

1차 비철금속제련시설에서의 납과 카드뮴 분포특성

송금주^{1,†} · 문영훈¹ · 주종호¹ · 이아영¹ · 권도형¹ · 김영희² · 석광설²

¹포항공과대학교 환경연구소, ²국립환경과학원 화학물질연구과

Lead and Cadmium Distribution Characteristics in the Primary Non-ferrous Metal Smelting Plants

Geum-Ju Song^{1,†}, Young-Hoon Moon¹, Jong-Ho Joo¹, A-Yeoung Lee¹,
Do-Hyung Kwon¹, Younghee Kim², and Kwang-Seol Seok²

¹*Institute of Environmental and Energy Technology, Pohang University of Science and Technology (POSTECH),
Pohang, South Korea*

²*National Institute of Environmental Research, Incheon, South Korea*

Received August 17, 2016/Revised August 31, 2016/Accepted September 15, 2016

The lead (Pb) and cadmium (Cd) distribution characteristics were investigated in the zinc, lead and copper smelting plants for the assessment of anthropogenic Pb and Cd emitted from the non-ferrous smelting plants. To assess the anthropogenic Pb and Cd emitted from a smelting plant, the input materials and output materials were collected from each process. The materials were sampled over the three times at each sampling point and analyzed with ICP or ICP-MS. According to the input materials used in the non-ferrous smelting plants, the ores were main input source of Pb and Cd. The Pb and Cd included in ores were produced the products through the roasting process and casting process. In addition from the roasting process and casting process many by-product or process waste were generated as the output materials emitted into the environment. Among the output materials emitted into the environment, the sludge was main source of Pb and Cd emitted into the environment. The emission amount of sludge was not so much, but the concentration of Pb and Cd in the sludge was very high. Therefore, the sludge dumped in landfill site should be controlled with Pb and Cd as content value, not as leaching value.

Key words: Lead, Cadmium, Distribution characteristics, Non-ferrous metal smelting plant, Mass balance

1. 서 론

수은, 납, 카드뮴과 같은 중금속은 유해화학물질 및 장거리 이동물질로 분류되어 인간의 건강뿐만 아니라 지구 생태계에도 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 수은은 이미 국제연합환경계획(United Nations Environment Programme, UNEP)에서 장기간 전 지구적 오염물질로 논의되어 왔고, 국제적 차원의 관리물질로 결정되었다. 이러한 논의 및 결정과 연계하여, UNEP에서는 납과 카드뮴 또한 국제적인 관리의 필요성이 언급되었다. 이러한 전 세계가 공조하는 관리를 위해 2001년에

는 납 함유 휘발유의 사용을, 2003년에는 납 함유 페인트의 사용을 폐지하였다. 2005년에는 UNEP 관리이사회에서는 납과 카드뮴의 과학적 정보를 수집하고 이것들을 검토하여 국제적인 행동강령을 요구하였다. 이러한 요구의 결과에 의해, 2010년 UNEP으로부터 납과 카드뮴 과학적 정보를 위한 보고서가 발간되었다. 이 보고서에 의하면, 납과 카드뮴은 다양한 자연적 발생원 및 인위적 발생원에 의해 환경으로 배출된다고 보고하고 있다. 지구의 화산활동, 바위의 풍화작용, 운석먼지, 공중에 부유하고 있는 토양입자 등이 환경중의 납과 카드뮴 농도에 영향을 미치는 자연적 발생원으로 알려져 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

인위적 발생원으로는 인간의 활동에 의해 인위적으로 납과 카드뮴이 환경으로 유입되어 대기, 수계 및 토양중의 납과 카드뮴 농도에 영향을 미치는 요인으로, 비철금속 생산시설이 주요 배출원으로 알려져 있다.^{2,3)} 비철금속 생산시설은 금속을 함유한 광석 혹은 금속으로 만들어진 제품에서 폐기되는 고철류 및 잔류물 등으로부터 단계적인 처리과정을 거친 후 제련공정을 통해 금속을 생산하는 시설을 말한다. 광석을 원료로 사용하는 1차 제련 시설과, 고철류 및 잔류물 등을 원료로 사용하는 2차 제련시설로 분류된다. 납은 아연광석, 납광석, 구리광석, 은광석 및 금광석에 주로 함유되어 있고, 이러한 광석의 채광 혹은 제련과정에서 발생된다. 국내 납 생산량은 410천톤/년(2011년 기준), 소비량은 384천톤/년(2011년 기준)으로, 전세계의 약 4%를 차지하는 주요 생산국 및 소비국으로 보고되고 있다.⁴⁾ 카드뮴은 아연광석에 주로 함유되어 있고, 아연광석을 채광하거나 제련하는 과정에서 발생된다. 국내 카드뮴 생산량은 3,404톤/년(2011년 기준), 소비량은 100톤/년(2011년 기준)으로, 생산량은 전세계의 약 18%를 차지하는 주요 생산국으로 보고되고 있지만, 대부분이 일본으로 수출되기 때문에 소비량은 생산량에 비해 매우 낮게 보고되고 있다.^{5,6)}

2011년 국내 화학물질 배출 및 이동 정보시스템 자료에 의하면, 납의 배출량은 연간 평균 19.1톤인 것으로 조사되었고, 98.4%가 대기로, 1.6%가 수계로, 0.0%가 토양으로 배출되는 것으로 나타났다. 대기, 수계 및 토양으로의 직접적인 배출량보다 자가매립 혹은 이동량이 매우 높게 나타났다. 자가매립량은 165.6톤으로 최근 증가하는 것으로 나타났고, 이동량은 12,142.7톤으로 폐기물로의 이동량이 12,142.2톤으로 대부분이 폐기물에 의한 이동으로 나타났다. 카드뮴 배출량은 연간 평균 0.2톤인 것으로 조사되었고, 99.5%가 대기로, 0.5%가 수계로, 0.0%가 토양으로 배출되는 것으로 나타났다. 대기, 수계 및 토양으로의 직접적인 배출량보다 자가매립 혹은 이동량이 매우 높게 나타났다. 자가매립량은 7.2톤으로 최근 증가하는 것으로 나타났고, 이동량은 746.6톤으로 폐기물 이동량이 746.5톤으로 대부분이 폐기물에 의한 이동으로 나타났다. 납과 카드뮴 모두 폐수에 의한 이동은 최근 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 폐기물에 의한 이동은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 납과 카드뮴 배출업종 중, 1차 금속제품 제조업에서의 납 배출량은 13.9%, 카드뮴 배출량은 28.7%인 것으로 나타났다. 환경으로의 직접적인 배출은 대부분이 대기로 배출되는 것으로 조사되었다. 납 이동량은 29.4%,

카드뮴 이동량은 99.9%인 것으로 나타났다.⁷⁾

본 연구에서는 납과 카드뮴의 주요 배출원으로 알려져 있는 1차 금속제품 제조업 중 아연, 납, 구리 1차 생산시설을 대상으로 각 시설에서 원료로 사용하는 광석 중 납과 카드뮴 함유량 및 투입량의 정도를 조사하고, 각 공정에서 배출되는 매체에서의 납과 카드뮴 함유량 및 배출량을 조사하여 광석에 의해 투입된 납과 카드뮴이 어떠한 경로로 얼마나 어떻게 배출되고 있는지 투입 및 배출특성을 조사하여, 각 시설에서의 납과 카드뮴 분포특성을 물질수지에 의해 파악하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시설

국내에는 1차 아연 제련시설이 2개(Plant 1, 2), 1차 납 제련시설이 1개(Plant 3), 1차 동 제련시설이 1개(Plant 4) 존재하는데, 본 연구에서는 이 4개 시설을 대상으로 하였다. 1차 아연 제련시설과 납 제련시설에서는 아연광석과 납광석을 기본 원재료로 사용하여 아연 99.99% 이상 함유한 아연괴를, 납 99.99% 이상 함유한 납괴를 생산한다. 1차 동 제련시설에서는 동광석을 기본 원재료로 사용하여 동 99.99% 이상 함유한 전기동을 생산한다. 1차 비철금속제련시설에서 사용되는 아연광석, 납광석, 동광석은 대부분 황을 함유하고 있기 때문에 제련과정 이전에 황을 제거해야 하는데, 배소공정에서 광석이 함유한 황 성분에 의한 발열반응으로 산화되면서 열을 발생하여 광석 중 황이 제거된 소광상태가 된다. 배소공정에 의해 생성된 소광은 용해과정을 거쳐 생성된 용액이 정액과정에서 방해가 될 수 있는 물질이 제거된 후 주조공정을 거쳐 원하는 제품을 생산하게 된다. 배소공정에서 발생하는 황성분은 흡수탑에 의해 흡수되어 황산제조시설을 거쳐 황산으로 만들어진다. 배소공정에는 전기집진기, 여과집진기, 흡수탑, 습식세정기 등으로 대기오염방지시설이 부착되어 있고, 주조공정에는 주로 여과집진기가 부착되어 있다. 전기집진기와 여과집진기에서 포집된 분진은 대부분이 광석분말이기 때문에 배소공정으로 재 투입되어 원료로 사용된다. 배출가스 습식세정장치에서 배출되는 공정폐수는 폐수처리 시설에서 처리된 후 처리폐수는 방류되고 폐수처리오니는 위탁 매립되고 있었다. 본 연구에서는 각 시설별 원재료로 사용된 광석 및 규사, 재 투입되는 분진을 투입 시료로, 배소공정과 주물공정에서 배출되는 배출가스, 주생산물, 배소공정과 연결된 황산공정에서의 부생산물인

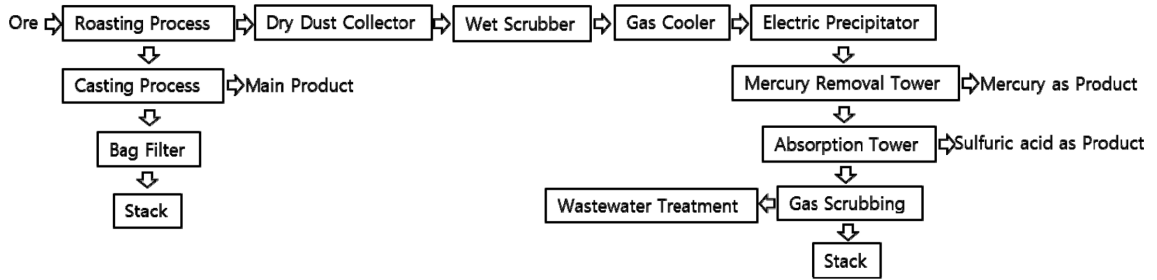


Fig. 1. General process of zinc, lead and copper smelting Plant.

황산, 습식 대기오염방지시설에서 배출되는 공정폐수의 처리시설인 폐수처리시설에서 배출되는 폐수처리오니, 처리폐수를 배출시료로 하였다. Fig. 1은 본 연구대상 시설인 아연제련시설, 납제련시설 및 동제련시설의 일반적인 모식도를 나타내고 있고, Table 1은 시설별 시료형태 및 종류를 나타내고 있다.

2.2. 시료채취 및 분석

시료채취는 국내 공정시험방법을 기준으로 배출가스 시료채취 시간에 맞추어 각 시설별 광석 저장실, 배소 공정, 대기오염물질방지시설, 폐수처리시설에서 투입물 및 배출물의 채취가 가능한 지점에서 채취하였으며, 배출되는 배출가스 중 입자상의 납과 카드뮴을 조사하기 위한 것으로 굴뚝에서 배출되는 먼지를 채취하였다. 배출가스의 먼지채취를 위해 대기오염공정시험기준 ES-01112.1을 기준⁸⁾으로 하여 굴뚝측정장치를 사용하여 100°C 이상에서 2~3시간 강열한 원통형 석영필터에 2 Sm³ 이상 3회 시료를 채취하였다. 처리폐수는 수질공정 시험기준 ES 04130.a를 기준⁹⁾으로 약 1 L씩 3회 이상 채취하여 혼합하여 분석시료로 사용하였다. 광석, 집진재, 규사 및 폐수처리오니는 폐기물공정시험기준 ES

06130.b를 기준¹⁰⁾으로 투명 비닐백에 50 g씩 3회 이상 채취하여 혼합하여 분석시료로 사용하였다.

2.3. 시료분석

시료의 전처리에는 US EPA-3051A¹¹⁾를 기준으로 시료에 따라 다소 변형하여 사용하였다. 시료의 일정량 취하여 250 mL 반응용기에 넣고 염산 21 mL 질산 7 mL를 주입하였다. 증기배출로 인한 분석대상물질의 손실을 막고자 흡수용기에 0.5 M 질산 15 mL를 넣고, 흡수용기와 환류냉각관에 시료가 담겨진 반응용기와 연결시킨 후 상온에서 2시간 이상 정치시켜 천천히 산화되도록 하였으며, 반응혼합물의 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 4시간 동안 그 상태를 유지시켰다. 1차 분해가 끝나면 반응용기를 냉각시킨 후 다시 분해용기에 염산 6 mL와 질산 2 mL를 넣고 온도를 서서히 올려 2시간 30분 동안 반응혼합물을 환류시켜 분해한 후, 분해액과 흡수용기내의 흡수액을 Whatman No.40 여과지로 100 mL 용량플라스크에 여과하고 0.5 M 질산으로 표선까지 채취 검액으로 사용하였다. 시료 전처리 방법에 따라 조제된 검액은 U.S EPA Method 200.7¹²⁾에 따라 유도결합플라즈마 광학분광기(Inductively Coupled Pla-

Table 1. Sample type and sorts of the Plants tested

Type	Plant 1	Plant 2	Plant 3	Plant 4	
Input materials	-Ore -Reused waste	-Zinc ore -Collected dust	-Zinc ore -Collected dust	-Lead ore -Collected dust	-Copper ore -Silica rock -Collected dust
Output materials	-Waste -Off gas -Product	-Sludge -Wastewater -Roasting process -Casting process -Cadmium stick -Zinc ingot -Sulfuric acid	-Sludge -Wastewater -Roasting process -Casting process -Cadmium stick -Zinc ingot -Sulfuric acid	-Sludge -Wastewater -Roasting process -Casting process -Lead ingot -Sulfuric acid	-Sludge -Wastewater -Roasting process -Casting process -Electrolytic copper cathode -Sulfuric acid

sma Sepctrometer, ICP (제작사: Thermo SCIENTIS, USA / 모델명: iCAP6300 DUO ICP-OES)) 및 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS (제작사: PerkinElmer, USA / 모델명: ELAN DRC))를 이용하여 분석하였다. 플라즈마에 주입된 시료는 각 파장(납 220.353 nm, 카드뮴 214.438 nm) 스펙트럼선의 강도를 측정하고, 표준 물질의 농도와 스펙트럼선 강도측정값의 상관관계로 작성한 절대검정곡선으로부터 각 중금속의 농도를 산출하였다. 정량에 사용된 검정곡선 절대값(R^2)은 0.9999 이상을 나타냈다. 기기검출한계는 검정곡선 작성용 표준물질 중 가장 낮은 농도의 것을 이용하여 7회 분석하였으며, 그 결과값은 납 0.0243 μg , 카드뮴 0.0013 μg 로 나타났다. 분석방법검출한계를 측정하기 위해 400 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 하여 7개의 증류수에 주입 후 시료의 분석과 동일한 방법에 의해 분석하였고, 그 결과값은 납 0.4871 $\mu\text{g/L}$, 카드뮴 0.0276 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. 본 연구에서의 정확도는 납 88.1%, 카드뮴 89.3%를 나타내었고, 정밀도는 납 6.7%, 카드뮴 4.1%를 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료별 납과 카드뮴 농도특성

Table 2는 시설별 투입물 및 배출물 중 납과 카드뮴 농도를 3회 평균값으로 나타내고 있다. 각 시설별 배소공정에 투입되는 원료 중 납과 카드뮴 농도를 살펴보면,

Plant 1과 2의 아연광석에서는 카드뮴 농도가 2,850-3,655 mg/kg으로 매우 높게 나타났고, 납 농도는 61.5-461.8 mg/kg으로 나타났다. 카드뮴 농도가 납 농도의 약 8~47배 높게 나타났는데, 이는 카드뮴이 대부분 아연광석에 함유되어 있기 때문이다. Plant 1과 2에서 사용된 아연광석은 유사한 농도를 나타내고 있지 않았는데, 이는 국내 아연광석 수입국에 따라 또는 수입되는 시기에 따라 다르기 때문인 것으로 여겨진다. Plant 3의 납광석에서는 납 생산을 목적으로 하는 원료로 납 농도 259,681-264,984 mg/kg, 카드뮴 농도는 23.0-26.6 mg/kg으로 납 농도가 월등히 높게 나타났고, Plant 4의 동광석에서는 납 농도는 89.9-92.4 mg/kg, 카드뮴 농도는 12.8-13.4 mg/kg으로 납과 카드뮴 모두 다른 광석에 비해 낮은 수준이었다. 모든 시설에서는 대기오염방지시설에서 포집된 집진체가 모아져서 자동으로 다시 배소로 투입되어 원료로 사용되기 때문에 집진체는 별도로 채취를 하지 못하고 배소로 후단에서 배소공정에서 비산되어 다시 모아지는 광석분말이므로 광석과 동일성분으로 보고 동일농도로 산출하였다. Plant 4에서는 동광석 및 집진재 외에도 규사가 원료로 사용되었는데, 규사에서 카드뮴은 검출되지 않았고, 납이 다소 함유되어 있는 것으로 나타났다.

각 시설별 배소공정과 주물공정에서 생산되는 제품 중 납과 카드뮴 농도를 살펴보면, Plant 1과 2에서 생산되는 카드뮴 스틱 중 카드뮴 농도는 698,168-997,802 mg/kg으로 원료인 아연광석의 농도보다 약 241~275배 높

Table 2. Cd and Pb concentration in samples of the Plants tested (n=3)

Items	Unit	Plant 1		Plant 2		Plant 3		Plant 4	
		Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Ores	mg/kg	2,901.84	61.94	3,623.07	449.40	24.73	261,894.26	13.16	92.03
Collected dust	mg/kg	2,901.84	61.94	3,623.07	449.40	24.73	261,894.26	13.16	92.03
Silica rock	mg/kg	NA	NA	NA	NA	NA	NA	ND	6.74
Wastewater	mg/L	0.20	0.01	ND	ND	0.02	0.01	0.04	ND
Sludge	mg/kg	138.19	85.14	521.26	779.53	138.19	85.14	380.44	2,834.97
Off gas from roasting process	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.43	0.31	0.04	0.19	0.15	1.37	3.26	42.55
Off gas from casting process	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.02	10.24	96.07	0.19	22.15	0.38	3.25	14.47
Zinc ingot	mg/kg	15.76	28.29	171.70	28.89	NA	NA	NA	NA
Cadmium stick	mg/kg	698,966.34	11.14	995,327.37	24.46	NA	NA	NA	NA
Lead ingot	mg/kg	NA	NA	NA	NA	2.79	292,006.06	NA	NA
Electrolytic copper cathode	mg/kg	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1.15	6.68
Sulfuric acid	mg/L	0.02	0.06	ND	75.87	ND	0.02	0.02	0.10

*ND: Not Detected, NA: Not Applicable.

게 나타났다. 이는 제품으로의 생산을 위해 정제과정을 거쳐 불순물이 제거되고 카드뮴 함유량이 높아졌기 때문이다. 아연괴 중 납 농도는 26.5-31.5 mg/kg, 카드뮴 농도는 10.6-174.2 mg/kg으로 아연광석보다 낮게 나타났고, 카드뮴 스틱 중 납 농도는 10.3-26.6 mg/kg으로 아연광석보다 낮게 나타났다. 이 또한 정제과정을 거쳐 광석으로부터 제품 생산에 필요한 성분 외는 불순물로 제거되었기 때문이다. 배소공정을 통해 부산물로 생산되는 황산에서의 납과 카드뮴 농도는 Plant 1의 경우는 각각 0.02 mg/L, 0.06 mg/L로 매우 낮게 나타났으나, Plant 2의 경우는 납이 75.9 mg/L로 높게 나타났다. Plant 3에서 생산되는 납괴 중 납 농도는 266,834-315,165 mg/kg으로 납광석보다 1.1배 높게 나타났다. 이는 납광석에서 불순물이 제거되어 납 함유량이 높은 납괴가 생산되었기 때문이다. 배소로의 부산물로 생산되는 황산에서는 카드뮴은 검출되지 않았고, 납은 0.02 mg/L로 다소 검출되었다. Plant 4에서 생산되는 전기동 중 납 농도는 6.29-6.89 mg/kg, 카드뮴 농도는 1.12-1.19 mg/kg으로 동광석보다 각각 약 11배, 14배 감소하는 것으로 나타났다. 이 또한 전기동을 생산을 위해 납과 카드뮴이 정제과정에서 불순물로 제거되었기 때문이다. 배소로의 부산물로 생산되는 황산에서는 카드뮴은 0.02 mg/L, 납은 0.10 mg/L로 검출되었다.

각 시설별 배소공정과 주물공정에서 배출되는 배출가스 중 납과 카드뮴 농도를 살펴보면, Plant 1 배소공정 배출가스 중 납 농도는 0.28-0.35 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 0.45-5.74 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 나타났고, 주물공정 배출가스 중 납 농도는 7.51-13.43 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 0.01-0.04 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 배소공정에서는 카드뮴이, 주물공정에서는 납이 더 높게 나타났다. Plant 2 배소공정 배출가스 중 납 농도는 0.14-0.30 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 0.03-0.07 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 나타났고, 주물공정 배출가스 중 납 농도는 0.16-0.20 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 71.7-120.4 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 배소공정에서는 납이, 주물공정에서는 카드뮴이 더 높게 나타났다. 특히 Plant 2 주물공정 배출가스에서의 카드뮴 농도는 대상시설 4개 중 농도가 가장 높게 나타났다. 일반적으로 아연괴 생산시설에서 카드뮴 스틱은 아연괴 생산의 부산물로 소광상태에서 아연을 생산하기 위한 과정에서 카드뮴이 분리되어 만들어지기 때문에 주물공정 배출가스에서 카드뮴이 높게 나타날 것으로 예상했으나, Plant 1에서는 배소공정에서 카드뮴이 더 높게 나타난 것으로 보아 시설마다 공정의 조건차이가 배출가스의 성분조성에 영향을 미치고 있음을 알 수

있었다. Plant 3 배소공정 배출가스 중 납 농도는 0.57-1.82 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 0.12-0.16 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 납의 농도가 다소 높게 나타났고, 주물공정 배출가스 중 납 농도는 0.23-0.48 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 21.8-22. $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 카드뮴 농도가 높게 나타났다. Plant 4 배소공정 배출가스 중 납 농도는 35.7-52.0 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 1.83-4.04 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 납의 농도가 높게 나타났고, 주물공정 배출가스 중 납 농도는 13.0-16.9 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 카드뮴 농도는 2.64-3.61 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 납의 농도가 높게 나타났다. 각 시설별 배소공정 및 주물공정에서는 납과 카드뮴이 모두 검출되었고 그 경향 또한 시설별 공정별 상이하지만, 모든 시설 모든 공정에서 납과 카드뮴 농도는 모두 대기환경보전법에서 제시하는 배출허용기준(납 2 mg/ Sm^3 , 카드뮴 0.5 mg/ Sm^3)¹³⁾보다 매우 낮게 나타났다.

각 시설별 폐수처리공정에서 배출되는 처리폐수 및 폐수처리오니 중 납과 카드뮴 농도를 살펴보면, 처리폐수 중 납과 카드뮴 농도는 4개 시설 모두 낮게 나타났으나, 폐수처리오니 중 납과 카드뮴 농도는 매우 높게 나타났다. Plant 1과 Plant 3은 같은 부지의 혼합처리 시설이었고, Plant 2와 4는 개별시설로 자체 처리 후 처리폐수는 하천 혹은 바다로 방류하고 있었으며, 폐수처리오니는 전량 위탁매립하고 있었다. Plant 1과 3의 폐수처리오니 중 납 농도는 79.9-88.5 mg/kg, 카드뮴 농도는 130.2-143.5 mg/kg으로 나타났고, Plant 2의 폐수처리오니 중 납 농도는 754.2-810.5 mg/kg, 카드뮴 농도는 512.1-531.4 mg/kg으로 나타났다. Plant 1과 2에서는 납이 아연광석보다 높게 나타났고, Plant 3에서는 카드뮴이 납광석보다 높게 나타났다. Plant 4의 폐수처리오니 중 납 농도는 2,814-2,866 mg/kg, 카드뮴 농도는 378.6-382.5 mg/kg으로 동광석보다 납은 약 31배, 카드뮴은 약 29배 높게 나타났다. 이는 배소공정 대기오염방지시설에서는 발생하는 입자상 및 가스상을 제거하기 위하여 많은 습식세정공정을 가지고 있기 때문에 공정에서 배출되는 공정폐수에 입자상의 혹은 용해되어 있는 납과 카드뮴이 폐수처리시설에서 증류속 응집제 등에 의해 처리되어 배출되기 때문에 농도가 높게 나타나는 것으로 보여진다.

3.2. 시설별 납과 카드뮴 투입 및 배출 특성

Table 3은 시설별 납과 카드뮴 투입량 및 배출량을 나타내고 있다. 투입량 및 배출량은 Table 2에 제시한 각 매질별 농도에 각 매질별 연간 사용량 및 발생량을 곱하여 산출하였다. Plant 1의 납 투입량은 67.3-68.7톤/년, 카드뮴 투입량 3,121-3,226톤/년으로 98% 이상이 아연

Table 3. Input and output amount of Cd and Pb in the Plants tested (n=3) (Unit: ton/yr.)

Item	Plant 1		Plant 2		Plant 3		Plant 4		
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	
Input	Ores	3,119.73	66.59	2,254.86	279.69	7.76	82,240.30	9.34	65.34
	Collected dust	58.04	1.24	67.65	8.39	0.74	7,856.84	0.04	0.28
	Silica rock	NA	NA	NA	NA	NA	NA	ND	0.18
	Total	3,177.77	67.83	2,322.51	288.08	8.50	90,097.14	9.38	65.80
Output	Wastewater	0.04	0.02	ND	ND	0.04	0.02	0.03	ND
	Sludge	2.03	1.25	21.64	32.36	2.03	1.25	3.77	28.07
	Off gas from roasting process	-	-	-	-	-	-	-	0.04
	Off gas from casting process	-	-	-	-	0.16	-	-	-
	Zinc ingot	8.01	14.37	54.69	9.20	NA	NA	NA	NA
	Cadmium stick	3,145.35	0.05	1,387.09	0.03	NA	NA	NA	NA
	Lead ingot	NA	NA	NA	NA	0.56	58,639.78	NA	NA
	Electrolytic copper cathode	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.38	2.21
	Sulfuric acid	0.01	0.02	ND	45.61	ND	-	0.01	0.07
	Total	3,155.44	15.71	1,463.42	87.2	2.79	58,641.05	4.19	30.39
Input vs. Output (%)	99.3	23.2	63.0	30.3	32.8	65.1	44.7	46.2	

*ND: Not Detected / NA: Not Applicable / - : showed only 0.00 value calculated by ton/yr., but the amount was exist

광석에 의해 투입되고 있었다. Plant 2의 납 투입량은 288.1-296.0톤/년, 카드뮴 투입량은 2,290-2,344톤/년으로 97% 이상이 아연광석에 의해 투입되고 있었다. Plant 3의 납 투입량은 89,336-91,160톤/년, 카드뮴 투입량은 7.9-9.1톤/년으로 91% 이상이 납광석에 의해 투입되고 있었다. Plant 4의 납 투입량은 64.3-67.1톤/년, 카드뮴 투입량은 9.1-9.6톤/년으로 99% 이상이 동광석에 의해 투입되고 있었다. 그러므로 1차 제련시설에서 납과 카드뮴 배출의 주요 요인은 사용되는 광석에 기인함을 알 수 있었다. 이외 집진재에 의한 납과 카드뮴의 투입량은 1.8~8.7%로 전체 투입량에 큰 영향을 미치지 못하고 있었다. 또한 Plant 4에서 투입되는 규사에 의한 납과 카드뮴 투입량은 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

Plant 1의 납 배출량은 14.8-17.4톤/년, 카드뮴 배출량 3,149-3,159톤/년으로 투입량과 비교해보면, 납은 약 23.2%, 카드뮴은 약 99.3%를 배출하고 있었다. 카드뮴은 카드뮴 스틱에 의해, 납은 아연광석에 의해 대부분 배출되고 있었다. Plant 2의 납 배출량은 118.3-122.2톤/년, 카드뮴 배출량 1,458-1,466톤/년으로 투입량과 비교해보면, 카드뮴은 약 63.0%, 납은 약 30.3%를 배출하고 있었다. 카드뮴은 카드뮴 스틱에 의해, 납은 황산과 폐수처리오니에 의해 대부분 배출되고 있었다. Plant 3의 납 배출량은 53,590-63,292톤/년, 카드뮴 배출량 2.4-3.1톤/년으로 투입량과 비교해보면, 카드뮴은 약 32.5%, 납은 약

65.1%를 배출하고 있었다. 카드뮴은 폐수처리오니에 의해, 납은 납광석에 의해 대부분 배출되고 있었다. Plant 4의 납 배출량은 30.2-30.8톤/년, 카드뮴 배출량 4.2-4.3톤/년으로 투입량과 비교해보면, 카드뮴은 약 44.7%, 납은 약 46.2%를 배출하고 있었다. 카드뮴과 납 모두 폐수처리오니에 의해 대부분 배출되고 있었다. Fig. 2와 3은 각 시설별 납과 카드뮴의 투입 및 배출특성을 물질수지로 나타내고 있다. Plant 1과 2에서는 납과 카드뮴이 환경으로 배출되는 매체보다는 생산제품에 더 많이 포함되어 있는 것으로 나타났다. Plant 3에서는 납은 생산제품에, 카드뮴은 환경으로 배출되는 매체에 더 많이 포함되어 있는 것으로 나타났고, Plant 4에서는 납과 카드뮴 모두 생산제품보다는 환경으로 배출되는 매체에 더 많이 포함되어 있는 것으로 나타났다. 특히, 환경으로 배출되는 매체들 중 폐수처리오니에 가장 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다.

각 시설별 납 투입량 대비 배출량은 23.3-65.1%, 카드뮴의 투입량 대비 배출량은 32.8-99.3%의 범위를 나타내고 있었다. 이론상으로는 투입량 대비 배출량이 100%를 나타내야 하지만, 본 연구에서는 물질수지 산정을 위한 시료가 현장시료를 대상으로 하였기 때문에 투입량 대비 배출량은 이론값을 만족할 수는 없었다. 또한 많은 격차는 각 시설에서 생산되는 모든 제품 및 모든 공정 배출물을 대상시료로 하지 않았고, 공정에서 누출되는

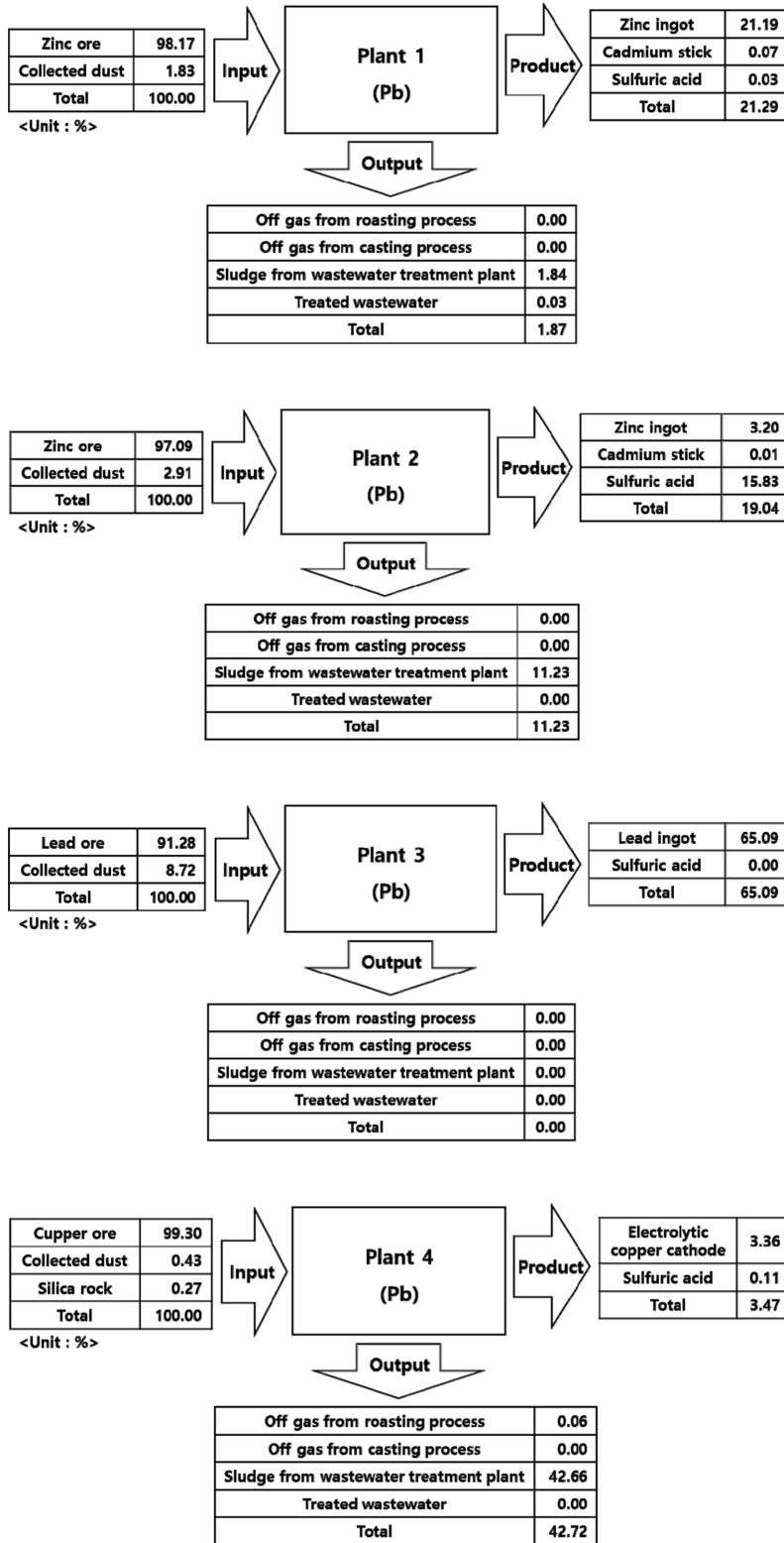


Fig. 2. Mass balance of Pb in the Plants tested (n=3).

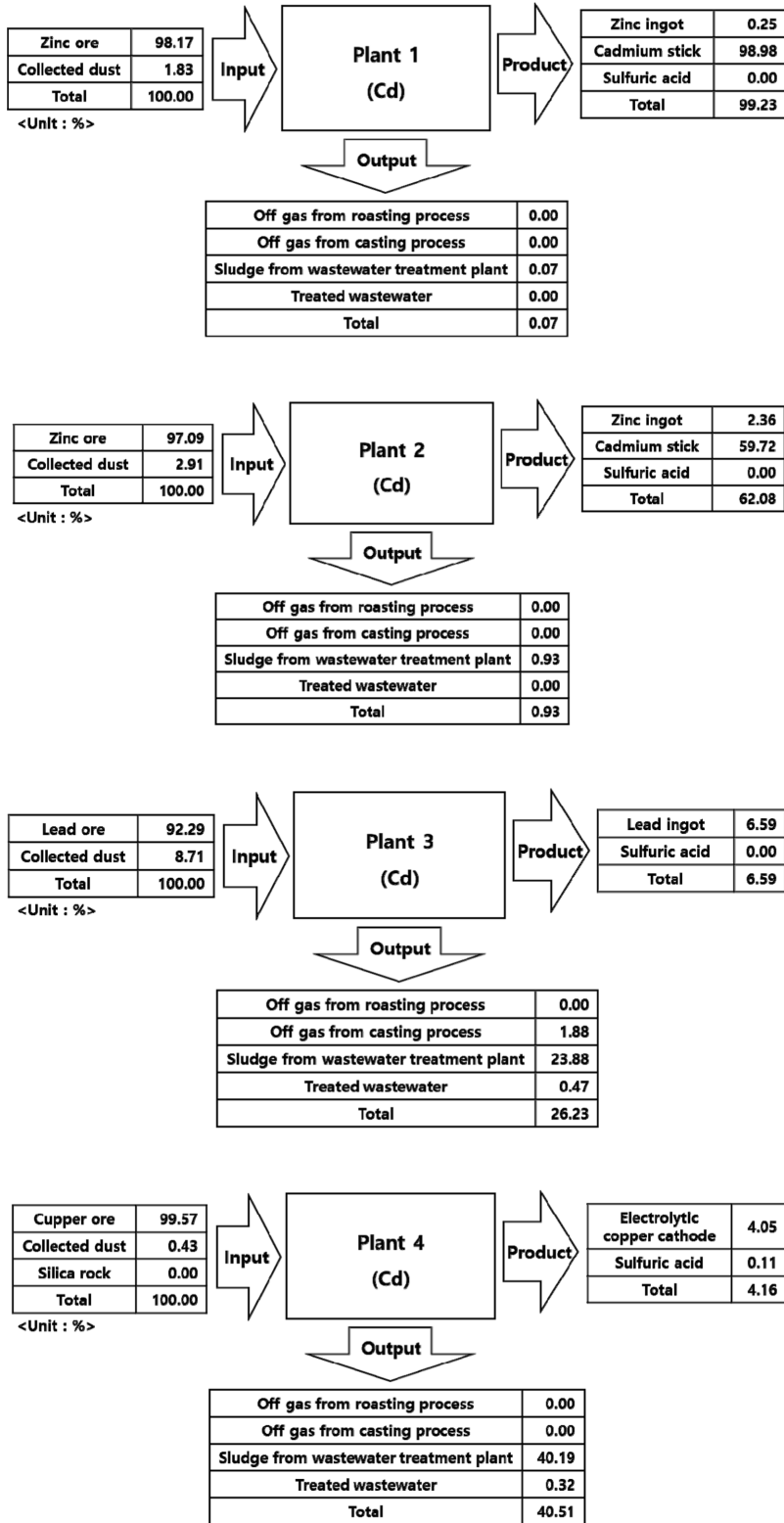


Fig. 3. Mass balance of Cd in the Plants tested (n=3).

부분에 대한 고려도 하지 않았기 때문에 격차가 심하게 나타난 것으로 판단된다. 또한 투입량 및 배출량 산정을 위한 광석 사용량 및 제품 생산량, 공정 부산물 발생량의 수치가 측정시기(2012년)가 아닌 전년도 수치를 이용한 것도 물질수지에서 격차가 나타난 원인 중 하나로 보여진다. 그러나 이러한 격차가 있었음에도 각 시설에서의 납과 카드뮴 주요 투입경로 및 배출경로를 파악하는데는 크게 문제가 없었고, 물질수지 수치가 매우 낮은 시설에서는 본 조사공정이 아닌, 타 공정에서의 배출경로가 있음을 추정할 수 있었다.

3.3. 시설별 납과 카드뮴 배출 기여도

배출 기여도는 제품을 제외한 배출물들의 배출량을 100%(평균값 기준)로 하여, 환경으로 배출되어 환경부하를 발생하는 배출물의 종류를 알아보기 위하여 산정하였다. Fig. 4는 각 시설별 납 배출 기여도를, Fig. 5는 각 시설별 카드뮴 배출 기여도를 나타내고 있다. 모든 시설에서의 납과 카드뮴 배출은 대부분이 폐수처리오니에 의해서 배출되고 있는 것으로 나타났다. 4개 시설 모

두 환경대기로의 납 배출은 거의 없는 것으로 나타났으나, 카드뮴의 경우는 시설 3에서는 다른 시설들과는 다르게 폐수처리오니 다음으로 배출이 많은 것으로 나타났다. 이외 3개 시설에서 환경대기로의 카드뮴 배출은 거의 없는 것으로 나타났다. 그러므로 1차 비철금속제련 시설에서의 납과 카드뮴이 배출되는 경로는 이동되어 매립되고 있는 폐수처리오니임을 알 수 있었다. 폐수처리오니는 납과 카드뮴 모두 폐기물관리법¹⁴⁾에 의해 매립용출기준(납 3 mg/L, 카드뮴 0.3 mg/L)을 가지고는 있으나, 그 함유량이 높기 때문에 함유량에 대한 관리 혹은 장기침출에 대한 관리가 필요한 것으로 판단된다. 2013년 국립환경과학원 연구자료에 의하면, 폐기물 중 중금속의 함유량과 국내 용출시험법에 의한 용출량에는 뚜렷한 상관관계가 없음을 나타내고 있다.¹⁵⁾

환경대기로의 배출이 거의 없는 것은 국내 대부분의 배출시설들이 먼지제거를 위한 고효율의 방지시설이 부착되어 있기 때문인 것으로 여겨진다. 이는 납과 카드뮴 분석을 위해 포집된 먼지량(0.6-2.8 mg/Sm³)이 배출허용기준(10-30 mg/Sm³)¹³⁾보다 매우 낮게 나타났으므로 모

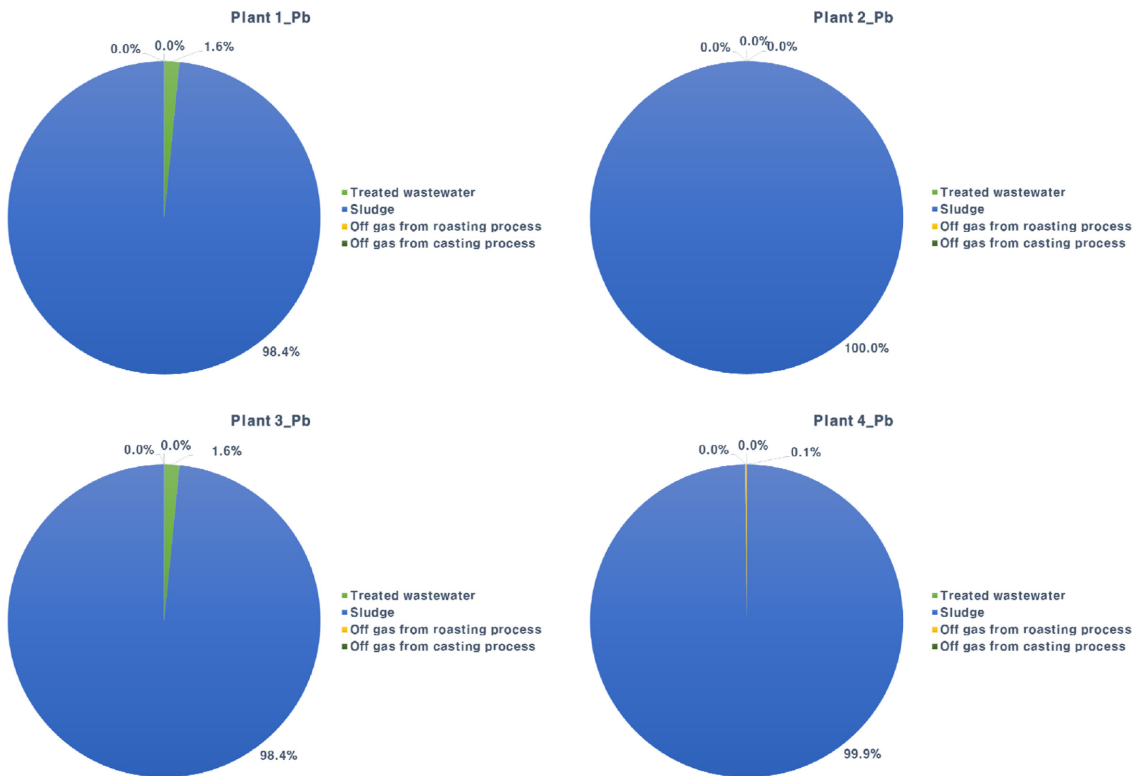


Fig. 4. Emission contribution of Pb in the Plants tested (n=3).

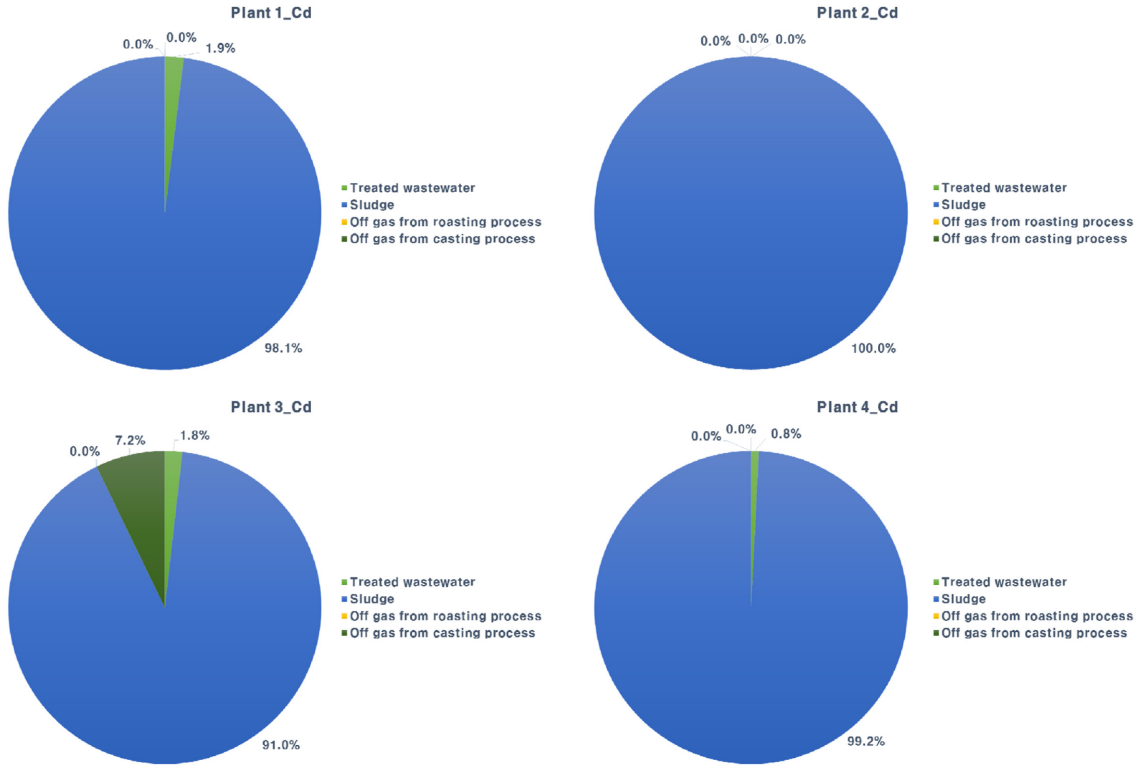


Fig. 5. Emission contribution of Cd in the Plants tested (n=3).

든 시설에서 효율이 매우 높은 먼지제거장치를 사용하고 있음을 알 수 있었다. 여과집진기는 총 먼지뿐만 아니라 납과 카드뮴이 주로 함유되어 있는 것으로 알려져 있는 미세입자에 제어효율 또한 높은 것으로 알려져 있으므로,^{1,16,17)} 본 대상시설에서 사용하고 있는 여과집진기의 미세입자에 대한 제어효율 또한 높은 것으로 여겨진다. 국내 1차 아연, 납, 동 제련시설은 이미 유럽에서 제시하고 있는 BAT에 준하는 고효율의 대기오염방지시설을 갖추고 있기 때문이다.¹⁷⁾

4. 결 론

본 연구에서는 국내 1차 금속제조업에 속하는 아연, 납, 구리 1차 생산시설에서 원료로 사용되는 아연광석, 납광석 및 구리광석 중의 납과 카드뮴 함유량을, 생산제품 및 공정 배출물 중의 납과 카드뮴 함유량을 조사하여 납과 카드뮴 투입특성 및 배출특성, 환경으로의 배출 기여도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

사용된 원광석 중 납과 카드뮴 농도를 비교해본 결과,

카드뮴은 납광석이나 동광석에 비해 아연광석에서의 함유량이 월등히 높게 나타났고, 납은 납괴를 생산하기 위한 납광석에서 가장 높게 나타났으나, 아연광석과 동광석에서도 다량 함유되어 있음을 알 수 있었다. 또한 카드뮴은 카드뮴 스틱에서, 납은 납괴에서 농도가 가장 높게 나타났고, 아연괴에서도 납과 카드뮴이 다소 함유되어 있는 것으로 나타났다. 전기동에서는 납과 카드뮴의 함유량이 다른 제품에 비해 높게 나타나지 않았는데, 이는 아연광석이나 납광석보다 동광석 중 함유량 낮았기 때문으로 판단된다. 그러므로 광석에서의 함유량이 제품에서의 함유량에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

국내 아연, 납, 구리 1차 생산시설에서의 납과 카드뮴 투입은 대부분이 광석에 의해 투입되고 있었으므로, 이러한 시설들에서의 납과 카드뮴 배출요인은 비철금속제련을 위해 사용되는 광석에 함유된 납과 카드뮴이 주요인인 것을 알 수 있었다. 그러므로 납과 카드뮴의 배출을 감소시키기 위해서는 제품생산에 필요한 성분 외의 성분 함유량이 적은 광석의 사용이 우선적으로 이루어져야 한다.

이러한 시설들에 있어서의 납과 카드뮴 배출은 제품

에 의한 배출 외에는 폐수처리오수에 의한 배출이 모두 높게 나타났으므로, 매립되고 있는 폐수처리오수의 세심한 관리가 필요한 것으로 나타났다. 그 함유량이 높기 때문에 함유량에 대한 관리 혹은 장기침출에 대한 관리가 필요한 것으로 나타났다. 또한 다량의 중금속을 함유한 폐기물 중 활용가능한 중금속에 대해서는 선별 회수방법도 고려해볼 수 있을 것으로 판단된다.

모든 시설에서 배출가스 중 납과 카드뮴 함유량이 배출허용기준보다 매우 낮은 수준으로 배출하고 있는 것으로 조사되었으므로, 국내 1차 아연, 납, 동 제련시설은 납과 카드뮴의 대기배출의 주요 발생원이 아님을 알 수 있었다.

참고문헌

1. O. Rentz, S. Wenzel, R. Deprost, and U. Karl, "Materials for consideration in the discussion concerning the Protocol on Heavy Metals to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution", **2004**, 2nd Draft Report, Germany.
2. United Nations Environment Programme, "Final review of scientific information on lead", <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/LeadandCadmium>, December 2010.
3. United Nations Environment Programme, "Final review of scientific information on cadmium", <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/LeadandCadmium>, December 2010.
4. International Lead and Zinc Study Group, "Lead and Zinc Statistics", <http://www.ilzsg.org/static>, 2012.
5. U.S. Geological survey, "World Metal Statistics, World Bureau of Metal Statistics", **2012**.
6. 통계청, "2011년 비철금속 품목별 산업생산 통계자료", **2012**.
7. 환경부, "2011년 화학물질 배출이동량 정보시스템 통계자료", <http://ncis.nier.go.kr/tri/>, 2012.
8. 환경부, "배출가스 입자상 물질 시료채취방법(ES 01112.1)", **대기오염공정시험기준**, **2007**.
9. 환경부, "시료의 채취 및 보존방법(ES 04130.1a)", **수질오염공정시험기준**, **2007**.
10. 환경부, "시료의 채취 및 보존방법(ES 1112.1)", **폐기물공정시험기준**, **2007**.
11. U.S. EPA, "Microwave assisted acid digestion of sediment, sludges, soils, and oils (3051A)", *EPA Method*, **2007**, USA.
12. U.S. EPA, "Trace elements in water, solids, and biosolids, by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (200.7)", *EPA Method*, **2001**, USA.
13. 환경부, "대기오염물질의 배출허용기준", **대기환경보전법**, **2015**.
14. 환경부, "지정폐기물에 함유된 유해물질", **폐기물관리법**, **2013**.
15. 국립환경과학원, "지정폐기물의 유해물질 규제항목 확대에 따른 과급효과 평가", **2013**, 9-13.
16. United Nations Economic Commission for Europe, "Study to effectiveness of the UNECE Heavy Metal Protocol and cost of additional measures", **2006**, Netherlands.
17. European Commission, "Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries", *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)*, **2001**.