

## 지중저장 이산화탄소의 누출이 천부환경에서 방연석의 용해 과정에 미치는 영향

남지은 · 왕수균\*

부경대학교 에너지자원공학과

## The Effects of CO<sub>2</sub> Released from Deep Geological Formations on the Dissolution Process of Galena in Shallow Subsurface Environments

Jieun Nam · Sookyun Wang\*

Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University

### ABSTRACT

If CO<sub>2</sub> stored for geological sequestration escapes from deep formations and is introduced to shallow aquifers, it dissolves into groundwater, creates acidic environments, and enhance mineral dissolution from rocks and soils. Among these minerals, dissolution and spread of hazardous trace metals can cause environmental problems with detrimental impacts on groundwater quality. This study aims to investigate geochemical effects of CO<sub>2</sub> in groundwater on dissolution of galena, the main mineral controlling the mobility of lead. A series of batch experiments are performed with granulated galena in CO<sub>2</sub> solutions under various experimental conditions for CO<sub>2</sub> concentration and reaction temperature. Results show that dissolution of galena is significantly enhanced under acidic environments so that both of equilibrium concentrations and dissolution rates of lead increase. For thermodynamic analysis on galena dissolution, the apparent rate constants and the activation energy for galena dissolution are calculated by applying rate law to experimental results. The apparent rate constants are  $6.71 \times 10^{-8}$  mol/l·sec at 15°C,  $1.77 \times 10^{-7}$  mol/l·sec at 25°C,  $3.97 \times 10^{-7}$  mol/l·sec at 35°C and the activation energy is 63.68 kJ/mol. The galena dissolution is suggested to be a chemically controlled surface reaction, and the rate determining step is the dissociation of Pb-S bond of surface complex.

**Key words:** CO<sub>2</sub>, Galena, Lead, Dissolution, Activation Energy

### 1. 서 론

18세기 중반 시작된 산업혁명 이후 온실가스의 대기중 배출이 급증함에 따라 전지구적 탄소순환이 유지해 온 물질 평형에 이상이 생기고, 대기 중 온실가스의 축적이 지속되었다. 이로 인한 온실 효과에 의해 지구의 평균 기온이 상승하는 지구온난화(global warming)가 진행되고 있으며, 이는 현재 인류가 직면한 가장 시급한 환경 현안 중 하나가 되었다(IPCC, 2005). 지구온난화는 해수면의 상승, 극지성 폭우 및 가뭄 등의 기상이변, 육상 및 해양 생태계의 교란 등 다양한 규모의 환경적 문제를 야기하며 인류의 건강과 생존 환경에 직·간접적인 영향을 미치고

있다. 지구온난화를 일으키는 온실가스 중 배출량의 3/4 이상을 차지하는 이산화탄소는 6대 온실가스(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub>) 중 지구온난화에 대한 기여도가 가장 높은 것으로 보고되고 있다(Lashof and Ahuja, 1990). 화석 연료의 사용과 이산화탄소의 대기중 방출을 저감함으로써 지구온난화를 지체시키기 위하여 에너지 수요 억제, 활용 효율 제고, 신재생 에너지 개발 및 이용 확대 등 다양한 방안들이 제안되고 있으나, 이러한 방법들은 경제성장 등으로 인한 에너지 다소비 구조의 수요를 충당하기 힘들거나 에너지원 교체에 따른 높은 비용 때문에 산업의 경제력을 떨어뜨리는 점 등이 문제점으로 지적되고 있다.

\*Corresponding author : sookyun@pknu.ac.kr

Received : 2014. 11. 25 Reviewed : 2015. 2. 25 Accepted : 2015. 2. 25

Discussion until : 2015. 4. 30

이산화탄소 지중저장(Geological CO<sub>2</sub> sequestration; GCS)은 화력발전소, 제철소, 석유화학공장 등 대규모 배출원으로부터 회수된 이산화탄소를 생산중이거나 고갈된 석유·가스 저류층, 대염수층, 석탄층, 암염층, 지하 공동 등 다양한 지질 구조에 주입하여 반영구적으로 격리하고자 하는 기술로서, 지금까지 제안된 이산화탄소 격리 기술 중 가장 경제적이며 친환경적인 대안으로 이에 대한 연구와 적용이 전세계적으로 활발하게 이루어지고 있다 (Bateman et al., 2005; IPCC, 2005; Bachu, 2008). 이산화탄소 지중저장이 실현되기 위해서는 주입 기술의 안전성이 보장되어야 할 뿐만 아니라, 무엇보다도 주입된 이산화탄소를 수천 년의 오랜 시간 동안 안정적으로 저장할 수 있는 지질 구조를 확보하는 것이 관건이라고 할 수 있다. 그러나 지중저장이 이루어지는 지하 수 km 깊이의 심부 지층 구조를 완벽하게 파악하는 데에는 현재의 기술 수준에서 많은 어려움이 존재하기 때문에, 지중저장 대상 지층에 대한 안정성을 증명하기 위한 다양한 탐사와 조사가 이루어진다 하더라도 지중저장된 이산화탄소의 누출 가능성을 완벽하게 배제하는 것은 현실적으로 불가능하다. 심부 지층 내에 주입된 초임계상의 이산화탄소가 저장 지층으로부터 누출되면, 부력으로 인해 상부 지층으로 이동하면서 압력과 온도의 변화에 따라 상변이가 일어나게 된다. 액체상 또는 기체상으로 변화한 이산화탄소는 대수층 내 지하수에 용해되어 산성조건을 형성함으로써 주변 암석 또는 토양에 존재하는 광물질의 용출을 촉진시킬 수 있다. 이러한 과정에서 유해한 중금속 물질의 용출과 확산은 지하수질에 악영향을 미칠 수 있다. 그러므로 누출된 이산화탄소가 천부대수층에서 야기할 수 있는 잠재적인 영향에 대한 평가는 이산화탄소 지중저장의 안정성과 신뢰성 확보를 위해 매우 중요하다(Wang and Jaff, 2004; Zheng et al., 2009).

납은 환경오염을 야기하는 대표적인 중금속 물질 중 하나이다. 오염으로 인하여 지하수 내 용존 Pb<sup>2+</sup>의 농도가 높아지는 경우, 지하수를 음용하는 모든 생물체가 직접적으로 납에 노출될 수 있을 뿐만 아니라, 오염된 지하수는 주변의 토양을 오염시켜 토양에서 서식하는 생물체 내에 농축된다. 또한 먹이사슬을 따라 농축도가 배가되는 생물 농축을 통하여 상위 포식자가 간접적으로 납오염에 노출될 수도 있다. 인체 내에 납이 축적되면 신경계통의 손상으로 인한 신경위축, 뇌성마비, 발육장애 등 건강에 심각한 피해를 입힐 수 있다(Staudinger and Roth, 1998; Kosnett, 2005; Karri et al., 2008). 우리나라에서는 먹는 물 수질기준에서 납을 건강상 유해영향 무기물질로 규정

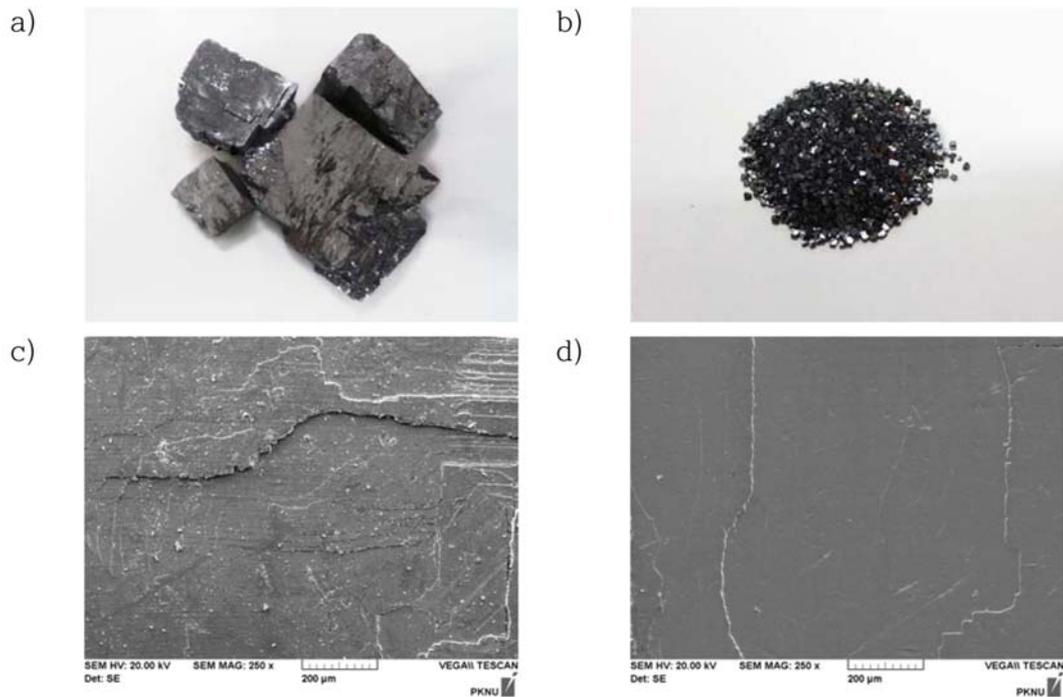
하고, 용존 납의 농도를 0.01 mg/L(4.83 × 10<sup>-8</sup> mol/l) 이하로 규제하고 있다(Korea Ministry of Environment, 2009).

자연계의 지하수에 용존하는 납의 농도는 방연석(galena, PbS), 백연석(cerussite, PbCO<sub>3</sub>), 황산연석(anglesite, PbSO<sub>4</sub>), 녹연석(pyromorphite, Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl), 황연석(mimetite, Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl) 등 납을 포함하는 다양한 광물들에 의해 영향을 받는다. 이들 납 광석 중 상업적으로 가장 널리 활용되는 방연석은 육방정계에 속하는 탄산무수염광물로서, 특히 환원 환경의 지하수에서 납의 농도를 결정하는 중요한 광물이다(De Giudici et al., 2005; Acero et al., 2007). 지하 환경에서 일어나는 방연석의 용해 반응은 주변 지하수의 온도, pH, 이온 농도 등 다양한 지화학적 조건에 의한 영향을 받으므로, 이에 대한 실험적 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되어 왔다. Acero et al.(2007)은 염산과 황산을 이용하여 pH 1~3 범위에서 조절된 용액에서 온도를 25~75°C로 변화시키며 방연석의 용해 속도와 활성화 에너지를 산정하였다. Aydogan et al.(2007)은 30~70°C의 온도 범위에서 과산화나트륨과 아세트산 용액을 이용한 배치 실험을 수행하고, 속도법칙을 이용하여 방연석의 용해 속도를 계산하였다. 또한, Zhang et al.(2007)은 염산을 이용하여 pH 0.43~2.45의 범위로 조절된 강산성의 염화나트륨 용액에서 배치 실험을 수행하고, 용해 반응을 수소이온 농도에 대한 1차 속도식으로 표현한 바 있다.

본 연구에서는 이산화탄소의 유입으로 조성된 천부 대수층 내 산성 환경이 암석의 용해 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 대표적인 유해 중금속인 납의 광석광물인 방연석을 대상으로 이산화탄소의 용해가 방연석으로부터의 납 용출에 미치는 지화학적 영향에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 또한 방연석 용해에 관한 배치 실험의 결과를 속도 법칙에 적용하여 온도 및 pH 조건에 따른 용해 속도 상수를 도출하고, 열역학적 분석을 통하여 방연석 용해 반응에 대한 활성화 에너지를 산정하여 반응 기작의 특성을 밝히고자 하였다.

## 2. 실험 재료

본 연구에서는 미국 Ward사로부터 구입한 방연석을 이산화탄소 유입으로 인한 중금속 용해 실험의 대상 광물로 선택하였다. 실험에 사용된 방연석은 구입 초기에는 쪼개짐이 발달한 다양한 크기의 직육면체 형태로서 금속성의 광택을 띠었다(Fig. 1a). 실험에 사용될 균일한 크기의 시료를 준비하기 위하여 괴상의 방연석을 파쇄한 후 체가름



**Fig. 1.** Photographs of galena sample; (a) the bulk galena, (b) crushed and sieved galena into grains in size of 0.85 mm~2.00 mm, (c) SEM images ( $\times 250$ ) of the surface of galena sample prior to pretreatment, and (d) after pretreatment.

하여 10번체(2.00 mm)와 20번체(0.85 mm) 사이의 입자를 선별하였다(Fig. 1b). 파쇄 과정에서 생성된 방연석 시료 표면의 미세 입자는 탈이온수( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )와 초음파 세척기를 이용하여 제거하였다(Fig. 1c). 파쇄된 방연석 시료의 비표면적 측정을 위하여 크립톤을 이용한 BET 분석(Brunauer-Emmett and Teller Surface Area Analysis, Autosorb-iQ, Quntachrome)을 수행하였다. 비표면적 분석에는 일반적으로 질소나 아르곤이 사용되지만, 비표면적이  $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  이하인 미세입자의 경우에는 동일한 온도에서 질소나 아르곤에 비해 증기압이 낮아 흡착능력이 높은 크립톤이 보다 적합한 것으로 보고된 바 있다 (Lowell et al., 2004). BET 분석 결과, 실험에 사용된 방연석 시료의 비표면적은  $0.003 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다. 방연석 시료의 구성 성분 확인을 위해 수행된 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer, XRF-1700, Shimadzu) 분석의 결과에 따르면, 본 실험에서 사용된 방연석은 86.6%의 납(Pb)과 12.2%의 황(S)이 대부분을 차지하고 있으며, Ra, Ca, Fe가 미량 포함되어 있는 것으로 나타났다. 자세한 분석 결과는 Table 1에 정리한 바와 같다. 또한, 방연석의 용해 실험에 사용될 이산화탄소 수용액은 순도 99.99%의 기체상 이산화탄소를 탈이온수에 용해시켜 제조하였다.

**Table 1.** Chemical composition of the galena sample used in the experiments (wt.%)

Pb	S	Ra	Ca	Fe	Total
86.62	12.22	0.88	0.19	0.09	100.00

### 3. 실험 방법

이산화탄소가 방연석의 용해에 미치는 영향을 정량적으로 규명하기 위하여 다양한 온도와 농도 조건의 이산화탄소 수용액에서 배치 실험을 수행하였다. 방연석 용해 실험에 앞서, 수용액 내 이산화탄소의 용존 농도는 온도 및 압력 조건 뿐만 아니라 수용액 제조 과정에서의 이산화탄소 포기 시간에 직접적인 영향을 받으므로, 반응 시료에 적용될 다양한 농도와 pH의 이산화탄소 용액을 표준화하기 위한 예비실험을 수행하였다. 먼저 실험실의 온도와 압력 조건( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , 1 atm)에서 이산화탄소 포기로 제조된 이산화탄소 수용액의 최대 농도를 측정하기 위하여 이산화탄소의 포기 시간에 따른 용존 농도의 변화를 측정하였다. 이를 위하여 1 L 삼각플라스크에 탈이온수 500 mL를 넣은 후 가스압력조절장치(Sr-110, Seungri)를 이용하여 500 mL/min의 유량으로 순도 99.99%의 이산화탄소를 포기하였다. 일정 시간 이상 이산화탄소를 포기한 수용액 내

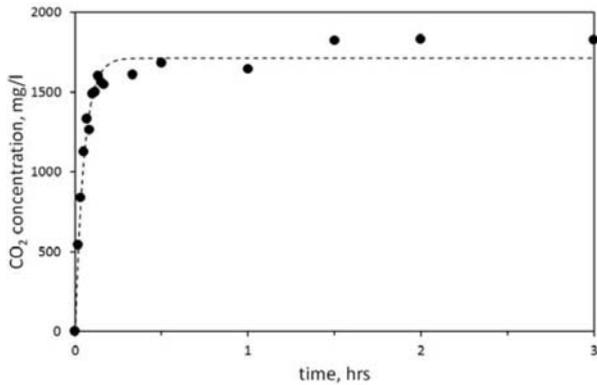


Fig. 2. Temporal changes in CO<sub>2</sub> concentration in solutions with different CO<sub>2</sub> purging time.

에는 이산화탄소가 과포화되어 농도가 매우 불안정하게 나타나므로, 포기를 마친 수용액을 대기 중에서 1분간 정지시켜 안정화한 후 이산화탄소 농도를 측정하고 이를 해당 포기 시간에 대한 이산화탄소 농도로 정의하였다. 수용액 내 이산화탄소의 농도는 디지털 적정기(Digital titration 16900, Hach)를 이용하여 측정하였다.

기체상 이산화탄소의 포기를 지속하면서 시간의 경과에 따른 수용액 내 용존 이산화탄소 농도의 측정 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 포기가 시작된 후 초기 10분 동안에는 시간이 경과함에 따라 이산화탄소 농도가 급격히 증가하였으며, 10분이 경과하면서 용액 내 용존 이산화탄소의 농도가 포화상태에 이르러 농도의 변화가 더 이상 나타나지 않았다. 이러한 실험의 결과로부터 실험실 조건에서 용존 이산화탄소의 포화 농도와 용해반응 속도상수를 도출하기 위하여 식 (1)과 같은 반응 속도식을 적용하여 비선형 회귀분석을 수행하였다.

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = k_s(C_{eq} - C_{CO_2}) \quad (1)$$

여기서,  $t$ 는 시간 [T],  $C_{CO_2}$ 는 이산화탄소 농도 [ $ML^{-3}$ ]이며,  $k_s$ 는 이산화탄소 용해 반응의 속도 상수 [ $T^{-1}$ ],  $C_{eq}$ 는 평형상태에서 이산화탄소의 포화 농도 [ $ML^{-3}$ ]이다. 반응 속도식을 용해실험의 측정값에 적용한 결과,  $C_{eq}$ 와  $k_s$ 는 각각 1,712.48 mg/L와  $19.8 \text{ hr}^{-1}$ 으로 나타났으며, 실험 결과와 반응 속도식 모의 결과와의 상관계수,  $R^2$ 는 0.97로 나타나 적용된 반응 속도식이 용해 실험의 결과를 적절하게 표현하고 있는 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 상온·상압조건에서 용존 이산화탄소의 포화 농도를 1,712.48 mg/L로 가정하고, 이를 실험에 사용되는 표준 용액의 농도로 설정하였다.

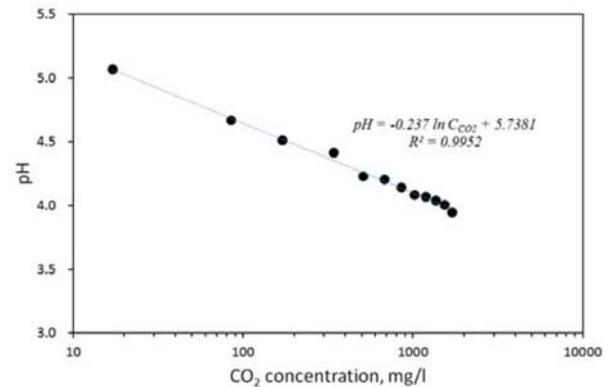


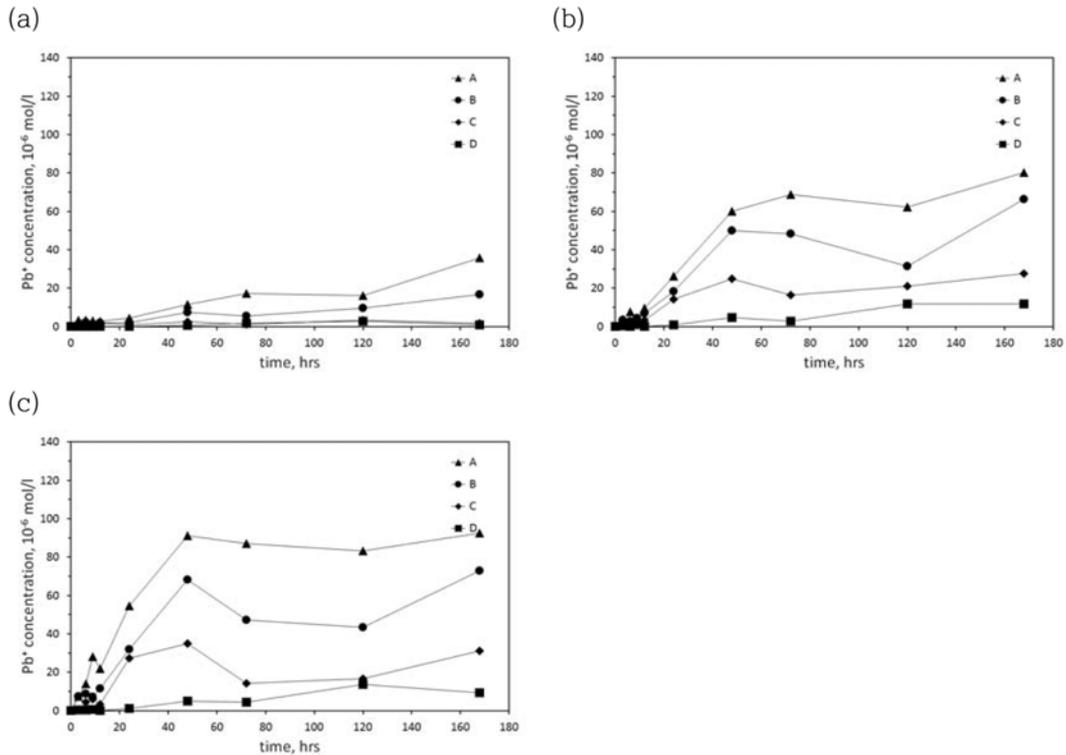
Fig. 3. pH as a function of CO<sub>2</sub> concentration dissolved in solution at 15°C and atmospheric condition.

Fig. 3은 15°C에서 이산화탄소 포화 용액을 다양한 비율로 탈이온수와 혼합하여 제조된 다양한 농도의 이산화탄소 용액의 pH를 측정된 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이, log-scale로 표시된 용존 CO<sub>2</sub> 농도는 수소이온 농도의 지수 즉, pH와 뚜렷한 선형적 비례 관계를 나타내었다. Fig. 2와 3에 나타난 예비 실험의 결과를 바탕으로 표준 용액으로부터 실험에 사용될 다양한 농도의 CO<sub>2</sub> 수용액을 제조하기 위하여, 포화 농도의 표준 용액에 탈이온수를 섞어 각각 1:10과 1:100의 농도로 희석하고 pH 측정기(Sevencompact pH/ion S220, Metter Toledo)를 이용하여 각 용액의 pH를 측정하였다. 또한, 탈이온수를 실험실 조건의 대기 중에 1시간 동안 방치하여 용존 이산화탄소의 농도가 대기와 평형이 이루어지도록 한 후 이를 대조군 용액으로 사용하였다. 실험에 사용된 이산화탄소 용액의 농도와 pH는 Table 2에 정리한 바와 같다.

방연석 용해 실험에 사용된 시료는 70 mL 바이알에 서로 다른 농도의 이산화탄소 수용액 각각 60 mL와 방연석 6 g을 넣고, 바이알의 상부 공간을 최소화하여 고무마개로 막은 후, 알루미늄 캡을 이용하여 용존 상태의 이산화탄소가 외부로 누출되지 않도록 밀봉하여 제작하였다. 준비된 시료는 각각 15, 25, 35°C로 설정된 3개의 항온진탕기(VS-1205SW1, Vision Scientific)에서 120 rpm의 속도로 교반시키면서, 실험 계획에 따라 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 120, 168시간 동안 반응시켰다. 정해진 반응 시간이 경과한 후 회수된 시료는 4 μm 여과지를 이용하여 용액과 광물 시료를 분리하였으며, 분리된 용액에 대하여 pH 측정기(SevenCompact pH/ion meter S220, Metter Toledo)를 이용하여 pH를 측정하고, ICP-OES(Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, 700DV, Perkin Elmer) 분석을 통하여 Pb<sup>2+</sup>의 농도를 측정하였다.

**Table 2.** CO<sub>2</sub> concentration and pH in CO<sub>2</sub> solutions used in the batch experiments

	A	B	C	D
CO <sub>2</sub> concentration (mg/L)	1,712.48	171.25	17.13	3.0
pH	3.8	4.4	4.9	5.3



**Fig. 4.** Temporal changes in Pb<sup>2+</sup> concentration in solutions with different CO<sub>2</sub> concentration at (a) 15°C, (b) 25°C and (c) 35°C (A: 1,712.48 mgCO<sub>2</sub>/l, B: 171.25 mgCO<sub>2</sub>/l, C: 17.13 mgCO<sub>2</sub>/l and D: 3.0 mgCO<sub>2</sub>/l).

#### 4. 실험 결과 및 토의

##### 4.1. 방연석 용해 반응 실험

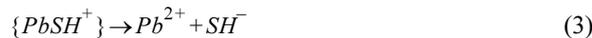
용존 이산화탄소의 농도가 방연석의 용해에 미치는 영향을 규명하기 위하여 수행된 배치 실험에서 ICP-OES을 활용한 양이온 분석을 통해 측정된 Pb<sup>2+</sup>의 농도 변화는 Fig. 4에 나타낸 바와 같다. 15°C에서 168시간 반응 후 수행된 Pb<sup>2+</sup>의 농도 측정의 결과에 따르면(Fig. 4a), 방연석을 이산화탄소 포화 용액(A)과 반응시킨 용액에서 용존 Pb<sup>2+</sup>의 농도는 35.9 × 10<sup>-6</sup> mol/l로 측정되었으며, 이산화탄소 포화용액을 탈이온수로 각각 1 : 10과 1 : 100으로 희석한 용액 B와 C에서 16.6 × 10<sup>-6</sup> mol/l와 1.8 × 10<sup>-6</sup> mol/l, CO<sub>2</sub> 농도가 대기상태와 평형을 이룬 탈이온수(D)에서는 0.9 × 10<sup>-6</sup> mol/l로 측정되었다. 또한, 25°C와 35°C(Fig. 4b와 4c)에서 수행된 실험의 경우, A, B, C, D 용액에서 168시간 반응 후 Pb<sup>2+</sup> 농도는 각각 80.3 × 10<sup>-6</sup> mol/l,

27.7 × 10<sup>-6</sup> mol/l, 11.9 × 10<sup>-6</sup> mol/l과 92.4 × 10<sup>-6</sup> mol/l, 72.9 × 10<sup>-6</sup> mol/l, 31.1 × 10<sup>-6</sup> mol/l, 9.4 × 10<sup>-6</sup> mol/l로 측정되었다. 실험의 결과로부터 반응 시간에 따른 방연석의 용출 특성을 살펴보면, 일정하게 유지된 온도 조건하에서 다양한 농도의 CO<sub>2</sub> 용액 내에서 방연석으로부터 용출된 Pb<sup>2+</sup> 농도는 반응 시간이 경과함에 따라 선형적으로 증가하다가 최대 농도에 도달한 후 비교적 일정하게 유지되는 경향을 나타냈다. 15°C에서 수행된 실험에서 각 용액 내 Pb<sup>2+</sup> 농도는 실험 기간 전반에 걸쳐 선형적으로 증가하는 경향을 보인 반면에, 25°C와 35°C에서 수행된 실험에서는 반응 초기 48시간 동안에는 Pb<sup>2+</sup> 농도가 선형적으로 증가하다가 평형농도에 도달한 이후 일정 농도를 유지하는 것으로 나타났다. 선행 연구에 따르면 0°C부터 40°C 범위의 반응 온도에서 방연석으로부터 용해된 Pb<sup>2+</sup> 평형농도의 최대값은 4.15 × 10<sup>-6</sup> mol/l로 보고된 바 있다(Eisler, 2000). 본 연구에서는 탈이온수에서 수행된

실험의 경우, Pb<sup>2+</sup>의 평형농도가 25°C에서는 1.18 × 10<sup>-5</sup> mol/l, 35°C에서는 1.36 × 10<sup>-5</sup> mol/l로 측정되었다. 또한 이산화탄소 포화 용액에서 수행된 실험의 Pb<sup>2+</sup>의 평형농도는 25°C에서는 6.79 × 10<sup>-5</sup> mol/l, 35°C에서는 8.84 × 10<sup>-5</sup> mol/l로 측정되었으며, 탈이온수에서 수행된 실험에 비해 Pb<sup>2+</sup>의 평형농도가 3~4배 높게 측정되었다. 선행 연구에서의 결과와 비교하면, 본 실험에서의 Pb<sup>2+</sup> 평형농도가 다소 높게 측정되었는데, 특히 CO<sub>2</sub> 포화 용액의 경우에서 차이가 가장 크게 나타난 것으로 미루어 실험 결과간의 이러한 차이는 CO<sub>2</sub> 농도 측정 방법과 CO<sub>2</sub> 포화 농도 설정 등 실험 방법의 차이에 기인한 것으로 판단되었다. 동일한 온도 조건에서 같은 시간동안 반응한 시료에서는 초기 CO<sub>2</sub> 농도가 높을수록 즉, 용액의 초기 pH가 낮을수록 보다 많은 Pb<sup>2+</sup>가 용출되었는데, 이는 방연석의 용해율과 용액의 pH 사이에 상관관계가 존재하는 것으로 해석되었다.

4.2. 방연석 용해 반응의 동력학적 해석

방연석은 용해과정에서 H<sup>+</sup>과 반응하여 Pb<sup>2+</sup>와 HS<sup>-</sup>로 해리되며, 생성된 Pb<sup>2+</sup>는 pH나 Eh 등 주변 환경 조건에 따라 용액 내 OH<sup>-</sup>나 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 반응하여 PbOH<sup>+</sup> 또는 PbHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>를 형성하는 등 다양한 화학종으로 존재하게 된다. 이산화탄소 용액 내에서 일어나는 방연석의 용해 반응을 단계적으로 일어나는 화학식으로 표현하면 식 (2)-(5)와 같이 나타낼 수 있다.



여기서 {PbSH<sup>+</sup>}는 방연석 표면으로의 H<sup>+</sup> 흡착으로 형성된 표면 복합체(surface complex)를 나타낸다.

본 연구에서 수행된 CO<sub>2</sub> 용액 내 방연석의 용해실험 결과를 동력학적으로 해석하기 위하여 반응 시간에 따른

용존 Pb<sup>2+</sup>의 농도 변화 측정 자료를 반응속도식(rate law)에 적용하였다. 식 (2)-(3)에 나타난 방연석과 H<sup>+</sup>의 반응식에서 반응물 H<sup>+</sup>의 반응 속도를 반응 시간 동안의 농도 변화율로 표현하면, 다음과 같은 반응속도식으로 나타낼 수 있다(Zhang et al., 2007).

$$R_H = dC_H/dt = k[H^+]^n \tag{6}$$

여기서, R<sub>H</sub>는 H<sup>+</sup>의 반응을 [ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>], C<sub>H</sub>는 H<sup>+</sup>의 농도 [ML<sup>-3</sup>], t는 반응 시간 [T], [H<sup>+</sup>]는 H<sup>+</sup>의 활동도, k는 방연석 용해 반응의 속도상수 [ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>], n은 반응차수이다. 또한, 식 (2)-(3)에 나타난 바와 같이, 반응물 H<sup>+</sup>의 소멸률은 생성물 Pb<sup>2+</sup>의 생성율과 같으므로, Pb<sup>2+</sup>의 생성률, R<sub>Pb</sub>은 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{Pb} = dC_{Pb}/dt = k[H^+]^n \tag{7}$$

여기서, R<sub>Pb</sub>는 Pb<sup>2+</sup>의 생성률 [ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>], C<sub>Pb</sub>는 용존 Pb<sup>2+</sup>의 농도 [ML<sup>-3</sup>]이다. 가수분해로 인한 암석의 용해 반응 속도는 pH로 표현되는 H<sup>+</sup>의 농도에 직접적인 영향을 받으므로, 본 연구에서는 Pb<sup>2+</sup>의 용해 반응 속도를 반응물 H<sup>+</sup>의 농도만의 함수로 가정하고, Pb<sup>2+</sup>의 농도가 선형적으로 증가하는 반응 초기(15°C 실험의 경우 반응 초기 168시간 동안, 25°C와 35°C 실험의 경우 반응 초기 48시간)의 실험 자료를 이용하여 용해 반응에 대한 속도 분석을 수행하였다. 이를 통하여 특정 반응 온도와 용존 이산화탄소 농도에 대한 방연석의 용해율을 계산하였으며, 그 결과는 Table 3에 정리한 바와 같다. Table 3에 나타난 바와 같이 방연석의 용해로 인한 용존 Pb<sup>2+</sup> 농도의 증가 속도는 온도가 증가함에 따라 빨라지며, 같은 온도에서는 CO<sub>2</sub> 농도가 높은 용액에서 더 증가하는 것으로 나타났다.

Pb<sup>2+</sup>의 생성율을 용해 반응 실험에서 측정된 pH 값으로 표현하기 위하여, 식 (7)을 log를 포함하는 선형식으로 표현하면 식 (8)과 같다.

$$\log R_{Pb} = \log k - n \cdot pH \tag{8}$$

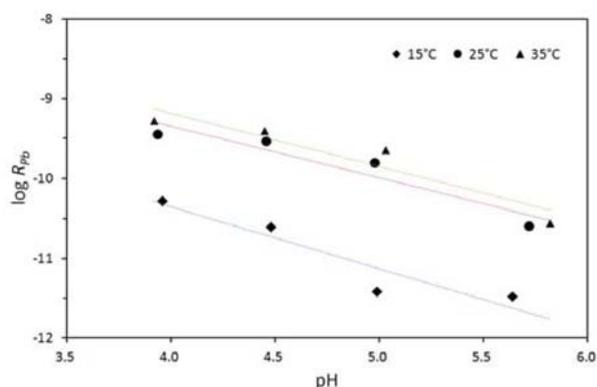
여기서, pH는 반응 전 이산화탄소 수용액의 초기 pH를

Table 3. Dissolution rates of Pb<sup>2+</sup> in solutions with different CO<sub>2</sub> concentration

Temperature (°C)	Dissolution rate of Pb <sup>2+</sup> (mg/L · sec)			
	A	B	C	D
15	5.15 × 10 <sup>-11</sup>	2.47 × 10 <sup>-11</sup>	3.78 × 10 <sup>-12</sup>	3.28 × 10 <sup>-12</sup>
25	3.50 × 10 <sup>-10</sup>	2.90 × 10 <sup>-10</sup>	1.55 × 10 <sup>-10</sup>	2.53 × 10 <sup>-11</sup>
35	5.24 × 10 <sup>-10</sup>	3.93 × 10 <sup>-10</sup>	2.24 × 10 <sup>-10</sup>	2.76 × 10 <sup>-11</sup>

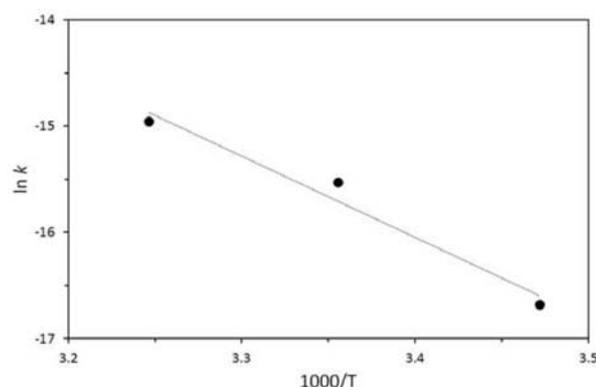
**Table 4.** Initial pH and linear regression equations

Temperature	Solution	Initial pH	log $R_{pb}$	Linear equation
15°C	A	3.96	-10.2919	$\log R_{pb} = -7.2456 - 0.7773 \text{ pH}$
	B	4.48	-10.6075	
	C	4.99	-11.4223	$k = 5.6807 \times 10^{-8} \text{ [mol/l} \cdot \text{sec]}$
	D	5.64	-11.4845	
25°C	A	3.94	-9.4557	$\log R_{pb} = -6.7456 - 0.6502 \text{ pH}$
	B	4.46	-9.5375	
	C	4.98	-9.8103	$k = 1.7964 \times 10^{-7} \text{ [mol/l} \cdot \text{sec]}$
	D	5.72	-10.5973	
35°C	A	3.92	-9.2803	$\log R_{pb} = -6.4981 - 0.6713 \text{ pH}$
	B	4.45	-9.4062	
	C	5.03	-9.6503	$k = 3.1761 \times 10^{-7} \text{ [mol/l} \cdot \text{sec]}$
	D	5.82	-10.5586	



**Fig. 5.** Relationships between dissolution rates and initial solution pH.

의미한다. Fig. 5는 실험 조건과 결과를 이용하여 식 (7)에 나타난 초기 pH와  $\log R_{pb}$ 의 관계를 도시한 것으로, 모든 반응 온도에 대하여  $\log R_{pb}$ 와 용액의 반응 초기 pH 사이에 뚜렷한 선형 관계가 존재함을 보여주었다. 이 결과로부터 회귀분석을 통하여 도출된 선형 회귀식은 Table 4에 정리한 바와 같다. 선형 회귀식의 기울기는 식 (8)에 표현된 반응차수  $n$ 이며, 수직축에 대한 절편은  $\log k$ 로서,  $\log k$ 로부터 속도상수  $k$ 를 계산할 수 있다. 각 반응 온도에 대한 방연석 용해 반응의 속도상수  $k$ 는 15°C, 25°C, 35°C에서 각각  $5.68 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ ,  $1.80 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ ,  $3.18 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ 로 계산되었으며, 이는 반응 온도가 높아짐에 따라 방연석의 용해 반응이 촉진된 것으로 해석될 수 있다. 반응 온도의 증가가 반응 속도에 직접적인 영향을 미치는 현상은 일반적으로 반응물 분자의 충돌에 의해 반응이 유도된다는 충돌 모형 이론으로 설명될 수 있다. Arrhenius는 반응 온도가 증가함에 따라 분자 사이의 충돌 횟수가 지수적으로 증가하는 현상을 실



**Fig. 6.** Relation between rate constant and temperature.

험을 통하여 증명하였으며, 이러한 현상을 이론적으로 설명하기 위하여 반응이 시작되기 위해 충돌 분자에게 필요한 최소의 운동에너지를 활성화 에너지(activation energy;  $E_a$ )로 정의하였다(Brown et al., 2014). 식 (9)는 Arrhenius 식을 적용하여 방연석의 용해 반응 속도에 대한 반응 온도의 관계를 나타낸 것이다.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{9}$$

여기서,  $A$ 는 빈도계수 [ $\text{mol/l} \cdot \text{sec}$ ],  $E_a$ 는 활성화 에너지 [ $\text{J/mol}$ ],  $R$ 은 기체 상수 [ $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ],  $T$ 는 절대 온도 [ $\text{K}$ ]이며, 식 (9)를 선형화하면 다음과 같은 선형 함수로 표현할 수 있다.

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \tag{10}$$

Fig. 6은 Table 4에 정리된 반응 온도에 대한 용해율 상수의 계산 결과를 식 (10)에 적용하여  $\ln k$ 와  $1/T$ 의 관

계를 도시한 것으로,  $\ln k$ 와  $1/T$  사이에는 뚜렷한 선형의 상관 관계를 보였으며, 선형회귀분석을 통한 회귀식의 기울기와 수직축에 대한 절편은 각각 7659.8과 9.9971로 산정되었다.

$$\ln k = 9.9971 - 7.6598 \times 1000/T \quad (11)$$

회귀식으로부터 방연석 용해 반응의 활성화 에너지를 산출하기 위하여 식 (11)의 기울기에 기체상수를 대입하면, 본 연구에서 수행된 실험의 결과로부터 계산된 방연석 용해 반응의 활성화 에너지는 63.68 kJ/mol인 것으로 나타났다. 암석의 용해 반응에 대한 다양한 선행 연구에서 활성화 에너지의 크기는 해당 반응 기작의 속성을 설명하는데, 일반적으로 낮은 범위의 활성화 에너지(10~21 kJ/mol)는 해당 반응이 확산 기작에 의해 지배됨을 의미하며, 상대적으로 높은 범위의 활성화 에너지(40~90 kJ/mol)는 해당 반응이 화학적 반응에 의해 지배되는 것으로 해석된다(Lasaga, 1981). 따라서 본 연구에서 수행된 이산화탄소 용액 내 방연석의 용해 반응으로부터 도출된 활성화 에너지에 따르면 이 반응이 방연석의 표면에서 일어나는 화학적 반응에 의해 지배되는 반응으로서 전반적인 반응 속도는 방연석 표면에서의 PbS의 해리 반응에 의해 결정되는 것으로 판단되었다. 본 연구에서 수행된 실험은 천부 대수층 지하수 내로 유입된 지중저장 이산화탄소의 용존 농도의 차이가 방연석의 용해도 변화에 미치는 영향을 실험에서 구현된 제한된 환경 조건 하에서 규명하기 위한 것으로, 다양한 광물상이 혼재하는 실제 대수층 내에서 특정 광물의 용해 반응을 모사하기 위해서는 지화학적 환경에 대한 보다 세밀한 고려가 이루어져야 할 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소의 유입으로 조성된 천부 대수층 내 산성 환경이 유해 중금속을 포함하는 암석의 용해 특성에 미치는 잠재적인 위험성을 평가하기 위하여, 대표적 유해 중금속인 납의 광석광물인 방연석을 대상으로 이산화탄소의 용해가 납 용출에 미치는 지화학적 영향에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 이를 위하여 온도와 이산화탄소의 용존 농도를 달리한 수용액 내에 파쇄된 방연석(비표면적 0.003 m<sup>2</sup>/g) 시료를 넣어 7일간 배치 실험을 실시하고, 용출된 납의 농도 변화를 규명하기 위한 ICP-OES 분석을 수행하였다. 방연석 용해에 관한 배치 실험의 결과, 탈이온수에서의 반응 결과와 비교하여 이산화탄소 포화용액에서의 반응 실험에서 용출된 납의 농도가 반

응 온도에 따라 6.7~38.8배 높게 나타났다. 이는 이산화탄소 용해로 인한 용액 내 pH 감소의 영향으로 방연석의 용해가 촉진된 결과로 판단된다. 또한 15~35°C의 온도 범위에서 이산화탄소 포화용액 내로 용출된 납의 농도는 용액의 온도가 높을수록 더 높게 나타났는데, 이 결과를 속도 법칙에 적용하여 계산된 속도상수는 15°C에서  $6.71 \times 10^{-8}$  mol/l · sec, 25°C에서  $1.77 \times 10^{-7}$  mol/l · sec, 35°C에서  $3.97 \times 10^{-7}$  mol/l · sec와 같았다. 각 온도에 대한 속도상수를 아레니우스 식에 대입하여 산정된 방연석 용해반응에 관한 활성화 에너지는 63.68 kJ/mol인 것으로 나타났다. 따라서 방연석의 용해반응은 방연석의 표면에서 일어나는 화학적 반응에 의해 지배되며, 전반적인 반응 속도는 방연석 표면에서 일어나는 PbS의 해리 반응에 의해 결정되는 것으로 판단되었다.

이 연구에서 수행된 용해 실험을 통해 도출된 결과는 향후 이산화탄소 지중저장이 실제로 실행되는 경우, 누출된 이산화탄소로 인해 야기된 천부대수층 내 중금속 거동 모의를 위한 기본입력자료 중 일부로 활용될 수 있을 것이다. 또한, 지중저장 이산화탄소의 천부대수층 유출이 초래할 수 있는 잠재적인 환경 영향을 예측할 수 있게 함으로써 이산화탄소 지중저장의 안정성과 신뢰성을 제고하는데 기여할 수 있을 것이다.

## 사 사

이 논문은 2010학년도 부경대학교 연구년 교수 지원사업에 의하여 연구되었습니다(PS-2010-0357).

## References

- Acerro, P., Cama, J., and Ayora, C., 2007, Rate law for galena dissolution in acidic environment. *Chem. Geol.*, **245**, 219-229.
- Aydogan, S., Aras, A., Ucar, G., and Erdemoglu, M., 2007, Dissolution Kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, **89**, 189-195.
- Bachu, S., 2008, CO<sub>2</sub> storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment, *Prog. Energ. Combust.*, **34**, 254-273.
- Bateman, K., Turner, G., Pearce, J. M., Noy, D. J., Birchall, D., and Rochelle, C.A., 2005, Large-scale column experiment: study of CO<sub>2</sub>, porewater, rock reactions and model test case, *Oil Gas Sci. Technol.*, **60**, 161-175.
- Brown, T.E., Eugene, H., LeMay, H., Bursten, B.E., Murphy, C., Woodward, P., and Stoltzfus, M.E., 2014, Chemistry: The Cen-

- tral Science, 13<sup>th</sup> edition, Prentice Hall, New Jersey, 1248 p.
- De Giudici, G., Rossi, A., Fanfani, L., and Lattanzi, P., 2005, Mechanisms of galena dissolution in oxygen-saturated solutions: evaluation of pH effect on apparent activation energies and mineral-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 2321-2331.
- Eisler, R., 2000, Handbook of Chemical Risk Assessment: Health hazards to humans, plant, and animals, CRC Press, Boca Raton, 4141 p.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2005, Carbon dioxide capture and storage, Cambridge University Press, Cambridge, 431 p.
- Karri, S.K., Saper, R.B., and Kales, S.N., 2008, Lead encephalopathy due to traditional medicines, *Curr. Drug Saf.*, **3**, 54-59.
- Korea Ministry of Environment, 2009, Regulations for Drinking Water Quality Standards and Examination, Drinking Water Policy Division.
- Kosnett, M.J., 2005, Lead. In: J. Brent, K.L. Wallace, K.K. Burkhardt, S.D. Phillips, J.W. Donovan (eds.), *Critical Care Toxicology*, Elsevier Mosby, Philadelphia, p. 821-836.
- Lasaga, 1981, Rate laws of chemical reactions, In: Lasaga, A.C., Kirkpatrick, R.J. (eds.), *Kinetics of Geochemical Processes*. Rev. Mineral. **8**, 1-68.
- Lashof, D.A. and Ahuja, D.R., 1990, Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming, *Nature*, **344**, 529-531.
- Lowell, S., Shields, J., Thomas, M.A., and Thommes, M., 2004, Characterization of Porous Solids and Powders Surface Area, Porosity, and Density, Springer Science, New York, 339 p.
- Staudinger, K.C. and Roth, V.S., 1998, Occupational lead poisoning, *Am. Fam. Physician*, **57**, 719-26.
- Wang, S. and Jaffe P.R., 2004, Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO<sub>2</sub> releases from deep formations; effect of dissolution kinetics, *Energ. Convers. Manage.*, **45**, 2833-2848.
- Zhang, S., Li, J., Whang, Y., and Hu, G., 2007, Dissolution kinetics of galena in acid NaCl solutions at 25-75°C. *App. Geochem.*, **19**, 835-841.
- Zheng, L., Apps, J.A., Zhang, Y., Xu, T., and Birkholzer, J.T., 2009, On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO<sub>2</sub> leakage from deep geological storage, *Chem. Geol.*, **268**, 281-297.