

시멘트 클린커 반응에서 중금속(Cd, Cr, Cu, Pb)의 거동과 영향

홍성수[†] · 이택홍 · 임계규 · 오희갑 · 이봉한*

호서대학교 공과대학 제3공학부, *쌍용중앙연구소
(1999년 2월 1일 접수, 1999년 6월 5일 채택)

Effects and Behaviors of Heavy Metals(Cd, Cr, Cu, Pb) in Cement Clinker Reaction

Seong-Su Hong[†], Taeck-Hong Lee, Gye-Gyu Lim, Hea-Kab Oh, and Bong-Han Lee*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Ssangyong Research Center, Daeduck Science Town, Taejeon 305-345, Korea

(Received February 1, 1999; accepted June 5, 1999)

요약: 산업부산자원으로부터 유입되는 중금속이 시멘트 클린커 반응에 미치는 영향과 거동에 대하여 연구하였다. 원료물질에 Cu, Cd, Cr, Pb의 중금속 이온을 500 ppm 첨가하고 1450 °C에서 30분간 소성하여 소성성, 중금속의 고정농도 및 분배율에 따른 거동을 관찰하였다. 중금속의 고정농도는 Pb가 5% 이하로 가장 낮았으며 Cr은 약 85%로 가장 높게 나타났다. 1450 °C에서 소성한 Cr을 첨가한 클린커는 free CaO의 함량이 3.41%로 소성성이 낮았으며 기타 중금속의 첨가는 클린커의 반응특성에 크게 영향을 미치지 않았다. 다만 중금속의 휘발로 인하여 클린커 조직에 거대 및 미세 기공이 다수 발생되었다. 클린커 원료에 첨가한 중금속중 Cd와 Cr은 주로 alite와 belite에 분배되었으나 Cu는 간극물질에 집중적인 분배율을 나타냈고 Pb는 휘발도가 높아 클린커 조직내에서 검출한계 내로 존재하지 않는 것으로 나타났다.

Abstract: The effects and behaviors of heavy metals incoming from industrial by-products were investigated in cement clinker reaction. The raw meal containing 500 ppm of heavy metal ion such as Cu, Cd, Cr, and Pb was calcined at 1450 °C for 30 minutes. Burnability index, fixation concentration of heavy metals in clinker, and apportionment ratio were analyzed. Pb had a minimum fixation concentration of under 5% and Cr had a maximum over 85%. The burnability of Cr containing clinker was lower than that of others as the result of higher value of 3.41% of free lime after calcination at 1450 °C. Cu, Cd, and Pb had not any significant effects on the clinker reactivity. The volatility of heavy metals produced lots of macropores and micropores in clinker and minerals. Cd and Cr were the major apportionments in alite and belite and Cu in interstitial phase. Pb was existed under the detection limit of EDAX analysis due to its higher volatility.

Keywords: Heavy metals, Clinker reaction, Volatility, Apportionment ratio

1. 서 론

각종 중금속 미량원소는 시멘트의 클린커 반응에 영향을 미치며 수화반응의 속도 및 수화생성물에도 영향을 미칠 수 있다[1,2]. 물론 중금속의 농도에 따라 영향의 정도는 다르며 원료에 함유된 중금속이 클린커 반응을 거쳐 수화까지 진행되느냐 또는 수화시 중금속 이온이 포함되느냐에 따라 다른 영향을 나타낼 수 있다. 지금까지 시멘트 원료로 사용하였던 자연산의 석회석, 점토광물, 철질 원료등에서는 이러한 영향을 무시할 만큼의 미량 중금속이 클린커 반응에 참여하였다. 또한 산업부산물로 발생하는 무기질 부산물들도 발생공정에 따라 중금속 함량이 각기 다르며 이제까지 이러한 부산물들중 미량원소들의 함유량이 적은 즉, 시멘트 제조공정에 영향이 적을 것으로 판단되는 부산물들이 시멘트 원료로 재활용되고 있다.

그러나 중금속 함량이 낮게는 수백 ppm에서 높게는 수천 ppm 또는 수 %에 달하는 무기질 산업부산물들을 시멘트 원료로 재활용하기 위해서는 이들 부산물들이 클린커 반응 및 수화반응[3]에서 어떠한 거동과 영향을 나타내는지는 중요하다. 특히 최근 시멘트

산업을 환경친화적 산업으로 변모시켜가면서 각종 무기질 산업부산물을 시멘트 원료화하는 노력이 계속 추진되고 있으나 클린커 반응에서 국내 시멘트 제조공정에 적용 가능한 미량원소들의 거동과 영향에 대한 연구는 거의 없었다.

Sprung 등[4]은 시멘트 제조원료 및 연료 등에 포함되어있는 중금속들의 휘발성 및 잔류도와 부산물 이용이 시멘트 및 클린커의 통상적인 중금속 잔류농도를 크게 벗어나지 않아 실질적인 공정문제에 영향을 연구한 바 있다. 또한 Shirasaka 등[5]은 P, Cl, Cr, Zn 등과 같은 6개 미량원소들이 클린커 반응에 미치는 영향에서 클린커에 잔류하는 미량원소들의 잔류농도는 클린커 반응온도가 높을수록 낮아진다고 하였다. 생성광물에 대한 중금속의 분배는 C₃A와 같은 간극물질에 주로 잔류하며 휘발도가 높은 중금속이 포함되면 클린커의 미세기공(micropore)이 증가되는 것으로 보고하였다.

클린커 반응이나 수화특성뿐만 아니라 부산물 재활용에서 공정상의 중금속 평형도 연구되었다. Weisweiler 등[6]은 원료에 Cl를 공급하였을 때 preheater와 kiln burning process에서의 중금속 평형을 연구한 결과 중금속들의 종류에 따라 약간 다른 결과를 나타내었다.

미국, 독일, 일본 등에서는 미량원소를 많이 포함하고 있는 무기질 산업부산물 뿐만 아니라 각종 가연성의 유기계 폐기물도 연료로 사용하고 있다. 그러나 국내에서는 연료대체 및 원료대체를 위

[†] 주 저자 (e-mail: hongss@office.hoseo.ac.kr)

Table 1. Purity of Clinker Raw Materials

Chemicals	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cd(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Pb(NO ₃) ₂
Purity(%)	96.9	>99.0	99.1	99.5	>99.0	>98.0	>99.0	>99.0

Table 2. Modulus and Mixing Ratio of Clinker Raw Meal

Items	Modulus			Mixing Ratio(wt %)			
	LSF	SM	IM	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Values	91.5	2.5	1.6	78.98	15.04	3.69	2.3

한 산업부산물들의 이용이 미량원소의 함량이 비교적 낮은 부산물에 국한되어 있으며 미량원소에 의한 클린커 반응에 대한 영향이나 공정에서의 문제점, 미량원소에 의한 2차오염의 여부 등에 대해서는 체계적인 연구가 없었다.

따라서 시멘트 산업이 환경친화적인 산업으로의 전환이 계속 추진되고 있음을 감안하여 국내 시멘트 공정의 원활한 가동에 필요한 기초자료를 마련하고자 부산물에 보편적으로 포함되어 있으면서 유해성이 높은 중금속이 시멘트의 클린커 반응에 미치는 영향에 대하여 알아보고자 하였다. 대상 중금속은 Cd, Cr, Cu, Pb 등의 4개 원소를 선택하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

클린커 제조에 사용한 각 원료의 순도와 질화물 형태의 중금속 순도는 Table 1과 같다. CaCO₃가 99.0% 이상, SiO₂ 96.9%의 순도를 나타냈으며 SiO₂에 포함되어있는 총중금속의 농도는 Pb로 환산하여 20 ppm 이하로 중금속의 농도로 첨가하고자하는 500 ppm에 비하여 작으므로 중금속 농도조절시 무시하였다. 기타 다른 원료에 포함되어 있는 중금속도 무시하였다.

2.2 원료조합, 분쇄 및 중금속 농도조절

원료의 배합조건은 Table 2와 같이 조절하였으며 LSF(Lime Saturation Factor)가 96.5, SM(Silica Modulus)이 2.5, IM(Iron Modulus)이 1.45이었다.

이러한 조성으로 혼합된 클린커 원료는 1차 건식분쇄시킨 다음 Table 1의 중금속 이온농도가 500 ppm이 되도록 물/고형분비 200%의 수용액으로 제조하여 투입하고 2차 습식분쇄를 실시하여 중금속의 균일한 분포가 이루어지도록 하였다.

2차 습식분쇄가 끝난 원료는 75 °C의 건조기에서 건조시키고 다시 3차 건식분쇄를 실시하여 최종 클린커 원료로 준비하였다. 이렇게 분쇄한 클린커 원료는 44 μm 잔분이 최저 9.48%에서 최고 10.25%이었으며 88 μm 잔분이 최저 0.29%에서 최고 0.62%로 나타나 균일한 분쇄가 이루어졌다.

중금속 농도조절까지 끝난 클린커 원료는 소성을 위하여 물/고형분비를 43%로 하여 지름 1 cm의 구체로 제작하고 75 °C에서 건조하였다.

2.3. 소성 및 분쇄

중금속 이온농도를 500 ppm으로 조절한 클린커 원료는 1000 °C에서 1시간 동안 탈탄산시키고 소성온도까지의 승온속도를 10 °C/min으로 하여 1000, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450 °C에서 각각 30분씩 소성하고 급냉시킨 다음 분쇄하였다. Burnability index는 Polysius 방법으로 클린커를 제조하여 측정하였다.

2.4. 잔류중금속 농도

중금속의 휘발에 따른 잔류중금속 농도는 시멘트 분석방법에 따라 원자흡광분석으로 측정하였다.

2.5. 소성특성 및 중금속 거동

각 온도에서 소성한 클린커는 X-선회절분석(XRD; X-Ray Diffraction Analysis, Rigaku D/MAX-III B)와 주사전자현미경(SEM/EDAX; Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectrometer, JEOL JSM-840A) 분석을 통하여 각 중금속이 클린커 반응에 미치는 영향과 클린커 구성광물중 어느 광물조성에 주로 분배되는지를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속의 휘발도

질화물 형태로 첨가된 중금속은 이온형태로 클린커 원료에 이온교환 또는 흡착되어 있다가 질화물은 고온에서 NO_x로 분해되며 중금속들도 고온산화에 의하여 산화물로 전환되어 클린커 소성온도에서 반응에 참여하게 된다. 물론 산업폐부산자원에 포함되어있는 중금속들은 발생원 및 경로에 따라 이온 또는 산화물 형태의 각기 다른 형태로 존재할 수 있다. 또한 중금속의 존재위치에 따라 표면에 단순 부착 또는 흡착되어 있거나 이온교환 등으로 폐기물 내부에 탈리 가능한 이온형태로 존재하거나 결정격자 내부에 결정원소로 결합되어 있을 수도 있다.

그러나 폐부산자원내의 중금속 존재형태는 고온산화물거처 산화물형태로 클린커 반응에 참여하게 됨으로 질화물 형태의 화합물을 클린커 원료에 이온형태로 투입하여 클린커 반응중의 각종 특성을 파악함은 실제 폐기물을 시멘트 원료로 재활용하는데 따른 특성을 직접적으로 모사할 수 있다.

Figure 1에는 소성온도별 각 중금속의 휘발도에 따른 고정된 잔류농도를 나타냈다. CdO는 초기농도 571 ppm에서 소성온도가 1000 °C에서 1450 °C로 증가함에 따라 고정농도가 지속적으로 감소하고 있다. 1450 °C에서 초기농도에 대한 휘발도는 68.1%에 달하고있어 높은 휘발특성을 나타내고 있다. CdO는 22% 정도가 OPC(Ordinary Portland Cement)에 고정되는 것으로 보고되었으며 [9], W. Weisweiler 등[6]의 연구에서는 시멘트 제조공정에서 클린커, 전기집진기, 정제배출가스 등에서의 분배율을 분석하였을 때 클린커 내에 31.5%가 잔류하였다. 그러나 이러한 잔류도는 CaCl₂를 첨가하여 동일조건에서 소성하면 17.1%로 낮아져 중금속의 휘발도에 영향을 미치는 상승효과도 있는 것으로 보고되었다. 특히 CaCl₂를 첨가하면 중금속 평형에서 분석에 의하여 평형에 포함되지 못하는 결손(deficit)이 CdO에서 아주 큰데 이는 휘발 및 응축이 반복되는 평형과정에서 물질수지의 평형에 집게되지 못하는 부분이 길큰내에서 크게 발생하는 것으로 설명하고 있다.

반면 Cr₂O₃는 초기농도 1462 ppm에서 소성온도가 1450 °C에 도달해도 잔류농도가 1234 ppm으로 휘발도는 15.6%에 불과하여 4개 중금속중 가장 낮은 휘발도를 나타내고 있다. Cr₂O₃는 다른 중금속과 달리 매우 낮은 휘발특성을 지니면서 산화성 분위기(oxidizing condition)나 환원성 분위기(reducing condition)에 따른 휘발특성의 차이도 거의 없다[5]. 부분적인 환원성 분위기에서 1600 °C까지 소성하면 10% 정도의 휘발도를 나타내었으나 본 연구에서는 1450 °C

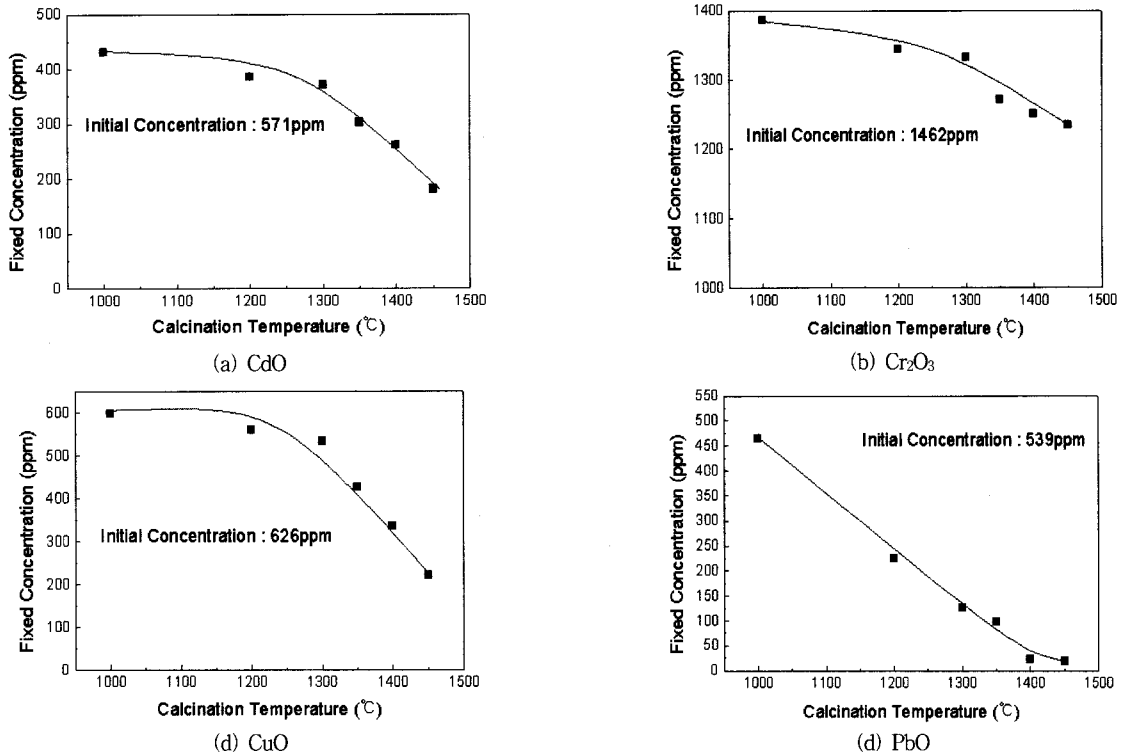


Figure 1. Fixed concentration of heavy metals in clinker burnt at different calcination temperature.

까지 15.6%를 나타내 약간 높은 휘발도를 나타냈다. 그러나 일부 연구자들은 16%가 OPC 제조공정상에서 휘발되는 연구결과를 얻기도 하였다[9]. 기존 시멘트 제조공정에서 Cr₂O₃는 주로 내화벽돌이나 점토 등에서 유입되며 6가 Cr은 K의 코팅을 증가시키는 것으로 나타나고 있으며 고온소성에서는 시멘트의 색상이 녹색을 나타내는 것으로 되어있다.

CuO도 아주 높은 휘발도를 나타내 초기농도 기준 64.7%가 휘발되었다. Cd나 Cr₂O₃와의 차이점은 소성온도가 1300 °C에 달하면 온도의 증가에 따른 휘발도가 급격히 증가한다는 사실이다. 1300 °C까지의 휘발도는 15.0%에 불과하나 1300 °C에서 1450 °C의 소성 온도 구간에서 약 50%의 높은 휘발특성을 나타내고 있다[5].

PbO는 아주 높은 휘발특성을 지니고있는 중금속으로 1450 °C까지 95% 이상이 휘발된다. 즉, 시멘트 제조공정상에서 클린커내에 불과 16.4%가 잔류하는 것으로 되어있으며 OPC에서의 고정율이 0%로 나타나기도 한다[6,9]. 본 연구에서는 초기농도 539 ppm에서 1450 °C에서 잔류농도 19 ppm을 나타내 96.5%가 휘발되었다. 시멘트 제조공정에서 Pb는 주로 연료로 사용하는 석탄에서 유입되나 제조공정상에 문제가 없는 것으로 되어있다. 그러나 시멘트내에 1000 ppm 이상이 존재하면 수화지연을 유발시키는 것으로 알려져 있으나 이러한 유입량은 Pb의 휘발도를 고려할 때 대단히 높은 유입량으로 폐기물 재활용에 따른 문제점으로 지적되지 않을 것으로 판단된다.

3.2 클린커 반응특성 및 조직관찰

산업부산 자원에 미량원소로 존재하는 중금속들이 클린커 반응특성에 미치는 영향을 알아보고자 해당 중금속 이온의 농도가 500 ppm이 되도록 첨가하고 Polysius 방법으로 소성한 1450 °C의 클린커 중 free CaO의 함량과 burnability index를 Table 3에 나타냈다. Cr이 500 ppm 첨가되었 때 free CaO의 함량이 3.41%로 가장 높게 나타났으며 burnability index는 33.9로 가장 낮은 소성성을

Table 3. Free Lime Content and Burnability Index of Clinkers Burnt at 1450 °C

Heavy Metals	Free CaO(%)	Burnability Index
Control	3.16	35.3
CdO	3.23	36.2
Cr ₂ O ₃	3.41	33.9
CuO	3.26	35.8
PbO	3.15	36.5

나타냈다. Cd, Cu, Pb등은 기준 소성체와 큰 차이가 없어 클린커 반응에 미치는 특별한 영향은 없는 것으로 나타났다[6].

Figure 2에는 각 중금속을 이온형태로 500 ppm씩 첨가하고 1450 °C에서 소성한 클린커의 X-선회절분석을 나타냈다. 시멘트의 구성광물인 alite, belite 등의 주요광물이 잘 성장되었음을 알 수 있다. 각 중금속 첨가가 결정화도에 미치는 영향은 X-선 회절분석으로는 크게 차이가 없는 것으로 나타났다.

그러나 Figure 3의 반사현미경에 의한 클린커 조직관찰에서는 중금속의 첨가가 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 전체적인 클린커 조직을 살펴보면 중금속의 휘발로 발생된 기공이 기준이 되는 클린커(control)보다 많이 생성되었음을 알 수 있다. 클린커의 기공은 크기에 따라 세 가지 형태로 구분 가능하다. 첫째는 alite 내부에 존재하는 반경 수 μm의 기공이나 심에서 수십 μm에 달하는 기공이며 두 번째는 각 클린커 광물사이에 존재하는 심에서 수십 μm의 기공이고 셋째는 클린커 덩어리 부위에 발생하는 백에서 수백 μm의 기공이다. 부분적인 환원성 분위기에서 클린커 덩어리 사이에서 발생하는 기공의 크기는 수십 μm 정도의 크기였다[5].

반사현미경 사진에서 알 수 있듯이 클린커 광물주위에 작게는 약 20 μm에서 크게는 약 80 μm에 달하는 기공들이 다수 발생되었으며 이러한 현상은 중금속을 첨가한 클린커에서 더 많이 발생되고 있다.

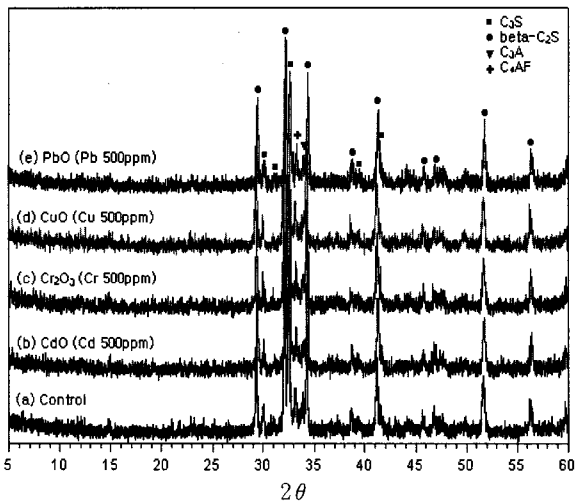


Figure 2. X-ray diffraction patterns of clinker burnt at 1450 °C in the presence of heavy metals.

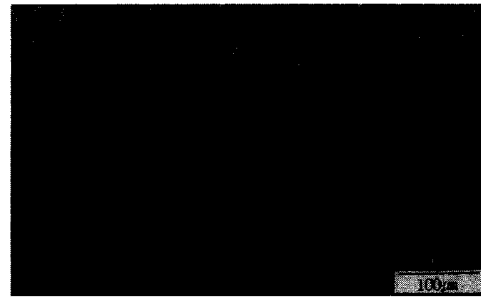
광물별로 비교하면 alite는 중금속 첨가유무에 관계없이 결정의 크기가 10~25 μm 정도로 공장클린커의 결정크기 60 μm 보다 작게 정출되었다. 특히 휘발성이 큰 Pb를 첨가한 alite 결정에서 기공이 많았으며 Cd를 첨가한 클린커에서 alite의 정출특성이 작은 것이 특징이었다. Belite는 Cr과 Cu를 첨가한 클린커에서 기준 클린커와 동일하게 대부분 균을 형성하여 정출되었으나 Pb와 Cd에서는 부분적으로 성장되어 정출되는 특성을 보였으나 결정형태는 양호하였다. Belite 결정의 크기도 공장 클린커의 일반적인 크기인 40~50 μm 보다 작은 10~25 μm 의 크기를 나타내었다. 간극물질인 aluminat 등의 결정은 미세하면서 모든 클린커에서 커다란 차이가 없이 성장되었다.

전자현미경 사진에서는 alite 결정내부에 발생된 크기 수 μm 의 기공들이 중금속을 첨가한 클린커에서 많이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 기공들은 미량 중금속 원소가 광물형성제(mineralizer) 역할을 하면서 alite 결정들이 급속히 성장하여 발생하는 것으로 설명되고 있다. Alite 결정내부에 발생하는 수 μm 크기의 미세기공을 기준 클린커와 휘발도가 가장 높았던 Pb를 첨가한 클린커와의 비교를 Figure 4의 전자현미경 사진으로 나타내었다. Pb를 첨가한 alite 결정에서는 모든 결정입자에 미세기공들이 많이 포함되어 있다. 이러한 클린커 조직내의 기공들은 분쇄효율을 높이는 데 기여하는 것으로 알려져 있다.

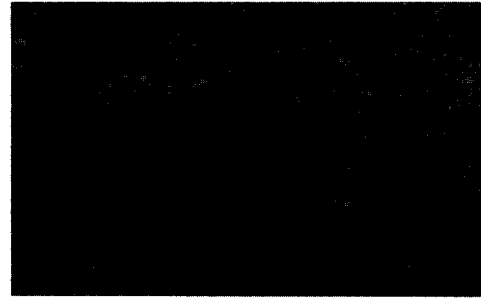
3.3. 중금속의 분배특성

클린커 원료에 첨가한 각 중금속들은 소성반응에서 클린커 구성 광물에 분배되는 비율이 각기 다른 특성을 갖는다. 이러한 특성을 알아보기 위하여 중금속을 500 ppm 첨가하여 1450 °C에서 소성한 클린커의 연마면에서 alite와 belite가 균을 형성하여 정출하는 부분에서 alite, belite 및 간극물질의 SEM-EDAX 분석을 실시하였다. 분석방법의 예를 Figure 5에 나타냈다. A는 연마면에서 alite 결정의 내부를, B는 belite의 내부이며 C는 간극물질의 내부를 나타낸다. 이렇게 분석한 EDAX결과를 이용하여 분배율은 각 클린커 광물에 포함되어있는 중금속 산화물함량 %를 총합하여 100으로 하고 클린커의 광물조성 비율을 고려하여 계산한 결과는 Table 6과 같았다.

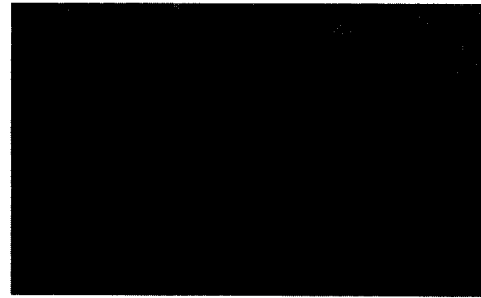
Cd는 alite, belite 및 간극물질에 골고루 고용되어 분배되는 것으로 나타났다. 특히 belite에 57.42%의 높은 분배율을 나타냈으며 alite에는 11.99%가 분배되어 고용되는 특성을 나타내고 있다. Cu



(a) Control (0 ppm)



(b) CdO (Cd 500 ppm)



(c) Cr₂O₃ (Cr 500 ppm)

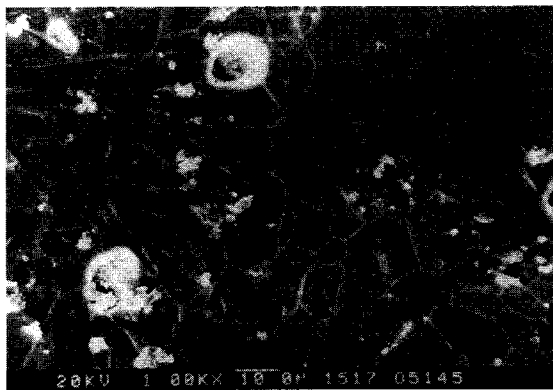


(d) CuO (Cu 500 ppm)

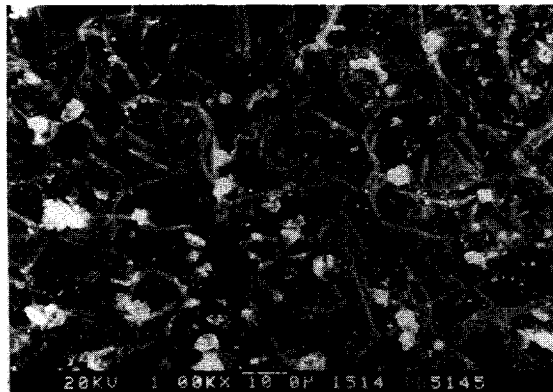


(e) PbO (Pb 500 ppm)

Figure 3. Optical microscopic structure of clinker burnt at 1450 °C ($\times 200$).



(a) Control (0 ppm)



(b) PbO (Pb 500 ppm)

Figure 4. Scanning electron microscopic structure of clinker burnt at 1450 °C.

Table 6. Apportionment Ratio of Heavy Metals in Clinker Minerals (Unit: %)

Minerals Heavy mtals	Alite	Belite	Interstitial Phase
CdO	11.99	57.42	30.59
CuO	20.77	1.14	78.09
Cr ₂ O ₃	14.18	56.72	29.10
PbO	0.0	0.0	0.0

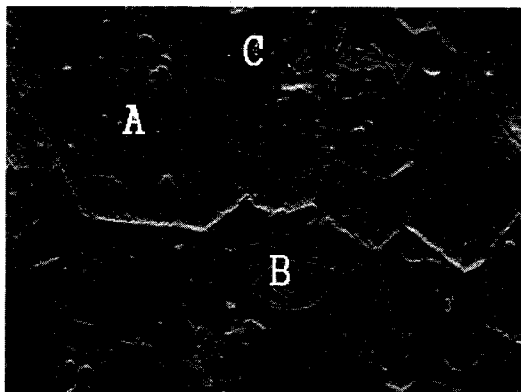


Figure 5. Illustration of SEM-EDAX analysis for the determination of apportionment of heavy metals; A: alite, B: belite, C: interstitial phase.

는 alite + belite: 간극물질의 분배율이 21:79로 보고된 바와 같이 간극물질에 대한 고용율이 다른 중금속보다 매우 높은 78.09%로 나타났다[7,8].

Cr은 alite와 belite에 70%, 간극물질에 30% 정도가 분배되었으나 CdO와 마찬가지로 belite에 대한 분배율이 아주 높은 결과를 나타내었다. Pb는 휘발도에서 95% 이상이 휘발하는 결과를 나타낸 바와 같이 잔류농도가 너무 낮아 EDAX 분석으로는 검출되지 못하는 것으로 판단된다.

일반적으로 중금속의 클린커 광물내 분배는 산화성 분위기나 환원성 분위기에 따라 크게 차이가 난다. 환원성 분위기에서는 산화물로 전환되지 못하고 금속침착(metal deposition)이 발생하며 이러한 현상은 특히 Cr과 Cu에서 강하게 나타난다. 또한 산화성 분위기에서 소성온도가 1450 °C 이상으로 높아져 국부적인 과소성이 나타나면 alite의 분배율은 낮아지는 경향이 있으며 belite의 분배율은 일정하며 간극물질에 대한 분배가 높아진다[7].

4. 결 론

산업부산자원을 시멘트 원료로 재활용하는데 따른 폐기물내에 유입된 중금속이 시멘트 클린커 반응에 미치는 영향과 거동에 대하여 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 클린커 원료에 첨가한 Cd, Cr, Cu, Pb등 4개 중금속의 휘발도는 Pb가 95% 이상으로 가장 높았으며 Cr은 약 15% 정도로 가장 낮게 나타났다.

2) Cr은 1450 °C에서 소성한 클린커에서 free CaO의 함량이 3.41%로 가장 높게 나타나 소성성이 낮았으며 기타 중금속의 첨가는 클린커의 반응특성에 크게 영향을 미치지 않았다. 다만 중금속의 휘발로 인하여 클린커 조직에 기공이 다수 발생되었다. 클린커 광물의 크기는 공장 클린커보다 약간 작았으며 결정의 정출 등에서는 큰 차이가 없었다.

3) 클린커 원료에 첨가한 중금속중 Cd와 Cr은 주로 alite와 belite에 분배되었으나 Cu는 간극물질에 집중적인 분배율을 나타냈고 Pb는 휘발도가 높아 클린커 조직내에서 검출한계 내로 존재하지 않는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 '97년도 공업기반기술개발사업 과제로 수행된 연구결과로 연구비를 지원하여 주신 쌍용양회공업(주)에 대하여 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 横山昌寛, *Gypsum & Lime*, 234(1991).
2. Gun-Chang Yum, Seung-Kyou Lee, and Jae-Seong Rho, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 6, 4(1997).
3. P. J. Tumidajski and M. L. Thomson, *Cement and Concrete Research*, 24, 7(1994).
4. S. Sprung and W. Rechenberg, *Zement-Kalk-Gips*, 47, 7(1994).
5. T. Shirasaka, S. Hanehara, and H. Uchikawa, *World Cement*, 27, 3(1996).
6. W. Weisweiler, W. Dallibor, and M.P. Luck, *Zement-Kalk-Gips*, 41, 1(1988).
7. 内川 浩, *セメント・コンクリート*, 556(1993).
8. G. Kirchner, *Zement-Kalk-Gips*, 38, 11(1985).
9. M. Murat and F. Sorrentio, *Cement and Concrete Research*, 26, 3(1996).