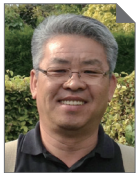


폐금속광산 환경복원용 폐갱도 충전재로서의 석탄회 기반 CLSM의 적용

Application of CLSM from Coal Ash as a Waste-Tunnel Filling Materials for Environmental Restoration of Abandoned Mine



송명신 Myong-Shin Song
강원대학교 재료융합공정연구소 연구교수
E-mail : msong0422@kangwon.ac.kr



유찬효 Chan-Hyo Yu
한국남부발전(주) 기후환경부 팀장
E-mail : ych8440@kospo.co.kr



전세훈 Se-Hoon Jeon
강원대학교 기능소재공학과 박사 수료
E-mail : zine2421@naver.com



박상욱 Sang-Wook Park
한국남부발전(주) 기후환경부 차장
E-mail : psw108@kospo.co.kr



이웅걸 Woong-Geol Lee
강원대학교 기능소재공학과 박사 과정
E-mail : lwg1245@naver.com

1. 서론

2015년, 미국 Nashville에서 개최된 World of Coal Ash conferences에서 발표된 내용 중에서, 중국의 Dongmin Wang (Research Institute of Concrete and Ecomaterials, China University of Mining & Technology, Beijing)의 발표에 의하면, backfill 재료로서 자기 충전능력이 있고, 채움이 용이하고, 충전을 위한 진동이 거의 필요 없는, 그리고 높은 흐름성을 갖는 재료로서 CLSM (Controlled Low Strength Material)을 사용한 광산채움 실험을 소개하고 있다. CLSM은 미국 ACI 229R에 의한 규정 또는 압축 강도 8.3MPa 정도의 재료로 정의되며, 용도는 충전재, backfill재 등으로 사용되는 재료로서 flowable fill, unshrinkable fill, controlled density fill, flowable mortar, plastic soil-cement, and soil-cement slurry 등의 용도를 포함한다. CLSM을 사용한 광산 채움 기술은 첫째, 단순한 공정과 시스템, 둘째로 높은 효율, 셋째로 low cost 등의 장점이 있는 것으로 보고되었다. Wang이 적용한 CLSM의 배합비 및 조건을 [표 1], [표 2]에 나타내었다.

[표 1] The mixture of CLSM(kg/m³)

No	Cement	Fly ash	Gangue	Water	Admixture
1	190	380	950	435	11.4
2	190	380	950	445	11.4
3	190	380	950	455	11.4

[표 2] Engineering overview of filling

Place	Shanxi Xinyang coal mine
The pipeline system	<ul style="list-style-type: none"> - 180 mm inner diameter seamless steel tube voltage - Total length is 2,700 m, the farthest distance is 3,500 m - 40 m on the ground, 260 m vertical pipe in no.2 well - under the bottom hole to three concentrated lane 1,600 m, concentrated lane length is 800 m, along the groove length is 600 m, working face piping and drain road is 200 m
The pumping system	HGBS 200 piston pump, outlet pressure of 14 MPa

한편, 미국 ACAA에서 2016년도 Coal Combustion Product(CCP)의 사용 사례 보고에서, 2016년도에 발생한 유동층상 보일러 석탄회의 양은 1,420만 톤이며, 이 중에서 재활용으로 사용된 양은 약 1,280만 톤이다. 이 중에서 광산에 적용된 양은 약 1,270만 톤, 폐기물 고화용으로 사용된 양은 약 10만 톤 정도이다. 재활용으로 사용된 약 1,280만 톤이 광산 채움재와 폐기물 CLSM로 사용되었음을 알 수 있다.

Ishwar P. Murarka와 Jim Erickson은 DOE-CBRC(the Combustion Byproducts Research Consortium), Public Service Company of Colorado, American Coal Ash Association (ACAA)의 지원을 받은 연구보고서에서, 약 13개 폐광산에 대한 석탄회 활용을 검토한 후, 석탄회의 폐광산 filling에 대한 장점을 서술했다. 즉, 'CCPs는 산성 지하수를 중화하거나 또는 산성수 생성을 억제 할 수 있는 알칼리성 물질로서 폐광산 채광재로 CCPs를 사용하면 산성 광산 배수(AMD)의 영향을 제한하는 잠재적 이점이 있으며, 또한 CCPs는 폐광산 지층의 침투성을 감소시키므로 지층의 안정화에 기여할 수 있는 장점이 있다. CCPs는 폐광산의 환경복원 및 지층의 안정성 확보에 유익한 물리적 및 화학적 특성을 가지고 있지만 규제 기관 및 환경 단체가 CCPs의 침출수에서 유독성 화학 물질의 배출 가능성에 대해 우려하고 있기 때문에 과학적으로 정확한 정보가 필요하고, 이에 따라 환경 문제를 적절하고 신뢰성 있게 파악하고 해결할 수 있다' 라고 보고하였다.

이와 같이, 석탄회는 콘크리트에서 시멘트 치환재료로서 뿐 아니라, 환경적인 측면에서 매우 유용하게 활용이 가능한 재료라고 할 수 있다.

삼척화력발전소 발생 석탄회는 free-CaO 함량이 높고, SiO₂ 및 Al₂O₃ 함량이 ASTM 및 KS 기준 보다 낮아 콘크리트용 시멘트 치환재료로 활용하기 위한 포졸한 반응 재료로는 적합하지 않다. 또한, free-CaO의 함량이 높아 콘크리트에 직접 사용할 경우 free-CaO의 수화에 의한 높은 수화열과 free-CaO의 수화에 의한 Ca(OH)₂의 생성으로 경화 후 콘크리트에 균열을 야기할 수 있으며, CaSO₄의 존재로 에트링가이트(ettringite) 생성에 의한 콘크리트의 팽창균열을 야기할 수 있기 때문에 삼척화력 발전소의 석탄회는 콘크리트 중의 시멘트 치환재료로의 활용 보다는 화학적 특성을 고려한 다른 용도로의 활용이 바람직 할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 삼척화력발전소에서 발생하는 석탄회의 화학적 특성을 감안하여 free-CaO와 CaSO₄를 활용할 수 있는 CLSM를 개발하여 폐금속광산 광도충전용 재료로의 활용성 확대를 목표로 연구하였다.

2. 원부재료

2.1 석탄회

석탄회는 한국남부발전 삼척화력발전소에서 발생하는 석탄회(NFA)를 사용하였다. 사용한 석탄회의 화학분석 결과를 [표 3], 각각의 석탄회에 함유되어 있는 free-CaO 함량의 분석결과를 [표 4]에 나타내었다. [표 3]에서 PFA는 미분탄 보일러 석탄회이다. [표 3]에서 보면, NFA는 미분탄 보일러 석

[표 3] 석탄회의 화학분석 결과

Type	Comp.(wt%)									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	lg.loss	f-CaO
PFA	51.70	16.30	19.30	2.11	1.53	0.19	6.09	1.22	1.56	0.39
NFA	27.40	22.30	12.90	8.80	0.90	0.77	25.30	0.75	0.88	5.16

탄회와 비교하여 CaO, Fe₂O₃ 함량이 매우 높은 것을 알 수 있다. 이는 <그림 1>의 XRD 분석결과에도 나타난 다량의 magnetite 또는 hematite의 함유로 인한 것이다. 또한 [표 4]의 free-CaO 분석 결과를 보면, NFA는 미분탄 보일러 석탄 회인 PFA와 비교하여 free-CaO 량이 매우 높은 것을 알 수 있다.

2.2 고로슬래그 및 탈황석고

석탄회의 고화를 위하여 고로슬래그(BFS)와 탈황석고(USG)를 사용하였다. 고로슬래그는 POSCO에서 발생하는 고로수쇄 슬래그를 분쇄한 것으로 사용하였으며, 고로슬래그와 탈황석고의 화학조성을 [표 5]에 나타내었다.

[표 4] 석탄회의 비중 및 분말도

재료	비중(g/cm ³)	분말도(g/cm ²)
PFA	2.37	6,108
NFA	2.92	9,096

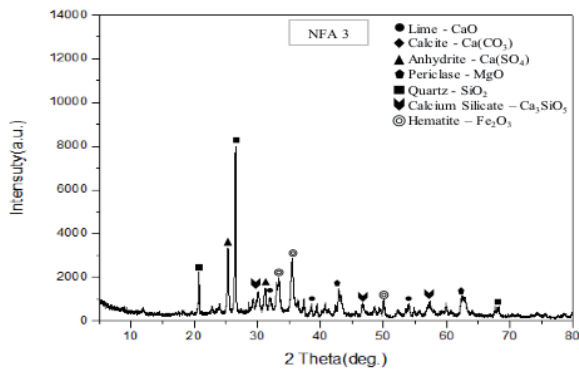


그림 1. NFA의 XRD 분석결과

[표 5] BFS, USG의 화학분석 결과

Type	Comp.(wt%)									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	lg.loss	
BFS	35.2	38.0	15.7	4.2	0.3	5.1	0.3	0.4	0.8	
USG	2.39	90.0	0.78	2.32	0.16	2.91	0.54	0.2	0.7	

[표 6] BFS, USG의 물리적 특성

재료	비중(g/cm ³)	분말도(g/cm ²)
BFS	2.91	4,113
USG	2.69	3,569

3. 석탄회 기반 CLSM의 물성

3.1 CLSM 배합설계

NFA를 기준으로 CLSM로서의 압축강도 및 경화특성 향상을 위하여 고로슬래그 및 탈황석고를 부재료로 사용하였다. 또한 장거리 충전을 위한 workability 향상을 위하여 물-결합재(W/B) 비율은 0.8로 하였으며, 물-결합재 비율을 낮추어

[표 7] 배합비

No.	W/B	NFA(wt%)	BFS(wt%)	USG(wt%)	Total
1	0.8	87.0	10.0	3.0	100.0
2		85.0	10.0	5.0	
3		77.0	20.0	3.0	
4		75.0	20.0	5.0	
5		90.0	0.0	10.0	
6		80.0	10.0	10.0	

도 유동성 확보가 가능한지에 대하여 검토 하였다. 각각에 대한 배합비를 [표 7]에 나타내었다.

3.2 CLSM 물성 실험방법

실험은 KSL ISO 679에 의하여 페이스트로 실험을 진행하였으며, 재령 3, 7, 28에서의 압축강도를 측정하였다.

3.3 CLSM에 대한 물성 실험결과

3.3.1 압축강도

[표 8], <그림 2>에 압축강도 측정결과를 나타내었다. 압축강도 발현은 No.5를 제외하고는 모두 CLSM 기준 이상의 압축강도가 발현되었다. 각 배합비 별 압축강도 특성에서, No.5의 배합은 가장 압축강도가 작게 나타났는데, 이는 석탄회를 기준으로 한 본 배합에서, 탈황석고만으로는 석탄회의 경화에 의한 압축강도 발현이 어렵다는 것으로서, 고로슬래그와의 혼합에 의하여 보다 높은 압축강도가 발현될 것이라 판단된다.

석탄회에 고로슬래그와 탈황석고의 혼합으로 압축강도가 발현되는 mechanism은 석탄회에 함유되어 있는 성분 함유되어 있는 Fe_2O_3 가 CaO , $CaSO_4$, $CaCO_3$ 와 같이 존재할 경우, 생성되는 수화물은 에트링자이트와 carboferrite 수화물 ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 12H_2O$)로서 이들의 생성에 의해 압축강도가 발현되는 것이라는 이론에 근거하여, 석탄회에 함유되어 있는 CaO , $CaSO_4$ 와 $CaCO_3$ 에 의한 carboferrite 수화물 ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 12H_2O$)의 생성, 고로슬래그의 존재 하에 생성되는 calcium silicate hydrate, calcium aluminate hydrate의 생성과 탈황석고의 첨가에 의한 에트링자이트의 생성에 의해 압축강도가 발현되는 것으로 판단된다.

[표 8] 압축강도(MPa)

	1	2	3	4	5	6
3d	4.39	1.88	4.43	2.94	1.13	1.26
7d	6.13	7.47	5.86	6.12	1.62	5.46
28d	15.4	17.2	13.9	14.6	6.3	11.5

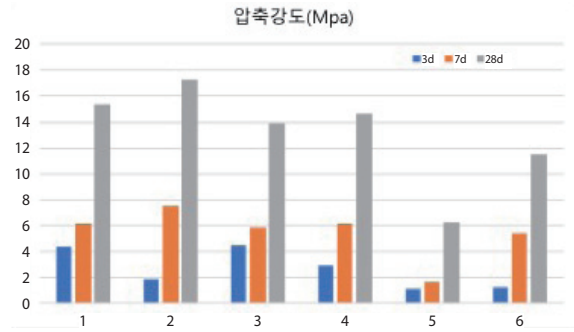


그림 2. 압축강도(MPa)

4. 석탄회 기반 CLSM의 환경 특성

4.1 폐갱도내의 잔류물 시료 채취

대상 폐금속광산은 삼척시 가곡면에 위치한 제2연화광산(가곡광산)의 폐갱도를 대상으로 하였다. 제2연화광산은 아연광을 주로 채취하였던 광산으로, 현재에도 일부 채광을 하고 있는 광산으로서, 채광이 완료된 갱도를 대상으로 하였다. 폐갱도 내부에 잔류된 잔류물의 시료를 채취하여 분석하였다. 시료 채취 장소는 개발 CLSM의 충전 대상 갱도 부근에 있는 시료를 채취하였으며, 갱도 내부에 남아있는 갱내수, 갱내 슬러지, 잔광 등을 채취하여 분석하였다.

4.2 폐갱도내의 잔류물 시료 분석 및 결과

4.2.1 분석방법

갱내 시료 잔류물은 갱도 내부의 벽체에 붙어있는 잔광, 갱내 바닥에 고여 있는 갱내 슬러지를 여과한 갱내 잔류수와 여과후의 슬러지로 구분하여 분석하였다. 분석은 Inductively

[표 9] Microwave 처리 조건

Step	Time	Temp(°C)	Power(Watt)	비고
1	10 min	200 °C	Up to 1000	온도상승
2	20 min	200 °C	Up to 1000	온도유지
3	70 min	20 °C		온도냉각

Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES)로 분석하였으며, 대상 시료는 갱내 잔광의 경우 분쇄한 후 시료를 4분법 시료 채취 방법으로 시료를 채취하였다. 잔광 시료는 시료량을 0.2~0.3 g 채취하여 염산 6 mL + 질산 2 mL 첨가한 후 microwave digestion 시켰으며, 다시, 증류수 25 mL로 mass-up 하여 filtering 후 ICP-AES로 측정하였다. microwave의 조건을 [표 9]에 나타내었다.

4.2.2 분석결과

갱내 잔류물을 분석한 결과를 [표 10], [표 11]에 나타내었다. [표 10]에서 잔광이라 함은 벽체에 붙어 있는 잔광을 의미하며, 물 잔광은 갱내 수에 함유되어 있는 돌 잔광, 돌 잔광은 갱내 바닥에 방치되어 있는 잔광을 의미한다. [표 10]의 분석 결과에 의하면, 중금속 성분이 다량 함유되어 있음을 알 수 있다. 이는 잔광 자체가 광석 덩어리이기 때문에 중금속의 양이 다량 함유되어 있는 것으로 판단된다. [표 11]의 갱내 슬러지의 경우, 갱도 바닥에 방치되어 있으며, 광석 미분이 갱내에 유입되는 빗물 등과 섞여 있는 상태라 할 수 있다.

[표 10] 갱내 잔광의 분석결과(mg/L)

Solution Label	Pb	As	Cd	Cu	Zn
잔광	4483.791	1261.792	60.934	1011.533	9446.472
물잔광	2224.706	1487.617	107.396	1442.889	15856.014
돌잔광	2750.661	59.854	54.619	902.163	8090.820

[표 11] 갱내 슬러지의 분석결과(mg/L)

Solution Label	Pb	As	Cd	Cu	Zn
갱슬러지A	87.176	54.581	3.596	83.930	549.720
갱슬러지B	87.977	45.857	3.430	82.848	554.956

4.3 중금속 이온 고정화 실험

4.3.1 실험장치 setting

광미에 대한 CLSM의 중금속 이온 고정화 및 산성수의 중

화특성 실험을 위하여 <그림 3>과 같이 설계하였다. 각각의 type별로 광미 및 개발 CLSM를 적층한 후 상부에서 증류수를 주입한다. 주입한 증류수는 적층된 재료의 층을 지나 여과지를 거쳐 최종 용출된다. 용출된 용출수를 분석하여 초기 슬러지에 대한 이온 고정화 효과를 해석하였다. Blank는 채취한 폐갱도내 슬러지 시료에 대한 이온 용출 특성을 검토한 것이다.

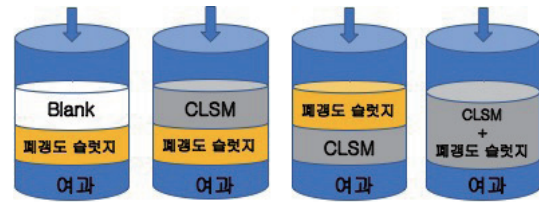


그림 3. 중금속 이온 고정화 시험 모식도

4.3.2 중금속 이온 고정화 실험 결과

<그림 3>의 설계에 의하여 제작된 실험기구를 사용하여 이온 용출 특성을 실험하였다. 각각의 type별로 3회씩 실험하여 그 결과를 평균하였다. 분석 결과를 [표 12]에 나타내었다. 실험결과 A type이 가장 우수한 중금속 이온 고정화 효과를 나타내었다. 이는 CLSM 상부에 폐광 슬러지가 위치한 것으로서 슬러지에서 용출되는 중금속 이온이 개발된 CLSM을 통과하면서 CLSM에 흡착 또는 CLSM의 구성 성분과 반응하기 때문인 것으로 판단된다. C type은 개발 CLSM과 슬러지를 혼합한 type이므로 B type보다 중금속 이온의 고정화 효과가 큰 것으로 나타났다. 따라서 개발 CLSM은 중금속 이온 고정화 효과가 우수한 것을 알 수 있다.

[표 12] 광미 용출 중금속 이온의 고정화 실험 결과(mg/L)

	Blank(mg/L)	A type(mg/L)	B type(mg/L)	C type(mg/L)
Cu	299.7	불검출	0.275	불검출
Pb	227.5	불검출	0.330	불검출
As	1380.49	불검출	불검출	불검출
Cd	65.01	불검출	3.160	불검출
Zn	7122.5	0.079	157.2	0.268

4.4 폐금속광산 갱도 충전 실험

4.4.1 폐금속광산 갱도 충전 실험

삼척시 가곡면에 위치한 제2연화광산의 폐갱도를 대상으로 CLSM을 충전한 후 압축강도, 및 중금속 이온 고정화 실험을 진행하였다. 장거리 압송성을 고려하여 CLSM에 경량기포 콘크리트에 사용하는 기포를 혼합하여 사용하였다. 기포의 사용비율은 부피비로 30%로 혼합하여 사용하였다. 기포가 혼합된 CLSM을 갱도 입구에서 약 400m 거리에 위치한 폐갱도를 대상으로 충전하였으며, 폐갱도의 크기는 2m×2m×40m이었으며, 폐갱도 길이 20m당 콘크리트 차수벽을 설치하였다. 20m 간격으로 설치한 콘크리트 차수벽 상부로 기포 혼합 CLSM을 주입, 타설하였다.



그림 4. 폐갱도 콘크리트 차수벽 설치



그림 5. 폐갱도에 기포-CLSM의 타설 및 코어 채취

4.4.2 폐금속광산 갱도 충전 실험 결과

주입 및 타설 시 성형한 몰드와 7일 및 28일 경과 후 채취한 코아에 대한 물성실험을 진행하였다. 물성실험 항목은 비중, 압축강도, column test에 의한 중금속 이온 고정화 효과에 대하여 실험하였다. column test용 시편은 직경 10cm, 높이 20cm의 크기에서 시편의 상부에 2cm를 절단한 후, 갱내에서 채취한 slurry를 2cm 두께로 하여 기포-CLSM 상부에 위치하도록 하여 시험용 시편으로 하였다. [표 13]에 물성 측정 결과

[표 13] 물성 측정 결과

		성형 시료	코아
비중	설계	1.31	1.31
	실측	1.39	1.41
압축강도(7일, MPa)		1.06	1.21
압축강도(28일, MPa)		7.45	7.91
중금속 함량 (mg/L)	구리	0.063	0.067
	납	불검출	불검출
	비스	불검출	불검출
	카드뮴	불검출	불검출
	아연	0.513	0.537

를 나타내었다. [표 13]의 결과를 보면, 비중의 경우, 설계비중보다 실측 비중이 약간 높게 나타났는데, 이는 압송과정에서 압송 호스 내벽의 마찰로 인하여 혼합된 기포가 부분적으로 소포되었기 때문인 것으로 판단된다. 압축강도 측정결과, 재령 28일에서 7.45 MPa, 7.91 MPa로 나타났으며, 이는 미국 ACI의 CLSM 기준 값인 8.3 MPa 이하로 규정한 값을 충분히 만족함을 알 수 있다.

한편, column test 결과를 보면, lab 실험결과와 유사하게 나타나, 중금속 이온 고정화 효과가 우수함을 알 수 있다.

5. 결론

- 1) 석탄회를 이용한 CLSM의 물성은 배합설계에 의해 달라질 수 있으며, 적절한 배합설계에 의해 다양한 특성을 발현시킬 수 있음을 확인하였다.
- 2) 제2연화광산(가곡광산) 광미를 대상으로 석탄회를 이용한 CLSM의 환경성 실험 결과, 광미 중에 함유되어 있는 중금속 이온의 제거율은 약 99% 이상으로서, 석탄회를 이용한 CLSM은 중금속 이온 고정화 효과가 우수한 것으로 나타났다.
- 3) 제2연화광산(가곡광산) 폐갱도 주입실험 결과, 기포 CLSM은 장거리 타설에서 압송능력이 우수하고, 충전성

이 우수한 것으로 나타나, 폐갱도의 충전용 재료로 적합함을 확인하였다.

- 4) 압송성 및 주입성을 고려한 기포 CLSM의 물성은 비중, 압축강도 발현이 우수하며, 중금속 이온 고정화 효과가 우수한 것으로 나타나, 폐갱도 안정성 및 환경복원용으로 적합함을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 (주)한국남부발전의 연구비 지원에 의한 것으로서, 본 연구를 위해 재료 및 연구비 지원을 해준 (주)한국남부발전에 감사드린다.

참고문헌

1. Brandie M. Sebastian, The Morgantown star project: A fly ash beneficial reuse case study, WOCA Conference, 2013
2. Fernando Caldas-Vieira, Hans- Joachim Feuerborn, Impact of Political Decisions on Production and use of coal combustion products in europe, WOCA Conference, 2013
3. Yuansheng Cui, Amy Wn, Historic mission of industrial wastes by fly ash etc in china's 2050, WOCA Conference, 2015
4. Use of coal combustion products as construction material components, Fly ash reference data sheet NO. 3, 2013
5. 한국표준협회, 기포 콘크리트의 겔보기 밀도, 함수율, 흡수율 및 압축 강도 시험방법(KS F 2459)
6. Dongmin Wang, Preparation and property of fly ahs/coal gangue mine backfilling material, WOCA Conference, 2015
7. Ishwar P. Murarka, Use of coal combustion products in mine filling applications: A review of available literature and case studies final report, 2006
8. William E. Dodd, Fly ash use in pressurized grout remote backfilling of abandoned underground mines in north dakota
9. H.K.Naik, Fly ash: An alternative material for filling mining voids
10. Rourkela, Some properties of fly ash for mine backfilling, 2013
11. Ning Jiang, Use of fly ash slurry in backfill grouting in coal mines, Elsevier, 2017
12. Tarunjit S. Butalia, Coal combustion products in constructed landfills
13. John D. Pugh, Evaluation of an engineered fill using recycled coal combustion products
14. BELEM Tikou, predictive models for prefeasibility cemented paste backfill mix design, 2008
15. Manoon Masniyom, Systematic Selection and Application of Backfill in Underground Mines, 2009
16. Morteza Sheshpari, A Review of Underground Mine Backfilling Methods with Emphasis on Cemented Paste Backfill, 2015

담당 편집위원 : 고경택(한국건설기술연구원)