

## 클링커 제조 조건에 따른 수용성 6가 크롬 용출 특성

이종규<sup>†</sup> · 추용식 · 송 훈  
한국세라믹기술원 그린세라믹본부

### Leaching Properties of Water-Soluble Hexavalent Chromium by Manufacturing Condition of Cement Clinker

Jong-Kyu Lee<sup>†</sup>, Yong-Sik Chu and Hun Song

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

(2011년 10월 19일 접수 : 2011년 11월 23일 최종수정 : 2011년 11월 29일 채택)

**Abstract** 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 purpose of the present study was to investigate leaching properties of water-soluble hexavalent chromium by different manufacturing conditions of cement clinker. 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 limestone, sand and clay, iron ore was pulverized and mixed, and the raw meal was burnt at 1450°C in a furnace with an oxidizing atmosphere. Leaching of soluble hexavalent chromium showed a tendency to decrease with an increasing LSF and IM. However, leaching of soluble hexavalent chromium increased with an increasing S.M. Alkali contents of iron source minerals is closely related to the leaching properties of soluble hexavalent chromium. Green sludge has the highest content of alkali added; leaching of water-soluble hexavalent chromium was mostly high. In order to reduce the water-soluble hexavalent chromium in cement, reducing the alkali content in raw materials is important.

**Key words** cement, modulus, chromium, hexavalent chromium, alkali.

## 1. 서 론

시멘트는 석회석, 규석, 점토, 철질 원료를 분쇄·소성 후 석고 및 혼합재를 혼합하여 최종 시멘트 제품으로 제조된다. 이때 각각의 천연 원료 중 일부를 대체하여 폐주물사, 슬래그, 슬러지류 등의 순환자원이 사용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 이러한 천연 원료와 순환자원에는 시멘트의 주요 구성 성분 외에 극미량의 크롬을 함유하고 있으며, 순환자원 중 일부에는 천연 원료보다 많은 크롬이 존재하기도 한다. 이들 천연 원료 및 순환 자원에 존재하는 크롬은 킬른의 소성과정을 거치면서 6가 크롬으로 전환되는 특징이 있으며, 이에 따라 소성과정을 거쳐 제조된 클링커를 사용한 최종 시멘트에도 6가 크롬이 존재하게 된다. 수용성 6가 크롬은 접촉시 알레르기를 발생시키는 원인으로 보고되고 있다.<sup>4-8)</sup>

시멘트 중 6가 크롬을 저감시키기 위한 방법으로는 시멘트 공장에서 산업부산물·폐기물의 사용량을 줄이고,

가능한 한 크롬 함량이 낮은 것을 사용해야 한다. 또한 킬른 분위기를 제어하여 총 크롬(Total-Cr)이 6가 크롬으로 전환되는 비율(전환율)을 낮추는 방법이 있을 수 있으나, 이 방법은 아직까지 국내 시멘트 제조공정에서 적용된 바 없다. 이외에도 유럽에서는 황산철 등 환원제를 첨가하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 전이·감소시키는 방법이 있기도 하다.<sup>9-12)</sup> 하지만 환원제는 안정성이 낮아 시간 경과에 따라 환원제로서의 역할이 줄어들거나 없어진다는 보고가 있다.<sup>13)</sup> 이 또한 국내 시멘트 제조공정이나 기후적 환경(온도 및 습도) 조건 등에서 사용된 예가 없다.

미량의 중금속들은 클링커 생성반응에 영향을 미치며, 수화반응 속도 및 수화생성물에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>14-15)</sup> 또한 산업 폐기물·부산물들은 각각의 발생과정에 따라 중금속 함량이 다르다. 그러나 아직까지 클링커를 제조함에 있어 폐부산물에 존재하는 크롬의 거동과 영향에 대한 연구는 거의 이루어지고 있지 않다. 미국, 독일, 일본 등에서는 미량원소를 많이 포함하고 있는 무기질 산업부산물 등이 사용되고 있으나, 국내에서는 연료 및 원료대체를 위한 산업부산물들의 이용은 미량원소 함량이 비교적 낮은 부산물에 국한되어 있으며, 크

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : ljk25@kicet.re.kr (J. -K. Lee)

**Table 1.** Chemical Composition of Starting materials (unit : mg/kg).

	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	21.7	0.031
Finex	5.50	4.93	47.20	4.86	1.30	0.82	0.43	0.65	7.53	0.040
Cu Slag	31.40	4.08	44.70	1.71	2.05	1.60	0.91	0.96	5.23	0.045
Green sludge	27.90	10.60	38.40	1.73	1.41	0.26	1.59	1.67	40.20	0.060
Jarosite	6.81	1.90	22.00	6.56	1.12	25.20	0.48	1.16	28.40	0.040

틈과 관련한 제조 방법 및 공정에서의 발생 원인에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 클링커 제조에 사용되는 원료의 종류와 함량 변화 및 클링커 modulus 변화에 따른 수용성 6가 크롬의 용출 특성을 검토하였으며, 또한 클링커 내의 알칼리 함량 변화에 따른 수용성 6가 크롬의 용출 특성도 확인하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험재료

일반적으로 시멘트 클링커의 제조 원료는 천연원료인 석회석, 규석, 점토, 보크사이트가 사용되나, 본 연구에서는 클링커 제조 원료로서 CaO원으로 국내시멘트사의 석회석, SiO<sub>2</sub>원으로 규석, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>원으로 혈암을 사용하였다. 또한 이들 천연원료(석회석, 규석, 혈암)들의 일부를 산업부산물인 폐주물사, 플라이애쉬, goethite, finex, Cu slag, green sludge(아연제련 부산물), jarosite로 대체 사용하여 클링커를 제조하였으며, 각각의 화학 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

### 2.2 원료배합

Modulus 변화에 따른 크롬거동을 관찰하기위해서 Table 2와 같이 LSF(86.0~94.0), SM(2.2~2.8) 및 IM(1.2~1.8)을 변화시켜 클링커를 제조하였다.

또한 원료의 종류 및 함량에 따른 Total- Cr 및 수용성 6가 크롬의 용출 특성을 분석하기 위해 클링커 제조 원료 중 규석을 폐주물사(10~40 wt%)로 대체·사용하였고 점토질 원료로 혈암을 플라이애쉬(10~40 wt%)로 대체하였다. 철질 원료로는 goethite, finex, Cu slag, green sludge, jarosite 등을 각각의 철질원료로 독자적으로 사용하여 클링커를 제조하였다. 또한 알칼리의 영향을 알아보기 위하여 Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O 를 일정량 혼합하여 클링커를

**Table 2.** Clinker modulus.

	LSF	SM	IM
LSF	86.0		
	88.0		
	90.0	2.5	1.6
	92.0		
	94.0		
SM		2.2	
		2.4	
	92.0	2.5	1.6
		2.6	
IM		2.8	1.2
			1.4
	92.0	2.5	1.6
		1.8	

제조하였다.

### 2.3 Raw meal 제조 및 소성 조건

각각의 시험조건에 따른 혼합원료는 90 μm 잔사 수준이 10±1%가 되도록 ball mill에서 분쇄하였다. 분쇄된 혼합원료는 혼합수 21%와 혼합하여 성구(20 g)를 제조하였으며, 이후 100°C 건조기에서 향량이 될 때까지 충분히 건조하였다. 건조가 완료된 성구는 10°C/min의 승온속도로 1450°C까지 소성하였으며, 1450°C에서 30분 유지 후 급랭하여 클링커를 제조하였다. 본 연구에서 제조된 클링커(LSF 92.0, SM 2.5, IM 1.6 조건)의 f-CaO 값은 시멘트 공장에서 제조되는 일반적 수준인 1.0±0.2%를 나타내었다.

### 2.4 수용성 6가 크롬 분석방법

본 연구의 수용성 6가 크롬의 정량적 분석을 위해서 시

멘트 중 6가 크롬의 정량분석방법(KS L 5221 : 2007)에 따라 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Modulus 변화에 따른 특성

석회포화도는(LSF)는 시멘트의 소성성 및 강도 등에 큰 영향을 미치는 인자중의 하나이며 또한 LSF 변화에 따라 크롬의 거동 또한 변화할 것이라 예상된다. Fig. 1에 S.M(규산율)을 2.5, I.M(철율)을 1.6으로 하여 LSF를 달리하여 1450°C로 소성하였을 경우의 총크롬의 양과 및 수용성 6가 크롬의 용출량을 나타내었다. LSF가 높아질수록 크롬 함량이 많은 철질 및 규석질 원료가 줄어들기 때문에 총크롬 함량이 줄어들고 있는 경향을 보이고 있으며, 이에 따라 수용성 6가 크롬의 용출량도 줄어들고 있음을 알 수 있다. LSF 94.0에서 가장 낮게 용출(9.29 mg/kg)되었으며, LSF 86.0에서는 가장 높게 용출(11.7 mg/kg)되었다. 즉, 석회질 원료의 사용량 증가에 따라 Total

-Cr 및 수용성 6가 크롬이 감소함을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 S.M을 2.2~2.8까지 변화시켰을 때의 수용성 6가 크롬의 용출 특성을 나타내었다. S.M이 높을수록 수용성 6가 크롬의 용출량이 증가 하고 있음을 알 수 있다. S.M(규산율:  $SiO_2 / Al_2O_3 \times Fe_2O_3$ ) 계수의 특징은 일반적으로 S.M이 낮을수록 소성이 잘되며, 시멘트 클링커 광물 중  $C_3A$ 가 많이 생성되어 조기 강도형 시멘트화 할 수 있으며, S.M이 높아지면  $SiO_2$  양이 많아져서 소성 시 고온이 필요하고, 또한 시멘트클링커에서  $C_2S$ 광물을 많이 함유하게 된다. 일반적으로 크롬은  $C_2S$  클링커 광물에 많이 고용 되어 있으며, 6가 크롬은 소성온도가 높을수록 용출이 잘 일어나지 않는다.<sup>16)</sup> 따라서 S.M이 높을수록 수용성 6가 크롬 용출량이 높은 것은 소성성이 나빠지고  $C_2S$ 의 양이 증가하기 때문이라 생각되어진다.

Fig. 3에 I.M을 1.2~1.8까지 변화시켰을 때의 수용성 6가 크롬의 용출특성을 나타내었다. I.M이 높을수록 수용성 6가 크롬의 용출량은 줄어들고 있음을 알 수 있다.

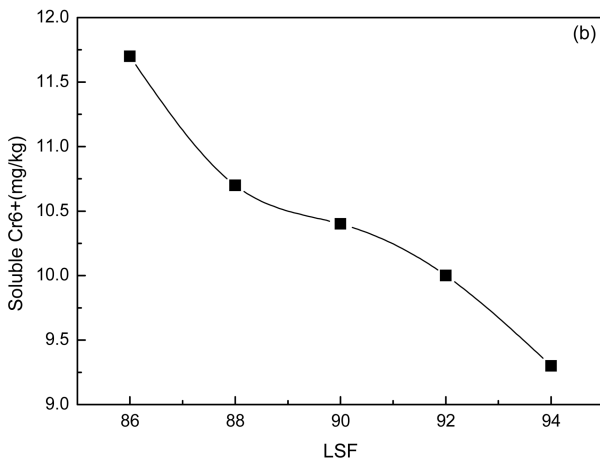
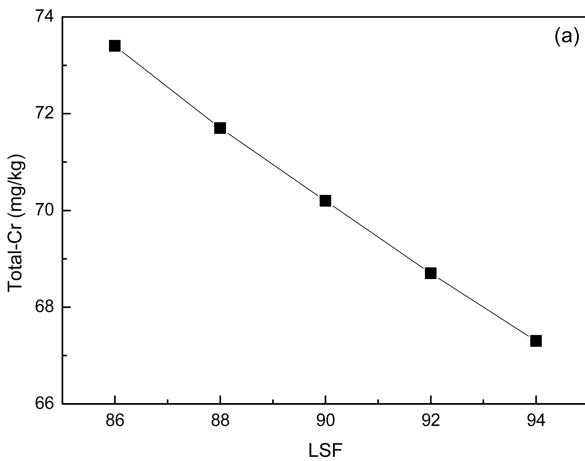


Fig. 1. Amount of total-Cr(a) and soluble  $Cr^{6+}$ (b) with different LSF.

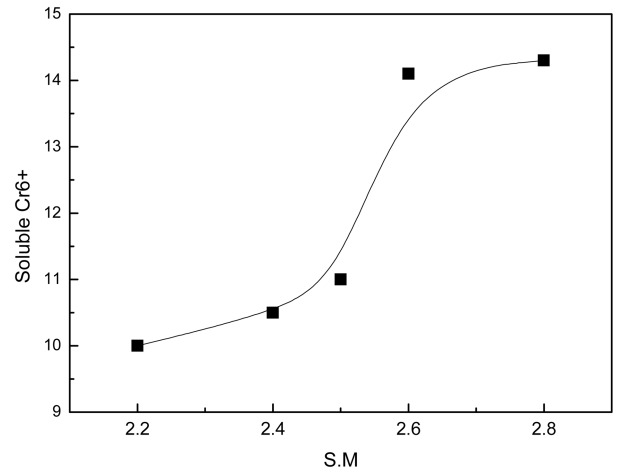


Fig. 2. Leaching amount of soluble  $Cr^{6+}$  with different S.M.

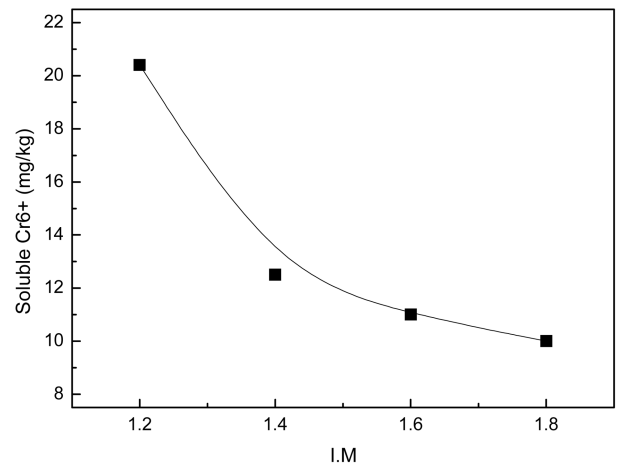


Fig. 3. Leaching amount of soluble  $Cr^{6+}$  with different I.M.

IM은  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 성분에 대한 비율로써 시멘트 광물에 있어서  $C_3A$ 광물과  $C_4AF$ 광물에 영향을 끼친다. IM이 크면  $Al_2O_3$ 성분이 많아지기 때문에, 클링커 내의  $C_3A$ 의 생성량이 많아지고, 반대로 IM이 작으면  $Fe_2O_3$  성분이 많아져서  $C_4AF$ 광물 생성량이 많아진다. 따라서 IM 낮을수록 6가크롬의 용출량이 증가하는 것은, 크롬은  $C_3A$ 보다  $C_4AF$ 에 많이 고용되어지는 것과 관계가 있으며, 또한 IM이 낮을수록 크롬 함량이 높은 철질원료 함량이 증가하기 때문이라 생각된다.

3.2 원료의 종류 및 함량에 변화에 따른 특성

3.2.1 규석질 원료의 변화

천연원료인 규석(총 크롬 40 mg/kg)을 폐주물사(총 크롬 700 mg/kg)로 10~40%까지 각각 10%씩 대체하여 클링커를 제조하였으며, 제조된 클링커의 총 크롬 및 수용성 6가 크롬을 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 클링커의 총 크롬 및 수용성 6가 크롬을 분석한 결과 총 크롬은 55.67~66.57 mg/kg이었으며, 수용성 6가 크롬의 용출량은 10.11~19.0 mg/kg이었다. 천연의 원료인

규석을 대체하여 사용한 폐주물사의 사용량이 10%인 클링커의 경우 총 크롬은 55.67 mg/kg이었으며, 수용성 6가 크롬은 10.11 mg/kg으로 가장 낮은 결과를 나타내었다. 또한 폐주물사의 함량이 40% 대체 사용하여 제조된 클링커의 경우 총 크롬은 66.57 mg/kg의 결과를 나타내었으며, 수용성 6가 크롬은 19.0 mg/kg으로 가장 높은 결과를 나타내었다. 사용되는 폐 주물사의 함량이 증가할수록 총 크롬 증가하는 결과를 나타내었으며, 수용성 6가 크롬도 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 원료에 함유된 크롬의 함량이 높은 폐 주물사의 사용량이 증가함에 따라 나타나는 결과로 추론되어 진다.

3.2.2 점토질 원료의 변화

국내 시멘트사에서는 일반적으로 점토질 원료로 혈암을 사용하고 있으나, 플라이 애쉬도 일부 대체하여 사용하고 있다. Fig. 5에 혈암에 대하여 플라이애쉬를 첨가하였을 경우 총 크롬 및 수용성 6가 크롬을 분석한 결과를 나타내었다. 플라이애쉬의 첨가량이 증가 할수록 총 크롬량은 약간 증가를 하고 있으나, 반대로 수용성 6가

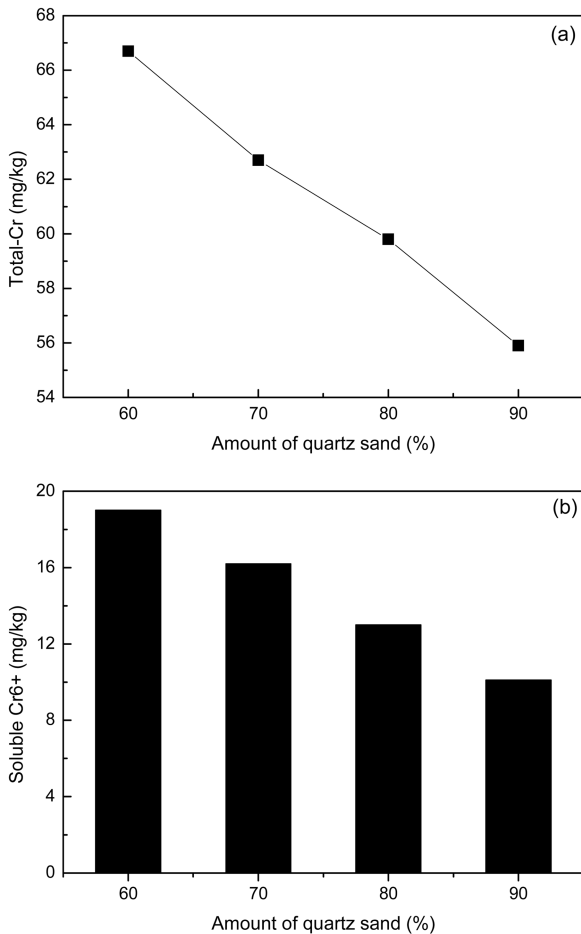


Fig. 4. Total-Cr(a) and soluble  $Cr^{6+}$ (b) with amount of quartz sand.

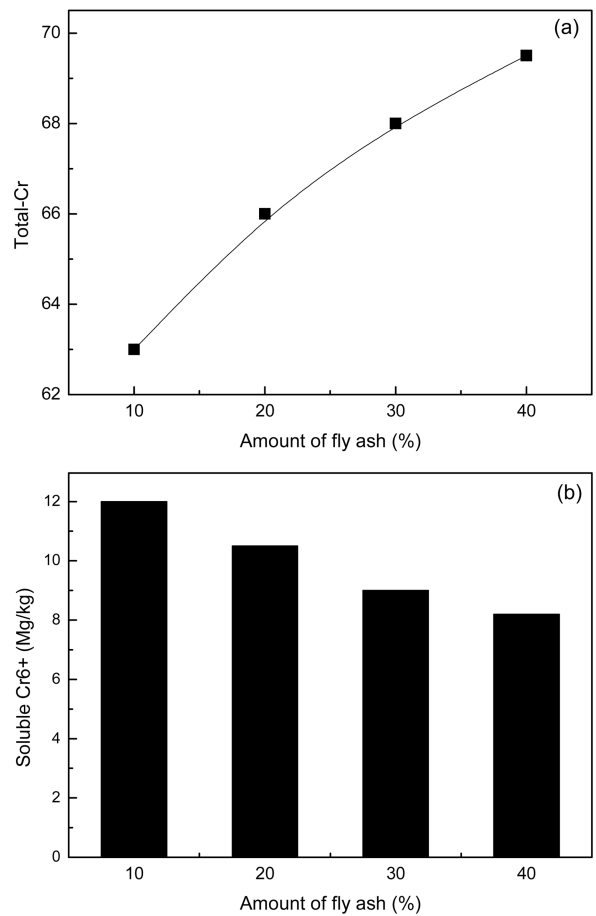


Fig. 5. Total-Cr(a) and soluble  $Cr^{6+}$ (b) with amount of fly ash.

크롬의 양은 약간 감소하고 있음을 알고 있다. 이는 Table 1에 나타낸 것과 같이 출발원료에서 혈암 보다는 플라이애쉬에서 총알칼리량이 적은 것과 관계있다고 생각되어진다.

### 3.2.3 철질 원료의 변화

철질원료는 Goethite, Finex, Cu-slag, Green sludge, Jarosite를 각각 사용하여 클링커를 제조하였으며, 이때 클링커 modulus는 LSF 92.0, S.M 2.5, I.M 1.6으로 고정하였다. Fig. 6에 각각 다른 철질 원료를 사용하였을 경우의 총 크롬 및 수용성 6가 크롬을 분석한 결과를 나타내었다. 총 크롬은 jarosite에서 84.11 mg/kg으로 가장 높게 검출되었으며, 수용성 6가 크롬은 green sludge 사용 클링커에서 17.09 mg/kg으로 가장 많이 용출되었다. 이는 철질원료의 알칼리 함량과 밀접한 관계가 있다고 생각되며, 총 크롬양은 Jarosite가 높았지만 green sludge 보다 6가 크롬은 낮게 나왔다. 이는 Table 1에 나타낸 것과 같이 원료의 알칼리( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) 함량이 가장 높은 green sludge를 사용하여 클링커를 제조 하였을 경우 수

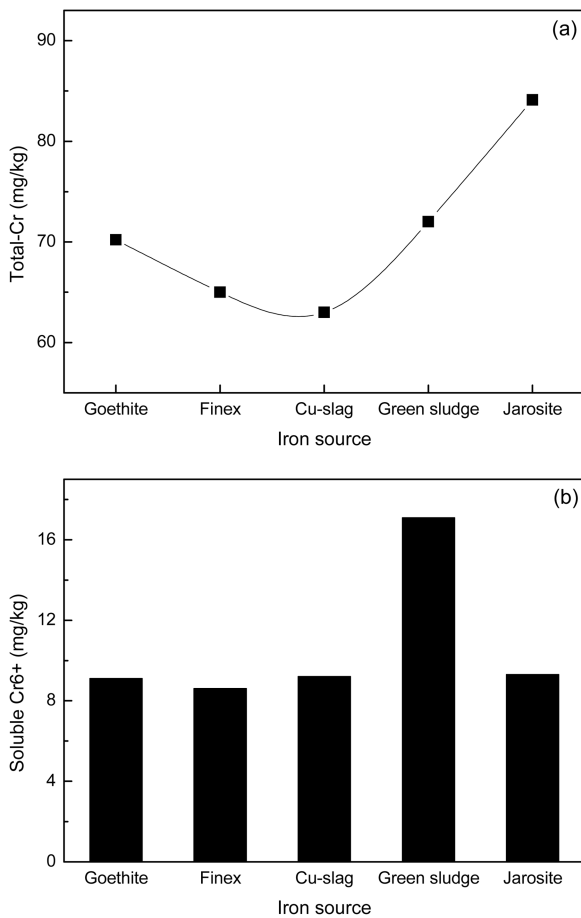


Fig. 6. Total-Cr(a) and soluble Cr<sup>6+</sup>(b) with different iron source ore.

용성 6가 크롬이 가장 높게 용출될 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3 알칼리 함량에 따른 특성

#### 3.3.1 Na<sub>2</sub>O 함량에 따른 특성

알칼리 함량에 따른 특성 분석을 위한 target modulus는 LSF 92.0, S.M 2.5, I.M 1.6으로 고정하였으며, 동일 modulus조건에서 Na<sub>2</sub>O 함량을 1.3~3.0%로 변화시킨 클링커의 총 크롬 및 수용성 6가 크롬의 분석 Fig. 7에 나타내었다. Na<sub>2</sub>O 함량이 증가함에 따라 수용성 6가 크롬은 증가(10.2~73.31 mg/kg)했으며, 특히 Na<sub>2</sub>O 함량이 1.5% 이상에서 수용성 6가 크롬의 용출량은 급격히 증가하는 결과를 나타내었으며, 클링커 원료에 포함되어 있는 알칼리 함량뿐만 아니라 제조된 클링커의 알칼리 함량과도 total Cr 및 수용성 6가 크롬의 용출 특성은 밀

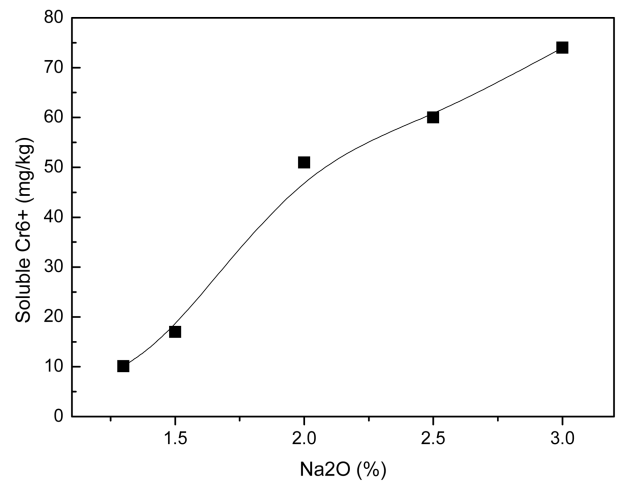


Fig. 7. Leaching amount of soluble Cr<sup>6+</sup> with amount of Na<sub>2</sub>O addition.

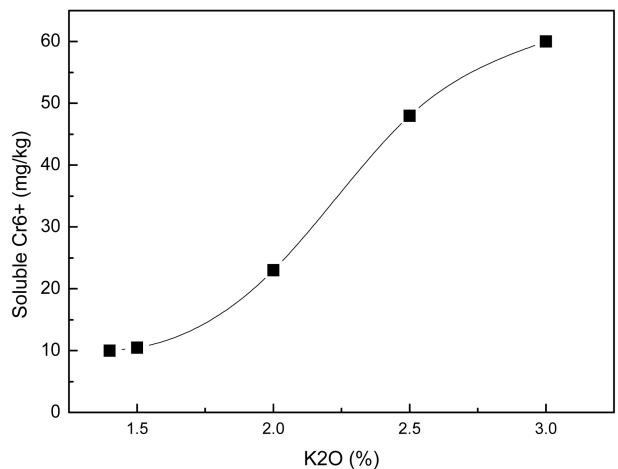


Fig. 8. Leaching amount of soluble Cr<sup>6+</sup> with amount of K<sub>2</sub>O addition.

접한 관련이 있음을 알 수 있었다.

### 3.3.2 K<sub>2</sub>O 함량에 따른 특성

K<sub>2</sub>O 함량을 1.4~3.0 wt%까지 변화시킨 클링커의 총 크롬 및 수용성 6가 크롬의 분석 Fig. 8에 나타내었다. Na<sub>2</sub>O와 마찬가지로 K<sub>2</sub>O 함량을 증가할수록 수용성 6가 크롬의 용출량도 증가하고 있음을 알 수 있다. 1.4% K<sub>2</sub>O를 첨가하여 제조된 클링커의 수용성 6가 크롬을 분석한 결과 10.2 mg/kg으로 가장 낮은 결과를 나타내었으며, 3.0 wt% K<sub>2</sub>O를 첨가하여 제조된 클링커의 경우 60.43 mg/kg으로 가장 높은 결과를 나타내었다. 이는 Na<sub>2</sub>O를 첨가하여 제조된 클링커의 경우가 동일한 결과를 나타내었으며, 원료 자체의 알칼리 함량뿐만 아니라 클링커의 알칼리 함량이 높은 클링커의 경우 수용성 6가 크롬이 높게 용출되어질 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 시멘트 중의 6가 크롬 용출량을 줄이기 위해서는 원료중의 총 알칼리 함량의 제어가 중요함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

클링커 제조에 사용되는 원료의 종류와 함량 변화 및 클링커 modulus 변화에 따른 수용성 6가 크롬의 용출 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 클링커의 modulus를 변화시키며 분석한 결과, LSF가 증가할수록 총 크롬 및 수용성 6가 크롬의 용출량은 감소하는 경향을 나타내었다. S.M이 증가할수록 수용성 6가 크롬의 용출은 증가하였으며, I.M이 증가함에 따라 수용성 6가 크롬은 감소하였다.
- 2) 배합 원료의 종류 및 함량을 변화시킨 결과, 천연 원료인 규석원료 대신 폐 주물사를 사용하였을 경우 총 크롬량의 증가에 따라 수용성 6가 크롬의 용출량도 증가하였다. 점토질 원료로 혈암대신 플라이에쉬를 사용하였을 경우 원료내의 알칼리 함량이 낮아 용출되는 6가 크롬의 양은 적게 나타났다.
- 3) 철질원료중 Jarosites의 경우 총 크롬량은 가장 높은 반면 용출되는 6가 크롬의 양은 비교적 적게 나타

났으며, 원료중의 알칼리 함량이 가장 높은 Green sludge에서 수용성 6가 크롬은 많이 용출되었다.

- 4) 수용성 6가 크롬의 용출과 알칼리 함량은 밀접한 상관성을 나타내었으며, 특히 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O는 수용성 6가 크롬의 증진에 지대한 영향을 미침을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

1. G. -C. Yum, S. -K. Lee and J. -S. Rho, J. Kor. Inst. Resources Recycling, **6**(4), 17 (1997) (in Korean).
2. S. -S. Hong, T. -H. Lee, G. -G. Lim, H. -K. Oh and B. -H. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem., **10**(5), 696 (1999) (in Korean).
3. K. Svinning and K. A. Datu, in Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (Durban, South Africa, May 2003) Vol. 2, p. 1080.
4. S. Wang and C. Vipulanandan, Cement Concr. Res., **30**, 385 (2000).
5. J. O Eckert Jr., Q. Guo, J. Hazard. Mater., **59**, 55 (1998).
6. S. S Potgieter, N. Panichev, J. H. Potgieter, S. Panicheva, Cement Concr. Res., **33**, 1589 (2003).
7. J. -H. Lee, Y. -S. Chu, H. Song and J. -K. Lee, Kor. J. Mater. Res., **20**(4), 181 (2010) (in Korean).
8. S. Hanehara and O. Yamaguich, World Cement, March, 23 (2006).
9. K.Kolovos, S. Tsivilis and G. Kakali, Cement Concr. Compos., **27**, 163 (2005).
10. N. Jain and M. Garg, Construct. Build. Mater., **22**, 1851 (2008).
11. R. Roskovic, I. S. Oslakovic, J. Radic and M. Serdar, Cement Concr. Compos., **33**, 1020 (2011).
12. S. H. Lee, in Proceedings of the Korean Ceramic Society; Cement Symposium (Sorak, Korea, July 2005) p. 5 (in Korean).
13. R. Roskovic, I. S. Oslakovic, J. Radic and M. Serdar, Cement Concr. Compos., **33**, 1020 (2011).
14. D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel and R. Härdtl, Cement Concr. Res., **29**, 1949 (1999).
15. D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber and R. Härdtl, Cement Concr. Res., **29**, 545 (1999).
16. S. Sinyoung, P. Songsiriritthigul, S. Asavapisit and P. Kajitvichyanukul, J. Hazard. Mater., **191**, 296 (2011).