금풍광산 광물찌꺼기의 광물학적 특성 및 중금속 제거

車宗文 · 朴濟賢* · 姜憲贊

東亞大學校 工科大学 에너지 · 資源工學科
*韓國鐵害管理公團

Mineralogical Characteristics and Removal of Heavy Metals from Gum-poong Mine Tailings

Jongmun Cha, Jayhyun Park* and 姜憲贊

Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Dong-A University, Busan, 604-714, Korea

*Korea Mine Reclamation Corporation, Seoul, 110-727, Korea

요 약

본 연구의 목적은 금풍광산 광물찌꺼기 내 중금속의 광물학적 특성을 조사하고, 중금속 제거를 위한 부유선별 실험을 하였다. 광물학적 분석 결과, 휘동석, 유비철석, 황철석, 섬아연석, 방연석 등 황화광물이 존재하였다. 카드뮴과 다른 중금속(Cu, Pb, Zn)의 상관관계를 살펴보면 Cd는 Zn과 좋은 양의 상관관계를 가졌다. K.A.X.(Potassium Amyl Xanthate)와 Aerofloat 211을 포수제로 사용한 부유선별 실험 결과 광물찌꺼기 내 잔류 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn)의 농도가 토양오염기준치를 만족하는 결과를 얻었다.

주제어 : 광물찌꺼기, 중금속, 황화광물, 부유선별

Abstract

The objective of this study was to research the mineralogical characteristics and removal of heavy metals of tailings from Gum-poong mine. From the result of mineralogical analysis, there are several sulphide minerals such as chalcocite, arsenopyrite, pyrite, sphalerite and galena. Cd and Zn have a good positive correlation from the statistical relation between Cd and other heavy metals(Cu, Pb, Zn). Residual heavy metals(As, Cd, Cu, Pb, Zn) from the Gum-poong tailings were removed under the warning criteria from the result of froth flotation with K.A.X.(Potassium Amyl Xanthate) and Aerofloat 211.

Key words: Tailing, Heavy metal, Sulphide mineral, Froth flotation

1. 서 론

국내에는 2009년 기준으로 광물찌꺼기가 약 1억 톤 정도 적치되어 있는 것으로 보고되어 있다. 하지만, 적절한 조치 없이 방치되어 광해의 위험에 노출되고 있으

며 실제로 일부 광산의 광물찌꺼기의 경우 중금속 이온의 종류가 다양하고 농도가 높아 환경오염이 발생하고 있는 실정이다.^{1,2)} 지난 10년간 약 168개의 휴폐 금속광산에 대한 정밀조사 결과, 104개 광산에서 주변 토양이 토양오염 기준을 초과하였다. 특히 일부 금은광산은

* Received : August 22, 2012 · Revised : October 6, 2012 · Accepted : October 17, 2012

*Corresponding Author : Heon Chan Kang (E-mail: hckang@dau.ac.kr)

Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Dong-A University, 840 Hadan-2 Dong, Saha-gu, 604-714, Busan, Korea
Tel : +82-51-200-7768 / Fax : +82-51-200-7771

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

비소, 카드뮴, 구리, 납, 아연 등 중금속의 오염이 심각한 수준으로 보고되었다.³⁾

대부분의 국내 금은 광산은 휴·폐광중이며 가행중인 광산은 (주)대우조선해양SMC 은산 광산 등 극히 일부분이다. 국내 금은 광산은 황철석 및 유비철석 등과 같은 황화광물, 실리카이트 광물, 산화광물 등에 수반되어 존재하고 있다⁴⁾. 광물찌꺼기에 존재하는 황화광물은 산성광산배수를 발생시켜 산화반응을 촉진시키는 원인으로 알려져 있다. 산화반응으로 광물찌꺼기에 존재하는 중금속 및 비소가 용출되어 폐광산 주변의 하천이나 토양을 오염시킨다. 이러한 오염원은 직접적 또는 간접적으로 사람에게 악영향을 끼치고 있다.

폐광산 광물찌꺼기의 중금속 오염 및 거동 특성,^{1,5-9)} 중금속 오염 광물찌꺼기의 안정화¹⁰⁻¹²⁾ 및 광물찌꺼기의 재활용¹³⁻¹⁹⁾ 등 광물찌꺼기에 대한 연구는 다양하게 진행되었다. 박제현 등²⁰⁾ 은 금풍광산 광물찌꺼기에서 비중선별과 자력선별을 이용한 선별시험을 실시하여 중금속 무해화 연구를 실시하였다. 비중선별 결과 비소, 납 및 구리의 농도는 1지역 우려기준을 만족했으나, 카드뮴과 아연은 1지역 우려 기준을 만족하지 못했다. 특히 카드뮴은 1지역 대책 기준보다 높은 농도를 나타내었다.

금풍광산은 충청북도 제천시 수산면 울지리에 위치하고 있고, 금, 은, 납, 아연 등을 생산하고 있는 광산이다.²¹⁾ 금풍광산은 갱내 채굴한 광석을 선광장으로 이송하여 정광을 생산하고 있는 가행 광산으로서 선광장 하부로 광물찌꺼기 적치장이 위치하고 있으며 침전조 등 수처리 시설이 설치되어 있다. 금풍 광산은 부유선별을 이용하여 선광하고 있으며, 광석의 품위는 납과 아연이 각각 3.18%, 3.53%이다. 현재 적치되어 있는 광물찌꺼기의 양은 약 4000 m³ 정도로 추정되고 있다²²⁾. 본 연구는 적치된 금풍광산 광물찌꺼기 내 중금속의 광물학적 특성을 조사하고 광물찌꺼기 내에 존재하는 중금속 제거를 목적으로 부유선별 실험을 실시하였다.

2. 연구 방법

2.1. 광물학적 분석

입도분석은 체분석 방법과 입도분석기를 이용하여 광물찌꺼기의 입도분포를 파악하였다. Tetrabromoethane 중액을 사용한 중액선별을 실시하여 부상물과 침강물로 나눈 후 광물학적 분석은 부상물과 침강물에서 실측현미경 관찰과 XRD(PANalytical X'pert PRO, Netherlands)을 실시하였다. 광물에 포함된 광물의 조성을 연구하기

Fig. 1. The schematic froth flotation process.

위해 SEM/EDS(JSM-7100F, JEOL, Japan) 분석을 실시하였다.

2.2. 실험 방법

금풍광산 광물찌꺼기의 중금속 제거율을 향상시키기 위한 방법으로 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 1단계의 부유선별 실험을 실시하였다. 부유선별 포수제로 각 실험에서 K.A.X.(Potassium Amyl Xanthate)와 Aerofloat 211 각 100g/ton 사용하였고, 기포제로 Dow Froth 250과 Aerofloat 65 각 200 ml/ton의 비율로 첨가하였다. 200 g의 시료를 부산조에 투입하고 광액의 농도가 10%가 되도록 물 조절을 한 후 Denver Sub-A형 부선기를 이용하여 부유선별 실험을 실시하였다. 회수된 부상물과 침강물은 Dry oven에서 105°C로 약 24시간 건조 후 화학분석을 실시하였다.

2.3. 화학 분석

금풍광산 광물찌꺼기 내 주요 성분(As, Cd, Cu, Pb, Zn)의 함량을 알아보기 위해 토양오염공정시험법에 의해 왕수분해법이 적용되었다. 광물찌꺼기 시료 3 g에 염산과 질산을 3:1로 혼합한 왕수를 섞어 반응시킨 후 0.45 μm 필터로 여과하여 추출하였다. 추출한 용액의 미량원소 분석은 광주과학기술원 환경분석센터 유도결합플라즈마 분광기(ICP-AES, Perkins-Elmer Optima 5300DV, U.S.A.)를 이용하였다.

3. 연구 결과

3.1. 광물찌꺼기의 광물학적, 물리화학적 특성

금풍광산 광물찌꺼기에서 입도분석 결과 평균입경(D₅₀)이 110 μm이고 230 mesh이하가 42%정도로 나타나 미세한 분말로 구성되어 있다²⁾. 금풍광산 광물찌꺼기의 XRF 성분 분석 결과 SiO₂이 52.81%, CaO가 17.67%, Al₂O₃

Table 1. Chemical composition of tailing

(unit : %)

Mine	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	MgO
Gum-poong	52.81	17.67	9.64	5.41	4.95	4.22	2.91
	K ₂ O	MnO	ZnO	TiO ₂	CuO	SrO	PbO
	1.35	0.312	0.202	0.186	0.0593	0.0548	0.051

Table 2. Heavy metal concentrations measured in tailing
(unit : mg/kg)

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Acting Criteria*	75	12	450	600	900
Warning Criteria*	25	4	150	200	300
Tailing	106.61	18.09	286.43	272.61	686.14

*Criteria regulated by Korean Ministry of Environment

9.64%로 Si-, Ca-계 화합물이 전체의 약 70% 정도 차지함을 알 수 있었다¹⁷⁾(Table 1). 금풍광산 광물찌꺼기의 주요 화학성분의 함량은 비소(As 106.61 mg/kg), 카드뮴(Cd 18.09 mg/kg), 구리(Cu 286.43 mg/kg), 납(Pb 272.61 mg/kg), 아연(Zn 686.14 mg/kg)으로 높게 나타났다(Table 2). 광물찌꺼기의 오염정도를 살펴보면 1지역 우려기준과 비교하여 As, Cd, Cu, Pb, Zn 모두가 초과하고 있으며, 특히 As와 Cd은 1지역 대책 기준을 초과하는 심각한 수준으로 나타났다.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of float from heavy-liquid separation.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of sink from heavy-liquid separation.

Fig. 4. SEM microphotographs and EDS patterns of mineral sample.

Table 3. Heavy metal concentrations measured in float and sink from froth flotation with K.A.X. (unit: mg/kg)

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Acting Criteria*	75	12	450	600	900
Warning Criteria*	25	4	150	200	300
Float	1678.62	376.82	3207.03	3198.89	17052.82
Sink	19.12	4.66	143.04	174.17	199.95

*Criteria regulated by Korean Ministry of Environment

금풍광산 광물찌꺼기를 비중 2.96의 Tetrabromoethane 중액을 사용하여 중액선별을 실시한 후 부상물과 침강물로 나누어 X선 회절 분석을 하였다. Fig. 2는 부상물에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것으로, 석영(quartz), 방해석(calcite)과 소다장석(albite)이 대부분을 구성하고 있다. 침강물을 XRD 분석한 결과, 주요 구성광물로는 휘동석(chalcocite), 유비철석(arsenopyrite), 황철석(pyrite), 섬아연석(sphalerite), 방연석(galena), 소다장석(albite)으로 조사되었다(Fig. 3).

전자 현미경 관측 및 EDS 분석을 통해 금풍광산의 광물찌꺼기에는 주로 석영(quartz), 섬아연석(sphalerite), 적철석(hematite, Fe_2O_3), 유비철석(arsenopyrite)(Fig. 4), 테노라이트(tenoite, CuO), 연망간석(pyrolusite, MnO_2), 황철석(pyrite) 등이 존재하는 것을 확인할 수 있었고, SEM/EDS 분석 결과는 중액선별 후 부상물과 침강물의 XRD 분석결과와 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.2. K.A.X.를 포수제로 사용한 부유선별 실험 결과

본 연구에 앞서 부유선별 조건을 찾기 위하여 기초

예비 실험 결과 K.A.X.가 가장 좋은 결과를 가져오는 포수제로 확인되었다. 황철석, 황동석, 방연석, 섬아연석 등의 황화광물은 자연부유도가 높고 이들 황화광물은 K.A.X. 포수제와 잘 반응하는 것으로 알려져 있다.²³⁾ 광액의 농도 10%, K.A.X. 100g/ton과 기포제 Dow Froth 250 200 ml/ton을 첨가한 실험조건에서 K.A.X.를 포수제로 사용한 부유선별의 화학분석 결과는 Table 3과 같다. 부유선별 실험 결과 As, Cu, Pb, Zn은 각각 19.12 mg/kg, 143.04 mg/kg, 174.17 mg/kg, 199.95 mg/kg로서 1지역 우려 기준을 만족하였다. 그러나 Cd은 4.66 mg/kg으로 1지역 우려 기준치 이상임을 확인하였다.

3.3. 카드뮴과 다른 중금속의 상관성

K.A.X.를 포수제로 사용한 부유선별에서 Cd의 수치가 1지역의 토양오염 우려기준을 초과하는 높은 농도로 분석되었다. 그래서 Cd이 독립된 광물로 존재하기 보다는 다른 광물에 고용되어 있을 것으로 추정된다. Cd과 다른 중금속간의 상태도를 보면 Cd이 Cu, Pb, Zn 등 다른 광물과 같이 고용되어 존재할 가능성을 보여준다.

Fig. 5. Statistical relation between Cd and Cu.

Fig. 6. Statistical relation between Cd and Pb.

Fig. 7. Statistical relation between Cd and Zn.

Cd와 다른 중금속간의 상관관계를 알아보기 위해 부유선별 실험 결과를 가지고 Cd와 Cu, Pb, Zn의 상관관계를 그래프를 그린 후 추세선을 살펴보았다.

카드뮴과 구리(Cu)의 경우 추세선을 살펴보면 선형성을 확인하기가 어려웠다(Fig. 5). 카드뮴과 납의 경우 약간씩 증가하는 경향을 보이지만 좋은 양의 선형관계($R^2=0.547$)를 나타내지는 못 하였다(Fig. 6). 하지만 Zn의 경우 추세선이 확실한 선형관계($R^2=0.9964$)를 보이면서(Fig. 7) Cd이 아연광에 고용되어 있는 것이라

판단 할 수 있었다. 아연은 주로 섬아연석으로 존재하는데 이 섬아연석의 제거율을 높이면 Cd의 제거율도 함께 높일 수 있을 것으로 사료된다.

3.4. 카드뮴을 제거를 위한 부유선별

Cd의 농도를 1지역 우려기준치 아래로 낮추기 위하여 광액의 농도 10%, 포수제로 K.A.X.와 Aerofloat 211 각 100 g/ton, 기포제 Aerofloat 65 200 ml/ton을 첨가한 후 부유선별 실험을 실시한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4. Heavy metal concentrations measured in float and sink from froth flotation with K.A.X. and Aerofloat 211 (Unit: mg/kg)

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Acting Criteria*	75	12	450	600	900
Warning Criteria*	25	4	150	200	300
Float	1844.33	325.61	2530.93	1369.06	16138.41
Sink	13.18	3.64	134.76	168.87	168.62

*Criteria regulated by Korean Ministry of Environment

포수제로 K.A.X와 Aerofloat 211를 혼합하여 부유선별 실험 결과 잔류 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn)이 1지역 우려기준치를 만족하였다. 금풍광산 광물찌꺼기의 중금속 함량이 1지역 우려 기준치를 초과할 정도로 높은 농도를 나타내었고, 특히 비소와 카드뮴의 경우 1지역 대책 기준을 초과하는 심각한 수준이었으나 본 1단계의 부유선별 실험 결과 토양오염기준을 만족하여 금풍광산 광물찌꺼기에 대하여 중금속 제거 가능성을 확인하였다. 금풍광산 광물찌꺼기에서 중금속 제거를 위한 부유선별 최적의 조건을 찾기 위한 실험은 진행 중에 있다. 향후 논문에서 부유선별 실험 조건에 대하여 자세히 설명할 예정이다.

4. 결 론

금풍광산 광물찌꺼기에서 광물학적 특성과 부유선별을 하여 도출된 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 금풍광산 광물찌꺼기의 화학분석결과 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn) 모두 1지역 우려기준을 초과하고 있고, As와 Cd는 1지역 대책 기준을 초과하고 있다.
2. 금풍광산 광물찌꺼기의 광물학적 분석 결과 회동석(chalcocite), 유비철석(arsenopyrite), 황철석(pyrite), 섬아연석(sphalerite), 방연석(galena) 등 황화광물이 존재하였다.
3. Cd과 다른 중금속(Cu, Pb, Zn)의 상관관계를 찾아본 결과 Zn에서 좋은 양의 상관관계($R^2 = 0.9964$)를 보여 Cd이 아연광에 고용되어 있는 것으로 판단할 수 있었다.
4. K.A.X와 Aerofloat 211을 포수제로 사용한 부유선별 실험 결과 As, Cd, Cu, Pb, Zn 모두 토양오염기준치를 만족하여 금풍광산의 광물찌꺼기 내 중금속 제거의 가능성을 확인하였다.

사 사

본 연구는 2011년 한국광해관리공단 광해방지기술개발 사업비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 분석에 도움을 준 동아대학교 공동기기센터와 광주과학기술원 환경분석센터에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, P.K., Youm, S.J., Jung, M.C., Lee, J.S., Kwon, H.H.,

- 2010: Physicochemical characteristics of tailings from the various types of mineral deposits, *Econ. Environ. Geol.*, **43**(3), pp. 235-248.
2. Kwon, H.H., Shim, Y.S., Lee, J.S., Kim, T.H., Kim, J.A., Yun, S.H., Nam, K.s., 2007: Source and prevention of mine reclamation, *Journal of mine reclamation technology*, **1**(1), pp. 5-25.
3. Kim, J.Y., Ryu, C.S., Choi, S.W., Jang, Y.D., Kim, J.J., 2008: Mineralogical characterization of mine tailings in Okdong mine, Euiseong, Korea, *J. Miner. Soc. Korea*, **21**(3), pp. 297-305.
4. Lee, H.K., Moon, H.S., Oh, M.S., 2007: Economic Mineral Deposits in Korea, ACANET, pp. 252-342.
5. Kim, H.J., Yang, J., Lee, J.Y., Jun, S.H., 2003: A study on fractions and leaching potential of heavy metals in abandoned mine wastes, *Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, **8**(3), pp. 45-55.
6. Kang, M.J., Lee, P.K., Kim, S.Y., 2006: The effects of kinetics on the leaching behavior of heavy metals in tailings-water interaction, *Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, **11**(1), pp. 23-36.
7. Lee, W.C., Kim, Y.H., Cho, H.G., Kim, S.O., 2010: Characterization on the behavior of heavy metals and arsenic in the weathered tailings of Songcheon mine, *J. Miner. Soc. Korea*, **23**(2), pp. 125-139.
8. Jung, M.C., Kim, N.K., Kim, H.K., 2009: Evaluation of environmental contamination and chemical speciation of mercury in tailings and soils from abandoned metal mines in Korea, *Journal of Korean Society for Geosystem Engineering*, **46**(2), pp. 228-238.
9. Son, H.O., Jung, M.C., 2011: Relative extraction ratio (RER) for arsenic and heavy metals in soils and tailings from various metal mines, Korea, *Environmental Geochemistry and Health*, **33**(1), pp. 121-132.
10. Chung, I.J., Choi, Y.S., Park, H.M., 1999: Immobilization of arsenic in tailing using the hydrogen-peroxide, *Journal of Korean Soil Environment Society*, **4**(3), pp. 67-75.
11. Cho, J.C., 2006: Laboratory study on the removal of heavy metals using apatite for stabilization of tailings at the Ulsan abandoned iron mine, *Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, **11**(4), pp. 1-9.
12. Kang, S.H., Ahn, J.Y., Hwang, K.Y., Seo, J.Y., Kim, J.G., Song, H.C., Yim, S.B., Hwang, I.S., 2011: Stabilization of heavy metal-contaminated mine tailings using phosphate fertilizers and red mud, *Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, **16**(5), pp. 31-41.
13. Cicek, T., Cocen, I., 2002: Applicability of Mozley multigravity separator(MGS) to fine chromite tailings of Turkish chromite concentrating plants, *Minerals Engineering*, **15**, pp. 91-93.
14. Kim, H.S., Jeong, S.B., Kim, W.T., Ahn, J.W., Chae, Y.B.,

- 2004: Utilization of scheelite mine tailing as raw material of ordinary portland cement, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **13**(3), pp. 19-26.
15. Choi, W.Z., 2004: Review on reprocessing techniques for mineral wastes, Econ. Environ. Geol., **37**(1), pp. 113-119
16. Jung, M.Y., Choi, Y.W., Jung, M.C., 2006: Properties of the tailings from the Sangdong mine and its recycling, Journal of Korean Society for Geosystem Engineering, **43**(5), pp. 486-497.
17. Jung, M.C., 2007: Investigation and evaluation of soil and water contamination in abandoned mine, Journal of mine reclamation technology, **1**(1), pp. 26-43.
18. Choi, Y.Y., Kim, Y.J., Choi, W., 2006: The quality properties of self-compacting concrete mixed with tailing from the Sangdong tungsten mine, Korea Concrete Institute, **18**(6), pp. 777-783.
19. Han, Y.S., Kim, S.M., Jeon, A.H., Park, J.H., Park, J.K., 2011: Pore structure of mesoporous silica SBA-15 prepared using mine tailings, Journal of Korean Society for Geosystem Engineering, **48**(1), pp. 45-51.
20. Park, J.H., Choi, E.K., Lee, J.S., 2011: Reutilization technology of mine tailings, Journal of mine reclamation technology and policy, **5**(1), pp. 99-108.
21. Jung, Y.H., Byun, J.M., 2007: Integrated interpretation of ERT data from the mineralized zone in Geumpung mine, Mulli-Tamsa, **10**(4), pp. 322-331.
22. Kim, J.N., 2010: Reutilization technology for Songchun mine tailings, pp. 20-27.
23. Han, I.K., Ahn, Y.J., Chi, S.J., Bae, K.H., Kim, H.S., 2011: Froth flotation of Au-Ag ore from epithermal deposit in Haenam, Journal of Korean Society for Geosystem Engineering, **48**(6), pp. 701-712.

車宗文

- 서울대학교 자원공학과 학사
- 서울대학교 자원공학과 석사
- 미국 Colorado State University 토목환경공학과 박사
- 현재 동아대학교 에너지·자원공학과 교수

朴濟賢

- 현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 연구원
- 당 학회지 제19권 6호 참조

姜憲贊

- 현재 동아대학교 에너지자원공학과 교수
- 당 학회지 제16권 5호 참조