

클링커 원료의 소성 조건에 따른 6가 크롬 용출 특성

Leaching Properties of Hexavalent Chromium in Sintering Condition of Clinker material

이 정 희* 박남규* 정연조* 추 용 식** 송 훈** 이 종 규***
Lee, Jung Hui Park, Nam Kyu Jung, Yon Jo Chu, Yong Sik Song, Hun Lee, Jong Kyu

ABSTRACT

The cement is accomplished with CaO, SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃, etc. After pulverizing materials of the limestone, the sand and the clay(shale), iron ore, the cement becomes clinker materials sintering from the rotary kiln of oxidizing atmosphere. The part in the materials of the clinker is substituted with slag, sludge etc. and it is used. because The chromium which is to be included in the clinker materials, in sintering process hexavalent chromium is converted with the chrome. Consequently it changed the type and a content of clinker materials and test hexavalent chromium of the clinkers which is manufactured.

요 약

시멘트는 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, 등을 주요 성분으로 이루어져 있으며, 시멘트는 천연의 원료인 석회석, 규석, 점토, 철질 원료를 분쇄 및 혼합하여 고온의 킬른에서 소성 공정을 거쳐 제조된다. 산화분위기의 소성과정을 거치면서 원료에 포함되어진 크롬 중 일부는 6가 크롬으로 용출된다. 또한 클링커의 원료 중 일부는 슬래그, 슬러지 등으로 대체되어 사용되고 있어 소성 공정중 원료에 포함되어져 있는 크롬은 6가 크롬으로 전환되어져 최종의 제품인 시멘트에도 6가 크롬은 포함되어진다. 원료에 함유된 중금속중 수용성 6가 크롬은 접촉시 알레르기를 발생시키는 원인으로 보고되고 있다. 따라서 시멘트 중 6가 크롬의 저감 방법으로는 시멘트 공장에서 사용되어지는 대체원료의 사용량을 줄이고, 크롬 함량이 낮은 원료를 사용해야 하며, 클링커가 제조되는 분위기를 제어하여 크롬의 전환율을 낮추는 방법이 있을 수 있다. 따라서 클링커 원료의 종류 및 함량을 변화시켜 제조된 클링커의 6가 크롬의 용출특성을 검토하였으며, 대체원료의 사용이 증가함에 따라 6가 크롬의 용출량은 증가하였으며, 클링커의 소성온도가 낮아짐에 따라 6가 크롬의 용출도 증가함을 확인할 수 있었다.

* 요업기술원 시멘트·콘크리트팀, 연구원

** 요업기술원 시멘트·콘크리트팀, 선임연구원

*** 요업기술원 시멘트·콘크리트팀, 책임연구원

1. 서론

시멘트는 석회석, 규석, 점토, 철질 원료를 분쇄·소성 후 석고 및 혼합재를 혼합하여 제조된다. 각각의 천연 원료 중 일부를 대체하여 폐주물사, 슬래그, 슬러지류 등의 대체자원이 사용되고 있다. 이러한 천연 원료와 대체 원료에는 시멘트의 주요 구성 성분 외에 극미량의 중금속들이 함유되어 있으며, 이들 원료중에는 천연 원료보다 많은 크롬이 존재하기도 한다. 천연 원료 및 대체원료에 존재하는 크롬은 킬른의 소성과정을 거치면서 6가 크롬으로 전환되며, 소성공정을 통해 제조된 클링커를 사용한 최종 시멘트에도 6가 크롬이 존재하게 된다.

시멘트 중 6가 크롬을 저감시키기 위한 방법으로는 산업부산물·폐기물의 사용량을 줄이고, 크롬 함량이 낮은 것을 사용해야 하며, 킬른 분위기를 제어하여 6가 크롬의 전환율을 낮추는 방법이 있을 수 있으나, 아직까지 클링커를 제조함에 있어 폐기물·부산물에 존재하는 크롬의 거동과 영향에 대한 연구는 전무한 형편이다. 미국, 독일, 일본 등에서는 미량원소를 많이 포함하고 있는 무기질 산업부산물 등이 사용되고 있으나, 국내에서는 연료 및 원료 대체를 위한 산업부산물들의 이용은 미량원소 함량이 비교적 낮은 부산물에 국한되어 있으며, 크롬과 관련한 제조 방법 및 공정에서의 발생 원인에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 소성온도, 원료의 종류와 함량 변화 변화에 따른 6가 크롬의 용출 특성을 검토하였다.

2. 본론

2.1 실험재료

클링커 제조에 사용한 각 원료는 국내시멘트사의 석회석, 혈암, 플라이애쉬, 규암, 폐주물사, Geothite, Finex slag, Cu slag, Green sluge, Jarosite이며, 각각의 화학 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

각각의 시험조건에 따른 raw meal을 90 μ m 잔사 수준이 10 \pm 1%가 되도록 ball mill에서 분쇄하였다. 분쇄된 raw meal은 혼합수 21%와 혼합하여 성구(20g)를 제조하였으며, 건조기(100 $^{\circ}$ C)에서 항량이 될 때까지 건조하였다. 건조된 성구는 Fig. 1 및 Table 2의 조건으로 클링커를 제조하였으며, f-CaO 값은 시멘트 공장에서 제조되는 일반적 수준인 1.0 \pm 0.2%를 나타내었다. 클링커의 소성 온도를 1400~1550 $^{\circ}$ C로, 클링커 원료 중 규암을 폐주물사(10~40 wt%)로 대체하였으며, 철질 원료로는 각각 독자적으로 사용하여 클링커를 제조하였으며, 제조된 클링커의 6가 크롬은 시멘트 중 6가 크롬의 정량분석방법(KS L 5221 : 2007)에 따라 측정하였다.

Table 1. 출발원료의 화학성분

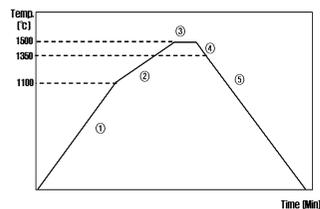
(단위 : wt%)

| 출발원료 \ 화학성분 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | ig. loss |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|----------|
| 석회석 | 9.97 | 2.82 | 0.82 | 45.60 | 2.74 | 0 | 0.91 | 0.99 | 35.80 |
| 혈암 | 63.30 | 19.00 | 6.75 | 0.62 | 0.48 | 0 | 2.55 | 0.38 | 5.32 |
| 플라이애쉬 | 53.60 | 27.70 | 4.17 | 2.66 | 1.13 | 0.82 | 1.05 | 1.40 | 5.65 |
| 규암 | 89.80 | 6.27 | 1.03 | 0.03 | 0.08 | 0 | 1.91 | 0.08 | 0.57 |
| Goethite | 3.33 | 2.33 | 32.70 | 0.73 | 0.34 | 16.00 | 0.33 | 1.07 | 21.7 |
| Finex | 5.50 | 4.93 | 47.20 | 4.86 | 1.30 | 0.82 | 0.43 | 0.65 | 0 |
| Cu slag | 31.40 | 4.08 | 44.70 | 1.71 | 2.05 | 1.60 | 0.91 | 0.96 | 40.20 |
| Green slag | 27.90 | 10.60 | 38.40 | 1.73 | 1.41 | 0.26 | 1.59 | 1.67 | 0 |
| 폐주물사 | 76.00 | 6.88 | 6.17 | 1.04 | 1.06 | 0.19 | 1.65 | 1.47 | 4.57 |
| Jarosite | 6.81 | 1.90 | 22.00 | 6.56 | 1.12 | 25.20 | 0.48 | 1.16 | 28.40 |

Table 2. 클링커 modulus

| | LSF | SM | IM |
|-----|------|-----|-----|
| LSF | 86.0 | 2.5 | 1.6 |
| | 88.0 | | |
| | 90.0 | | |
| | 92.0 | | |
| | 94.0 | | |

Fig.1. 클링커 원료의 소성조건



3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Modulus

Modulus 변화에 따른 클링커의 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬은 LSF가 증가할수록 감소하였다. LSF 94.0에서 가장 낮게 용출(67.36mg/kg, 9.29 mg/kg)되었으며, LSF 86.0에서는 가장 높게 용출(73.28 mg/kg, 11.7 mg/kg)되었다. 즉, 석회질 원료의 사용량 증가에 따라 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬이 감소함을 확인할 수 있었다.

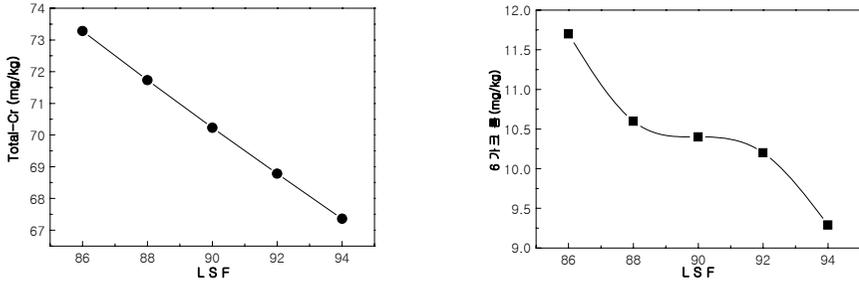


Fig. 2. LSF 변화에 따른 Total-Cr 및 6가 크롬

3.2 소성온도 변화에 따른 6가 크롬

클링커의 소성 온도에 따른 6가 크롬 용출량 분석을 위한 target modulus는 LSF 92.0, SM 2.5, IM 1.6으로 하였으며, 클링커의 소성온도를 1400~1550(30분 유지)℃로 변화시켜 제조하였다. 소성온도 변화에 따른 수용성 6가 크롬의 분석 결과는 Fig. 7에 나타내었으며, 소성온도 상승에 따라 6가 크롬 용출량은 감소하였다. 특히 1500℃ 이상에서는 6가 크롬의 용출량 증가폭이 크게 감소하였으며, 소성온도 1450℃ 이하에서는 6가 크롬 용출량이 20mg/kg을 상회하였다.

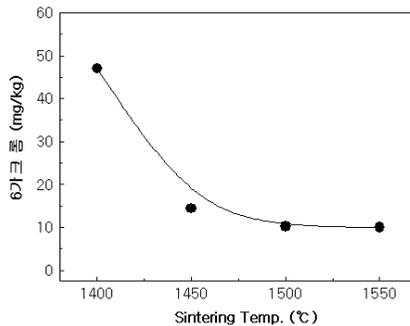


Fig. 3. 소성 온도 변화에 따른 6가 크롬

3.3 원료의 종류 및 함량 변화

3.3.1 규석질 원료

천연원료인 규암(40mg/kg)을 폐주물사(700mg/kg)로 대체·사용(10~40wt%)하여 Total -Cr 및 6가 크롬을 분석하였다. 이때 Total-Cr은 55.67~66.57 mg/kg이었으며, 6가 크롬의 용출량은 10.11~19.0mg/kg이었다. 대체 원료로 사용되는 폐주물사의 함량이 증가할수록 Total-Cr 및 6가 크롬은 증가하였다.

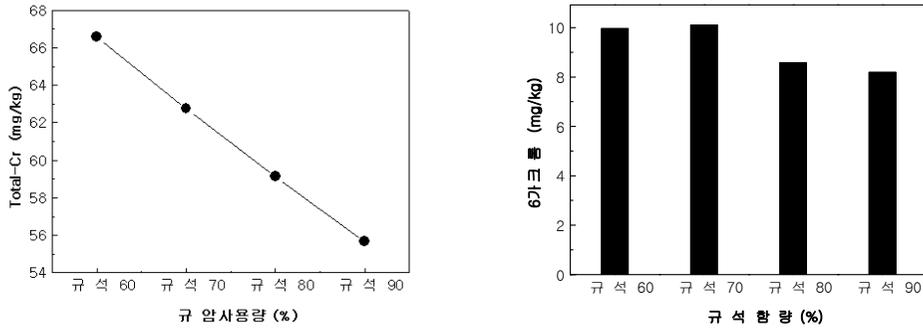


Fig. 4. 규석질 원료 종류 및 함량 변화에 따른 Total-Cr 및 6가 크롬

3.3.2 철질원료

철질원료는 Goethite, Finex, Cu-slag, Green sludge, Jarosite를 각각 사용하였으며, 이때 클링커 modulus는 LSF 92.0, SM 2.5, IM 1.6으로 고정하였다. 제조된 클링커의 Total-Cr은 Jarosite에서 가장 높게 검출되었으며, 6가 크롬은 Green sludge 사용 클링커에서 가장 많이 용출되었다.

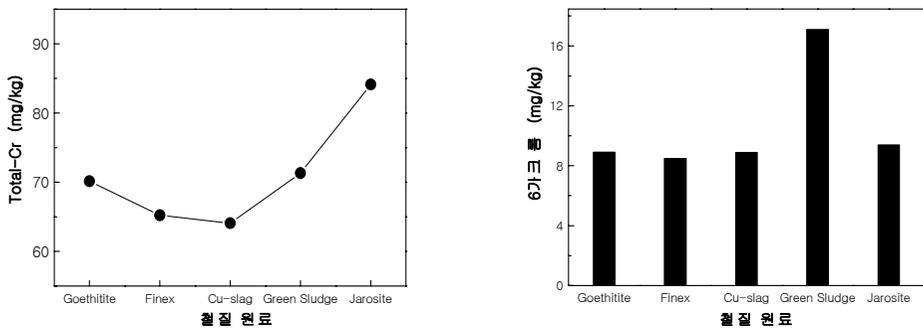


Fig. 5. 철질원료 종류 및 함량 변화에 따른 Total-Cr 및 6가 크롬

4. 결론

1) 클링커의 modulus를 변화시키며 분석한 결과, LSF가 증가할수록 Total-Cr 및 6가 크롬의 용출량은 감소하였다.

2) 클링커의 소성온도를 변화시키며 실험한 결과, 소성온도가 낮을수록 6가 크롬의 용출량은 크게 증가하였으며, 특히 1450℃ 이하에서 6가 크롬의 용출량은 20mg/kg 이상 용출되었다.

3) 배합 원료의 종류 및 함량을 변화시킨 결과, 천연원료인 규석의 사용량이 감소할수록 6가 크롬의 용출량은 증가하였으나, 철질원료에서는 원료 자체의 알칼리 함량이 높은 Green sludge, Jarosite를 사용하였을 경우 6가 크롬은 많이 용출되었다.

<참고문헌>

1. K. Svinning and K. A. Datu, "Prediction of Microstructure and Properties of Portland Cement From production Condition in Cement Mill" 11th International Congress on the Chemistry of Cement, 2 1080-99 (2003)
2. Y.Ono, Fundamintal Microscopy of Portlan d and CementClinker, Chichibu Onoda Cemen t, Co, Japan (1995)
3. D. H. Campbell, Microscopical Examinatio n and Interpretation of portland Cement and Clinker, Portland Cement Association of USA, Illinois (1986)
4. Japan cement Association, C&C Encylope dia, pp. 60-61, Japan Cement Association, Japan (1999)