

국내 모 유연탄 발전소의 석탄회 매립 염호수 내 미량원소 농집에 대한 지구화학적 연구

A Geochemical Study on the Enrichment of Trace Elements in the Saline Ash Pond of a Bituminous-burning Power Plant in Korea

김 석 휘(Seok-Hwi Kim)¹ · 최 승 현(Seung-Hyun Choi)¹ · 정 기 영(Gi Young Jeong)² ·
이 재 철(Jae-Cheol Lee)³ · 김 강 주(Kangjoo Kim)^{1*}

¹군산대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-301, Korea)

²안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

³한국서부발전(주)

(Korea Western Power Co., Ltd., Gangnam-gu, Seoul 135-984, Korea)

요약 : 본 연구에서는 유연탄을 원료로 하는 국내 모 화력발전소에서 발생하는 비회(fly ash)와 석탄회 매립염호수(saline ash pond)에 대하여 지구화학적으로 조사함으로써 석탄회와의 반응에 의한 매립호수의 수질변화와 염수와의 반응에 의한 석탄회내의 원소용출 특성을 고찰하였다. 이를 위해, 각각 1개씩의 비회와 바닥재, 그리고 7개의 매립호수 수질시료를 채취하였다. 이 중, 비회와 바닥재, 그리고 2개의 수질시료는 총 55개 항목의 미량금속원소에 대한 분석을 수행하였다. 비회 내에는 Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Cd, Sb, Au, Pb, B 등과 같은 친황원소들의 함량이 비교적 높게 나타났다. 하지만, 매립호수 내에서는 해수에 비하여 As, Ba, Co, Ga, Li, Mn, Mo, Sb, U, V, W, Zr 등이 상대적으로 농집되어 있었다. 또한, 각 원소에 대하여 비회 내의 농도와 매립호수 내의 농도 비를 비교한 결과, Ag, Bi, Li, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, W 등이 타 원소들과 비하여 매립호수에 농집되어 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 상대적 휘발정도에 의해 일부 금속원소가 비회의 표면에 농집된다 하더라도 금속원소의 용출특성이 용해도나 흡착처럼 각 원소의 지화학적 거동 특성에 영향 받음을 의미하는 것이다.

주요어 : 매립호수, 석탄회, 미량금속, 용출

ABSTRACT : In present study, we geochemically investigated the fresh coal ashes and the saline ash pond of an electric power plant in Korea, which burns imported bituminous coals. The goals are to see the chemical changes of the ash pond by reaction with coal ashes and to investigate the relative leachability of elements from the ashes by reaction with saline waters. For this study, one fresh fly ash, one fresh bottom ash, and 7 water samples were collected. All the ash samples and 2 water samples were analyzed for 55 elements. The results indicated that the fly ashes are enriched with chalcophilic elements such as Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Cd, Sb, Au, Pb, and B relative to other elements.

*Corresponding author: +82-63-469-4766, E-mail: kangjoo@kunsan.ac.kr

On the other hand, concentrations of As, Ba, Co, Ga, Li, Mn, Mo, Sb, U, V, W, and Zr are much higher in the ash pond than those dissolved in the seawater. Ag, Bi, Li, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, and W show high ratios of elemental concentrations in pond water to those in the fly ash. Our results imply that the leaching of trace elements is regulated by geochemical controls such as solubility and adsorption even though the trace elements are relatively enriched on the ash surfaces after the coal combustion due to their volatilities.

Key words : Ash pond, Coal ash, Trace metals, Leaching

서 론

석탄회(coal ash)는 석탄연소 과정 중 생성되는 부산물로서 연소된 재가 굴뚝에 도달하기 전에 전기집진장치를 통하여 포집되는 비회(fly ash)와 보일러의 아래로 침강되는 바닥재(bottom ash)로 구분된다. 석탄회 발생량은 사용탄의 종류에 따라 정도의 차이를 보이는데, 비회가 전체 석탄회 발생량 중 약 75~80%를 차지한다. 석탄회의 광물학적 및 화학적 조성은 연료로 사용되는 원탄의 종류, 석탄연소 첨가물의 종류 그리고 연소조건 등에 따라 다르게 나타난다(Reijnders, 2005). 석탄회에는 주원소 및 미량원소가 원탄에 비하여 농축되어 있으나, 성분들(Al, Ca, Fe, Mg, Si 등)의 함량은 일반토양과 비교하여 큰 차이를 보이지는 않는다(Martigod *et al.*, 1990). 한편, 미량금속원소의 농도는 개별 원소에 따라 정도의 차이를 보이기는 하나, 원탄에 비하여는 고농도로 농집되어 있는 것이 특징이다(Eary *et al.*, 1990; Blissett and Rowson, 2012). 이러한 금속원소들은 주로 표면에 부하되는 특성을 갖는데, 작은 입자크기로 인하여 바닥재보다는 비회에서 더욱 농집되어 나타난다. Eary *et al.* (1990)과 Iyer (2002) 등은 석탄회 내 대부분의 금속원소 함량이 입도와는 역의 상관성(reverse dependent)을 보임을 지적하였다. 금속원소의 이와 같은 표면부하(surface enrichment)는 금속원소의 상대적인 휘발성에 따라 농집정도가 달라지는데, 석탄회가 고온으로 연소 및 냉각되는 과정에서 원탄이 분해(decomposition) 및 용융(fusion)되고 이때 금속원소들은 상대적 휘발성에 따라 비회의 표면에 농축(condensation)되기 때문이다(Jones, 1995). 따라서 휘발성이 상대적으로 강한 As, B, Hg, Cl, Cr, Se을 포함하는 친황원소(chalcophilic element)들의 표면농집도가 크고 석탄회-물 반응에 따라 쉽게 용출되기도 한다(Jankowski *et al.*, 200

6; Izquierdo and Querol, 2012). 하지만, 석탄회 내 이들 금속원소의 함량은 표면부하뿐 아니라, 광물격자 내 존재하는 형태 및 일차광물의 용해에 의해 증가된 금속원소가 2차 광물의 침전에 의해서도 제어되기 때문에 물속에서 금속원소들의 농도는 낮게 나타나기도 한다(Hassett *et al.*, 2005; Izquierdo and Querol, 2012).

최근 석탄회 재활용률은 급격하게 증가하고 있으며, 석탄회의 포졸란 특성으로 인하여 시멘트의 혼화재, 도로성토재, 매립재 등으로 특히 많이 재활용되고 있다. 하지만, 석탄회에는 간혹 As, Cd, Cr, Hg 등과 같은 독성원소들이 고농도로 포함되어 있기도 하여 토양 및 지하수의 용출에 따른 환경 문제가 우려되기도 한다. 최근에는 발생하는 석탄회에 대하여 매립장의 마련의 어려움, 처리비용의 증가 등으로 석탄회의 재활용에 관심이 특히 높아지고 있으며, 이에 따라 고농도의 금속원소를 함유한 석탄회로부터 Ge, Ga, Li과 같은 유가금속 원소 회수를 위한 연구들도 진행되고 있다(Arroyo *et al.*, 2008; 2009; 김강주 외, 2012).

본 연구에서는 석탄회 내 미량금속원소가 매립호에서 해수와의 반응으로 용출되는 특성 및 매립호의 수질변화를 관찰하고자 국내 모 발전소의 석탄회와 석탄회 매립호수(ash pond)를 지화학적으로 고찰하였다. 우리나라에서는 현재 모든 석탄화력발전소가 냉각수 확보의 용이성 때문에 해안에 위치하고 있으며, 이 때문에 매립호수에는 해수가 채워져 있다. 따라서, 국내 석탄회 매립호수에서는 석탄회와 해수와의 반응이 더 우세하게 일어난다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 물과 반응하기 이전의 석탄회와 매립호수 내 용존 미량금속원소를 비교함으로써 원소별 상대적 용출 용이성도 고찰하였다. 본 연구의 결과는 화력발전의 부산물로 발생된 석탄회를 매립호에 처리할 때, 물과의 반응에 의한 원소별 용출용이성 뿐만 아니라, 금속원소 추출용



Fig. 1. Location of sampling points in the ash ponds of an electric power plant in Korea.

이성에 대한 정보도 제공해 줄 수 있을 것이다.

연구지역 및 연구방법

본 연구를 위하여, 수입 역청탄(bituminous)을 연료로 사용하는 국내 모 발전소의 석탄회 시료와 매립호수를 조사하였다. 당 발전소는 국내의 여느 석탄발전소와 마찬가지로 호수형태의 석탄회매립장을 가지고 있다. 본 매립장은 해안의 일부를 방조제로 막아 호수로 조성한 것이다. 매립장의 총면적은 2,350,000 m²로 총 매립용량은 16,800,000 m³이다. 1993년부터 운영되어 왔으며, 연간 약 467,000 m³의 석탄회가 매립되고 있다(한국개발연구원, 2013). 국내에서는 이러한 형태의 연안 석탄회처리장이 일반적이다. 따라서, 국내의 석탄회처리장에서는 각종 원소들이 해수와의 반응으로 석탄회로부터 용출된다고 할 수 있다.

본 연구를 위해서 연소 이후 물과 한 번도 접촉하지 않았던 비회 및 바닥재가 이용되었다. 이들 비회와 바닥재는 연소 이후 각각 전기집진장치와 보일러 내부에서 한 차례 채집된 것들이다. 매립호수에 대하여서는 2012년 5월, 7월, 9월 총 3회 수질조사가 이루어졌다. 매립호수의 물시료는 7개 지점(TA1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)에서 채취되었다(Fig. 1). 수온, pH, DO, Eh, 그리고 EC 등의 항목은 현장에서 전극을 물에 직접담가 측정하였고 화학분석을 위한 물 시료는 모두 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 현장에서 여과하였다. 시료채취 용기

Table 1. Chemical composition of the coal ashes and soils

Composition (wt%)	This study (bituminous)		Soil*		
	Fly ash	Bottom ash	KS	KJ	SMG
SiO ₂	56.0	54.9	62.3	61.6	61.7
Al ₂ O ₃	21.5	21.0	16.8	20.7	15.6
Fe ₂ O ₃	6.95	9.64	7.58	5.11	5.13
MgO	1.78	2.17	1.25	0.54	1.59
CaO	6.29	6.85	0.14	0.07	0.74
Na ₂ O	0.74	0.34	0.69	0.00	2.62
K ₂ O	1.35	1.13	2.55	2.55	2.82
TiO ₂	0.96	0.93	1.13	0.53	0.73
P ₂ O ₅	0.43	0.47	0.08	0.04	0.12
MnO	0.07	0.11	0.30	0.02	0.06
LOI	3.38	1.41	7.01	8.44	8.67
Total	99.5	98.9	99.8	99.6	99.8

* 군산대학교(미발표자료)

KJ: Kimje soil, KS: Kunsan soil, SMG: deposited sediment at Mankyong River mouth

는 여과된 시료로 최소 3회 이상 세척하여 교차오염을 최소화하였다. 주요 용존 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), Fe, Mn, Si, 그리고 PO₄-P 분석용 시료는 초순수 HNO₃를 이용하여 현장에서 pH < 2가 되도록 처리하였다. 주요 음이온(F⁻, Br⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) 및 알칼리도(alkalinity) 측정용 시료는 산처리하지 않은 상태로 공기가 포함되지 않도록 70 mL HDPE 용기에 채취하였다. 모든 시료에 대하여서는 분석이 이루어지기 전까지 4°C로 냉장 보관하였다. Alkalinity의 측정은 0.05 N HCl을 이용하여 Gran 적정법으로 측정하였다. 주요 양이온 및 음이온분석에는 각각 원자흡광광도계와 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 물에 포함된 미량원소 분석은 TA4와 TA5지점에 대하여 이루어졌고, 각각 5월과 7월에 채수된 시료만을 대상으로 수행되었다. 석탄회 내 주원소 및 미량금속원소 분석은 물과 반응하기 이전의 비회와 바닥재가 이용되었다. 석탄회 및 물에 대한 미량원소 분석은 캐나다의 Activation Lab에 의뢰하였으며, ICP-OES, ICP-MS, 중성자활성화분석이 복합적으로 이용되었다.

결과 및 토의

석탄회 내 원소함량

석탄회 내 주원소 및 미량금속 조성을 Table 1과 2에 제시하였다. 비교를 위해서 군산, 김제 및

Table 2. Concentration of trace elements in the coal ashes

(Unit: mg/kg except for Au in $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Elements	FA	BA	Elements	FA	BA
Ag	1	bdl	Sn	4	3
As	32	1	Sr	1,323	1,172
Au	3	bdl	Ta	1	2
B	500	80	Th	20	21
Ba	1,838	855	U	9	6
Be	10	5	V	187	117
Bi	4	0	W	7	bdl
Br	3	bdl	Zn	115	32
Cd	1	bdl	Zr	331	427
Co	32	12	Sc	22	20
Cr	83	55	Y	83	58
Cs	7	6	La	62	58
Cu	106	37	Ce	129	113
Ga	32	20	Pr	16	13
Ge	11	3	Nd	67	54
Hf	8	10	Sm	15	12
Hg	bdl	bdl	Eu	3	2
In	bdl	bdl	Gd	13	10
Ir	bdl	bdl	Tb	2	2
Li	84	86	Dy	14	10
Mo	11	bdl	Ho	3	2
Nb	20	19	Er	8	6
Ni	79	28	Tl	1	1
Pb	35	9	Tm	1	1
Rb	66	53	Yb	9	6
Sb	5	1	Lu	1	1
Se	3	bdl			

FA: Fly ash, BA: Bottom ash, bdl: below detection limit

새만금지역에서 채취한 토양의 주원소 화학조성을 함께 제시하였다. 주원소의 함량은 대체적으로 토양 내 함량과 큰 차이를 보이지는 않았다. 전체적으로 비회 내 미량금속원소는 바닥재와 비교하여 높은 함량을 보였고, 이러한 경향은 특히 Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Cd, Sb, Au, Pb, B 등, 주로 친환경원소에서 두드러지게 나타났다(Table 2). 이들 친환경원소들은 녹는점이 낮아서 증발하거나 산화가스

형태로 휘발하여 비회에 상대적으로 농집된 것으로 보인다(Eary *et al.*, 1990; Iyer, 2002; Izquierdo and Querol, 2012).

매립호수 내 주요 용존 이온

현장측정항목 및 주요원소농도의 시기별 수치변화는 Fig. 2에 제시하였다. EC값과 Cl^- , Br^- , Mg^{2+} ,

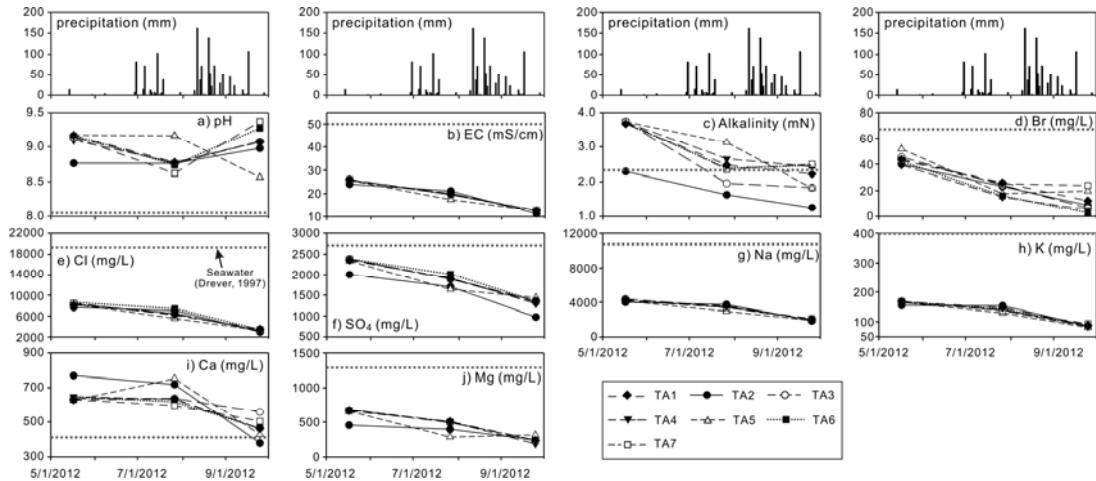


Fig. 2. Seasonal variations of water chemistry in the ash pond.

Table 3. Concentration of trace elements in water from the ash pond (unit: $\mu\text{g/L}$)

	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	
Seawater*	0.004	2	4	10	0.0004	0.02	0.05	-	0.05	0.3	0.4	0.5	-	
TA4	2012-05-17	< 20	245	22.2	302	< 10	< 30	< 1	0.25	2.04	< 50	3.7	21.9	< 0.1
	2012-07-27	< 20	< 200	12.5	268	< 10	< 30	< 1	< 0.1	0.58	< 50	2.9	< 20	< 0.1
TA5	2012-05-17	< 20	< 200	18.9	316	< 10	< 30	< 1	< 0.1	1.37	< 50	3.5	< 20	< 0.1
	2012-07-27	< 20	< 200	13.6	375	< 10	< 30	< 1	0.4	< 0.5	< 50	4.2	< 20	< 0.1
	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	In	La	Li	Lu	Mn	
Seawater	NA	2	0.03	-	0.05	-	0.03	-	-	-	180	-	0.2	
TA4	2012-05-17	< 0.1	< 1000	5.2	< 0.1	< 1	0.1	< 20	< 0.1	< 0.1	0.24	812	< 0.1	865
	2012-07-27	< 0.1	< 1000	1.4	< 0.1	< 1	< 0.1	< 20	< 0.1	< 0.1	< 0.1	682	< 0.1	145
TA5	2012-05-17	< 0.1	< 1000	4.9	< 0.1	< 1	< 0.1	< 20	< 0.1	< 0.1	< 0.1	863	< 0.1	540
	2012-07-27	< 0.1	< 1000	3.4	< 0.1	1.1	< 0.1	< 20	< 0.1	< 0.1	0.41	634	< 0.1	< 10
	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn	Sr	
Seawater	0.01		0.5	0.03	-	120	0.2	0.0006	0.2	-	-	0.01	8000	
TA4	2012-05-17	< 0.5	< 0.1	< 30	< 1	< 0.1	90.9	13.2	< 100	141	< 20000	< 0.1	< 10	11300
	2012-07-27	< 0.5	< 0.1	< 30	< 1	< 0.1	75.2	7.2	< 100	56.7	< 20000	< 0.1	< 10	11200
TA5	2012-05-17	< 0.5	< 0.1	< 30	< 1	< 0.1	91.3	12.7	< 100	103	< 20000	< 0.1	< 10	12000
	2012-07-27	< 0.5	< 0.1	< 30	< 1	< 0.1	84.8	9.5	< 100	101	< 20000	< 0.1	< 10	14700
	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
Seawater	-	-	-	1	0.01	-	3.3	2	0.1	0.001	-	2	0.03	
TA4	2012-05-17	< 0.1	< 10	< 0.1	< 10	0.7	< 0.1	11.3	54	38	< 0.3	< 0.1	< 50	6.8
	2012-07-27	< 0.1	< 10	< 0.1	< 10	0.2	< 0.1	5.8	25.4	25	< 0.3	< 0.1	< 50	1.6
TA5	2012-05-17	< 0.1	< 10	< 0.1	< 10	0.4	< 0.1	11.4	54.4	40	< 0.3	< 0.1	< 50	2.7
	2012-07-27	< 0.1	< 10	< 0.1	< 10	0.7	< 0.1	3.5	75.2	57	< 0.3	< 0.1	< 50	< 1

* data from Drever (1997)

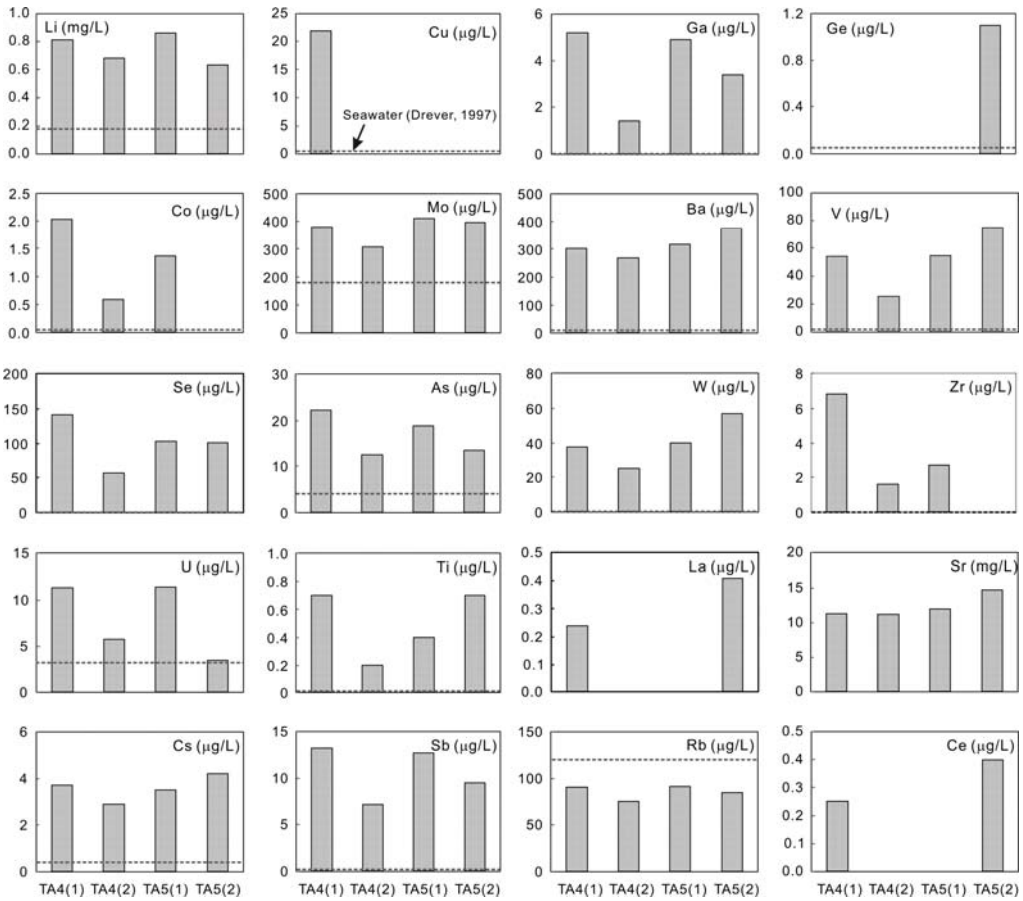


Fig. 3. Concentration of trace elements in the ash pond and normal seawater. Numbers in parenthesis at x-axis indicate sampling date (1 = May-17, 2 = July-27 of 2012).

Na⁺, K⁺, SO₄²⁻ 농도는 해수보다 낮았다. 반면 pH 값과 Ca²⁺의 농도는 매립호수가 높은 값을 보였으며, alkalinity는 갈수기인 봄에는 매립호에서 높았고, 7월과 9월 조사결과는 해수와 비슷한 값을 보였다.

매립호수의 수질은 위치별로 큰 차이는 없었으나, 시기별로는 다소 큰 차이를 보였다. 전체적으로는 pH를 제외하고는 모든 항목의 농도가 강우기를 지나면서 낮아지는 경향을 보였다. 매립호에 대한 수질조사는 5월, 7월, 그리고 9월 등 모두 3회에 걸쳐 수행되었는데, 본 조사가 수행된 2012년에는 7월에서 9월 중에 강우가 집중되었다. 따라서 매립호 내 용존물질의 농도가 시간이 지남에 따라 낮아지는 경향을 보인 것은 강우에 의한 희석효과를 반영하는 것으로 보인다. 석탄회 내 함유량이

작고 보전성이 큰 Cl⁻과 Br⁻ 농도가 매립호수에서 낮게 나타난 것도 유입된 해수가 강우에 의해 희석되었음을 반영한다. 바로 이러한 희석효과로 인하여, 매립호 내 Na⁺ 및 K⁺의 농도도 해수에 비하여 매우 낮은 수치를 보인 것이다. 이처럼 매립호 내의 해수가 강우에 의해 크게 희석되었음에도 불구하고, 호 내 SO₄²⁻의 농도가 봄(5월)에는 해수와 차이가 없었던 것은, 석탄회에서 상당량의 SO₄²⁻가 공급되고 있는 것으로 보인다. 그러나 강우기를 지나면서 해수보다 농도가 많이 낮아진 것은 역시 강우에 의한 희석효과를 잘 반영한다.

한편, Ca²⁺의 농도는 강우기를 지나면서 일부 농도가 낮아지긴 하였으나, 모든 조사기간 동안 해수의 그것과 비교하여 현저히 높은 농도를 보였다. 매립호수가 바닷물보다 높은 Ca²⁺ 농도를 보인 것

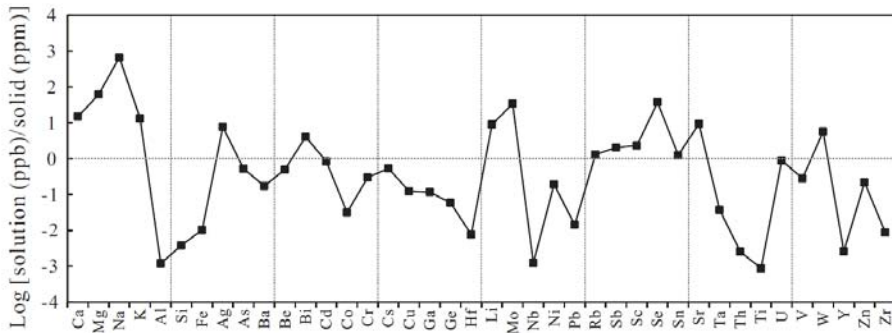


Fig. 4. Log $C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ values for each element. Here, C_{solution} and C_{solid} represent concentrations in ash pond and fly ash, respectively.

은 석탄회에서 이들 화학종들이 용출되어 나타난 결과이며, 이로 인하여 매립호의 pH 및 alkalinity도 해수보다 높아진 것으로 보인다. Mg^{2+} 농도는 강우효과 이외에도 높은 pH로 인하여 $Mg(OH)_2$ 침전(Hockley *et al.*, 1991; Brami *et al.*, 1999; 김강주 외, 2012) 또는 석탄회 내 방해석($CaCO_3$)의 Ca와 치환되는 백운석화작용(dolomitization; Kim *et al.*, 2009, 2010)과 같은 화학반응으로 인하여 유입해수보다 낮은 값을 보인 것으로 판단된다.

석탄회 매립호수 내 금속원소

매립호 내 용존 미량원소의 화학조성을 Table 3에 제시하였다. 총 55가지 원소를 대상으로 분석한 결과, 약 20여 가지 항목만이 검출되었다. 매립호 내 미량원소 농도를 해수 내 일반적인 미량원소 농도(Drever, 1997)와 비교한 결과, 일반해수에 비하여 매립호수에는 석탄회와의 반응으로 미량원소가 크게 농집되어 있었다(Fig. 3). 특히, Li, Ga, Ba, V, 그리고 Sb의 농도는 해수와 비교하여 농집도가 매우 큰 것으로 나타났다. Li의 경우 매립호수에서는 634~863 $\mu\text{g/L}$ (평균 748 $\mu\text{g/L}$)로, 해수 내 농도(180 $\mu\text{g/L}$)에 비하여 4~5 배가량 농집되어 있었다. 여성구(2002)도 서천화력발전소 석탄회매립호에서 금속원소를 측정할 바 있으며, 우리 조사지역에서 보다 높은 Li 농도 값(1.93~2.85 ppm)을 보고하기도 하였다. Ga, Ba, V, 그리고 Sb의 경우에도 평균값이 각각 124 $\mu\text{g/L}$ (Ga), 315 $\mu\text{g/L}$ (Ba), 52 $\mu\text{g/L}$ (V), 11 $\mu\text{g/L}$ (Sb)로 해수와 비교하여 26~125 배 정도 농집되어 있는 것으로 나타났다. Ge의 경우에는 여름에 채수된 TA5지점 시료에서만 검출

되었으며, 나머지 시료는 검출한계 이하로 나타났다. Rb의 경우에는 매립호에서 평균 86 $\mu\text{g/L}$ 로 해수의 그것(120 $\mu\text{g/L}$)보다는 다소 낮은 농도를 보였다.

매립호 내 개별 금속원소의 용출의 상대적 용이성을 비교하기 위하여 용존된 금속의 농도(C_{solution} : ppb)를 비회 내 농도(C_{solid} : ppm)로 표준화하였다. 따라서, Fig. 4의 $\text{Log } C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ 는 석탄회에 존재하는 금속원소별 상대적 용출의 용이성을 지시한다고 볼 수 있다. 계산결과, Ca, Mg, Na, K, Ag, Bi, Li, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, W 등이 0보다 큰 $\text{Log } C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ 값을 보였다. 원래 바닷물에도 많이 포함되어있는 Ca, Mg, Na, K 등을 제외한 나머지 원소들은 비회로부터 용출되어 매립호에 상대적으로 농집되었음을 의미한다고 볼 수 있다. Ca, Mg, Na, K 등은 원래 바닷물에도 많이 포함되어있어 이들의 $\text{Log } C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ 값이 타 원소들의 그것에 비하여 크게 나타날 수밖에 없다. 그러나 매립호 내 용존 Ca가 해수 값보다 높은 농도를 보인 것은 Ca의 농도도 석탄회와의 반응에 의해 증가됨을 지시한다.

석탄회로부터 금속원소의 용출특성

석탄회-물과의 반응에 의한 금속원소의 용출은 주로 구성광물의 용해도에 의해 결정되며, 다시 용해도는 pH, 물-석탄회의 비, 흡착, 2차 광물의 침전 등에 의하여 제어되는 것으로 알려져 있다(Jankowski *et al.*, 2006; Gitari *et al.*, 2008; Izquierdo and Querol, 2012). 하지만, 미량금속원소의 용출특성은 석탄의 연소에 따른 각 원소들의 상대적

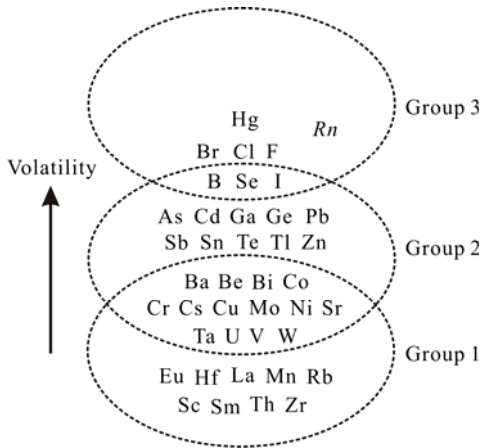


Fig. 5. Classification of trace elements with respect to their relative volatility. After Clarke and Sloss (1992).

휘발성과도 밀접하게 관련되어 있다고 볼 수 있다. 즉, 휘발성이 있는 원소들은 연소과정 중 휘발되어 가스상으로 존재하다가 가스가 식으면서 석탄회외 표면에 침착되며, 이 때문에 이들 원소들은 물과의 반응으로 비교적 쉽게 용출될 수 있다(Eary *et al.*, 1990; Jankowski *et al.*, 2006). Clarke and Sloss (1992)는 석탄회 내 금속원소를 상대적 휘발정도에 따라 3가지로 분류하였고(Fig. 5), 상대적으로 휘발성이 강한 그룹 2와 3에 해당하는 금속들이 비회의 표면에 농집되기 때문에 물과의 반응으로 쉽게 용출될 수 있음을 지적하였다. Natusch *et al.* (1974)와 Martinez-Tarazona and Spears (1996)은 석탄회 내 As, Se, Cd, Cr, Ni, Sb, Pb, Sn, Zn, 그리고 B는 물과의 반응으로 쉽게 용출된다고 보고하고 있다. 이들 원소들은 Fig. 5에 보인 바와 같이 상대적 휘발정도가 타 금속에 비하여 높은 것들로 석탄연소 이후 원탄과 비교하여 비회의 표면에 약 4-10배 가량 농집되는 것으로 알려져 있다(Fernández-Turiel *et al.*, 1994).

본 연구의 각 미량원소에 대한 $\log C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ 값에서도 휘발성이 좋은 금속원소들(As, Cd, Sb, Se, Sn)에서 비교적 높은 수치를 보였다. 하지만, Ag, Li, Mo, Rb, Sc, U, W 등은 휘발성이 낮은 금속임에도 $\log C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ 의 값이 0을 상회하는 값을 보이기도 하였다. 이러한 결과는 상대적 휘발정도에 의해 일부 금속원소가 비회의 표면에 농집된다 하더라도 금속원소의 용출특성은 용해도나 흡착처럼 각 원소의 지화학적 거동 특성에도 영향 받음을 의미하는 것이다. pH는 금속원소의 용해도

를 제어하는 주요 인자이며, 2차광물의 침전은 물속의 금속원소 농도를 제어하기도 한다. Izquierdo and Querol (2012) 역시 기존의 문헌연구를 통하여 개별 금속원소의 용출특성을 정리하였는데, 물의 높은 pH와 alkalinity는 Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn 등과 같은 원소들이 물에 대한 용해도가 작아짐에 따라 용출이 억제됨을 지적하였다. 반면, As, B, Cr, Mo, Sb, Se, V, 그리고 W와 같은 oxyanion 형태의 금속들은 탈착에 의해 용출이 더욱 가속화되는 것으로 보고하기도 하였다. 또한, 매우 높은 pH 조건(pH > 11)에서는 에트리나이트(ettringite)와 같은 2차 광물의 침전에 의해 As, B, Cr, Sb, Se, 그리고 V와 같은 일부 금속들의 농도가 제어됨을 보고하였다. 즉, 석탄회로부터 금속원소의 용출특성은 원탄 내 함량 및 개별 원소의 화학적 특성에도 의존하기 때문에 $\log C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ 값과 보고된 원소별 상대적 휘발성과는 차이를 보였던 것으로 판단된다. 그러나, $\log C_{\text{solution}}/C_{\text{solid}}$ 값은 주어진 석탄회와 매립호수 조건에서 원소의 상대적 용출정도를 반영하는 수치임에는 틀림이 없으며, 본 조사결과에서는 Ag, Bi, Li, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, W 등의 원소들이 타 원소에 비하여 해수와의 반응으로 잘 용출되는 것으로 나타났다.

결론

석탄회 매립호 내의 주요 이온의 농도는 주로 강우와의 희석에 의해 농도가 결정됨을 알 수 있었다. 그러나, 용존 Ca는 석탄재와의 반응에 의하여도 크게 농도가 높아짐을 알 수 있었다. 이로 인하여 매립호수는 해수보다 높은 pH와 alkalinity 값을 보인다. 반면, 용존 Mg의 농도는 석탄회와의 반응으로 농도가 더 낮아지는 것으로 나타났으며, 이는 높은 pH로 인한 침전 또는 백운석화 과정에 의한 것으로 판단된다.

조사된 비회 내 주원소 함량은 일반 토양 내 함량과 큰 차이를 보이지는 않았다. 비회 내 미량금속원소는 바다재와 비교하여 상대적으로 농집되어 나타났고, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Cd, Sb, Au, Pb, B 등 친황원소들에서 두드러지게 나타났다. 매립호 내의 용존 미량금속원소의 농도는 일반해수와 비교하여 높은 농도를 보였고 특히, Li, Ga, Ba, V, 그리고 Sb의 농도가 매우 크게 관찰되었다. 비회와 매립호 내 금속원소의 농도를 비교한 결과, 금속원

소의 상대적 용출특성은 연소시 각 원소의 상대적 휘발특성과는 차이를 보였다. 이 같은 결과는 원소의 용출은 각 원소의 휘발성뿐만 아니라 개별 원소의 지구화학적 거동특성에 의해서도 크게 좌우됨을 보이는 것이다.

사 사

본 연구는 (주)한국서부발전의 연구비지원으로 수행되었다.

참고문헌

- 김강주, 이은규, 이재철, 황수연, 김창현 (2012) 태안화력 발전소 비회로부터 리튬추출연구. 한국광물학회지, 25, 117-122.
- 여성구 (2002) 해수-석탄회 반응에 대한 지구화학적 현장 연구: 서천화력발전소 회처리장에 대하여. 석사학위논문, 군산대학교 환경공학과.
- 한국개발연구원 (2013) 공공기관 해외사업 예비타당성조사 수행을 위한 표준지침 연구.
- Arroyo, F., Fernández-Pereira, C. (2008) Hydrometallurgical recovery of germanium from coal gasification fly ash: solvent extraction method. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 3186-3191.
- Arroyo, F., Fernández-Pereira, C., Olivares, J., Coca, P. (2009) Hydrometallurgical recovery of germanium from coal gasification fly ash: pilot plant scale evaluation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 3473-3579.
- Blissett, R.S., Rowson, N.A. (2012) A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, 97, 1-23.
- Brami, Y., Herut, B., Shemesh, A., Cohen, H. (1999) Surface chemical characteristics of coal fly ash particles after interaction with seawater under natural deep sea conditions. *Environmental Science and Technology*, 33, 276-281.
- Clarke, L.B., Sloss, L.L. (1992) Trace element emissions from coal combustion and gasification. London: IAEA Coal Research.
- Drever, L.I. (1997) *Geochemistry of Natural Waters: The Surface and Groundwater Environments*. (3rd Ed.), Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, NJ.
- Eary, L.E., Rai, D., Mattigod, S.V., Ainsworth, 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.
- Fernández-Turiel, J.L., de Carvalho, W., Cabanas, M., Querol, X., López-Soler, A. (1994) Mobility of heavy metals from coal fly ash. *Environmental Geology*, 23, 264-270.
- Gitari, W.M., Petrik, L.F., Etchebers, O., Okujeni, C. (2008) Utilization of fly ash for treatment of coal mines wastewater: solubility controls on major inorganic contaminants. *Fuel*, 87, 2450-2462.
- Hassett, D.J., Pflughost-Hassett, D.F., Heebink, L.V. (2005) Leaching of CCBs: observations from over 25 years of research. *Fuel*, 84, 1378-1383.
- Hockley, D.E., van der Sloot, H.A. (1991) Long-term processes in stabilized coal waste blocks exposed to seawater. *Environmental Science and Technology*, 25, 1408-1414.
- Iyer, R. (2002) The surface chemistry of leaching coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, B93, 321-329.
- Izquierdo, M., Querol, X. (2012) Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology*, 94, 54-66.
- Jankowski, J., Ward, C.R., French, D., Groves, S. (2006) Mobility of trace elements from selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems. *Fuel*, 85, 243-256.
- Jones, D.R. (1995) The leaching of major and trace elements from coal ash. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. Springer.
- Kim, K., Park, S.M., Kim, J., Kim, S.H., Kim, Y., Moon, J.T., Hwang, G.S., Cha, W.S. (2009) Arsenic concentration in porewater of an alkaline coal ash disposal site: Roles of siderite precipitation/dissolution and soil cover. *Chemosphere*, 77, 222-227.
- Kim, K., Kim, S.H., Park, S.M., Kim, J., Choi, M. (2010) Processes controlling the variations of pH, alkalinity, and CO₂ partial pressure in the porewater of coal ash disposal site. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 74-81.
- Martinez-Tarazona, M.R., Spears, D.A. (1996) The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station. *Fuel Process Technology*, 47, 79-92.
- Marttigod, S.V., Rai, D., Eary, L.E., Ainsworth, 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.

Natusch, D.F.S., Wallace, J.R., Evans, C.A. (1974) Toxic trace elements: preferential concentration in respirable particles. *Science*, 183, 202-204.

Reijnders, L. (2005) Disposal, uses and treatments of

combustion ashes: a review. *Resources Conservation and Recycling*, 43, 313-336.

접수일(2014년 2월 12일), 수정일(1차 : 2014년 3월 22일),
게재확정일(2014년 3월 26일), 책임편집위원 : 김영훈