

# 시멘트 6가 크롬 (Cr(VI))정량분석법에 관한 고찰

– 분석과정에서 Cr(VI)의 환원에 따른 오차제어 –

## Reduction of hexavalent chromium (Cr(VI)) under acidic conditions during its determination in cement

문세흠\*

정재홍\*\*

이승훈\*\*\*

이승현\*\*\*\*

Moon, Seheum

Jeong, Jae Hong

Lee, Seunghoon

Lee, Seungheun

---

### ABSTRACT

Some substances of cement could make underestimate concentration of hexavalent chromium(Cr(VI)) as they reduce Cr(VI) to Cr(III) in acidic condition during the determination of Cr(VI) content in cement. The reduction of Cr(VI) increased with elapsed time after acidification in this study. The reduction rate varied with various cements. From our result, we can conclude that simultaneous additions of acid and DPC were required for the accurate measurement of Cr(VI) in cement. The high recovery rate of 94.3 to 106.7% with the simultaneous acid-DPC addition method can also support our conclusion.

### 요 약

시멘트내 6가 크롬의 분석은, 산성조건에서 6가 크롬이 디페닐카르바지드(DPC)와 결합하여 적자색의 착화합물을 형성하는 것을 원리로 한다. 그러나 6가 크롬은 산성조건에서 강한 산화력을 가지고 있기 때문에 철, 황화물, 유기물 등이 존재하는 경우 해당물질을 산화시키고 3가로 환원된다. 시멘트에는 철, 황화물 등의 다양한 환원물질이 존재하기 때문에 분석과정에서 6가 크롬이 과소측정될 가능성이 있다. 본 논문에서는 최근 제정된 "시멘트 중 6가 크롬의 정량분석 방법 (KS L 5221)"의 근간이 되는 JCAS I-51 실험방법 중 황산첨가 후 DPC 첨가의 경과시간에 따른 6가 크롬의 실험오차에 대해 검증하였다. 실험결과 황산첨가 후 시간이 경과함에 따라 측정되는 6가 크롬의 농도가 감소하였으며 감소효과는 시멘트마다 다르게 나타내었다. 인위적으로 용출액에 크롬을 첨가한 후 회수율을 측정한 결과, 산-DPC를 동시에 투입한 경우 94.3 ~106.7%의 회수율을 나타내었다.

---

\* 정회원, 삼성건설기술연구소, 기반기술연구팀, 전임연구원  
\*\* 정회원, 삼성건설기술연구소, 기반기술연구팀, 선임연구원  
\*\*\* 정회원, 삼성건설기술연구소, 기반기술연구팀, 수석연구원  
\*\*\*\* 정회원, 군산대학교, 신소재·나노화학공학부, 교수

## 1. 서 론

2006년 시멘트 소성로에서 재활용된 폐기물은 약 270만 톤으로, 당해 폐기물재활용량의 7.6%를 차지하고 있어 <sup>1)</sup> 시멘트 산업이 자원의 유효이용이라는 측면에서 사회에 기여하는 바는 적지 않다. 그러나 시멘트 소성로의 배출가스 기준은 폐기물 소각시설에 비해 완화된 기준을 적용받아 왔으며, 원료 및 연료로 재활용되는 폐기물에 대한 관리기준이 미흡했던 것이 사실이다. 이에 따라 주변지역의 환경오염, 폐기물의 수입 및 시멘트 완제품의 중금속 유해성 의혹 등으로 시멘트 소성로에서 폐기물의 재활용에 관한 부정적인 인식이 팽배한 실정이다. 최근 환경부에서는 시멘트 소성로의 대기 배출허용기준을 강화하고 민·관 협의회를 구성하여 시멘트 원료 및 완제품, 콘크리트 등의 중금속 농도를 조사하는 등의 노력을 하고 있다. 특히 논란이 되고 있는 6가 크롬 (Cr(VI))에 대해서는 2008년에는 30 mg/kg, 2009년부터는 20 mg/kg의 가이드라인을 설정하여 시멘트 업계에서 자율적으로 관리하도록 추진하고 있다. 또한 기술표준원에서는 2007년 12월 "시멘트 중 6가 크로뮴의 정량분석 방법 <sup>2)</sup> (KS L 5221)"을 제정하여 관리기준을 명확히 할 수 있도록 하였다.

최근 제정된 KS L 5221은 일본시멘트 협회의 JCAS I-51을 <sup>3)</sup> 근간으로 하고 있으며, 산성조건에서 6가 크롬이 디페닐카르바지드 (Diphenylcarbazine, DPC)와 결합하여 적자색의 착화합물을 형성하는 것을 원리로 한다. 그러나 산성조건에서 철이나 황화물과 같은 환원물질이 존재하는 경우 6가 크롬은 3가 크롬으로 환원될 수 있으므로 Cr(VI)의 농도가 과소 측정될 수 있다고 알려져 있다. <sup>4)5)</sup> 시멘트에는 원재료 및 부재료 등에 따라 다양한 환원물질이 존재할 수 있다. 본 연구의 목적은 산성 조건에서 Cr(VI)의 환원이 시멘트 중 Cr(VI)의 정량분석에 미치는 영향을 확인하는 것에 있다.

## 2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 7개사 9제품의 국내산 시멘트를 이용하여 실험을 수행하였으며, JCAS I-51에서 명시되지 않은 교반강도, 여과 후 발색까지의 경과시간, 황산 주입후 방냉시간에 따라 Cr(VI)의 농도를 살펴보았다 (그림 1참조).

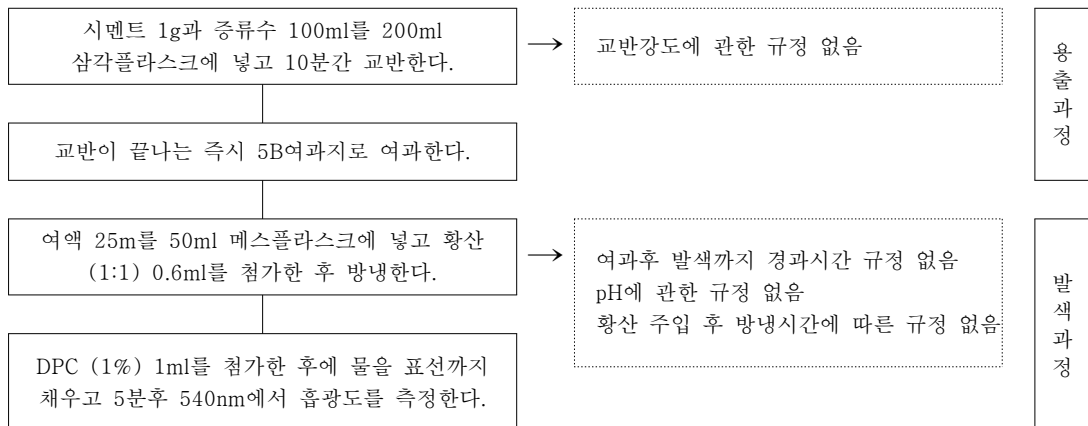


그림 1. KSL 5221의 실험과정

### 3. 실험결과 및 분석

#### 3.1. 교반강도 및 여과이후 발색까지 경과시간의 영향

일본의 JCAS I-51에서는 교반에 관한 규정이 없으나 시멘트 관련된 독일의 TRGS 613에서는 40mm stirrer bar를 이용하여 300rpm으로 교반하도록 하고 있다. 교반 강도에 따른 Cr(VI)의 용출 실험 결과 교반강도에 따른 6가 크롬의 용출은 차이가 나지 않았으며 교반강도는 실험결과에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다 (그림 2참조).

일반적으로 시멘트 용출액은 높은 pH를 나타낸다. 용출액을 여과한 이후에 발색전까지 특별한 조치없이 (높은 pH) 보전한 경우와 분석을 위하여 황산으로 처리한 시료 (pH는 약 2정도)의 Cr(VI) 농도를 경과시간에 따라 측정하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 여과 이후 경과시간에 따른 Cr(VI)의 농도는 변화하지 않았으나 산처리를 하는 경우에는 농도가 감소하는 현상이 관찰되었다. 즉 시멘트 용출액을 보관할 필요가 있는 경우에는 산처리 없이 높은 pH의 조건에서 보관해야 한다. 그러나 가능한 경우 여과한 이후에 즉시 발색하여 농도를 측정하는 것이 좋으며, EN 196-10<sup>3)</sup>에서는 여과 후 8시간 이내에 실험을 진행하도록 하고 있다.

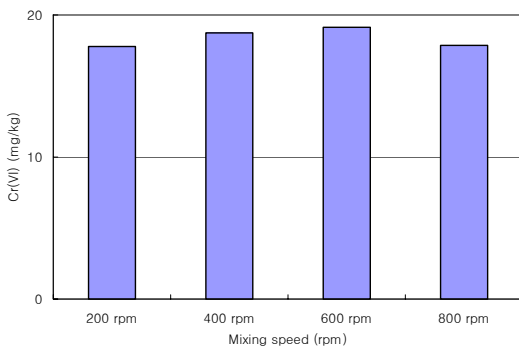


그림 2. 교반강도에 따른 6가 크롬 농도

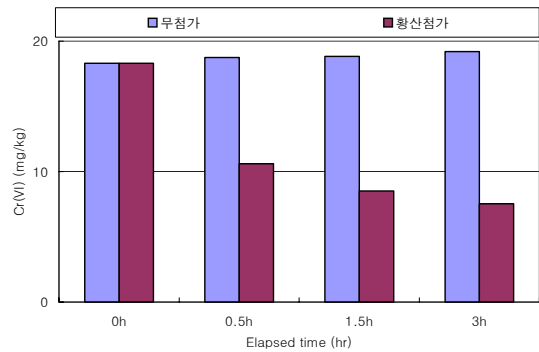


그림 3. 여과 후 경과시간에 따른 농도변화

#### 3.2. 황산첨가 후 DPC 주입까지의 방냉시간의 영향

Cr(VI)은 산성조건에서 강한 산화력을 가지고 있기 때문에 철, 황화물, 유기물 등의 환원제가 존재하는 경우 해당물질을 산화시키고 Cr(VI)로 환원된다.<sup>4), 5)</sup> 그림 3에서 보는 바와 같이 시멘트 용출액에서도 황산첨가 후 Cr(VI)이 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 시멘트에 철, 황화물 등의 환원물질이 존재하기 때문이라고 판단된다.

본 연구에서는 국내 9제품의 시멘트를 이용하여 황산첨가 이후 DPC 첨가 까지 시간경과에 따른 Cr(VI)의 감소현상을 확인하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이, 시멘트 용출액에서 Cr(VI)의 농도는 황산첨가 후 시간이 경과함에 따라 감소하였으며 감소효과는 시멘트마다 다르게 나타났다. 반면에 검량곡선의 작성을 위해 제조된 표준용액에서는 농도감소가 관찰되지 않았다. 시멘트 용출액에 인위적으로 Cr(VI)을 20 mg/kg 첨가한 후, 산-DPC를 동시에 주입하여 회수율을 측정하였다. 회수율은 100%에 가까운 94.3~106.7% 였다.

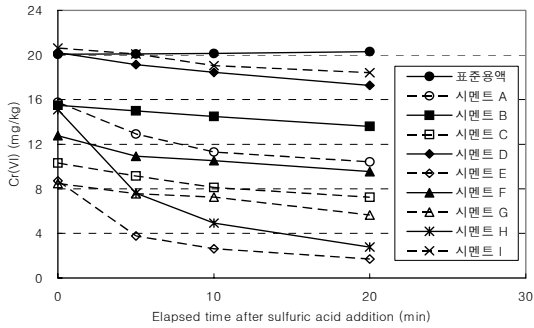


그림 4. 황산주입 후 시간에 따른 6가 크롬 농도

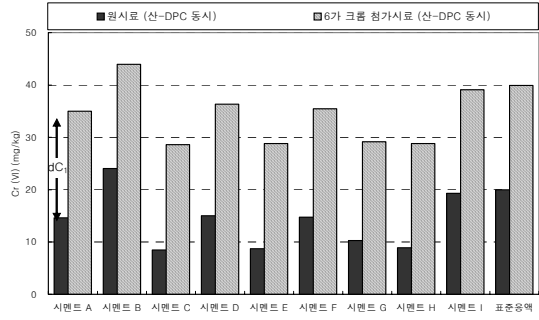


그림 5. 산-DPC 동시주입법의 회수율 실험결과

### 3.3. 국내 시멘트 6가 크롬 현황

기간별 시멘트 6가 크롬의 농도를 그림 6에 나타내었다. 국내산 시멘트 6가 크롬의 농도는 2007년 8월 이후로 현저히 감소하였으며, 2008년 1월 이후에는 모든 시료에서 30 mg/kg 이하, 20 mg/kg 정도의 농도를 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구에서 수행한 실험결과, 교반강도, 여과 후 발색까지의 경과시간은 Cr(VI)의 농도에 영향을 주지 않았으나 황산주입 후 방냉시간에 따라 Cr(VI)의 농도가 현저히 감소하였다. 이는 시멘트 용출액에서 환원물질이 산성조건에서 Cr(VI)을 환원시키기 때문이라고 판단된다. 이런 현상을 방지하기 위해 EN 196-10에서는 산첨가 이전에 DPC를 첨가하고 30초 내로 산을 주입하도록 하고 있다. 따라서 시멘트의 Cr(VI)의 과소측정을 방지하기 위해서는 산-DPC를 동시에 투입할 필요가 있다고 판단되며, 산-DPC를 동시투입하는 경우 94.3~106.7%의 높은 회수율을 나타내었다.

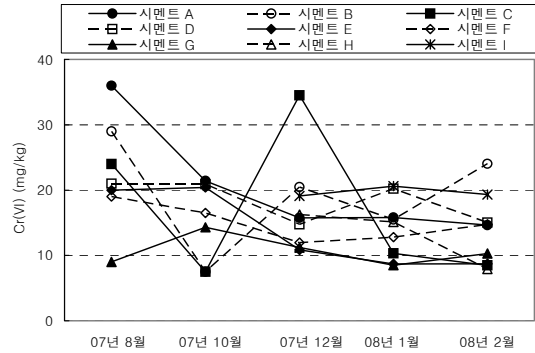


그림 6. 기간별 시멘트 6가 크롬 농도

## 참고문헌

1. 최종원, 우리나라 시멘트 소성로 환경관리 현황 및 개선방안, 시멘트 소성로 환경관리 개선을 위한 국제토론회, 2008년 2월 26일, 서울
2. 기술표준원, 시멘트 중 6가 크롬의 정량분석 방법 (KS L 5221), 2007
3. 일본시멘트협회, 흡광광도법에 의한 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 정량방법 (JCAS I-51), 1981
4. Bartlett and James, Chromium In Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1986
5. CEN, Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement (EN 196-10), 2006