

광산 광미의 포틀랜드 시멘트 클링커링 반응 및 압축강도 발현 특성에 미치는 영향

한국생산기술연구원 박 춘근

1. 서론

국내에 광범위하게 산재하고 있는 광산 폐재는 대부분 미세한 분체들로 이루어져 있고 현재 미립처분등으로 매립장이 장기간 방치되어 있다. 매립장 및 퇴적 처분장은 처분장 조성지의 측벽이 토압, 구조물의 열화 등에 의해 붕괴될 위험이 상존하고 또한 선광 과정에서 잔류된 중금속이나 유해물질들이 장기적으로 토양과 지하수질의 오염을 가중시키고 있는 실정으로 이의 해결이 매우 시급한 상황이다.

이들 광산 폐재들은 대부분 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 등의 산화물로 이루어져 있고 알칼리, 유황 성분 등이 포함되어 있으며 각종 중금속이 미량 포함되어 있으며 경우에 따라서는 여러 가지 유해원소들이 존재하는 경우도 있다.

시멘트산업은 다량의 산화물 원료를 사용하는 대표적인 산업으로 시멘트 주요광물의 주성분이 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 로 광미를 원료배합 및 클링커링 반응, 시멘트 특성을 연구 검토하면 자원으로써 활용가능하다.

한편 시멘트 산업에서 사용되는 원료자원들은 다량으로 장기간 쓰여지기 때문에 대규모로 산업에서 발생하는 부산물인 슬래그나 Fly ash 등을 사용하는데 매우 유리하며 무엇보다도 폐기물 속에 함유되어 있는 유해 중금속 등이 시멘트의 제조 및 사용과정에서 고용화 혹은 고정화되어 다시 외부환경에 영향을 주지 않는다는 것이 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 다량으로 산재하고 있는 여러종류의 광산 폐재를 대량 소비처인 시멘트 산업에서 원료로써 재활용 가능성을 검토하고, 재활용을 통한 무해화 및 안정처리방안 등의 강구가 현실적으로 가장 가능성이 있다고 판단되어 시멘트 조합원료, 클링커링 반응 및 최종 제품인 시멘트에서의 특성 발현 등 제반 특성을 검토하여 시멘트 공장에서 활용할 수 있는 기반자료를 제공하고자 하였다.

2. 사용원료 및 실험 방법

2.1 사용원료

본 연구에서 사용된 광산 폐기물은 S 지역 증석광산의 광미를 사용하였다. 광미의 입도에 따라 입자크기를 $88\mu\text{m}$ 를 기준으로 조분과 미분으로 편의상 구분하였으며, 시멘트 제조를 위한 원료들은 실제 시멘트 공장에서 사용하고 있는 석회석 및 부원료를 사용하여 조합원료를 배합하였다.

2.2 실험방법

광미의 특성 평가는 XRF 및 XRD를 이용하여 화학성분 및 광물조성을 분석하였으며, particle size analyzer를 이용하여 입도 특성을 분석하였다.

시멘트 재료설계를 위한 조합원료의 클링커링 반응 특성은 polysius 방법으로 소성성을 측정하였고, 클링커의 미세조직 및 광물발달은 SEM과 XRD를 이용하여 분석 검토하였다.

제조된 시멘트의 특성은 KS 측정방법에 의하여 응결 특성 및 압축강도 발현특성을 측정하여 검토하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 광미의 특성

광미의 주요구성성분과 미량성분을 습식화학분석, 형광 X-선분석 및 원자 흡광 분석 등을 이용하여 분석한 결과는 Table 1와 같다.

이때 광미는 $88\mu\text{m}$ 를 기준으로 fine분과 coarse분으로 구분하여 측정하였다. 광산에서 유가자원을 회수하기 위하여 사용된 공정에서 불가피하게 발생하는 입자크기로 coarse분은 cyclone overflow분이며 fine분은 cyclone underflow분으로서 현재 광미가 매립지에 두가지 입자로 존재한다.

Table 1 Chemical compositions of the tailing samples in this study (Wt. %)

Items	Chemical composition										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	F ⁻	LOI
Coarse	62.4	8.4	11.6	9.4	1.8	0.27	1.22	0.50	0.49	0.7	2.7
Fine	60.2	9.9	10.8	9.3	2.1	0.38	1.80	0.58	0.47	1.2	3.3

화학성분은 SiO₂ 가 60-62%, Al₂O₃ 가 8-10%, Fe₂O₃가 11%내외, CaO가 9% 정도를 함유하고 있으며, 소성에 영향을 주는 F가 1% 내외 함유되어 클링커링 반응 시 이소성성에 영향을 줄 것으로 예상된다.

광미의 광물조성은 Fig 1에서 보는바와 같이 일반 점토에서 볼 수 있는 quartz와 muscovite가 주를 이루고 있고 diopside, chlorite, hornblende, calcite 등이 관찰되며, 특히 시멘트 원료중 광화제로 유용한 형석(CaF₂) 이 소량 함유되어 있음을 알 수 있다.

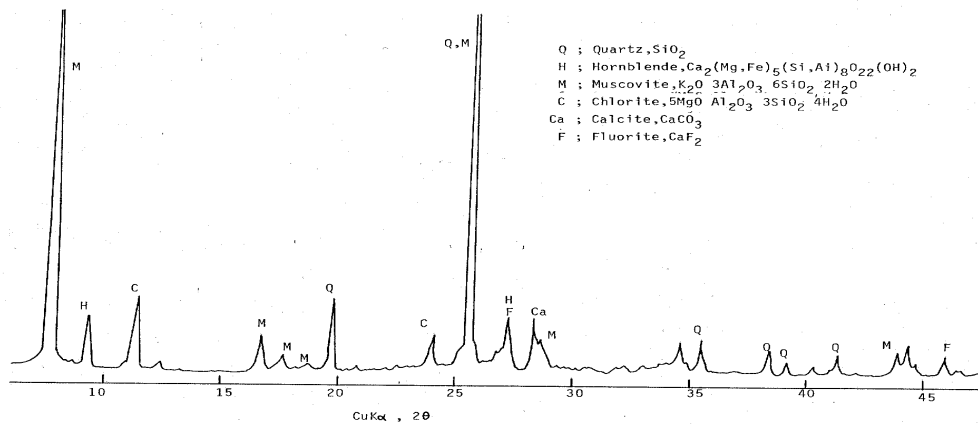


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of tailing used in the study

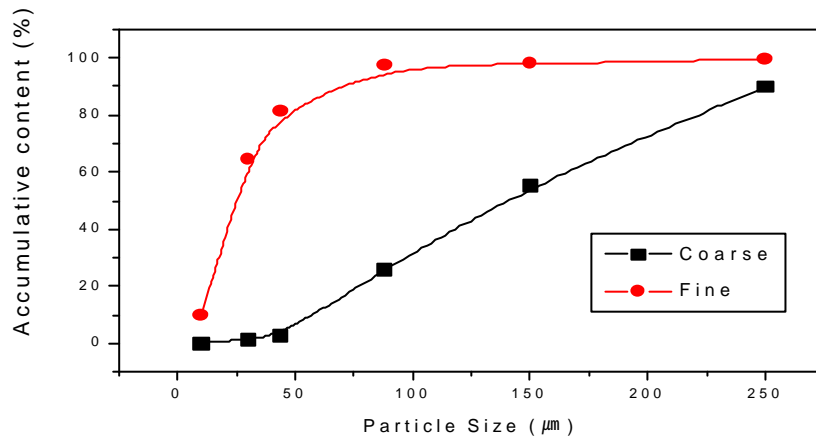


Fig. 2 Particle size distribution of tailing samples

광미의 입도 특성을 검토하기 위하여 입도분석기를 이용하여 광미의 입도분포를 측정하였으며, 측정결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같다.

두 종류의 광미 모두 250 μ m 이하의 입도가 대부분으로 상당히 미세한 분말이며 특히 fine광미의 경우 88 μ m 잔사가 3% 수준으로 시멘트 조합원료보다 fine한 상태이며 coarse분은 시멘트 조합원료의 일반적인 잔사 수준보다 10-15% 높게 나타났다.

3.2 시멘트 재료설계 및 소성특성

시멘트의 조합원료는 Y공장에서 사용되는 주·부원료를 사용하여 광미의 현장 적용성을 검토하였다. 이때 사용된 주·부원료의 화학조성은 Table 3과 같다.

Table 3 Chemical compositions of raw materials for cement (Wt, %)

Specimens*	Modulus			Lime-stone	Clay	Cu-slag	Jarosite	Coal ash	Tailing (Quartz)	Remark
	LSF	SM	IM							
J-Clay	90,1	2,09	1,60	86,33	10,56	11,31	0,5	1,3	-	with Jarosite
J-Quartzite	90,0	2,50	1,59	87,20	6,96	1,10	0,5	1,3	(2,94)	
J-Coarse	90,0	2,49	1,60	85,88	4,31	-	0,5	1,3	8,01	
J-Fine	90,0	2,45	1,60	85,48	2,99	-	0,5	1,3	9,72	
Clay	90,0	2,10	1,60	86,59	10,52	1,60	-	1,3	-	without Jarosite
Quartzite	90,0	2,52	1,60	87,46	6,95	1,37	-	1,3	(2,92)	
Coarse	90,0	2,61	1,60	86,03	2,86	-	-	1,3	9,80	
Fine	90,0	2,56	1,60	85,65	1,25	-	-	1,3	11,90	

* J-Clay : Jarosite 와 Clay를 사용한 시멘트 조합원료, J-Quartzite : Jarosite 와 Quartzite를 사용한 조합원료, J-Coarse : Jarosite 와 Coarse 광미를 사용한 조합원료, J-Fine : Jarosite 와 Fine 광미를 사용한 조합원료, Clay : Clay를 기본원료로 사용한 조합원료, Quartzite : Quartz를 기본원료로 사용한 조합원료, Coarse : Coarse 광미를 사용한 조합원료, Fine : Fine 광미를 사용한 조합원료

3.2.1 원료배합

점토 및 규산질 원료로 광미 사용시 원료배합은 영월공장에서 점토 사용시와 점토+규석 사용시의 석회포화도(LSF) 90, 철율(IM) 1.6 수준으로 하였으며 SO₃ 공급원으로 사용하는 jarosite를 0.5%로 일정하게 사용하는 경우와 사용치 않는 경우를 구분하여 원료배합 하였다.

원료배합 결과는 Table 4에 나타낸 바와 같고 클링커 소성시 화학조성은 Table 5와 같다.

Table 4 Mixing ratio of raw mixture for cement (Wt, %)

Raw materials	Chemical Compositions							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Limestone	7.2	1.9	0.9	47.5	2.2	0.82	0.13	39.4
Clay	66.3	17.4	6.4	0.6	1.0	2.65	0.13	5.6
Quartzite	97.0	1.7	0.4	0.3	tr	0.21	0.10	0.3
Cu-slag	24.8	10.1	66.8	1.4	1.0	1.22	0.29	-7.3
Jarosite	2.3	6.2	39.5	2.8	0.2	0.12	0.52	17.5
Coal ash	40.7	39.5	5.7	10.6	1.7	0.46	0.33	0.5

Table 5 Chemical and mineral compositions of expected clinker (Wt. %)

Specimens	Chemical compositions							Mineral compositions				Remarks
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
Clay	21.5	6.4	4.0	63.1	3.1	1.54	0.21	45	28	10	12	with Jarosite
Quartzite	22.3	5.5	3.4	63.8	3.1	1.42	0.21	49	27	9	11	
Coarse	22.2	5.5	3.5	63.6	3.1	1.41	0.22	48	27	9	10	
Fine	22.1	5.6	3.5	63.4	3.3	1.46	0.23	48	27	9	11	
Clay	21.6	6.3	4.0	63.2	3.1	1.55	0.21	45	28	10	12	without Jarosite
Quartzite	22.4	5.5	3.4	64.0	3.1	1.43	0.21	49	27	9	10	
Coarse	22.4	5.3	3.3	63.9	3.2	1.38	0.22	49	27	8	10	
Fine	22.3	5.4	3.4	63.6	3.3	1.45	0.24	48	27	9	10	

Table 4에서 나타낸 조합원료 결과 원료배합 특성은 광미를 점토 및 규산질 원료로 대체하여 사용시 철분 source인 Cu-slag나 jarosite를 사용치 않고도 원료의 철을(IM)을 관리수준인 1.6 으로 충분히 만족시킬 수 있다. 점토 사용시와 비교하여 규산염(SM)을 0.3 - 0.4정도 증가시킬 수 있어 규석 사용시와 유사하며, 광미 중 CaO 함량이 높아 석회석 원단위를 약 2%정도 저하시킨다. 따라서 중석 광미는 고가인 철광석과 규석을 사용치 않고도 조합원료를 제조할 수 있는 부원료이다.

3.2.2 조합원료의 소성성

광미가 조합원료의 소성성에 미치는 영향을 검토코자 Table 4의 Jarosite를 0.5% 사용한 배합비로 실험실의 불밀에서 88 μ m 잔사 16% 수준으로 균일 분쇄하여 조합원료를 준비하였으며 이때 화학조성은 Table 6과 같다.

Table 6 Chemical composition of raw mixture (Wt. %)

Specimens	Chemical composition						Mineral composition			Remarks
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	LOI	LSF	SM	IM	
Clay	14.1	3.9	2.5	41.4	2.2	34.9	90.9	2.20	1.56	with Jarosite
Quartzite	14.6	3.3	2.3	41.8	2.0	35.0	90.6	2.65	1.44	
Coarse	14.5	3.4	2.2	41.9	2.2	34.6	91.3	2.61	1.55	
Fine	14.5	3.5	2.2	41.9	2.2	34.4	91.1	2.48	1.52	

Table 6의 조합원료를 이용하여 다음의 Polysius 방법으로 소성성을 비교한 결과를 Table 7에 나타내었다.

Table 7 Burnability Index of raw mixture by the Polysius method

Specimens	free CaO (%)				B.V	B.I
	1350℃	1400℃	1450℃	1500℃		
Clay	4.0	2.8	1.4	0.6	18.7	69.7
Quartzite	5.6	4.3	2.5	1.3	22.8	85.0
Coarse	4.7	3.4	1.9	1.0	20.8	77.6
Fine	3.5	2.2	1.1	0.5	18.5	69.2

$$* B.V = (f-C1350 + f-C1400 + 2f-C1450 + 3f-C1500) / \sqrt{\sqrt{(fC1350 - f-C1500)}}$$

$$B.I = 3.73 \times B.V$$

Free CaO 및 소성성지수 측정결과를 보면 광미를 사용한 조합원료의 규산율이 규석 사용시와 비슷한 수준인데도 fine분을 사용한 경우는 clay를 사용한 배합과 거의 유사한 수준이며 coarse분을 사용한 경우는 clay를 사용한 배합보다는 난소성성이나 quartzite를 사용한 배합에 비해서는 훨씬 양호한 소성성을 나타내고 있었다.

3.3 클링커 특성

클링커 특성검토를 위해 상기에 준비된 조합원료를 1450℃로 유지된 전기로에서 일정시간 소성 후 1300℃까지 5℃/min로 로내에서 냉각후 로 밖으로 꺼내 급냉하였으며 이때 각 클링커의 free CaO 함량은 0.4 - 0.6% 수준이었다.

3.3.1 화학 및 광물조성

제조한 클링커의 화학 및 광물조성은 Table 8 과 같다.

Table 8 Chemical and mineral compositions of clinkers synthesized(Wt, %)

Specimens	Chemical composition								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	f-CaO
Clay	21.7	6.0	3.8	63.4	3.4	0.11	1.13	0.5	0.4
Quartz	22.3	5.1	3.5	64.0	3.3	0.09	0.94	0.5	0.6
Coarse	22.1	5.2	3.3	63.6	3.5	0.11	1.01	0.6	0.5
Fine	22.0	5.3	3.3	63.8	3.5	0.11	1.04	0.7	0.4
	S-M*	Insol,**	Modulus			Mineral composition			
	Res.	Res.	LSF	SM	IM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clay	20.9	0.10	90.5	2.21	1.58	47.4	26.5	9.5	11.6
Quartz	17.6	0.03	90.8	2.59	1.46	51.7	24.9	7.6	10.7
Coarse	19.1	0.05	91.0	2.60	1.58	51.2	24.7	8.2	10.0
Fine	18.3	0.05	91.5	2.56	1.61	52.1	23.8	8.5	10.0

* Silicic Methylene 처리후 잔량, * Insoluble Residue (불용 잔량)

각 클링커의 free CaO 함량이 0.4 - 0.6% 수준으로 충분히 소성 되었음을 알 수 있으며 화학조성상 광미를 사용한 클링커가 점토를 사용한 클링커에 비해 알칼리 함량이 약 0.1% 정도 적었다.

또한 광미를 사용함으로써 클링커의 silica modulus(SM) 를 2.2 수준에서 2.6 수준으로 높일 수가 있으며 SM을 높임으로써 클링커의 silicate 광물 즉, C₃S 및 C₂S 의 총량이 증가되며 결과적으로 시멘트의 강도 발현이 장기적으로 안정하게 발현할 것으로 예상된다.

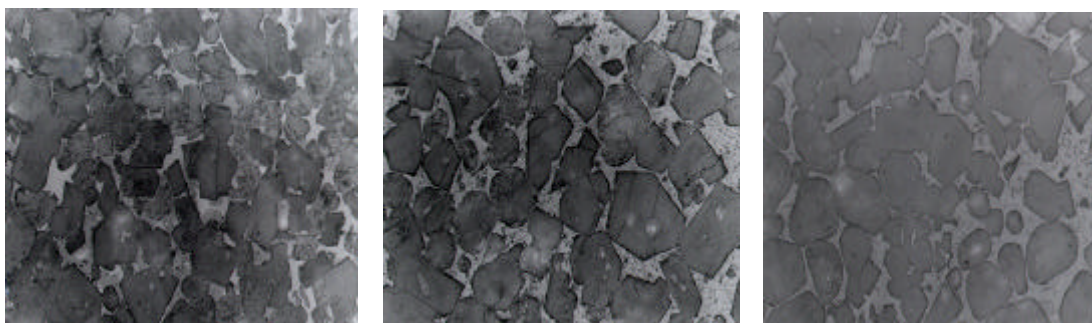
한편 SM 이 높아지게 되면 일반적으로 소성성이 저하되는데 광미를 사용하는 경우 광미에 포함된 Mn₂O₃, CaF₂ 등의 미량성분이 클링커의 소성을 도와 주어 동일 조건에서 소성된 클링커의 free CaO 측정결과 기존에 clay를 사용한 배합의 경우와 동등한 0.4 - 0.5% 수준으로 나타나 클링커의 소성성에는 큰 영향을 미치지 않고 있다.

3.3.2 클링커 미세조직 관찰

소성한 클링커의 광물발달 상태를 비교하기 위해 반사 현미경으로 관찰한 결과 fine 광미를 사용한 클링커가 다소 양호한 결정발달 상태를 가지며 규석, coarse 광미를 사용한 클링커의 광물발달 상태는 상대적으로 불량하였다.

시멘트의 주요구성광물인 calcium silicate의 결정형태는 fine 광미를 사용한 클링커는 C₃S 및 C₂S의 결정이 잘 생성되어 그 외각이 뚜렷하게 나타나고 있다. Coarse 광미를 사용한 경우에는 전체적으로 C₃S 결정은 비교적 잘 생성되어 있으나 C₂S 결정의 외각이 약간 불분명하고 일부 분해되는 현상을 보여준다.

반면에 규석을 사용한 경우에는 C₂S 결정의 생성이 더욱 불량하게 나타나고 있으며 결정외각의 분해현상도 더욱 심하게 나타나 규석 입자의 크기가 소성성이 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.



A) Quartz

B) Coarse

C) Fine

Fig. 3 Micrographs of microstructures for the clinkers synthesized

3.4 제조 시멘트의 물리성능

제조한 클링커에 화학 이수석고를 3% 첨가하여 실험실 불밀에서 blaine 비표면적 3,000cm²/g 수준으로 분쇄하여 시멘트를 조제하였다.

이 시멘트를 이용하여 KS 방법으로 응결시간 및 압축강도 시험을 하였으며 그 결과를 Table 9 및 Fig. 4 에 나타내었다.

Table 9 Physical properties of cements made with clinkers synthesized

Items	Fineness			Setting time		Compressive strength (kg/cm ²)			
	88 μ R*	44 μ R	Blaine (cm ² /g)	Initial (min)	Final (hr:min)	1 d	3 ds	7 ds	28 ds
Clay	1,6	13,2	2990	305	7:30	77	169	237	332
Quartz	1,9	13,6	3020	300	7:25	93	168	260	327
Coarse	2,2	14,1	3000	300	7:30	76	155	240	337
Fine	2,1	14,2	2980	350	8:25	84	182	248	371

* 88 micron meter residue

Table 9의 응결시험 결과를 보면 fine 광미를 사용한 클링커의 초결이 다른 클링커보다 50분, 종결이 약 1시간 길어지는 것으로 나타나며, 이는 클링커 소성 및 냉각시 CaF₂ 존재하에서 C₃A 생성이 줄어드는 것으로 알려져 있으며²⁾ 이것은 赤岩³⁾ 등의 실험 결과와도 동하고, 또한 시멘트 클링커 중에 미량성분으로 존재하는 TiO₂, Mn₂O₃와 같은 중금속이 증가되어 응결이 지연되는 현상으로도 설명⁴⁾된다.

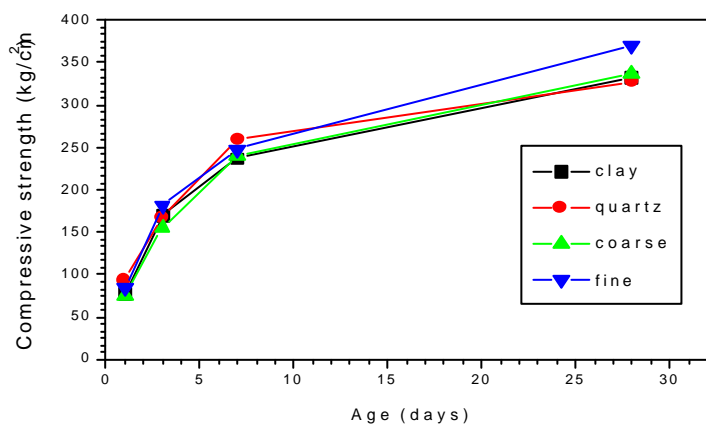


Fig. 4 Compressive strength developments of cements made with clinkers synthesized by different sub-materials

Fig 4의 압축강도 발현 상태를 보면 1, 3일 강도에서는 광미를 사용한 클링커가 clay를 사용한 클링커와 비슷하지만 7일 강도에서는 quartz나 fine 광미를 사용한 클링커가 clay나 coarse 광미를 사용한 클링커의 경우보다 10 - 20 kg/cm² 높으며, 특히 28일 강도에서는 fine 광미를 사용한 클링커가 다른 클링커에 비해 40kg/cm² 이상 높은 강도를 발현하였다.

이와같이 광미 사용에 따라 장기강도 발현이 증진되는 것은 광미중에 함유된 미량성분들이 응제 및 광화제로 작용하여 alite 광물의 발달이 양호해졌기 때문으로 판단된다.

4. 결론

1) 광미의 특성

- 가) 광미의 화학조성상 SiO₂/Al₂O₃ 중량비가 6.0 - 7.4 수준이었으며 현재 사용되고 있는 점토(4.0-4.5) 보다 높으며, Fe₂O₃ 함량이 10% 수준이었다. 따라서 광미는 점토, 규산질 원료 및 철질 원료의 대체 이용이 가능하다.
- 나) 광물구성은 주광물로는 quartz와 muscovite, 부수광물로는 diopside, chlorite, hornblende 광물로 구성되어있으며, 특히 클링커 소성시 이소성성 특성을 나타내게하는 형석이 소량 존재한다.
- 다) 광미의 입도 특성은 250μm 이하의 size가 대부분이며 fine 광미의 경우는 88 μm 잔사가 3% 수준, 80% 이상이 44μm이하의 입자로 이루어져 있었다.

2) 조합원료 및 소성 특성

가) 조합원료 배합 특성

- 광미 단독으로 Iron Modulus 1.5 - 1.7 수준의 배합이 가능하고 점토 사용시와 비교하여 SM을 0.3 - 0.4 증가시킬 수 있었다.
- 광미사용으로 점토, 규산질 및 철질 성분의 부분대체로 조합원료의 단순배합이 가능하였다.(각 업체의 공장 및 원료 수급에 따라 현실에 맞게 적용가능)

나) 소성 특성

- 광미의 사용으로 소성성이 기존 대비 우수하게 나타났다. 이는 난소성성의 규석질이 미분쇄되어 있고 또한 광제에 의한 효과도 작용된 것으로 판단된다.
- 클링커의 광물 발달특성은 기존시료와 비교하여 광물발달이 잘 되어있었다. 압축강도 및 시멘트 제특성에 영향을 가장 크게 미치는 alite의 광물 발달이 양호하여 시멘트의 특성 발현에 영향이 있을 것으로 판단되었다.

3) 제조 시멘트 품질특성

압축강도 발현은 초기 강도에서는 기존원료 사용과 비교하여 유사한 수준이었으나, 7일강도는 10-20kg/cm² 28일강도는 약 40kg/cm² 증가되었다.

5. 향후 추진방향

- 1) 광산 폐재의 시멘트 원료로의 활용 가능성이 있으며, 이를 현실화하기 위한 제

반 조건들, 즉, 물류비용, 안정적 공급 등을 기초로한 경제성과 활용을 위한 공장 조건 등을 포함한 종합적인 고찰이 필요하다.

- 2) 본 연구 결과를 토대로 시멘트 제조공장에서의 적용연구가 선행되어 객관적이고 타당성이 있는 현장에서의 적용성을 검증하고 데이터화하여 재활용시책의 기본 자료 확보가 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. T. Heilmann, "Utilization of Industrial Waste Materials on the Cement Manufacturing", 3rd Int. Symp. Chem. Cern., vol. II, 211 - 217, 1954
2. R. Bucchi, "On the Burnability of Portland Cement Clinker", 7th Int. Symp. Chem. Cern., vol. I, 279 - 286, 1980
3. 小山富和 외 2人, "Burnability of Cement Clinker Raw Mixture using Minerallizers" Cement 技術年報, vol. 35(9), 65 - 68, 1983
4. C.-K. Park "Hydration and Solidification of Hazardous Wastes Containing Heavy Metals Using Modified Cementitious Materials, Cement Concrete Research, vol. 30(3), 429-435, 2000