이온 농도 및 산화환원전위는 석탄회 블록 투여 후 14일까지 불안정한 상태를 보였으나, 이후 안정화되는 경향을 보인다. 호기성 조건에서 pH는 석탄회 블록 투여 후 블록의 용해작용에 의하여 서서히 증가하였으며, 5일 경과 후에는 pH 9.6으로 가장 높은 값을 보였다. 그 후 pH는 안정화되어 9.2를 유지하였으며, 112일 경과 후 8.5로 다시 감소하는 경향을 보였다. 산화환원전위값은 석탄회 블록 투여 후 지속적으로 감소하여 7일 후 가장 낮은 값(358.6 mV)을 보였다. 그 후 산화환원전위 값은 안정화되어 405 mV~419 mV의 범위를 나타내었다. 혐기성 조건의 pH는 호기성 조건의 켈럼과 유사한 양상을 보이지만 모든 구간에서 호기성 조건보다 높은 값을 보인다(pH 8.5~9.8). 산화환원전위는 호기성 조건과 유사한 양상을 보이지만 수소이온농도와는 반대로 모든 구간에서 낮게 나타났다(344.1~495.0 mV).

호기성 조건: 석탄회 블록 투여 후 초기부터 14일까지

Table 7. Properties and compressive strengths of tested cores of ash blocks immersed into seawater.

Period (Month)	Radius (cm)	Diameter (mm)	Height (mm)	Compressive Strength(kgf/cm ²)
0	2.12	42	86	242.29
1	2.10	42	84	302.60
2	2.12	42	84	302.64
3	2.10	42	84	402.09
4	2.11	42	83	375.41
5	2.09	42	84	310.97
6	2.10	42	84	388.36
7	2.00	42	85	447.43
8	2.12	42	84	432.61
9	2.12	42	88	398.60
10	2.13	42	89	290.82
11	2.13	42	89	419.38
12	2.12	42	88	235.29

Table 8. Heavy metal concentrations of extracted solution by KSLT method (unit in ppb).

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
KSLT	n.d.	0.1	50	2	3	3

n.d.: not detected

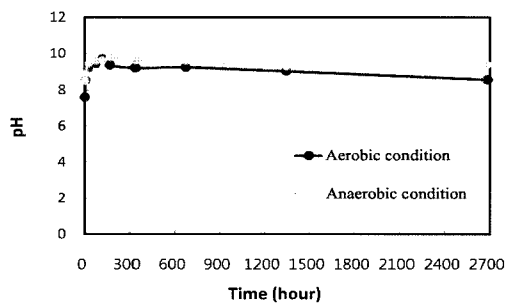
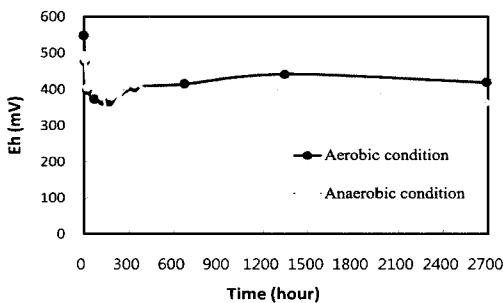


Fig. 5. Variation of Eh and pH as a function of time.

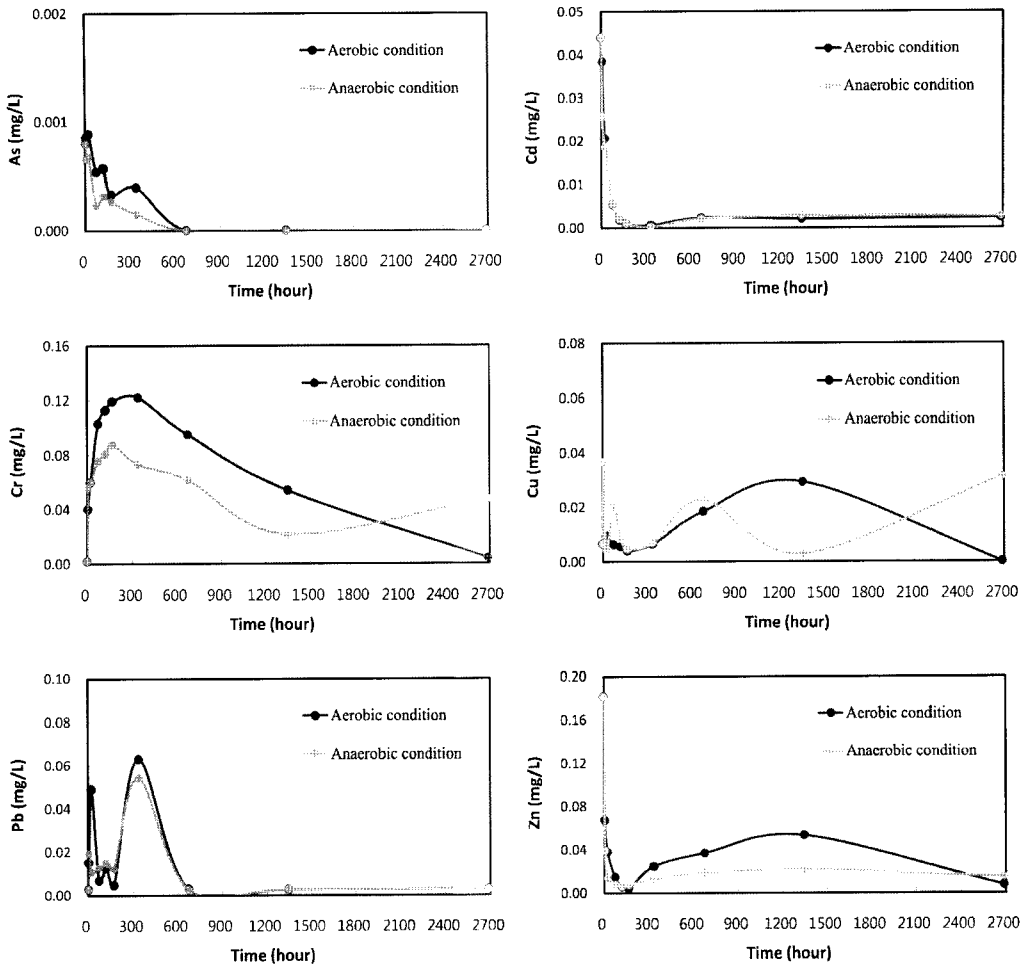


Fig. 6. Variation of concentrations of heavy metals as a function of time.

지 중금속 용출량은 증가와 감소를 반복하는 불규칙한 양상을 보였다(Fig. 6). 비소 용출량은 지속적으로 감소하기 시작하여 28이 후부터는 검출되지 않았다. 아연과 카드뮴의 초기 해수 농도는 각각 180 ppb와 40 ppb로, 해역별 수질등급기준을 초과하였으나 실험종료 시(112일)에 각각 7 ppb, 2 ppb로 초기 농도보다 낮게 검출되었다. 구리 역시 초기 농도 7 ppb보다 낮은 0.1 ppb로 감소되었다. 크롬은 초기 농도보다 두 배 이상 증가한 4.6 ppb가 용출되었으나 해역별 수질등급기준인 50 ppb보다 낮다. 납은 초기 농도(3 ppb)와 비슷한 값을 보이며, 해역별 수질등급기준이하로 나타났다.

혐기성 조건: 혐기성 조건의 킬럼에서도 14일까지 원소들의 용출량이 증가와 감소를 반복하는 불규칙한 양상을 보인다. 비소는 호기성 조건과 마찬가지로 검출되지 않았으며, 카드뮴 및 아연 역시 검출되지 않았

다. 그러나 크롬은 56일까지 호기성 조건보다 낮은 용출량을 보였으나, 실험 종료 시에 48 ppb로 호기성 조건보다 높게 용출되었다. 구리 용출량 역시 초기 농도(7 ppb)보다 높은 용출량(30 ppb)을 보였으며, 해역별 수질등급 기준(20 ppb)을 초과하였다. 반응 후 납의 용출함량은 초기 해수의 함량과 유사하여 변화가 미약하였다.

4. 토 의

해수에 침적한 석탄회 블록 표면의 EDS 분석 결과, 칼슘 함량은 감소한 반면, 마그네슘과 나트륨 함량은 증가하는 경향을 보였다. Al-Amoudi *et al.*(1994, 1995)은 해수 중의 마그네슘 이온이 침투하여 칼슘 실리케이트 수화물($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)의 칼슘과 치환되어 다공성

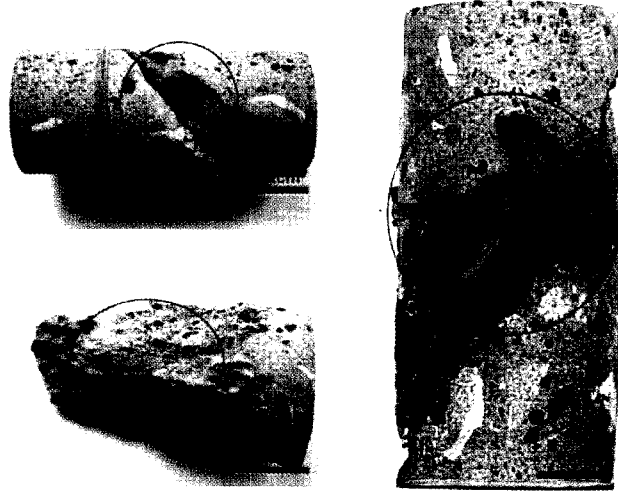
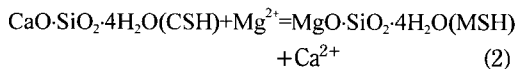
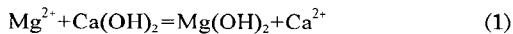


Fig. 7. Specimens destroyed along the weak part.

의 반응생성물이 생성됨을 보고하였다. 또한 Lee *et al.*(2003)에 따르면 해수의 마그네슘의 유입에 의해 브루사이트(brucite)와 MSH(magnesium silicate hydrate)가 형성되며 칼슘실리케이트 수화물은 마그네슘 실리케이트 수화물로 변화됨을 보고하였다(식 1과 2).



따라서 해수에 침적한 석탄회 블록 표면의 화학적 변화양상은 해수에 존재하는 마그네슘이 블록 표면의 칼슘과 치환하면서 미량의 반응물을 생성하였을 가능성을 시사한다. 그러나 SEM 이미지에서 선택적으로 풍화가 진행된 양상은 보이지만 2차 침전물은 관찰되지 않았다.

장기 중금속 용출실험 결과, 비소, 카드뮴, 아연, 구리 및 납은 실험 종료시 용출되지 않고 오히려 감소되는 경향을 보였다. 일반적으로 카드뮴, 크롬 및 납 등의 중금속을 함유하는 폐기물을 시멘트로 고정화시키는 경우, 중금속은 주로 칼슘실리케이트나 칼슘 알루미늄이 시멘트 매트릭스와 반응하여 착화물을 형성하면서 고정화되는 것으로 알려져 있다. 또한 칼슘실리케이트 수화물은 구조중의 OH⁻와 H₂O의 빈자리에 AsO₄⁻², AsO₄⁻³ 등의 음이온이 치환되어 고정화될 수 있으며, 알루미늄 이온과 이온반경이 비슷한 크롬, 망간 및 티타늄 등도 치환하여 고정된다(Conner, 1990; Yousuf *et al.*, 1995; Jeon *et al.*, 2007). 이것은 시멘

트의 양생단계에서 나타나는 것이지만, 해수 중에 노출되었을 때에도 시멘트 표면과 해수와의 반응에 의해 칼슘실리케이트 수화물 구조 중의 OH⁻와 H₂O의 빈자리에 중금속을 함유한 음이온이 치환되어 고정될 수 있다. 그리고 Poon(1989)은 고화체의 압축강도가 증가할수록 오염물 용출은 감소하는 것으로 보고하였으며, 12개월 동안 해수에 침적된 석탄회 블록의 압축강도는 시간이 경과하면서 증가하는 양상을 보여 중금속의 용출량도 시간이 경과함에 따라 감소하는 것으로 판단된다. 한편, 다른 시료에 비해 낮은 강도를 보인 시료들(5개월, 10개월과 12개월)은 양생기간 중 골재와 포틀랜드시멘트의 배합 또는 포틀랜드시멘트와 물의 배합이 불량한 부분을 따라 파괴가 발생하여 압축강도가 상대적으로 낮아진 것으로 판단된다(Fig. 7). 따라서 이러한 결과는 콘크리트 타설시 콘크리트 골재 분리 현상이 발생하지 않도록 주의하면 해결될 것으로 사료된다.

장기 중금속 용출실험의 최종 중금속 농도는 혐기성 조건의 구리를 제외하면 모두 해역별 수질등급기준 이하로 나타났다. 이와 관련하여, 장기 중금속 용출실험에서의 블록/해수비 및 KSLT법의 고액비율은 실제 해양환경에서의 고액비와 상당한 차이가 있음을 감안해야 한다. 실험에 사용된 고액비는 KSLT법과 장기용출 실험이 각각 1:10과 1:20으로, 이는 실제 석탄회 블록 투여조건에 비해 매우 높다. 따라서, 실제 해양환경에서는 해수의 혼합-희석으로 인하여 구리를 비롯한 모든 중금속의 용출량은 실험값에 비해 현저히 낮을 것으로 판단된다.

킬럼 내 중금속의 초기 용출양상은 증가와 감소를

반복하였으며, 구리, 크롬 및 아연은 호기성과 혐기성 조건에서 다소 상이한 용출양상을 나타냈다. 이러한 결과들은 컬럼 내 Eh와 pH의 초기 변화가 불안정하여 나타나는 현상으로 판단되며, 원소들의 용출양상이 Eh와 pH의 작은 변화에도 민감하게 반응하고 있음을 보여준다. 또한 KSLT법과 컬럼실험의 용출결과도 다소 상이한 결과를 보이는데, 이는 pH와 Eh 변화뿐만 아니라 KSLT법과 컬럼실험의 실험방법의 차이에 의한 결과로 해석할 수 있다. 그리고 KSLT법은 시료를 분말화하여 이용할 뿐만 아니라 pH 6.0으로 적정한 증류수를 이용하는 방법으로 해양환경을 반영하기에는 다소 어려움이 따른다. 그리고 장기 중금속 용출실험은 산소를 제거한 혐기성 환경과 호기성 환경에서 중금속 용출특성을 규명하기 위한 목적으로 수행되었다. 그러나 실제 해양환경에서 보다 정밀한 중금속의 용출특성을 규명하기 위해서는 해양환경의 pH와 Eh를 충분히 고려함과 동시에 온도, 유속 및 미생물활동에 의한 영향 등을 고려한 모의실험이 실행되어야 할 것이다. 그리고 이번 연구에 사용된 석탄회 블록은 석탄회의 첨가비율이 낮은 제품으로 석탄회의 활용성을 증가시키기 위해 석탄회 첨가비에 따른 블록의 안정성 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

5. 결 론

인공용승 유도를 위해 사용되는 석탄회 블록의 역학적 안정성과 화학적 안정성 평가에 대한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 해수에 침적한 석탄회 블록의 표면은 신선한 석탄회 블록에 비해 풍화가 진행되었으며, 칼슘의 함량은 감소하고 마그네슘 함량은 증가하였다.

(2) 해수에 침적한 석탄회 블록의 일축압축강도는 230 kgf/cm^2 이상으로서 항만콘크리트 공사에 적용되는 소파피복블록의 설계기준강도인 180 kgf/cm^2 보다 높으며, 침적시간이 증가함에 따라 압축강도는 오히려 증가하는 경향을 보인다.

(3) KSLT법에 의한 석탄회블록의 용출 실험 결과, 크롬의 용출농도는 해역별 수질등급 기준(0.05 ppm)과 동일한 값을 보였으나, 비소, 카드뮴, 구리, 납 및 아연은 기준값 이하로 용출되었다.

(4) 장기 중금속 용출실험에서의 최종 중금속 농도는 혐기성 조건의 구리를 제외하면 모두 해역별 수질등급 기준 이하로 나타났다. 하지만, 장기 중금속 용출실험의 고액비는 실제 석탄회 블록 투여조건에 비해 매우

높은 값으로, 실제 해양환경에 투입될 때는 구리를 비롯한 모든 중금속의 용출량은 해수의 혼합·희석으로 인해 실험값보다 낮은 농도를 나타낼 것이다.

(5) 장기 중금속 용출실험은 산소를 제거한 혐기성 환경과 호기성 환경에서 중금속 용출특성을 규명하기 위한 목적으로 수행되었으며, 실제 해양환경에서 보다 정밀한 중금속 용출양상을 규명하기 위해서는 해양환경의 pH와 Eh를 충분히 고려함과 동시에 온도, 유속 및 미생물 활동에 의한 영향을 고려한 모의실험이 실행되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 해양수산부의 『인공용승류를 이용한 어장환경 개선 연구』의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 또한, 본문의 심사과정에서 중요한 관점에 대하여 지적과 수정을 해 주신 윤성택 교수님과 익명의 심사위원분들께 심심한 사의를 포함합니다.

참고문헌

- Al-Amoudi, O.S.B., Maslehuddin M. and Mahmoud M. Saadi (1995) Effect of Magnesium and Sodium sulfate on the Durability Performance of Plain and Blended Cements. *ACI Materials Journal*, Jan.-Feb., p. 15-24.
- Al-Amoudi, O.S.B., Rasheeduzzafar, Maslehuddin, M. and Abduljawwad S.N. (1994) Influence of Chloride Ions on Sulphate Deterioration in Plain and Blended Cement. *Magazine of Concrete Research*, v. 1, p. 113-123.
- Baek, I.H. and Bin, H.S. (1999) Manufacture and Characterization of Molding Activated Carbon from Fly Ash and Coconut Shell Char as a Raw Material. *J. of Korean Soc. of Environ. Eng.*, v. 21, p. 1959-1965.
- Bass Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, D. (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential. *J. Geol.*, v. 68, p. 243-284.
- Brown, E.T. (1981) *Rock Characterization Testing & Monitoring. ISRM suggested Methods.* Pergamon press. 211p.
- Chun, B.S. and Yeoh, Y.H. (2000) A study on the Recycling of Coal Ash as Structure Backfill Materials. *The Korean Society of Ocean Engineers*, v. 14, p. 74-79.
- Conner, J.R. (1990) Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. *Van Nostrand Reinhold*, NewYork, p. 293-298.
- Dehwah, H.A.F. (2007) Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates. *construction and building materials*, v. 21, p. 29-39.
- Fallman, A.M. (1997) Performance and design of the availability test fro measurement of potentially leach-

- able amounts from waste material. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 735-744.
- Hage, J.L.T. and Mulder, E. (2004) Preliminary assessment of three new European leaching tests. *Waste management*, v. 24, p. 165-172.
- Herman, Janusz, Wisniewski and Wojciech (1988) Mobile aluminum in sour soils fertilized with power plant fly ashes. *Environ. Prot. Eng.*, v. 14, p. 85-90.
- Hockley, D.E. and van der Sloot H.A. (1991) Long-term processes in a stabilized coal-waste block exposed to seawater. *Environmental Science and Technology*, 25, p. 1408-1414.
- Jeon, J.H., Kim, I.S., Lee, M.H. and Jang, Y.Y. (2007) Study of solidification by using Portland and MSG (micro silica grouting) cements for metal mine tailing treatment. *Econ. Environ. Geol.*, v. 39, p. 699-710.
- Jeong, Y., Kim, W.K., Jaung, J.D., Han, K.S. and Choi, S.H. (1992) A Study on the Freezing and Thawing Resistance of Hardened Concrete under Sea Water Environment. *Korea Concrete Institute*, v. 4, p. 157-166.
- Jin, J.Y., Moon, H.S. and Jang, Y.N. (1999) Synthesis of Zeolite from Fly Ash. *Econ. Environ. Geol.*, v. 32, p. 575-584.
- Kam, S.K., Lee, D.W., Moon, M.J. and Lee, M.G. (2003) Removal Characteristics of Strontium and Cesium Ions by Zeolite Synthesized from Fly Ash. *J. of the Environmental Sciences*, v. 12, p. 1061-1069.
- Kim, S.H. and Lee, I.H. (2004) Harbor construction work manual, Shingisul, Inc., Seoul, p. 602.
- Kress, N. (1993) Chemical aspects of coal fly ash disposal at sea: predicting and monitoring environmental impact. *Water Science and Technology*, 27, p. 449-455.
- Kylefors, K., Andreas, L. and Largerkvist, A. (2003) A comparison of small-scale, pilot scale and large scale tests for prediction leaching behaviour of landfill wastes. *Waste management*, v. 23, p. 45-59.
- Lee, H.M., Hwang, J.Y. and Jin, C.S. (2003) Concrete deterioration near coastal area characteristics of associated secondary mineral formation. *Econ. Environ. Geol.*, v. 36, p. 365-374.
- Lee, J.H., Seo, H.N., Kim, C.R., Kim, N.J., Min, K.S. (2001) Property of OPC-Fly ash-Slag System, *Cement Symposium*, v. 28, p. 47-53.
- Lee, S.W., Chun, S.H., Lee, K.K. and Lee, S.H. (2007) Environmental Assessment of Vitrified Mine Tailing Aggregate Using Various Leaching Methods. *Environmental Impact Assessment*, v. 16, p. 35-43.
- Miwa, T., Yasuda, M., Niimura, T., Iizawa, M. and Shimada, Y. (1990) Coal ash Utilization, *Sekitan Gijutsu Kenkyu Happyokai, Seisan. Riyo Godo*, v. 12, p. 134-142.
- MOMAF (2005) Improvement of Fishing Ground Environments using Artificial Upwelling. *Ministry of Maritime Affairs & Fisheries*, p. 375.
- Moon, H.Y., Kim, H.S. and Lee, S.T. (2002) Examination on the Deterioration of Concrete due to Seawater Attack. *Korean Soc. of Civil Engineers*, v. 22, p. 171-179.
- Park, S.M., Kim, K.J., Chang, S.B., Hwang, G.S. (2003) Leaching of elements from anthracite ashes by interactions with seawater: The experimental study. *Proceedings of Annual Meeting of KoSSGE, Journal of KoSSGE*. p. 455-458.
- Poon, C.S. (1989) A Critical Review of Evaluation Procedures for Stabilization/Solidification Process. *Environmental Aspect of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes. ASTM STP 1033*, P. L. Cote and T.M. Gillan, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 114-124.
- Tiruta-bama, L., Inyim, A. and Barma, R. (2004) Long-term prediction of the leaching behaviour of pollutants from solidified wastes. *Adv. Environ. Res.*, v. 8, p. 697-711.
- USEPA (1997) Test Methods for evaluating Solid wastes, *Physical/Chemical Methods (SW 846)*, 3rd ed. U.S. Government Printing Office: Washington, DC.
- 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*, v. 4: Energy Waste in the Ocean Wiley, New York, p. 449-464.
- Yousuf, M., Mollah, A., Vempati, R.K., Lin, T.C. and Cocke, D.L. (1995) The interfacial chemistry of Solidification/Stabilization of metals in cement and polzolan material system. *Waste Management*, v. 15, p. 137-148.