

## 산업부산물을 이용하여 제조된 시멘트 클링커의 수용성 6가 크롬 용출 특성

이정희<sup>†</sup> · 추용식 · 송훈 · 이종규  
한국세라믹기술원 그린세라믹본부

### Leaching Properties of Water-Soluble Hexavalent Chromium in Manufacturing Cement Clinker Using Industrial By-Products

Jung Hui Lee<sup>†</sup>, Yong Sik Chu, Hoon Song and Jong Kyu Lee

Green Ceramic Div., Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., Seoul 153-801, Korea

(2009년 11월 17일 접수 : 2010년 3월 23일 최종수정 : 2010년 3월 25일 채택)

**Abstract** Since it was developed by Joseph Aspdin, cement has been a common construction materials up to the present time. However, there are trace constituents in cement clinker. One of the trace constituents included in cement clinker, chromium, has become prominent and highly noticed lately as a social issue both inside and outside of this country because it affects the human body negatively. The aim of the present study was to investigate the concentration of water-soluble hexavalent chromium in cement clinker by using industrial by-products. For that reason, raw materials were prepared to add different SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sources. After the raw materials such as the limestone, the sand and the clay, iron ore was pulverized and mixed, and the raw meal was burnt at about 1450°C in a furnace with an oxidizing atmosphere. The part in the raw materials of the clinker was substituted with slag, sludge, etc. and this was used to manufacturing cement clinker. To investigate the water-soluble hexavalent chromium content in clinker, raw meal was prepared by changing the modulus, the type, and the content of clinker materials and tested concentrations of hexavalent chromium in the clinkers. To determine Cr<sup>+6</sup> formation of the clinker, tests were done with raw meals adding chromium by using different industrial by-products. Consequently because the chromium was to be included in the raw materials of the clinker, production of Portland cement clinker was included with the chromium. Also, the chromium was converted into hexavalent chromium in the burning process.

**Key words** clinker, chromium, hexavalent chromium, cement, burning.

### 1. 서 론

시멘트는 1824년 영국의 Joseph aspdin에 의해 석회석과 점토를 혼합 소성하여 만들어진 이래로 지금까지 건설재료의 대표적 재료로 사용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 또한 시멘트 산업은 지구온난화의 원인인 이산화탄소를 다량 배출하는 산업으로 인식되어 있으나, 연간 1100만톤 정도의 폐기물을 원료 및 연료로 사용하여 폐기물처리, 자원절약, 에너지 절약 등에 크게 기여하는 등 순환형 사회구축이라는 일익을 담당하고 있다.<sup>4)</sup>

시멘트 클링커는 석회질 원료, 점토질 원료, 규산질 원료 및 산화철 원료를 적당한 비율로 배합 미분쇄하여 약 1450°C의 고온에서 그 일부가 녹아 소결할 때까지 소성하여 얻어지며, 주성분은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 된 화합물인 alite(C<sub>3</sub>S), belite(C<sub>2</sub>S), aluminate(C<sub>3</sub>A), ferrite

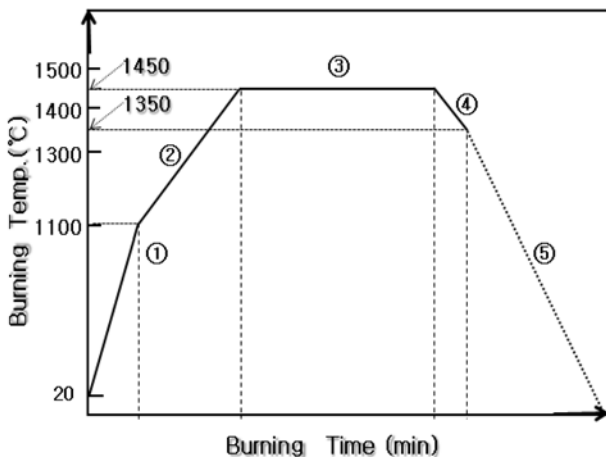
(C<sub>4</sub>AF)의 4가지 광물로 구성되어 있다. 또한 1450°C의 킬른을 통해 제조된 시멘트 클링커는 석고와 혼합 및 분쇄공정을 통해 최종의 제품인 시멘트로 제조된다. 클링커의 일반적인 조성은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 기타 미량성분으로 이루어져 있으며, 이러한 천연원료, 연료, 부산물 중에는 시멘트의 주요 구성성분이외에도 기타 중금속이 미량 함유되어 있어 시멘트 제조과정 중 최종 시멘트 제품에 포함될 수 있다. 시멘트의 원료 및 연료에 존재하는 이들 미량의 중금속중 Cr은 킬른의 소성 과정을 거치면서 일부가 6가 크롬으로 전환되는 특징이 있으며,<sup>4,6)</sup> 킬른의 소성분위기 제어 및 환원제를 사용함으로써 6가 크롬을 저감할 수 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 시멘트 제조에 사용되고 있는 산업부산물을 천연원료를 일부 대체하여 사용함에 따른 크롬 및 수용성 6가 크롬의 용출 특성을 검토하고자 하였으며, 클링커 modulus에 따라 산업부산물의 종류 및 함량을 변화시켜 시멘트 클링커를 제조하였다. 또한 클링커 소성 온도와 modulus를 변화시키며 제조된 시멘트 클링커의

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : cementlab@kicet.re.kr (J. H. Lee)

**Table 1.** Chemical Composition of Starting Materials

	Chemical Composition (unit : wt.%)									
	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>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ig. Loss	Total Cr
Limestone	9.97	2.82	0.82	45.60	2.74	0.00	0.91	0.99	35.80	0.002
Sand	89.80	6.27	1.03	0.03	0.08	0.00	1.91	0.08	0.57	0.004
Waste cast sand	76.00	6.88	6.17	1.04	1.06	0.19	1.65	1.47	4.57	0.070
Shale	63.30	19.00	6.75	0.62	0.48	0.00	2.55	0.38	5.32	0.020
Fly ash	53.60	27.70	4.17	2.66	1.13	0.82	1.05	1.40	5.65	0.020
Goethite	3.33	2.33	32.70	0.73	0.34	16.00	0.33	1.07	21.70	0.031
Finex	5.50	4.93	67.20	4.86	1.30	0.82	0.43	0.65	7.53	0.040
Cu slag	31.40	4.08	64.70	1.71	2.05	1.60	0.91	0.96	-5.23	0.045
Green slag	27.90	10.60	58.40	1.73	1.41	0.26	1.59	1.67	-4.54	0.060
Jarosite	6.81	1.90	22.00	6.56	1.12	25.20	0.48	1.16	28.40	0.040



**Fig. 1.** Burning conditions of clinker materials.

크롬 및 수용성 6가 크롬을 분석하였으며, 제조된 클링커의 크롬의 고용상태를 분석하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 출발물질

본 연구에서는 시멘트 클링커 제조를 위해 천연원료로는 CaO source로 석회석을, SiO<sub>2</sub> source로 규석을, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> source로 혈암을 사용하였으며, 산업부산물로는 SiO<sub>2</sub> source로 폐주물사를, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> source로는 플라이애쉬, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> source로 goethite, finex, Cu slag, green slag, jarosite를 사용

하였다. 실험실적 클링커 제조 원료들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 이들 출발원료들중 천연원료의 일부를 산업부산물로 일부 대체·혼합하여 실험실적 클링커를 제조하였으며, 제조된 클링커의 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬 등을 실험·평가하였다.

### 2.2 시편제조 및 분석조건

시멘트 클링커 제조에 사용된 raw meal은 90 μm 잔사 수준이 10 ± 1%가 되도록 jaw crusher, pulberlizer, ball mill를 사용하여 분쇄하였으며, 혼합수 21%와 혼합하여 성구(20 g)를 제조하였다. 이후 100°C 건조기에서 항량이 될 때까지 충분히 건조하였으며, 건조가 완료된 성구는 Fig. 1 및 Table 2의 소성 조건으로 1350~1500°C의 범위에서 50°C 간격으로 전기로에서 30분간 소성한 후 1350°C에서 로출하여 대기중에서 냉각하였다. 또한 각각의 소성 조건에 따라 클링커 modulus를 Lime Saturation Factor 86.0~94.0%(Silica Modulus 2.5, Iron Modulus 1.6 고정)의 범위에서 2.0% 간격으로 클링커를 제조하였다.

제조된 클링커 원료의 소성거동을 알아보기 위하여 XRD로 분석하였으며, 클링커의 결정상 분석은 전자현미경(FE-SEM:EDS)으로 검토하였다. 또한 제조된 클링커의 크롬 및 수용성 6가 크롬은 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer)를 사용하여 분석하였다.

또한 제조된 클링커의 광물에 크롬의 고용상태를 분석하고자 LSF 92, SM 2.5, IM 1.6 클링커의 raw material

**Table 2.** Burning Conditions of Clinker Materials

	Burning condition as steps					Remark
	①	②	③	④	⑤	
No.1	10°C/min	5°C/min	1350°C-30 min	1350-10°C/min	-	
No.2	10°C/min	5°C/min	1400°C-30 min	1350-10°C/min	-	
No.3	10°C/min	5°C/min	1450°C-30 min	1350-10°C/min	-	
No.4	10°C/min	5°C/min	1500°C-30 min	1350-10°C/min	-	

에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시약을 1~3 wt%의 범위에서 1wt% 간격으로 전기로에서 1450°C조건에서 30분간 소성하였다. 소성된 클링커는 FE-SEM과 EDS를 사용하여 클링커 광물에 고용되어진 크롬의 고용상태를 분석하였다.

### 2.3 용출실험

각각의 실험 조건(소성온도, 클링커 modulus)에 따라 제조된 시멘트 클링커 약 1 g을 0.1 mg까지 정확하게 측정하여 삼각플라스크(200 ml)에 넣은 후, 증류수 100 ml를 첨가한다. 이후 삼각플라스크를 밀봉하고 stirrer로 10분간 혼합한다. Strirring이 끝나는 즉시 여과지(5B 정량용)로 여과하고, 여과원액으로부터 25 ml를 피펫으로 50 ml의 메스플라스크에 담아 황산(1:1) 0.6 ml를 첨가하여 섞은 후 여기에 디페닐카바지드 용액(1w/v%) 1.0 ml를 첨가하여 흔들어 섞고, 증류수를 표선까지 첨가한다. 5분 후에 그 중 일부를 흡수셀(10 mm)로 옮겨 540 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선에서 수용성 6가 크롬을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 소성 조건에 따른 raw materials 특성

#### 3.1.1 Raw materials의 소성 조건에 따른 f-CaO 변화

Fig. 1. 소성 조건에 따른 클링커 원료의 f-CaO의 변화를 측정하였다. No. 1의 소성조건에서 제조된 클링커

의 경우 5.61~7.07%로 가장 높은 결과를, No. 4의 소성 조건에서 제조된 클링커의 경우 0.34~0.42%로 가장 낮은 결과를 나타내었다. 또한 LSF 94.0 클링커에서 최대 7.07%로 가장 높은 결과를 LSF 86.0의 경우 0.34%의 결과를 나타내었다. 제조된 클링커의 f-CaO 함량은 클링커의 소성온도가 증가, LSF가 감소함에 따라 감소하는 결과를 나타내었다.

#### 3.1.2 소성온도 변화에 따라 제조된 클링커의 6가 크롬 용출 특성

LSF를 86.0~94.0(SM 2.5, IM 1.6으로 고정) 변화시키며 제조된 클링커의 크롬 및 수용성 6가 크롬을 분석하였다. Table 2와 Fig. 2에서와 같이 No. 1의 소성조건(1350°C)에서 제조된 클링커의 수용성 6가 크롬을 분석한 결과 수용성 6가 크롬은 최대 43.2 mg/kg으로 가장 높은 결과를, No. 4(1500°C)의 소성조건에서 제조된 클링커의 경우 5.10 mg/kg의 가장 낮은 결과를 나타내었으며, 소성온도가 증가함에 따라 감소하는 결과를 나타내었다.

#### 3.1.3 LSF 변화에 따라 제조된 클링커의 6가 크롬 용출 특성

Fig. 2에서와 같이 Modulus 변화에 따라 제조된 클링커의 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬을 분석한 결과 LSF가 증가할수록 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬은 감소하는 결과를 나타내었으며, No. 4의 소성조건(1500°C)에서 소

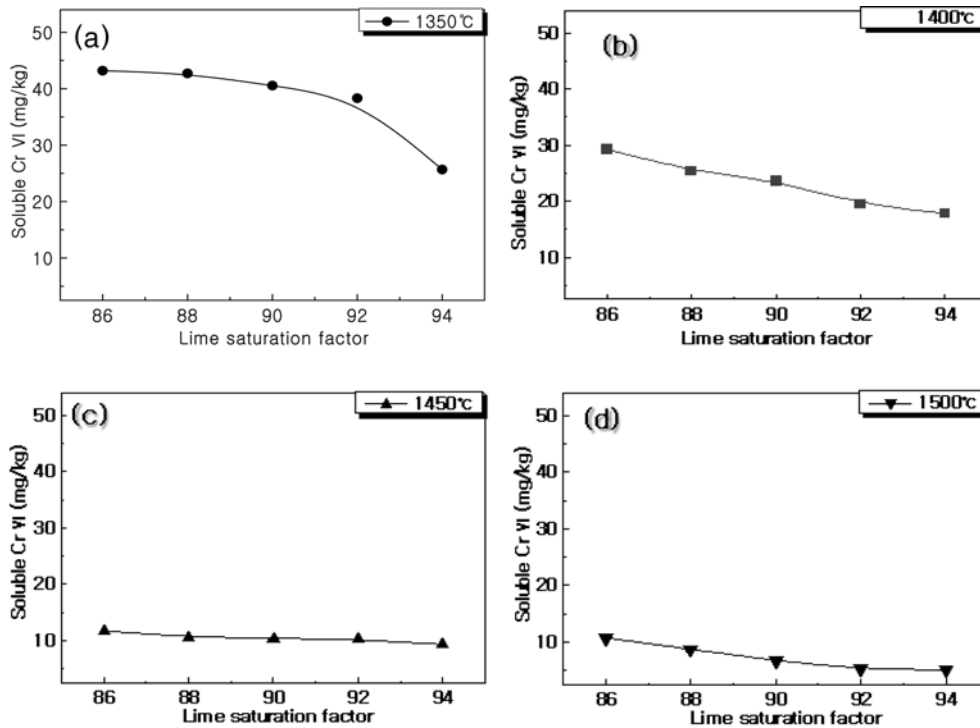


Fig. 2. Results of leaching clinker synthesized at various burning temperature for (a) NO.1, (b) No.2, (c) No.3 and (d) No.4.

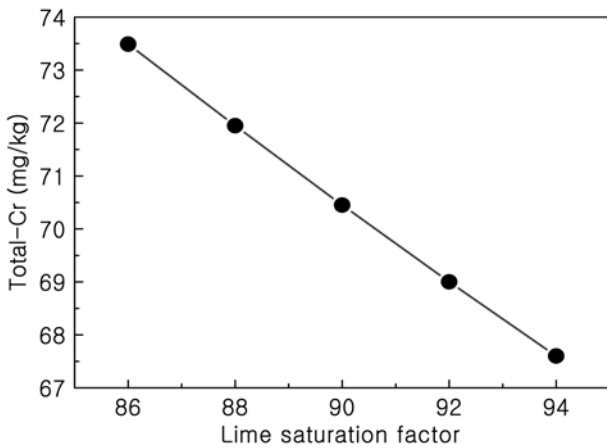


Fig. 3. Total-Cr concentration of clinker synthesized at 1450°C.

성된 LSF 94.0(SM 2.5, IM 1.6) 클링커에서 Total-Cr은 67.36 mg/kg, 수용성 6가 크롬은 5.10 mg/kg으로 가장 낮은 용출 결과를 나타내었다. 또한 No. 1의 소성조건(1350°C)에서 소성된 LSF 86.0(SM 2.5, IM 1.6) 클링커에서 Total-Cr은 73.28 mg/kg, 수용성 6가 크롬은 43.20 mg/kg으로 가장 높은 용출 결과를 나타내었다. 이는 클링커의 LSF가 증가함에 따라 석회질 원료(석회석)의 사용량 증가에 따라 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬이 감소함을 확인할 수 있었으며, LSF가 증가함에 따라 소성된 클링커의 수용성 6가 크롬 용출량은 감소함을 알 수 있었다. 특히 No. 4의 소성조건(1500°C)에서 제조된 클링커는 수용성 6가 크롬 용출량 증가폭이 크게 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 클링커의 소성온도가 1450°C 이하에서는 수용성 6가 크롬 용출량이 20 mg/kg을 상회하는 결과를 나타내었다.

### 3.2 철질 원료와 6가 크롬 용출 특성

철질원료는 goethite, finex, Cu-slag, green sludge, jarosite를 각각 사용하였으며, 이때 클링커 modulus는 LSF 92.0, SM 2.5, IM 1.6으로 고정하였다. Fig. 4에서와 같이 각각의 다른 철질원료를 사용하여 클링커를 제조하였으며, 제조된 클링커의 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬을 용출한 결과 jarosite를 철질원료로 사용하여 제조한 클링커에서 Total-Cr이 가장 높게 검출(84.11 mg/kg)되었다. 수용성 6가 크롬은 green sludge를 사용한 클링커에서 가장 높게 용출(17.09 mg/kg)되었다. 또한 Cu slag를 철질원료로 사용한 클링커에서 Total-Cr은 가장 낮게 검출(64.08 mg/kg)되었으며, 수용성 6가 크롬은 finex를 철질원료로 사용한 클링커에서 가장 낮은 검출 결과(8.48 mg/kg)를 나타내었다. 원료 자체의 알칼리 함량이 높은 green sludge(Na<sub>2</sub>O 1.67 wt%, K<sub>2</sub>O 1.59 wt%)와 jarosite(Na<sub>2</sub>O 1.16 wt%, K<sub>2</sub>O 0.48 wt%)를 철질원료로 사용한

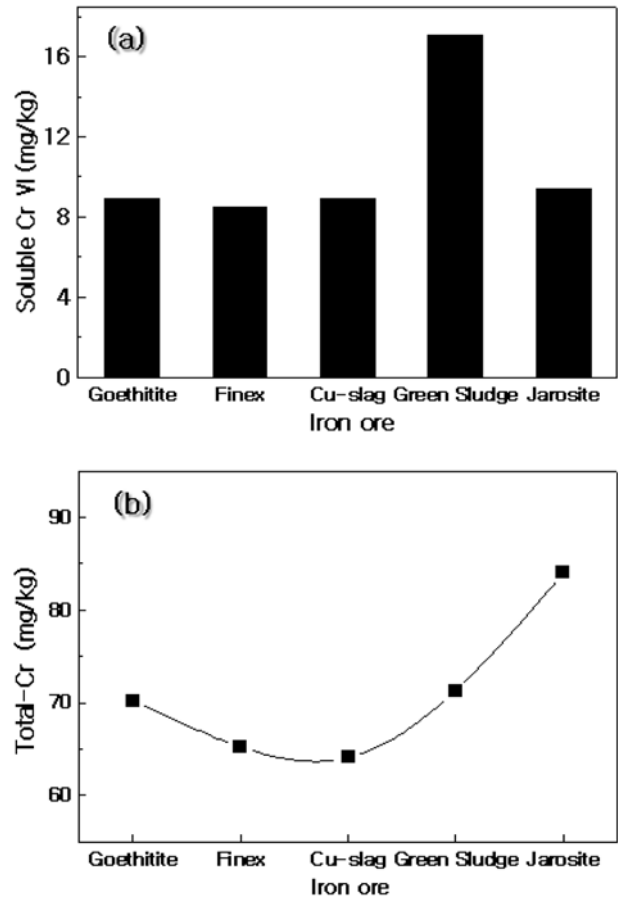


Fig. 4. Results of changed in type and contents of iron ore ; (a) concentration of water soluble Cr VI and (b) concentration of Total-Cr.

클링커에서 Total-Cr과 6가 크롬은 높게 용출되는 결과를 나타내었다.

### 3.3 크롬 고용 특성

Cr 함량에 따른 수용성 6가 크롬의 용출 특성을 평가하기 위해, Table 2의 소성조건(No. 3)에서 LSF 86.0, LSF 92.0 클링커(SM 2.5, IM 1.6 고정)를 제조하였으며, 각각의 클링커의 raw meal에 Cr함량을 1~3wt%범위에서 각각 1wt%씩 증가시켜 클링커를 제조하였다. 제조된 클링커의 수용성 6가 크롬을 분석한 결과 Cr 첨가량이 증가함에 따라 수용성 6가 크롬 용출량은 증가하였으며, 또한 LSF 86.0 클링커보다 LSF 92.0 클링커에서 높은 용출 결과를 나타내었다. 크롬의 첨가량을 각각 1~3 wt%로 변화시키며 제조된 클링커를 광학현미경을 사용하여 광물학적 특성을 분석하였다. LSF 92.0 클링커에서는 크롬 함량이 증가함에 따라 alite의 크기가 커졌으나, 함량은 감소하였다. 크롬 3 wt%인 클링커(LSF 92.0)의 각 광물별 크롬 고용 특성을 평가하기 위해 EDS를 통해 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5, 6 및 Table 3, 4에 나타내었다. Fig. 5와 Table 3에서와 같이 No. 1, 3은 belite

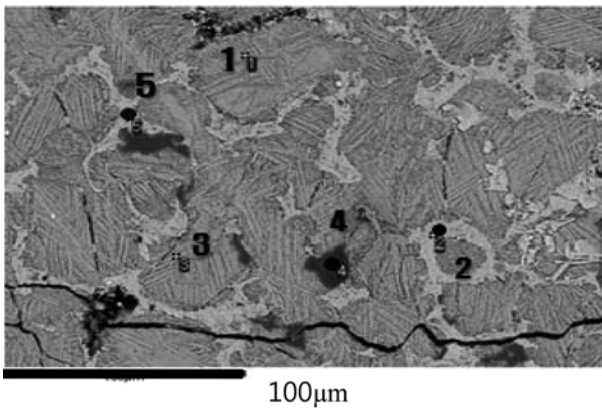


Fig. 5. FE-SEM photograph of clinker synthesized by adding chromium at 1450°C ; clinker modulus LSF 92, SM 2.5, IM 1.6

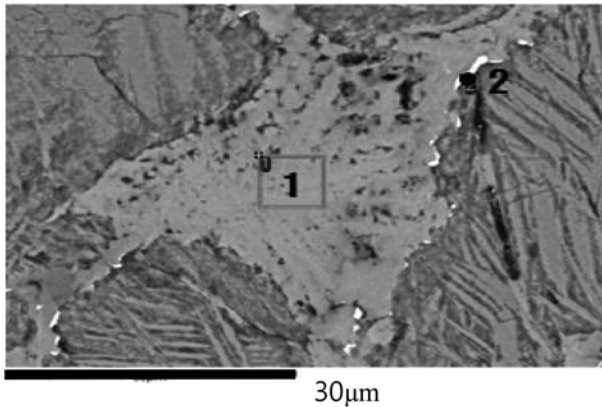


Fig. 6. FE-SEM photograph of clinker synthesized by adding Chromium at 1450°C ; clinker modulus LSF 92, SM 2.5, IM 1.6

이며 No. 2, 5는 interstitial phase, No. 4는 perclase이다. 크롬은 interstitial phase보다 belite에서 더 고용(약 20%이상)되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 6, Table 4에서와 같이 No. 1은 aluminate이며, No. 2는 ferrite로 크롬은 aluminate보다 ferrite에서 더 고용(약 80%이상)되어 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. 출발원료 분석결과, Raw materials 중 산업부산물뿐만 아니라 천연원료에도 크롬이 함유되어 있었으며, 석회석의 Total-Cr은 20 mg/kg 수준이었다.

2. 각각의 소성온도 1350~1500°C의 클링커 modulus를 변화시키며 제조한 클링커를 분석한 결과 소성온도가 증가함에 따라 수용성 6가 크롬은 감소하는 결과를 나타내었으며, LSF가 증가함에 따라 제조된 클링커의 Total-Cr과 수용성 6가 크롬은 감소하였다. 또한 1450°C이상의 소성온도에서 제조된 클링커의 경우 수용성 6가 크롬은 20 mg/kg 이하의 결과를 나타내었다.

3. 철질원료를 변화시키며 제조한 클링커의 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬 분석결과 철질원료의 알칼리 함량이 높은 green sludge와 jarosite에서 Total-Cr 및 수용성 6가 크롬은 높게 용출되었으며, 이는 원료자체의 알칼리 함량과 수용성 6가 크롬 용출 사이에는 밀접한 상관성이 있음을 확인할 수 있었다.

4. LSF 92, SM 2.5, IM 1.6 클링커의 각 광물별 크롬 고용 특성을 EDAX로 분석한 결과 크롬은 interstitial phase보다 belite에서 더 고용(약 20%이상)되어 있었으며, aluminate보다 ferrite에서 더 고용(약 80%이상)되어 있음을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. G. Y. Shin and K. S. Han, J. Kor. Ceram. Soc., **27**(8), 1055 (1990).
2. A. A. Tabikn and R. J. Weht, Cem. Conc. Res., **1**, 317 (1971).
3. L. J. Parrott, R. G. Palel, D. C. Killoh and H. M. Jennings, J. Am. Ceram. Soc., **67**(4), 233 (1984).
4. S. -H. Lee, in Proceedings of the Korean Ceramic Society; Cement Symposium (Sorak, Korea, Jul 2005) p.5. (in

Table 3. Apportionment Ratio of Chromium in Clinker Minerals. (wt%)

No.	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Total
1	54.80	0.38	0.50	0.60	9.33	1.20	28.79	4.39	-	100.00
3	54.14	-	0.31	0.58	9.86	0.87	29.93	4.31	-	100.00
4	51.46	-	48.54	-	-	-	-	-	-	100.00
2	49.20	-	1.73	8.64	1.62	0.28	27.41	3.65	7.47	100.00
5	49.57	-	0.93	10.55	1.12	-	27.07	3.43	7.33	100.00

Table 4. Apportionment Ratio of Chromium in Clinker Minerals. (wt%)

No.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Total
1	48.66	1.7	7.74	1.43	-	25.88	4.5	10.12	100.00
2	28.34	-	1.28	4.67	4.63	18.81	8.3	34.15	100.00

- Korean).
5. D. Stephan, Cem. Conc. Res., **29**, 1949 (1999).
  6. D. Stephan H. Maleki, D. Knofel, B. Eber and R. Hardtl, Cem. Conc. Res., **29**, 545 (1999).
  7. D. H. Campbell, Microscopical Examination and Intertation of Portland Cement and Clinker, Portland Cement Association of USA, Illinois (1986).
  8. Japan Society of Civil Engineers, Leaching of Minor Element from Concrete, 2003, p.25.
  9. Japan Cement Association, Determonation of hexavalent chromium Cr VI in portland cements, JCASI-51-1981.
  10. S. Takahashi, Cem. Conc. Res., **640**, 20 (2000).