

## 중금속(Zn, Cu, Cr)이 시멘트 수화반응에 미치는 영향

이동건<sup>†</sup> · 오희갑

호서대학교 화학공학과

(2001년 5월 14일 접수; 2001년 6월 11일 승인)

## Effects of Heavy Metals(Zn, Cu, Cr) on Hydration Reaction of Cement

Dong Kun Lee<sup>†</sup> and Hea Kap Oh

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

(Received May 14, 2001; Accepted June 11, 2001)

### 초 록

산업부산자원으로부터 유입되는 중금속이 시멘트 수화반응에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 출발물질은 순수시약을 사용하여 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 조성으로 배합하고 여기에 Zn, Cu, Cr의 중금속 산화물을 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm 첨가하여 1500°C에서 1시간 소결하여 중금속의 고용분배, 결정구조, 용출상태 그리고 수화열을 관찰하였다. 중금속중 Zn는 C<sub>3</sub>S와 간극질에 집중 고용되고 Cu는 간극물질에 집중 고용되며 Cr은 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S에 집중 고용되었다. 광학현미경 및 XRD 관찰결과 중금속 함량별로 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S의 결정상에는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 그리고 7일간 수화시 Zn는 40~50%, Cu와 Cr은 전량 용출되었다. Conduction calorimeter 분석결과 중금속 함량별 변화에도 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 수화열에는 차이가 없었다.

### ABSTRACT

This paper investigated the effects of heavy metals of industrial by-products on the hydration reaction of cement. Small amounts (1000 ppm, 2000 ppm, and 3000 ppm) of heavy metals such as Zn, Cu and Cr oxides were added to raw material composed of C<sub>3</sub>S-interstitial phase and C<sub>2</sub>S-interstitial phase respectively. After the sintering of raw material at 1500°C for 1 hour, the change of crystal structure of clinker minerals owing to fixation of the heavy metal oxides to the clinker minerals, heat liberation rate of clinker minerals and releasing state of the heavy metal oxides on hydration were measured. In our measurements, Zn was found in alite and interstitial phase, Cr in alite and belite, and Cu in interstitial phase. XRD and SEM analysis showed that addition of heavy metals nearly unaffected crystal phase of alite and belite. Furthermore almost all of Cu and Cr as well as 40%~50% of Zn were released after the hydration for 7 days. Conduction calorimeter analysis result also showed that amount of heavy metals did not affect hydration heat.

**Key words :** Hydration, Heavy metal, Fixation, Releasing state

### 1. 서 론

현대 산업사회의 발달로 인해 천연자원의 고갈과 산업폐기물 등의 다량 발생으로 인한 환경오염 등의 해결문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 이를 위하여 지금까지 매립, 소각 등의 다양한 방법의 처리 기술을 개발하고 있으나 아직 미비하다.

최근 시멘트 산업에서도 에너지원이나 원료차원에서 이들 폐기물을 재활용하는 연구가 꾸준히 진행되고 있으며 각종 슬라그류, 소각애쉬류, 폐플라스틱 등 많은 산업폐기물을 시멘트 원료로 사용함으로써 폐자원 재활용뿐 아니라 2차 공해 배출을 최소화할 수 있는 효과를 얻어 시멘트 산업이 환경친화적 차원으로 각광 받고 있다.

그러나 산업폐기물을 원료 및 에너지원으로 재활용하기 위해서는 이들 폐기물에 존재하는 미량성분들이 시멘트 품질에 나쁜 영향이 없어야하며 연소과정 및 수화과정에서 오염물질 발생이라든가 재용출 등의 2차 오염원의 발생을 최소화하는 것이 선결문제이다.<sup>9,12,13,16,17)</sup>

Sprung등은 시멘트 제조원료 및 연료 등에 포함되어 있는 중금속들의 휘발성 및 잔류도가 중금속 잔류농도를 크게 벗어나지 않아 실질적 공정에 문제가 없다고 보고하였다.<sup>4)</sup> 山口大學 田代忠一등의 실험결과 중금속이 시멘트 강도발현을 저하한다고 보고하였고,<sup>1,3)</sup> Shirasaka등은 Cr, Zn등과 같은 6개 미량원소들이 콜린커에 잔류하는 농도는 콜린커 반응온도가 높을수록 낮으며 주로 C<sub>3</sub>A와 같은 간극질에 고용되며 휘발도가 높은 중금속이 포함되면 콜린커의 미세기공이 증가한다고 보고하였다.<sup>5)</sup>

미국, 독일, 일본 등에서는 미량원소를 많이 포함하고 있

<sup>†</sup>Corresponding author : mickey123@hann.ail.net

는 무기질 산업부산물 뿐만 아니라 각종 가연성 유기 폐기물도 연료로 사용하고 있으나 국내에서는 연료 대체를 위한 산업 부산물들의 이용이 미량원소의 함량이 비교적 낮은 것에 국한되어 있으며 클린커 반응에 대한 영향이나 공정에서의 문제점, 2차 오염 여부 등에 대한 체계적 연구가 없었다.

따라서 시멘트 산업이 환경친화적인 산업으로의 전환이 계속 추진되고 있음을 감안하여 환경오염을 야기하는 산업 부산물들의 처리와 에너지 절감차원의 기초를 마련하고자 산업 부산물중 중금속(Zn, Cu, Cr)을 첨가하여 클린커를 제조하여 시멘트 제품에 미치는 영향 및 중금속의 용출특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 산업폐자원중 중금속 현황

심각한 환경문제를 야기하고 비교적 수거가 용이하여 시멘트 원료, 연료로 이미 사용하고 있거나 시멘트 원료로 사용할 경우 이들 폐기물에 존재하는 미량성분이 시멘트 품질에 미치는 영향과 향후 사용할 것으로 예상되는 산업폐기물에 함유된 미량성분을 조사하였다.

산업폐부산물의 분석결과(Table 1) 미량성분으로서 ZnO, CuO 그리고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등을 함유한 산업폐기물이 많았으며, 폐

주물사, 제지회 그리고 플라스틱 조각애쉬에서 SO<sub>3</sub>가 상당량 함유되어 있었다. 지금까지 SO<sub>3</sub>가 시멘트 품질에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구보고가 있으며 시멘트 산업에서는 상식화된 내용이다.<sup>14,15)</sup>

따라서 본 연구에서는 미량성분 ZnO, CuO 그리고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 시멘트 수화과정에 미치는 영향에 대하여 집중적으로 검토하고자 한다.

2.2. 실험방법 및 내용

출발 물질은 순수 시약급으로 하였으며 미량성분은 그 영향이 뚜렷하게 나타날 수 있도록 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm으로 비교적 과량 첨가하였으며 시멘트는 C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S 조성으로 1500°C에서 소결이 가능하도록 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF 조성이 15~17% 수준이 되도록 첨가하였다.

클린커 제조에 사용한 각 원료의 순도와 중금속 순도는 Table 2와 같다.

각 조합원료(Table 3)에 0 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm 되게 Zn, Cu, Cr 산화물을 첨가하여 진동혼합기에서 10분간 혼합하여 조합원료로 하였다.

조합원료를 알루미늄이나 도가니에 옮겨 900°C에서 2시간 가열하여 탈탄산 시키고 탈탄산 시킨 원료에 물 30%를 첨가하여 4g 크기로 성구하여 70°C에서 2시간 100°C에서 2시간 건조시켜 수분을 제거한 후 소결 시료로 하였다. 건조된

Table 1. Chemical Composition of Industrial By-product

(wt%)

Starting material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zn-slag	25.16	10.36	43.14	16.30	2.44	0.10	-	0.29	5.67	0.53	0.11
Cu-slag	0.60	14.60	61.46	15.38	0.36	0.14	-	0.20	0.60	6.18	0.12
Used rubber combustion ash	10.89	5.62	2.02	5.41	1.34	7.50	1.82	0.37	64.87	-	-
Used oil combustion ash	2.51	0.78	2.23	21.47	11.15	14.21	22.25	-	25.41	-	-
Paper ash	39.58	22.21	1.01	19.18	10.01	0.78	-	-	608 ppm	655 ppm	1868 ppm
Used moulding sand	82.30	6.58	4.35	0.75	0.48	0.30	-	-	1200 ppm	155 ppm	2205 ppm
Used plastic combustion ash	27.14	44.30	1.70	23.56	2.68	0.61	-	-	429 ppm	340 ppm	1724 ppm

Table 2. Purity of Starting Materials

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	CuO	CrO <sub>3</sub>	Remark
Purity	>96.9	>99.1	99.5	>99.0	>99.0	>99.0	>98.0	Pure reagent

Table 3. Mixing Ratio of Raw Materials

(wt%)

Composition	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
C <sub>3</sub> S	72.65	21.84	1.63	3.88	-	83	7	10
C <sub>2</sub> S	65.75	29.65	1.50	3.11	85	-	7	8

성구는 700°C로 조절된 전기로에 넣고 5°C/min으로 승온하여 1500°C에서 1시간 소결 후 급냉하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 소결 클린커의 결정도 조사

소결 클린커의 결정도를 XRD(X-Ray Diffraction)와 광학현미경(optical microscope)으로 관찰하였다.

XRD 분석결과(Fig. 1) C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S 모두 순도, 결정도에서 만족할만한 결과를 얻었다. 광학현미경 관찰결과(Fig. 2,3)

C<sub>3</sub>S는 20~30 μm의 결정성장이 대부분이었으며 Zn, Cu, Cr 산화물 함량에 큰 차이 없이 결정도는 양호하였다. C<sub>2</sub>S 역시 결정성장 및 냉각상태가 양호하였다. 현장 클린커보다는 결정이 작았지만, Zn, Cu, Cr 산화물 첨가량이 결정도 성장에 미치는 영향은 관찰할 수 없었다.

#### 3.2. 소결 클린커 중 미량성분 분석

소결한 클린커 중에 ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 이론 첨가량대로 존재하는지 확인하기 위하여 클린커를 5%HNO<sub>3</sub> 용액에 녹여 pH 2로 조절하고 ICP/Mass Spectrometer로 측

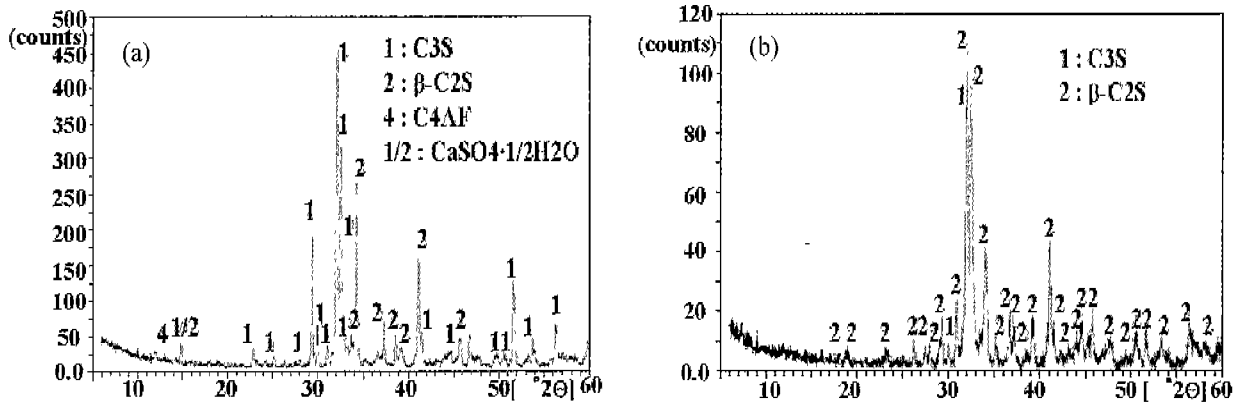


Fig. 1. XRD patterns of clinker sintered at 1500°C for 1 h: (a) C<sub>3</sub>S and (b) C<sub>2</sub>S without heavy metals.

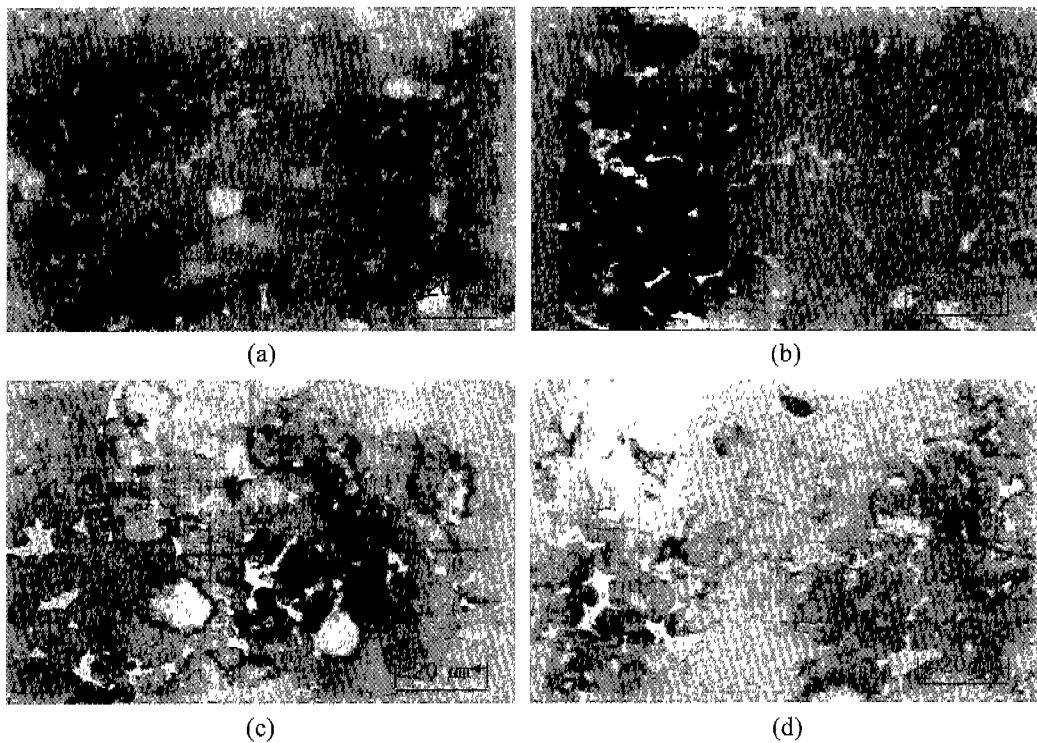


Fig. 2. Optical microscope photographs (X500) of clinker C<sub>3</sub>S with (a) heavy metals 0, (b) ZnO 3000, (c) CuO 3000 and (d) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3000 ppm.

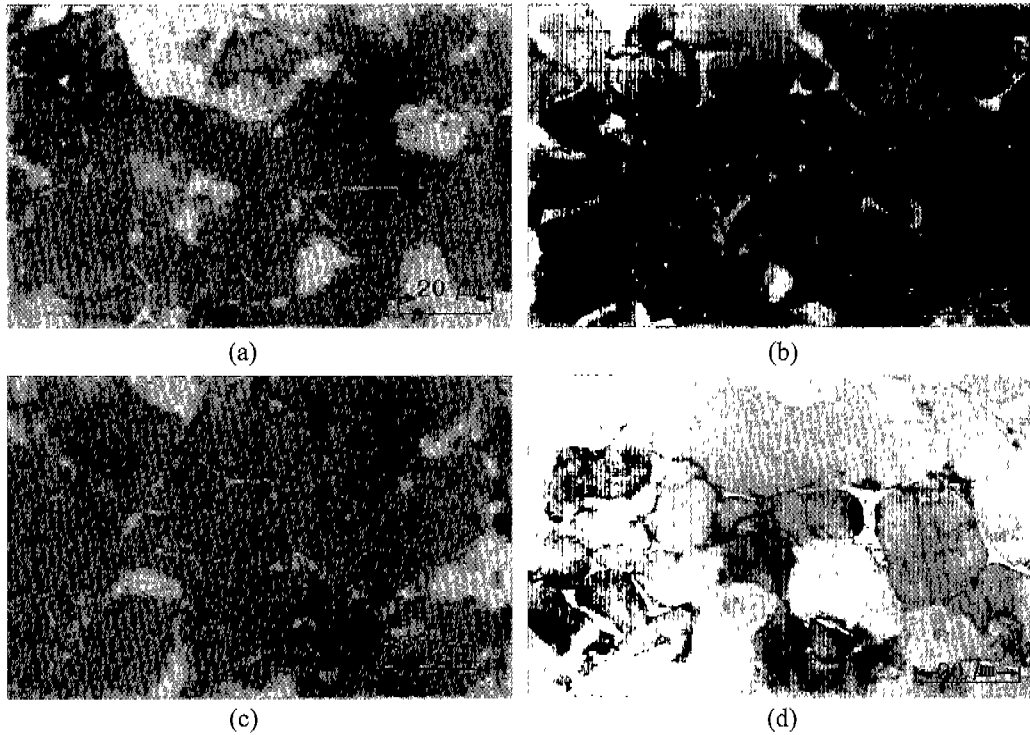


Fig. 3. Optical microscope photographs (X500) of clinker C<sub>2</sub>S with (a) heavy metals 0, (b) ZnO 3000, (c) CuO 3000 and (d) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3000 ppm.

Table 4. Content of Heavy Metal in Clinker

(ppm)

Samples	Zn	Cu	Cr	Samples	Zn	Cu	Cr
C <sub>2</sub> S(ZnO)1000 ppm	950	25	41	C <sub>3</sub> S(ZnO)1000 ppm	1100	9	45
C <sub>2</sub> S(ZnO)2000 ppm	1860	23	42	C <sub>3</sub> S(ZnO)2000 ppm	1960	9	46
C <sub>2</sub> S(ZnO)3000 ppm	2902	22	42	C <sub>3</sub> S(ZnO)3000 ppm	2871	10	45
C <sub>2</sub> S(CuO)1000 ppm	8	620	49	C <sub>3</sub> S(CuO)1000 ppm	20	820	40
C <sub>2</sub> S(CuO)2000 ppm	7	950	50	C <sub>3</sub> S(CuO)2000 ppm	11	1320	41
C <sub>2</sub> S(CuO)3000 ppm	6	1930	50	C <sub>3</sub> S(CuO)3000 ppm	9	1950	41
C <sub>2</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )1000 ppm	41	19	1090	C <sub>3</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )1000 ppm	11	31	1060
C <sub>2</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )2000 ppm	11	20	1920	C <sub>3</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )2000 ppm	9	22	1910
C <sub>2</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )3000 ppm	10	20	2710	C <sub>3</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )3000 ppm	9	21	2780
Field clinker	83	22	131				

정한 결과 Table 4를 얻었다.

분석결과(Table 4) CuO는 C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S 경우 모두 첨가량보다 낮은 값을 나타냈으며 이는 CuO의 Melting Point가 1026°C로서 소결과정에서 휘발에 기인한 것으로 약 30~60% 정도가 휘발하였고 ZnO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 약 5% 정도의 차이를 나타냈다. 그러나 이는 ZnO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Melting Point가 1800~1900°C인 점으로 보아 휘발에 기인한 것이 아닌 실험실적 오차에 기인한 것으로 판단된다. 일부 연구자들은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 OPC(Ordinary Portland Cement) 제조공정상에서 16%가 휘발되는 연구결과를 얻기도 하였고 6가 Cr은 Kiln

의 코팅을 증가시키는 것으로 나타나고 있으며 고온소성에서 시멘트 색상이 녹색을 띄게 하는 것으로 되어있다.<sup>8,13)</sup> 이 휘발이나 실험실적 오차에 기인한 첨가량의 감소는 미량성분의 영향을 판단하는 데에는 큰 무리가 없을 것으로 판단된다.<sup>6)</sup>

### 3.3. 클린커중에서 미량성분의 거동

클린커 광물중에서 ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 미량성분의 존재 상태를 파악하기 위하여 3000 ppm의 ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 클린커를 Maleic-Methanol에 의해 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S 성분을

**Table 5.** Analysis Result of M-M Residue on Interstitial Phase

Samples	Zn	Cu	Cr	Samples	Zn	Cu	Cr
C <sub>2</sub> S(ZnO)3000	12800	50	51	C <sub>3</sub> S(ZnO)3000	6400	31	61
C <sub>2</sub> S(CuO)3000	120	8300	63	C <sub>3</sub> S(CuO)3000	88	8000	53
C <sub>2</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )3000	130	138	3900	C <sub>3</sub> S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )3000	83	125	3970
Field clinker	186	51	166				

녹여내고 잔여물인 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF 간극질을 여과하여 이중 함유한 ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 측정하여 Table 5의 결과를 얻었다.

C<sub>3</sub>S 경우 간극질 총량은 17%이며 C<sub>2</sub>S는 15%로 조제하였다(Table 3). 따라서 C<sub>2</sub>S 경우 간극물질에 ZnO 66%, CuO 64.5%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.5% 존재하고 C<sub>2</sub>S 결정에 ZnO 34%, CuO 35.5%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 78.5%가 고용되는 것으로 나타났다. C<sub>3</sub>S 경우는 간극물질에 ZnO 38%, CuO 70%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24% 존재하고 C<sub>3</sub>S 결정에 ZnO 62%, CuO 30%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 76% 고용됨을 알 수 있었다.

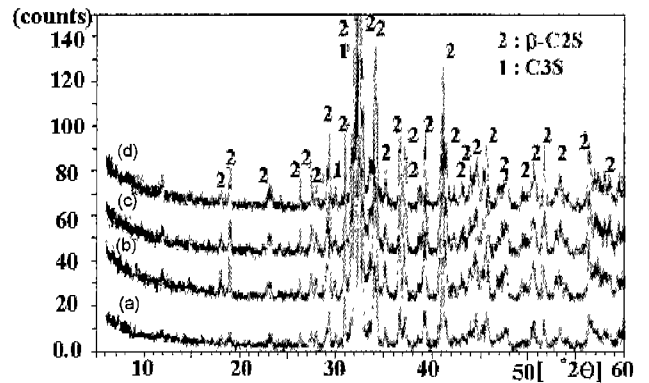
ZnO는 주로 C<sub>3</sub>S 결정과 간극물질에 존재하고 CuO는 간극물질에 집중 고용되었다. CuO는 C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S:간극물질의 분배율이 21 : 79로 보고된바와는 약간의 차이가 있었으나 C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S 보다 간극물질에 두배 이상 고용된 것으로 보아 보고된 바와 같은 결과를 얻었다.<sup>4,5,8)</sup> 그리고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 결정에 집중 고용됨이 관찰되었다. 이는 Shirasaka의 실험결과와도 같은 경향으로 나타났다.<sup>5)</sup> 또 실제 시멘트 생산공정에서 생산된 클린커 광물중 중금속 고용분포와 비교하기 위해 산업부산물물 사용하는 Y시멘트 공장 클린커를 Maleic-methanol 방법으로 분석한 결과 간극물질중에 ZnO 186 ppm, CuO 51 ppm, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 166 ppm이었고 C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S 결정에는 ZnO 367 ppm, CuO 96 ppm, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 707 ppm으로 간극질에는 ZnO 34%, CuO 35%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19%이고 C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S 결정에는 ZnO 66%, CuO 65%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 81%로 다소 차이가 있었으나 유사한 경향을 나타냈지만 CuO는 C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S 결정에 더 존재하였다. 이는 CuO의 휘발특성에 기인한 것으로 판단된다.

**3.4. 미량성분 고용이 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 결정격자에 미치는 영향**

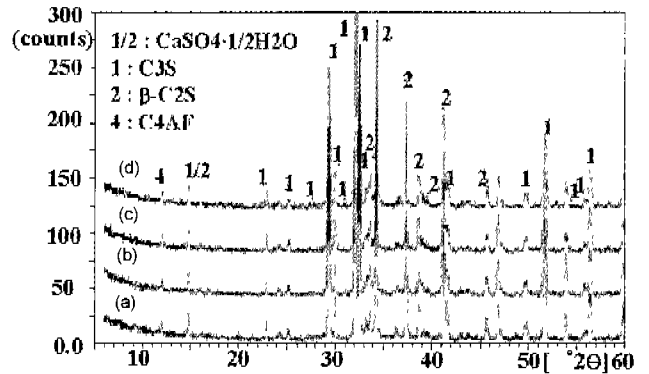
앞의 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 ZnO는 C<sub>3</sub>S와 간극물질에 CuO는 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S와 간극물질에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S에 고용되는 것으로 나타났다. 따라서 미량성분들이 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 결정격자에 미치는 영향을 XRD로 관찰하여 Fig. 4-9를 얻었다.

XRD 관찰결과(Fig. 4-9)를 Hanawalt법에 의해 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S의 intensity가 큰 2θ 범위의 d값(면간지수)을 순서대로 비교하여 중금속 첨가 전·후의 변화를 각각 비교하였다.

C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S의 각각의 peak 위치가 일치하였으며 Table 6에서 intensity별 d값(면간지수)의 변화 없이 일치하는 것으



**Fig. 4.** XRD patterns of C<sub>2</sub>S with ZnO (a) 0, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 ppm.



**Fig. 5.** XRD patterns of C<sub>3</sub>S with ZnO (a) 0, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 ppm.

보아 미량성분 고용이 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 결정격자에는 변화를 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 중금속 첨가량이 3000 ppm인 것을 고려할 때 고용량이 적다기보다 이온반경의 차이 때문에 이온교환이 일어나지 못하고 이온흡착 형태로 존재할 것으로 판단되나 이 부분에 대해서는 더 많은 연구가 실행되어야 할 부분이다.

2θ는 소수점 둘째 자리, d값은 셋째자리에서 반올림하였으며 d값 오차범위는 ±0.01이다.

**3.5. 수화과정에서 미량성분의 용출상태 파악**

우선 C<sub>2</sub>S 2000 ppm, C<sub>3</sub>S 2000 ppm 클린커에 3% 석고를 첨가하여 Lab Mill에서 분쇄하여 분말도 3000 cm<sup>2</sup>/g

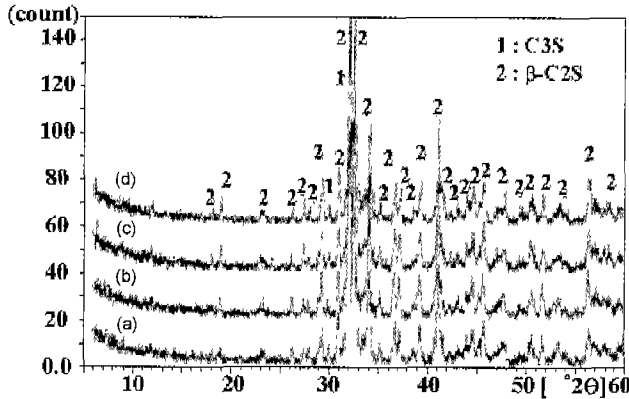


Fig. 6. XRD patterns of C<sub>2</sub>S with CuO (a) 0, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 ppm.

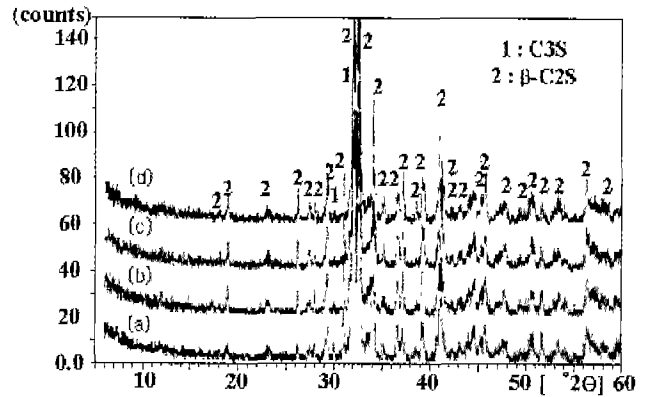


Fig. 8. XRD patterns of C<sub>2</sub>S with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) 0, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 ppm.

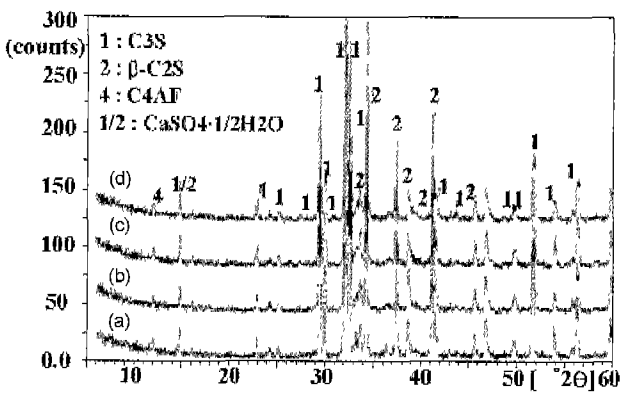


Fig. 7. XRD patterns of C<sub>3</sub>S with CuO (a) 0, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 ppm.

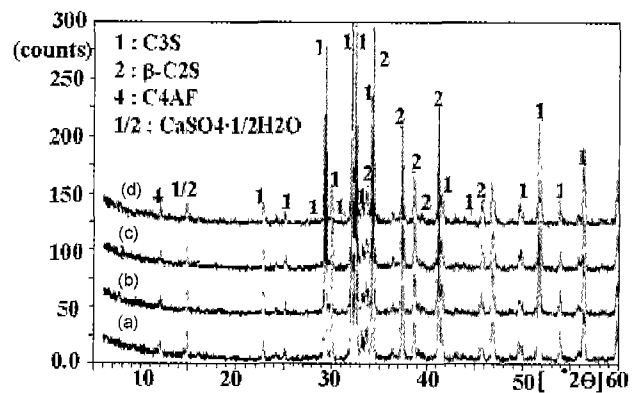


Fig. 9. XRD patterns of C<sub>3</sub>S with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) 0, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 ppm.

Table 6. Result of XRD Analysis

d value 2θ	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> S ZnO 3000 ppm	C <sub>3</sub> S CuO 3000 ppm	C <sub>3</sub> S Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3000 ppm	C <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> S ZnO 3000 ppm	C <sub>2</sub> S CuO 3000 ppm	C <sub>2</sub> S Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3000 ppm
29.3~29.4	3.04	3.04	3.04	3.04	3.05	3.04	3.04	3.04
32.1	2.79	2.79	2.79	2.79	2.79	2.79	2.78	2.79
32.4~32.5	2.76	2.75	2.76	2.76	2.76	2.75	2.75	2.75
34.2~34.3	2.62	2.61	2.62	2.61	2.62	2.62	2.62	2.63
37.3~37.4	2.40	2.40	2.40	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41
41.1~41.2	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19
51.6~51.8	1.77	1.76	1.76	1.77	1.77	1.76	1.76	1.77

으로 시멘트를 제조하였다. 여기에 물/시멘트 비를 0.5로 하여 paste를 제조하여 23°C±1°C, 습도 95% 이상의 습기 함에서 7일간 양생하였다. 7일간 양생된 paste를 325 mesh에 전통할 수 있도록 미분쇄(유발분쇄)하여 용출용 시료로 하였다.

용출시험은 폐기물 공정 시험방법에 규정대로 시료:물의 비를 1:10으로 하고 rpm 200의 혼합기에서 6시간 용출 후 5B여과지를 이용하여 여과한 용액을 중금속 시험용 시

료로 하였다. 중금속 시험방법은 용출된 용액에 5%HNO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH 2로 조절하고 ICP/Mass Spectrometer로 정량하여 Table 7과 같은 결과를 얻었다.

시험결과(Table 7) C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 모두 7일 수화과정에서 ZnO는 40~50% 정도가 용출되고 CuO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 100% 용출되는 것을 알 수 있었다. CuO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 ZnO는 시멘트 paste에 오래 남아있고 용출되는 속도가 느린 것을 알 수 있었다.

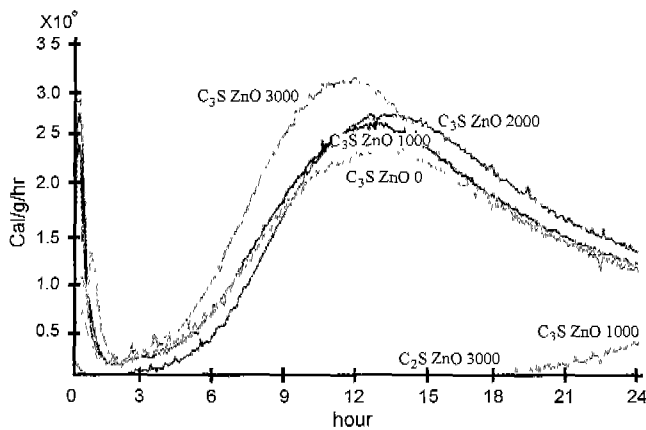
**Table 7.** Releasing Content of Heavy Metal in Hydration (ppm)

Composition	Sample	ZnO	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Heavy metals content in sintering clinker	C <sub>2</sub> S 2000	1860	950	1920
	C <sub>3</sub> S 2000	1960	1320	1910
Heavy metals content in clinker solution	C <sub>2</sub> S 2000	920	940	1900
	C <sub>3</sub> S 2000	800	1140	1880

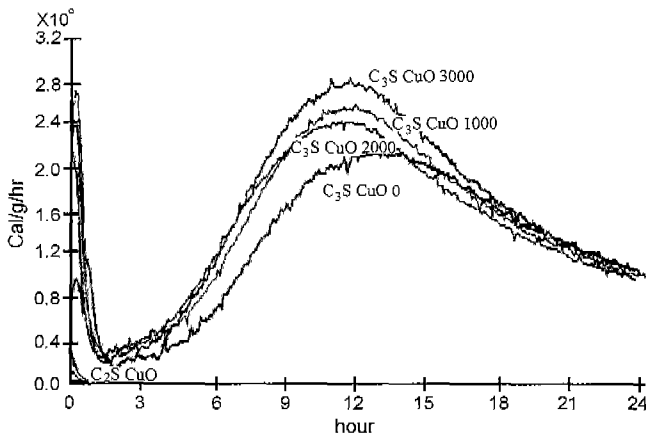
**3.6. 수화거동**

수화과정에서 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S에 고용된 미량성분의 영향을 검토하기 위하여 우선 중금속 함량별 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S에 석고 3%를 첨가하여 Blaine 3000 cm<sup>2</sup>/g으로 Lab Mill에서 미분쇄하여 측정시료로 하고 conduction calorimeter를 사용하여 시간별 수화발열 과정을 측정하였다.

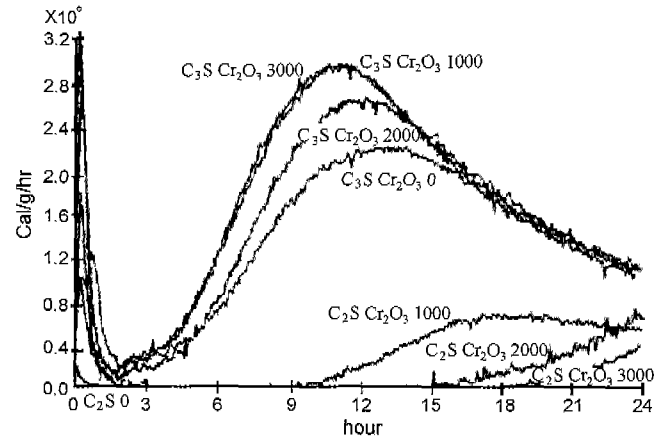
Conduction calorimeter 분석결과(Fig. 10-12) C<sub>3</sub>S 경우



**Fig. 10.** Conduction calorimeter patterns of C<sub>3</sub>S and C<sub>2</sub>S with ZnO (0, 1000, 2000, 3000) ppm.



**Fig. 11.** Conduction calorimeter patterns of C<sub>3</sub>S and C<sub>2</sub>S with CuO(0, 1000, 2000, 3000) ppm.



**Fig. 12.** Conduction calorimeter patterns of C<sub>3</sub>S and C<sub>2</sub>S with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0, 1000, 2000, 3000) ppm.

중금속 함량에 따라 수화열 상태는 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며 C<sub>2</sub>S 수화발열에서도 중금속 함량별로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

이는 田代忠一 등의 실험결과 중금속은 시멘트 강도발현을 저하하는 것으로 보고하였는데 이 강도 저하는 수화발열반응의 지연에 기인한다<sup>1,3)</sup>고 보기보다는 Shirasaka 등의 실험결과 중금속을 함유한 시멘트는 수화물탈에 미세공극이 증가한다고 보고하였는데 강도저하 원인은 이 미세공극의 증가에 기인하는 것으로 판단되며 미세공극이 증가하는 원인 규명에 대하여는 또 다른 연구가 실행되어야 할 부분이다.<sup>5)</sup>

**4. 결 론**

본 연구에서는 산업폐부산물물 시멘트산업의 원료로 사용하기 위해 산업부산물에 함유되어 있는 중금속(Zn, Cu, Cr) 산화물이 시멘트의 수화에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 산업폐부산물에는 미량성분으로서 중금속(Zn, Cu, Cr) 산화물을 함유한 산업폐기물이 대부분이었다.
2. XRD, 광학현미경분석결과 중금속을 첨가하여 제조한 클린커는 현장클린커에 비해 결정이 20~30 μm 수준으로 작았지만 결정성장에는 관계없이 양호한 결정을 얻었다.
3. 소성클린커 분석결과 ZnO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 소결과정에서 휘발없이 클린커내 존재하였으나 CuO는 30~60%정도 휘발하였다.
4. M-M 진분분석결과 ZnO는 주로 C<sub>3</sub>S와 간극질에 존재하고 CuO는 간극질 결정에 주로 존재하였으며 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S 결정에 집중 고용되었다.
5. XRD 관찰결과 중금속이 고용된 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 결정의 Peak 위치나 Intensity별 면간지수(d value)의 변화 없이 일치하는 것으로 보아 결정격자에는 영향이 없는 것으로 나타났다.

6. 7일간 수화시료에 대한 중금속 용출시험결과 ZnO는 50% 용출되었고, CuO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 전량 용출되는 것으로 나타났다.

7. Conduction calorimeter 관찰결과 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 모두 중금속 함량에 따른 수화열은 큰 차이가 없었다.

REFERENCES

1. 산구대학, 전대충일, 대국공구, 삼야승사, "C<sub>3</sub>S 수화 및 그 모르타 경화체의 미세구조에 미치는 중금속 산화물의 영향," 일본시멘트기술년보, **32**(53), 82-85 (1978).
2. 신호대학, 천아준길, 송하, "시멘트 초기수화에 있어서 중금속 이온의 고정형태 - Pb<sup>2+</sup>이온," 일본시멘트기술년보, **33**(54), 116-118 (1979).
3. 산구대학, 전대충일, 우전신사, "시멘트 모르타 경화체의 미세구조에 미치는 중금속 산화물 및 수산화물의 영향," 일본시멘트기술년보, **33**(54), 112-115 (1979).
4. S. Sprung and W. Rechenberg, "Levels of Heavy Metals in Clinker and Cement," *Zement-Kalk-Gips*, **7**, E183-E188 (1994).
5. T. Shirasaka, S. Hanehara and H. Uchikawa, "Influence of Six Minor and Trace Elements in Raw Material on the Composition and Structure of Clinker," *World Cement Research and Development*, **3**, 106-115 (1996).
6. W. Weisweiler, W. Dallibor and M. P. Luck, "Lead, Cadmium and Thallium Balances of a Cement Kiln Plant with Grate Preheater, Operating with Increased Chloride Input," *Zement-Kalk-Gips*, **1**, 27-32 (1988).
7. G. Kirchner, "Reactions of Cadmium in the Clinker Burning Process," *Zement-Kalk-Gips*, **11**, 281-286 (1985).
8. M. Murat and F. Sorrentio, "Effect of Large Addition of Cd, Pb, Cr, Zn, to Cement Raw Meal on The Composition and

- Properties of the Clinker and The Cement," *Cement and Concrete Research*, **26**(3), 377-385 (1996).
9. 황산장실, "하수오염의 유효이용," *Gypsum & Lime*, **234**, 132-139 (1991).
10. M. R. Benoit, "Solide Organic Hazardous Waste as Fuel in Cement Kiln: A Thermal Treatment and Resource Recovery Technology," 8th ICCC, 249-259 (1989).
11. G. H. Huden, "Pesticide Disposal in a Cement Kiln in Pakistan, A Pilot Project," 8th ICCC, 260-270 (1989).
12. R. Bolwerk, "The Reduction of Dioxine in Connection with the Use of Waste-derived Fuels in the Cement Industry," 9th ICCC, 217-223 (1994).
13. H. Teramoto and S. Koie, "Early Hydration of a Superhigh-early-strength Portland Cement Containing Chromium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(11-12), 522-525 (1976).
14. B. Samet and S. L. Sakar, "The Influence of C<sub>3</sub>A Content on the Rheology of Oversulfated and Undersulfated Cements," *World Cement Research and Development* June, 76-81 (1997).
15. H. Wolter, "Influence of Calcium Sulphate from and Mixing Time on Stiffening and Setting of Cement" (*in Ger.*), *Zement-Kalk-Gips*, **7**, 372-375 (1989).
16. 조현태, 정재현, 황인수, 송종택, 조계홍, "여러가지 석고에 따른 Belite-rich Cement 초기수화의 영향," *한국세라믹학회지*, **37**(5), 438-443 (2000).
17. 전준영, 김형철, 조진상, 송종택, "고상반응에 의한 3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub> 클링커의 제조 및 수화," *한국세라믹학회지*, **37**(5), 459-465 (2000).
18. 안태호, 심광보, 김유택, 최상훈, "플라이애쉬를 혼합한 개량형 벨라이트 시멘트의 특성 및 수화," *한국세라믹학회지*, **37**(10), 949-954 (2000).