시멘트 및 주, 부원료 Chromium 분석방법

강현택 · 조남우* 엄태형 · 김원석
<쌍용양회 동해공장> <쌍용양회기술연구소>

1. 서 론

■ 시멘트 업계는 2004년 12월에 시멘트 중의 Chromium(VI) 함량의 자율 관리키로 하여 Chromium의 절감계획 및 목표를 수립 시행.
■ 시멘트 및 주,부원료 중의 Chromium 함량의 정확한 분석필요성이 증대.
■ Chromium 분석방법에 있어, 검량선 작성부터 검증 및 시료 전처리 등 분석방법을 정립함
■ 따라서, 시멘트 및 주,부원료 중의 Chromium 분석방법을 보다 신뢰 할 수 있고 재현성 있는 분석결과를 얻도록 하였다.

2. Chromium 업계 Guide Line

2.1 Chromium(VI) 관리목표

우리나라의 업계 자율적인 관리 목표는 표 1과 같다

<표 1> Chromium 업계관리 목표

항목		2007年	2008年	2009年
업계 Guide Line (mg/Kg)	Cr^{6+}	-	≤ 30	≤ 20

3. Chromium 측정 분석기기 및 Mechanism

3.1 중금속 분석기기 종류

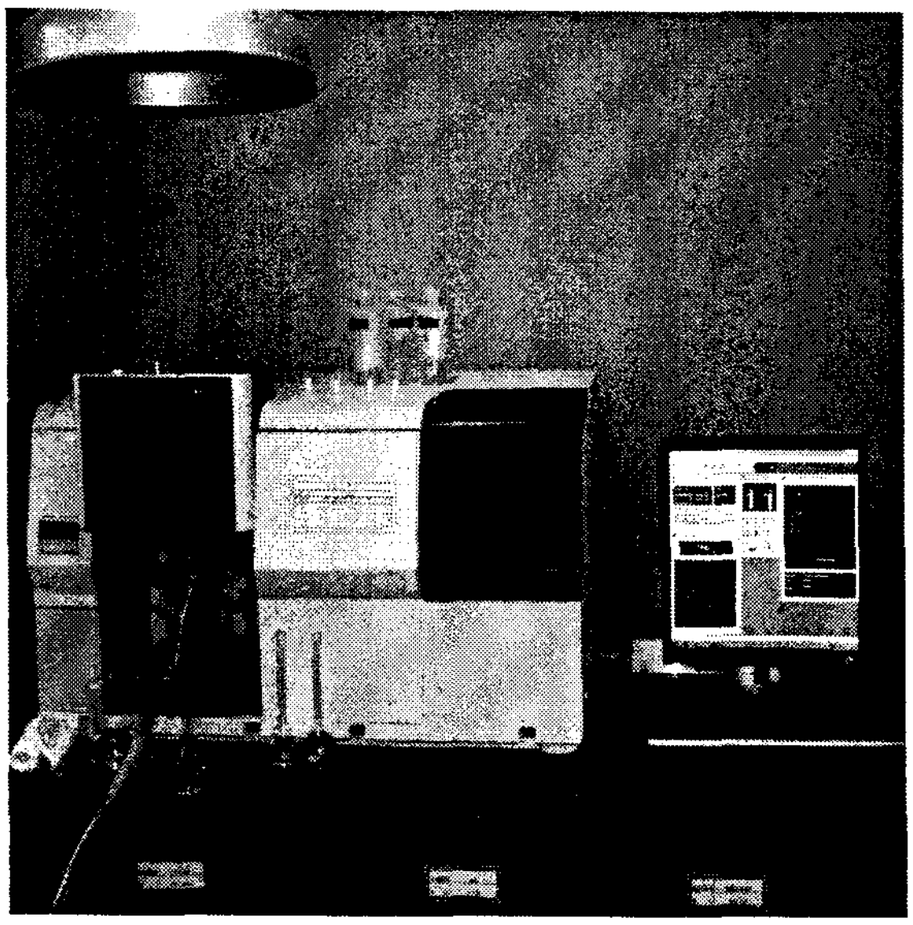
중금속 분석기기의 종류 및 장단점을 <표 2>에 나타내었다

<표 2> 중금속 분석기기 종류 및 장, 단점

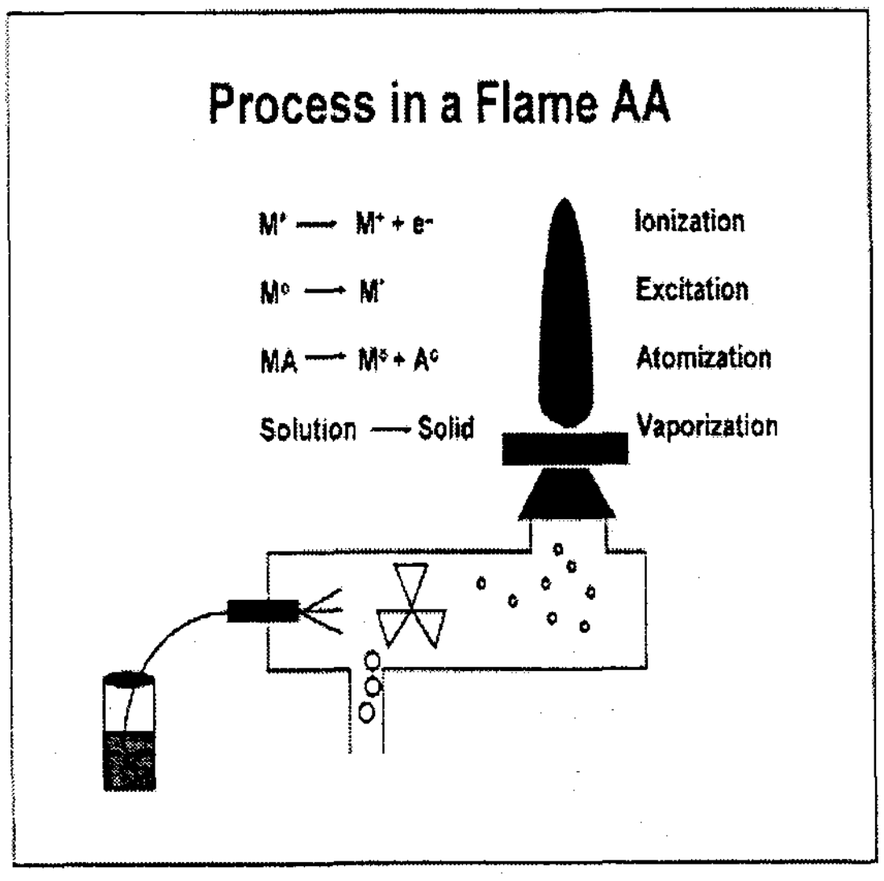
구 분	장 점	단 점
AAS	· 기존장비에 Lamp 추가로 분석가능	· 원소별 Lamp 교환 측정. · 칼럼법, 공침법, 용매추출법으로 Cr^{3+} 제거필요 · 화학적,이온화 간섭 등이 쉽게 발생 · 분석결과의 오차가 상대적으로 증가
ICP	· 분석가능 원소가 AAS보다 다양. · 한번에 다 원소 분석가능 · 화학적, 이온화 간섭 등이 발생하지 않음 · ppb 수준의 분석가능	· 칼럼법, 공침법, 용매추출법에 의한 Cr^{3+}의 제거과정 추가로 분석결과 오차발생 요인으로 작용
UV	· 발색제의 첨가로 Cr^{6+} 분석 가능 · AAS/ICP보다 전처리 과정 간단함. · Cr^{+6}분석 시 국내시험기간 및 업체 사용	· 각 원소로만 분석가능 · 습식분석 방법으로 번거롭고 분석시간 大 · ppm분석은 가능하나 ppb분석은 불가능.

* AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer), ICP (Inductive Coupled Plasma),
UV(UV-Visible Spectrophotometer)

3.2 원자흡광분석(AAS) 측정원리



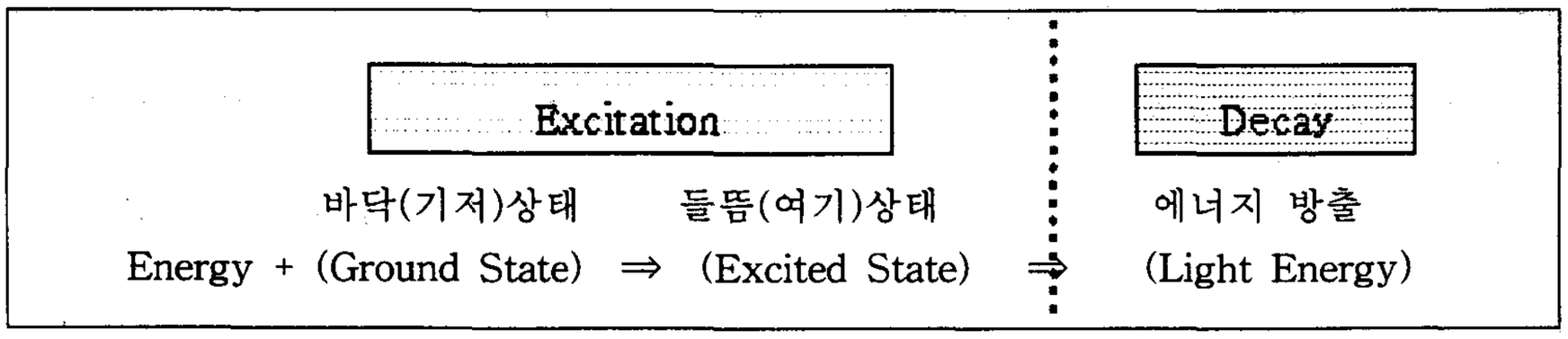
<그림 1> AAS분석기



<그림 2> 측정원리

1) 원자 분광학 개념 : 원자흡광(Atomic Absorption), 원자방출(Atomic Emission)
원자형광(Atomic Fluorescence)

* 원자에서 에너지 흡수와 방출

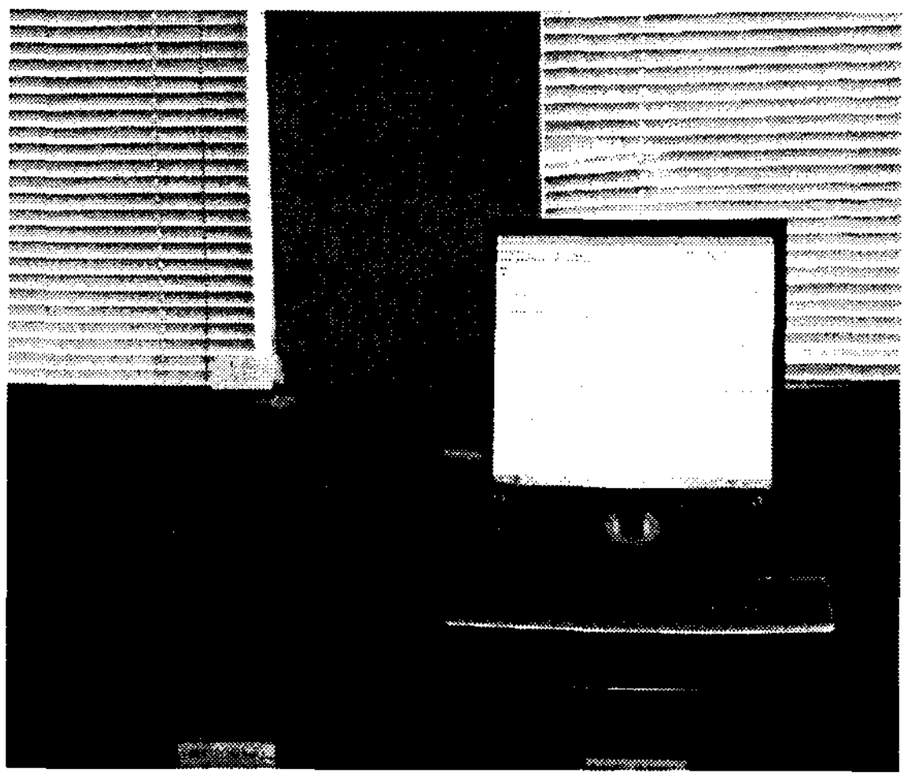


2) 원자흡광분석 과정

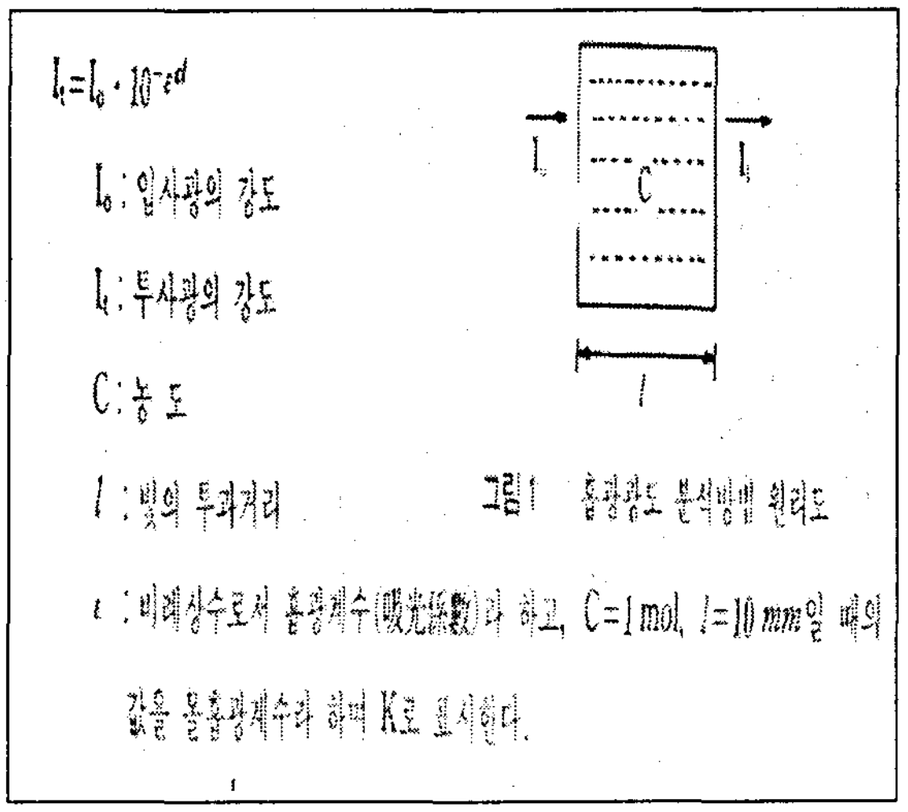
	$M^+ + A^-$	(Solution)
흡입기(Neblulization)	↓	(Aerosol)
탈용매(DesolVation)	MA	(Solid)
용해(Liquefaction)	MA	(Liquid)
	↓	
기화(Vaporization)	MA	(Gas)
	↓	
원자화(Atomization)	$M^0 + A^0$	(Gas)
	↓	
들뜸상태(Excitation)	M^*	(Gas)
이온화 (Ionization)	$M^+ + e^-$	(Gas)

* M^+ : 분석하고자 하는 금속의 양이온

3.3 흡광광도 분석(UV-VIS) 측정원리

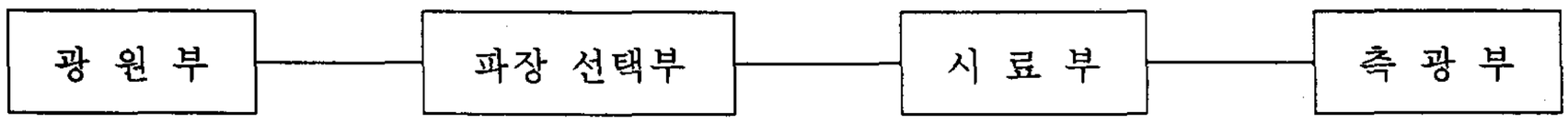


<그림 3> UV-VIS분석기



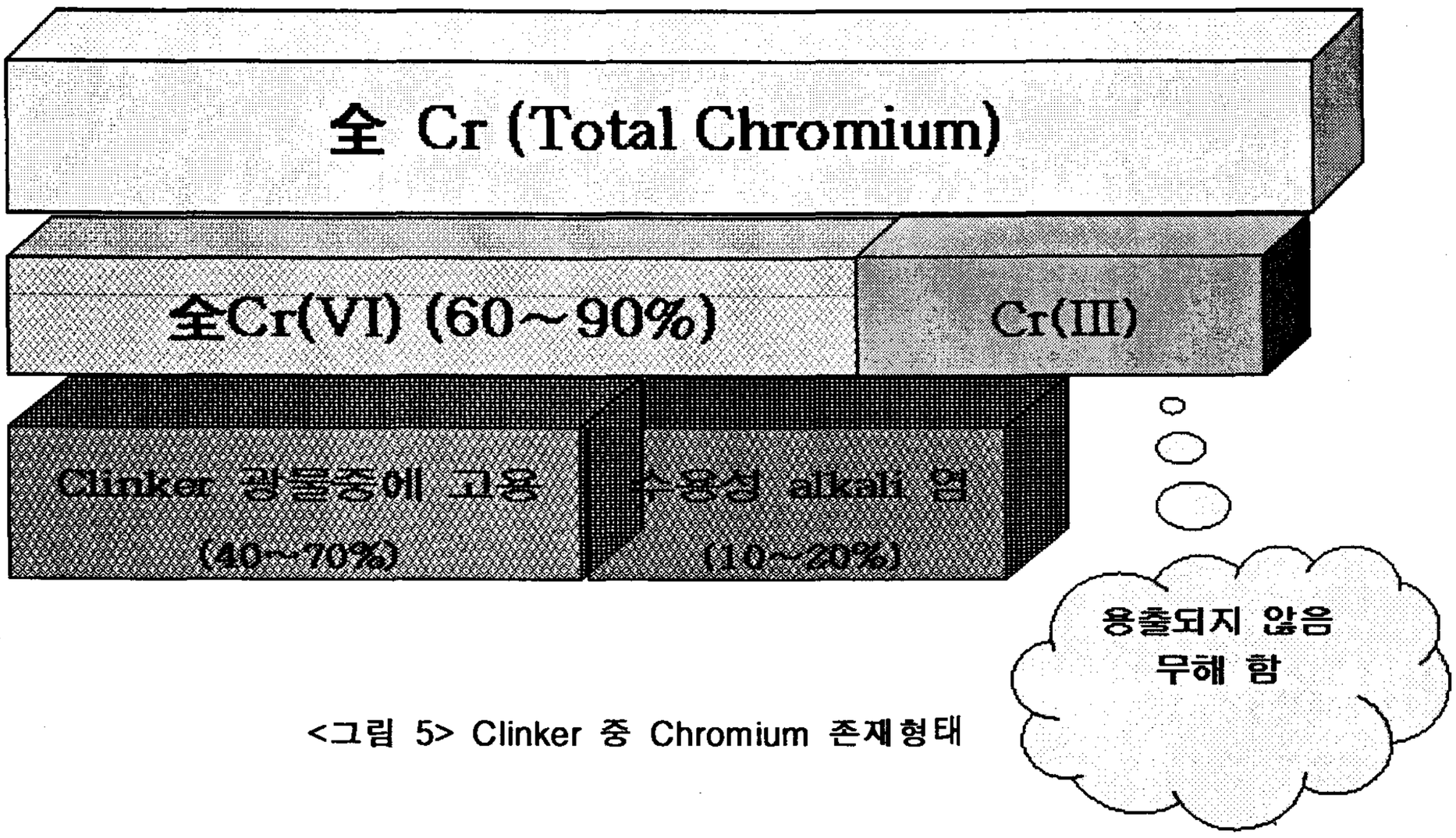
<그림 4> 측정원리

1) 흡광광도 분석 과정



4. Clinker중의 Cr 존재형태 및 Cr^{6+} 발생 Mechanism

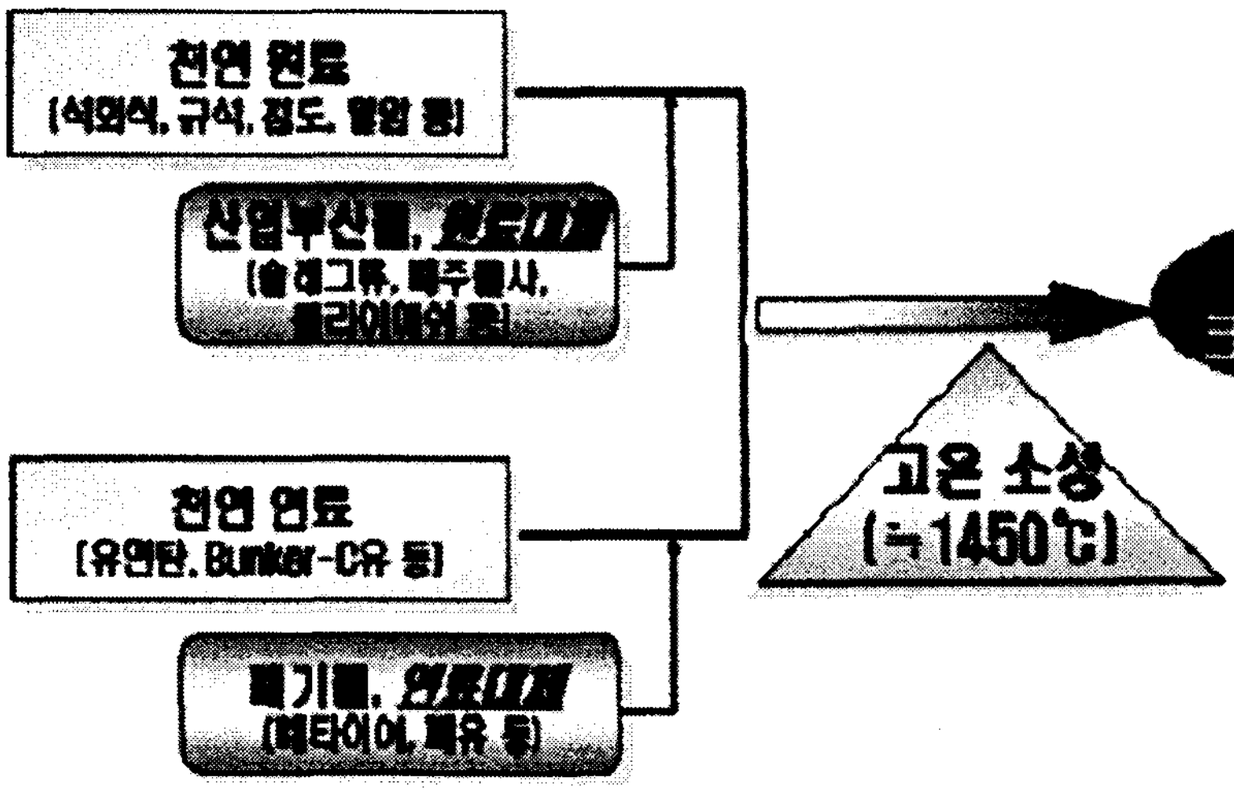
4.1 Clinker중 Chromium 존재 형태



<그림 5> Clinker 중 Chromium 존재형태

4.2 Chromium(VI) 발생 Mechanism

1) Cement 제조공정 중 Cr발생



<그림 6> 시멘트 제조공정중의 Cr발생

2) Cement 중의 Cr^{6+}

- Cr을 1,400℃以上의 고온으로 소성하는 경우 CrO_4^{2-}로 Cr^{6+}가 생성
- K_2CrO_4, $CaCrO_4$로 존재,물에 용해 되어 CrO_4^{2-} (Cr^{6+})가 방출됨
- Cr^{6+}의 비율은 전Cr의 약20%이하
- 기원
  - ㅇ 원료:10%이하, 고온 소성 90% 이상
    (Cr^{6+}으로의 전환은 전부 Kiln에서 이루어짐, 전환율10%정도)
  - ㅇ Mg-Cr연와
  - ㅇ 고Cr의 분쇄매체(예,Chrome 합금 ball):2-5배
    - · Chrome 합금 ball 사용 시 14.8-20.5 mg/Kg (Cement중의 Cr^{6+}량)
    - · 철 ball 사용 시 3.38-9.76 mg/Kg (Cement중의 Cr^{6+}량)

5. Chromium 분석

5.1 시험방법별 Chromium(Ⅵ) 분석방법

1) Cr^{6+} 분석방법

<표 3> 시험방법별 Chromium 분석방법

구 분	한국토양오염 공정시험법	한국폐기물 용출시험법 (토양용출시험법(일본))	미국 TCLP	**일본시멘트 협회시험법**	ISO시험법 (ISO 3613)	유럽용출 시험법
용출액 조 제	0.1N HCl (pH1)	탈이온수 (pH 5.8~6.3)	0.1N Acetic acid (pH 2.93)	**탈이온수 (pH 5.8~6.3)**	0.05N NaOH (pH 12.7)	탈이온수 (pH 5.8~6.3)
고/액체 의 비	시료:용매 1g:5㎖	시료:용매 1g:10㎖	시료:용매 1g:20㎖	**시료:용매 1g:100㎖**	시료:용매 1g:100㎖	시료:용매 1g:10㎖
용 출 시 간	1시간	6시간	18시간	**10분**	1시간	24시간
용 출 상 태	수평진탕 (100rpm) 30℃ 상압	수평진탕 (200rpm) 상온, 상압	Roller-table (30rpm) 상온, 상압	**Stirring 상온, 상압**	Boiling	Roller-table (10rpm) 상온, 상압
검 액 제 조	거름종이 5B로 여과	1㎛ 유리섬유 여과	Membrane filter (0.6~0.8㎛)	**거름종이 5B로 여과**	여과	Membrane filter (0.45㎛)

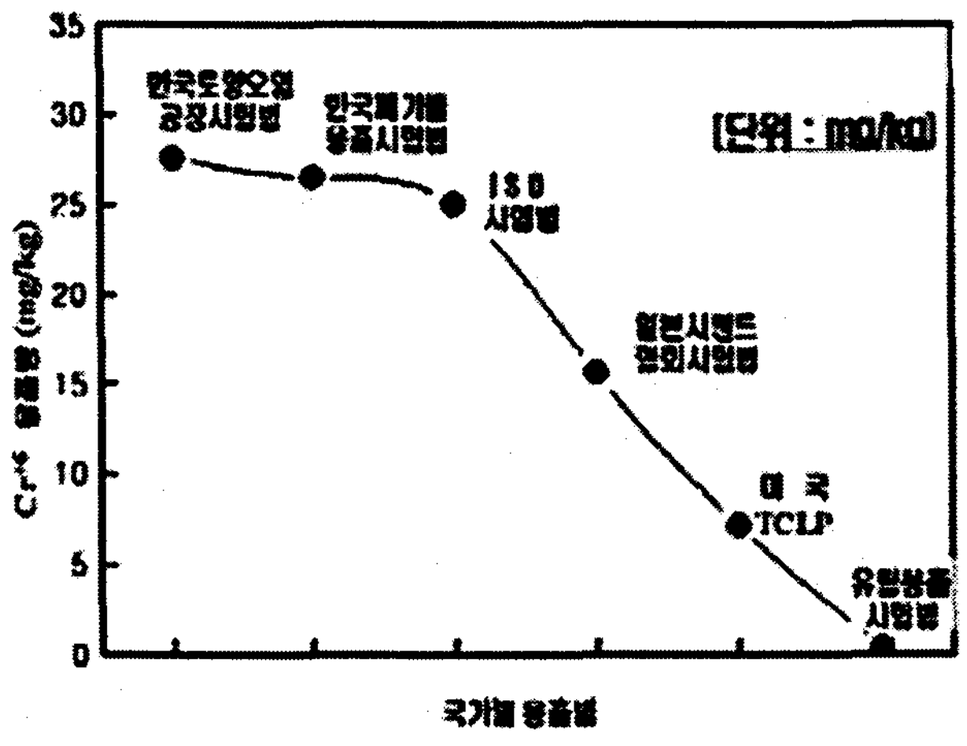
주1) ISO 3613, Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys-Test methods (용출시간 기존 5분에서 1시간으로 변경)

주2) 유럽용출시험법:EN12457-2, Characterization of waste, leaching, compliance test for leaching of granular waste materials and sludges

2) 각 시험법에 따른 Cr^{6+} 용출분석결과(시멘트 중금속함량 연구조사/요업기술원)

<표 4>각시험법에 따른 Cr^{6+} 용출분석결과

시료종류 / 시험방법	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
한국토양오염 공정시험법	15.8	**27.6**	50.15	11.76	33.45	31.45	69.5	10.02	9.83	37.62
한국폐기물 용출시험법	21.4	**26.5**	23.3	9.7	29.8	27.6	44.4	5.8	10.4	10.3
미국 TCLP	10.1	**7.1**	22.4	2.7	15.1	7.1	19.4	1.1	4.9	10.1
일본시멘트협회 시험법	28.2	**15.6**	35.8	8.5	35.66	28	51.2	7.1	9.0	36.3
ISO 시험법	27.0	**25.0**	44.0	11.0	31.0	28.0	61.0	5.0	11.0	31.0
유럽용출시험법	0.88	**0.34**	1.6	0.14	5.39	1.59	9.35	0.08	0.9	0.54



<그림 6> 분석방법별 Cr6+ 의 용출결과(2번 시료)

5.2 Chromium 분석방법

1) Total Chromium 분석 : CAJS-I-51(1981)

<표 5> T-Cr 분석방법 단계 및 주의사항

주 요 단 계	급 소(Check Point)
1) 메타붕산리튬($LiBO_2$)2.0gr을 측정 그중 2/3를 백금도가니 (30㎖)에 넣고 시료 0.5gr을 넣고 나머지 메타붕산리튬을 넣음	* 시료 0.1mg 까지 정확히 단다. * 메타붕산리튬 2/3을 시료와 믹싱하면서 용해를 증가시킨다.(백금도가니 안에서)

주 요 단 계	급 소(Check Point)
2) 800℃에서 5분 가열	
3) 1000℃에서 15분간 용해한다. (용해시작 후 7분 후에 도가니를 흔들어 내용물을 잘 썩어 준다.)	* 용해 후 확인하여 용해가 덜된 시료가 있으면 추가 10분간 용해 시킨다
4) 용해가 끝난 후 도가니를 실온으로 냉각한다 (20분 정도)	
5) 미리 비커(100㎖)에 질산8㎖및 물 약 90㎖를 넣고 여기에 도가니를 잠기게 한다	* 도가니에 미리 교반자를 넣고 도가니를 비커에 넣는다(잠수다음 넣으면 용액이 튈수있음)
6) 도가니안에 교반자를 넣고 Stirrer로 휘저어 융성물을 용해한다	* 교반자(10 mm) rpm 300 Heating temp' : 60℃ 소요시간 :2~3시간 (상온에서 교반 시키면 용해되는 시간이 6시간 정도 되여 질산이 증발 농도가 낮아져 측정시 오차발생 우려)
7) 완전 용해가 되면 100㎖ 메스 플라스크에 받고 여과지는 5B를 사용한다	
8) AAS 분석기에서 분석	* 시료 분석 시 필히 해당시료의 표준시료를 걸어 차이가 발생 시 보정하여야 한다.

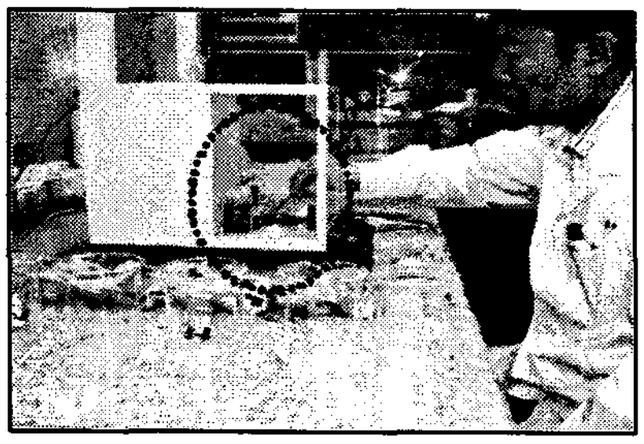
2) Cement 및 Clinker Total Chromium 분석 : HCl방법

<표 6> Cement 및 Clinker T-Cr 분석방법

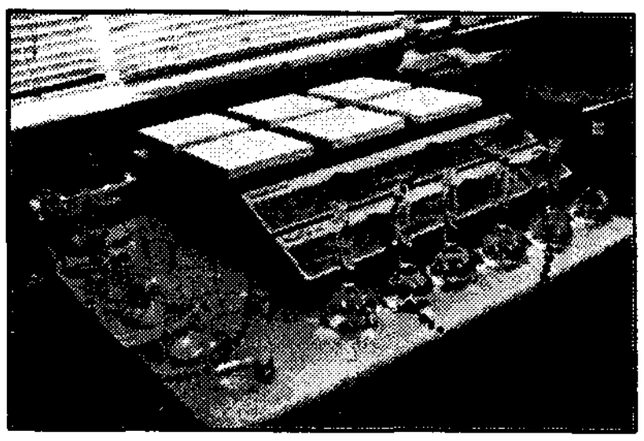
구 분	분석표준	비고
Cement Clinker	시 료 : 0.2gr 시 약 : HCl(1:1) 10ml + H_2O 40ml 여과지 : 5B 사용 측정 분석장치 : AAS 등	Blank용액 : 표준용액1mg/Kg첨가

* Cement 및 Clinker T-Cr 분석시에는 HCl에 의한 방법을 병행 사용.

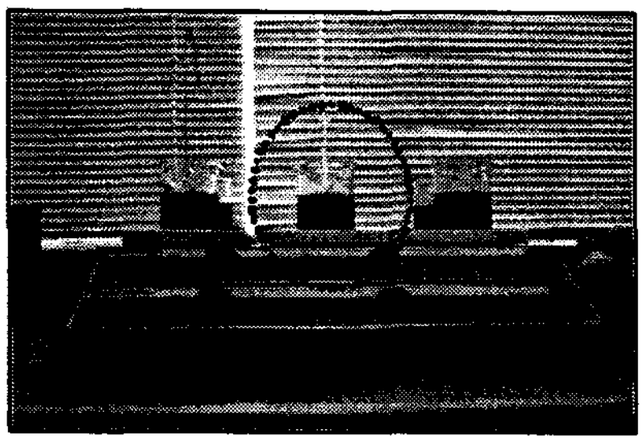
3) Cr6+ 분석방법



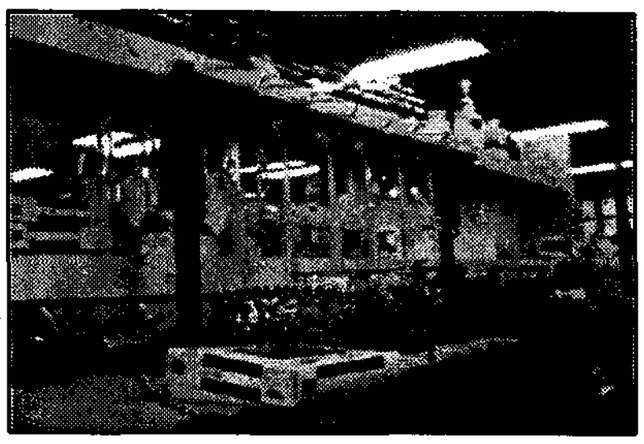
1) 시료 1.0g을 0.1㎎까지 정확하게 측량하여 250㎖ Beaker에 넣는다.
* Balance 문은 반드시 닫는다.
* 시료 0.0001까지 정확하게 칭량한다.



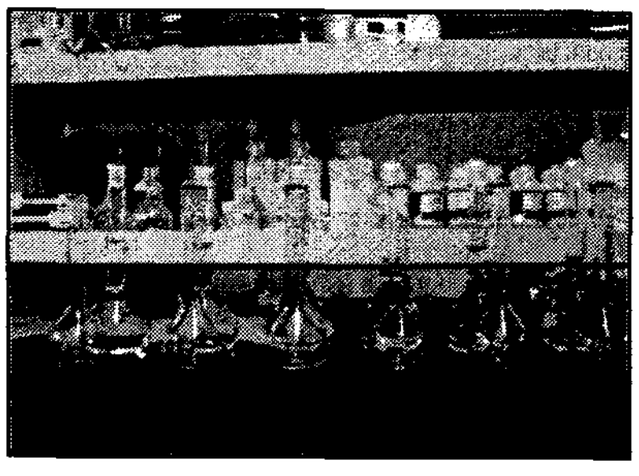
2) 시료 1.0g을 측량한 Beaker에 100㎖ Mass Flask를 이용하여 증류수 100㎖를 넣는다



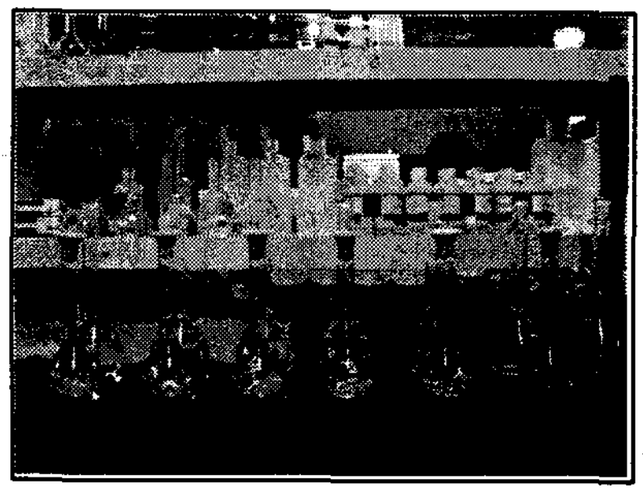
3) 증류수 100㎖를 넣은 후 자석교반기(WiseStir)를 사용하여 10분간 교반



4) 10분간 교반 후 5B 여과지를 사용하여 여과하고 여과시에 250㎖ Beaker는 세척을 하지 않는다.
* 100㎖ Mass Flask에 여과 함.

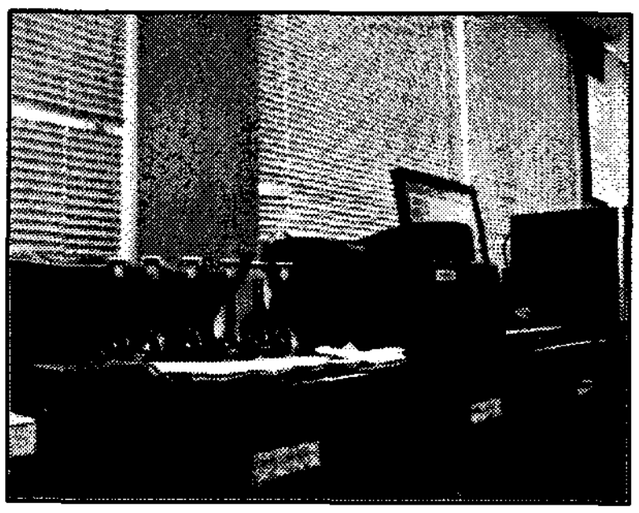


5) 100㎖ Mass Flask 여과한 여액을 준비하고 50㎖ Mass Flask와 25㎖ Pipette을 사용하여 50㎖ Mass Flask 25㎖를 넣는다.
✧Pipette을 사용할 때 증류수로 세척하여 사용한다.



6) 50㎖ Mass Flask에 여액 25㎖와 $H2SO_4$ (1+1) 0.6㎖를 첨가하고 여기에 디페닐 카바지드 용액 1.0㎖를 첨가하고, 증류수를 표준선까지 채운 후 흔들어 준다.

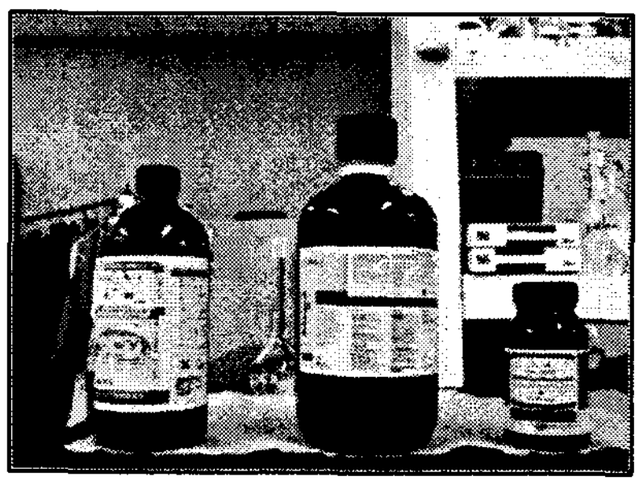
✧충분히 흔들어 준다.
✧$H_2\ SO_4$ (1+1)를 첨가하고 5분전에 (디페닐 카바지드) 용액을 첨가하여 보라색을 확인한다.



7) 흔들어 준 50㎖ Mass Flask를 측정 준비를 한다.

8) UV —VIS 기기를 이용하여 흡광도를 측정하고 검량선에서 수용액 Cr6+을 구한다.

✧Cr6+ 측정시 셀을 증류수로 5~6회 세척하여 사용한다.



9) 시약 및 시약조제방법
① $H_2\ SO_4$: 1 + 1
증류수 50㎖ + $H_2\ SO_4$ 50㎖
②디페닐 카바지드(C13H14N4O) 용액
디페닐 카바지드 0.5g에 아세톤 25㎖를 녹이고 증류수 25㎖를 첨가한다.
✧$H_2\ SO_4$ (1+1)을 제조할 때 증류수을 먼저 넣고 $H_2\ SO_4$ 을 넣는다.
✧디페닐 카바지드용액 제조시 아세톤을 먼저 넣고 증류수를 넣는다.

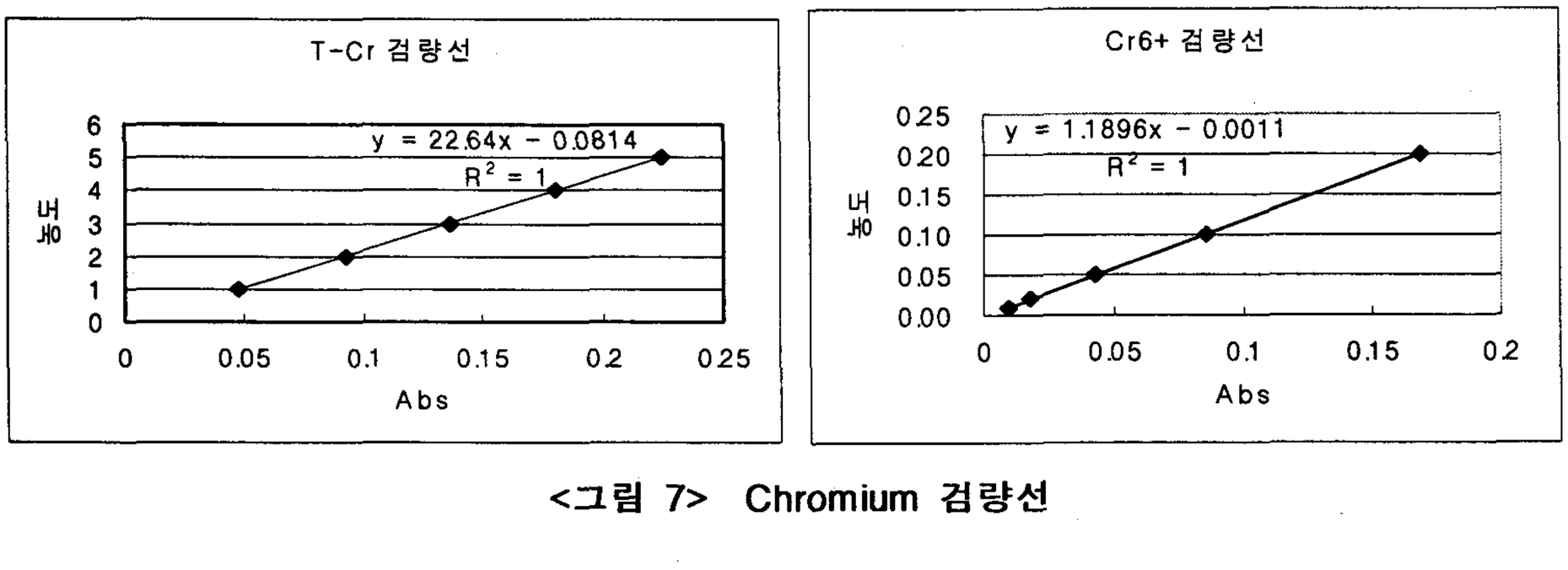
5.3 Chromium 검량선 작성

1) T-Cr 검량선

주 요 단 계	급 소(Check Point)
1) 크롬표준용액(5㎍Cr/㎖)을 조제한다 * Cr 1000ppm 용액사용(국제 공인표준용액) (KANTO CHEMICAL CO. INC 민동화학㈜)	*중크롬산 칼륨($K_2Cr_2O_7$)으로 표준용액을 조제할 수 있슴(Data산포발생 우려)
2) 혼합원액 조제한다 탄산칼슘6.5g에 물 약 200㎖를 가하여 휘저으면서 질산 20㎖를 서서히 넣어 용해시킨다. 이용액을 가열하여 조심스럽게 끓여 탄산가스를 뺀다. 여기에 질산 60㎖ 메타붕산리튬 20.0g 및 염화암모늄 10.0g을 더해 물로 약 800㎖까지 희석시켜 메타붕산리튬 및 염화암모늄을 용해시킨다. 이를 실온에서 냉각한후 1ℓ 메스플라스크에 넣고 물을 표선까지 더한다.	* CaO 첨가 : 광산란 보상제 * NH_4cl 첨가 : 간섭억제제로 사용
3) 표준용액 조제한다. · 1000 ㎎/ℓ 용액을 10㎖ 분취 100㎖ Mass Flask에 넣고 증류수를 채운다(100 ㎎/ℓ이 됨) · 100 ㎎/ℓ 용액 10㎖을 분취 100㎖ 메스플라스크에 넣고 증류수를 채운다.(10 ㎎/ℓ이 됨)	* 10㎎/ℓ 용액을 기준 용액으로 사용한다.

<표 7> T-Cr 표준용액의 조합배합

표준액	성분농도(㎎/ℓ)					조합비율(ml)		
번호	Cr	$LiBO_2$	CaO	NH_4cl	HNO_3	Cr(10㎎/ℓ)	혼합원액	희석후잔량
NO.1	0	10,000	1,820	5,000	약 0.3N	0	50	100
NO.2	1	〃	〃	〃	〃	10	〃	〃
NO.3	2	〃	〃	〃	〃	20	〃	〃
NO.4	3	〃	〃	〃	〃	30	〃	〃
NO.5	4	〃	〃	〃	〃	40	〃	〃
NO.6	5	〃	〃	〃	〃	50	〃	〃



<그림 7> Chromium 검량선

5.4 Chromium 비교분석 결과

1) Chromium 분석방법 요약

구 분	종전(06년12월 이전)	현재	비 고
Cr^{6+}	CAJS I-51(1981)	CAJS I-51(1981)	'05.9월 적용
T-Cr	폐기물 공정시험법	CAJS I-51(1981)	
	시료0.2g + HNO + HF + $HClO_4$ → 측정	시료0.5g +$LiBO_2$(2g)용융 (1000 ℃) + 질산교반 →측정	

2) Total-Chromium 비교분석결과

<표 8> 시멘트 및 주,부원료 T-Cr 비교분석(분석방법 차이)

구 분		산(HCl)처리 (PCA, JIS)	폐기물공정시험(HF처리)			CAJS I-51 (1981)
			HF 1회	HF 2회	HF 3회	
석회석		8	tr	10	11	20
규석		15	12	25	27	67
Shale		25	24	49	49	69
철질	A	379	232	430	428	510
	B	494	510	850	878	1020
	C	175	204	375	379	412
	D	701	624	980	984	1430
	E	744	821	1060	1010	1060
	F	106	156	230	235	300
	G	185	191	300	298	380
	H	40	36	65	64	190
Fly-Ash	A	11	19	25	20	20
	B	13	18	20	17	20
WQ	A	780	874	925	896	1750
	B	405	421	562	604	855
	C	94	197	191	188	305
	D	62	63	110	121	140
K/F		19	31	40	43	104
C/K		96	104	115	101	112
C/M		89	89	105	90	96

- 시멘트 및 주,부원료 T-Cr 분석방법 및 HF처리 횟수에 따른 비교분석결과
  - 시멘트 및 Clinker의 변화는 없는 것으로 나타나며, 특히 HCl에 의한 비교 분석시에도 차이가 없는 것으로 분석됨.(병행사용 가능)
  - Fly-Ash 분석결과 역시 HF처리와 CAJS I-51(1981)방법 비교시 차이는 없음.
  - 규석 및 W,Q의 경우 HF처리 2~3회의 차이는 없으나, CAJS I-51(1981) 분석시 약 2배 이상 상승되는 것으로 나타남.
  - 철질원료는 1.2~1.3배, Shale은 1.4배 상승되는 것으로 분석됨.

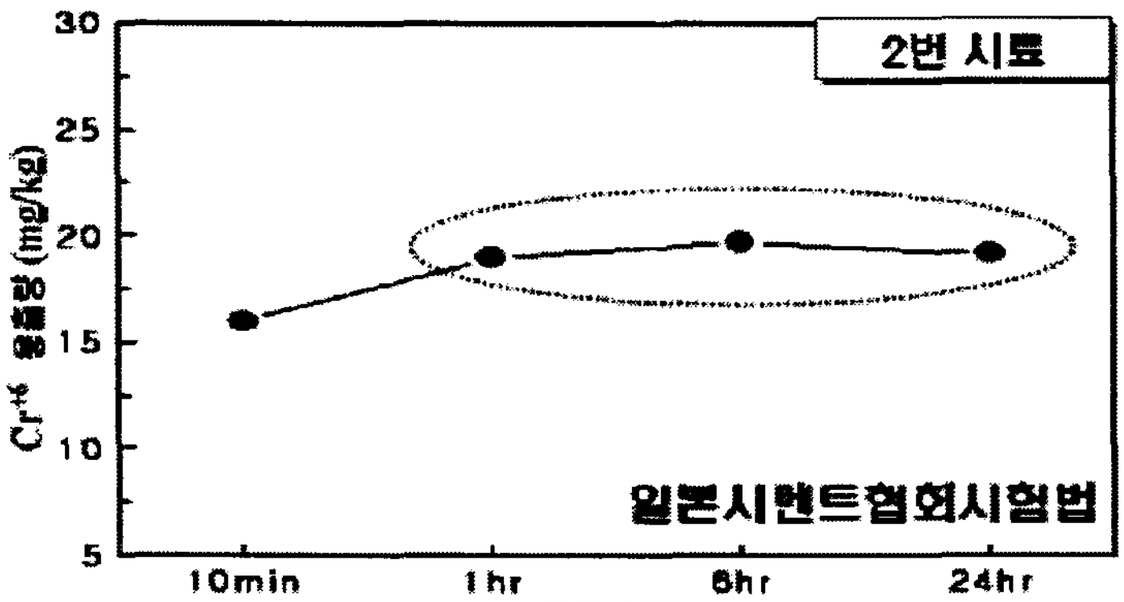
3) 인산(H_2PO_4) 첨가유무에 따른 Cr^{6+} 변화시험

<표 9> H_2PO_4 첨가에 따른 Cr^{6+} 변화

(단위 : mg/Kg)

구 분	NO1	NO2	NO3	NO4	NO5	NO6	NO7	NO8	
H_2SO_4	42	25	37	40	22	16	15	12	
H_2SO_4 + H_2PO_4	42	25	37	39	23	17	16	13	

* Cooling시킨 후 디페닐카바자이드 용액을 첨가하고, 혼합 후 5분 후에 측정 실시함.
* 인산 무 첨가 시 1시간 이내 측정결과 변화는 없는 것으로 나타남.

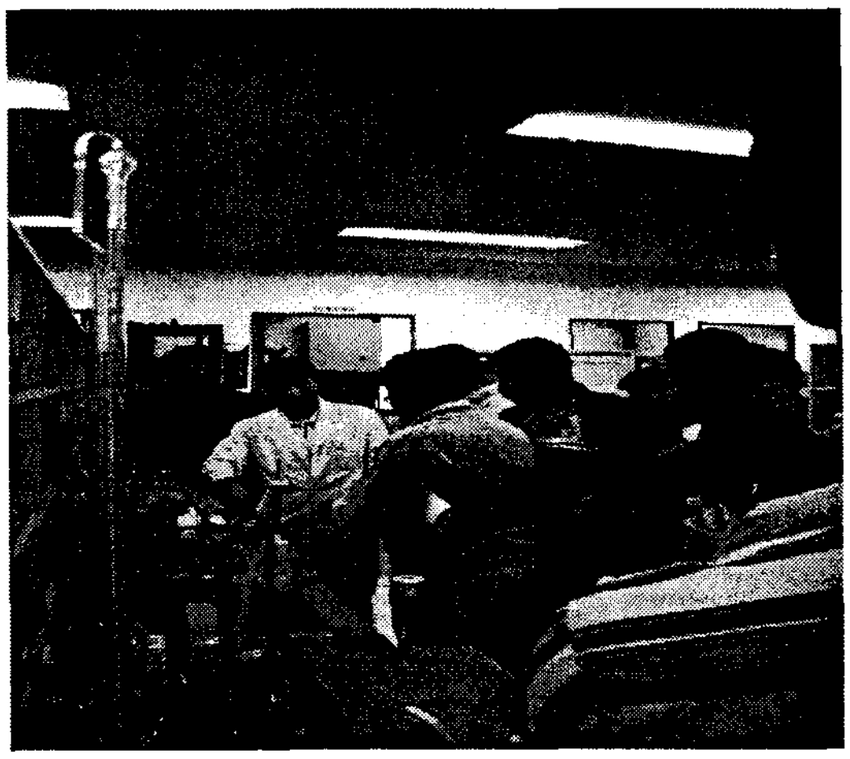


<그림 8> 시간 변화에 따른 Cr^{6+} 용출량

5.5 Cr^{6+} 공동 비교시험 결과

1) 공동시험 일자 : 2007.4.19(한일 시멘트 단양공장)

2) 참석자 : 양회협회 및 각사별 총 24

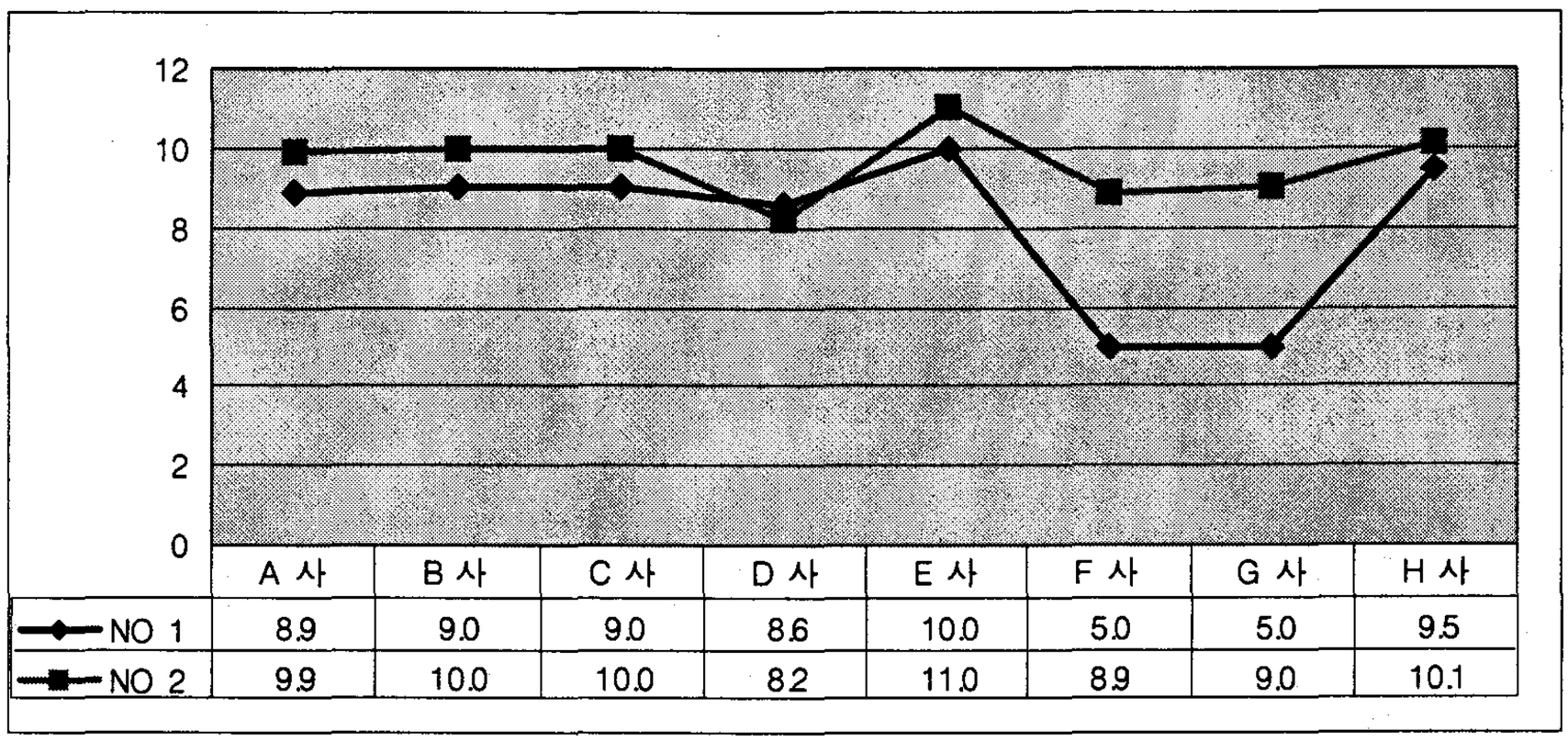


3) 분석방법 : CAJS I-51(1981)

4) 비교분석결과

<표 10> 각사별 Cr^{6+} 공동비교분석 결과 (단위 : mg/Kg)

구 분	NO 1	NO 2	비 고
A 사	8.9	9.9	
B 사	9.0	10.0	
C 사	9.0	10.0	
D 사	8.6	8.2	
E 사	10.0	11.0	
F 사	5.0	8.9	
G 사	5.0	9.0	
H 사	9.5	10.1	
평균	8.1	9.6	

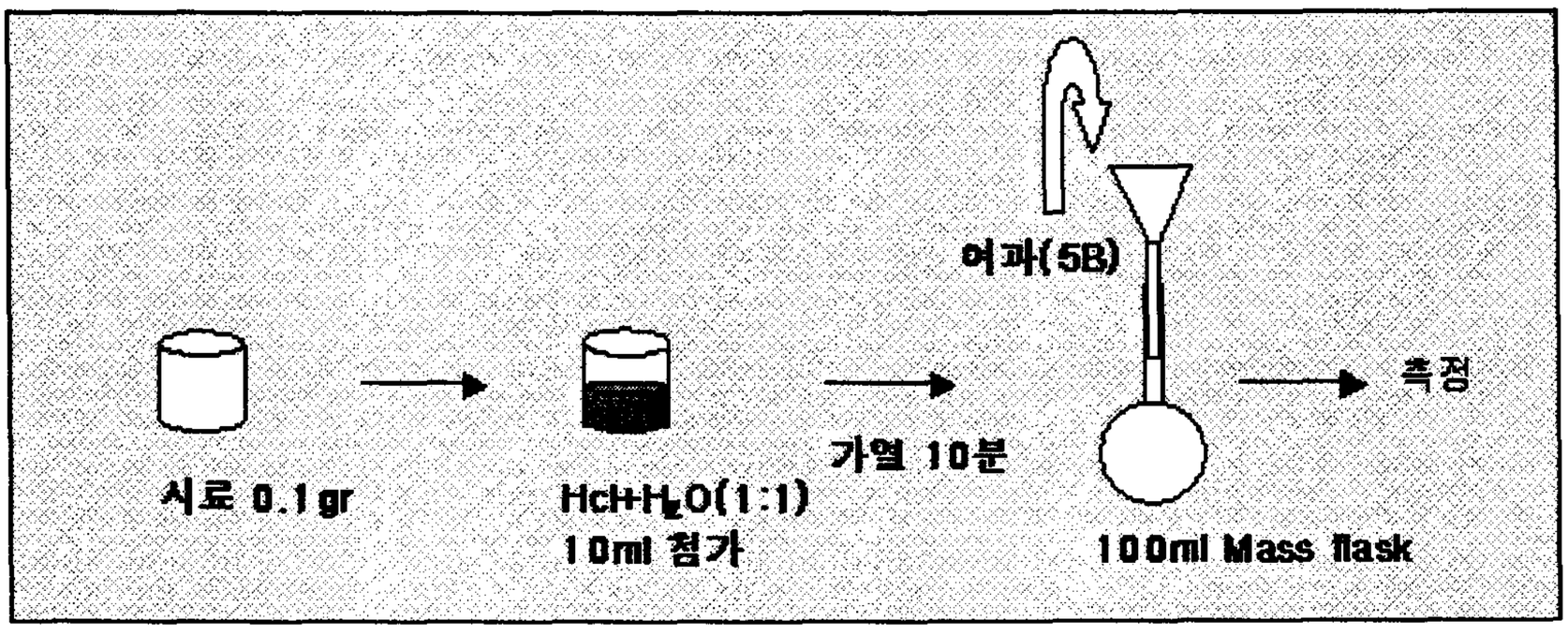


<그림 9> Cr^{6+} 공동비교 분석결과

6. 결론

6.1 Chromium 분석방법 정립

1) Chromium 분석방법 : 시멘트협회 표준시험 방법인 CAJS-I-51(1981)방법에 따른다 단, Cement 및 Clinker의 경우 HCl에 의한 방법을 병행사용 할 수 있다



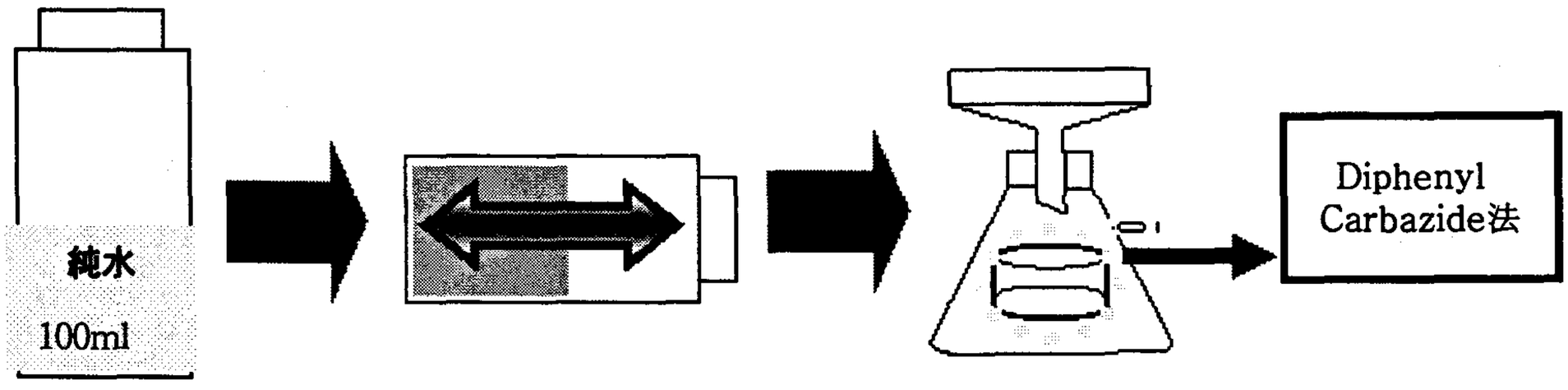
<그림 10> HCl 에의한 T-Cr 시험방법

2) Chromium(VI) 함량 전처리 조건

용축액은 탈 이온 후 고액비는 1/100, 용출시간은 10분으로 정량용 여과지 5B를 사용하여 UV-Vis Spectrometer 등을 이용 측정한다.

<표 11> Cr^{6+} 전처리 방법

용매	액고비 (L/S)	시료조정방법		여과	Cr(VI) 측정
		진동	시간		
순수	100ml/g	Stirring	10 분	여과지(5B)	흡광광도 ; Diphenyl Carbazide法



<그림 11> Cr^{6+} 전처리 방법