

콘크리트 재생 골재를 이용한 산성광산배수 중화처리

김종범 · 오재일 · 정시열
중앙대학교 건설환경공학과

thinkofus@orgio.net · ohjeill@cau.ac.kr · fobos@hanmail.net

요약문

AMD(Acid Mine Drainage), characterized as high concentration of metal & sulfate ions and low pH(2.0~4.0), is the world-wide problem wherever there is or has been mining activities. Though limestone has been generally used to neutralize AMD, There are metal hydroxide precipitation on the surface of limestone and excessive alkalinity formation which exceeds the regulation. In this research, concrete-recycled fine aggregate is selected for alternative neutralizing agent. Because fine recycled aggregate had more ANP than others in the preliminary research, the purpose of this research is to apply fine aggregate for AMD neutralization. Three columns packed with fine aggregates(2.5mm<d<4.5mm) were set up with different flow rates(or velocities) of synthetic AMD. Influent and effluent samples were collected until the effluent pH reached to 6.0. Results show that concrete recycled aggregate could be an alternative AMD neutralizing agent substituting for limestone because it has two buffer zones(pH 11.0 and 7.0) and buffer intensity which is calculated from pH data shows that major buffer intensity is concentrated on neutral pH range(6.0~8.0). Using ALD design formula, mole fraction(as CaCO₃) of it is calculated as 0.09(C-1), approximated 10% purity of limestone. Comparing with values of other columns(C-2: 0.01 and C-3: 0.01), there is variation of porosity and residence time induced from the precipitation of metal hydroxide. Consequently, 8 hours of HRT is enough to create adequate alkalinity and the function which could expect the variation of porosity(n) and residence time(t_R) should be applied to develop design function.

key word : Recycled-Concrete Aggregates, Acid-Mine Drainage, Neutralization, pH, Buffer Intensity

1. 서론

산성광산배수(Acid Mine Drainage; 이하 AMD)는 광업활동으로 생성된 지하공동에 빗물이나 지하수가 스며들었다가 다시 밖으로 유출되는 과정에서 미생물의 활동으로 기인한 pH 2 ~ 4 정도의 강산성 지하수이며, 철 등 금속이온들과 황산염 이온(sulfate: SO₄²⁻) 농도가 높은 특징을 지닌다(함주익 외, 1996). 우리나라의 경우 800여 개의 갱 중 약 40%인 152개의 갱구로부터 쏟아져 나오는 AMD는 하루 4만 8천여 톤에 이르며 이들이 한강과 낙동강 등 중요 수계에 미치는 영향은 실로 막대하다(배봉구, 1996). 이러한 AMD를 중화처리하는 방식에는 주로 석회석을 이용하는 Anoxic Limestone Drainage(ALD) 또는

Oxic Limestone Drainage(OLD) 방식이 가장 많이 사용되고 있다. 두 방식 모두 유입수의 용존산소(Dissolved Oxygen; 이하 DO)농도가 2.0 mg/L를 초과할 때, 석회석 표면에 Fe-hydroxide 또는 Al-hydroxide 형태의 침전("armoring")이 발생하여 석회석의 알칼리도 형성을 저해하는 단점과(USEPA, 1983; Hedin and Watzlaf, 1994), 반대로 석회석에 의해 생성된 과도한 알칼리도 형성으로 인하여 배출수 pH 허용기준을 크게 초과하는 단점을 조절해야하는 특징을 지니고 있다(Choi et al., 1997). 본 연구에서는 과도한 알칼리도를 형성하는 석회석을 대신하는 중화제로서 폐콘크리트 재생골재를 이용하는 방안을 고안하였다. 고농도의 DO와 각종 중금속 이온들을 포함하는 전형적인 AMD가 재생골재와 접촉반응시에 HRT(또는 유속)의 변화에 따른 영향과 이를 통해 생성된 알칼리도가 상대적으로 적절한 Buffer intensity를 갖는지의 여부를 살펴봄으로써 추후 재생 세골재를 통한 완전한 AMD 중화처리 시스템을 개발하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

A사에서 생산된 재생골재 가운데 채가름을 통해 세골재($2.5 < d < 4.5\text{mm}$, bulk density (ρ_b) = $1151.53 \pm 28.24 \text{ kg/m}^3$)를 선별하여 실험에 사용하였고 이와 접촉/반응하는 인공 AMD는 우리나라의 평균적인 광산배수의 성상(김은호 외, 1997)을 참고하여 수돗물을 이용하여 다음과 같이 조성하였다: Ca^{2+} 200mg/L ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Fe^{2+} 250mg/L ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Zn^{2+} 300mg/L ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Mn^{2+} 30mg/L ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Cu^{2+} 60mg/L ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Cd^{2+} 50mg/L ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$), 그리고 Mg^{2+} 100mg/L ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). 이때 산성광산폐수를 만들기 위해 폐수 50 liter당 H_2SO_4 (95%) 용액을 25ml 첨가하여 초기 pH 값을 약 2.0으로 조정하였다. 인공 AMD의 유입수 DO 농도는 인공 AMD 제작 당시의 DO 농도를 그대로 사용하였으며 평균적으로 6.13 mg/L 정도의 값을 보였으며 이것은 Hedin 등(1994)이 제시하였던 2.0 mg/L를 크게 초과하는 값으로 사실상 석회석을 이용한 ALD 시스템에서는 적용이 어려운 값의 DO농도이다. 사용된 Column 시험기는 아래 Figure 1.과 같이 아크릴재질($\phi 10 \times 75 \text{ cm}$)로 세 쌍을 제작하였으며, 각 Column에는 동일한 간격으로 네 개의 샘플링 Port를 설치하였다. 유입관은 산성조건을 잘 견딜 수 있도록 Teflon tube(LS-13, Masterflex)를 사용하였고 각 기 Column에 순환펌프(peristaltic pump: BP-90101, Won Co.)를 연결하여 인공 AMD를 아래에서 위쪽으로 유출 시켰다.

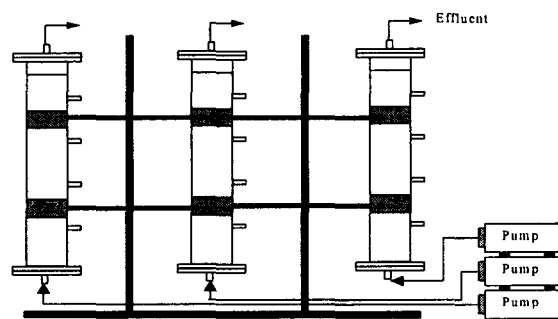


Figure 1. Schematic diagram of three column testers.

3. 결과 및 고찰

각 column의 유출수 pH를 기준으로 pH 변화가 선형적이었다는 가정 하에 단위 pH 변화 시 제거된 H^+ mole을 환산하여 peak graph로 도식하면 아래 Figure 2. (a)와 같은

그래프를 얻을 수 있다. 또한 이 값을 Snoeyink & Jenkins (1980)가 제시한 Buffer intensity(β , 혹은 Buffer capacity; 단위 pH의 변화를 가져오는 투입되는 강염기의 mole 농도)를 아래 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{d[OH^-]}{dpH} = \frac{\Delta[OH^-]}{\Delta pH} = \frac{-\Delta[H^+]}{\Delta pH} \quad (1)$$

이것을 각 Column별로 정리하면 Figure 2. (b)와 같은 그래프로 표시된다.

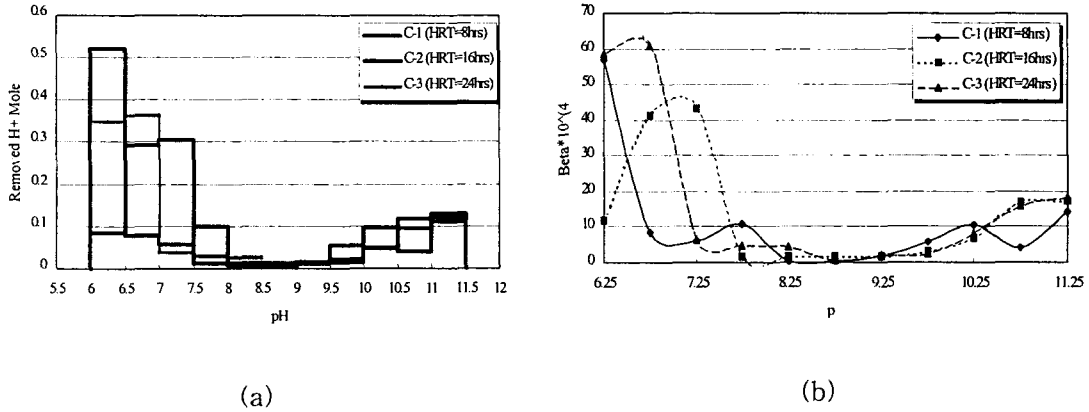


Figure 2. (a) Removed H+ moles with differential pH ranges and (b) Buffer intensity of three columns

본 실험에서 사용된 인공 AMD는 고농도의 DO(>6.0mg/L)를 포함하고 있기 때문에 metal-hydroxide의 형성에 의하여 시스템 내부의 물리적 조건의 변화를 추측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Hedin 등(1994)이 제시한 아래 (2)번 식을 이용하여 column 내부의 물리적 조건(porosity, residence time)의 변화를 예측하였다.

$$M_s = Q \cdot ((t_L \cdot C / x) + (t_R \cdot \rho_b / n)) \quad (2)$$

여기서, M_s : mass of limestone

Q : given flow rate

t_L : desired longevity of treatment

C : desired alkalinity concentration for the effluent

x : purity of limestone expressed as $CaCO_3$ mole fraction

t_R : specified residence time

n : porosity

그 결과 아래 Table 1.에서 나타나는 바와 같이 System의 mole fraction 변화가 나타났으며 이것은 전단부의 결론에서 HRT에 따른 알칼리도 형성에 변화가 크게 없다는 것을 참고로 했을 때는 mole fraction의 변화가 아닌 residence time과 porosity의 변화였다는 것을 결론 지을 수 있다.

Table 1. Designing factor (mole fraction of recycled aggregates) calculation

Ms = 6.78kg and Bulk density = 1151.53 kg/m³

Factors	Column_1	Column_2	Column_3
Q, m ³ /hr	0.000145	0.000068	0.000048
t _i , hours	1272	2088	2520
Total Removed H ⁺ (Dissolved OH ⁻) mole, unit	1.06	1.10	1.09
Total Volume of Influent, m ³	0.18	0.14	0.12
C(Total Dissolved OH ⁻ mole/ Total Volume of Influent), mole/L	0.058	0.008	0.009
t _R , hours	8.00	16.00(16.37)**	24.00(24.09)**
n, unit	0.200	0.190(0.185)*	0.198(0.194)*
x, unit	0.09	0.01(0.09)*,**	0.01(0.09)*,**

*Assuming that mole fraction (x) is fixed as 0.09 and residence time (t_R) is not changed.

**Assuming that mole fraction (x) is fixed as 0.09 and porosity (n) is not changed.

4. 결론

콘크리트 재생 세골재를 이용한 인공 AMD 처리 시스템의 HRT(8 hrs, 16 hrs, 24 hrs)에 따른 실험결과 얻어진 결론은 아래와 같이 정리할 수 있다.

1) 재생골재의 Buffer intensity(β)를 계산한 결과 중성부근(pH 6.0-7.5) 가장 높은 수치를 보여주었으며, 제거된 H⁺ mole수가 서로 다른 HRT에서 유사하게 나타났다. 이것은 석회석에 비하여 과도한 알칼리도 현상이 작고 metal hydroxide 형성에 의한 알칼리도 저해현상이 작다는 것을 의미하며 이러한 결과는 기존의 석회석이 지니고 있는 단점을 극복할 수 있는 대안적 재료로서의 가능성을 보여준다.

2) Hedin 등(1994a)이 제시한 석회석을 이용한 AMD 처리 시스템 설계식을 단순 적용한 계산결과 재생세골재의 CaCO₃ Mole fraction은 약 10%임을 알 수 있었으며, Porosity 및 Residence time 변화를 예측하는 함수의 개발이 설계식 완성을 위해 필요함을 알 수 있다.

5. 참고 문헌

1. 배봉구, "석탄합리화사업단의 광해복구 및 환경개선 사업활동", 대한자원환경지질학회 추계학술대회 논문집: 폐탄광 일대의 지질환경오염과 광해복구, 대한자원환경지질학회, pp. 2-15(1996)
2. 함주익, 심연식, "폐광된 탄광의 갱내수 유출실태와 오염 및 처리방안 검토", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 2(2) (1996)
3. Choi, J.C., West, T.R., Seol, Y., "Application of MINTEQA2 to the evaluation of apatite as a precipitant for acid mine drainage treatment", *Environ. Engin. Geos.*, 3, 217-223(1997)
4. Hedin, R.S., Watzlaf, G.R., "The effect of anoxic limestone drains on mine water chemistry", *U.S. Bureau of Mines Special Publication SP 06A*, pp. 185-194(1994)
5. Hedin, R.S., Nairn, R.W., Kleinmann, R.L.P., "Passive treatment of coal mine drainage", *U.S. Bureau of Mines Information Circular IC 9389*(1994)
6. Snoeyink, V.L., Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York(1980)
7. USEPA, Design manual neutralization of acid mine drainage, EPA-600/2-83-001(1983)

그래프를 얻을 수 있다. 또한 이 값을 Snoeyink & Jenkins (1980)가 제시한 Buffer intensity(β , 혹은 Buffer capacity; 단위 pH의 변화를 가져오는 투입되는 강염기의 mole 농도)를 아래 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{d[OH^-]}{dpH} = \frac{\Delta[OH^-]}{\Delta pH} = \frac{-\Delta[H^+]}{\Delta pH} \quad (1)$$

이것을 각 Column별로 정리하면 Figure 2. (b)와 같은 그래프로 표시된다.

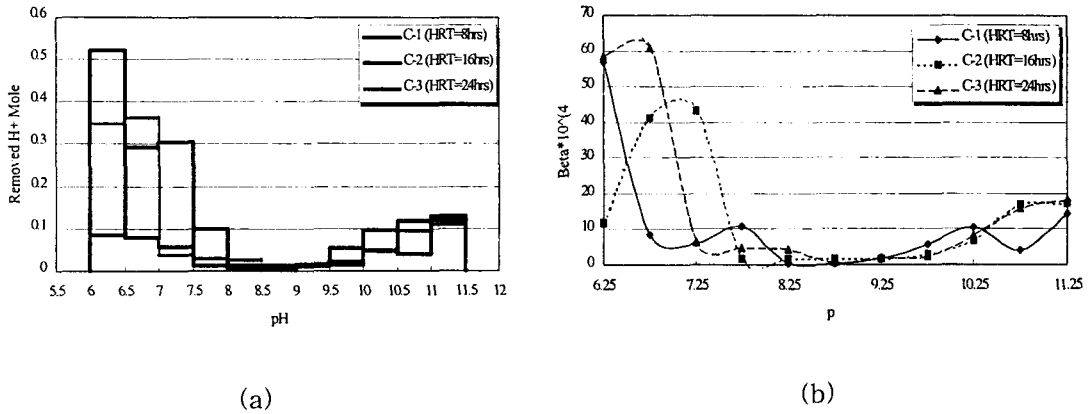


Figure 2. (a) Removed H⁺ moles with differential pH ranges and (b) Buffer intensity of three columns

본 실험에서 사용된 인공 AMD는 고농도의 DO(>6.0mg/L)를 포함하고 있기 때문에 metal-hydroxide의 형성에 의하여 시스템 내부의 물리적 조건의 변화를 추측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Hedin 등(1994)이 제시한 아래 (2)번 식을 이용하여 column 내부의 물리적 조건(porosity, residence time)의 변화를 예측하였다.

$$M_s = Q \cdot ((t_L \cdot C / x) + (t_R \cdot \rho_b / n)) \quad (2)$$

여기서, M_s : mass of limestone

Q : given flow rate

t_L : desired longevity of treatment

C : desired alkalinity concentration for the effluent

x : purity of limestone expressed as $CaCO_3$ mole fraction

t_R : specified residence time

n : porosity

그 결과 아래 Table 1.에서 나타나는 바와 같이 System의 mole fraction 변화가 나타났으며 이것은 전단부의 결론에서 HRT에 따른 알칼리도 형성에 변화가 크게 없다는 것을 참고로 했을 때는 mole fraction의 변화가 아닌 residence time과 porosity의 변화였다는 것을 결론 지을 수 있다.

Table 1. Designing factor (mole fraction of recycled aggregates) calculation

Ms = 6.78kg and Bulk density = 1151.53 kg/m³

Factors	Column_1	Column_2	Column_3
Q, m ³ /hr	0.000145	0.000068	0.000048
t _i , hours	1272	2088	2520
Total Removed H ⁺ (Dissolved OH ⁻) mole, unit	1.06	1.10	1.09
Total Volume of Influent, m ³	0.18	0.14	0.12
C(Total Dissolved OH ⁻ mole/ Total Volume of Influent), mole/L	0.058	0.008	0.009
t _R , hours	8.00	16.00(16.37)**	24.00(24.09)**
n, unit	0.200	0.190(0.185)*	0.198(0.194)*
x, unit	0.09	0.01(0.09)*,**	0.01(0.09)*,**

*Assuming that mole fraction (x) is fixed as 0.09 and residence time (t_R) is not changed.

**Assuming that mole fraction (x) is fixed as 0.09 and porosity (n) is not changed.

4. 결론

콘크리트 재생 세골재를 이용한 인공 AMD 처리 시스템의 HRT(8 hrs, 16 hrs, 24 hrs)에 따른 실험결과 얻어진 결론은 아래와 같이 정리할 수 있다.

1) 재생골재의 Buffer intensity(β)를 계산한 결과 중성부근(pH 6.0-7.5) 가장 높은 수치를 보여주었으며, 제거된 H⁺ mole수가 서로 다른 HRT에서 유사하게 나타났다. 이것은 석회석에 비하여 과도한 알칼리도 현상이 작고 metal hydroxide 형성에 의한 알칼리도 저해현상이 작다는 것을 의미하며 이러한 결과는 기존의 석회석이 지니고 있는 단점을 극복할 수 있는 대안적 재료로서의 가능성을 보여준다.

2) Hedin 등(1994a)이 제시한 석회석을 이용한 AMD 처리 시스템 설계식을 단순 적용한 계산결과 재생세골재의 CaCO₃ Mole fraction은 약 10%임을 알 수 있었으며, Porosity 및 Residence time 변화를 예측하는 함수의 개발이 설계식 완성을 위해 필요함을 알 수 있다.

5. 참고 문헌

1. 배봉구, "석탄합리화사업단의 광해복구 및 환경개선 사업활동", 대한자원환경지질학회 추계학술대회 논문집: 폐탄광 일대의 지질환경오염과 광해복구, 대한자원환경지질학회, pp. 2-15(1996)
2. 함주익, 심연식, "폐광된 탄광의 갱내수 유출실태와 오염 및 처리방안 검토", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 2(2) (1996)
3. Choi, J.C., West, T.R., Seol, Y., "Application of MINTEQA2 to the evaluation of apatite as a precipitant for acid mine drainage treatment", *Environ. Engin. Geos.*, 3, 217-223(1997)
4. Hedin, R.S., Watzlaf, G.R., "The effect of anoxic limestone drains on mine water chemistry", *U.S. Bureau of Mines Special Publication SP 06A*, pp. 185-194(1994)
5. Hedin, R.S., Nairn, R.W., Kleinmann, R.L.P., "Passive treatment of coal mine drainage", *U.S. Bureau of Mines Information Circular IC 9389*(1994)
6. Snoeyink, V.L., Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York(1980)
7. USEPA, Design manual neutralization of acid mine drainage, EPA-600/2-83-001(1983)