

# 폐광미를 시멘트 혼화재료로 이용한 경화체의 미세구조분석

## Analysis of Micro-structure of Cement Mortar Using Waste Fine Tailing with Admixture

유승완\* 안양진\*\* 문경주\*\*\* 박원춘\*\*\*\* 소양섭\*\*\*\*\*  
Yu, Seung Wan An, Yang Jin Mun, Kyoung Ju Park, Won Chun Soh, Yang Seob

### ABSTRACT

In South Korea, about 900 metal mines have been abandoned, and about 88 million-t metal mine wastes have been discarded in recent years. The treatment of the tailings which are the main wastes in the abandoned metal mines becomes a social problem because they cause environmental pollution such as acidic waste water generation, groundwater contamination, and dust generation. Since almost whole quantities of the tailings have disposed by landfill now, the development of effective recycling methods for the tailings are strongly requested. It is expected that the fine tailings obtained by centrifugal separation process among the tailings can be utilized as admixture for cement. The purpose of this study is to evaluate the micro-structure of cement mortar admixed with fine tailing. Various admixtures were made of Fine tailings and 2 Types of OPC, fly-ash and blast furnace slag. The hydration reactivity of cement mortar with FT was examined by Porosity, XRD and SEM morphology analysis.

The analytical result about hardened hydrates shows that waste fine tailing help hydrates none densified due to its filling-space, These densified effect is concluded with improving the resistance to attack of cement mortar including waste fine tailing.

### 1. 서론

1985년 KS F4009(레디믹스트 콘크리트)에 콘크리트중의 공기량을 규정함으로써 혼화재의 사용을 간접적으로 의무화한 이후 최근 혼화재료의 사용이 매우 일반화 되었으며 혼화재료의 소비량이 크게 증가하여 현재 국내에서는 외국의 혼화재를 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 또한 수입된 혼화재는 아직 물질이 검증되지 않는다는 단점을 가지고 있으며 국내의 혼화재의 부족한 생산량과 고가의 단가에 의한 국내에 대량으로 방치되어 있는 산업부산물 및 폐기물을 이용한 시멘트의 혼화재료로의 이용을 모색하는 실정이다.

국내에 산재된 휴광 또는 폐광된 금속광산은 약 2,000개소에 이르며 적치되어 있는 광산 폐기물은 약 8,800만 톤에 이르는 것으로 알려져 있다. 현재 금속광산 채굴시 발생하는 광산 폐기물을 처리하는 방법은 적치장이나 침전지에 용벽, 흙제방 또는 폐기물 저류시설을 축조하여 매립하고 있는데 이러한 방법은 폐기물의 원천적인 처리 방법이 되지 못하는 동시에 장기간 유지 관리를 필요로 하며 이에 따른 막대한 비용이 발생함에 따라 보다 효과적인 처리 방법 및 건설재료로의 재활용방안이 요구되고 있다.1)

본 연구에서는 폐광미를 현제 물량이 부족한 플라이애쉬를 일부 대체할 수 있는 시멘트 혼화재료로 개발하고자 폐광미를 혼화재료로 이용한 경화체를 제작하였으며, 폐광미와 시멘트의 반응특성 및 수화특성을 살펴 혼화재료의 활용이 가능한지 알아보기 위해 경화체에 대한 중금속용출 및 SEM, XRD, Porosity 등의 미세구조를 분석하였다.

\*정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 석사수료  
\*\*정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 박사과정  
\*\*\*정회원, 전북대학교 공업기술연구소 연구원, 공학박사  
\*\*\*\*정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 박사과정, 지오폴머테리얼(주) 상무이사  
\*\*\*\*\*정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공학박사, 공업기술연구소장

## 2. 실험

### 2.1 시험계획 및 방법

대량으로 적치되어 있는 폐광미를 입도분급을 실시한 후 플라이애쉬를 일부 대체 할 수 있는 시멘트 혼화재로 개발하고자 폐광미만을 혼화재로 사용한 경우와 폐광미를 주원료로 하고 분말도를 서로 달리한 산업부산물을 이용한 혼화재를 사용한 경화체를 제작하여 강도 특성을 검토하였고, 폐광미의 혼입이 경화체의 수화거동 및 미세구조에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 시멘트 모르타르의 28일 압축강도 측정후 파쇄된 시편을 채취하여, 경화체의 미세구조와 시멘트의 수화 반응에 의한 경화체의 수화물의 구성성분을 살펴보고자, 주사형 전자 현미경 관찰(SEM) 및 X-ray회절분석을 실시하였다. 또한 폐광미의 혼입이 경화체내의 미세공구조에 미치는 영향을 살펴보기 위해 수은압입법에 의한 포로시티(Porosity)분석을 실시하였다. 폐광미를 혼입한 시멘트 경화체의 환경 안정성을 평가하기 위해 폐광미 원재료와 폐광미를 혼입한 경화체의 중금속 용출실험을 실시하였다.

### 2.2 사용재료

본 실험에 사용한 폐광미(Fine Tailing, 이하 FT라 함)는 강원도 영월군 상동면 소재의 상동광산의 광미장에서 채취한 것으로, 분말도를 3000cm<sup>2</sup>/g을 미분화하여 사용하였다.

결합재료는 국내 D사에서 생산된 보통 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement, 이하 OPC라 함), 국내 K제철에서 배출되는 고로슬래그(Blast-Furnace Slag, 이하 BS라 함), 비정제 플라이애시(Fly-Ash, 이하 FA라 함, 무연탄계 동해산)를 사용하였으며, 이들은 폐광미 혼입에 따른 초기강도의 보상을 위해 분말도를 약 8,000cm<sup>2</sup>/g 정도로 미분화시켜 사용하였다. 사용재료의 화학적 조성은 표 1과 같으며 배합은 표 2와 같다.

표 1. 사용재료의 화학 구성 성분 및 물리적 특성

종류	화학 성분 (%)						분말도 (cm <sup>2</sup> /g)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Ig. Loss	
FT3000	63.76	7.21	11.16	9.59	1.79	2.70	3000
L-OPC	21.00	6.00	2.80	62.10	3.50	2.50	3500
H-OPC	20.08	5.82	2.94	68.94	3.48	2.50	8000
H-BS	34.51	17.04	0.30	42.65	6.87	0.29	8300
L-FA	43.54	32.06	4.49	12.22	0.76	1.82	3000
H-FA	41.70	30.13	4.76	16.06	0.77	1.82	8000

NO. L-\* : 분말도 3,000~4,000cm<sup>2</sup>/g, H-\* : 분말도 7,500~8,500cm<sup>2</sup>/g.

표 2. 배합표

NO.	배합비(%)						W/C(%)	sand
	L-OPC	FT	L-FA	H-BS	H-OPC	H-FA		
T0	100						48.5	245
T1	90	10						
T2	85	10		2	3			
T3	84	7	5		2	2		

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 경화체의 압축강도 및 중금속 용출실험

그림.1은 폐광미를 주성분으로 한 경화체의 재령별 압축강도 발현 성상을 나타낸 것이다. 폐광미만을 10% 혼입한 T1의 경우 3일강도와 7일 강도에서는 T0에 비해 강도가 작게 측정 되었으며 재령의 경과에 따른 강도 발현 성상은 낮아 장기 강도 또한 폐광미를 혼입하지 않은 경우에 비해 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 강도 저하 현상은 시멘트와는 달리 수화반응을 하지 않는 폐광미의 특성 때문인 것으로 판단되었으며 따라서 폐광미를 단독으로 시멘트 혼화재료로 사용할 경우 일어날 수 있는 초기, 장기강도 저하의 보상 및 확보를 위해 폐광미에 분말도가 높은 OPC, BS, FA등을 혼입한 결과 T0에 비해 3일강도에서는 작지만 비슷한 값을 나타내었고 재령이 증가할수록 강도도 꾸준히 증가하여 7일 이후에는 T0와 비슷한 압축강도 값을 나타내었다. 이는 분말도가 높은 OPC, 무연탄 플라이애시 그리고 고로슬

래그의 혼입으로 인한 무연탄 플라이애시와 고로슬래그의 치밀한 수화조직 생성과 폐광미의 공극 충전으로 인한 강도 보상효과 때문인 것으로 판단된다.

또한 표3의 결과와 같이 원시료의 중금속 용출 결과 용출 기준치에 미치지 않으나 소량의 중금속이 용출되었다. 그러나 경화체로 굳어졌을 경우의 중금속 용출치는 기준에 미치지 않고 있었으며, 원시료의 중금속 용출결과와 비교하였을 때, 폐광미 원재료로의 중금속용출치보다 현저하게 낮은 것으로 보아 대부분의 중금속이 고정화되었음을 알 수 있었다. 이는 폐광미의 공극 충전 및 중금속 흡착 등이 충분하게 이루어져 폐광미의 중금속을 물리적으로 고정화시킨 것에 기인하는 것으로 판단된다.

표 3. 중금속 용출결과

폐광미	KSLT					EPT				
	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
용출기준치	1.5	3.0	-	0.3	3.0	5.0	5.0	-	1.0	5.0
폐광미	0.11	0.23	ND	0.05	0.69	0.10	0.24	ND	0.05	0.69
T1	0.04	0.02	ND	ND	0.04	0.05	0.03	ND	ND	0.04

(단위 : ppm)

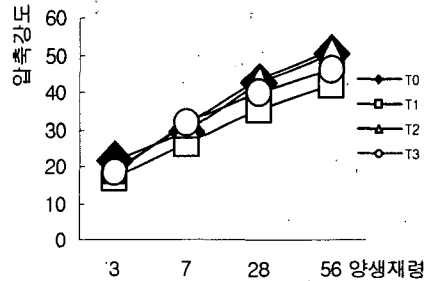


그림 1. 압축강도결과

### 3.2 경화체의 미세구조 관찰

XRD분석 결과 그림2~5에 나타난 것과 같이 폐광미의 주광물인 석영과 함께 폐광미를 혼입하지 않은 경우와 비슷한 수화물의 종류와 피크를 나타내어, 폐광미의 혼입이 시멘트의 수화반응에 직접적인 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>)의 생성량이 감소된 경향을 나타내었는데, 이는 상대적으로 시멘트의 사용량 감소 및 플라이애시와의 반응에 의해 소비되었기 때문으로 판단된다.

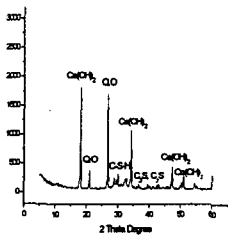


그림2. T0의 XRD결과

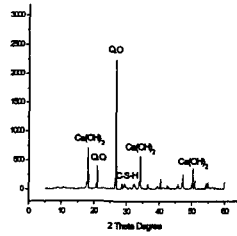


그림3. T1의 XRD 결과

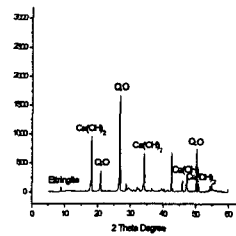


그림4. T2의 XRD 결과

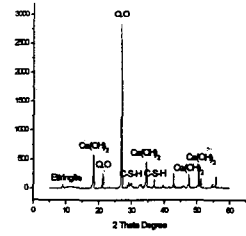


그림5. T3의 XRD 결과

그림6~9까지는 폐광미를 주성분으로 한 혼화재를 혼입한 경화체의 세공구조의 분포를 관찰한 결과로, 폐광미를 혼입한 경화체의 경우와 혼입하지 않은 경화체의 총 세공 용적은 비슷하게 나타나나, 폐광미를 혼입한 경화체의 100nm 이하의 미세공극의 점유율이 높게 나타났다. 이는 폐광미가 시멘트의 수화 반응에 직접적으로 관여하지 않으므로 상대적 수화물의 양이 줄었기 때문이며, 시멘트(L-OPC)에 비해 입자가 작은 폐광미의 일부와 플라이애시, 고로슬래그 그리고 시멘트의 마이크로 필러 효과에 의한 충전작용이 우수하기 때문으로 판단된다.

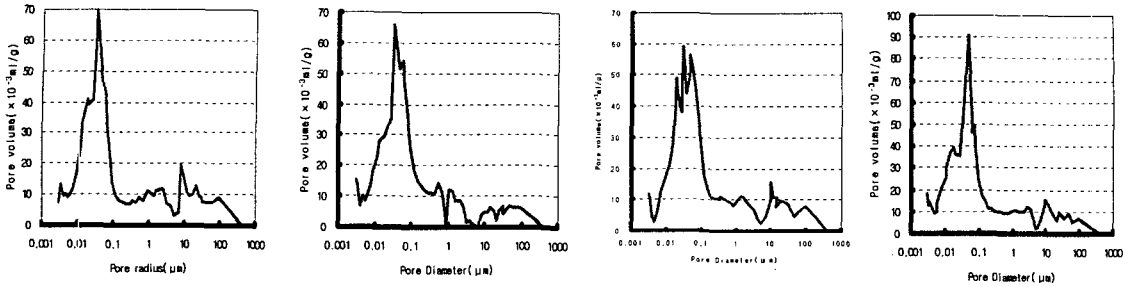


그림 6. T0의 세공구조분석    그림 7. T1의 세공구조분석    그림 8. T2의 세공구조분석    그림 9. T3의 세공구조분석

사진 1~4은 경화체의 미세구조를 관찰한 결과로, 폐광미를 혼입한 경화체의 경우 OPC에 비해 밀실한 미세구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 폐광미가 시멘트의 수화 반응에 직접적으로 관여하지는 않으나, 분말도가 높은 폐광미의 일부가 공극 충전의 역할을 하며 플라이애시, 고로슬래그와 시멘트의 수화에 의해 치밀한 조직의 형성하였기 때문으로 판단된다.

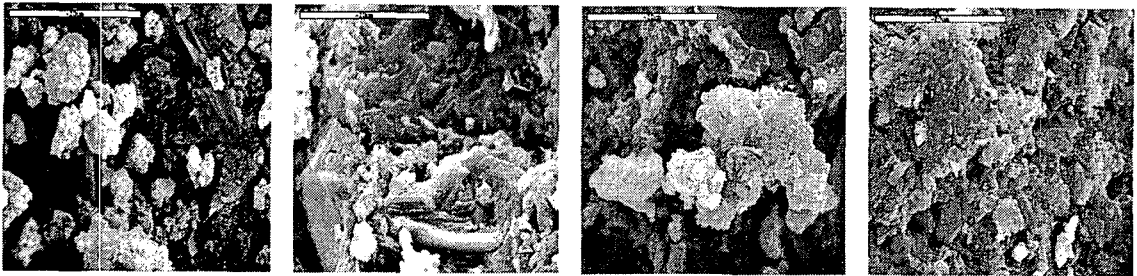


사진1. T0의 SEM Image (×1000)

사진2. T1의 SEM Image (×1000)

사진3. T2의 SEM Image (×1000)

사진4. T3의 SEM Image (×1000)

#### 4. 결론

이상의 실험을 통해 얻어진 결론을 살펴보면 다음과 같다.

- 1) 폐광미와 분말도를 서로 달리한 산업부산물을 혼화재로 사용한 경화체의 경우, 폐광미만을 혼화재로 사용한 경화체에 비해 초기강도가 양호한 특성을 보이며, OPC만을 사용한 T0의 경우에 비해 동등이상인 장기강도를 발현하여, 폐광미의 시멘트 혼화재로의 활용이 가능한 것으로 사료된다.
- 2) 중금속 용출실험결과 환경기준을 만족하며 원재료에 포함된 용출량의 0.19%이하의 용출량을 보임으로써 환경적으로 안정하여 건축 재료로의 활용이 가능할 것으로 판단된다.
- 3) 폐광미를 혼입한 경화체에 대한 XRD, SEM, Porosity 분석에 의해 수화생성물 및 미세구조를 관찰한 결과 폐광미를 혼입한 경우 혼입하지 않은 경화체에 비해 밀실한 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 미세한 폐광미 입자와 분말도가 높은 고로슬래그와 시멘트의 일부가 시멘트 입자의 공극을 충전하는 마이크로 필러 효과가 있어 이에 의해 치밀한 조직을 형성하므로 우수한 강도 및 내구특성이 기대되므로 시멘트를 대체할 수 있는 혼화재로의 활용이 가능한 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- 1) 한국자원연구소 연구보고서(KR-95(C)-37), 광산지역 광해 대책 연구, 1995
- 2) 전북대학교, 광산부산물을 활용한 환경친화형 시멘트 대체재료 제조기술 개발, 2005
- 3) 소양섭, “폐광미를 혼합한 경화체의 특성”, 한국폐기물학회 2003년도 춘계학술발표논문집