

《原著》

국내 석탄 화력발전소 배출 바닥재의 중금속 용출 가능성 평가

박동원¹ · 최한나¹ · 우남철^{1*} · 김휘중² · 정다위³

¹연세대학교 지구시스템학과

²강원대학교 환경연구소

³국립환경과학원 자원순환연구과

Evaluation of Leaching Potential of Heavy Metals from Bottom Ashes Generated in Coal-fired Power Plants in Korea

Dongwon Park¹ · Hanna Choi¹ · Nam C. Woo^{1*} · Heejoung Kim² · David Chung³

¹Department of Earth System Science, Yonsei University

²Institute of Environmental Research at Kangwon National University

³Resource Recirculation Research Division, National Institute of Environmental Research

ABSTRACT

This study was objected to evaluate the potential impact on the groundwater environment of the coal bottom ash used as fill materials on the land surface. From four coal-fired power plants, bottom-ashes were collected and analyzed through sequential extraction and column leaching tests following the meteoric water mobility procedure. The column tests shown leaching heavy metals including Pb, As, B, Cu, Zn, Mn, Ni, Ba, Sr, Sb, V, Cr, Mo, and Hg. The relatively high concentrations of B, Sr, Ba, and V in leachate were attributed to both the higher concentrations in the bottom ash and the relatively higher portion of leachable state, sorbed state, of metals. Bottom-ash samples from the D-plant only show high leaching potential of sulfate (SO₄), probably originated from the coal-combustion process, called the Fluidized Bed Combustion. Consequently, to manage recycling bottom ashes as fill materials, an evaluation system should be implemented to test the leaching potentials of metals from the ashes considering the absolute amount of metals and their state of existence in ashes, and the coal-combustion process.

Key words : Coal bottom ash, Leaching potential, Sequential Extraction, Column leaching test

1. 서 론

석탄을 연료로 사용하는 화력발전소와 산업체에서 배출되는 석탄재가 국내에서는 연간 약 800만 톤이 발생하고 있다(Ministry of Environment, 2011). 이들은 구체적으로 석탄연소 부산물(Coal Combustion Product; CCP)로서 비산재, 바닥재, 보일러 슬래그, 탈황잔류물 등 크게 네 종류로 구분한다(Kalyoncu and Olson, 2001). 국내에서 석탄재의 재활용률은 약 70% 정도로 추정되며, 비산재와 탈황잔류물은 각각 시멘트 원료 및 탈황석고와 비료의 재료로 대부분 사용되고 있다. 반면에, 재활용되지 않

는 나머지 30%의 석탄재는 바닥재로서 국내 대부분 발전소의 경우 부지 내의 특정 장소에 쌓아 놓다가 폐기물관리법상에서 규정하고 있는 용출시험방법으로 지정폐기물 여부를 판정해 대부분 폐기물로 매립 처리되고 있다(NIER, 2011).

이러한 석탄재를 활용하기 위해서는 현장에 적용하기 전에 석탄재로부터 용출될 수 있는 환경오염물질에 대한 평가가 우선되어야 한다. 이에 따라 석탄재에서의 중금속 용출 특성을 파악하기 위한 연구는 여러 연구자들에 의해 수행되어 왔다. Fytianos et al.(1998)은 비산재에 대한 Cascade test(L/S = 10) 결과 비산재에 존재하는 원소가

*Corresponding author : ncwoo@yonsei.ac.kr

원고접수일 : 2013. 8. 28 심사일 : 2013. 12. 16 게재승인일 : 2013. 12. 17
질의 및 토의 : 2014. 2. 28 까지

pH 4 질산 용액에 용출되는 기대치는 평균적으로 Ca 8.85%, Cd 6%, Cr 11.325%, Cu 1.075%, Mn 0.2175%, Pb 10.5%, Zn 1.7% 정도라고 도출하였다. 반면에 Goodarzi and Huggins(2001)는 비산재와 바닥재의 중금속 용출 특성을 파악하였으며 Ni, Cr의 용출능이 바닥재에서 높고 As는 비산재에서 용출능이 높음을 확인하였다. Wang et al.(2008)은 chalcophile하거나 끓는점(녹는점)이 낮은 원소들(As, Pb, Cd, Se, Hg 등)의 경우, 증기화되었다가 다시 응결되는 정도가 다른 원소들에 비해 적어서 바닥재에 비해 비산재에서 상대적으로 높게 나타나며 용출 경향 또한 비산재에서 높게 나타난다고 보고하였다. 반면에, 그 외의 Th, U, Co, Cr 등 lithophile한 원소들은 바닥재에 상대적으로 부화되어 용출 경향 또한 바닥재에서 높게 나타난다고 설명하였다. 최근 Singh(2013)은 비산재에 대한 칼럼시험 결과 Cr, Ni, Co, Cd, Se, Al, Ag, As, B, Ba, V, Sb, Mo 등의 중금속이 검출한계(0.001 mg/L) 미만으로 나타난다고 보고한 바 있다. 국내에서는 Koh et al.(2010)이 태안화력발전소에서 배출된 바닥재를 철도노반 성토재로 재활용 가능한지 여부를 환경적 측면에서 검토하고자 바닥재의 유해물질 용출특성을 평가한 결과, 대부분의 토양과 수질환경 기준 항목들에 대한 오염가능성이 없는 것으로 보고한 바 있다. 다만, SO₄의 용출농도는 상대적으로 높아서, 석탄재의 활용 시 이에 대한 주의가 필요함을 제시하였다.

전술한 바와 같이, 석탄재에는 일반적으로 As, Cd, Hg, Mo, Cr 및 Pb 등의 중금속이 포함되는 것으로 알려져 있으며, 이들은 석탄의 산지와 발전소에서의 연소 방식에 따라 함량 차이가 발생하게 된다(Swaine and Goodarzi, 1995). 따라서 이러한 석탄재를 폐기물로 처분하는 경우, 사전에 중금속의 함량, 매립부지의 환경과 지질특성을 고려하여 적절한 처리법을 선택하여야 주변 환경에 미칠 수 있는 부정적인 영향을 최소화 할 수 있을 것이다.

본 연구는 국내 화력발전소 네 곳에서 발생한 석탄 바닥재를 도로 포장, 지표면 포장 또는 포설 등의 방법으로 비포화대 부분에 매립하고 그 상부에 토양을 복토하여 지반의 매질로 구성하는 방식으로 지표 매립하는 경우, 바닥재에 포함된 중금속 성분이 용출되어 지하수 환경에 미칠 수 있는 영향을 규명하고자 수행되었다. 이를 위하여 바닥재 시료에 대한 연속 추출시험과 칼럼 용출시험을 수행하여 용출되는 중금속 함량과 존재상 및 용출량을 분석하였으며, 이를 통해 바닥재 지표매립에 의한 지하수의 오염 가능성을 해석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 채취 및 준비

시료채취 대상 시설은 한반도 중부지역(Y-plant, B-plant, J-plant)과 영동지역(D-plant)의 화력발전소 네 곳이다. 각 발전소들은 미분탄 연소 방식으로 원탄을 연소하고 있으며, D-plant의 경우 유동층 연소(Fluidized Bed Combustion)방식으로 재에 석회 성분이 포함되어있다. 이들 발전소에서는 바닥재의 배출시 파쇄과정을 거치게 되어 그 입자가 작은 편으로 연구에 사용한 바닥재는 모래에 해당하는 입도로 나타난다(NIER, 2011).

연구에 사용된 석탄재는 2011년 2월 7일부터 18일 사이에 국립환경과학원에 의해 대상 화력발전소들의 회처리장에서 폐기물공정시험기준(환경부고시 제2010-106호)에 따라 채취되었으며, 어두운 장소에서 풍건한 뒤 2 mm로 체거름하여 실험에 사용하였다. 시험대상 석탄재의 광물 조성은 한국기초과학지원연구원 서울지원에서 XRF(Phillips PW2004)를 통해 동정한 결과, 네 종의 석탄재 모두에서 Si, Fe, Al 산화물이 주를 이루고 있다(Table 1).

Table 1. Chemical composition of the bottom ash samples used in this study (NIER, 2011) (Unit: %)

Chemical composition	B-plant	D-plant	J-plant	Y-plant
SiO ₂	55.6	57.5	55.9	52.4
Fe ₂ O ₃	16.5	9.5	19.2	11.0
Al ₂ O ₃	15.0	15.1	12.0	11.9
CaO	7.4	3.3	3.8	18.0
TiO ₂	1.6	1.2	1.5	1.5
MgO	1.1	0.9	0.6	1.1
Rb	0.8	3.9	0.9	0.8
Y ₂ O	0.6	-	0.6	-
Na ₂ O	0.4	0.1	0.2	0.5
BaO	0.3	0.3	0.4	1.2
MnO ₂	0.3	0.2	0.4	0.4
SrO	0.3	0.0	0.2	0.5
Ce ₂ O ₃	0.2	-	0.2	-
SO ₃	0.1	0.9	2.3	0.2
ZrO ₂	0.0	0.1	0.1	0.0
K ₂ O	0.0	6.8	1.0	0.1
V ₂ O ₅	-	0.2	0.2	0.2
ZnO	-	0.0	-	-
CoO	-	-	0.5	0.1
WO ₂	-	-	0.2	0.2
GeO ₂	-	-	0.0	0.0
Sum	100.2	100	100.2	100.1

Table 2. Sequential extraction scheme for sediment and soil samples (Tessier et al., 1979)

Fraction	Procedure
Exchangeable (Adsorbed form)	Extracted at room temperature for 1 hr. with 8 ml of 1 M MgCl ₂ pH 7.0 with continuous agitation.
Bound to carbonates (Carbonate form)	The residue was extracted at room temperature with 8 ml of 1 M NaOAc (pH 5.0) in HOAc while continuous agitation.
Bound to Fe-Mn oxides (Reducible form)	The residue was extracted with 20 ml 0.04 M NH ₂ OH · HCl in 25% (v/v) HOAc at 96 ± 3°C.
Bound to organic matter (Organic form)	The residue was added 3 ml of 0.02 M HNO ₃ and 5 ml of 30% H ₂ O ₂ , adjusted to pH 2 with HNO ₃ and the mixture was heated 85 ± 2°C for 2 hr. with occasional agitation. A second 3 ml aliquot of 30% H ₂ O ₂ (pH 2 with HNO ₃) was then added and the sample was heated again to 85 ± 2°C for 3 hr. with intermittent agitation. After cooling, 5 ml of 3.2 M NH ₄ OAc in 20% (v/v) HNO ₃ was added and the sample was diluted to 20 ml
Residual form	The residue sample was digested with a HF-HClO ₄

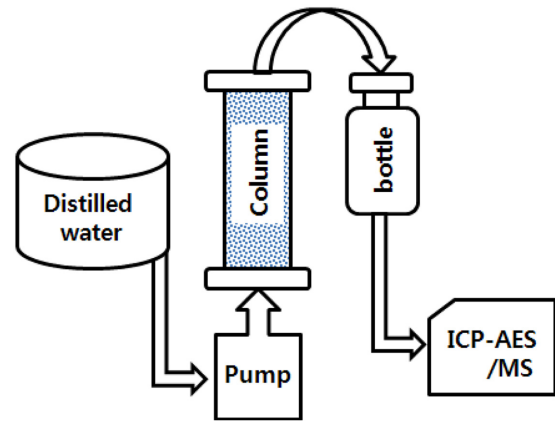
2.2. 연속 추출시험

연속추출시험은 고체 시료 내의 무기/금속 물질의 존재 형태를 확인하고, 시료로부터 이들의 주변 환경으로의 이동 가능성을 판단하기 위하여 수행하였다. 시험 방법은 Tessier et al.(1979)이 제안한 방법으로, 시험시료를 80메시 이하(< 180 μm)로 미분쇄하여 polysulfone 튜브에 1.0 g씩 넣고, Table 2에 나타낸 단계대로 강원대학교 환경연구실에서 수행하였다.

2.3. 칼럼 용출시험

바닥재에 대한 칼럼 용출시험은 바닥재의 지표 매립 환경에서 강수에 의해 용출된 성분이 지하수 환경으로 유입되는 과정을 모사하기 위해, 강수에 의한 유동성 시험 방법-표준 칼럼 시험방법(Meteoritic Water Mobility Procedure (MWMP)-Standardized Column Percolation Test Procedure, Nevada Mining Association, 1996)을 적용하였다. 이 방법은 광산 지역에서 지표에 매립 또는 노출된 광미와 광산폐기물 등으로부터 중금속의 용출가능성을 평가하여 산성광산배수의 생성을 예측하기 위해 사용하고 있는 방법으로, 본 과제에서 수행하는 바닥재의 지표 매립 방법에서 강수에 의한 용출과 이로 인한 지하수 환경에의 영향을 평가하는데 적절한 방법으로 판단되어 본 용출시험의 기본틀로 적용하였다. 석탄 바닥재로부터 중금속 용출특성을 규명하기 위한 실험용 칼럼은 길이 11 cm의 폴라스틱(Polypropylene, PP) 칼럼에 각 발전소에서 채취된 시료를 채워 넣어 제작하였으며, 이 칼럼을 3차 증류수에 24시간 동안 담아 포화시킨 뒤 Fig. 1의 모식도와 같이 설치해 실험을 수행하였다.

실험실에서는 페리스탈틱 펌프를 이용해 칼럼에 증류수

**Fig. 1.** Design of the column leaching test.

(pH 5.7)를 15 mL/h의 유량으로 약 11시간 동안 공급하여, 공급의 10배에 해당하는 부피만큼 배출된 용액을 채취해 양이온 및 음이온 농도를 측정하였다. Koh et al. (2010)에 따르면, 칼럼 용출시험을 통해 바닥재에서 용출된 중금속 성분으로 Pb, Zn는 초기 용출농도가 높고 이후로 1 pore volume 정도 내에서 수질기준 이하의 농도로 용출됨을 보였다. 그리고 가장 농도가 높았던 황산염 이온도 최대 8.2 pore volume에서 수질기준치 이하로 용출됨을 보였다. 또한 Wang et al.(2008)은 중국 Shizuishan 석탄화력발전소의 바닥재 용출시험에서 강수를 가정하여 증류수로 총 60시간까지의 용출시험을 수행하였고, Co, Cd, Ni, U, As, Th, Pb, Cr, Mo, Se, Hg에 대한 분석 결과 0.01 mg/L 이상의 총용출농도를 보이는 Co, Ni은 용출시험 초기 12시간 내에 87% 이상이 용출되는 것으로 보고하였다. 따라서 본 시험에서 수행한 10 pore volume 과 11시간의 실험시간은 용출되는 중금속의 총량을 평가하는데 무리가 없을 것으로 판단하였다. 또한 실

협결과의 품질관리를 위해 각 시료에 대한 실험과 분석은 각각 3회 반복하였다.

2.4. 시료 처리 및 분석

시험을 통해 얻은 용출액 시료는 0.45 μm 필터 (cellulose acetate, ADVANTEC, Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)로 여과하고, 양이온과 중금속 분석용 시료는 PE용기에 담아 질산을 이용해 pH 2 이하로 보전처리하였으며, 이후 한국기초과학지원연구원 서울지원에서 각각 ICP-AES(Ultima 2C, Horiba Jobin Yvon)와 ICP-MS(Elan DRC II, Perkin Elmer)를 사용하여 분석하였다. 음이온 분석용 시료는 냉장보관 하였다가 연세대학교 지하수도양

환경연구소에서 IC(DX-80, Dionex)를 사용하여 분석하였다.

분석결과는 용출된 성분의 함량을 국내 수질기준들과 비교하여 오염유발 가능성을 판단하였으며, 중금속 함량에 대한 변동계수(Coefficient of Variation; CV)를 계산하여 바닥재의 시료별 특성의 차이와 유사성을 검증하였다. 변동계수는 데이터의 무차원화된 산포도를 나타내어 여러 항목들의 측정치가 서로 크게 차이나는 경우 각각의 분산을 서로 비교할 수 있게 해주며, 다음의 식으로 표현할 수 있다(Choe, 2007):

$$C_V = \frac{\sigma}{\mu} \times 100(\%)$$

여기서 μ 는 데이터의 평균값을, σ 는 표준편차를 의미한다.

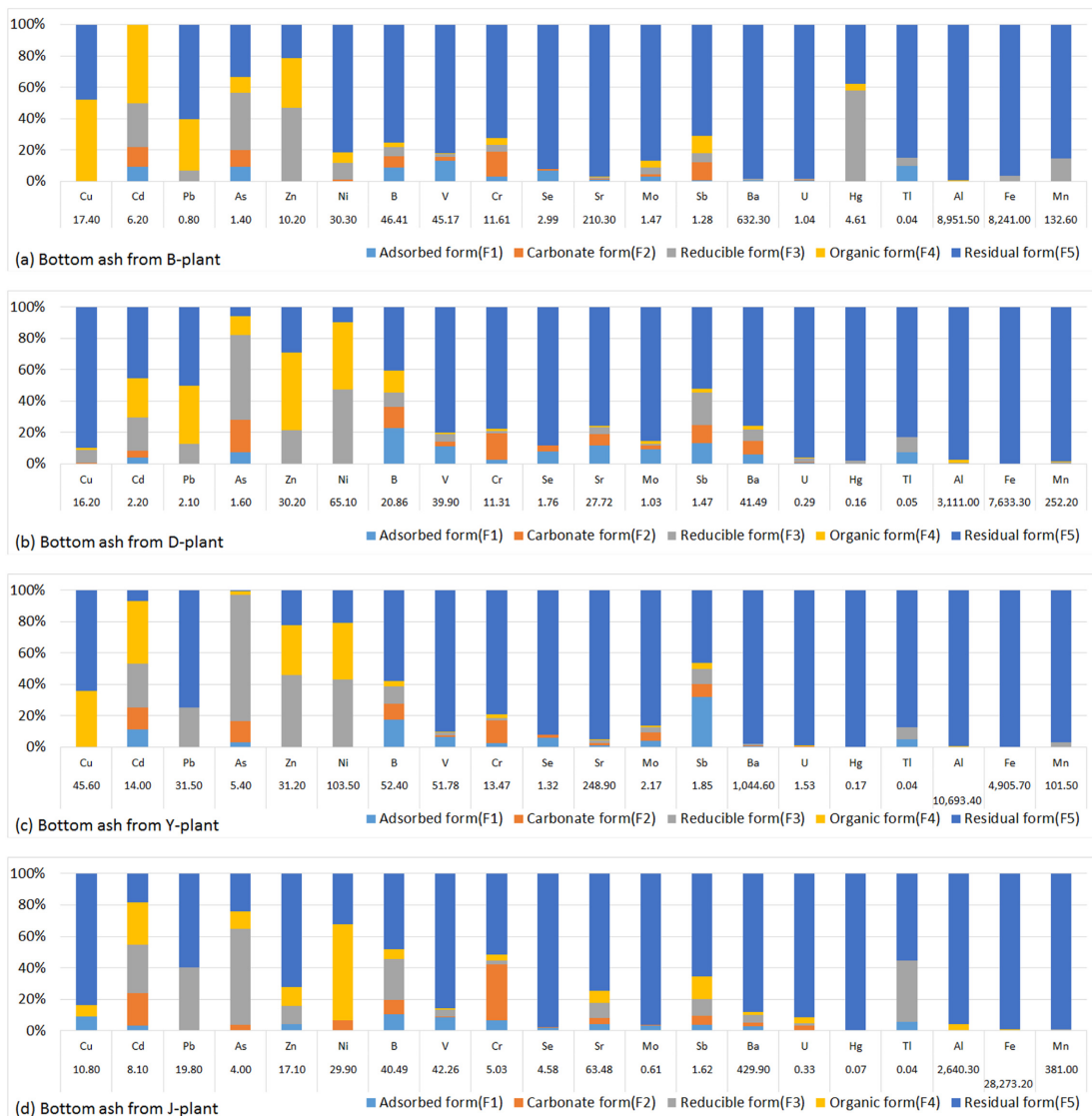


Fig. 2. Results of Sequential Extraction on coal ash samples Numbers at the bottom indicate the total concentrations of elements in mg/kg.

3. 결과 및 토의

3.1. 연속 추출시험

연속 추출시험을 통해 획득한 시료의 분석 결과는 관심 원소의 각 존재형태별 함량으로 나타나며, 각 형태는 다음과 같다: 흡착형태(adsorbed fraction)는 중금속이 석탄재의 입자 표면에 흡착된 상태로 존재하는 형태이며, 탄산염형태(carbonate fraction)는 중금속이 석탄재 내의 탄산염과 결합된 형태를 의미한다. 철 및 망간 산화물과 결합된 형태(reducible fraction)는 중금속이 석탄재 내의 철 및 망간 산화물과 결합한 형태로 존재하는 것이며, 유기물과 결합된 형태(organic fraction)는 유기물에 흡착되거나 유화물로 존재하는 중금속을 의미한다. 마지막으로 잔류물형태(residual fraction)는 석탄재 내의 중금속이 광물을 구성하는 금속으로 결정구조 속에 존재하여 자연환경으로 쉽게 유출되지 않는 부분이다.

이 연구에서 수행한 4종의 석탄재에 대한 연속추출시험 결과 Cu, B, Pb, V, Cr, Se, Sr, Mo, Sb, Ba, U, Hg, Tl, Al, Fe, Mn 등 대부분의 시험항목들은 잔류물형태가 대부분인 것으로 나타났다(Fig. 2). 환경에 따른 각 중금속 원소들 간의 유출 가능성을 비교하기 위해 각 존재형태별로 확인된 비율은 평균적으로 흡착형태 4.06%, 탄산염형태 4.02%, 철 및 망간 산화물과 결합된 형태 12.13%, 유기물물과 결합된 형태 9.12%, 잔류물형태 70.68% 등이며, 연속추출결과 확인된 각 원소의 총량은 Fig. 2의 원소명 아래에 mg/kg의 단위로 표기하였다.

흡착형태의 비율이 높은 중금속 항목은 As, Cd, B, V, Mo, Tl, Sr, Sb, Se 등으로, 이들은 주변의 물리-화학적 환경의 미세한 변화에도 쉽게 용탈될 수 있으며, 결과적으로 매립된 바닥재에서도 가장 용출가능성이 높은 것으로 판단된다.

탄산염형태로 비율이 높게 나타나는 원소들은 Cd, As, B, Cr, Sb 등이며 최소 4%에서 최대 35.7%에 이른다. 이들은 낮은 pH 환경이나, 주변 환경의 변화로 인해 pH가 낮아지는 경우 용출될 가능성이 높아진다.

바닥재에서 철 및 망간 산화물과 결합된 형태로 많이 산출되는 원소들은 Cd, Pb, As, Zn, B, Hg, Tl 등이며, 그 비율은 최저 5%(Tl)에서 최대 80.6%(As)의 분포를 보인다. 이들은 혐기성 환경 혹은 환원환경에서 주변으로 용출될 가능성이 높다. 따라서 석탄 바닥재 매립층이 지하수면 하부에 위치되거나, 혹은 계절의 변화, 지진 등의 자연적 요인이나 살수 혹은 배수 등의 인위적 요인 등으로 지하수면이 상승해 지하수와 접촉하게 되는 경우에는

철 및 망간 산화물과 결합된 형태로 존재하는 중금속이 지하수 환경으로 유출될 수 있다.

유기물과 결합된 형태로 존재하는 비율이 높은 원소들은 Cu, Cd, Pb, Zn, Ni 등이며, 그 비율은 최저 0%(Pb)에서 최대 61.5%(Ni)이다. 유기물과 결합된 형태와 광물 결정 내에 포함된 잔류물형태로 존재하는 중금속 원소들은 일반적인 지표환경과 천층 지하 환경에서는 물(강수 또는 지하수)에 의해 용출되어 주변 환경으로 이동할 가능성이 상대적으로 낮다고 판단된다.

3.2. 칼럼 용출시험

이 연구에서 분석된 바닥재 시료 중 칼럼 용출시험을 통해 용출된 중금속은 Table 3에 나타난 바와 같이 Pb, As, B, Cu, Zn, Mn, Ni, Ba, Sr, Sb, V, Cr, Mo, Hg 등이다. 용출된 미량원소들의 농도를 비교하면, 공통적으로 B, Sr, Ba, V 등이 다른 원소에 비해 상대적으로 높게 나타났으며, 이러한 농도들은 바닥재 시료간의 차이를 보인다(Table 3a). 예를 들어 B의 농도는 B-plant 시료가 가장 높게 나타나지만, V 농도는 D-plant 시료가 가장 높으며, Sr 농도는 Y-plant 시료에서 가장 높게 용출되었다. 전술한 연속 추출시험의 결과에 따르면, 이들 원소들은 대부분 흡착형태로 존재하며 쉽게 용출되어 나올 수 있는 상태로 존재함을 알 수 있다. 따라서 용출되는 중금속 성분의 종류와 양은 바닥재에 함유된 원래 함량과 이들 성분이 어떠한 상태로 존재하는지가 중요함을 지시한다.

B-plant의 바닥재의 경우 다른 시설의 재에 비해 B의 용출 농도가 1.010(± 0.050) mg/L로 높게 나타나며, Mo (0.017 mg/L), Cr(0.008 mg/L) 등이 높게 나타난다. Table 4의 먹는 물 수질기준과 비교시 B의 농도가 기준치인 1.0 mg/L를 약 1% 정도 초과하는 것으로 나타나지만 표준편차 이내의 차이에 해당하므로 실제적인 의미는 부여하기 어렵다.

D-plant의 바닥재에서는 다른 시료들에 비하여 Ca(100.4 mg/L)와 SO₄(239.4 mg/L) 성분이 상대적으로 높게 용출되고 있어(Table 3b), 연소방식에 따른 바닥재의 성분 차이가 유출성분의 차이에도 영향을 미치고 있음을 보여준다. 용출액 중의 황산염(SO₄²⁻)이온의 농도는 국내 먹는물 기준 200 mg/L를 초과하므로, 이 바닥재의 지표 매립에 의한 활용 시에는 주변에서 천층 지하수를 사용하고 있는 경우에는, 지역적으로 활용제한을 고려할 필요가 있다. Koh et al.(2010)에서 수행한 태안화력발전소 바닥재의 칼럼 용출시험에서도 모든 실험에서 수질기준을 초과하는 황산염

Table 3. Results of column tests on the bottom ash samples

(a) Concentrations of heavy metals in leachate																			(Unit : mg/L)	
Facility	Pb	As	Se	Cd	B	Cu	Zn	Al	Fe	Mn	Ni	Ba	Sr	Sb	Tl	U	V	Cr	Mo	Hg
B-plant	0.002	0.004	BDL	BDL	1.010	0.001	0.010	BDL	BDL	0.001	0.001	0.025	0.393	0.001	BDL	BDL	0.076	0.008	0.017	0.001
D-plant	0.003	0.004	BDL	BDL	0.342	0.002	0.015	BDL	BDL	0.001	0.003	0.018	0.357	0.008	BDL	BDL	0.136	0.004	0.008	0.001
J-plant	0.002	0.007	BDL	BDL	0.310	0.002	0.010	BDL	BDL	0.002	0.001	0.112	0.354	0.001	BDL	BDL	0.019	0.001	0.003	BDL
Y-plant	0.002	0.005	BDL	BDL	0.680	0.001	0.021	BDL	BDL	0.001	0.002	0.299	0.552	0.001	BDL	BDL	0.017	0.008	0.016	BDL
C _v (%)*	19.3	24.5	-	-	48.6	33.3	32.3	-	-	34.6	47.4	99.8	19.6	110.2	-	-	78.8	56.1	52.6	-

BDL: Below detection limit
*C_v : Coefficient of variation

(b) pH and Concentrations of major ions in leachate											(Unit : mg/L)
Facility	pH*	F	Cl	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
B-plant	11.44	0.05	0.61	15.79	0.07	BDL	0.9	3.2	0.1	21.1	
D-plant	8.89	0.16	1.46	239.42	0.07	BDL	24.1	4.5	0.1	100.4	
J-plant	9.25	BDL	4.34	19.73	0.23	BDL	1.1	6.2	9.2	11.4	
Y-plant	11.79	BDL	0.07	21.26	BDL	BDL	0.2	0.7	0.1	86.8	

BDL: Below detection limit
*pH is unitless

(c) Mass of leached heavy metals																			(Unit : µg)	
Facility	Pb	As	Se	Cd	B	Cu	Zn	Al	Fe	Mn	Ni	Ba	Sr	Sb	Tl	U	V	Cr	Mo	Hg
B-plant	0.489	1.196	BDL	BDL	240.750	0.298	2.998	BDL	BDL	0.255	0.170	7.384	113.843	0.321	BDL	BDL	21.872	2.376	5.000	0.203
D-plant	0.594	0.913	BDL	BDL	23.333	0.476	3.391	BDL	BDL	0.257	0.638	4.304	83.367	1.773	BDL	BDL	31.741	0.997	1.980	0.243
J-plant	0.721	2.389	BDL	BDL	35.683	0.531	3.704	BDL	BDL	0.544	0.213	40.008	126.315	0.281	BDL	BDL	6.715	0.434	1.091	BDL
Y-plant	0.838	1.906	BDL	BDL	184.640	0.547	8.681	BDL	BDL	0.291	1.002	127.413	235.597	0.498	BDL	BDL	7.139	3.513	6.776	BDL

이 용출된 것으로 보고하였다. 중금속 성분의 경우, 다른 시료들에 비하여 V(0.136 mg/L)와 Sb(0.008 mg/L) 함량이 월등히 높게 나타난다. Hg의 경우 0.001(±0.0006) mg/L로 나타났으며 이 값은 국내의 지하수 수질과 관련한 여러 규정(Table 4)에서 공통적으로 규제하는 최소 수준에 해당한다.

J-plant의 바닥재에 대한 칼럼용출시험 결과 B, Ba, Sr 이 각각 0.310 mg/L, 0.112 mg/L, 0.354 mg/L로 용출되었고, 나머지 대부분의 원소들은 0.020 mg/L 이하의 낮은 농도로 용출되었다. Y-plant의 바닥재 또한 J-plant의 시료와 유사한 양상을 보이지만, B, Ba, Sr 이 각각 0.680 mg/L, 0.299 mg/L, 0.552 mg/L로 용출되고 다른 중금속들도 J-plant 시료에 비해서는 약 2배 정도로 용출됨을

보여준다(Table 3a). 그러나 이러한 용출도 역시 국내 여러 가지 수질기준을 초과하지는 않았다.

칼럼 용출시험 결과 나타난 중금속 항목들의 변동계수(CV)를 Table 3a 에 나타내었다. 변동계수는 데이터의 무차원화된 산포도를 나타내어 여러 항목들의 측정치가 서로 크게 다른 경우 각각의 분산을 서로 비교할 수 있게 해준다. 용출되는 중금속 항목들의 변동계수는 19.25%~110.22%의 범위를 보여, 중금속의 종류에 따라 석탄재에서 용출되는 경향이 서로 다름을 지시한다. 이 연구에서는 변동계수가 50% 미만인 것을 “시료 간 용출경향이 유사함”으로 판단하고, 그 이상인 것을 “용출 경향이 다름”으로 구분하였다. 이러한 구분에 따르면, Pb, As, B, Cu, Zn, Mn, Ni, Sr 등은 용출경향이 유사하다. 즉 이들

Table 4. Regulations of contaminants' concentrations in water (Korea)

(Unit : mg/L)

Contents	Sea water*	Groundwater(by usage)**			Drinking groundwater***
		Residential	Irrigational	Industrial	
Cr ⁶⁺	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05
As	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05
Cd	0.01	0.01	0.01	0.02	0.005
Pb	0.05	0.1	0.1	0.2	0.01
Hg	0.0005	0.001	0.001	0.001	0.001
F	N.R.****	N.R.	N.R.	N.R.	2.0
B	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	1.0
Se	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	0.01
Zn	0.1	N.R.	N.R.	N.R.	3.0
Cu	0.02	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
Cl	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	250
Fe	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	0.3
Mn	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	0.3
Al	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	0.2
SO ₄	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	200

*Standards of marine environment due to the MARINE ENVIRONMENT MANAGEMENT ACT article 8 (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013)

**Regulations on the conservation of water quality of underground water (Ministry of Environment, 2012)

***Regulations on the standards of water quality and testing of drinking water (Ministry of Environment, 2011)

****NR indicates no regulation.

중금속 원소들은 이 연구에서 사용된 4가지 유형의 바닥재 시료들에서 공통적으로 유사한 용출성을 보인다. 그러나 Ba, V, Sb, Cr, Mo 등은 바닥재 시료에 따라 유출되는 정도가 다른 경향을 보이며, 이는 바닥재에 이들 원소의 존재형태 중 지표환경에서 용출이 상대적으로 쉬운 흡착형태로 존재하는 함량이 다르기 때문으로, 이는 결과적으로 원단(source coal) 고유 성분의 차이에 기인하는 것으로 해석된다.

Goodarzi and Huggins(2001)는 캐나다 서부 석탄화력 발전소에서 산출된 바닥재를 대상으로 증류수와 NH₄OAc, HCl 등 세 가지의 용매를 사용하여 용출시험을 수행한 결과, As, Cr, Ni은 증류수에서는 전혀 용출되지 않았고, NH₄OAc 용매에서 Cr과 Ni이 각각 4.1%, 25.7% 용출됨을, 그리고 HCl 용매에서는 As, Cr, Ni 이 각각 37.5%, 95.9%, 73.9% 용출됨을 보고하였다. 이 연구결과에서도 바닥재는 증류수에 노출되어도, 최소한 As, Cr, Ni의 성분이 용출되지 않음을 알 수 있다. 그러나 연속추출시험에서 탄산염 존재형태를 구분하기 위해 사용되는 NH₄OAc 용매의 경우에는 일부 Cr과 Ni이 용출되는 것

으로 보고하고 있다. 또한 Wang et al.(2008)은 중국 Shizuishan 석탄화력발전소의 바닥재 용출시험에서 강수를 가정하여 증류수로 수행한 용출시험에서 분석한 Co, Cd, Ni, U, As, Th, Pb, Cr, Mo, Se, Hg 대부분의 성분들이 시험 초기 12시간 내에 87% 이상의 용출됨을 보였고, 이 중에서 총 용출농도가 0.01 mg/L 이상을 보이는 원소는 Co, Ni 두 성분 뿐이었다.

이 연구에서 지표환경을 모사하여 증류수를 이용한 용출 시험결과에서 다른 원소들에 비하여 상대적으로 높게 용출되는 원소들은 B, Sr, Ba, V 등이다. 연속추출시험 결과에서 나타난 각 원소들의 총합량을 비교하면, 바닥재 시료의 주성분은 Al, Fe, Mn 등이지만, 이들은 주로 잔류형, 유기물 결합형 또는 산화물 형태로 존재하여, 약산성의 증류수 용출시험에서는 검출되지 않거나 극히 미량만이 용출된다(Fig. 2, Table 3a). 그러나 B, Sr, Ba, V 원소들은, 전술한 Al, Fe, Mn 에 비하면 총합량은 적지만, 그 외의 다른 원소들에 비하면 수배~수십배 정도 상대적으로 높은 함량을 보이며, 나아가 그 함량 중에서 일부는 지표환경에서 용출되기 쉬운 흡착형태로 존재하기

때문에 용출되는 농도가 높을 것으로 해석된다.

사 사

4. 결 론

이 연구에서 수행한 국내 4개 화력발전소에서 산출된 석탄 바닥재를 지표 매립으로 활용함을 가정하여 연속 추출시험과 컬럼 용출시험을 통해 얻은 지하수 오염가능성에 대한 결론은 다음과 같다:

(1) 바닥재 시료로부터 약산성의 증류수로 용출될 수 있는 중금속 원소들의 양과 농도는 바닥재 시료에 함유된 총함량과 원소들의 존재형태에 따라 달라진다. 총함량이 많을수록, 그리고 흡착성분의 비율이 높을수록 지표환경을 모시하는 컬럼시험에서의 용출량도 많아진다. 대표적인 예로 총함량이 많은 성분은 Al, Fe, Mn 등이나, 용출량이 많은 성분은 B, Sr, Ba, V 등이다.

(2) 시험된 바닥재 시료의 용출성분을 국내 제반 수질 기준과 비교한 결과, B, Hg 성분이 가장 보수적 규제기준인 먹는물 수질기준치에 해당하는 농도가 용출액에서 검출되었다.

(3) 동일한 원소의 경우에도 원탄의 생성환경이나 배출 시설과 과정 등의 다양한 요인에 따라서 형태별 존재 비율과 용출가능성이 달라질 수 있다. 황산염(SO₄)의 경우, 4개 발전소의 시료 중 한 군데(D-plant)의 시료에서만 높은 농도의 용출성을 보였으며, 이는 원탄의 연소방식 차이에 기인하는 것으로 확인되었다.

위와 같은 결과에 근거할 때, 석탄 화력발전소에서 배출된 바닥재를 지표 매립 방식으로 재활용하고자 하는 경우, 일차적으로 바닥재에 포함된 중금속 성분들에 대한 존재형태와 각 형태별 함량에 대한 평가가 선행되어야 한다. 이러한 평가 자료를 바탕으로, 지하수환경 내에서 이동할 수 있는 잠재적 중금속 물질에 대한 영향 평가가 이루어져야 할 것이다. 물론 이러한 과정에서 원탄의 고유 특성과 발전과정에서의 연소방식에 대한 차이가 규명될 수 있다.

나아가, 이러한 분석결과와 함께, 바닥재를 매립하고자 하는 부지에 대한 토양 매질의 특성, 즉 구성 성분과 자연적 중금속 물질의 함량과 지하수환경에 대한 기반조사 정보, 즉 지역적 강수 특성과 비포화대의 두께와 변동, 지하수위의 시계열 변화 자료와 지하수의 수질 특성 등을 결합하면, 특정 지역에서 바닥재의 지표매립을 통한 재활용이 가능한 지 여부를 판단할 수 있는 신뢰성 있는 평가가 가능할 것이다.

본 연구는 국립환경과학원의 지원(자원순환센터-575)으로 수행되었습니다. 그리고 현장 조사와 모니터링에 적극 지원해주신 발전소 부지 담당자들에게도 깊은 감사를 드립니다. 또한 세세한 심사로 본 논문을 보다 온전하게 만들어 주신 익명의 심사위원들에게도 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

Choe, J., 2007, Geostatistics, Sigma Press, Inc., Seoul, Korea, 386 p.

Fytianos, K., Tsaniklidi, B., and Voudrias, E., 1998, Leachability of heavy metals in Greek fly ash from coal combustion, *Environ. Int.*, **24**(4), 477-486.

Goodarzi, F. and Huggins, F.E., 2001, Monitoring the species of arsenic, chromium and nickel in milled coal, bottom ash and fly ash from a pulverized coal-fired power plant in western Canada, *J. Environ. Monit.*, **3**, 1-6.

Kalyoncu, R.S. and Olson, D.W., 2001, Coal Combustion Products, Fact sheet 076-01, Reston, VA: U.S. Geological Survey.

Koh, T., Lee, S., Shin, M., Kim, B., Lee, J., and Lee, T., 2010, Evaluation for Contents of Contaminants and Leaching Characteristics of Bottom Ash., *J. Korea Geo-Environ. Soc.*, **11**(6), 77-83.

Ministry of Environment, 2011, Guidelines of water quality and testing of drinking water, Ordinance of the Ministry of Environment No. 439 (article 2).

Ministry of Environment, 2012, Regulations on the conservation of water quality of ground water, Ordinance of the Ministry of Environment No. 476 (article 11).

Ministry of Oceans and Fisheries, 2013, Guidelines of marine environment due to the MARINE ENVIRONMENT MANAGEMENT ACT article 8, Notification of the Ministry of Oceans and Fisheries No. 2013-186.

Nevada Mining Association, 1996, Meteoric Water Mobility Procedure (MWMP), Bureau of Mining Regulation and Reclamation, Nevada Division of Environmental Protection, 9/19/90.

NIER, 2011, Study on Environmental Impact of the mixed with coal ash and soil, National Institute of Environmental Research, No. 11-1480523-000821-01.

Singh, G., 2013, Environmental Aspects of Coal Combustion Residues from Thermal Power Plants, In: Mohammad Rasul (ed.), Thermal Power Plants - Advanced Applications, InTech, Rijeka, Croatia, p. 153-177.

Swaine, D.J. and Goodarzi F., 1995, Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. : Kluwer Academic Pub, AA Dordrecht, The Netherlands, 312 p.

Tessier, A., Campbell P.G.C., and Bisson M., 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace

Metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.

Wang, W., Qin, Y., Song, D., and Wang, K., 2008, Column leaching of coal and its combustion residues, Shizuishan, China, *Int. J. Coal Geol.*, **75**, 81-87.