

장풍광산 폐광석의 중금속오염 연구와 pH변화가 중금속의 용출거동에 미치는 영향평가

이인경, 이평구*, 최상훈

충북대학교 지구환경과학과

* 한국지질자원연구원 환경지질연구부 환경지구화학연구팀

e-mail : tina1052@hanmail.net

요 약 문

폐광석에 함유되어 있는 총중금속함량을 측정하기 위한 전함량분석과 중금속을 다량 함유한 폐광석이 산성환경에 노출되어 있을 경우 중금속의 지화학적 거동을 파악하기 위해 산도를 변화시키면서 용출실험을 실시하였다. 전함량분석과 용출실험을 종합한 결과, 중금속 및 미량원소의 용출거동 특성을 크게 As-Co-Fe 형태와 Cu-Mn-Cd-Zn형태와 Pb로 구분할 수 있었다. As-Co-Fe의 용출특성은 약산성의 환경에서는 용출이 미약하나, 최종 pH 1.5이하의 강산성환경에서는 용출량이 급격하게 증가하며, Cu-Mn-Cd-Zn형태에서는 최초로 용해되는 pH가 5.0~3.0으로 As-Co-Fe 보다 다소 높았다. Pb는 다른 형태에 비해 상당히 적게 용출되었다. 최종 용출된 함량과 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH값을 기준으로 한 각 원소의 상대적인 이동성은 Mn = Zn > Cd = Cu >> Fe = Co > As > Pb 순서이며, 산성비는 Zn, Mn 및 Cu를 쉽게 용출시켜 이동도를 증가시킬 것으로 판단된다.

주제어 : 폐광석, 용출거동, 이동성

1. 서론

국내 휴·폐광산의 대부분은 다량의 황화광물을 포함한 광미와 폐광석 등을 적절한 조치없이 산성환경에 노출되어 있다. 이것들이 산성비나 산성배수와 반응하게 되면, 중금속이 용해되어 주변의 지하수, 지표수 및 토양 등을 오염시키게 될 것이다(Lee and Touray, 1998; 이평구와 유연희, 2002). 이번 연구는 장풍광산을 중심으로 폐광석에 포함된 총중금속함량을 파악하고, 산성비나 산성배수와 반응하게 될 때, 중금속의 지화학적 거동특성을 규명하고자 한다.

2. 시료채취 및 실험방법

장풍광산의 중금속 원소의 분산특성과 오염수준을 조사하기 위해 2002년 3월, 폐광석더미 위를 비슷한 간격으로 하여 9개 지점에서 심도별 및 색깔별 시료 등 모두 25개의 풍화잔류시료와 두개의 배경토양을 채취하였다. 폐광석에 함유되어 있는 총 중금속 함량을 측정하기 위해 HF를 사용하지 않은 혼합산(HNO₃+HClO₄)분해법을 이용하였다. 용출실험을 위해서는 폐광석에 함유된 탄산염광물의 양, 중금속함량, 토양 pH 등을 고려하여 모두 10개의 시료를 선택하였다. 용출실험방법은 질산농도를 pH 5.0-1.0까지 pH0.5단위로 변화시킨 용액 100ml에 시료 5g을 혼합하여 24시간 동안 실온에서 반응시킨 후 용액의 pH를 측정하였다. 중금속 함량분석은 ICP-AES를 이용하였다.

3. 결과

1) 전함량분석결과

장풍광산에서 채취한 폐광석 시료에서 가장 함량이 높은 중금속 원소는 As이며, 함량은 1,213.2~20,199.5 $\mu\text{g/g}$ (평균 6,486.9 \pm 5531.6)으로 시료에 따라 비소함량의 차이가 뚜렷하게 나타났다. As함량은 주변 오염되지 않은 배경토양의 평균값 6.3 $\mu\text{g/g}$ 에 비해 최대 3,206배까지 농집되어 있어 As가 연구지역의 중금속 오염 중에서 가장 심각한 것으로 나타났다. Cu함량은 89.9~1,622.2 $\mu\text{g/g}$ (평균 470 \pm 474.1 $\mu\text{g/g}$)으로 오염되지 않은 배경토양의 Cu함량인 22.3 $\mu\text{g/g}$ 에 비교해 본다면, 최대 74배까지 농집되어 있다. Pb의 함량은 64.6~697.3 $\mu\text{g/g}$ (평균 254.8 \pm 190.5 $\mu\text{g/g}$)으로 연구지역의 오염되지 않은 배경토양의 평균값 84.1 $\mu\text{g/g}$ 에 비해 3배정도 농집되어 있으며, Zn은 11.7~172.3 $\mu\text{g/g}$ (평균 70.7 \pm 54.2 $\mu\text{g/g}$)으로 오염되지 않은 배경토양값인 243.5 $\mu\text{g/g}$ 에 비해 오히려 더 낮은 함량을 보이고 있다. Cd함량은 10.6~30.8 $\mu\text{g/g}$ (평균 17.1 \pm 7.6 $\mu\text{g/g}$)으로 오염되지 않은 토양의 자연 배경값인 4.1 $\mu\text{g/g}$ 보다 7.5배 농집되어 있고, Co함량은 315~882.5 $\mu\text{g/g}$ (평균 544.3 \pm 196 $\mu\text{g/g}$)으로 오염되지 않은 자연배경값에 비해 최대 6배까지 농집되어 있다. 장풍광산의 폐광석과 광과 주변의 오염되지 않은 토양의 중금속함량을 비교한다면 농집이 많은 순서는 As>>Cu>Cd>Co>Pb이다. 따라서, 장풍광산주변에 오염 확산이 우려되는 중금속 원소는 As, Cu, Cd 및 Pb임이 밝혀졌다.

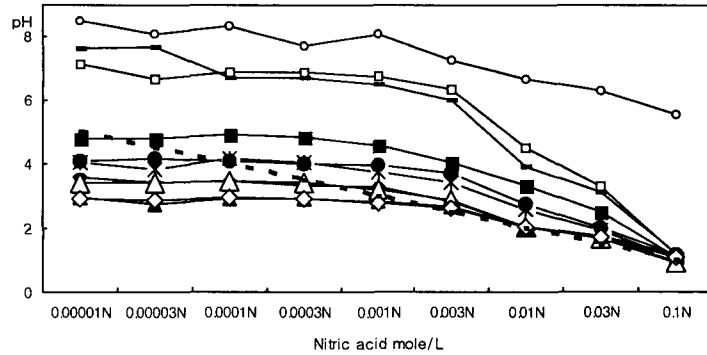
2) pH변화에 따른 중금속의 용출특성

산화환경에 노출된 폐광석을 대상으로 빗물과 반응하였을 때와 강산성배수와 반응하였을 때를 가정하여 pH변화(5.1-1.0)에 따른 중금속의 용출실험을 실시하였다. 특히, pH 5.0-3.0은 산성비가 내릴 경우를 가정한 것이며, pH3.0이하의 황철석과 같은 황화광물이 산화되어 형성될 수 있는 산성배수를 고려한 것이다. 이번 용출실험에서는 pH변화에 따른 중금속의 지화학적 거동특성을 규명하고, 각각 중금속의 용출거동 특성 차이를 예측하고자 하였다.

질산용액의 농도변화(pH 5.0-1.0)에 따른 최종 pH의 변화

질산용액의 농도변화에 따른 최종 pH의 변화양상은 크게 3가지로 구분할 수 있다(Fig. 1). Type1의 경우, 0.0001N-0.003N 반응용액과 반응 후의 최종 pH는 3-4정도를 유지하다가, 0.003N과 반응하면서 지속적으로 감소하다가, 0.1N과 반응하면서 최종 pH가 약 1.0까지 감소하는 형태(JP2-1, 3-1, 3-2, 4-1, 8-1, 11, 12-3)이다. 이런 결과는 시료 중에 산도를 더 낮아지게 할 수 있는 광물이 용해됨을 의미하며, 이 광물의 양에 따라 최종 pH가 초기 반응용액의 pH와 달라지게 된다는 것을 지시한다. Type2의 경우는 0.0001N-0.001N 용출용액과 반응 후의 최종 pH가 6.5이상 비교적 높게 유지되다가, 0.003N과 반응하면서 급격히 감소하기 시작하여 0.1N에서의 최종 pH가 1에 이르는 형태(JP2-3, 4-2-3)이다. Type3은 반응용액의 모든 농도에서 최종 pH가 비교적 높게 유지하는 형태(JP4-2-2)이다. 0.0001N-0.001N에서는 최종 pH를 8.5-7.7로 유지하다가, 0.003N-0.1N의 반응용액과 반응하면서 최종 pH가 7.2-5.5를 유지한다. 이들의 경우는 Type1에 비해 pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 탄산염광물을 함유하고 있어, 0.003N(pH 2.5)의 질산용액을 pH6이상까지 중화시킬 수 있는 능력이 있다. 특히 Type3의 경우, Type2보다도 상대적으로 많은 탄산염 광물을 함유하고 있음을 나타낸다.

Fig. 1. pH established after 24hr of interaction with HNO₃ solution of increasing acidity



(◆:JP2-1, □:JP2-3, *:JP3-1, ■:JP3-2, ●:JP4-1, ○:JP4-2-2, -:JP4-2-3, △:JP8-1, ▲:JP11, ◇:JP12-3)

반응시스템의 pH에 따른 중금속 용출비 변화

질산용액의 농도변화(0.00001N-0.1N)에 따라 시료특성별 중금속원소의 용출비의 변화형태를 첨가된 질산농도의 변화와 각 원소의 용출비의 관계로 Fig. 2에 나타내었다. 첨가된 질산농도의 변화에 따라 용출되는 각 원소의 특성차이가 다음과 같이 관찰되었다.

As가 최초로 용해되는 pH는 시료별로 약간 차이가 있지만, 평균 pH 2.0정도에서 용출되기 시작한다. 최종적으로 반응시스템의 pH가 1.0에 접근되었을 때, 시료별로 용출비의 차이가 현저하다. JP8-1, JP12-3, JP2-1, JP2-3은 전체함량의 8.5%~27% 정도가 용출되었지만, 나머지 시료에서는 전체함량의 5%미만이 용출되었다. Fe가 최초로 용해되기 시작하는 pH는 2.5정도이며, pH가 2.0-1.0에 도달하였을 때, 용출비는 시료별로 차이가 있다. 용출된 함량은 JP11와 JP12-3가 전체 Fe함량의 24%, JP2-1, JP3-1, JP3-2, JP4-1은 13-15%, JP8-1은 8%정도로 나타났다. JP4-2-2는 반응시스템의 pH가 5.5이상 유지되어지므로 용출이 거의 일어나지 않고 있다. Co는 pH 2.5정도에서 용출되기 시작하며, 용출된 함량은 철에 비해 낮지만 시료별로 철과 같은 용출 특성을 나타냈다.

Cu는 pH 5.0에서 용출이 일어나기 시작하였으며, Type 2 시료는 pH 4.5-6.5이하에서 급격하게 반응속도가 증가하여 pH2.0-1.0사이에서 전체함량의 45.4-66.7%를 용출시켰다. Type 1의 경우, pH1.0-2.0사이에서 전체 Cu함량의 30-10%범위로 시료별로 차이가 크다. Type 3은 반응시스템의 pH가 높아 거의 용출이 일어나지 않고 있다. Zn는 pH 6.0에서 용출이 시작하여, pH 2.0-1.0사이에서 Type 2는 전체함량의 40-63%를 용출시켰고, Type 1은 JP3-1(12.6%)과 JP3-2(12.45%)를 제외하고 모두 5%미만에 불과하였다. Type 3의 경우는 Cu와 마찬가지로 거의 용출이 일어나지 않고 있다.

Mn가 최초로 용해되는 pH는 7.0으로 가장 높다. pH가 1.0-2.0에 도달하였을 때까지의 망간의 용출비는 Type 2의 경우 전체함량의 57-67%, Type 3은 20%정도, Type 1은 20%정도(JP4-1, JP3-1, JP8-1, JP11) 혹은 약 6%정도(JP3-2, JP2-3)만 용출되었다.

Cd가 최초로 용해가 시작되는 pH는 Type1은 2.0-3.0사이이고, Type2는 3.0-4.0사이이다. pH 1.0에 도달하였을 때 용출된 Cd 함량은 Type1의 경우 전체 함량의 0.91-9.76%이었고, Type 2는 22.4%-31.5%를 용출시켰다. Type 3에서 Cd의 용출은 다른 원소와 마찬가지로 거의 검출되지 않았다.

Pb는 JP4-1을 제외하고는 반응시스템의 최종 pH 1.0-2.0사이에서도 전체 함량의 5%이하만이 용출되는 특성을 보였다. JP4-1은 pH 1.0정도에서 전체함량의 23.71%가 용출되었다.

중금속의 이동성

최종 pH와 각 중금속 및 미량원소의 용출실험 결과를 기초하여 중금속 및 미량원소의 이동성을 추정할 수 있다. 용출함량과 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH를 기준으로 한 각 원소의 상대적인 이동성은 $Mn=Zn>Cd=Cu>>Fe=Co>As>Pb$ 이다.

4. 결론

중금속 및 미량원소의 용출비를 계산한 결과, 반응용액의 pH가 낮아짐에 따라 용출되는 각 중금속의 함량비 변화 폭은 그리 크지 않았다. pH 1.0-2.0에 도달하였을 때까지의 용출비는 일부시료의 Cu, Zn, Mn의 용출함량이 높았던 것을 제외하면 대부분의 시료의 중금속 용출비는 낮았다. 따라서 pH 5.0-3.0범위의 산성비에 대한 중금속의 오염확산은 우려하지 않아도 되지만, pH1.5이하의 강산성배수가 배출되어 폐광석과 반응하게 된다면, 특히 Cu, Zn, Mn의 오염확산이 예상된다

5.참고문헌

- 1) Lee, P.K. and Touray, J.C. (1998) Characteristics of polluted artificial soil localized on a motortway border and effects of acidification on leaching behavior of heavy metals(Pb, Zn, Cd), Water Research, v. 32, No 11, p. 3425-3435.
- 2) 이평구, 유연희, 2002, 우수관퇴적물에 함유된 탄산염광물이 산성환경에서의 중금속 용출거동에 미치는 영향평가, 자연환경지질, v.35, No.3, pp.257-271.