

건설용 재료로서 상동광산광미의 활용성 검토

Availability Review of Tailings from the Sangdong Tungsten Mine as a Material for Construction

김용직^{1*} · 김영진² · 최연왕³ · 김상철⁴

Yong-Jic Kim^{1*} · Young-Jin Kim² · Yun-Wang Choi³ · Sang-Chel Kim⁴

(Received November 30, 2013 / Revised December 17, 2013 / Accepted December 18, 2013)

This study has focused on the possibility for recycling tailings from the Sangdong tungsten mine (TA) as admixture for concrete. TA has been accumulating for several decades in Sangdong, a region in Korea, and there is a growing demand for alternative uses for this hazardous substance. In particular, the use must be in accordance with the hazardous materials stipulations under the Korean waste control act. This study showed that TA presented pH of 8.0-9.3, 18.7-22.0% of water content, 2.7% of maximum ignition loss. The chemical composition of TA showed minute differences from each depth of sampling that represented approximately 50% of SiO₂ and 13% of both Al₂O₃ and Fe₂O₃. The chemical composition of Cd, Cu, Zn and Pb from mortar incorporating TA showed lower levels of hazardous materials which met the specifications of the waste control act in Korea. The TA mortar also appeared very effective for stabilizing/solidifying heavy metals particularly when used in conjunction with SG.

키워드 : 상동광산광미, 수분함량, 강열감량, 입자크기

Keywords : Tailings from the Sangdong tungsten mine (TA), Water content, Ignition loss (I.L.O), Particle size

1. 서론

최근 세계적으로 대기오염, 수질오염 및 토질오염 등에 대한 관심과 환경규제가 강화됨에 따라 국내에서도 이에 따른 각종 광해방지 법규들이 제정되거나 시행되고 있는 실정이다. 국내에서는 70, 80년대를 통해 산업이 급속하게 발전함에 따른 산업폐기물의 양적증대 및 처리문제가 사회적 중요한 과제로 대두되고 있다.

특히, 국내 사업장 폐기물 중 광산 폐기물(폐석, 광미)은 1980년대부터 시행된 산업합리화 정책에 의해 금속광산, 석탄광산 및 비금속광산을 포함하여 총 1,870개소의 광산 중 약 80%가 휴광 또는 폐광된 광산으로 방치됨에 따라 적절한 환경처리 없이 광산 주변에 그대로 적치되어 있다. 정부는 이 자원들을 재활용하려는 적극

적인 노력 없이 광산지역 환경정화 차원에서 매년 150억원 수준의 예산을 지원하여 폐수정화 및 폐석유실 방지 등의 공해방지사업을 시행하고 있다.

그러나 이와 같은 방법은 폐기물을 원천적으로 처리하는 방법이 되지 못하고 방대하게 적재되어 있는 유용자원을 효율적으로 이용하지 못하는 한편 국토가 좁은 우리나라의 실정에는 토지이용에 제한이 되는 등의 문제점이 발생된다. 이러한 광산 폐기물은 2002년 8월의 태풍 “루사”와 같은 집중 폭우로 유출되어 주변 하천과 지하수 및 토양에 대한 환경오염을 계속적으로 일으키고 있다 (Wilson 2006). 이렇게 오염된 수자원이나 토양은 동식물에게 영향을 미치며 이러한 동식물을 섭취하는 인간의 건강에도 상당한 악영향을 미친다(Carlson 2002). 폐광산 폐기물이 환경학적으로 유해물이 되는 이유는 지표수 및 산성비 등에 의하여 용출이 가능

* Corresponding author E-mail: yongjic.kim@daewoenc.com

¹(주)대우건설 기술연구원 인프라연구팀 (Infrastructure Research Team, Daewoo Institute of Construction Technology, Kyonggi-do, 440-800, Korea)

²(주)대우건설 기술연구원 (Daewoo Institute of Construction Technology, Kyonggi-do, 440-800, Korea)

³세명대학교 토목공학과 (Department of Civil Engineering, Semyung University, Chungbuk, 390-711, Korea)

⁴한서대학교 토목공학과 (Department of Civil Engineering, Hanseo University, Chungnam, 356-706, Korea)

한 As, Cd, Cu, Pb 등의 중금속 성분을 다량 함유하고 있기 때문이다. 따라서, 장기적이고 안정적인 해결방안이 강구되어야 할 실정이다. 산업통상자원부는 폐광된 국내 금속광산 가운데 오염물질 유출 가능성이 있는 50개 광산에 대해 광해방지 사업을 추진 하였다. 정부가 광해방지 사업에 나선 것은 집중호우나 태풍 등 재해가 발생할 경우 휴·폐광산으로부터 중금속이 포함된 유출수가 대량으로 흘러나오는 등 주변지역의 피해가 심각하기 때문이다. 특히, 강원도 상동지역의 경우 대한 중석이 회중석을 개발하면서 40년간 폐기하였던 광미가 약 1,200만톤 정도 적치되어 있어 광미댐의 국부적인 토사유출과 댐의 북부평창 등에 의해 댐 전체의 구조적인 안정성이 문제되고 있다. 이에 대한 단기적인 대책으로는 국부적으로 댐을 보수하는 방법이 있지만 보다 장기적이고 안정적인 해결 방법을 위해서는 광미를 재활용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 특히 콘크리트에 적용한다면 대단위의 소비와 값싼 대체 혼화재료로서 적용이 가능할 것으로 예상된다. 더욱이 국내에 광범위하게 산재하고 있는 광산 폐재의 대부분이 미세한 분체들로 이루어져 있다는 점을 감안하여 광미의 중금속 용출특성을 파악하고 원료배합 및 특성을 연구 검토한다면 자원으로써의 활용 가능성은 극대화될 것으로 판단되며 콘크리트에 적용시 광미 속에 함유되어 있는 유해 중금속이 안정화 혹은 고형화 되어 외부환경에 영향을 주지 않아 대량으로 소비될 수 있을 것으로 판단된다 (Fernando 2007, Watson 2006). 따라서 본 연구에서는 상동지역 중석광 광미를 콘크리트용 혼화재료로 사용 가능성 여부를 알아보기 위한 연구의 일환으로 광미의 품질특성과 광미를 혼화재료로 사용한 모르타르의 중금속 용출 특성에 대하여 분석 검토하였다 (Benzaazoua 2002, Bhatti 1985).

2. 실험개요

본 연구의 목표는 상동지역 중석광 광미를 콘크리트용 혼화재료로 사용 가능한지 여부를 알아보기 위한 연구의 일환으로 광미의 품질특성과 혼화재료로 사용한 모르타르의 기초적 특성에 대하여 검토하였다. 먼저 광미의 광물학, 물리화학 및 활용성 검토를 통해 상동광산 폐기물의 재활용 가능성을 검증하여 무기계 폐기물 재활용의 근본적 분류인 물질회수와 물질전환에 적합한가를 평가하고 입도 분리하여 세립 또는 조립질은 대단위 토목 혼화재료로서 재활용 할 수 있는 가능성을 검증하였다.

최초 상동광산 구 광미적치장의 6개 지점에서 21m 심도로 수직 시추를 하여 채취한 코어시료를 자연건조 후 pH의 변화, 수분함량 및 적열감량을 측정하고 후 공정시험분석법을 적용하여 화학 분석을 실시하였다. 또한, 유도분극원자흡광광도계(ICP-AES)를 활용하여 광미의 주성분, 부성분 및 미량원소 등을 분석하였다.

한편, 광미의 기초적 품질특성 검토 후 혼합 모르타르를 제조하여 중금속 용출특성을 고찰하였다.

2.1 사용재료

시멘트는 밀도 3.15의 보통포틀랜드시멘트(OPC), 고로슬래그 미분말(SG)은 밀도가 2.88 및 상동광미(TA)는 밀도 2.60의 것을 사용하였다. 이들의 화학성분 및 물리적 성질은 Table 1과 같다. Table 2는 TA를 혼합한 모르타르의 중금속 용출 특성을 평가하기 위해 TA를 혼합한 잔골재의 물리적 성질을 정리한 것이다. TA의 경우 입도분석은 위하여 Particle Size Analyzer (PSA)를 이용하여 분석하였고, 입형은 SEM을 촬영하여 검토하였다. 입도분포곡선은 Fig. 1에 정리하였고, SEM 촬영 결과는 Fig. 2와 같다.

Table 1. Chemical components and physical properties of binder

Items Types	SiO ₂	Al ₂ O ₂	Fe ₂ O ₂	CaO	MgO	SO ₂	Density (g/cm ³)	Blaine Fineness (cm ³ /g)
OPC ^a	21.60	6.00	3.10	61.40	3.40	2.50	3.15	3,539
S G ^b	32.30	14.80	0.40	44.12	5.50	1.00	2.88	4,580
T A ^c	58.00	10.90	11.30	14.00	1.70	-	2.60	1,198

^aOPC : Ordinary portland cement

^bS G : Ground granulated blast-furnace slag

^cT A : tailings from the Sangdong tungsten mine

Table 2. Physical properties of sand

Items	Density (g/cm ³)	Absorption (%)	F.M.	Organic impurities	Unit weight (kg/m ³)	Percentage of solid (%)
Sand	2.60	0.89	2.00	O.K	1,462	56.2

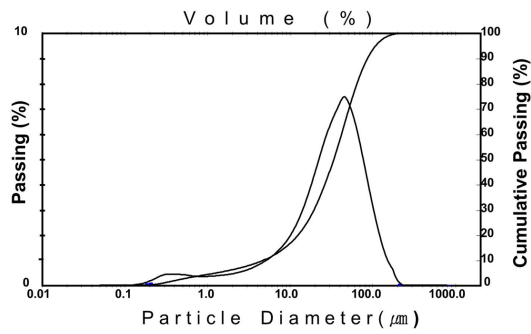


Fig. 1. Particle Size Analysis of TA

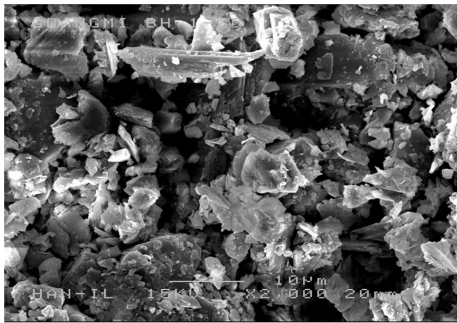


Fig. 2. Particle morphologies of TA by SEM

2.2 실험방법

2.2.1 수직시추 분석

상동광산 광미적치장 6개 지점 21m 심도로 시추를 실시하여 1.5m 간격으로 3개씩 시추코어를 회수한 후 자연건조 후 pH, 수분 함량 및 강열감량을 측정하였다. 또한, 영국 Malvern사의 Mastersizer S를 이용하여 시추심도에 따른 입도분포 및 비표면적 분석을 실시하였고, 습식화학분석과 Rietvelt method를 적용한 TOPAS program을 이용하여 X선 회절분석(이하 XRD라 칭함)을 실시하였다. 한편,

Table 3. Mixture proportions of mortar

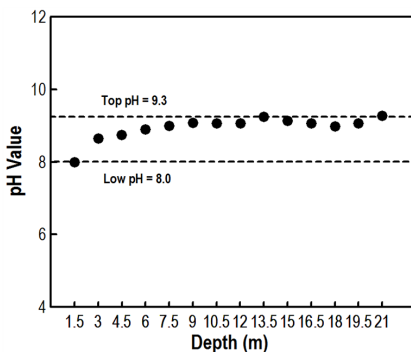
TA/B ^a (%)	SG/B ^a (%)	W/B (%)	W (g)	OPC (g)	TA (g)	SG (g)	Sand (g)
0	0	52	527	1,013	0	0	2485
	15			863		152	
	30			709		304	
	45			557		456	
10	0	52	527	912	101	0	2482
	15			760		152	
	30			608		304	
	45			456		456	
20	0	52	527	810	203	0	2482
	15			658		152	
	30			507		304	
	45			355		456	
30	0	52	527	709	304	0	2482
	15			557		152	
	30			405		304	
	45			253		456	

a B (Binder) : OPC +TA + SG

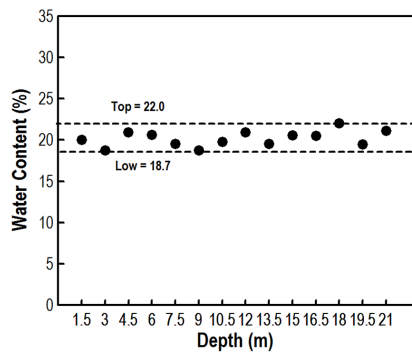
온도의 상승에 따라 TA의 흡열반응과 발열반응이 일어나는 온도와 중량감소 파악을 위해 TG-DTA(Rheometric사, STA-1600)를 이용하여 열중량분석을 실시하였다. 실험조건은 승온온도 10℃/min, 공기분위기, α-Alumina를 표준시료로 하여 측정하였다.

2.2.2 용출 시험

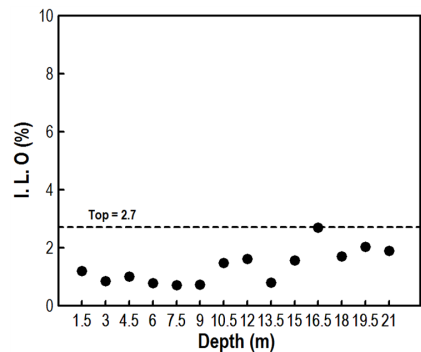
TA 및 SG의 혼합률을 변화에 따라 제조한 모르타르를 23±2℃에서 표준양생 시킨 후 국내용출시험법(KSLT)에 따라 실시하였다. 제조된 모르타르는 5.0~5.5mm로 분쇄한 후 HCl을 첨가한 용매를 pH 5.8~6.3으로 조절하여 교반한 뒤 6시간이 지난 후에 중금속순간분석기(PPV 3000, 호주산)를 이용하여 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 용출량을 측정하였다. Table 3는 모르타르 배합표를 정리한 것이다.



(a) pH value



(b) Water content



(c) I.L.O

Fig. 3. Properties according to sample depth

3. 실험결과 및 고찰

3.1 pH, 수분함량 및 중량손실

Fig. 3의 (a)에서 (c)는 각 시추시료에 대해 pH, 수분함량 및 중량손실 결과를 나타낸 것이다. pH값은 8.0~9.3%의 범위를 가지며 심부로 가면서 다소 증가되는 양상이 나타났고 수분함량은 18.7~22.0% 전후, 중량손실 양은 2.7% 전후를 보이고 있다.

3.2 입도 및 비표면적

Table 4 및 5는 상동광산 광미 적치장에 대한 심도별 광미시료

의 입도분석과 비표면적분석 결과를 나타낸 것이다. 분석결과 상동광산 광미는 중석 원광석이 미분쇄 및 부유선광 과정을 거친 후 폐기된 불규칙 형상의 세립질로서 적치장의 위치와 심도에 따라 입도범위에 차이는 있으나 심도별 median(d_{50})과 비표면적은 각각 평균 10~30 μm 와 0.8~1.2 m^2/g 정도로 분석되었다. 심도가 깊어질수록 median은 작아지는 경향이 나타났으며 특히, 심도 18.0m 이하에서는 median이 약 8 μm 인 미립자로 존재하고 있음을 알 수 있다.

3.3 화학성분 및 XRD

Table 6 및 7은 시추심도에 따른 습식화학분석 결과 및 XRD분

Table 4. PSD analysis of TA at sampling depth

Sampling depth (m)	Diameter (μm)	Sampling site						Average (μm)
		BH 1	BH 2	BH 3	BH 4	BH 5	BH 6	
1.5m	d_{50}	5.41	11.22	11.49	50.39	67.43	25.76	28.62
6.0m	d_{50}	6.17	8.57	7.30	37.01	41.06	8.57	18.11
10.5m	d_{50}	10.19	11.40	7.78	14.05	35.19	55.42	22.34
15.0m	d_{50}	6.54	5.29	8.49	14.81	47.50	118.93	33.59
18.0m	d_{50}	5.80	7.93	6.50	7.34	12.79	6.71	7.85
21.0m	d_{50}	-	4.81	6.25	10.25	12.72	5.63	7.93

Table 5. Blaine fineness of TA at sampling depth

Sampling Position	Site Depth	BH 1	BH 2	BH 3	BH 4	BH 5	BH 6	Average (m^2/g)
		Blaine Fineness (cm^3/g)	1.5m	1,468	899	914	325	
	6.0m	1,327	1,038	1,133	335	376	1,006	869
	10.5m	986	952	1,065	794	531	306	772
	15.0m	1,238	1,399	1,784	841	391	248	983
	18.0m	1,282	1,034	1,125	1,072	883	1,285	1,113
	20.0m	-	1,564	1,196	1,075	864	1,363	1,212
	Average (m^2/g)	932.00	646.33	683.33	221.33	231.00	547.00	

Table 6. Chemical components of TA at sampling depth

Sampling Depth	Compositions (wt.%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss
1.5m	50.12	12.30	14.80	10.63	2.62	1.17	6.25
6.0m	50.82	14.88	12.00	9.48	2.42	1.21	6.83
10.5m	49.26	12.90	13.52	12.06	2.02	1.06	6.90
15.0m	52.88	11.42	12.64	11.20	2.42	1.28	5.99
18.0m	48.40	13.86	13.56	11.49	1.81	1.27	7.13
Average (wt.%)	50.30	13.07	13.30	10.97	2.26	1.20	6.62

Table 7. Mineral quantity analysis of TA at sampling depth

Sampling Depth	Mineral quantity (wt.%)							
	calcite	quartz	chlorite	albite	anorthite	kaolinite	cordierite	enstatite
1.5m	1.51	45.03	16.68	1.08	16.42	2.21	12.09	4.97
6.0m	2.11	41.29	17.08	1.47	18.24	1.59	13.22	5.01
10.5m	2.12	50.35	11.35	1.97	14.57	1.00	13.61	5.03
15.0m	1.09	45.86	14.90	0.01	16.94	1.71	16.26	3.22
18.0m	2.56	43.79	16.39	1.90	14.48	1.90	14.96	4.05
average (wt.%)	1.71	45.63	15.00	1.13	16.54	1.63	13.80	4.56

Table 8. KSLT

Items	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr+6 (mg/L)	CN (mg/L)	Zn (mg/L)	organic matter (mg/L)	TCE (mg/L)	PCE (mg/L)
Standard	3	3	1.5	0.005	0.3	1.5	1	0.1	1	0.3	0.1

석을 통해 구성광물의 함량을 나타낸 표이다. 습식화학분석결과 광미의 화학성분은 심도별로 미소한 차이는 있으나 SiO₂ 50%, Al₂O₃와 Fe₂O₃는 각각 13% 정도로 나타났다. 특히, CaO가 약 11% 정도 함유되어 있는 것은 사장석(plagioclase)계열인 아노르다이트(CaAl₂Si₂O₈)와 중석광의 모암인 석회석의 영향으로 방해석(CaCO₃)이 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 또한, XRD분석 결과 광미내에는 석영(quartz : SiO₂), 방해석(calcite : CaCO₃), 녹니석(chlorite), 알바이트(albite : NaAlSi₃O₈), 아노르다이트(anorthite : CaAl₂Si₂O₈), 카올리나이트(kaolinite : Al₂Si₂O₅(OH)₄), 코디에라이트(cordierite : Mg₂Al₄Si₅O₁₈), 엔스테타이트(enstatite : MgSiO₃) 등이 함유되어 있는 것으로 파악되었고, 구성광물의 함량분석을 실시한 결과 구성광물은 심도에 따라 다소 차이는 있으나 주 구성광물인 석영 45%, 녹니석 15%, 코디에라이트 14%, 그리고 아노르다이트 16% 등이 함유되어 있으며 부 구성광물로는 알바이트, 카올리나이트, 엔스테타이트, 방해석 등이 소량 함유되어 있음을 확인하였다.

3.4 열중량분석

Fig. 4는 온도의 상승에 따라 TA의 흡열반응과 발열반응이 일어나는 온도와 중량감소를 파악하기 위해 실시한 열중량분석 결과로서 600°C이하의 온도에서 TA의 중량감소가 일어나는 것은 광물에 존재하는 흡착수 및 결정수가 제거되기 때문인 것으로 판단되며, 700°C이상에서 중량감소가 일어나는 것은 TA내에 함유되어 있는 방해석의 탈탄산반응에 의한 것으로 판단된다.

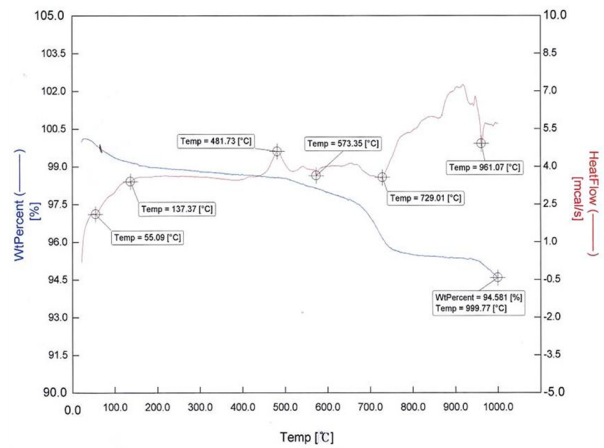


Fig. 4. TG-DTA Analysis of TA

3.5 중금속용출특성

Fig. 5에서 8은 TA를 혼합한 모르타르의 중금속 용출특성을 알아보기 위하여 재령 14일에 강도 측정 후 파쇄된 공시체를 5.0~5.5mm로 분쇄한 다음 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 화학성분을 KSLT에 따라 분석한 결과이다. 폐기물 관리법 시행규칙에서 제한하고 있는 유해물질 함유 기준값은 Table 8과 같으며, OPC 및 SG를 혼합하여 제조한 모르타르의 경우, 그 함량이 기준값보다 낮게 측정되었다. 특히, SG의 혼합률이 증가할수록 TA 자체의 중금속 측정농도보다 감소하는 결과를 나타냈는데, 이러한 경향은 시멘트 수화반응과 포졸란 반응에 의해 중금속 이온이 chemical fixation과 encapsulation을 일으켰기 때문인 것으로 판단되며, 또한 내부 공극이 밀실하게 채워져 중금속이 안정화 및 고형화 되었기 때문인 것으로 판단된다.

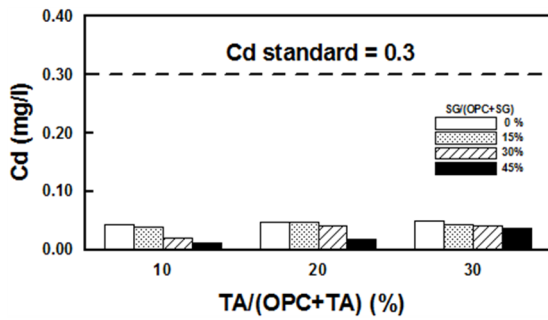


Fig. 5. Leaching Characteristics of Cd

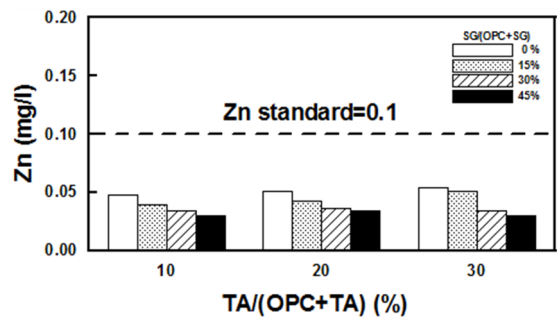


Fig. 6. Leaching Characteristics of Zn

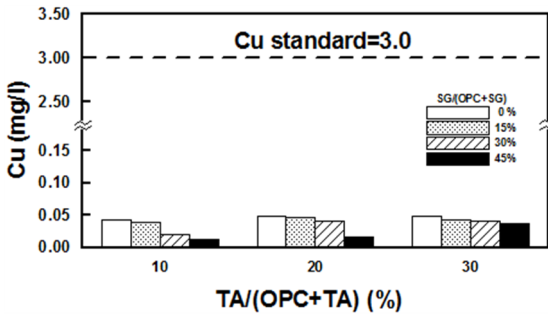


Fig. 7. Leaching Characteristics of Cu

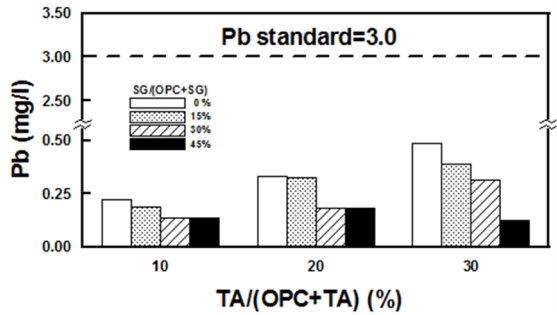


Fig. 8. Leaching Characteristics of Pb

4. 결론

1. 상동지역 중석광산 TA의 수직시추 결과 pH값은 심부로 갈수록 증가되는 양상이 나타났고 수분함량은 15~25%전후, 작열감량은 2~3%전후로 나타났다. 한편, 심도별 d_{50} 과 비표면적은 평균 10~30 μm 과 0.8~1.2 m^2/g 으로 분석되었고, 심도 18.0m 이하에서는 d_{50} 이 약 8 μm 로 나타나 미립자로 존재함을 알 수 있다.
2. 시추심도에 따른 습식화학분석결과 화학성분은 심도별로 미소한 차이는 있으나 SiO_2 50%, Al_2O_3 와 Fe_2O_3 는 각각 13% 정도로 나타났으며, 심도별 구성광물의 함량분석을 실시한 결과 주 구성광물로서 석영 45%, 녹니석 15%, 코디엘라이트 14% 그리고 아노르다이트 16% 등이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 또한, TA의 열중량분석 결과 600 $^\circ\text{C}$ 이하와 700 $^\circ\text{C}$ 이상에서 중량 감소가 일어남을 알 수 있다.
3. TA를 혼합한 모르타르의 Cd, Cu, Zn 및 Pb의 화학성분을 KSL에 따라 분석한 결과, 폐기물 관리법 시행규칙에 제시된 유해물질 함유 기준값 보다 낮은 결과를 나타내었으며, 특히, SG의 혼합률이 증가할수록 중금속의 농도는 감소함을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 국토교통부 건설기술혁신사업의 연구비 지원 (11기술 혁신 F04-탄소저감형연구단)에 의해 수행되었습니다.

References

Wilson B., Pyatt F.B. (2006). Bio-availability of tungsten in the vicinity of an abandoned mine in the English Lake District and some potential health implications, *Science of Total Environ*, **370**, 401-408.

Carlson L, Bigham J.M., Schwertmann U., Kyek A. (2002). Scavenging of as from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues, *Environmental Science and Technology*, **36(8)**, 1712-1719.

Fernando P.T., Joao C.G., Said J. (2007). Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders, *Cement and Concrete Research*, **37**, 933-941.

Watson J.H.P., Beharrell P.A. (2006). Extracting values from mine dumps and tailings, *Minerals engineering*, **19**, 1580-1587.

Benzaazoua M., Belem T., Bussiere B. (2002). Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill, *Cement and Concrete Research*, **32**, 1133–1144.

Bhatty J., Marijnissen J., Reid K.J. (1985). Portland cement production using mineral wastes, *Cement and Concrete Research*, **15(3)**, 501–510.

건설용 재료로서 상동광산광미의 활용성 검토

상동지역 중석광 광미의 품질 특성을 파악하기 위해 XRD 및 PSA를 사용하여 광물학적인 특성을 검토하였다. XRD분석 결과 상동지역 중석광 광미내에는 석영(quartz), 녹니석(chlorite), 회장석(anorthite) 그리고 코디에라이트(cordierite) 등이 함유되어 있는 것으로 파악되었다. 또한, 상동지역 중석광 광미의 용출 특성을 파악하기 위해 광미를 혼합한 모르터를 제작하여 KSLT의 규정에 의해 실험한 결과 폐기물 관리법 시행규칙에 제시된 유해물질 함유 기준값 보다 낮은 결과를 나타내었으며, 특히, 고루슬 래그 미분말의 혼합률이 증가할수록 중금속의 농도는 감소함을 알 수 있다.