

6가크롬 환원제의 저감성능 및 시멘트 품질에 미치는 영향

김영필* · 김철민 · 차완호 · 박승모
<아세아시멘트 기술연구소>

1. 서 론

최근 들어 환경문제가 사회전반에 걸쳐 대두되기 시작하면서, 시멘트 및 콘크리트가 인체에 미치는 영향에 대한 관심이 집중되고 있다.

특히 시멘트 내에 포함된 미량성분들이 우리의 주거환경에 미치는 영향중에서 6가크롬은 시멘트사의 현안 문제가 됨에 따라, 이에 대한 해결방안이 시급한 실정이다. 시멘트 제조공정에서 6가크롬은 주로 원료·부원료, 분쇄공정의 분쇄매체, 소성공정의 Kiln 내화물 등으로부터 유입되어, 소성공정을 거치면서 “고온소성, 산화분위기, 알카리 성분공존”의 소성조건에서 6가크롬으로 전환되어 시멘트에 존재하게 되지만, 일단 물과 반응하여 경화된 콘크리트에 함유된 6가크롬은 접촉해도 인체에 유해하지 않다. EU(유럽공동체)에서는 2003~2004년 시멘트공장 자율관리기간을 거쳐, 2005년 1월17일부터 시멘트 중 6가크롬 관련규정(2003/53/EC)이 발효되어, 2ppm이하로 규제하고 있다. 국내에서는 “시멘트 업계 가이드라인 이행계획”에 따라, 2008년 30ppm, 2009년부터는 20ppm이하로 관리하는 것으로 하고 있다.

따라서 본 연구에서는 시멘트 중의 6가크롬 저감을 위한 환원제 종류, 투입비, 시멘트 저장기간(0일~90일)등, 6가크롬 환원제의 최적투입비와 환원제가 시멘트품질(물리성능)에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 또한 시멘트 혼합제 3종을 대상으로 6가크롬 저감효과(환원성능)도 함께 조사하였다.

2. 사용재료 및 시험방법

2.1 사용재료

<표-1> 사용재료의 약칭 및 특성

구분	사용재료	내역 및 화학식
	시멘트	슬래그분말 3%혼입
환원제	황산제1철7수염	FeSO ₄ · 7H ₂ O
	황산주석	SnSO ₄
	황산제1철용액	액상 황산제1철
	액상 환원제	SnSO ₄ 성분
혼합제	슬래그분말	-
	동슬래그	-
	제강슬래그	-

<표-2> 시멘트 및 혼합제 화학성분 분석결과

		화학성분							Module			
		LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	LSF	SM	IM
	시멘트	0.35	22.02	5.02	3.61	64.05	1.95	1.83	1.02	89.8	2.55	1.39
혼합제	슬래그분말	-0.64	34.59	13.77	1.02	43.39	4.84	2.43	0.60	-	-	-
	동슬래그	-4.51	36.92	4.09	57.21	3.52	1.69	0.56	0.53	-	-	-
	제강슬래그	-1.82	20.31	9.48	38.15	26.52	7.14	0.23	0	-	-	-

<표-3> 시험계획 및 범위

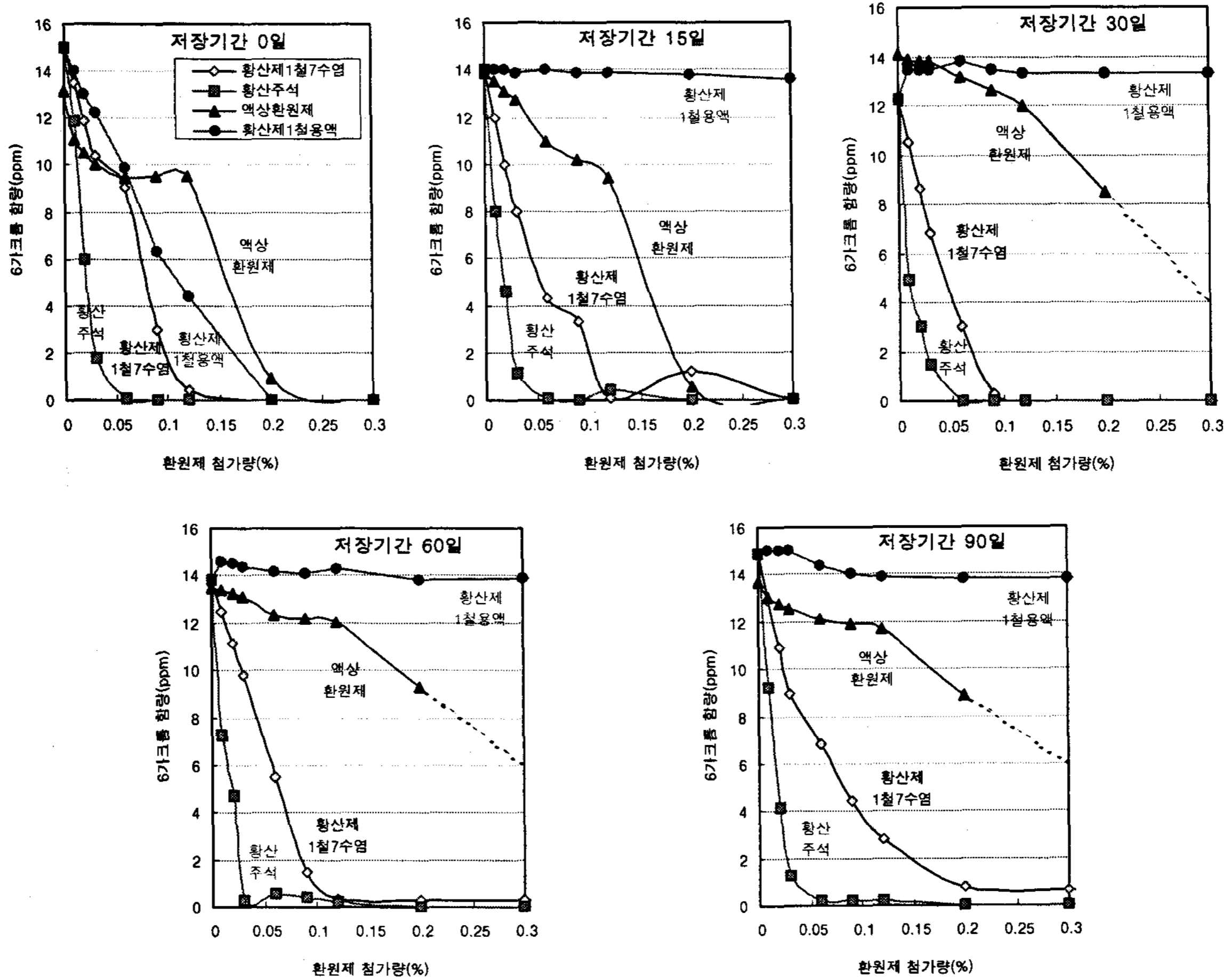
시험구분	분석범위		분석항목
6가크롬 저감성능 시험	종류	환원제 4종 혼합재 3종	<ul style="list-style-type: none"> • 6가크롬 • 압축강도 • 응결시간
	첨가량	환원제(0~2%) 혼합재(0~9%)	
품질영향 시험	저장 기간	환원제(4종) 0,30,60,90일	<ul style="list-style-type: none"> • Paste Flow • PH

2.2 시험계획

6가크롬 환원제의 저감성능 및 시멘트 물리 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 환원제 및 혼합재의 검토사항을 <표-3>에 나타내었다.

환원제 첨가량의 범위는 예비시험을 통하여 각 환원제별 6가크롬 저감성능을 확인 후, 첨가량범위를 설정하여 외할 첨가하였다. 또한 슬래그 분말, 동 슬래그, 제강 슬래그 등의 혼합재가 $Cr^{+6} \rightarrow Cr^{+3}$ 로 환원시켜 Cr^{+6} 의 함량을 감소시키는 기능을 갖고 있다는 보고⁴⁾로부터 이에 따른 저감성능을 알아보기 위하여 슬래그 분말, 동슬래그, 제강슬래그를 각각 3, 6, 9% OPC에 치환하였다. 이때 시멘트 Blaine은 $3,190\text{cm}^3/\text{g}$, 슬래그 분말 $3,740\text{cm}^3/\text{g}$ 이었다.

환원제는 <표-1>과 같이 4종과 혼합재를 사용하였다. 사용재료에 대한 화학성분 분석결과를 <표-2>에 나타내었다.



<그림-1> 환원제 종류별 저감성능

2.3 분석방법

6가크롬 분석방법은 일본 시멘트 협회 시험법에 따라 호주산 Varian사(모델명: 50-Bio)의 UV-Visible Spectrophotometer로 측정하였으며, 미량성분은 호주산 Varian사 (모델명:AA280FS)의 Atomic Absorption Spectrometer로 측정하였다. PH는 일본산 Hanna사(모델명:Hi-1280)의 PH Meter로 측정하였으며, 시멘트 압축강도 및 응결시험은 관련 KS규격에 준하여 실시하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 환원제 종류, 저장기간에 따른 6가크롬저감성능

3.1.1 환원제 종류별

환원제 종류별 6가크롬 저감성능 결과를 <그림-1>에 나타내었다.

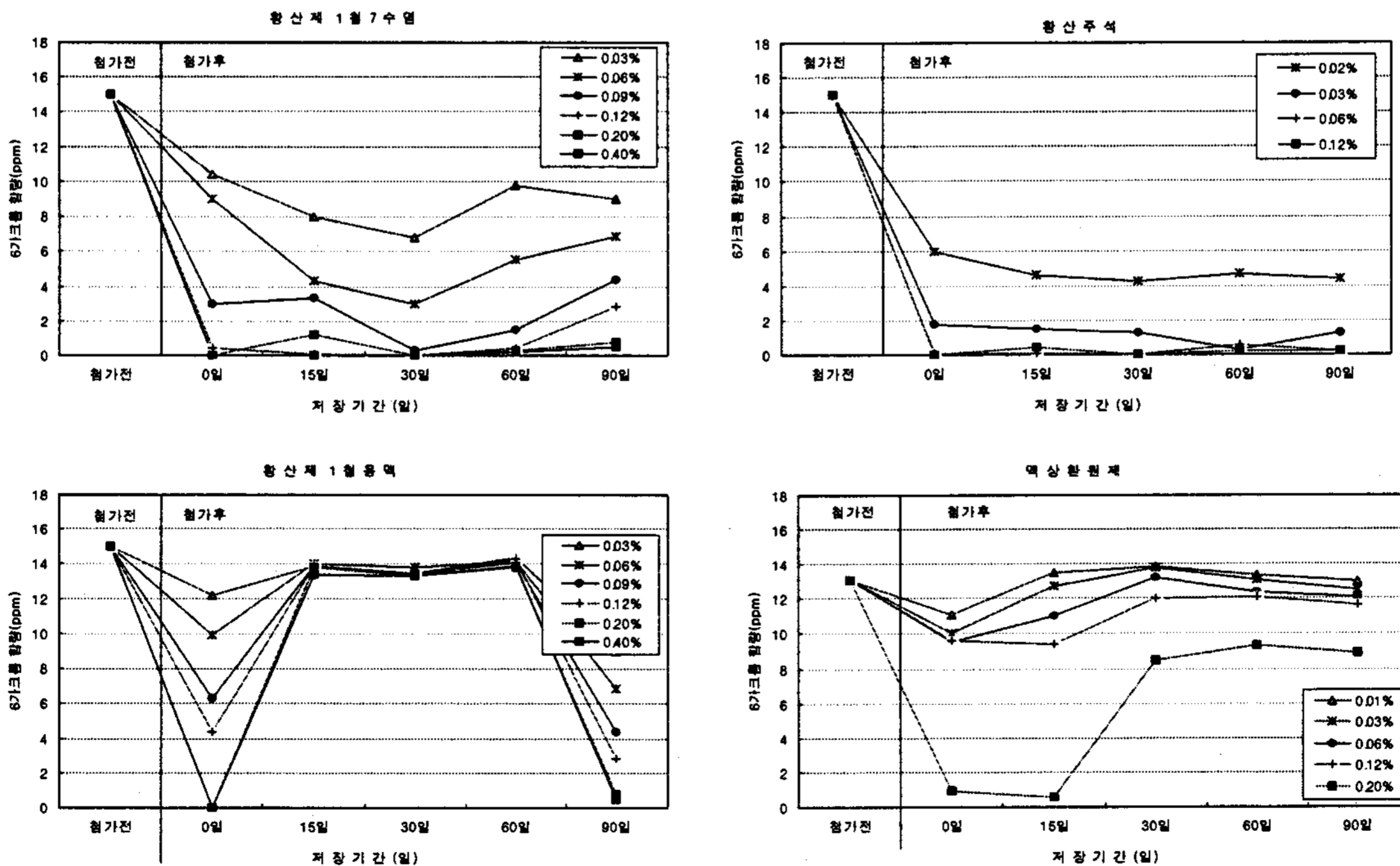
환원제 종류별 저감성능은 황산주석 > 황산제1철7수염 > 액상환원제 > 황산제1철용액 순으로 효과가 양호하였다. 액상환원제는 초기(0일)

에서도 6가크롬 저감성능이 상대적으로 불량하였으며, 특히 저장기간 30일 이상에서는 그 성능이 크게 약화되었다. 또한 황산제1철1용액의 6가크롬 저감성능은 현저하게 떨어졌다.

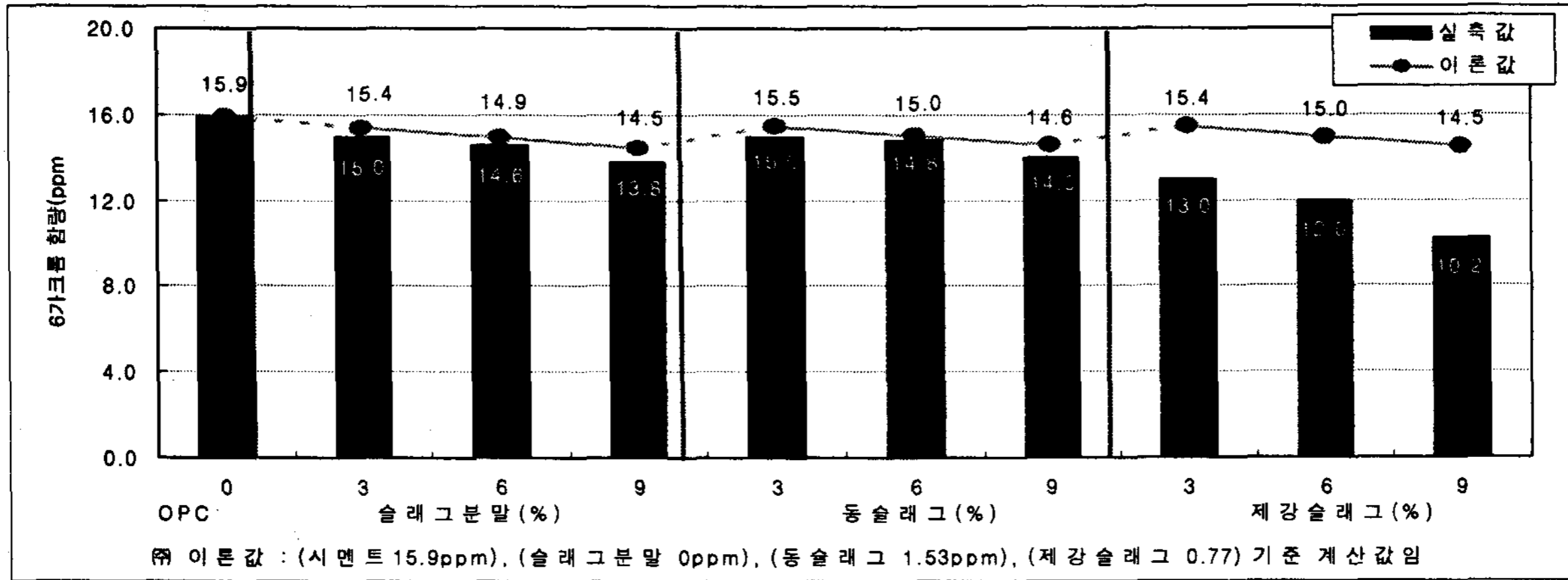
3.1.2 저장기간별

6가크롬 환원제로 황산제1철7수염을 첨가하였을 때, 저장기간 60일 이내까지는 정상적으로 6가크롬 함량은 저감되었다. 그러나 60일 이상 초과 시 6가크롬은 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 황산제1철1수염의 경우, 장기간 저장 시 공기와 접촉되어 산화됨으로써, 환원제로써의 기능이 저하됨에 기인하는 것으로, 유럽에서 황산제1철7수염의 유효기간을 60일 이내로 규정한 것과 일치하는 결과이다. 따라서 실제공정 투입 시 황산제1철7수염의 저장기간을 고려한 투입비의 관리가 필요할 것으로 판단된다. 황산제1철7수염의 6가크롬 저감 및 유럽규제치인 2ppm 이하 관리를 위한 첨가량은 위한 최적 첨가량은 저장기간 90일로 고려하여 볼 때, 약 0.2~0.3%가 적당할 것으로 판단된다.

황산주석을 첨가한 시멘트의 저장기간이 증가



<그림-2> 환원제 종류별 저감성능

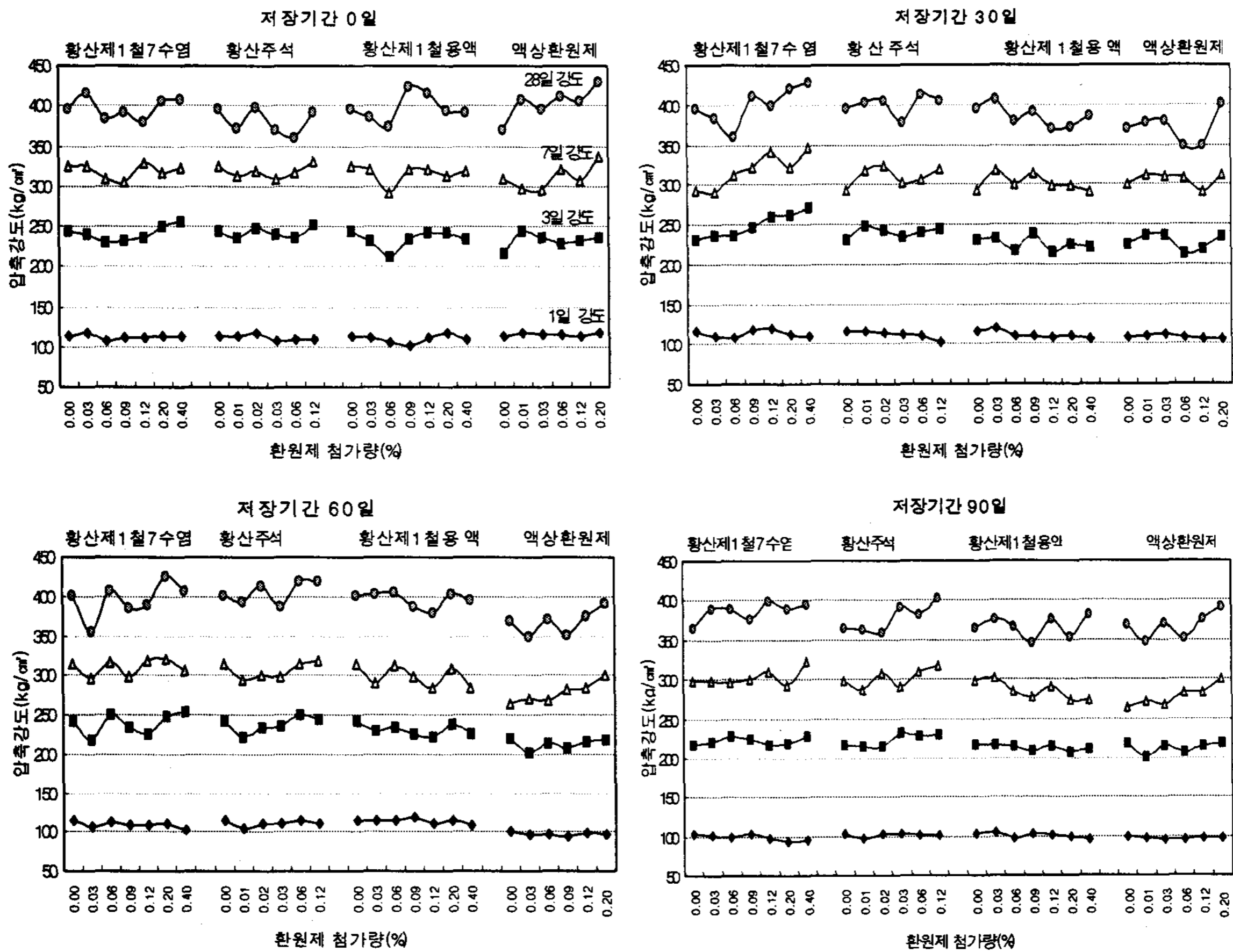


<그림-3> 혼합재 종류별 저감성능

하는 경우, 저장기간이 증가하여도 6가크롬 저감 성능의 저하는 나타나지 않았다. 또한 유럽규제치인 2ppm이하 관리를 위한 첨가량은 0.03%가

적절할 것으로 판단된다.

황산제1철용액의 유럽규제치인 2ppm이하 관리를 위한 최적 첨가량은 0.4%이상 투입되어야 하



<그림-4> 환원제 첨가에 따른 압축강도

며, 저장기간 경과 시에는 환원성을 발휘하지 못함에 따라 생산즉시 사용되는 시멘트 이외의 용도로는 6가크롬 환원제로 사용이 불가능 할 것으로 판단된다.

액상환원제는 초기 0일에서도 저감성능이 상대적으로 불량하였으며, 특히 저장기간 30일 이상에서는 그 성능이 크게 약화되었다.

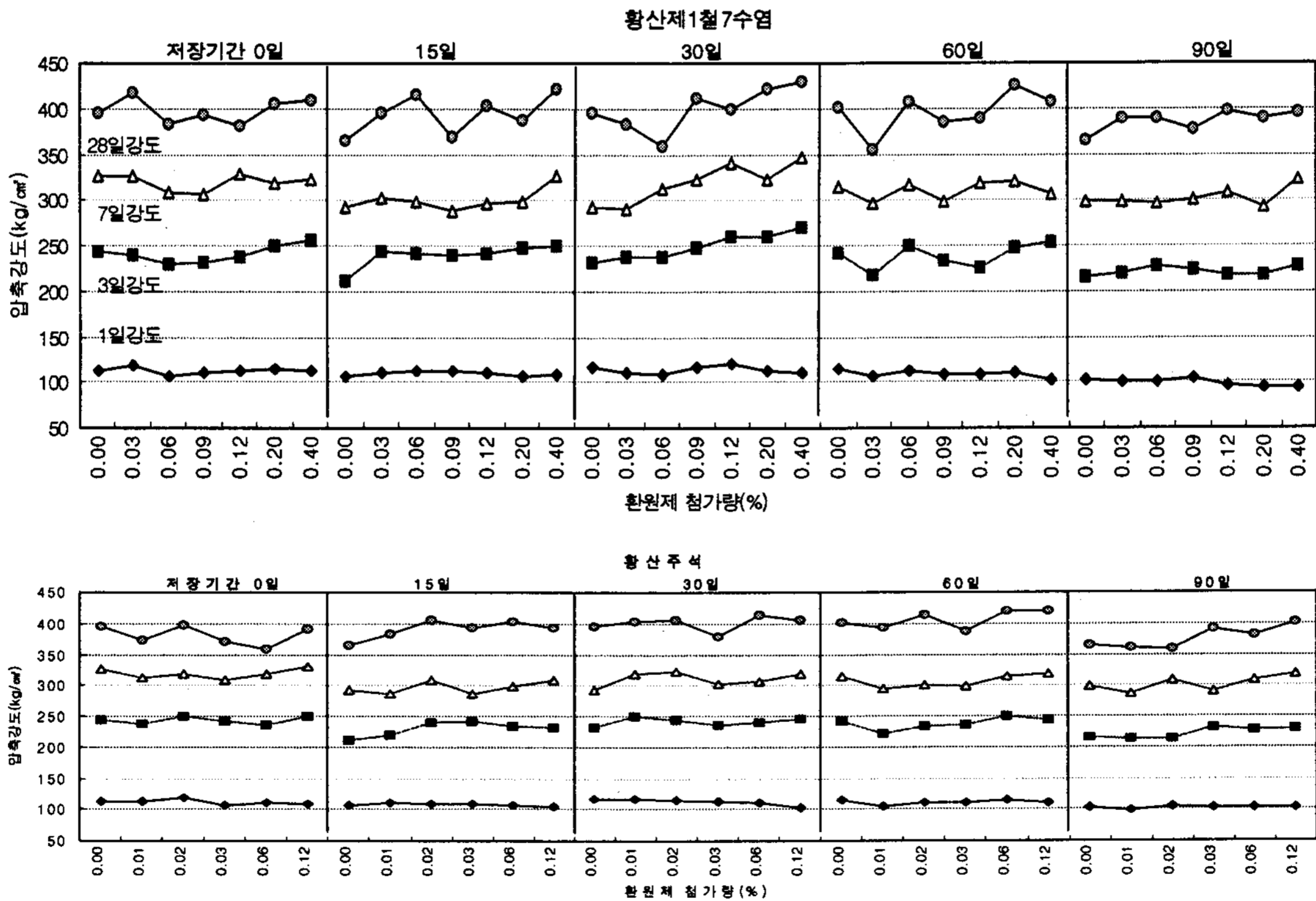
3.1.3 혼합제 종류별

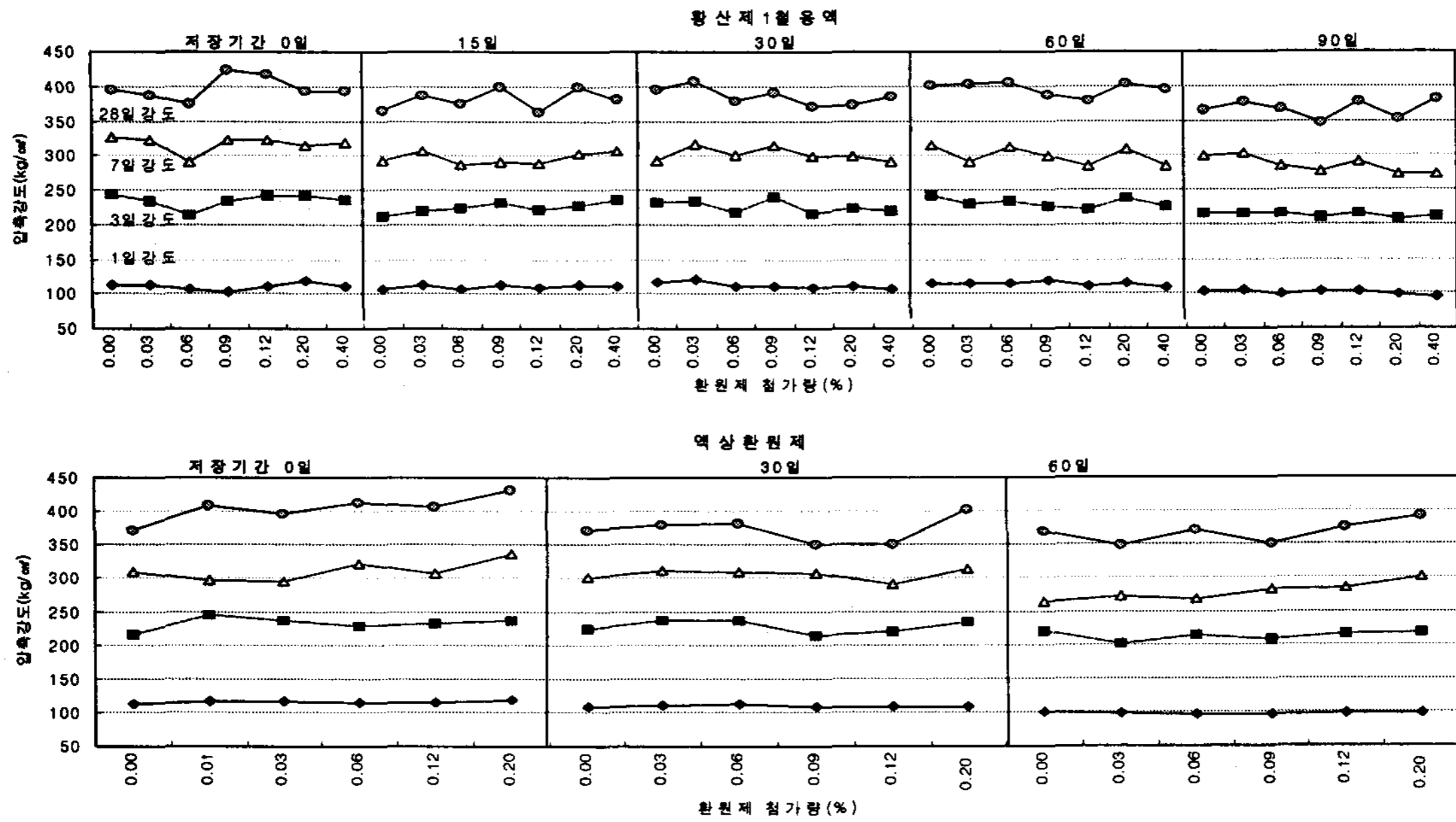
슬래그 분말, 동 슬래그, 제강 슬래그 사용시 6가크롬 저감성능⁴⁾에 대한 시험결과, 슬래그 분말 및 동 슬래그는 6가크롬 실측값과 이론값이 동일하며, 희석효과 이외에는 6가크롬 저감성능이 낮은 것으로 나타났다 반면, 제강 슬래그는 이론값 보다 낮아, 희석효과 이외에도 6가크롬의 저감성능(환원작용)이 있는 것으로 판단된다. 그러나 동 슬래그, 제강 슬래그 사용 시는 압축강도 하락이 우려되므로 이를 고려해야한다.

3.2 6가크롬 환원제가 시멘트 품질에 미치는 영향

3.2.1 환원제 종류별에 따른 압축강도

환원제 종류별 압축강도를 살펴보면, 황산제1철7수염의 경우 저장기간 0일에서는 별다른 경향이 나타나지 않았다. 그러나 저장기간 30일 이상경과 시 첨가량이 많아질수록 다른 환원제에 비하여 소폭의 강도증진 효과를 찾아 볼 수 있었으며, 저장기간 60, 90일에서도 유사한 경향을 나타남에 따라 압축강도가 상승하는 것으로 나타났다. 황산주석과 액상환원제의 경우에도 저장기간 0일에서는 별다른 경향이 나타나지 않았으나, 저장기간 30일 이상경과 시 압축강도는 유지 또는 소폭 증가하는 경향이 나타났으며, 이에 따라 환원제가 압축강도에 미치는 악영향은 없는 것으로 판단된다. 그러나 황산제1철용액은 저감성능이 떨어짐에 따라 압축강도는 유지 또는 소폭 하락하였다. 저장기간 0일~90일에서의 환원제 종류별로 압축강도를 비교한 결과, 황산제1철7수염 > 액상환원제 > 황산주석 > 황산제1철용액 순으로 나타났다.





<그림-5> 저장기간에 따른 압축강도

3.2.2 저장기간에 따른 압축강도

저장기간의 증가에 따른 압축강도는 황산제1철7수염, 황산주석, 황산제1철용액은 전체적으로 저장기간 60일까지는 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 60일에서 90일로 증가 시 압축강도는 하락하였다. 또한 액상환원제는 저장기간 증가 시, 전체재령에서 압축강도가 하락하여 불량하였다.

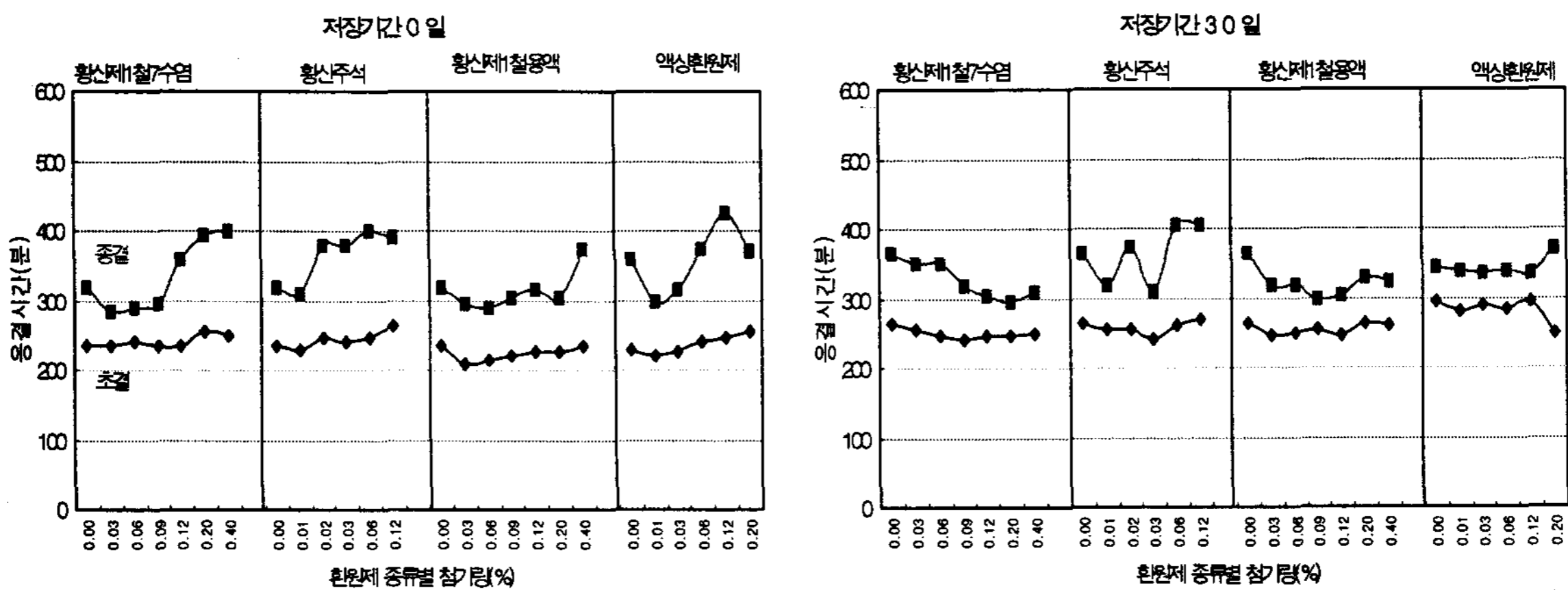
또한 결과 황산제1철7수염은 경향이 잘 나타나지 않았으며, 황산주석은 소폭 지연되는 경향이 나타났다. 황산제1철1용액 역시 소폭 지연되는 경향이 나타났으며, 액상환원제의 응결시간이 가장 많이 지연되었다. 이와 같이 저장기간 증가에 따른 응결시간의 지연현상은 환원제의 영향이라기보다는, 장기보관에 따른 시멘트의 예비수화에 의한 영향인 것으로 판단된다.

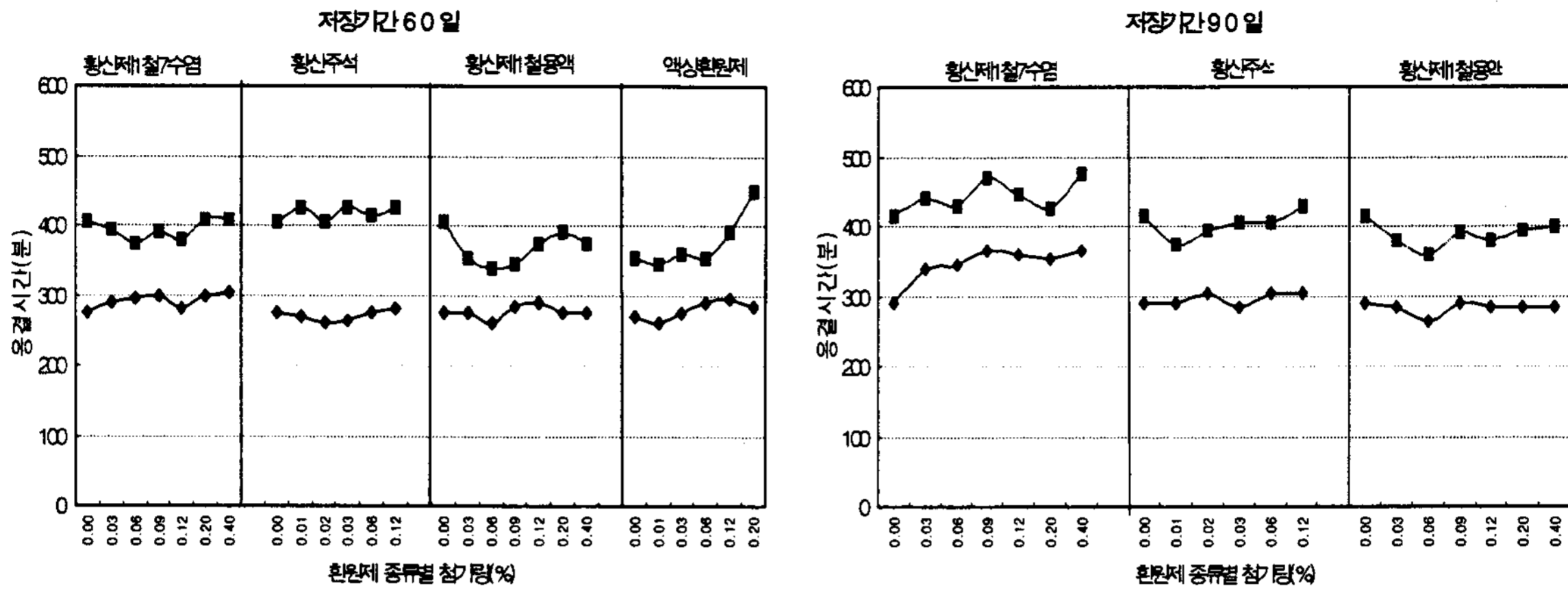
3.2.3 응결시간

환원제 종류별로 응결시간에 미치는 영향을 검

3.2.4 PH 및 FLOW

환원제 첨가에 따른 PH는 0일에서는 PH의 미





<그림-6> 환원제 종류별에 따른 응결시간

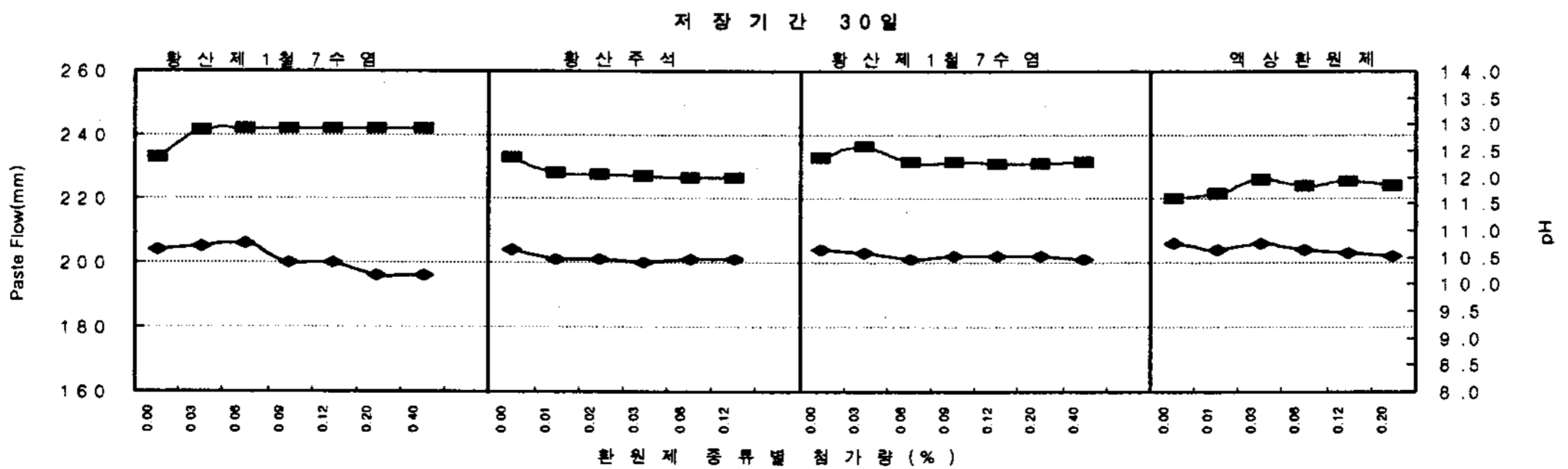
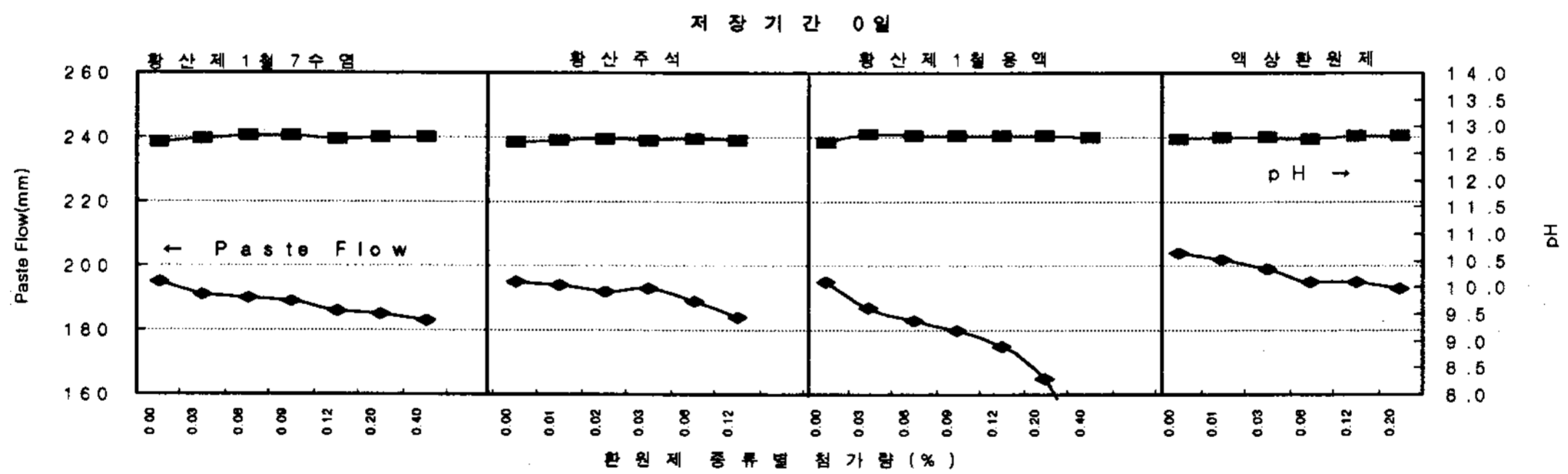
세한 증가와 저장기간이 늘어날수록 각각 증감이 반복되어, 특정한 경향성을 나타내지 않았다. 일반적으로 환원제는 산성 물질로써 PH 감소가 예상되었지만, 첨가량이 적기 때문에 PH에 미치는 영향이 미미한 수준인 것으로 추정된다.

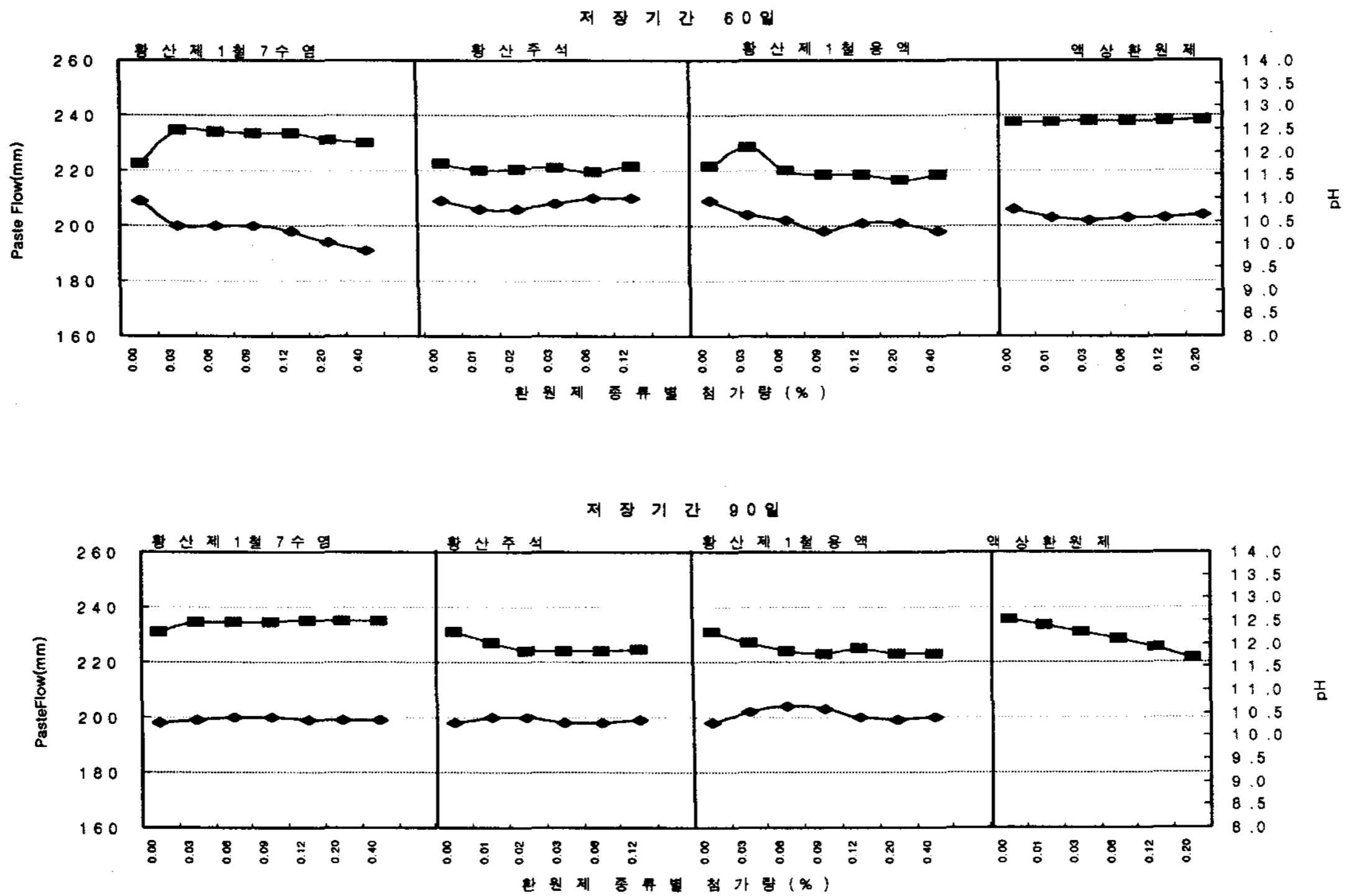
6가크롬 환원제를 첨가하는 경우 환원제 모두에서 페이스트 플로우가 하락하여 유동성이 저

하되는 것으로 나타났다.

저장기간 0일에서는 황산제1철1용액이 유동성이 가장 낮았으며, 저장기간 60일에서는 황산제1철7수염이 가장 낮았다.

유동성저하는 황산제1철용액 > 황산제1철7수염 > 액상환원제 > 황산주석 순으로 나타났으며, 저장기간 0일에서는 플로우 하락폭이 매우 컸으나, 60일 이후에는 하락폭이 크지 않았다.





<그림-7> 환원제 종류별에 따른 PH 및 Flow

4. 결론

이상과 같이 6가크롬 환원제의 저감성능 및 시멘트 품질에 미치는 영향을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 대상 환원제의 6가크롬 저감성능을 검토한 결과, 황산주석 > 황산제1철7수염 > 황산제1철용액 > 액상환원제의 순으로 양호하였다.
2. 저장기간 30일까지의 시험결과로부터 유럽규제치인 2ppm을 만족하기위한 6가크롬 환원제의 최소 첨가량은 황산제1철7수염-0.3%, 황산주석-0.03%로 황산주석의 환원효과가 황산제1철7수염보다 10배 우수함에 따라서 성능측면에서는 황산주석이, 경제성 측면에서는 황산제1철7수염이 효과적이었다. 또한 황산제1철용액의 최소첨가량은 0.4%이상 수준으로 검토되었으며, 액상환원제는 저장기간 15일 이상에서 첨가량을 크게 증가시켜야 할 것으로 판단된다.
3. 6가크롬 저감효과가 있는 것으로 알려진 혼합재 3종의 영향을 조사한 결과 슬래그 분말 및 동 슬래그는 희석효과 이외에는 6가크롬 저감 효과가 없으며, 제강 슬래그는 희석효과 이외에도 2~4ppm수준의 저감효과가 나타났다.
4. 6가크롬 환원제가 시멘트 품질에 미치는 영향으로서는 압축강도의 유지 및 소폭 상승과 응결시간의 소폭 지연 등이 있으나 환원제 첨가량이 매우 소량이기 때문에 전반적으로 시멘트 품질에 미치는 큰 영향은 없는 것으로 판단된다.

<참고문헌>

1. PCA발행, "Innovations in Portland Cement Manufacturing", p415, 2005

-
2. "The Reduction of Hexavalent Chromium (Cr^{+6}) by Divalent Iron(Fe^{+2}), [www.uvm.edu~swgordon/131web](http://www.uvm.edu/~swgordon/131web)
 3. J.F. Lee외, "Chromium Specification in Hazardous, Cement-based Waste Forms", Physica(www.cementindustry.co.uk), 1995
 4. "But who wants a holy wall?", 30th Mid-Atlantic industry and Hazardous Waste Conference(www.trilliuminc.com), 1998
 5. Kiyak, B외, "Cr(VI) Reduction in Aqueous by Using Copper Smelter Slag", Energy Citation Database(www.osti.gov), 2001
 6. 이승헌외, "시멘트 중의 크롬(Cr)에 대한 고찰", 세라미스트 제9권 3호, 2006. 6
 7. 김진갑외, "시멘트내 유해물질(6價크롬) 발생 감소를 위한 대책 및 향후 계획", 시멘트심포지엄, 1994, p192