

포틀랜드시멘트 원료로서 미이용 광미의 활용 특성

김형석¹, 정수복¹, 채영배¹

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Utilization of Unused Mine Waste as Raw Material of Ordinary Portland Cement

Hyung-Seok Kim¹, Soo-Bok Jeong¹, Young-Bae Chae¹

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources¹

1. 서 론

우리나라에서 과거 가행되었다가 현재 가행이 중단된 휴·폐광산수는 확인된 것만도 약 1,000여 개소에 이르며 1억톤 정도의 광산폐기물들이 적치되어 있는 것으로 보고되고 있는데, 이러한 광산폐기물은 광산지역의 환경오염의 주 요인이 되고 있다.

국내에서의 광산 폐기물의 처리방법¹⁾은 주로 매립방법이 사용되고 있는데, 이는 폐기물 적치장 주변에서 단기간 내에 폐기물을 차단매립함으로써 무해화시킬 수 있다는 장점은 있다. 그러나 매립장 부지의 활용이 어렵고, 차단 매립재료의 수명에 따라 일정기간이 경과된 후에는 다시 재처리하여야 한다는 단점이 있다.

광산폐기물은 폐광석 및 선광광미 등으로 구성되어 있는데, 이러한 광산폐기물에는 석영, 운모류, 점토류 등과 같은 시멘트 클링커의 제조에 유용한 자원들이 다량 혼입되어져 있다. 본 연구에서는 광산폐기물 중 적치량이 많고 주변 환경의 오염원이 되고 있는 폐광미중 상동 중석광산의 폐광미를 대상으로 하여 보통 포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement : OPC) 제조시 원료물질로서 활용하기 위해 실질적으로 플랜트에서 생산 가능한 조건과 원료 물질을 이용하여 OPC를 제조한 후 그 특성에 대해 조사하였다.

2. 원료 및 실험방법

2.1 사용원료

보통포틀랜드시멘트 클링커를 제조하기 위한 주요원료는 국내 S사에서 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃원으로 사용중인 석회석, 세일, 플라이 애쉬, 전로슬래그를 각각 사용하였다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 상동광산 폐광미에는 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO의 순으로 시멘트의 주요 성분들이 함유되고 특히 SiO₂/Al₂O₃의 비율이 세일과 유사하여 폐광미를 세일 대체용 원료로 사용하고자 하였다. 또한 폐광미에는 주요 구성물질인 α-quartz 이외에 클링커 합성시 광화제로 작용할 수 있는 성분을 함유한 muscovite와 같은 비금속 광물과 magnetite와 같은 금속광물들이 함유된 것으로 나타났다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Item	Chemical compositions(wt.%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
Limestone	10.50	1.93	0.92	45.64	2.20	0.06	1.05	37.93
Shale	79.81	11.22	3.70	0.34	0.41	0.02	1.89	2.55
Conv. slag	16.59	10.53	31.45	36.67	7.55	0.04	0.08	0.09
Fly ash	51.35	27.43	6.90	6.44	1.02	0.00	0.80	3.34
Mine waste	68.75	8.58	10.84	4.95	1.24	0.10	1.59	2.06

2.2 원료의 배합

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 폐광미의 화학조성은 CaO와 Fe₂O₃성분만을 제외한 다면 주원료중 shale의 화학조성과 유사한 성분의 비율을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 폐광미를 OPC 원료중 shale을 대체하여 사용하는 것으로 설정한 후 폐광미의 shale 대체율을 각각 0, 50, 100%로 3수준을 선정하여 폐광미와 세일을 혼합하여 사용하였다. 그리고 Table 2와 같이 modulus를 LSF(석회포화도 : Lime Saturation Factor) 91.0, SM(규산율 : Silica Modulus) 2.60, IM(철율 : Iron Modulus) 1.60으로 고정한 후 조합원료들을 배합하였다. 전술한 배합기준으로 shale에 대한 폐광미의 대체율을 0%에서 100%로 증가시키기에 따라 fly ash의 첨가량은 3.72%에서 4.33%로 증가되는 반면, 전로슬래그의 양은 3.03%에서 1.98%로 1.05%정도 감소되었다. 이는 shale과 폐광미의 Al₂O₃/Fe₂O₃가 각각 3.03, 0.80이기 때문에 상대적으로 폐광미에 Fe₂O₃가 많이 함유되어 있어 전로슬래그의 양은 감소하고 Al₂O₃양이 많이 포함되어 있는 fly ash의 양은 증가된 것이다.

Table 2. Mixing ratio of raw materials

Item	Mixing ratio(wt.%)				
	Limestone	Shale	mine waste (상동)	Conv. slag	Fly ash
Plain	89.73	3.52	None	3.03	3.72
SD50	89.80	1.83	1.83	2.53	4.01
SD100	89.88	None	3.81	1.98	4.33

2.3 실험방법

Fig. 2에 본 실험의 공정도를 나타내었다. 조합원료를 Table 2와 같이 배합을 한 후 볼 밀을 이용하여 88 μ m체 잔사의 양이 12 \pm 1%가 되도록 분쇄·혼합하였다. 조합원료에 소량이 물을 첨가하여 지름이 약 1cm로 성구한 후, 이들을 약 105 \pm 5 $^{\circ}$ C로 유지된 건조기에서 24시간 건조시켰다.

그리고 건조된 조합원료를 실험용 전기로에서 약 900℃에서 1시간 동안 하소시킨 후 1,000~1,450℃의 온도에서 1시간동안 소성한 후 공냉하여 클링커를 제조하였다. 제조된 클링커의 구성광물의 종류와 클링커의 광물상을 XRD로 분석하였다. 조합원료의 Free CaO의 함량은 조합원료를 1,350, 1,400, 1,450, 1,500℃에서 각각 15분 동안 소성하여 제조된 클링커를 이용하여 측정하였다.

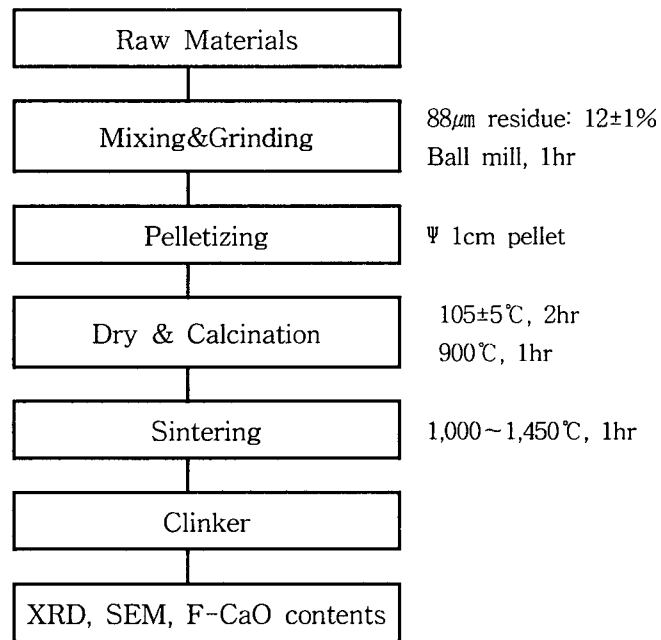


Fig. 2. Experimental procedures.

3. 결과 및 고찰

Table 2와 같이 배합한 조합원료를 1,450에서 소성하여 비교분석을 하였다. 합성클링커에 대한 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 실제 클링커 합성온도인 1,450℃에서의 피크를 보면 C₃S, β -C₂S, C₃A, C₄AF이 생성됨을 알 수 있었다. 또한, 이와 같은 결과로서 실제 시멘트공장에서 생산되고 있는 시멘트의 주요 성분과 일치하였으며, 시멘트 제조시 폐광미를 시멘트의 Al₂O₃ 및 SiO₂원으로서 활용하여 제조 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Fig 4에 각각의 배합물에 대한 Free CaO함량 측정결과를 나타내었다. 그림에서와 같이, 모든 온도에서 폐광미의 함량이 증가할수록 Free CaO함량이 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 소성반응이 실제 사용되고 있는 원료물질을 이용하였을 때보다 폐광미에 함유된 미량 성분들이 용제(flux)로 작용하여 클링커의 생성반응이 더 잘 이루어지는 것을 확인 할 수 있었다.

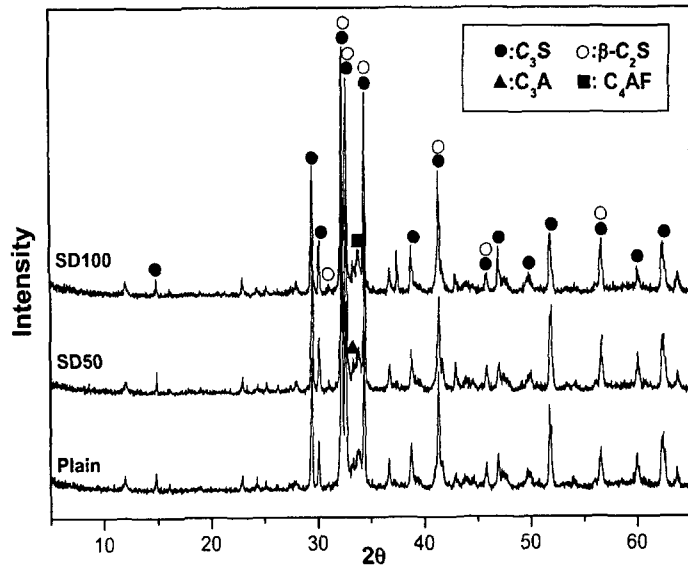


Fig. 3. XRD patterns of clinker synthesized at 1450°C.

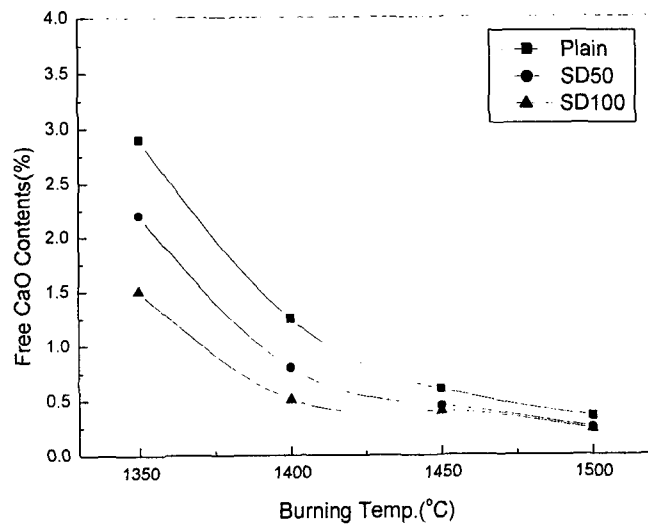


Fig. 4. Free CaO contents of Synthesized clinker.

REFERENCES

- 1) 정영욱, 민정식: "폐금속광산 폐기물의 특성과 복구사업 사례", 한국지질자원연구원 논문집, 제7권 제 2호, 3-9 (2003).