

광산 폐기물을 활용한 다공성 담체 개발

정문영^{1*} · 정명채¹ · 최연왕²

¹세명대학교 자원환경공학과, ²세명대학교 토목공학과

Development of Porous Support with Mine Waste Materials

Moon Young Jung^{1*}, Myung Chae Jung¹ and Yun Wang Choi²

¹Dept. of Earth Resources & Environmental Geotechnics Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

²Dept. of Civil Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

This study focused on examining the possibility of recycling mine solid waste as environmental materials, especially for porous media. Basic properties including mineralogical compositions, chemical compositions, and particle size distribution of the tailings from the Sangdong W mine were checked. The mineralogical and chemical compositions of the tailings samples were not much different in depth. According to Korean Standard Leaching Test for Wastes(KSLT), concentrations of heavy metals leached from the tailings were below the standard values. As a result of particle size analysis, the median diameter (d_{50}) of the tailings was in the range of 10 to 30 μm . The stable tailings slurry made up of 3 μm in d_{50} was prepared using Attrition Mill. The milling condition was 40 vol% in slurry concentration, 700 rpm in stirring speed, and 1 hour in milling time. PEI was added as dispersing agent. Concentrated slurry was extended to 3 times by foaming method. In the case of 3 times foamed slurry, the total and open porosity of ceramic supports sintered at 1,075°C for 90 minutes was about 80% and 72%, respectively. Pore size was in the range of 30~350 μm . Therefore, the tailings could be recycled starting material for environmental materials such as macroporous ceramic support.

Key words : Tailings, Wet attrition milling, Slurry, Foaming method, Porous support

광산 폐기물의 순환자원화 방안을 모색하기 위해 상동중석광산 광미를 대상으로 그의 물리적·화학적 특성, 광물학적 조성, 중금속 용출특성 및 분쇄특성, 그리고 그를 출발원료로 하여 포말법으로 제조한 세라믹 담체의 특성 등을 조사하였다. 광미의 화학적, 광물학적 특성은 심도별 큰 차이가 없고 광미의 중금속 용출량은 환경기준값 보다 낮아 광미 자체를 물질전환법에 의해 재활용하는데는 문제가 없다고 판단되었다. 그러나 광미의 median경(d_{50})은 10~30 μm 이었다. 따라서 환경소재인 다공성 담체의 제조에 적합한 입도분포인 median경 3 μm 을 얻기 위해서는 슬러리 농도 40 vol% 기준일 때 분산제인 PEI를 첨가하여 교반밀로 700 rpm으로 1시간이상 습식분쇄하여야만 가능함을 알 수 있었다. 그리고 광미 슬러리의 발포율을 3배로 하여 제조한 큐빅형 greenbody를 1,075°C에서 90분 소결한 담체의 물성은 겉보기 밀도 0.52 g/cm³, 전체 기공율 80%, 열린 기공율 72%, 기공의 크기분포가 30~350 μm 이었다. 즉, 광산 폐기물인 광미를 출발원료로 하여 폐수처리용 환경소재로서 활용성이 매우 큰 매크로 기공을 가진 다공성 세라믹 담체를 제조 할 수 있었다.

주요어 : 광미, 습식교반분쇄, 슬러리, 포말법, 다공성 담체

1. 서 론

산업화는 '자연으로부터 자원을 채취하여 인간이 필요로 하는 형태로 변화하는 과정'으로 이 과정에서 인

간에게 마이너스 효용을 갖는 부산물이 발생된다. 즉, 산업이 발달하면서 인간생활이 편리해지고 윤택해진 반면에 지구환경오염이라는 대가를 치루고 있다. 공기는 오염되고 물은 마음놓고 마실 수 없으며 각종 유해폐기

*Corresponding author: myjung@semyung.ac.kr

물의 불법 매립 때문에 전 국토가 토양오염의 증병을 앓고 있다. 그렇다고 우리는 산업화를 포기할 수는 없다. 산업화는 국가경제력의 근본이기 때문이다. 이처럼 산업의 쌀인 에너지자원과 광물자원을 얻기 위해 개발된 석탄광산, 금속광산 및 비금속광산 등 총 2,500개소의 크고 작은 광산들이 전 국토에 산재되어 있으며, 이들 중에서 약 80%가 휴광 또는 폐광된 광산이지만 휴·폐광 이후 적절한 환경복원시설을 설치하지 않아 주변 생태계가 위협받고 있다. 특히 폐금속 광산에서는 과거 채광이나 선광 등의 광산 활동으로 인하여 배출된 광산폐기물(폐석과 광미)이 광산주변에 그대로 방치되어 있어 집중강우나 강풍에 의해 광산하부로 이동·분산되어 주변의 농경지와 수계에 환경오염을 유발시키고 있다(정명채, 2002). 이러한 광산폐기물의 처리방법은 폐기물을 토양, 지표수, 지하수 등으로부터 차단하고 발생되는 침출수는 유해성분을 분리·제거하여 무해화하는 위생매립처리방법과 폐기물을 재활용하는 방법으로 대별할 수 있다. 첫 번째 처리방법은 폐기물을 차단 매립함으로써 무해화시킬 수 있다는 장점은 있으나 매립장 부지의 활용이 어렵고 차단 매립재의 수명에 따라 일정기간이 경과한 후에는 재 안정화시켜야 하며, 침출수를 무해 처리하는데 지속적으로 비용이 소요된다는 단점이 있다. 즉 오염원의 제거가 근본적으로 이루어지지 않는 한 계속 환경문제가 발생할 소지가 있다는 점이다. 이에 반해 광산폐기물을 순환자원으로 재활용할 수만 있다면 환경도 보전하고 광물자원의 수명도 연장시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 광산폐기물의 재활용법은 물질회수(material recovery)법과 물질전환(material conversion)법으로 대별할 수 있는데, 각각의 장단점을 가지고 있다(정문영과 최연왕, 2002). 금속광산폐기물인 광미의 경우 금·은 등 귀금속뿐만 아니라 유용한 비금속광물이 포함되어 있어 이를 회수함으로써 국내 광물자원의 부족분을 일부 충당할 수 있고 광산폐기물의 양을 감소시킴으로써 광해를 해소하고 광해방지 사업 비용을 절감할 수 있다(채영배 등, 1999). 그러나 물질회수법은 유기물질의 회수차원에서 볼 때 경제적으

로 유리하나 이 역시 폐기물 전량을 재활용할 수 없을 뿐만 아니라 유기물질회수공정에서 2차 오염물질이 발생될 수 있다는 문제점이 내포되어 있다. 따라서 광미 그 자체를 순환자원화 하는 방안으로 시멘트 부원료(산업자원부, 2000; 박춘근, 2002; 김형석 등, 2003) 세라믹 소재원료(Marabini et al., 1998), 건설소재원료(최연왕과 정문영, 1998; 민경원 등, 1999, 진호일 등, 2000; 윤성진 등, 2003) 등 다양한 물질전환법이 연구되고 있다.

한편 환경소재(environmental materials)는 재질과 용도에 따라 크게 두 가지로 분류된다. 원료측면에서 환경소재란 제품의 원료가 환경부하가 적은 것을 의미한다. 제품사용 후, 재활용이 가능하거나 처리시 환경오염물질 발생하지 않는 생분해성 플라스틱, 세라믹 등이 환경소재이다. 용도측면에서 환경소재란 환경오염물질을 효율적으로 분리·제거하기 위하여 필요한 폐수처리용 담체 또는 배기가스 정화용 담체 등의 부재를 일컫는다. 이러한 환경오염물질 정화용 세라믹 담체 제조법 중 입자충전법 및 스폰지법은 제조법이 간단하나, 제품의 기공율이 낮고 물성제어가 제한적이다. 줄질법은 출발원료가 제한적이고 기공크기가 매우 작으며 제조단가가 매우 높다. 그러나 포말법은 출발원료의 제한이 없고 다공성 소재의 기본 물성인 기공구조의 제어가 용이하며 저렴한 단가로 고기공율의 담체를 제조할 수 있다(박재구, 2001).

따라서 본 연구에서는 광산 폐기물의 재활용을 통한 부가가치 향상뿐만 아니라 환경정화용 소재개발이라는 일석이조의 효과를 모색하고자, 금속광산폐기물 중 최대의 양이 적치되어 있는 상동중석광산의 광미를 대상으로 그의 특성을 파악하고 이를 출발원료로 폐수처리용 부재로 적합한 다공성 세라믹 담체를 개발하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 시약

본 연구를 위해 약 400만톤의 광미가 적치되어 있는 상동중석광산 구광미장(Table 1)에서 21 m 심도로

Table 1. The present conditions of the old tailings pond at the Sangdong W mine.

Location	Gangwondo Youngwolgun Sangdongup naedeokri
Deposit period	1974. 3~1981. 4
Area	89,300 m ²
Volume	1,700,000 m ³
Dam height	40 m
Amount	about 4 million tons



총 6개 지역의 시추를 실시하였다. 획득한 수직시추코아를 실험실에서 1.5 m 간격으로 상중하 3개씩 총 240개의 코어형태로 시료를 채취하여 광미의 특성을 파악하고, 이를 다공성 세라믹 담체 제조의 출발원료로 사용하였다. 세라믹 담체 제조시 사용한 슬러리 분산제는 Polyethyleneimine(PEI), 슬러리 발포제는 Sodium lauryl sulfate(SLS) 그리고 슬러리 포말의 경화제는 수용성 epoxy였다.

2.2. 실험방법

상동중석광상 광미의 구성광물 및 화학성분은 각각 X선회절분석(네덜란드 Philips社의 PW3710)과 화학습식분석을 실시하여 파악하였다. 광미의 흡열반응과 발열반응이 일어나는 온도와 중량감소 파악하기 위해 TG-DTA(Rheometric사, STA-1660)분석을 실시하였다. 광미의 pH 값은 -100 mesh 입도의 시료 10 g을 취하여 삼각 플라스크에 넣고 증류수 50 ml을 넣어 1 시간동안 교반한 후에 orion 1230 pH meter로 측정하였다. 한편 광미의 유해성 평가시험은 국내폐기물용출시험법(KSLT)으로 실시하였다. Fig. 1은 광미를 출발원료로 하여 슬러리 포말법으로 다공성 세라믹 담체를 제조하는 공정을 나타낸 것이다. 출발원료의 분쇄특성

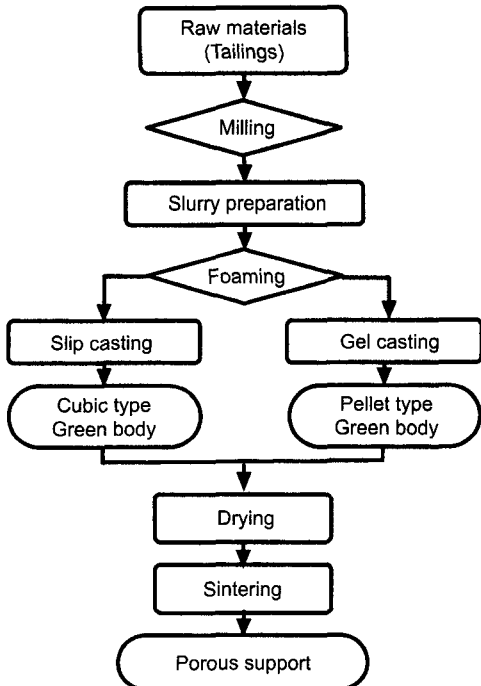


Fig. 1. Flowchart about preparation process of porous ceramic support.

을 파악하기 위하여 고려소재개발(주)의 회분식 교반밀(attrition mill, 11용)을 사용한 습식분쇄를 실시하였고 그의 분쇄산물인 슬러리의 특성을 측정하였다. 이때 슬러리의 점도측정은 Viscometer DV-II+(Brookfield Inc.)을 이용하였다. 또한 포말법으로 제조한 담체의 특성을 파악하기 위해 영상분석((Union社 Zoom Microscope System, DZ2)과 ASTM C20에 근거하여 물성측정을 실시하였다. 그리고 모든 시료의 입도분석은 Master-sizer S(영국 Malvern社)를 사용하여 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 광물학적 특성

Fig. 2는 상동중석광상 구광미의 XRD분석 결과의 한 예를 나타낸 것이다. 그리고 Table 2는 Rietvelt method를 적용한 TOPAS program을 이용하여 XRD 분석자료로부터 구한 구성광물의 평균함량을 나타낸 것이다. 구성광물의 함량은 심도에 따라 다소 차이는 있

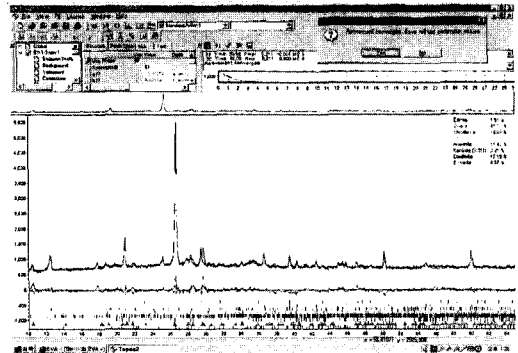


Fig. 2. XRD pattern of the tailings in the old pond of the Sangdong W Mine.

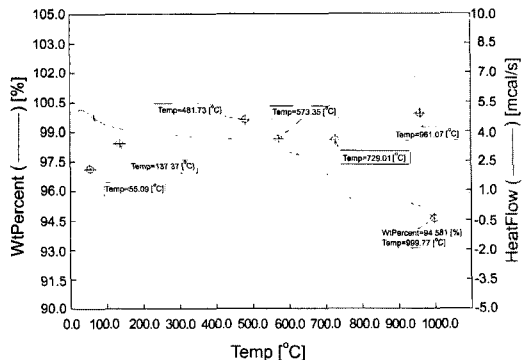


Fig. 3. TG-DTA pattern of the tailings in the old pond of the Sangdong W Mine.

으나 주 구성광물인 석영 45%, 녹니석 15%, 코디엘라이트($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) 14%, 그리고 아노르다이트($CaAl_2Si_2O_8$) 16% 등이 함유되어 있으며 부 구성광물로는 엘바이트, 캐올리나이트($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), 엔스테타이트($MgSiO_3$), 방해석($CaCO_3$) 등이 소량 함유되어 있음을 확인하였다. Fig. 3은 TG-DTA분석결과이다. 600°C이하의 온도에서 광미의 중량감소가 일어나는 것은 광물에 존재하는 흡착수와 결정수가 제거되기 때문이다. 700°C이상에서 중량감소가 일어나는 것은 XRD 분석에서 확인된 바 있는 방해석의 탈탄산반응에 의한 것으로 판단된다. 이처럼 광미내에 방해석이 소량 함유되어 있는 것은 상동중석광산은 캄브리아기 양동통 상부의 모봉슬레이트층에 협재된 석회암의 최상위층이 대보 지각운동과 백악기의 중석광화작용에 의해 광화된 대규모 회중석광체이며 중앙부위에서 바깥쪽으로 석영-운모대, 석영-각섬석대, 휘석-석류석대로 누대구조를 이루고 있기 때문이다(한국자원연구소, 1997).

3.2. 화학적 특성

Table 3은 상동광산 구광미 적치장에 대한 심도별 광미시료의 pH 및 습식화학분석 결과이다. 광미의 화학성분은 심도별로 조금씩 차이는 있으나 SiO_2 50%, Al_2O_3 와 Fe_2O_3 는 각각 13%, 그리고 강열감량은 6%정도였다. 특히 CaO가 약 11%정도 함유되어 있는 것은 XRD분석결과(Fig. 2)와 TG-DTA분석결과(Fig. 3)에서

확인되었듯이 방해석($CaCO_3$)과 사장석(plagioclase) 계열인 아노르다이트($CaAl_2Si_2O_8$)가 존재하기 때문이다 (Table 2 참조). 한편 pH값은 지역 및 심도에 따라 약간의 차이는 있으나 평균 8.8 전후의 염기성을 띠고 있으며, 전반적으로 심부로 가면서 약간 염기성이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이동훈 등(2000)의 연구결과에 의하면 상동광산 광미적치장에서 배출되는 침출수의 pH는 계절별(1997년 2월, 6월, 9월)로 약간의 차이는 있으나 평균 pH 7.4이었다. 또한 민경원 등(1999)의 연구 결과에 의하면 실험실에서 증류수 25 ml에 광미(-100 mesh) 10 g을 현탁하여 30분간 방치한 후에 측정된 pH는 7.9로 자연 침출수와 유사한 약 염기성이었다. 이는 광미내에 함유되어 있는 방해석과 관련된 것으로 판단되었다.

3.3. 중금속 용출 특성

Table 4는 광미의 유해성 여부를 알아보기 위하여 폐기물공정시험법에 규정되어 있는 KSLT에 따라 분석

Table 4. Concentration of heavy metals leached from the tailings in the old pond of the Sangdong W Mine.

Heavy metals	Pb	Cu	As	Cd
Standard(mg/l)	3	3	1.5	0.3
Conc. of heavy metal in leachate(mg/l)	0.259	0.045	0.120	0.038

Table 2. Mineral quantity of the tailings in the old pond of the Sangdong W Mine.

Sampling depth	Mineral quantity (wt.%)							
	calcite	quartz	chlorite	albite	anorthite	kaolinite	cordierite	enstatite
1.5 m	1.51	45.03	16.68	1.08	16.42	2.21	12.09	4.97
6.0 m	2.11	41.29	17.08	1.47	18.24	1.59	13.22	5.01
10.5 m	2.12	50.35	11.35	1.97	14.57	1.00	13.61	5.03
15.0 m	1.09	45.86	14.90	0.01	16.94	1.71	16.26	3.22
18.0 m	2.56	43.79	16.39	1.90	14.48	1.90	14.96	4.05
average (wt.%)	1.70	45.63	15.00	1.13	16.54	1.62	13.79	4.55

Table 3. Chemical compositions and pH of the tailings in the old pond of the Sangdong W Mine.

Sampling depth	Chemical compositions (wt.%)							pH
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig-loss	
1.5 m	50.12	12.30	14.80	10.63	2.62	1.17	6.25	7.99
6.0 m	50.82	14.88	12.00	9.48	2.42	1.21	6.83	8.90
10.5 m	49.26	12.90	13.52	12.06	2.02	1.06	6.90	9.05
15.0 m	52.88	11.42	12.64	11.20	2.42	1.28	5.99	9.13
18.0 m	48.40	13.86	13.56	11.49	1.81	1.27	7.13	8.97
average (wt.%)	50.29	13.07	13.30	10.97	2.25	1.19	6.62	8.80

한 결과로서 그의 증금속 용출량은 폐기물 관리법 시행규칙의 환경기준값 보다 낮았다. 6가 Cr, Hg 등 몇 가지 지정폐기물 유해 물질 함유기준을 파악하지는 못했지만 타 연구자의 연구결과(민경원 등, 1999; 윤성진 등, 2003; 진호일 등, 2000)를 종합해 볼 때, 상동광산 광미 자체를 물질전환법에 의해 재활용하는데는 문제가 없다고 판단되었다.

3.4. 입도분포

Fig. 4는 Mastersizer S로 측정된 상동증석광산 구 광미 적치장 BH6지역의 심도 15m되는 지점의 광미 시료에 대한 입도분석결과와의 예를 나타낸 그래프이다. 그리고 Table 5는 Fig. 3의 입도분석결과를 근거로 구 광미 적치장에 대한 위치 및 심도별 광미시료의 입도 분석 결과이다. 적치장의 위치와 심도에 따라 입도범위는 수 μm 에서 수백 μm 까지 매우 넓은 편이나 심도별 median경(d_{50})은 10~30 μm 이었고 심도가 깊어질수록 광미의 median경은 작아지는 경향이 있다. 특히 심도

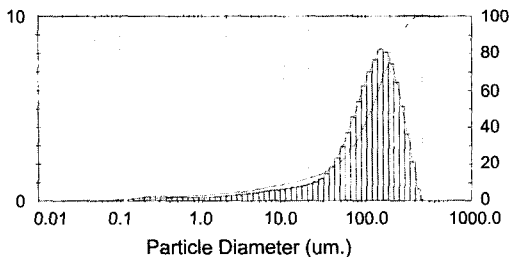


Fig. 4. Particle size analysis of the tailings at BH6 position(15 m depth) in the old pond of the Sangdong W Mine.

18.0 m 이하에서는 median이 약 8 μm 인 미립자로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 타 연구 결과(한국자원연구소, 1997)와 마찬가지로 광미적치장의 배수구가 있는 광미담으로부터 광미가 유입되었던 방향으로 갈수록 미세한 입자의 함유율이 점차 증가하는 경향이 있다. 상동광산 광미는 증석광석을 채굴하여 원광에 포함된 증석광물(평균 WO_3 0.5%)을 회수할 목적으로 습식분쇄하여 부유선광을 거쳐 WO_3 70%까지 농축하는 과정에서 발생한 슬러리 상태로 폐기된 미분체이므로 선광조업 당시의 분쇄정도에 따라 그의 입도분포에 차이가 발생하여 이와 같은 경향이 발생 한 것으로 사료된다. 이처럼 상동증석광산 광미는 대부분 실트(silt: 200#~5 μm)이하의 성분이고 자갈(10 mesh 이상)성분은 전혀 없고 모래(10~200 mesh)성분도 극히 적으므로 골재로만 사용하기는 어렵다. 따라서 광미 자체를 시멘트 부원료(박춘근, 2002; 김형석 등, 2003) 또는 콘크리트용 혼화재(최연왕과 정문영, 1998; 최연왕 등, 2003)로 재활용할 수 있다. 그러나 광미를 환경정화용 다공성 세라믹 담체와 같은 고부가가치의 환경소재로 재활용하기 위해서는 일련의 미분쇄공정을 거쳐야만 됨을 알 수 있었다.

3.5. 미분쇄 및 고농도 슬러리 제조

Fig. 5는 분산제를 첨가하지 않은 슬러리의 농도에 대해 점도와 비표면적을 측정된 그래프이다. 각 슬러리 농도에서 비표면적이 동일한 것은 슬러리의 점도가 슬러리를 구성하고 있는 입자의 크기와 비표면적의 영향을 배제하기 위해 median경이 3 μm 인 시료를 사용하여 슬러리를 제조하였기 때문이다. 슬러리 농도가 35 vol%,

Table 5. Particle size distribution of the tailings in the old pond of the Sangdong W Mine.

Sampling depth(m)	Diameter (μm)	Sampling site						Average (μm)
		BH 1	BH 2	BH 3	BH 4	BH 5	BH 6	
1.5 m	d_{50}	5.41	11.22	11.49	50.39	67.43	25.76	28.61
	d_{90}	16.38	43.56	47.00	116.22	179.20	125.35	87.95
6.0 m	d_{50}	6.17	8.57	7.30	37.01	41.06	8.57	18.11
	d_{90}	32.99	47.98	34.30	109.74	127.55	31.37	63.98
10.5 m	d_{50}	10.19	11.40	7.78	14.05	35.19	55.42	26.29
	d_{90}	40.50	49.34	28.61	59.97	125.80	124.58	71.46
15.0 m	d_{50}	6.54	5.29	8.49	14.81	47.50	118.93	33.59
	d_{90}	25.90	25.43	18.97	58.81	126.71	270.60	87.73
18.0 m	d_{50}	5.80	7.93	6.50	7.34	12.79	6.71	7.84
	d_{90}	23.15	28.78	20.88	23.09	57.44	27.65	30.16
21.0 m	d_{50}	-	4.81	6.25	10.25	12.72	5.63	7.93
	d_{90}	-	14.52	21.11	59.88	50.22	17.02	32.55

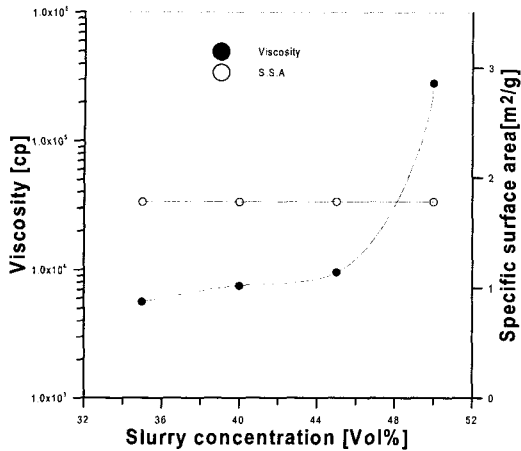


Fig. 5. Relationship between viscosity and slurry concentration(No addition of PEI).

40 vol%, 45 vol%, 50 vol%로 증가함에 따라 그의 점도는 각각 5.6×10^3 cp, 7.5×10^3 cp, 9.5×10^3 cp 그리고 2.8×10^5 cp로 급격하게 증가하고 있다. 이처럼 높은 점도에서는 슬러리의 유동성이 떨어져 슬러리의 발포가 불가능해 질 수 있다. 입자가 미립화 되면 고체의 비표면적이 증가하여 건조 및 소결반응 등 열화학적 반응속도를 높일 수 있고 이질입자간의 혼합을 용이하게 할 수 있으며, 안정된 슬러리 포말 형성이 용이하나 점도 또한 증가할 수밖에 없다. 고점도 슬러리는 미분쇄 및 슬러리 발포 및 성형공정에 적합하지 못하다. 슬러리의 점도가 낮은 경우에는 분쇄효율 및 발포력은 우수하나 형성된 포말의 안정성이 급격히 낮아진다(Takamitsu, 1990; 박재구와 이정식, 1998). 이러한 점들을 고려하여 산업적으로 이용 가능하다고 보는 원료의 입도분포는 90%통과 입도(D_{90})가 $10 \mu\text{m}$ 이하이면서 median 경(D_{50})이 $3 \mu\text{m}$ 정도이고 그의 슬러리 점도는 80~2,000 cp이라는 연구보고가 있다(이민용, 2002).

한편 출발원료로 사용된 광미의 입도분포는 D_{90} 이 $150 \mu\text{m}$ 면서 D_{50} 이 $47 \mu\text{m}$ 정도이므로 담체 제조용으로 적합한 입도와 슬러리 점도를 파악하기 위하여 분산제인 PEI를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우에 대해 광미의 분쇄특성과 분쇄산물인 슬러리의 특성을 조사하였다.

Fig. 6은 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 통과누적입도 변화를 나타낸 것으로 분쇄시간이 증가함에 따라 미립자의 양이 많아지면서 입도범위는 좁아져 그래프의 기울기가 급해지는 경향을 보여주고 있다. 이때의 분쇄 조건은 5 mm ball 장입량 0.5, 시료장입량 0.85, 분쇄속

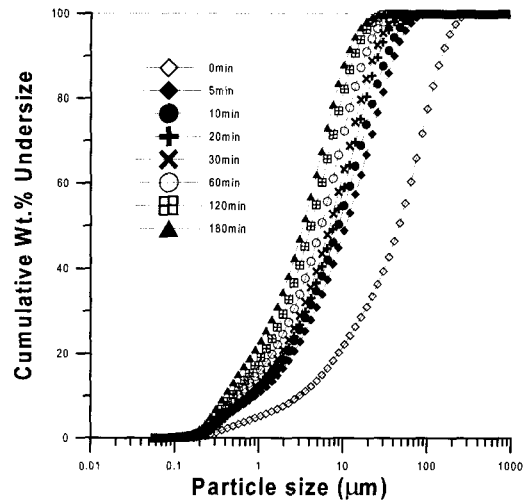


Fig. 6. Particle size distribution of tailings as a function of wet grinding time(No addition of PEI).

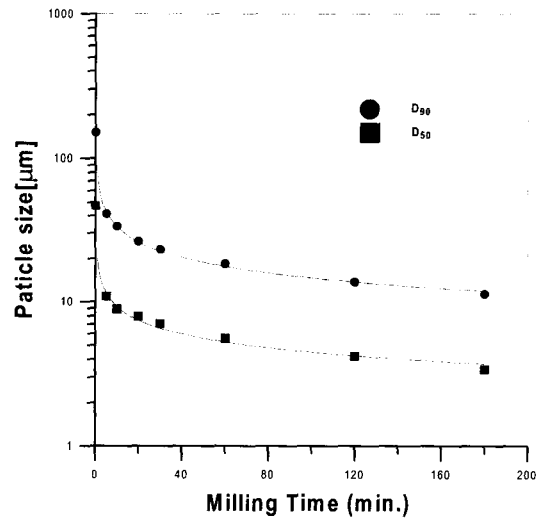


Fig. 7. Particle size of tailings as a function of wet grinding time(No addition of PEI).

속도 700 rpm, 슬러리 농도 40 vol%, 그리고 분산제는 첨가하지 않았다.. Fig. 7은 Fig. 6으로부터 구한 분쇄 시간에 따른 분쇄산물의 D_{90} 과 D_{50} 을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이 교반밀로 3시간 분쇄하여도 D_{90} 은 $11.3 \mu\text{m}$, D_{50} 은 $3.4 \mu\text{m}$ 인 분쇄산물을 얻었다.

Fig. 8은 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 통과누적입도 변화를 나타낸 것으로 분쇄시간이 증가함에 따라 미립자의 양이 많아지면서 입도범위는 좁아져 그래프의 기울기가 급해지는 경향을 보여주고 있다. 이때의 분쇄 조건은 5 mm ball 장입량 0.5, 시료장입량 0.85, 분쇄속

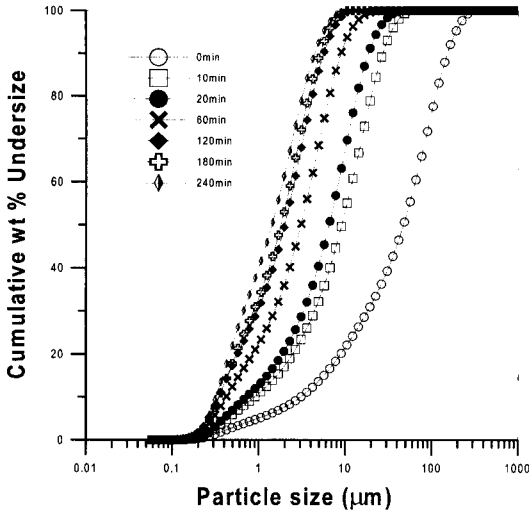


Fig. 8. Particle size distribution of tailings as a function of wet grinding time(Addition of PEI).

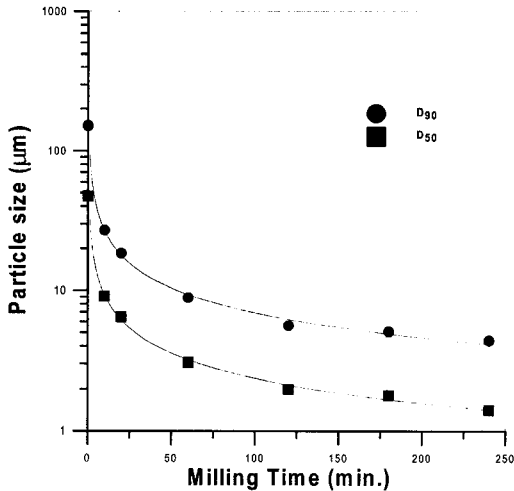


Fig. 9. Particle size of tailings as a function of wet grinding time(Addition of PEI).

도 700 rpm, 슬러리 농도 40 vol%, 그리고 분산제인 PEI 첨가량은 슬러리 중량기준으로 4.0%였다. Fig. 9은 Fig. 8로부터 구한 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 D_{90} 과 D_{50} 을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이 교반밀로 1시간 정도 분쇄하면 D_{90} 이 10 μm 이하이면서 D_{50} 이 3 μm 정도되는 분쇄산물을 얻을 수 있었다.

Fig. 10은 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 비표면적과 슬러리 점도변화를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이 입자가 미립화되면 비표면적이 증가하여 슬러리의 점도가 증가하게 된다. 이 때 슬러리의 유동성이 떨어져 슬러리의 발포가 불가능해 질 수 있는데 이를

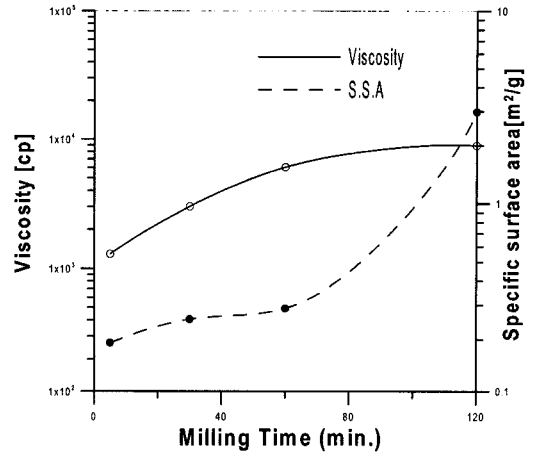


Fig. 10. Viscosity and specific surface area of tailings as a function of wet grinding time(Addition of PEI).

막기 위해서는 적당한 분산제를 첨가하여야만 한다. 분산제인 PEI를 시료 중량기준으로 4.0% 첨가하고 1시간 분쇄하였을 때, 분쇄산물인 슬러리의 점도는 490 cp 이었다. 이처럼 다공성 담체 제조용으로 적합한 입도 및 슬러리를 제조하기 위해서는 액중 입자표면특성을 변화시킴으로서 입자간 척력을 부여하여 응집이 없는 분산상태로 입자가 존재해야 한다. 입자가 일정거리 이상 떨어지도록 하기 위해서는 입자의 표면전위값을 증가시켜 정전기적 척력을 증가시키거나 분산제를 입자 표면에 흡착시켜 흡착층 부피작용에 의해 steric 척력을 증가시켜야 한다.

따라서 상동중석광산 광미로 다공성 담체를 제조하기에 적합한 입도와 슬러리 점도를 제조하기 위해서는 회분식 교반밀에 분산제인 PEI를 시료 중량기준으로 4.0% 첨가하고 1시간정도 습식분쇄하면 가능함을 알 수 있었다.

3.6. 다공성 담체 제조 및 물성 평가

Photo. 1은 광미를 출발원료로 하여 포말법에 의해 제조된 구빅형 및 펠렛형 다공성 세라믹 담체의 예를 나타낸 것이다. Table 6은 교반밀로 분쇄한 광미 슬러리에 Sodium lauryl sulfate 0.5 wt%와 수용성 epoxy를 1.5 wt% 첨가하여 슬러리 부피를 2배와 3배 발포 후, slip casting법으로 제조한 구빅형 담체의 물성을 평가한 결과이다. 이때 담체의 소성조건은 1,075°C에서 90분이었다. 2배 발포한 포말 슬러리로 제조한 담체는 겉보기 밀도 0.86 g/cm³, 전체 기공률 68%, 열린 기공률 62%, 물흡수율이 72%, 그리고 3배 발포한 포말 슬러리로 제

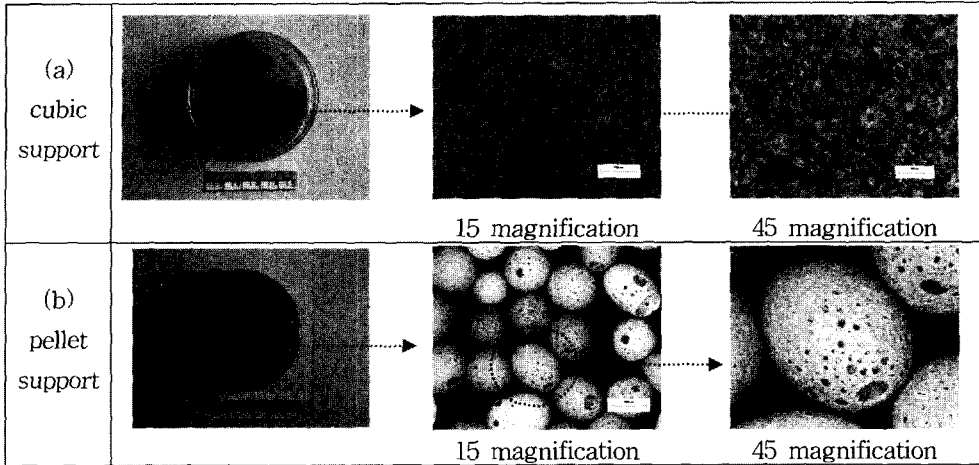


Photo 1. Images of the macroporous ceramic supports produced in this study.

Table 6. Physical properties of the cubic ceramic support developed in this study.

Foaming ratio of slurry	Bulk density (g/cm ³)	Total porosity (%)	Open pore (%)	Absorption (%)
2 times	0.86	68.0	62.2	72.1
3 times	0.52	80.7	72.3	138.7

조한 담체는 겔보기 밀도 0.52 g/cm³, 전체 기공율 80%, 열린 기공율 72%, 물흡수율이 139%로 슬러리의 발포율이 증가하면 담체의 겔보기 밀도는 감소한 반면에 기공율과 물흡수율이 증가하였다. 한편 기공의 크기는 30~350 μm이었다. IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry)에 의하면 기공의 크기는 2 nm이하의 micropore, 2~50 nm의 mesopore 그리고 50 nm이상의 macropore로 분류되고 있다. 따라서 광산 폐기물인 광미를 출발원료로 하여 폐수처리용 환경소재로서 활용성이 매우 큰 매크로 기공(macropore)을 가진 다공성 세라믹 담체를 제조 할 수 있었다.

4. 결 론

광산 폐기물의 순환자원화 방안을 모색하기 위해 상동중석광산 광미를 대상으로 그의 물리적·화학적 특성, 광물학적 조성, 중금속 용출특성 및 분쇄특성, 그리고 포말법으로 제조한 세라믹 담체의 특성 등을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 광미의 중금속 용출량은 환경기준값 보다 낮게 측정되었다. 따라서 광미 자체를 물질전환법에 의해 재 활용하는데는 문제가 없다고 판단되었다.

2) 광미의 화학적, 광물학적 특성은 심도별 큰 차이

가 없고 median경(d_{50})은 평균 10~30 μm으로 그 자체를 시멘트 부원료, 자기충진 콘크리트의 대체 혼화재 등으로 사용할 수 있으나 환경소재인 다공성 담체의 제조에 적합한 입도분포와 슬러리 점도를 얻기 위해서는 슬러리 농도 40 vol% 기준일 때, 분산제인 PEI를 시료 중량기준으로 4.0% 첨가하고 교반밀로 1 시간정도 습식분쇄를 통한 전처리가 필요한 것으로 조사되었다.

3) 광미 슬러리의 발포율을 3배로 하여 제조한 담체의 물성은 겔보기 밀도 0.52 g/cm³, 전체 기공율 80%, 열린 기공율 72% 그리고 기공의 크기분포가 30~350 μm이었다.

따라서 광산 폐기물인 광미를 출발원료로 하여 폐수처리용 환경소재로서 활용성이 매우 큰 매크로 기공을 가진 다공성 세라믹 담체를 제조 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구사업의 특정기초연구지원(R01-2002-000-00357-0)으로 수행되었습니다. 분석에 많은 도움을 주신 강원대학교 산업광물은행과 한일시멘트 단양공장 관계자 여러분에게 감사드립니다.

참고문헌

- 김형석, 정수복, 채영배 (2003) 포틀랜드 시멘트 원료로서 미이용 광미의 활용 특성. 2003년도 추계정기총회 및 국제심포지움, 한국자원리사이클링학회, p. 144~147.
- 민경원, 이필호, 진호일, 연구석 (1999) 폴리머 시멘트 모르타르용 골재로서 급속광산 폐광미의 활용 연구. 자원환경지질, 32권, p. 13~18.
- 박재구, 이정식 (1998) 슬러리 발포에 의한 연속성 무기질 다공체의 제조. 요업학회지, 제35권, p. 1280~1285.
- 박재구 (2001) 세라믹 담체에 대한 국내의 기술동향. 환경기술정보, 제7호, p. 16~19.
- 박춘근 (2002) 광산 광미의 포틀랜드 시멘트 클링커링 반응 및 압축강도 발현 특성에 미치는 영향. 제29회 시멘트 심포지움, 한국양회공업협회·한국세라믹학회, p. 50~57.
- 산업자원부 (2000) 급속계 광미의 활용방안 연구. 1999R-TI08-P-07, 72p.
- 윤성진, 문경주, 최낙운, 大抵嘉彦, 소양섭 (2003) 폐광산 광미를 충전재로 활용한 폴리에스테르 모르타르의 특성. 한국폐기물학회지, 제20권, p. 478~486.
- 이동훈, 이세강, 최충렬, 박만, 최정 (2000) 중석광 폐재광미의 매립지에서 나오는 침출수 중의 중금속 제거. 한국환경농학회지, 제19권, p. 218~222.
- 이민용 (2002) 메조포러스한 나노소재의 벌크소재화 기술. 제27회 자원활용·소재 워크샵, 한국지질자원연구원, p. 39~50.
- 정명채 (2002) 광산개발에 의한 환경오염 현황. 2002 광해방지 정책 및 기술심포지움, 한국지질자원연구원, p. 37-53.
- 정문영, 최연왕 (2002) 상동광산 광미의 특성과 재활용 방안. 제6회 폐기물처리 및 재활용 워크샵, p. 112~127.
- 진호일, 민경원, 연구석, 정영옥 (2000) 광산폐기물과 폴리머를 이용한 Liner 개발에 관한 연구. 자원환경지질, 33권, p. 139~146.
- 채영배, 정수복, 윤평란 (1999) 급광산 폐광미로부터 유가 자원회수에 관한 연구. 한국자원리사이클링, v. 8, p. 37~42.
- 최연왕, 정문영 (1998) 중석광 폐광미를 활용한 콘크리트 특성에 관한 연구. 한국자원공학회지, 제35권, p. 90~95.
- 최연왕, 정문영, 정명채, 구기정 (2003) 상동광산 광미를 콘크리트용 혼화재료로 사용하기 위한 품질특성 연구. 한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집, 제15권, p. 781~786.
- 한국자원연구소 (1997) 상동광산 광미적치장 안정성 검토 및 유지관리 대책 방안 연구. 대한중석(주), 308p.
- Marabini, A.M., Plescia, P. Maccari, D. Burrigato, F. and Pelino, M. (1998) New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wood fibre. Int. J. Miner. Process., v. 53, p. 121~134.
- Takamitsu Fujiu (1990) Processing and properties of cellular silica synthesized by foaming sol-gels. J. Am. Ceram. Soc., v. 73, p. 85-90.

2003년 11월 28일 원고접수, 2004년 1월 16일 게재승인.