

## 광미-산용액 용출실험에서 용해된 중금속의 화학적 존재형태 연구

강민주<sup>1</sup> · 이평구<sup>1</sup> · 최병영<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 지질환경재해연구부,

<sup>2</sup>고려대학교 지구환경과학과

mjkang@kis.kigam.re.kr, pklee@kigam.re.kr, choiby@korea.ac.kr

### 요 약 문

반응용액의 pH와 반응시간에 따른 용출실험 결과를 PHREEQC를 이용하여 용출된 중금속이 어떠한 화학적 형태가 우세한지 알아보려고 하였다. 용출용액에 용해된 Zn, Cd, Cu, Mn 및 Fe의 주요 존재형태는 free ion 및 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)인 것으로 계산되었다. pH 5와 pH 3의 조건에서 각 원소의 화학적 존재형태는 서로 유사하고, 반응시간이 증가할수록 free ion 상태로 존재하는 비율은 감소하고 sulfate complexes로 존재하는 비율은 증가하는 경향을 보였다. pH 1에서 용출된 용액에 존재하는 각 원소의 화학적 존재형태는 sulfate의 농도가 크게 증가됨에도 불구하고 free ion 상태로 존재하는 금속이온의 함량의 증가비율보다 sulfate complexes로 존재하는 함량의 증가비율이 더 큰 것으로 예측되었다.

**key word** : PHREEQC, 용출실험, 반응시간, 존재형태

### 1. 서 론

현재 폐광되어 있는 청양광산은 황화광물이 다량으로 함유되어 있는 광미들이 하천 독을 따라 쌓여 놓인 채 방치되어 있다. 이들 광미시료들을 반응용액의 pH와 반응시간을 달리한 용출 실험을 실시하여 이들 결과를 화학평형 모델인 PHREEQC를 사용하여 빗물이나 강산 환경 등과 반응시간에 의해 용출되는 중금속이 어떠한 화학적 형태로 존재하는지 예측하고자 하였다.

### 2. 연구방법

청양광산에서 채취한 광미시료(CY5, CY8, CY10)는 2 mm 이하로 체질하여 여과한 뒤 오븐에서 50°C에서 건조하였으며, 건조된 시료를 1/4법으로 축분하여 -100 mesh(<150 μm)이하의 입도로 미분쇄하였다. 용출실험에 사용한 반응용액의 초기 산도는 pH 5, 3 및 1 이었으며, 탈이온수(deionized water)에 질산(analytical grade, Merck)을 첨가하여 조절하였다. 용출실험은 반응용액 50 ml에 시료 2.5 g를 혼합하여(시료 : 반응용액 = 1: 20) 반응시간 1, 2, 4, 7, 14, 21 및 30일 동안 실온에서 교반 후, 용액의 pH(최종 pH)를 측정하였으며, 즉시 0.45 μm 멤브레인으로 여과하였다. 양이온 분석은 고려대학교 전략광물센터의 ICP-AES (Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였고 SO<sub>4</sub>분석은 한국지질자원연구원의 IC(Model Dionex 120)을 이용하였다.

반응용액-광미 상호반응으로 용해된 중금속의 화학적 존재형태를 구하기 위해 PHREEQC(Parkhurst, 1995) 프로그램을 이용하였다.

### 3. 본 론

### 3.1. 반응시간에 따른 용출실험 결과

시간에 따른 용출실험 결과, pH 5와 3의 반응용액과 30일까지 반응 후 모두 3.0-3.6의 분포를 보였다. 반응용액의 pH 1과 반응 후, pH는 1.0-1.3이었다. 반응용액의 pH 5와 pH 3에서 sulfate 농도는 반응시간 1일 후 약 70-170 mg/L이 용출되어 14일 이후부터 급격히 증가하여 30일에는 각각 약 460-750mg/L까지 증가하였다. 반응용액의 pH 1에서 용출된 sulfate 농도는 반응시간 1일 후 약 210-510mg/L 용출되어 증가하다가 30일에는 약 610-1,600mg/L까지 상승하였다.

반응용액 pH 5와 3에서의 중금속 이온의 용출특성은 비슷하였다. As, Cu, Fe 및 Zn은 반응용액의 pH 5와 3에서 용출된 함량차이가 미약하였으며, 1일 동안 반응후 용출된 함량이 서서히 증가하여 7일부터 급격히 상승하는 경향을 보였다. Mn은 pH5와 3에서 1일 동안 반응후 용출된 함량이 모두 0.1ppm으로 미약하게 용출되어 반응일 14일까지 비슷하게 유지되다가 반응일 21일부터 급격히 용출함량이 증가하여 반응일 30일에는 약 120-170ppm까지 증가하였다. As와 Fe는 반응용액의 pH 5와 3에서 반응시간 1일후 약 20-40ppm이 용출되었으며, 30일에는 각각 약 100-180ppm까지 용출함량이 증가하였다. Cu, Cd 및 Zn은 pH 5와 3에서 반응시간 1일후 각각 약 0.1-0.2ppm, 약 0.8-1.4ppm 및 약 11-16ppm이 용출되었으며, 30일 후에는 각각 약 1.0-1.5ppm, 약 5.3-7.4ppm 및 약 90-120ppm까지 상승하였다. 반응용액의 pH 1에서 중금속 용출특성은 반응시간 1일 후 각각 As 약 380-640 ppm, Cd 약 10-18ppm, Cu 약 1.5-2.7ppm, Fe 약 370-670ppm, Zn 약 40-80ppm 용출되어 반응시간이 지날수록 증가하다가 30일 후에는 As 약 720-1,400ppm, Cd 약 19-39ppm, Cu 약 3.5-7.8ppm, Fe 약 990-1,700ppm, Zn 약 80-270ppm으로 증가하였다. Mn의 경우, pH1의 반응용액과 반응일 1일 후 0.3-0.4ppm으로 미약하게 용출되어 반응일 14일까지 비슷한 함량이 유지되다가 21일 이후 급격히 증가하여 반응일 30일에는 약 990-1,700ppm까지 상승하였다.

### 3.2. 용출실험 결과에 대한 지구화학적 모델링 적용연구

pH 5, 3 및 1에서의 용출용액에 용해된 Zn, Cd, Mn 및 Fe의 주요 존재형태는 free ion 및 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)인 것으로 계산되었다. 일반적으로 용출용액 중 free ion의 상대적인 농도비율이 감소하면 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)의 상대 농도비율이 증가하는 경향이 관찰되었다. pH 5와 pH 3의 용출실험 결과, 두 pH 조건에서 Zn, Cd, Mn 및 Fe의 화학적 존재형태는 서로 유사한 것으로 계산되었으며, 이는 두 용출실험 결과 측정된 pH, Eh 및 sulfate 함량 등이 유사하기 때문이다. 한편, pH 5와 3에서의 용출실험에서는 반응시간이 증가할수록, 특히 금속과 sulfate의 용출함량이 갑자기 증가하는 7-14일 이후부터 free ion 상태로 존재하는 비율은 감소하고 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)로 존재하는 비율은 증가하는 경향이 뚜렷하다. 반응시간의 변화에 따라 pH와 Eh는 일정하였으나 용해된 sulfate와 각 금속원소의 농도는 증가되는 경향을 고려하면, free ion으로 존재하는 금속이온의 함량이 증가되는 비율보다 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)로 존재하는 금속이온의 함량이 증가되는 비율이 더 크다는 것을 지시한다. 이런 경향은 pH 1에서의 용출실험 결과에서는 미약한 것으로 나타났다. 한편, pH 1에서 용출된 용액에 존재하는 Zn, Cd, Mn 및 Fe의 화학적 존재형태는 free ion의 형태가 pH 5와 3에서의 결과에서보다 증가되어 전체 함량의 95% 이상인 것으로 계산되었다. 이러한 결과는 pH 1에서의 용출조건에서 용출된 sulfate의 농도가 크게 증가됨에도 불구하고 Zn<sup>2+</sup> 등 free ion 상태로 존재하는 금속이온의 함량의 증가비율이 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)로 존재하는 함량의 증가비율보다 더 크기 때문인 것으로 해석된다. 그럼으로 낮은 pH 환경으로 갈수록 폐광석으로부터 용출된 이들 금속이온들의 양은 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)를 형성하기보다 free ion으로 존재하는 것이 더 높을 것으로 예측된다.

pH 5, 3 및 1의 용출용액에 용해된 Cu의 존재형태도 Zn, Cd, Mn 및 Fe와 유사하게 free ion 및 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)이었으며, free ion의 상대적인 농도비율이 증가하면 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)의 상대 농도비율은 감소하는 경향이 관찰되었다. 그러나 Cu의 경우에는 free ion 형태로 Cu<sup>2+</sup>와 Cu<sup>+</sup>가 존재하였으며, pH 5보다 pH 3에서 Cu<sup>2+</sup>의 존재형태는 상대적으로 증가하는 반면 Cu<sup>+</sup>의 존재형태는 감소하였으며, pH 1에서는 Cu<sup>+</sup>의 존재형태 비율은 거의 무시할 정도로 낮은 것으로 계산되었다. 한편, pH 5와 3에서 반응시간이 증가함에 따른 존재형태의 변화 경향과 pH 1에서의 존재형태 계산결과는 Zn, Cd, Mn 및 Fe와 동일한 결과를 보였다.

As의 경우에는 이번에 실내실험으로 수행된 용출조건에서 용출된 As가 3가 형태인 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>와 H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub><sup>+</sup>의 형태로만 존재하고 5가 형태의 As는 없을 것으로 계산되었다. pH 5와 3에서 용출된 용액에 있는 As는 전체 함량의 99%이상이 3가 형태인 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>로 존재하는 것으로 계산되었으나 pH 1에서는 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>로 존재하는 형태는 다소 감소하고 H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub><sup>+</sup>의 형태로 존재하는 As가 약 3-6%정도인 것으로 예측되었다.

#### 4. 결 론

As, Cd, Cu, Fe 및 Zn의 반응용액의 pH5와 3에서 용출된 함량은 비슷하였으며, 7일 혹은 14일 이후부터 증가되었다. pH1의 반응용액과 반응후 As, Cd, Cu, Fe 및 Zn의 용출된 함량은 pH5와 3의 반응용액과 반응후 용출된 함량에 비해 매우 많은 함량이 검출되었으며, 반응시간이 길어질수록 증가되었다.

용출용액에 용해된 Zn, Cd, Cu, Mn 및 Fe의 주요 존재형태는 free ion 및 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)인 것으로 계산되었으며, pH 5와 pH 3의 조건에서 각 원소의 화학적 존재 형태는 서로 유사하고, 반응시간이 증가할수록 free ion 상태로 존재하는 비율은 감소하고 sulfate complexes로 존재하는 비율은 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 한편, pH 1에서의 용출조건에서는 용출된 sulfate의 농도가 크게 증가됨에도 불구하고 free ion 상태로 존재하는 금속이온 함량의 증가 비율이 sulfate complexes(metal-SO<sub>4</sub>)로 존재하는 함량의 증가비율보다 큰 것으로 계산되었다. As의 경우에는 이번에 실내실험으로 수행된 용출조건에서 용출된 As가 3가 형태인 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>와 H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub><sup>+</sup>의 형태로만 존재하고, pH 5와 3에서는 99%이상이 3가 형태인 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>로 존재하는 것으로 계산되었으나 pH 1에서는 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>로 존재하는 형태는 다소 감소하고 H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub><sup>+</sup>의 형태로 존재하는 As가 약 3-6%정도인 것으로 예측되었다.