



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월08일
 (11) 등록번호 10-1610259
 (24) 등록일자 2016년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G01N 33/24 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0123688
 (22) 출원일자 2014년09월17일
 심사청구일자 2014년09월17일
 (65) 공개번호 10-2016-0033336
 (43) 공개일자 2016년03월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 비특허문헌3*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 오참뜻
 서울 양천구 목동중앙본로29길 20-13, 지층 (목동, 동성하이츠빌)
 지상우
 대전 유성구 유성대로 1741, 102동 1402호 (전민동, 세종아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 임승섭

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김도현

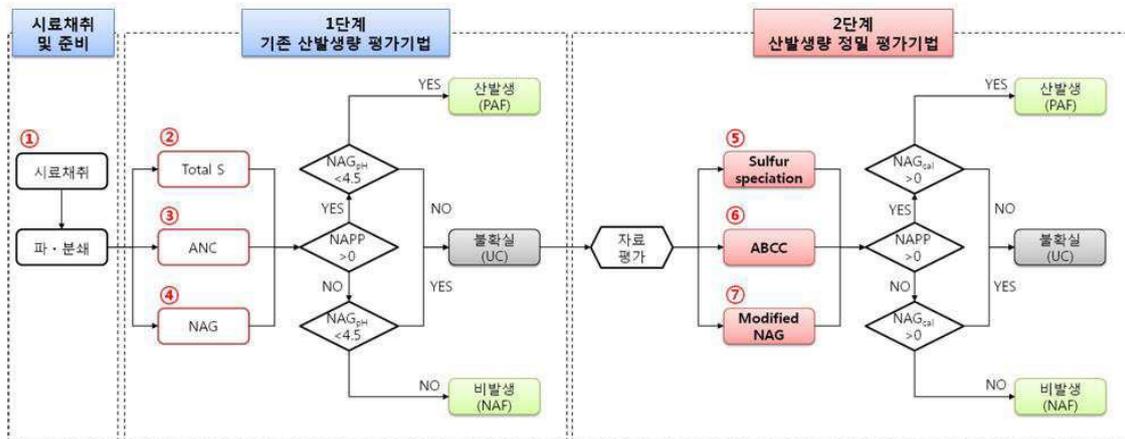
(54) 발명의 명칭 **광산 폐기물 산 발생량 평가 및 결정방법**

(57) 요약

본 발명은 광산 폐기물의 산 발생량을 평가하기 위한 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 광산 폐기물의 산 발생량 평가 및 결정방법은, 시료에 대하여 ABA(Acid Base Accounting) 시험과 NAG(Net Acid Generation) 시험을 통해 시료의 산발생 여부를 산발생군, 산비발생군, 불확실군으로 분류하는 선행 (뒷면에 계속)

대표도 - 도4



평가단계 및 선행평가단계에서 불확실군으로 판명된 시료에 대하여 정밀평가단계를 수행한다.

정밀평가단계는 시료 내 포함된 황화광물의 화학종 분석을 통해 산성배수를 발생시킬 수 있는 화학종으로 이루어진 황화광물의 총량을 측정하여 시료의 산발생능으로 환산하는 제1시험단계, 시료에 대하여 ABCC 시험방법을 적용하여 시료의 중화능을 측정하는 제2시험단계, 시료에 대하여 NAG 시험방법을 수행한 후, NAG 시험방법 과정에서 발생하는 유기산에 의한 영향을 배제하도록 NAG 시험방법을 거친 혼탁액을 다시 산화시켜 유기산을 산화분해시킨 후 시료의 산발생량을 측정하는 제3시험단계 및 제1시험단계 내지 제3시험단계의 결과값을 이용하여 시료의 산 발생 개연성을 평가하는 평가단계를 포함하는 것에 특징이 있다.

(72) 발명자

임길재

대전 유성구 가정로 63, 110동 707호 (신성동, 럭키하나아파트)

정영욱

대전 유성구 왕가봉로 23, 1110동 202호 (노은동, 열매마을11단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2012-022
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	주요사업-기관고유입무형
연구과제명	광산개발에 따른 지질환경재해 확산제어 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2012.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

암석 시료의 산 발생 여부를 평가하기 위한 것으로서,

상기 시료에 대하여 ABA(Acid Base Accounting)시험과 NAG(Net Acid Generation)시험을 통해 상기 시료의 산 발생 여부를 산발생균, 산비발생균, 불확실균으로 분류하는 선행평가단계; 및 상기 선행평가단계에서 불확실균으로 판명된 시료에 대하여 정밀평가단계;를 수행하며,

상기 정밀평가단계는,

상기 시료 내 포함된 황화광물의 화학종 분석을 통해 산성배수를 발생시킬 수 있는 화학종으로 이루어진 황화광물의 총량을 측정하여 상기 시료의 산발생능으로 환산하는 제1시험단계;

상기 시료에 대하여 ABCC 시험방법을 적용하여 상기 시료의 중화능을 측정하는 제2시험단계;

상기 시료에 대하여 NAG 시험방법을 수행한 후, 상기 NAG 시험방법 과정에서 발생하는 유기산에 의한 영향을 배제하도록 상기 NAG 시험방법을 거친 혼탁액을 여과한 후 과산화수소를 투입하고 끓는점 이상으로 가열하여 다시 산화시킴으로써 상기 유기산을 산화분해시킨 후 상기 시료의 산발생량을 측정하는 제3시험단계; 및

상기 제1시험단계 내지 제3시험단계의 결과값을 이용하여 상기 시료의 산 발생 개연성을 평가하는 평가단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광산 폐기물 산 발생량 평가 및 결정방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 시료에서 황화광물을 산발생 황화물, 산발생 황산염, 비산발생 황산염 및 기타 황으로 분류한 후, 상기 제1시험단계에서는 상기 황화광물 중 산발생 황화물과 산발생 황산염만의 총량을 구하여 산발생능으로 환산하는 것을 특징으로 하는 광산 폐기물 산발생량 평가 및 결정방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산발생 황산염의 총량을 측정하기 위해서 KCl 추출법을 사용하며,

상기 산발생 황화물의 총량을 측정하기 위해서 CRS 시험을 사용하는 것을 특징으로 하는 광산 폐기물 산발생량 평가 및 결정방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2시험단계에서 시료에 염산을 반복하여 투입하면서 목표 pH에 도달할 때까지 적정을 수행하되, 염산을 1회 투입시 1,000초 이상의 반응시간을 두고 교반하는 것을 특징으로 하는 광산 폐기물 산발생량 평가 및 결정방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3시험단계에서 상기 시료의 산발생량 측정은, 상기 유기산을 산화분해 시킨 후의 혼탁액에 대하여 적정을 통해 측정하는 Extended NAG 방법 또는 이온분석을 통해 측정하는 Calculated NAG 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 광산 폐기물 산발생량 평가 및 결정방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 평가단계에서는,

상기 제1시험단계의 결과값인 시료의 산발생능과 상기 제2시험단계의 결과값이 산중화능의 차이값을 구하여 제1 산발생량으로 결정하고,

상기 제1산발생량과 상기 제3시험단계의 결과값이 제2산발생량을 각각 X축 및 Y축으로 설정한 후, X축과 Y축에 의하여 만들어지는 1사분면에 해당하는 시료는 산발생 시료로, 2사분면 및 4사분면에 해당하는 시료는 불확실 시료로, 3사분면에 해당하는 시료는 산비발생 시료로 평가 및 결정하는 것을 특징으로 하는 광산 폐기물 산발생량 평가 및 결정방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환경 복원과 관련된 기술로서, 더욱 상세하게는 광산폐기물인 광미 또는 토목공사 등으로 노출된 암석이나 폐석 더미가 우수 또는 지하수와 접촉하여 산성배수(Acid drainage)를 발생시킬 수 있는 가능성이 있는지를 평가하고 결정하기 위한 산 발생량 결정방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광산개발 및 토목공사와 같이 자연을 대상으로 하는 인간의 개발활동은 지반 내 화학적으로 안정한 암석을 교란하여 대기 및 물에 노출시킨다. 이때 암석 내 황을 포함하는 광물들은 산화과정을 통해 산성배수를 발생시킬 수 있다. 산성배수는 일반적으로 낮은 pH와 높은 중금속 및 황산염 농도를 보이며 생태계에 악영향을 끼칠 뿐만 아니라 수계에 침전되는 철 산화물(적화현상, 도 1의 사진 참고) 및 알루미늄 산화물(백화현상, 도 2의 사진 참고)은 자연경관을 심각하게 훼손한다.

[0003] 이러한 산성배수로부터의 피해를 최소화하기 위해서 특정 지역이 지질학적으로 산성배수를 발생시키는지 여부를 사전에 평가하여 결정하는 기술이 반드시 필요하다.

[0004] 암석시료의 산발생량을 평가하기 위한 방법은 1970년대 이후 다양한 연구자들에 의해 지속적으로 연구되어왔다. 이러한 평가기법들은 실험에 사용되는 화학약품 및 반응온도, 반응시간 등에 있어 다소 차이를 보이나 암석시료가 가진 최대 산발생능과 산중화능을 물리화학적인 실험방법을 통해 강제적으로 구현해내고 이를 이용해 산발생량(=산발생능-산중화능)을 계산한다는 점에서 서로 유사하다.

[0005] 현재까지 암석시료의 산발생량을 평가하기 위해 국내외에서 주로 사용하는 평가기법은 ABA (Acid Base Accounting) (Sobek et al., 1978) 시험과 NAG(Net Acid Generation) (Miler et al., 1997) 시험을 병행하여 그 결과를 동시에 고려하는 방법이다. ABA 시험은 총 황함량(Total S) 분석과 ANC(Acid Neutralizing Capacity) 시험으로 구성되며 각각은 산발생능(MPA; Maximum Potential Acidity)과 산중화능을 도출하는 실험으로 두 결과의 차를 구해 산발생량을 예측할 수 있다.

[0006] ABA 시험을 통해 구한 산발생량은 NAPP(Net Acid Producing Potential = Tota S - ANC)로 불리며 0보다 큰 경우 산을 발생, 0 보다 작은 경우 산을 발생하지 않는 시료로 분류된다. NAG 시험은 실험 특성상 산발생능과 산중화능이 모두 고려된 산발생량을 직접 구할 수 있다. 또한 NAG 시험의 최종 pH(NAGpH) 값은 산발생량을 직접적으로 의미하진 않지만 산발생 여부를 간접적으로 판단할 수 있는 지표이다. pH 4.5를 기준으로 NAGpH가 이보다 작은 경우 산을 발생하는 시료로, 4.5 보다 큰 경우 산을 발생하지 않는 시료로 분류된다. ABA 시험에서 구한 NAPP와 NAG 시험에서 구한 NAGpH를 함께 고려하면 시료의 산발생 여부를 평가할 수 있다.

[0007] 도 3의 그래프는 기존 산발생량 평가 기법을 통해 암석시료의 산발생량을 평가한 사례이다. 도 3에 나타난 그래프의 4 사분면은 ABA 시험, NAG 시험에서 모두 산이 발생하는 것을 의미하는 영역으로 잠재적 산발생(PAF;

Potentially Acid Forming) 군으로 분류된다. 2 사분면은 두 시험에서 모두 산이 발생하지 않는 것을 의미하며 산 비발생(NAF; Non-Acid Forming) 군으로 분류된다. 다만, 1, 3 사분면에 존재하는 시료는 두 시험결과가 서로 상이한 경우이며 불확실(UC; Uncertain) 군으로 분류된다. 시료가 불확실 군으로 판정되는 이유는 ABA 시험과 NAG 시험이 전제하고 있는 가정들에 기인한다.

[0008] 먼저 ABA 시험의 Total S 실험의 경우 시료 내 존재하는 모든 황이 산을 발생시키는 대표적인 광물인 황철석(Pyrite) 형태로 존재한다고 가정하고 시료 내 총 황 함량을 측정된 후 화학양론적 방법을 통해 이론적으로 발생 가능한 최대 산발생능을 계산한다. 하지만 일반적으로 자연상태에서 황은 황철석으로 대표되는 황화광물 외에도 황산염(Sulfate), 유기황(Organic sulfur), 유황(Elemental sulfur) 등으로 존재할 수 있고 존재 형태에 따라 산을 발생하는 양상이 달라지므로 산발생능에 큰 오차가 발생할 수 있다. 또한 ANC 시험의 경우 정해진 부피와 농도의 염산을 이용해 중화광물을 용해시키고 용해된 중화광물에 의한 산중화능을 역적정(Back titration)을 통해 계산하여 ANC(Acid Neutralizing Capacity)를 결정한다. 이때 결정된 ANC는 총량 개념의 중화능이지만 일부 중화광물은 자연상태의 pH 범위에서 발현되지 않거나 그 속도가 매우 느려 ANC에 고려될 경우 그 값을 과대평가할 수 있는 우려가 있다. NAG 시험에도 시료를 불확실 군으로 판정하는 원인이 존재한다. NAG 시험은 시료 내 존재하는 황화광물을 과산화수소를 통해 강제 산화시켜 발생하는 산의 총량을 역적정을 통해 산발생량을 계산한다. 이때 자연상태에서 산을 발생하지 않는 유기탄소 및 유기황이 과산화수소를 이용한 강한 산화조건에서 산을 발생시킬 수 있어 시료의 산발생량을 과대평가할 수 있다.

[0009] 기존 산발생량 평가기법은 그 실험방법 자체에 내재된 한계로 인해 평가 시료가 불확실군으로 분류되는 사례가 종종 발생한다. 이 경우 시료의 산발생 여부를 제대로 평가하기 위해서 시료의 풍화를 직접 모사하는 동적실험(Kinetic)을 추가로 수행하는 방법과 현장 정밀조사 등을 통해 다양한 지질학적 특성을 고려하여 시료의 산발생 여부를 판정해야 하는 방법을 수행해야 한다. 이 경우 시료의 산발생 여부를 평가하기 위해 오랜 시간과 노력이 필요하며(짧게는 수일에서 길게는 수년 소요) 연구자의 주관적 판단에 많이 의존하게 된다는 문제가 발생한다.

[0010] 기존의 평가방법의 문제점을 정리하면 아래의 표 1과 같다.

[표 1]

평가방법		주요 한계
ABA 실험	Total S	시료 내 모든 황을 황철석으로 가정
	ANC	자연상태에서 중화능 없는 물질이 반영될 수 있음
NAG 실험		강한 산화조건에서 유기산이 발생할 수 있음

[0012] 따라서 기존 산발생량 평가기법에 의해 평가되지 못한 시료의 산발생 여부를 판단할 수 있는 정밀 평가기법의 개발이 요청되고 있다.

[0013]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 광산폐기물, 폐석더미 등 암석이 지하수 또는 우수와 만나 산을 발생시킬 개연성이 있는지를 경제적이면서도 매우 정밀하게 평가하여 결정할 수 있는 산 발생 평가 및 결정방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 광산 폐기물 산발생량 평가 및 결정방법은, 암석 시료의 산 발생 여부를 평가하기 위한 것으로서, 상기 시료 내 포함된 황화광물의 화학종 분석을 통해 산성배수를 발생시킬 수 있는 화학종으로 이루어진 황화광물의 총량을 측정하여 상기 시료의 산발생능으로 환산하는 제1시험단계; 상기 시료에 대하여 ABCC 시험방법을 적용하여 상기 시료의 중화능을 측정하는 제2시험단계; 상기 시료에 대하여 NAG 시험방법을 수행한 후, 상기 NAG 시험방법 과정에서 발생하는 유기산에 의한 영향을 배제하도록 상기 NAG 시험방법을 거친 혼탁액을 다시 산화시켜 상기 유기산을 산화분해시킨 후 상기 시료의 산발생량을 측정하는 제3시험단계; 및 상기 제1시험단계 내지 제3시험단계의 결과값을 이용하여 상기 시료의 산 발생 개연성을 평가하는 평가단계;를 포함하는 것에 특징이 있다.

- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 시료에서 황화광물을 산발생 황화물, 산발생 황산염, 비산발생 황산염 및 기타 황으로 분류한 후, 상기 제1시험단계에서는 상기 황화광물 중 산발생 황화물과 산발생 황산염만의 총량을 구하여 산발생능으로 환산한다.
- [0017] 그리고, 상기 산발생 황산염의 총량을 측정하기 위해서 KCl 추출법을 사용하며, 상기 산발생 황화물의 총량을 측정하기 위해서 CRS 시험을 사용할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제2시험단계에서 시료에 염산을 반복하여 투입하면서 목표 pH에 도달할 때까지 적정을 수행하되, 염산을 1회 투입시 1,000초 이상의 반응시간을 두고 교반하는 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제3시험단계에서 상기 시료의 산발생량 측정은, 상기 유기산을 산화분해 시킨 후의 혼탁액에 대하여 적정을 통해 측정하는 Extended NAG 방법 또는 이온분석을 통해 측정하는 Calculated NAG 방법을 사용할 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 제3시험단계에서 상기 유기산을 산화분해시키기 위하여, 상기 시료에 과산화수소를 투입하고 끓는점 이상으로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 평가단계에서는, 상기 제1시험단계의 결과값인 시료의 산발생능과 상기 제2시험단계의 결과값이 산중화능의 차이값을 구하여 제1산발생량으로 결정하고, 상기 제1산발생량과 상기 제3시험단계의 결과값이 제2산발생량을 각각 X축 및 Y축으로 설정한 후, X축과 Y축에 의하여 만들어지는 1사분면에 해당하는 시료는 산발생 시료로, 2사분면 및 4사분면에 해당하는 시료는 불확실 시료로, 3사분면에 해당하는 시료는 산비발생 시료로 평가 및 결정한다.
- [0022] 한편, 본 발명에서는 암석 시료의 산 발생 여부를 평가하기 위하여, 선행평가단계와 정밀평가단계를 수행할 수 있다. 즉, 본 발명은 상기 시료에 대하여 ABA(Acid Base Accounting) 시험과 NAG(Net Acid Generation) 시험을 통해 상기 시료의 산발생 여부를 산발생군, 산비발생군, 불확실군으로 분류하는 선행평가단계: 및 상기 선행평가단계에서 불확실군으로 판명된 시료에 대하여 정밀평가단계:를 수행하여 상기 시료의 산 발생 여부를 평가하되, 상기 정밀평가단계는 앞에서 설명한 광산 폐기물 산발생량 평가 및 결정방법을 사용하는데 특징이 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 광산 폐기물의 산 발생량 평가방법은 기존의 평가방법의 내재적 한계로 지적되는 사항을 모두 개선하여 산발생 여부를 보다 명확하게 평가하고 결정할 수 있다는 이점이 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에서는 기존의 방법에 따라 선행평가를 수행하고, 선행평가에서 산발생여부가 불확실하게 판단된 시료에 대해서만 정밀평가를 수행함으로써 실험 절차의 경제성과 적용성이 향상된다.
- [0025] 본 발명에서 제시하는 정밀 평가방법은 토목공사 또는 폐광 지역의 관리에 널리 활용될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1 및 도 2는 산성광산배수에 의한 주변 환경의 피해사례 사진으로서 도 1은 철 산화물에 의한 적화현상 사례이며, 도 2는 알루미늄 산화물에 의한 백화현상 사례이다.
- 도 3의 그래프는 기존 산발생량 평가 기법을 통해 암석시료의 산발생량을 평가한 사례이다.
- 도 4에는 본 발명의 두 번째 형태의 방법이 개략적 플로우 차트로 정리되어 있으며, 도 4에서 2단계로 표시된 부분이 본 발명의 첫 번째 형태의 방법만을 나타낸 것이다.
- 도 5는 CRS 시험을 설명하기 위한 개략적 모식도이다.
- 도 6은 ABCC 시험 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 기존방법(Total S)에 의한 산 발생량(총 황 함량으로 계산)과 본 발명에서 채용한 개선방법(황의 화학종을 고려한 계산)을 이용해 얻은 산 발생량 비교결과 그래프이다.
- 도 8은 시료의 중화능을 평가하기 위해 기존방법(ANC) 및 개선방법(ABCC)을 해당 시료에 적용한 결과를 비교한 그래프이다.
- 도 9는 3개의 시료(C2,C4,D3)를 선정하여 반응 전, ABCC 반응 후, ANC 반응 후의 3가지 조건(33=9가지 경우)에

서 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 C2, C4, D3 세 시료의 XRD 데이터 및 정량분석결과 그래프이다.

도 11에는 기존의 NAG pH와 본 발명에서 채용한 Extended NAG pH를 비교한 결과 그래프가 나타나 있다.

도 12는 기존의 NAG와 본 발명에서 채용한 extended NAG 및 calculated NAG를 비교한 그래프이다.

도 13(기존방법) 및 도 14(본 발명)는 각각 기존방법 및 본 발명에 따른 방법을 통해 얻은 산발생 평가지표 간의 관계(최소자승법에 의한 상관관계 R^2)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명에 따른 산발생량 평가 및 결정방법은 앞서 살펴본 기존 산발생량 평가기법의 한계를 고려하여 이를 보완, 개선하는 실험방법들을 도입한 것에 특징이 있다. 또한 실험결과에 영향을 주지 않는 범위 내에서 사용자의 편의를 위해 실험절차를 단순화 하였다는 점에 이점이 있다.

[0028] 본 발명에서는 2가지 형태의 방법을 제시하고 있다. 첫 번째 형태의 방법은 본 발명의 핵심적 기법만으로 이루어진 것이며, 두 번째 형태의 방법은 핵심적 기법(정밀평가방법)과 선행평가방법을 조합하여 산발생량 평가의 경제성과 적용성을 확대시키고자 한 것이다.

[0029] 도 4에는 본 발명의 두 번째 형태의 방법이 개략적 플로우 차트로 정리되어 있으며, 도 4에서 2단계로 표시된 부분이 본 발명의 첫 번째 형태의 방법만을 나타낸다. 설명의 편의상 도 4의 전체를 포함하는 것을 "총괄평가방법"이라 하며, 도 4에서 2단계만을 따로 떼어 "정밀평가방법"이라 한다. 본 발명은 총괄평가방법과 정밀평가방법을 모두 포함한다.

[0030] 아래의 [표 2]는 본 발명에 따른 정밀평가방법에서 개선된 사항을 정리한 것이다. [표 2]를 참고하면 기존의 Total S 시험은 황의 화학종 분석(Sulfur speciation)으로, ANC 시험은 ABCC(Acid Buffering Characteristic Curve) 시험으로 개선하였다. 그리고 기존의 NAG 시험은 Modified NAG 시험으로 대체하였으며 세부적으로는 Extended NAG 시험 또는 Calculated NAG 시험을 수행한다.

[0031] 황의 화학종 분석(제1시험단계)은 산을 발생하는 형태의 황만 선별하는 방법으로 다시 산발생 황산염광물을 분류하는 KCl 추출법과 산발생 황화광물을 분류하는 CRS(Chromium Reducible Sulfur) 실험으로 구성된다. 따라서 황의 화학종 분석 실험을 통해 시료 내 모든 황을 황화광물로 가정하는 Total S 실험의 한계를 극복할 수 있다. 구체적인 시험 방법은 뒤에서 자세히 설명하기로 한다.

[0032] 그리고 ABCC 시험(제2시험단계)은 염산을 이용해 시료 내 중화물질과 반응시킨다는 점에서 ANC와 그 원리가 유사하나 시료를 염산과 보다 천천히, 점진적으로 반응시킨다는 점에서 차이가 있다. ABCC는 염산을 이용해 시료와 반응시키되 결정된 산을 한 번에 투입하는 ANC와 달리 적은 양의 산을 여러 번 투입한다. 또한 산을 투입하는 각 단계에서 1,000초 이상의 반응시간을 두어 투입된 산이 중화물질과 완전히 반응을 마칠 수 있는 환경을 조성한다. 이러한 실험 방법적 차이를 통해 ABCC는 산 투입량에 따른 pH 변화를 파악할 수 있다. ANC는 강한 산을 이용해 시료의 중화능 총량을 계산하므로 자연상태에서 발생되지 않을 산중화능까지 고려할 수 있으나 ABCC를 이용하면 산에 즉시 발현 가능한(Readily available) 산중화능을 구분해낼 수 있고 적정곡선의 특성을 분석해 산중화능을 발현한 물질들도 평가할 수 있다. 구체적인 시험 방법은 뒤에서 자세히 설명하기로 한다.

[0033] 그리고 기존의 NAG 실험과정에서 탄소질 성분(Carbonaceous materials)이 과산화수소에 의해 강제 산화되면 유기산이 발생되고 이는 산발생량 및 NAGpH 값에 영향을 줄 수 있다. 하지만 이러한 유기산은 황화광물에 의해 발생하는 산과 무관하며 자연상태에서 발생하지 않는 형태의 산이므로 NAG 계산에서는 배제되어야 한다. 따라서 본 발명에서 사용하는 Modified NAG 시험(제3시험단계)은 두 가지 방법(Extended NAG, Calculated NAG)을 통해서 이러한 유기산을 산발생량 평가에서 배제시킬 수 있도록 고안되었다. Extended NAG는 강한 산화조건을 추가로 조성하여 유기산을 분해시키는 방법이고 Calculated NAG는 이온분석을 통해 산발생능 및 산중화능 계산에 유기산을 배제하는 방법이다. 구체적인 시험 방법은 뒤에서 자세히 설명하기로 한다.

[0034] 이와 같이 본 발명에 따른 정밀평가방법은 황의 화학종 분석, ABCC, Modified NAG로 구성되며 기존 산발생량 평가기법과 유사한 원리, 실험방법, 데이터 해석 방법으로 시료의 산발생 여부를 평가(평가단계)한다는 특징을 갖는다. 즉, Total S를 대체하는 황의 화학종 분석을 통해 산발생능을 계산하고 ANC를 대신할 수 있는 ABCC를 통해 산중화능을 구한 뒤 두 값의 차를 통해 산발생량(NAPP)를 계산한다. 또한 NAG 실험을 개선한 Modified NAG를 통해서 산발생량(NAG)을 계산할 수 있다. 이를 기존 산발생량 평가기법과 유사하게 NAPP vs NAG 그래프에 도시

하면 1 사분면은 두 실험에서 모두 산을 발생하는 것을 의미하며 이 영역에 도시된 시료는 산발생시료(PAF)로 분류된다. 마찬가지로 3 사분면은 산 비발생시료(NAF)로 분류되며 2, 4 사분면에 도시된 시료는 불확실(UC)시료를 의미한다. 기존 산발생량 평가기법과 마찬가지로 산발생량 정밀 평가기법에서도 시료가 불확실군이 평가될 수 있으나 이론적으로 대단히 드문 경우에 발생할 수 있으며 본 연구에서도 다양한 시료를 대상으로 실험을 수행했으나 불확실군으로 평가된 시료는 발견되지 않았다.

[0035] 이하에서는 본 발명에 따른 총괄평가방법의 각 시험에 대하여 차례로 설명하기로 한다. 총괄평가방법은 크게 전처리단계, 1단계(선행평가단계) 및 2단계(정밀평가단계)로 이루어진다.

[0036] 1. 전처리 단계

[0037] 전처리 단계에서는 먼저 시료를 채취한다. 시료를 채취할 때에는 평가하고자 하는 지역을 대표할 수 있는 시료를 선택해야 한다. 이는 같은 지역 및 지질이라 할지라도 시료의 노출과 풍화정도에 따른 산발생량이 큰 차이를 보일 수 있기 때문이다. 현장에서 채취한 시료는 200번체 이하로(< 75 μm) 파분쇄, 풍건조 등의 과정을 통해 실내실험에 적합하게 전처리한다.

[0038] 2. 선행평가단계(1단계)

[0039] 선행평가단계에서는 기존에 널리 사용했던 ABA 시험 및 NAG 시험을 수행한다. ABA 시험은 다시 Total S 시험과, ANC 시험으로 구성된다.

[0040]
[0041] - Total S 시험

[0042] Total S 실험은 시료 내 포함된 총 황 함량을 구하여 이를 모두 황철석으로 가정한 후 발생 가능한 최대 산발생능을 계산하는 과정이다. 총 황 함량을 구하기 위해 다양한 방법이 존재하나 C, S 분석기, 원소분석기, XRF 등을 이용하는 것이 널리 활용되고 있다. 총 황 함량(%)에 환산변수 30.6을 곱하여 산발생능(kg H₂SO₄/t)으로 환산한다. 다만 % CaCO₃로 환산할 경우 환산변수 3.13을 곱한다. 산발생능을 표현하는 단위는 크게 kg H₂SO₄/t과 % CaCO₃ 두 가지로 나뉘며 전자는 발생하는 산의 총량 개념에서의 단위이고 후자는 이를 중화하는 중화제의 양을 의미한다고 할 수 있다. 시험 목적에 따라 사용할 단위를 결정하고 나머지 시험에서 결정될 산중화능 및 산발생량도 같은 단위를 사용한다.

[0043] - ANC 시험

[0044] ANC 시험에서는 먼저 8% 염산 1~2방울을 시료와 반응시켜 발생하는 기포 정도에 따라 아래의 [표 2]를 참조하여 투입되는 염산 및 적정제를 결정한다(Fizz 평가). 시료의 ANC를 예측할 수 있으면 이 단계를 생략할 수 있다.

[0045] [표 2]

반응정도	기포발생 등급	HCl		NaOH
		(M: molarity)	Vol(ml)	(M: molarity)
무 반응	0	0.5	4	0.1
미약한 반응	1	0.5	8	0.1
중간 반응	2	0.5	20	0.5
강한 반응	3	0.5	40	0.5
매우 강한 반응	4	1.0	40	0.5
	*5	1.0	60	0.5

[0046] *5는 매우 높은 ANC 물질, 예를 들어 석회석인 경우 사용(400kgH₂SO₄/t)

[0047] 그리고 전처리된 시료 2 g과 1 단계에서 결정된 염산을 250 ml 플라스크에 넣고 증류수 20 ml를 이용해 벽면에 묻은 시료 및 염산을 모두 반응시킨다. 이때 시료가 없는 대조군 (blank)을 동일한 절차로 실험하되 매우 중요한 변수이므로 각 기포발생 등급마다 2개 이상의 대조실험을 수행하여 평균값을 이용하는 것이 좋다.

[0048] 이후, 혼탁액이 담긴 플라스크를 가열판 위에서 80-90C 까지 상승시켜 반응이 종료될 때까지(최소 2시간) 가열한다. 이때 혼탁액의 급격한 증발을 막기 위해 유리접시를 덮어두고 가열하는 중에 간간히 혼탁액을 흔들어주거나 증류수를 첨가해주어 균일한 실험조건을 유지한다.

[0049] 그리고 반응이 완료된 혼탁액에 증류수를 투입하여 부피를 125 ml로 맞춘 후 실온까지 감온시킨다. 혼탁액의 pH를 측정하고 아래의 [표 3]에 근거하여 실험의 적정성을 평가한다.

[0050] [표 3]

pH 측정값	염산농도 및 투입량의 적정성
0.8 ~ 1.5	정상
1.5 이상	높은 기포발생 등급으로 재 실험
0.8 이하	낮은 기포발생 등급으로 재 실험

[0051]

[0052] 이후, 1단계에서 결정된 수산화나트륨을 이용해 혼탁액을 pH 7까지 적정한다. 이때 pH 5에 도달하면 30% 과산화수소 1~2방울을 첨가하여 철 이온을 산화시키는 과정을 반드시 수행한다.

[0053] 최종적으로 ANC 값을 아래의 식에 의하여 구한다.

[0054]
$$ANC(kgH_2SO_4/t) = \frac{\text{시료와 반응한염산}(ml) \times \text{염산농도}(M) \times 49}{\text{시료무게}(g)}$$

[0055] ANC 시험은 산중화능을 구하기 위한 실험으로 산을 중화할 수 있는 대표적인 중화물질이 탄산칼슘 및 탄산마그네슘이라고 간주하는 것에서 시작한다. 이 실험방법은 탄산염(carbonate)이 산과 활발하게 반응한다는 것에 착안하여 농도와 부피를 아는 산을 시료와 반응시킨다. 이때 산과 탄산염의 반응으로 발생하는 CO₂의 양을 통해 탄산염 함량을 대략적으로 파악하여 산의 투입량을 결정하는 것을 Fizz 평가라고 한다.



[0057] Fizz 평가의 기포발생 등급에 따라 염산의 농도 및 부피를 결정하는 예시를 위 실험절차에 나타내었다. 하지만 Fizz 평가는 매우 주관적인 실험이므로 이에 따른 염산농도가 큰 의미를 갖는 것은 아니며 실험의 편의를 위해 추천된 값이니 이를 참고하여 사용자의 편의에 따라 합리적으로 수정할 수 있다. Fizz 평가를 통해 결정된 염산이 시료와 반응을 마친 뒤 용액의 pH를 측정하면 해당 염산의 양이 적당했는지 평가할 수 있다. 보다 정확하게 산중화능을 평가하기 위해서는 ANC를 반복적으로 수행하여 적당한 염산 투입량을 결정하는 과정이 필요하다.

[0058] 투입된 염산을 시료와 반응시킬 때 반응속도를 향상시키기 위해서 혼탁액의 온도를 약 80-90 C로 설정하여 반응이 종료될 때까지(더 이상 기체가 발생하지 않아 입자들이 바닥에 완전히 가라앉은 상태) 유지하되 최소 2시간은 가열해야 하며 간간히 용액을 흔들어주고 증발된 물을 채워 일정한 부피를 유지해야한다. 이 과정을 통해 모든 탄산염 광물은 산을 소모하며 용해된다고 가정한다.

[0059] 반응이 완료된 혼탁액은 온도를 상온으로 낮춘 후 pH를 측정하여 염산 투입량의 적정성을 확인한다. 시료와 반응하지 않고 남아있는 산의 양은 Fizz 평가에서 결정된 수산화나트륨을 이용해 pH 7까지 역적정(back titration)을 통해 도출한다. 이때 사용되는 적정제 또한 실험의 용이성을 고려하여 사용자가 합리적으로 조절할 수 있다. 투입된 산의 양과 소모되지 않은 산의 차를 구하면 시료와 반응한 산 소모량을 계산할 수 있고 단위환산을 통해 산중화능을 구할 수 있다. 다만, 적정하는 과정에서 pH 5에 도달한 혼탁액에 30% 과산화수소 2방울을 투입한 후 약 5분 동안 반응시켜 혼탁액의 산화반응을 유지한다. 이 과정을 통해 혼탁액 내에 존재하는 Fe²⁺의 산화를 촉진시켜 산중화능이 과대평가되는 것을 최소화 할 수 있다.

[0060] - NAG 시험

[0061] NAG 시험에서는 먼저 200번체 이하로 파쇄하고 풍건조하여 전처리한 시료를 2.5 g 계량하여 500 ml 비이커에 넣는다. 그리고 15% 과산화수소 250 ml을 위 반응용기에 넣어 실험을 시작하며 유리접시로 용기 상단을 덮는다. 이때 황 함량이 높은 시료의 경우 과산화수소와 반응하면서 급격히 끓는 현상이 발생하여 용기 외부로 고온의 혼탁액이 넘치거나 튈 수 있다. 이러한 시료의 경우 시료의 무게를 줄이거나 증류수를 이용해 반응을 늦추는 방법을 사용할 수 있다. 그리고 과산화수소가 시료와 산화반응을 할 때 유해가스가 발생할 수 있으므로 후드 안에서 실험해야하며 반응이 종료될 때까지 혼탁액을 간간히 교반해주거나 증류수를 투입하여 증발된 혼탁액을 채

위준다. 혼탁액의 기포 발생이 중단되고 시료가 혼탁액 내에 침전되어 맑아질 때 실험이 종료된 것으로 간주한다. 시료에 따라 반응시간은 수 시간에서 수십 시간까지 다양하다. 반응이 종료된 혼탁액은 가열판을 이용해 80~90C에서 최소 2시간 이상 가열시켜 잉여 과산화수소를 분해한다. 이때 증류수를 적절히 투입하여 시료의 부피를 유지한다. 반응이 완료된 혼탁액은 상온으로 감온시키고 증류수를 이용해 비이커 내부에 묻은 용액을 헹구내고 부피를 250 ml로 맞춘다. 이 용액의 pH를 측정하면 NAGpH가 된다. NAGpH가 2 이상이면 0.1 M의 수산화나트륨을 이용하고 2 이하이면 0.5 M의 수산화나트륨을 이용해 혼탁액의 pH를 4.5로 적정한다.

$$NAG (kg H_2SO_4/t) = \frac{\text{투입된 } NaOH \text{ 부피}(ml) \times \text{투입된 } NaOH \text{ 농도}(M) \times 49}{\text{시료 무게}(g)}$$

[0062]

[0063]

NAG 실험은 강력한 산화제인 과산화수소를 시료와 반응시켜 시료의 풍화를 빠른 시간 내에 모사하는 실험이다. 투입된 과산화수소는 시료 내 산화 가능한 형태의 황화광물(Available sulfide mineral)과 반응하여 산발생능을 발현하게 되고 이렇게 발생된 산은 동시에 시료 내 산중화능을 발현하는 광물과 반응하게 된다. 따라서 NAG 실험은 산발생능과 산중화능을 별개의 실험으로 도출했던 ABA 실험과는 달리 한 번의 실험으로 산발생능과 산중화능이 고려된 최종 산발생량을 측정할 수 있는 실험이다. 또한 NAG 실험은 이론적으로 최대 산발생능과 최대 산중화능을 도출하는 ABA와 달리 과산화수소와의 반응 내에서 발현 가능한 산발생량을 고려한다. NAG 실험은 과산화수소를 이용해 잠재적으로 산발생능을 가진 광물을 강제 산화시키는 과정이므로 NAG 실험을 통해 계산되는 산발생량은 시료의 산중화능이 부족하면 양수, 산중화능이 충분히 발현되어 산발생능과 모두 반응하면 0이 되며 직접적으로 산중화능의 총량을 구할 순 없다. 다만 반응용액의 pH(NAGpH)를 측정하면 간접적으로 이를 평가할 수 있다. NAGpH는 4.5를 기준으로 그 이하이면 산을 발생하는 시료, 그 이상이면 산을 발생하지 않는 시료로 간주한다.

[0064]

상기한 바와 같이 선행평가단계에서는 기존에 널리 사용되던 ABA 시험과 NAG 시험을 통해 시료의 산발생 여부를 판정하여, 산발생균, 산비발생균, 불확실균으로 분류한다. 그리고 선행평가단계에서 불확실균으로 판명된 시료에 대해서는 후속적으로 제2단계(정밀평가단계)를 수행한다. 모든 시료에 대하여 처음부터 정밀평가단계를 수행하여 산발생 여부를 판단할 수도 있지만, 정밀평가는 선행평가단계에 비하여 복잡하고 많은 시간이 소요되므로, 불확실균에 대해서만 정밀평가를 수행하는 것이 바람직하다. 또한 선행평가단계에서 산발생균과 산비발생균으로 분류된 시료는 정밀평가를 수행하더라도 동일하게 판정되므로 평가의 경제성을 위해 상기한 바와 같이 선행평가를 먼저 수행한 후 불확실균으로 판정된 시료에 대해서만 정밀평가를 수행하는 것이다.

[0065]

3. 정밀평가단계(2단계)

[0066]

정밀평가단계는 시료 내 황의 화학종 분석을 통하여 특히 산을 발생시킬 수 있는 황산염과 황화물의 총량을 구하는 제1시험단계(sulfur speciation)와, 시료의 중화능을 측정하는 제2시험단계(ABCC 시험)와, NAG 시험을 통해 발생되는 유기산의 영향을 배제한 후 산발생량을 측정하는 제3시험단계(modified NAG) 및 제1시험단계 내지 제3시험단계에서 측정된 값을 이용하여 시료의 산발생 여부를 판정하는 평가단계로 이루어진다. 차례대로 설명한다.

[0067]

- Sulfur speciation(제1시험단계)

[0068]

Sulfur speciation은 다시 KCl 추출법과 CRS 시험을 통해 시료 내 산을 발생시킬 수 있는 황산염의 양(KCl 추출법)과 황화물(CRS 시험)의 양을 구한다.

[0069]

* KCl 추출법

[0070]

KCl 추출법은 황산염 광물이 KCl에 잘 용해된다는 특성에 착안한 실험으로 시료와 KCl 용액을 반응시키고 여기서 발생한 산도를 적정을 통해 측정하는 것을 기본으로 한다. KCl 용액은 사용 전 비활성 기체인 아르곤을 충분히 공급해 용액 내 산소를 최대한 제거해야 한다. 이는 KCl 용액 내 산소가 시료와 반응하면 의도하지 않은 황화광물이 일부 산화될 수 있기 때문이다. KCl 용액을 통해 용해되는 황산염 광물은 산발생 황산염과 산 비발생 황산염으로 나뉘는데 이 중 산발생 황산염을 측정할 때에는 역적정(back titration)을 이용하며 그 방법은 ANC

와 NAG를 계산할 때 사용했던 방법과 동일하다. 시험을 예시하면 아래의 1~8과 같다.

[0071] [KCl 추출법 시험 예시]

[0072] 1. 아르곤 가스로 30분 이상 충전된 1 M KCl 용액을 준비한다.

[0073] 2. 75 (200번체) 이하로 체질된 시료 2 g을 정량하여 125 ml 반응용기에 담고 준비된 KCl 용액 80 ml를 시료가 담긴 반응용기에 담는다.

[0074] 3. 반응용기 상단에 남아있는 빈 공간 내 산소를 제거하기 위해 아르곤 가스를 충전하고 반응용기를 잘 밀봉한다.

[0075] 4. 시료와 KCl 용액이 담긴 반응용기를 1시간 동안 지속적으로 교반한다.

[0076] 5. 반응이 끝나면 0.45 필터용지를 이용해 반응용액을 걸러낸다.

[0077] 6. 반응용액 중 일부(약 30~50 ml)를 추출하여 적정제(NaOH)를 이용해 pH 7.0까지 적정하여 acidity를 구한다. 단 pH 5.0 부근에서 과산화수소 약 2방울(20uL)를 투입하여 용액 내 용존 철 산화과정을 수행한다. 적정할 때에는 반응용액의 pH가 4 미만인 경우에는 0.1M의 NaOH를 4 이상일 경우에는 0.01M의 NaOH를 사용하여 적정할 수 있다.

[0078] 7. 남은 용액을 통해 용존 S, Fe, Ca, Mg, Al, Na 농도를 측정하여 이온분석을 수행한다. 이 과정을 통해서 산 발생 및 산 비발생 황산염광물의 총량을 계산할 수 있다. 총 황산염광물의 함량이 아닌 산발생 황산염광물만 필요한 경우 이 단계를 생략할 수 있다.

[0079] 8. 최종적으로 구하는 황산염의 양은 아래의 식에 의하여 구한다.

$$Acid\ Forming\ Sulfate(\%) = \frac{NaOH부피(ml) \times NaOH농도(M) \times KCl부피(ml) \times (32.06/2)}{시료무게(g) \times 적정에\ 사용된\ 반응용액부피(ml) \times 10}$$

[0081] * CRS 시험방법

[0082] CRS 실험은 고온, 강산의 CrCl₂ 용액을 이용해 환원된 형태의 무기황을 H₂S 형태로 변환하는 것을 기본으로 한다. 환원된 형태의 무기황이란 이황화철, 유기황, 휘발성 황화광물(greigite, mackinawite 등)을 포함하는데 일반적으로 이황화철의 함량이 높고 그 대부분은 황철석과 같은 황화광물이다. 이 실험으로 유기황이 함께 회수될 수 있으나 자연상태에서 유기황의 양은 무시할만하며 시료 내에 특별히 유기황 및 휘발성 황화광물(acid volatile sulfides) 함량이 높으면 두 특정 형태의 물질을 제거하는 방법을 연계하여 CRS 실험을 설계할 수 있다.

[0083] 시료와 CrCl₂를 반응시키기 위해 먼저 도 5의 실험 모식도에 보이는 가열판 위에 크롬, 에탄올을 시료와 함께 올려 둔다. 황화광물에서 발생하는 H₂S 가스를 이송하기 위한 N₂ 가스를 켜고 흐름이 안정화되면 깔때기(funnel)에 저장된 염산을 투입하여 반응을 시작한다. 반응이 진행되면서 황화광물은 H₂S로 환원되고 질소가스의 흐름에 따라 zinc acetate가 담긴 플라스크로 이송된다. 응축기를 지날 때 수분은 모두 응축되어 가열판으로 모이게 되고 기체 성분만(주로 H₂S) 플라스크로 이송될 수 있다. H₂S 가스는 플라스크 내 zinc acetate 용액과 반응하여 ZnS로 포집, 변환되고 ZnS는 실험 완료 후 요오드 적정을 통해 정량할 수 있다. 아래에는 CRS 시험을 1~9의 과정으로 예시한 것이다.

[0084] [CRS 시험 예시]

[0085] 1. 미분하고 풍건조시켜 전처리한 시료를 아래 [표 5]의 기준에 따라 정량하여 등근 플라스크에 넣는다. 모든 과정은 Blank에도 병행적용 한다.

[0086] [표 5]

S _{CR} <0.5%	0.5%<S _{CR} <1.0%	1.0%<S _{CR} <3.0%	3.0%<S _{CR}	불확실
3g	0.5g	0.1g	0.05g	0.5g

- [0088] 2. 크롬 2.0g과 95% 에탄올 10mL를 둥근 플라스크에 넣고 흔들어 시료를 적신다. 이후 둥근 플라스크를 가열판에 올리고 응축기, 깔대기 등을 연결한다. 실험은 반드시 후드 안에서 수행한다.
- [0089] 3. 40mL zinc acetate를 100mL 삼각 플라스크에 넣고 유리관을 알맞은 높이로 연결한다. 응축기 주변으로 물을 흐르게 하고 초차류들이 잘 고정되어 있는지 다시 확인한다.
- [0090] 4. 6M HCl 60mL를 깔때기에 넣는다. 질소가스를 깔대기에 연결하고 zinc acetate 용액에 초당 3개 버블이 발생할 정도의 압력으로 조절한다. 3분정도 흐르게 두어 전체 시스템을 질소로 충전한다.
- [0091] 5. 깔대기 내 염산을 둥근 플라스크로 천천히 투입한다.
- [0092] 6. 2분정도 기다린 후 살짝 끓는 정도의 반응이 일어나도록 가열한다. 20분정도 분해과정을 유지하고 이 과정에서 발생하는 H₂S 가스가 응축기를 통해 잘 흐르고 있는지 확인한다.
- [0093] 7. 반응이 종료되면 삼각 플라스크를 분리하고 6M HCl 20mL를 이용해 유리관 및 삼각 플라스크 내부에 남아있는 ZnS를 행귀 모든 ZnS를 삼각 플라스크로 회수한다.
- [0094] 8. 요오드 용액을 통해 zinc acetate 용액을 산화-환원 적정한다.
- [0095] 9. 아래의 식을 이용하여 황화물을 양을 산출한다.

[0096]
$$\text{Acid Forming Sulfide}(\%) = \frac{\Delta \text{적정제 투입량}(mL) \times \text{요드용액농도}(M) \times 3.2066}{\text{시료무게}(g)}$$

[0097] - ABCC 시험(제2시험단계)

[0098] ABCC 시험은 산을 이용해 시료 내 중화물질과 반응시킨다는 점에서 ANC와 유사하나 천천히, 점진적으로 반응시킨다는 점에서 차이가 있다. ABCC에서는 염산을 이용해 시료와 반응시키되 1,000초 이상 반응시간을 두며 산을 조금씩 투입한다. 따라서 시료에 따라 실험은 수 시간에서 수 일이 소요될 수 있어 자동 적정기를 이용하는 것이 좋다. 시료와 반응시킬 산은 ANC 농도를 기준으로 추천되는 양이 있으나 실험자의 주관에 따라 합리적으로 변경하여 이용할 수 있다. ABCC 실험을 수행하면 산중화능에 관여하는 물질 중 즉시 발현 가능한(readily available) 산중화능을 구분해낼 수 있고 적정곡선의 특성을 통해 산중화능을 발현한 물질들도 평가할 수 있다.

[0099] 도 6은 ABCC 실험결과 예시를 나타낸다. 산을 투입하는 시간간격을 충분히 두었기 때문에 x 축을 투입된 산의 양, 즉 시료와 반응한 산의 양으로 보고 y 축을 그에 따른 pH 변화로 볼 수 있다. 아래의 실험 예시에서 산을 투입함에 따라 시료 A에서는 산중화능이 발현되어 pH는 7~8 범위에서 유지된 후 55 kg H₂SO₄/t의 산이 투입된 이후 급격히 낮아지는 것을 확인할 수 있었으나 시료 B에서는 산이 투입됨과 동시에 pH가 급격히 낮아지기 시작하면서 4 에서부터 일정하게 유지되는 양상을 보였다. 이는 초기 pH가 유사함에도 시료 A가 시료 B에 비해 즉시 발현 가능한 산중화능이 더 높은 것을 의미한다. 또한 시료 C는 반응 초기 시료 B에 비해 낮은 pH 5를 보였으나 시료 B와 매우 유사한 거동을 보이며 두 시료 내 지배적인 중화물질이 유사한 것으로 예상된다. 표준 중화물질의 Carbonate standard curve를 구하여 비교하면 이 물질을 유추할 수 있다. Carbonate standard curve는 알고 있는 표준 탄산염광물을 대상으로 ABCC 실험을 수행하여 얻은 곡선을 말한다. 아래에는 ABCC 시험 예시를 1~5로 나타낸 것이다.

[0100] [ABCC 시험 예시]

- [0101] 1. 75 μm 이하(200번체 이하)로 파쇄된 시료를 ANC 농도에 의해 결정된 무게로 정확히 정량하여 250 ml 삼각 플라스크에 넣고 증류수 100 ml를 첨가한다.
- [0102] 2. 아래의 [표 6]과 같이, ANC 값에 따라 결정된 HCl 농도 및 투여량을 기준으로 목표 pH에 도달하거나 ANC 만큼의 산이 투여될 때까지 적정한다. HCl 한번 투입 시 반드시 1,000초 이상 반응시간을 두고 충분한 교반을 통해 반응이 평형에 도달하도록 한다.

[0103] [표 6]

ANC 범위	시료무게(g)	HCl 투여량(ml)	HCl 농도(M)	종료 pH
700~1000	1 g	0.5	0.5	2.5
300~700	2 g	0.5	0.5	2.5
150~300	2 g	0.2	0.5	2.5
75~150	2 g	0.4	0.1	2.5
35~75	2 g	0.3	0.1	2.5
17~35	2 g	0.2	0.1	2.7
~17	2 g	0.1	0.1	2.8

[0104]
 [0105] 3. 아래의 식을 이용해 투입된 총 HCl 양을 kg H₂SO₄/t 단위로 환산한다.

[0106]
$$kg H_2SO_4/t = \frac{HCl\text{투입량}(ml) \times HCl\text{농도}(M) \times 49}{\text{시료무게}(g)}$$

[0107] 4. kg H₂SO₄/t를 x축, 'pH'를 y축으로 한 그래프를 그린다.

[0108] 5. Carbonate standard curve의 각 kg H₂SO₄/t값에 시료의 ANC/carbonate standard의 ANC'를 곱하여 standard curve와 시료의 ABCC와 직접 비교할 수 있도록 한다.

[0109] cf) 실험을 수행할 때 직접 구한 Carbonate standard curve를 이용하는 것이 좋다. 또한, Carbonate standard curve를 구할 때 사용된 HCl 농도 및 투여량은 시료의 ABCC를 구할 때 HCl 값과 같아야 직접 비교 할 수 있다.

[0110] -Modified NAG(제3시험단계)

[0111] NAG 실험과정에서 탄소질 성분(Carbonaceous materials)이 과산화수소에 의해 강제 산화되면 유기산이 발생할 수 있다. 이러한 유기산은 NAG 및 NAGpH 값에 반영되고 결국 NAG 실험에 의한 산발생량 평가에 영향을 줄 수 있다. 하지만 이러한 유기산은 황화광물에 의해 발생하는 산과 무관하며 자연상태에서 발생하지 않는 형태의 산이므로 NAG 계산에서는 배제되어야 한다. Modified NAG는 이러한 유기산이 강한 산화조건에서 분해된다는 점에 착안하여 NAG 실험을 개선한 실험이다.

[0112] Modified NAG 실험은 NAG 실험을 마친 혼탁액을 여과한 용액에 강한 산화조건을 조성하여 (추가 과산화수소 투입 및 끓는점 이상으로 가열) 발생한 유기산을 모두 산화분해 시키는 과정이다. Modified NAG 실험을 수행한 시료의 산도를 결정할 때는 두 가지 방법(Extended NAG와 Calculated NAG)이 존재하며 시료의 특성에 맞는 방법을 선택해야 한다.

[0113] Extended NAG는 추가의 산화과정을 수행한 시료에 대해 적정을 수행하여 산도를 결정하는 방법이다. 이는 산도를 계산할 때 유기산을 배제할 수 있다는 장점이 있으나 황화광물에서 기인한 산의 일부가 분해될 수 있다는 단점이 있다. 또한 일부 시료가 용액에 잔존할 경우 추가의 산화과정에서 시료 내 황화광물이 산을 발생할 수 있으므로 반드시 여과과정을 수행해야 한다.

[0114] Calculated NAG는 NAG 실험을 마친 용액에 대해 이온분석을 수행하여 산발생능과 산중화능을 추측하는 방법이다. 산발생능은 용액 내 존재하는 황화광물 및 황산염광물에서 용해된 황 농도를 측정하여 계산한다. 이때 황산염광물은 산발생에 영향을 미치지 않지만 황산염광물에서 용해된 황과 동일한 당량비로 산중화능으로 반영되기 때문에(ex: CaSO₄ = Ca²⁺ (산중화능에 반영) + SO₄²⁻ (산발생능에 반영) 서로 상쇄) 문제되지 않는다.

[0115] - 산발생능 = $\frac{S(mg/L)}{32.06} \times \frac{NAG\text{용액 부피}(L)}{\text{시료무게}(g)} \times 98.07$

[0116] = 산중화능은 아래의 식으로 나타낸다.

[0117]
$$\left(\frac{Ca(mg/L)}{40.10} + \frac{Mg(mg/L)}{24.30} + \frac{Na(mg/L)}{2 \times 22.90} + \frac{K(mg/L)}{2 \times 39.10} - \frac{Cl(mg/L)}{2 \times 35.45} \right) \times \frac{NAG\text{용액 부피}(L)}{\text{시료무게}(g)} \times 98.07$$

[0118] - 산발생량(Calculated NAG) = 산발생능 - 산중화능

[0119] 일반적으로 황화광물과 유기물이 동시에 존재할 때 과산화수소는 유기물에 비해 황화광물과의 반응성이 더 크다. 0.7% 이상의 황화광물이 존재하는 경우 황화광물과 과산화수소와의 반응열로 인해 과산화수소가 분해되므로 유기산이 발생할 확률은 적다. 또한 일반적으로 총 유기탄소(TOC)가 7% 이상인 시료에서 유기산이 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 낮은 황화광물 함량(<0.7%) 및 높은 유기탄소(>7%)를 갖는 시료에서 유기산이 발생할 가능성이 높으며 탄광에서 발생한 시료가 대체로 이러한 조건을 만족한다.

[0120] 상기한 바와 같이, 정밀평가단계에서 제1시험단계 내지 제3시험단계를 거친 후에는 평가단계를 수행한다. 즉, 상기 제1시험단계 내지 제3시험단계의 결과값을 이용하여 상기 시료의 산 발생 여부를 평가하는 평가한다. 제1시험단계의 결과값인 시료의 산발생능과 제2시험단계의 결과값이 산중화능의 차이값을 구하여 제1산발생량으로 결정하고, 제1산발생량과 제3시험단계의 결과값이 제2산발생량을 각각 X축 및 Y축으로 설정한 후, X축과 Y축에 의하여 만들어지는 1사분면에 해당하는 시료는 산발생 시료로, 2사분면 및 4사분면에 해당하는 시료는 불확실 시료로, 3사분면에 해당하는 시료는 산비발생 시료로 평가 및 결정한다.

[0121] 본 연구진은 기존의 시험방법과 본 발명에 따른 시험방법에 의한 결과값의 차이를 알아보기 위한 실험을 수행하였다.

[0122] - 기존의 Total S 시험 vs 황의 화학종 분석에 의한 시험

[0123] 먼저 기존의 Total S 시험과 본 발명에서 이를 대체하는 시험으로 제시하는 KCl 추출법에 의하여 13개의 시료에 대하여 실험해 보았으며, 그 결과가 아래의 [표 7]에 나타나 있다.

[0124] [표 7]

시료명	기존방법(%)	개선방법(%)		
	Total S	KCl extraction		CRS
		산발생 황산염	황산염	
A1	4.60	0.07	0.10	5.49
A2	0.67	0.04	0.11	0.53
B1	0.14	0.01	0.03	0.16
B2	0.05	0.03	0.02	0.01
C1	0.93	0.06	0.32	0.53
C2	4.51	0.09	0.30	4.34
C3	1.19	0.03	0.23	0.88
C4	1.62	0.00	0.01	1.52
D1	0.83	0.00	0.06	1.02
D2	1.31	0.00	0.02	1.21
D3	1.90	0.00	0.06	2.09
D4	0.48	0.00	0.00	0.54
D5	0.71	0.00	0.01	0.82

[0125]

[0126] [표 7]의 자료를 바탕으로 기존방법에 의한 산 발생량(총 황 함량으로 계산)과 개선방법(황의 화학종을 고려한 계산)을 이용해 얻은 산 발생량 비교결과를 도 7에 도시하였다. 이를 통해 본 발명에서 채용한 화학종 분석에 따른 방법에 의해 수행된 시료의 경우 발생된 산은 대부분 황화물에 의해 생성되었고 황산염에 의한 산발생량은 황화물에 의한 산 발생량에 비해 매우 적은 함량으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 대부분의 시료에서 개선방법에 의한 산발생량이 기존방법에 의한 산발생량과 유사한 것을 통해 시료 내 비산발생 황의 함량은 크지 않은 것을 확인할 수 있었다. 다만 일부 시료의 경우(A2, B2, C1, C3) 총 황 함량을 황철석으로 가정하는 기존방

법을 통해 산발생량을 계산하면 다소 과대평가되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 산 발생량을 정확히 판정하기 위해서는 황의 화학종을 고려한 평가가 필요하다는 것을 확인하였다.

[0127]

[0128]

- 기존의 ANC 시험 vs ABCC 시험

[0129]

시료의 중화능을 평가하기 위해 기존방법(ANC) 및 개선방법(ABCC)을 해당 시료에 적용한 결과를 도 8에 도시하였다. 그 결과 A1, A2, D3를 제외한 대부분의 시료에서 ANC를 통해 구한 중화능은 ABCC를 통해 구한 중화능(Available ANC라는 인자가 도출되며 이는 산이 발생했을 경우 즉시 반응할 수 있는 중화능을 의미함)에 비해 굉장히 높은 값을 갖는 것을 확인하였다. 이는 기존의 방법을 통해서 중화능을 평가할 경우 심각하게 과대평가할 수 있어 실제 산을 발생하는 시료임에도 시료가 산을 발생하지 않는다는 판단을 내릴 수 있는 여지가 생긴다는 의미이다.

[0130]

두 시험법에서 결과 값이 상이한 이유를 실험 방법적 측면에서 살펴보면 ANC는 약 pH 1 내외의 강한 산에서 시료를 반응시키지만 이와 대조적으로 ABCC는 지속적으로 산을 투입하되 산을 투입한 뒤 시료와 산의 충분한 반응 시간을 두어 강한 산이 시료와 직접적으로 반응하지 않도록 하는 실험이다. 또한 ABCC에서 결정된 available ANC는 pH 4.0으로 감소할 때까지의 중화능이므로 탄산염광물과 같이 용해성, 반응성이 높은 중화광물만 반응할 수 있다. 반면, ANC를 통해 용출될 수 있는 중화물질은 탄산염광물 이외에도 다양한데 biotite, chlorite, amphibole, olivine이 ANC를 구하는 중에 용출되어 결과값에 반영될 수 있다. 하지만 이들 광물은 실제 현장에서 황화광물 및 용해성 산발생 황산염광물이 산을 발생하는 속도에 비해서 현저히 느리기 때문에 실제 중화능에 큰 기여를 하지 못하는 광물이다.

[0131]

ANC와 ABCC의 차이가 큰 이유를 표면분석학적 측면에서 살펴보기 위해 ABCC/ANC 비율을 고려하여 C2, C4, D3를 선정하여 반응 전, ABCC 반응 후, ANC 반응 후의 3가지 조건(33=9가지 경우)에서 XRD(X-ray Diffraction) 및 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 수행하였다. 도 9에 도시된 FT-IR 데이터를 보면, ABCC값이 작았던 C2와 C4에서는 발견되지 않았지만 ABCC값이 높았던 D3의 경우 874cm⁻¹의 파장에서 피크가 발견되었다. 이 파장에서의 피크는 방해석(CaCO₃, Calcite)의 대표적인 피크로 ABCC결과와 유사한 경향을 확인할 수 있었다. 또한 ABCC와 ANC의 반응을 통해 D3의 방해석 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있었다.

[0132]

또한 C2, C4, D3 세 시료의 XRD 데이터 및 정량분석결과를 도 10과 [표 8]에 나타내었다.

[0133]

[표 8]

	Quartz	Albite	Calcite	Clinochlore	Pyrite
D3	51.44	34.642	6.809	3.638	2.56
D3 ABCC	54.78	36.764	1.108	3.577	2.813
D3 ANC	55.468	35.478	1.299	2.645	2.774

[0134]

[0135]

XRD 데이터 중 반응 전의 피크를 기준으로 ABCC나 ANC 반응으로 인해 정량적으로 줄어든 광물을 판단한다는 것을 염두하고 피크 분석을 수행하였으며, 특히 ABCC와 ANC 데이터를 비교하여 반응한 광물을 찾아보았다. 그 결과 pyrrhotite와 jarosite가 ABCC 반응 중에는 변화하지 않았지만 ANC 반응을 통해 사라지는 것을 확인하였다.

[0136]

위에서 실험방법적, 표면분석학적 접근을 통해 ANC와 ABCC 값이 상이한 원인을 살펴보았다. 다양한 원인(탄산염 외 광물의 용해여부, 산성 및 무산소 조건에서의 pyrrhotite 및 jarosite의 용해)에 의해서 ANC는 실제로 발생한 산을 즉시 중화할 수 있는 available ANC보다 훨씬 큰 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 이 중화능의 차이는 본 연구에서 수행된 내용 중 가장 큰 오차발생 원인으로 파악되었다.

[0137]

- 기존의 NAG 시험 vs Modified NAG 시험

[0138]

기존의 NAG 시험 중 발생하는 오차의 가장 큰 원인은 시료에서 유기산이 발생하여 NAG pH가 낮게 측정되고 NAG 값은 크게 측정되는데 있다. 하지만 일반적으로 자연상태에서 유기산은 생성될 수 없고, 과산화수소에 의한 강제 산화조건에서 발생하게 된다. 이는 NAG 시험 중에 발생하는 유기산은 배제되어야 하는 부분임을 의미한다. 따라서 NAG 시험을 개선하는데 있어서 가장 중요한 것은 황에 의해 생성된 산 발생량과 유기물(유기탄소 및 유

기황)에 의해 발생하는 산을 분리 하는 것이다. 앞서서도 설명하였듯이 본 발명에서 채용하는 NAG시험 개선방안은 생성된 유기산이 더욱 강한 산화조건에서는 다시 소멸된다는 점에 착안한 방법으로 NAG 시험 후 추가 과산화수소 투입과 100C 이상의 온도를 유지한다는 점이 특징이다. 추가로 조성된 강한 산화조건에서 반응을 마친 용액의 pH를 Extended NAG pH라고 부른다.

[0139] 도 11에는 NAG pH와 Extended NAG pH를 비교한 결과 그래프가 나타나 있다. 강한 알칼리 시료로써 대조군으로 활용된 D3를 제외하면 대부분의 시료에서 두 값의 차이는 크지 않다. 다만 B1과 B2시료에서 Extended NAG pH가 소폭 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Extended NAG 시험 중에 유기산이 분해된 것을 보여주는 결과로 B1과 B2가 다른 시료들과 다른 점은 두 시료가 석탄광산에서 발생한 시료이기 때문에 탄소함량이 특히 높다는 점이다. Stewart (2005)는 0.7% 이하의 황화광물과 5% 이상의 유기탄소가 존재할 경우 유기산의 영향이 커지는 것을 실험적으로 확인하였다. 본 실험에서 B1, B2 시료에 대한 유기탄소를 직접적으로 측정하지는 않았지만 대신 총 탄소함량이 20% 내외라는 사실은 유기산의 영향이 있다는 간접적인 단서가 될 수 있다.

[0140] 실제 산 발생량을 계산할 때 필요한 인자를 선정하기 위해 NAG, extended NAG, calculated NAG를 아래의 도 12에 도시하였다. 대부분의 시료에서 extended NAG 값은 NAG값에 비해 작은 것으로 확인되었다. 이는 황화광물의 산화로 인해 발생한 황산이 강한산화 조건에서 유기물과 함께 분해될 수 있다는 선행연구와 유사하다. 실험자의 숙련도에 따라 오차가 발생할 수 있는 적정법에 의해 계산된 NAG 값에 비해 calculated NAG의 경우 비교적 높은 정밀도를 갖는 장점이 있으나, 용액 내 용존 황의 농도에 의해 크게 좌우되므로 비산발생 황산염이 존재하는 경우 오차가 발생할 수 있으므로 적절한 판단을 통한 선택이 필요하다. 본 실험에서의 NAG값과 calculated NAG값은 시료에 따라 다양한 경향을 보이거나 값의 차이가 크진 않은 것으로 확인되었다.

[0141] 이상에서 산 발생 여부를 판정하기 위한 기존의 방법들과 본 발명에서 채용한 방법들을 개별적으로 비교하여 보았으며, 다양한 기원의 시료들을 통해 모든 실험에서 기존 방법과 본 발명에서 채용한 방법이 유의미한 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

[0142] 하지만 이렇게 상이한 실험결과 중 개선방안을 통해서 얻은 실험결과가 정말 시료의 실제 산발생 여부 및 산발생능을 잘 대변하는 결과인지는 아직 판단할 수 없다. ABA시험과 NAG시험이 시료의 산발생능을 판정하기에 이상적인 시험이라면 두 시험에 의해 도출된 평가지표(NAPP와 NAG)들은 비례관계여야 한다. 만약 어느 한 시료의 NAPP값이나 NAG값이 유의미한 결과 값의 차이를 보인다면 그 시험방법이 시료의 산 발생능을 제대로 평가하지 못했다고 판단할 수 있다. 따라서 개선된 시험방법이 기존의 시험방법에 비해서 시료의 산 발생능을 제대로 판단할 수 있다면 두 평가지표간의 관계는 더 높은 상관도를 보여야 한다.

[0143] 도 13 및 도 14의 그래프에 기존방법 및 개선방법을 통해 얻은 산발생 평가지표 간 관계를 나타내었다. 최소자승법에 의해 도출된 상관관계(R^2)는 0.8585에서 0.9712로 상승한 것을 확인할 수 있으며 이는 개선된 방법에 의한 산발생 평가결과가 좀 더 합리적이라는 것을 의미한다. 또한 도 13 및 도 14의 세로축은 NAG값으로 0 이상인 경우 산을 발생하는 것을, 0 이하일 경우 산을 발생하지 않는 것을 의미하는데 이는 NAG pH 4.5 이하인 경우 산을 발생하는 것으로 4.5 이상인 경우 산을 발생하지 않는 것으로 판단하는 기존방법과 형태만 다를 뿐 연계하여 생각할 수 있다. 그렇다면 시료의 산발생 여부를 판단하는 결과에서도 두 방법 간 확연한 차이를 확인할 수 있다. 도 13에는 NAG값이 0 이상이면서 NAPP가 0 이하인 영역에 10개의 시료가 존재하는 것을 알 수 있는데 이 영역은 두 지표에서 상반된 결과를 보이는 UC 판정영역이다. 반면에 도 14를 살펴보면 대부분이 NAPP, NAG가 모두 0 이상인 영역으로 이동한 것을 확인할 수 있으며 이는 PAF로 판정되는 영역이다. 즉, 새롭게 제안된 실험방법을 통해 두 지표간의 상관도가 높아졌을 뿐만 아니라 UC로 판정된 시료들이 PAF로 재판정되면서 본 발명에 따른 평가방법이 기존의 방법이 가진 한계를 극복할 수 있는 대안이 될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0144] 본 발명에서 제시하는 정밀 평가방법은 토목공사 또는 폐광 지역의 관리에 널리 활용될 수 있을 것으로 기대되며, 특히 산발생 여부 평가의 기준으로 자리잡기를 기대한다.

[0145] 참고로, 본 명세서에서는 "시험"과 "실험"이라는 용어를 함께 사용하고 있으며, 학문적 차원에서 이들 사이의 명확한 개념을 분리하여 사용한 것은 아니므로, 시험과 실험은 서로 혼용하여 사용할 수 있다는 것을 첨언한다.

도면

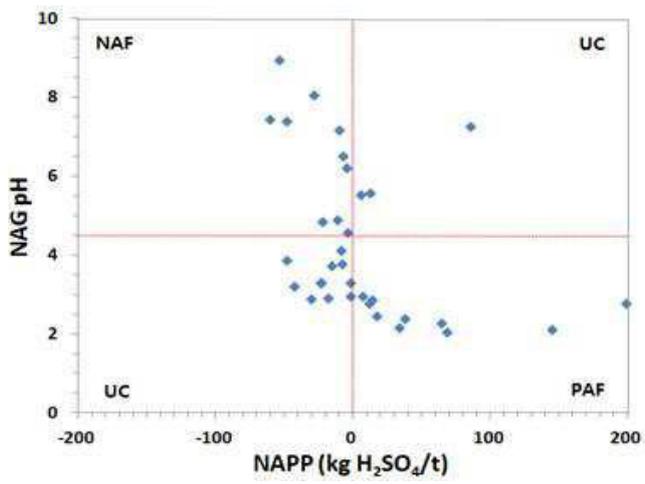
도면1



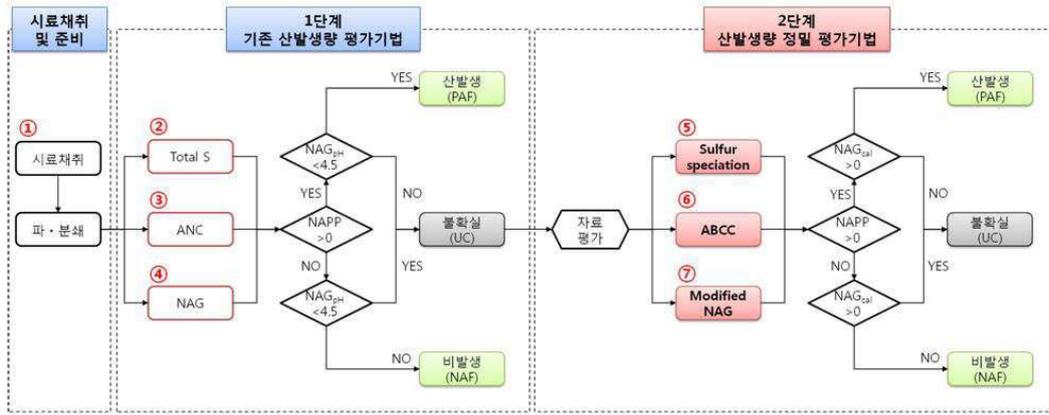
도면2



도면3



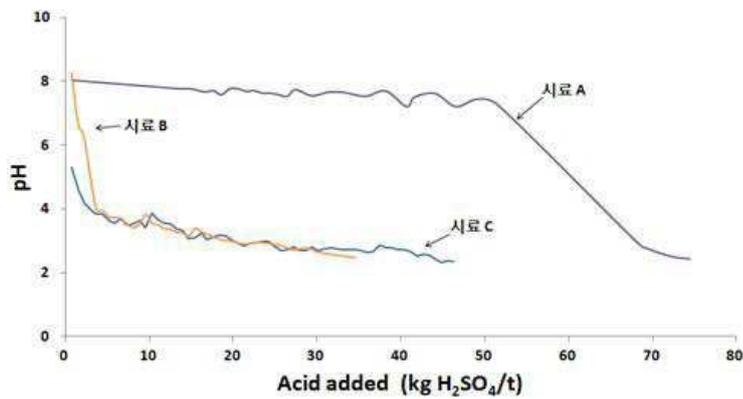
도면4



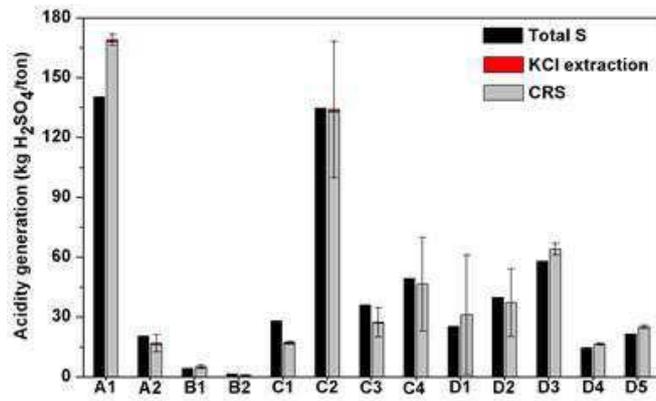
도면5

Step	Reaction	Sulfur form
①	-	Pyrite
②	With 6M HCl + Cr + ethanol on heating mantle	H ₂ S
③	With zinc acetate containing ammonia solution	ZnS
④	Titrate with iodine	Measure electric potential

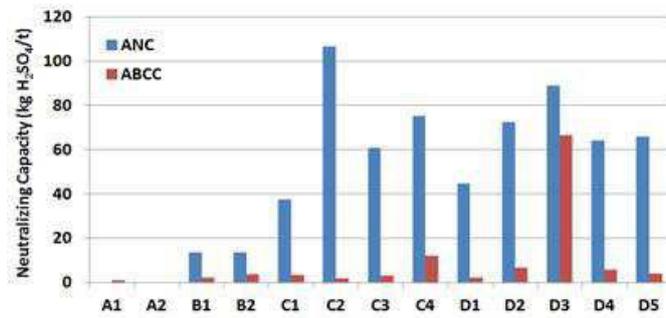
도면6



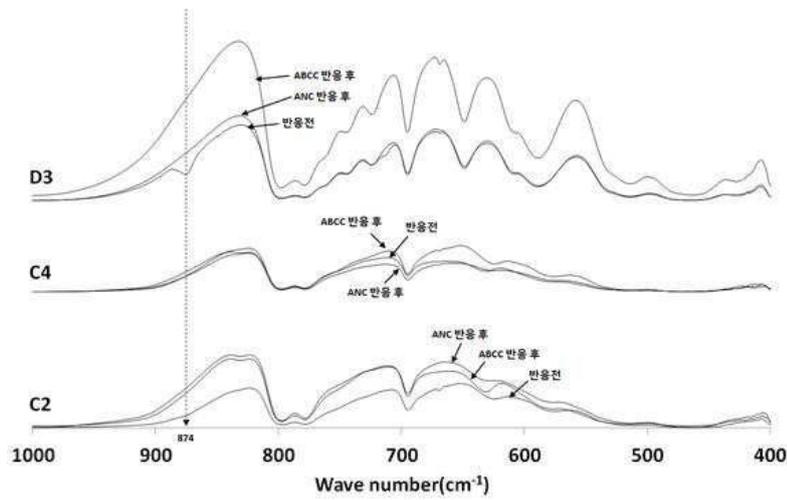
도면7



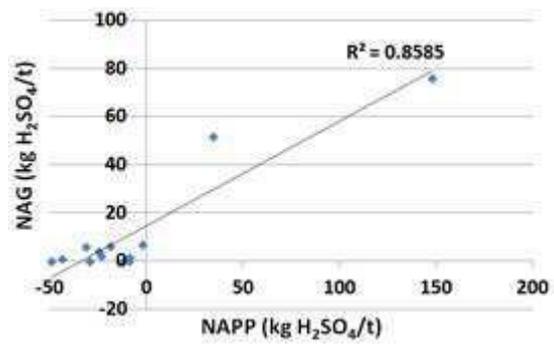
도면8



도면9



도면13



도면14

