

해수-석탄회 상호작용에 의한 미량원소 용출특성: Batch 실험연구

박성민, 김강주*, 황갑수*, 김진삼

한국수자원 연구원, *군산대학교 토목환경공학부 (watertable@kunsan.ac.kr)

<요약문>

It was revealed that leaching of elements were partly inhibited because seawater contains plenty of dissolved ions than fresh water. On the other hands, the low activity coefficient and the formation of complex with chloride and sulfate play roles in enhancing element leachability. However, the pH buffering capacity of seawater is the most important factor that makes the leaching of elements and its chemical behavior in the seawater system different from those in the fresh water environments. In general, the leaching from the weathered ash was smaller than that from the fresh ash. However, it was revealed that the leaching of Si, Fe, Al, Mn, phosphate, and some other elements were independent of ash weathering. They were dependant only on the pH of the solutions.

key word : fly ash, batch test, trace elements.

1. 서론

현재 국내 실정은 대부분이 석탄회 재활용에 대한 연구가 대부분이다. 하지만 석탄회에 대한 물리, 화학적, 광물학적 특성과 추가적으로 해안 매립을 하는 우리나라 회처리장의 실정에 맞는 주요원소, 미량원소의 용출특성을 규명하는 것은 석탄회와 같은 고형물들을 안전하게 처리하는데 중요한 정보를 제공한다. 이런 이유로 본 연구에서는 석탄회와 해수를 반응 시켜, 주요원소 및 미량 원소의 용출 특성과 연안 회처리장 공극수의 수질 진화를 제어하는 지구화학적 인자들을 규명하고, 그 결과를 통하여 연안 회처리장의 환경적 안정성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 신선한 석탄회-증류수(SFA-DW) 반응, 신선한 석탄회-해수(SFA-SW)반응, 풍화된 석탄회-증류수(SWA-DW), 그리고 풍화된 석탄회-해수(SWA-SW)반응에 대하여 수행되었다. 각 반응실험에서는 20g의 건조된 석탄회와 200ml의 반응용액을 6개의 유리용기(300ml)에 각각 담아 각각 24시간, 48시간, 84시간, 168시간, 2주, 4주 동안 반응 시켰다. 본 실험에서는 교반진탕을 하지 않았으며, 공극

수와 상등수가 골고루 섞인 용출액을 채취하기 위하여 시료 채취 5시간 전에 반응용기를 1회 가볍게 교란시켜 주었다. Column 실험에서와 마찬가지로 본 실험은 항온항습실에서 수행되었으며, 실험실 온도는 21-24°C, 습도는 60%를 유지시켰다.

3. 실험 결과 및 토의

Batch실험결과, 풍화된 석탄회보다는 신선한 회가 높은 pH와 alkalinity 증가량을 보여주었고, 같은 석탄회라 하더라도 해수 보다는 증류수와 반응에서 pH 및 alkalinity의 증가가 현격하게 나타났다(Fig 1). 신선한 석탄회가 상대적으로 높은 pH값을 보이는 관계는 해수 보다는 증류수와 반응시켰을 때 매우 두드러지게 나타났다. 또한, 반응이전에 비하여 증가된 pH값도 증류수와 반응의 경우가 해수와 반응에 비하여 크게 나타났다. 신선한 석탄회에서 pH, alkalinity의 증대가 뚜렷한 것은 풍화된 석탄회에서는 오랜 매립기간 동안 이미 가용물질들이 상당량 용출되었음을 지시하는 것으로 보인다. 또한, 증류수에서 pH, alkalinity의 증가가 해수에서보다 현격히 높게 나타난 이유는 해수에는 이미 많은 이온들이 용해되어 있을 뿐 아니라, pH를 강하게 완충할 수 있는 능력을 가지고 있어, 추가적인 석탄회의 용해가 방해받을 수 있는 결과로 생각된다.

Al은 용출액의 pH가 매우 높아지는 SFA-DW 반응에서 매우 높은 농도를 보였다. 그러나 반응 중반부에는 점차 농도가 감소하는 경향을 보여 주었다. 이 같은 Al농도의 감소는 gibbsite나 비정질 Al_2O_3 의 침전에 의한 것으로 판단된다. 그러나, 그 외의 반응들은 시간에 따라 매우 불규칙한 농도를 보여주었다. 이러한 불규칙한 농도변화는 Fe의 경우도 마찬가지였다. 그러나, 그 같은 불규칙한 농도변화에도 불구하고 Al^{3+} 와 Fe^{3+} 의 activity는 모두 pH에 의하여 결정되는 것으로 나타났다(Fig. 2). 특히, Al^{3+} 의 경우, pH 10 이상에서는 gibbsite와의 평형이, 그리고 pH 10이하에서는 비정질 Al_2O_3 가 Al^{3+} 의 activity에 영향을 주는 것으로 나타났다. Fe^{3+} 의 경우는 Al^{3+} 보다 pH와 더욱 좋은 선형의 의존관계를 보여주었다.

Mn은 전체적으로 증류수 보다는 해수와의 반응에서 많이 용출되었으며, 같은 해수와의 반응이라고 하더라도 풍화된 석탄회에서 더욱 많이 용출되는 것으로 관찰되었다. 각종 Mn광물에 대한 포화지수를 계산하여 본 결과, 이 같은 Mn의 용출관계는 이들 광물들의 포화상태와 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다(Fig. 3). Fig. 3을 보면 매우 낮은 Mn농도를 보인 SFA-DW반응의 경우, 거의 대부분의 Mn 산화물 및 수산화물에 대하여 과포화된 상태를 보이는 것으로 나타났다. 낮은 Mn농도를 보인 SWA-DW반응의 경우는 대부분의 Mn 산화물 및 수산화물에 대하여 불포화된 상태를 보이는 것으로 나타났으나

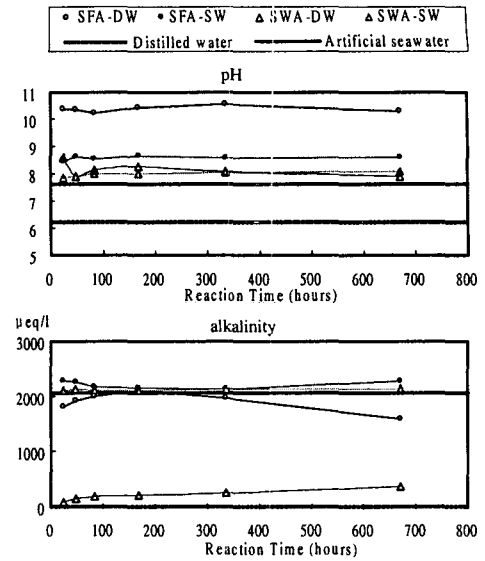


Fig. 1. Plots of pH and alkalinity of the leachates

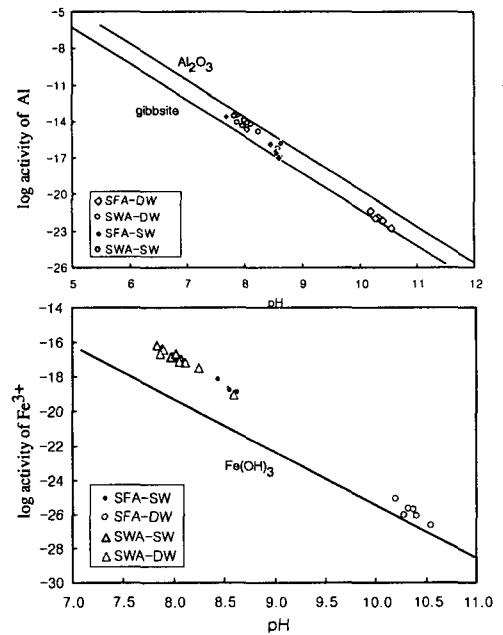


Fig. 2. Plot of Al, Fe^{3+} activity versus pH

SFA-DW반응에서와는 달리 $MnHPO_4$ 에 대하여 약간 포화되어 있는 것으로 나타났다. 따라서, SWA-DW반응에서는 녹아 나온 Mn이 대부분 인산염의 형태로 침전함으로써 낮은 농도를 보이는 것으로 생각된다. 반면, 대부분의 Mn 산화물 및 수산화물에 대하여 불포화된 상태를 보이는 SWA-SW반응은 상당히 높은 Mn 농도를 보인 것으로 나타났다. 또한, 해수에서는 Mn의 상당부분이 Cl , SO_4^{2-} 과 중합체를 형성하게 되고, 이온강도가 높은 해수에서는 현격히 낮은 activity계수를 갖게 되는 것도 해수와의 반응에서 현격히 높은 Mn농도를 보인 것과 관련이 있는 것으로 보인다.

알칼리 금속인 Li은 신선한 석탄회와의 반응에서 더 많은 용출특성을 보여주었으며, 용액 별로는 해수와의 반응에서 높은 농도를 보여주었으나 그 차이는 크지 않았다. 해수와의 반응에서 미약하나마 높은 농도를 보인 것은, 해수에 녹아있는 양이온들이 흡착되어 있는 Li이온을 일부 치환한 결과로 판단된다. 알칼리 토금속인 Ba는 해수와의 반응에서 높은 농도를 보였으며, 또한, 신선한 석탄회를 해수에 반응시켰을 때 보다는 오히려 풍화된 석탄회를 해수에 반응시켰을 때, 더 높은 용출농도를 보였다. 그러나, 증류수에 반응시켰을 때는, 역으로 나타났다. SWA-DW반응을 제외한 반응들이 모두 barite의 포화상태를 지시하는 것으로 보아, 이 같은 Ba의 용출 특성은 barite와의 평형관계에 의하여 결정되는 것으로 보인다(Fig. 4).

As의 용출 특성은 신선한 석탄회의 경우 증류수보다는 해수와의 반응에서 더 높은 용출 특성을 나타내었다. 해수에 반응시킨 경우에는 시간에 따라 농도가 증가하는 양상을 보여 주지만 증류수에 반응 시킨 경우에는 시간에 따라 농도가 감소하는 경향을 보였다. 하지만 풍화된 석탄회는 해수에 반응시킨 경우보다 증류수에 반응시킨 경우에서 더 높은 용출 특성을 보여주었고 두 경우에 모두 시간에 따라 농도가 증가하는 양상을 볼 수 있다(Fig. 5).

4. 결론

- 1) 해수에서는 담수에서보다 산화환원반응이 왕성한 것으로 확인되었으며, 이는 연안회처리장에 매립된 석탄회의 풍화를 촉진시킬 수 있을 것으로 생각된다.
- 2) 해수에는 이미 많은 주요 원소들이 녹아 있어 석탄회의 추가적인 용해를 방해하는 것으로 확인되

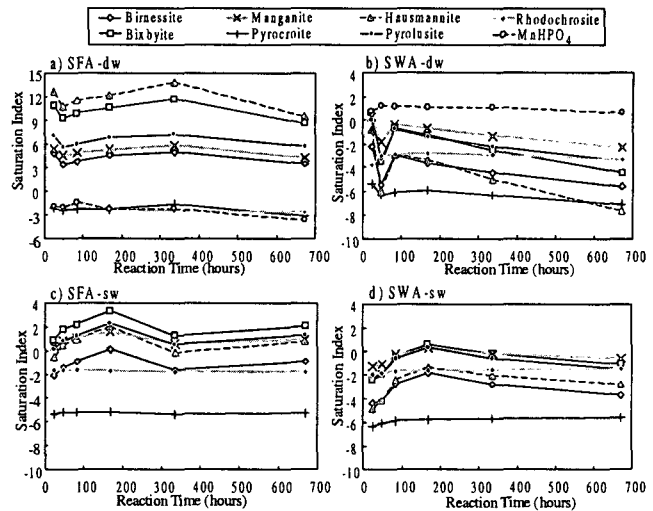


Fig. 3. Variation of saturation indices with respect to Mn minerals.

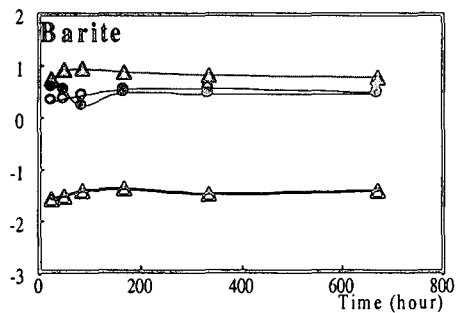


Fig. 4. Time variation of the saturation indices with respect to Ba

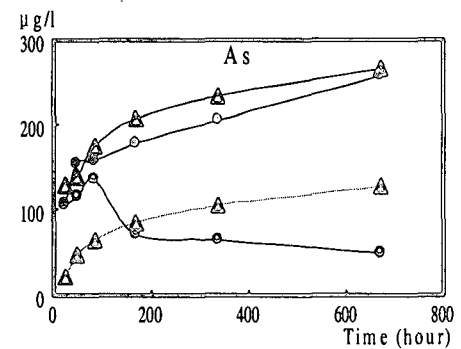


Fig. 5. Concentration variations of As as a function of time.

었다.

3) 또한, 같은 이유로 인하여 해수의 pH는 석탄회와의 반응으로 인하여 과도하게 증가되지는 않는 것으로 확인되었다. (pH 완충작용)

4) 해수의 pH 완충작용으로 인하여 해수와 담수조건에서의 중금속 거동차이가 발생할 수 있음이 확인되었다.

5) 해수에서의 activity coefficient 감소는 역으로 원소들의 용출을 용이하게 하기도 하는 것으로 추측된다.

6) 개개 중금속의 거동에 영향을 주는 인자들에 대한 정량적인 평가를 위해서는 추가적으로 화학적인 모델연구가 필요할 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 이상훈, 1999. 국내 석탄회 육상매립의 오염 잠재성 평가. 한국환경영향 평가학회 8, 25-35.
2. 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 Res. Inst., Palo Alto, CA.
3. Piekos R., Pastawska S., 1998. Leaching of assimilable silicon species from fly ash: Fuel Processing Technology 56, 201-213
4. Ferguson J.F., Gavis J. 1972 A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Research 6, 1259-127
5. Lee S., Hahn J. 1997. Geochemistry of leachate from fly ash disposal mound. Journal of Environmental Science and Health - Part A. Environmental Science and Engineering A32, 649-669.
6. Lemmo N.V., Faust S.D., Belton T., Tucker R. 1983. Assessment of the chemical and biological significance of arsenical compounds in a heavily contaminated watershed. Part I. the fate and speciation of arsenical compounds in aquatic environments-a literature review. J. Environ Sci. Health A18, 335-387.
7. 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, pp. 449-464. (Chapter 18).