

국내 시멘트 중의 크로뮴 성장에 관한 연구

study of the character and condition of Cr in the korea cement

민 경 산* 이 승 현** 이 세 진*** 이 승 훈**** 문 세 흠***** 정 재 홍*****
Min, Kyung San Lee, Seung Heun Lee, Se Jin Lee, Seung Hoon Moon, Se Heum Jeong, Jae Hong

ABSTRACT

The purpose of this study is to identify the character and condition of Cr in the clinker and thereby contribute to the research for reduction in utilizing Cr in the cement manufacturing process. The concentration of chromium by cement particle size and the distribution of chromium by clinker mineral were measured.

Next, correlation was considered between chromium and the soluble components in cement.

As a result, in the range that cement particles were $20\mu\text{m}$ or less, highest soluble hexavalent chromium was found. When the concentration of chromium was measured through mineral separation, belite and the interstitial phase were higher in chromium than in alite. soluble hexavalent chromium was contained in domestic cement less than 20ppm, and its conversion ratio was somewhat high as 10 to 40% or so.

요 약

본 연구에서는 국내 시멘트내 크로뮴의 존재 상태를 파악하여 시멘트 내 수용성 6가 크로뮴의 저감 방안 연구의 발판을 마련하기 위한 기초실험으로써, 시멘트내의 크로뮴의 상태파악을 위하여 입자 크기별 함유량과 광물별 크로뮴의 분포를 알아보았고, 시멘트중의 크로뮴과 가용성 성분을 분석하고 고찰하였다. 마지막으로 국내 시멘트중의 크로뮴 현황에 대하여 알아보았다.

그 결과, 시멘트 입도별 수용성 6가 크로뮴은 분말도가 높은 $20\mu\text{m}$ 이하에서 가장 높은 함유량을 나타냈고, 국내 클링커를 광물 분리하여 크로뮴을 측정 시, belite와 간극상에서 alite에 비하여 매우 높은 크로뮴의 고용량이 측정되었다. 최근 10개월간 측정된 국내 시멘트의 총 크로뮴의 양과 수용성 6가 크로뮴을 측정된 결과 초기에 비하여 시간이 지남에 따라 수용성 6가 크로뮴의 양이 전체적으로 감소하면서 안정적인 농도값을 나타내었고, 현재 가이드라인 설정치인 30ppm이하를 만족하고 있으며 대부분이 20ppm 이하로 나타났다. 국내 시멘트는 외국의 다른 자료들과 비교 시 총 크로뮴의 양은 적은 반면에 전환율이 높아 비교적 높은 수용성 6가 크로뮴 함유량을 나타내는 것으로 나타났다. 전환율은 10-40% 정도로 큰 범위로 나타났다.

- * 정회원, 군산대학교 신소재공학과 대학원
- ** 정회원, 군산대학교 신소재공학과 교수
- *** 정회원, 군산대학교 신소재공학과 대학원
- **** 정회원, 삼성건설기술연구소 기반기술연구팀 수석연구원
- ***** 정회원, 삼성건설기술연구소 기반기술연구팀 전임연구원
- ***** 정회원, 삼성건설기술연구소 기반기술연구팀 선임연구원

1. 서론

건설재료 중 대표적인 재료의 하나인 시멘트는 Josep Asphdin에 의해 개발된 이래 지금까지 건축물에서 중요한 역할을 수행하여 사용되어 왔으며, 산업부산물 및 기타 폐기물 등의 유효 자원화에 일익을 담당해 왔다. 시멘트는 천연의 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료 및 유연탄 등을 주원·연료로 사용하여 제조된다. 그리고 자원의 유효이용이라는 관점에서 각종 부산물 혹은 폐기물이 원료 및 연료로 사용되고 있다. 이러한 천연 원료, 연료, 부산물, 폐기물 중에는 시멘트의 주요 구성성분 이외도 기타 중금속이 함유되어 있으므로 제조과정 중 미량의 중금속이 시멘트 제품에 포함된다.¹⁾ 특히, 2005년 3월 이후 시멘트 건축물과 시멘트 내에 함유된 6가 크로뮴(Cr^{+6})이 사회문제로 대두되면서, 시멘트 내의 크로뮴의 발생원인 규명 및 저감방안에 대해 활발한 논의가 현재까지도 이루어지고 있다.²⁾ 그러므로 시멘트 클링커 광물 중의 크로뮴의 존재 상태를 파악하는 것은 크로뮴의 저감 연구에 기본이 되는 것으로 제조공정과 광물 조정으로 6가 크로뮴의 함유량을 줄일 수 있는 발판이 될 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 국내 시멘트 내 크로뮴의 존재 상태를 파악하여 시멘트 내 수용성 6가 크로뮴의 저감 방안 연구의 발판을 마련하기 위한 기초실험으로써, 국내 시멘트중의 크로뮴 현황에 대하여 알아보고, 시멘트내의 크로뮴의 상태파악을 위하여 입자 크기별 함유량과 광물별 크로뮴의 분포를 알아보았다. 마지막으로 시멘트중의 크로뮴과 가용성 성분을 분석하여 고찰하였다.

2. 실험 계획 및 방법

2.1 실험 계획

국내 시멘트내의 크로뮴의 상태를 알아보기 위하여 입자크기별 분류한 후, 각 크기별 농도측정과 클링커를 광물별로 분류하고, 광물별 고용된 크로뮴의 분포를 알아보았다. 그리고 최근 국내 시멘트내의 6가 크로뮴의 함유량 및 전환율에 대하여 알아보았고, 마지막으로 시멘트내의 알칼리 성분과 크로뮴과의 관계를 고찰하였다.

2.2 실험 방법

시멘트 내의 수용성 6가 크로뮴을 측정하기 위하여 KS L 5221에 의거하여 SHIMADZU사(모델명:UV-2401PC)의 UV-Visible Spectrometer를 사용하여 측정하였다.³⁾ 총 크로뮴 농도측정은 PERKIN-ELMER사(모델명:OPTIMA 3300)의 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer)를 사용하여 측정하였다.⁶⁾ 입자크기별 분류는 sieve(20, 32, 45 μ m)를 사용하여 분류하였다. 클링커를 광물별 분리 후, 각상에 고용된 총 크로뮴의 양을 측정하였다. 우선 클링커를 분쇄(88 μ m이하)한 분말을 밀도차이에 의한 중액분리법으로 alite와 belite 분류하였고, 클링커분말을 SM용액으로 처리하여 Alite와 Belite를 제거한 후, 간극상을 분류하였다.⁴⁾⁵⁾ 표 1은 사용한 원료의 화학 조성을 나타낸 표이다. 시멘트 내의 알칼리 함량은 X-Ray Fluorescence Spectrometry를 사용하여 측정하였다.

표 1 실험 원료의 화학 조성

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Clinker A	22.01	4.15	3.22	62.80	2.83	2.01	0.41	1.57
Clinker B	23.29	4.17	3.11	64.84	1.79	1.80	0.15	1.26

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 국내 시멘트내의 Cr의 농도 및 전환율

최근 10개월간 측정된 국내 공장별 시멘트의 수용성 6가 크로뮴의 농도와 총 크로뮴에서 수용성 6가 크로뮴으로의 전환율을 그림 1, 2에 나타냈다. 측정된 결과 초기에 비하여 기간이 지남에 따라 수용성 6가 크로뮴의 양이 전체적으로 감소하면서 안정적인 농도 값을 나타내었다. 현재 2008년 업계 자체 가이드라인 설정치인 30ppm이하를 만족하고 있으며 대부분이 20ppm 이하로 나타났다. 국내 시멘트는 외국의 다른 자료들과 비교 시 총 크로뮴의 양은 적은 반면에 전환율이 높아 비교적 높은 수용성 6가 크로뮴 함유량을 나타내는 것으로 나타났다. 전환율은 10~40% 정도로 큰 범위로 나타났다.

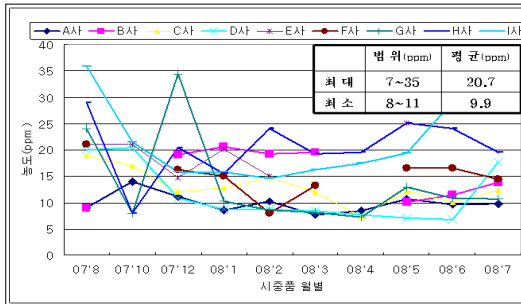


그림. 1 국내 시멘트 내 수용성 6가 크로뮴

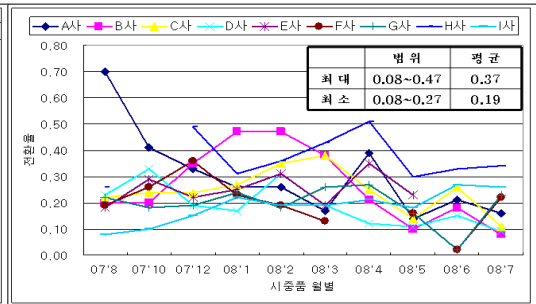


그림. 2 국내 시멘트의 월별 전환율

3.2 시멘트 내의 크로뮴의 상태

그림 3은 시멘트의 입자 크기별 수용성 6가 크로뮴의 함유량을 나타냈다. 실험에는 수용성 6가 크로뮴의 함유량이 28.5ppm인 시멘트를 이용하였다. 크기가 20 μ m 이상인 입자에서는 시멘트와 거의 유사한 6가 크로뮴의 함유량을 나타냈으나, 20 μ m이하의 입자에서 가장 높은 함유량을 보였다. 따라서 수용성 6가 크로뮴의 주체인 Na₂CrO₄, K₂CrO₄는 큰 입자보다는 미세한 입자 부분에 존재하는 것으로 나타났다. 클링커 광물을 중액 분리법의 밀도차를 이용하여 분리하였다. 그 결과를 표 2와 그림 4에 나타냈다. 각각의 상들의 총 크로뮴 측정결과 belite와 간극상에서 alite에 비하여 높은 농도가 측정되었다. 이 결과로 미루어 보아 belite와 간극상은 alite에 비하여 크로뮴의 고용율이 높다는 것을 알 수 있다.

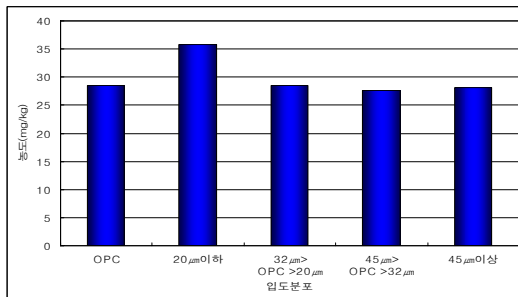


그림. 3 시멘트 입도별 수용성 6가 크로뮴 농도

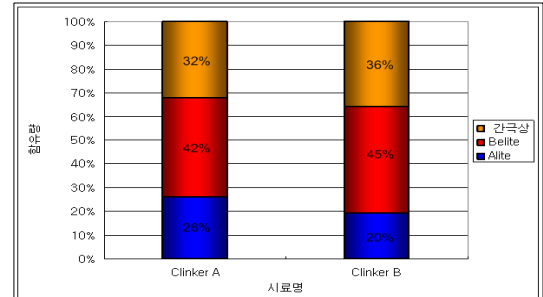


그림. 4 클링커 상별 크로뮴 함유율

3.3 시멘트중의 크로뮴과 수용성 성분

수용성 6가 크로뮴은 용해도가 높은 크로뮴산염인 Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , CaCrO_4 가 물에 의해 용해된 것으로 추측되어 수용성 6가 크로뮴과 알칼리와의 상관관계를 고찰하였다. 몇몇의 시료에서는 경향성을 나타냈으나 전체적인 경향성은 찾을 수 없었다. 여기서 알칼리량은 XRF로 측정하였다. 앞으로 물의 용해되는 가용

표 2 클링커 내의 크로뮴의 분포

	Alite	Belite	간극상	합 계
클링커 내의 상별 질량비				
Clinker A	52.2%	16.0%	31.8%	100%
Clinker B	57.1%	12.7%	30.2%	100%
상별 총크로뮴				
Clinker A	31.7ppm	106.2ppm	130.1ppm	
상별 함유량	26%	42%	32%	100%
Clinker B	22.8ppm	93.2ppm	139.4ppm	
상별 함유량	20%	45%	36%	100%

성 알칼리의 양과 수용성 6가 크로뮴과의 관계를 검토할 예정이다.

4. 결론

- 1) 시멘트 입도별 수용성 6가 크로뮴은 분말도가 높은 $20\mu\text{m}$ 이하에서 가장 높은 함유량을 나타냈고, 미세한 시멘트 분말 속에 물에 잘 녹는 크로뮴산염인 Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , CaCrO_4 등의 화합물이 많은 것으로 생각된다.
- 2) 국내 클링커를 광물 분리하여 크로뮴을 측정된 결과, belite와 간극상이 alite에 비하여 매우 높은 크로뮴의 고용량을 나타냈다.
- 3) 최근 10개월간 측정된 국내 시멘트의 수용성 6가 크로뮴을 측정된 결과 초기에 비하여 기간이 지남에 따라 수용성 6가 크로뮴의 양이 전체적으로 감소하면서 안정적인 농도값을 나타내었다. 현재 가이드라인 설정치인 30ppm이하를 만족하고 있으며 대부분이 20ppm 이하로 나타났다.
- 4) 국내 시멘트는 외국의 다른 자료들과 비교시 총 크로뮴의 양은 적은 반면에 전환율이 높아 비교적 높은 수용성 6가 크로뮴 함유량을 나타내는 것으로 나타났다. 전환율은 10-40% 정도로 큰 범위로 나타났다.

참고문헌

1. Linda Hills, Vagn C. Johansen, "Hexavalent chromium in cement manufacturing: literature review", PCA, 2007.
2. 이승현, "친환경 및 미래 소재로서의 시멘트-시멘트 중의 6가 크롬을 중심으로", 시멘트 심포지엄, Vol. 34. 7-18, 2007.
3. KS L 5221, "시멘트 중 6가 크로뮴의 정량분석 방법", 2007.
4. Goro Yamaguchi, Shigehide Takagi, "The analysis of portland cement clinker", 5th intl symp, Chemistry of cement, Vol. 1. No. 3. 181-225, 1968.
5. 김남중, 민경소, 정호수, "포틀랜드시멘트 클링커의 색에 관한 연구", 시멘트 심포지엄, Vol. 27. 103-116, 2000.
6. Waldemar A. Klemm, "Review and evaluation of analytical methods for determination of hexavalent chromium in hydraulic cements and clinker", PCA, 2003.