

시멘트내 유해물질(6가크롬) 발생감소를 위한 대책 및 향후 계획

김진갑 · 탁윤창 · 전민수 · 강덕용*

<POSREC>

1. 서 론

현재 국내 양회업계의 동체에 사용하고 있는 연와 재질은 예열대에 산성, 전이대 냉각대 구간에 Chromefree(Spinel질 포함), 소성대 구간에는 Mg-Cr재질이 사용되고 있다.

Mg-Cr연와에 사용되고 있는 6가크롬 유해성 때문에 유럽 및 구미지역 소성대 구간에는 오래 전부터 Chromefree 및 Dolomite 연와를 사용하여 왔다. 그런데 아직 국내에서는 Chrome에 대한 규제가 없기 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있는 재질중 하나이다.

현재 시멘트 내에 6가크롬 함량은 20ppm이하로 관리하고 있으며 아직 법적인 규제는 없다. 유럽에서는 콘크리트내에 2ppm이하 관리하도록 규정하고 있다. 현재 환경의 중요성으로 인하여 시멘트내의 크롬에 대한 영향이 다각적으로 검토되고 있는바, 향후 Mg-Cr 재질의 사용감소 및 규제가 예상됨에 따라 그에 따른 대책 및 향후방향에 대하여 검토하였다.

2. 6가크롬의 생성원인

2.1 연와에 함유된 크롬화합물의 특징

크롬은 산화 형태에 따라 2가에서 6가까지 다양한 원자가를 가지고 있다. 2+가 원자가를 가지고 있는 크롬은 불안정하여 쉽게 3가로 환원되는 특성을 가지고 있다. 때문에 자연상태에서는 3+ 와 6+의 원자가를 가지는 형태만 존재하며, 산소와 결합된 6가크롬은 강력한 산화제로 사용

되고 있다.

내화물업계에서는 Chrome Ore와 Chromite가 혼용되어져 사용되어지고 있으며, 크롬철광석은 $FeO \cdot Cr_2O_3$ 의 형태이며, Spinel 구조로 되어있기 때문에 대단히 안정적이며 인체에 무해하다.

2.2 6가크롬이 인체에 미치는 영향

크롬에 대한 유독성과 발암물질 가능성에 대해서는 그리 잘 알려져 있지 않다.

크롬이 인체 및 동물에 미치는 유해성에 대해서도 연구가 계속 진행중이며, 크롬이 생체이 미치는 영향은 크롬화합물의 존재형태에 따라 존재한다. 3가크롬은 침투하거나 자극적이지 않다. 현재까지 알려져 있는 모든 크롬은 생화학적 반응은 3+크롬의 환원으로 끝난다. 또한 3+가 크롬은 찬물, 더운물, 산, 알카리 및 알코올 등에 모두 용해도가 낮아 생체의 피막 또는 인간의 피부에 쉽게 흡수되지 못하며 유해하지 않다고 알려져 있다.

유해하다고 알려져 있는 6가크롬은 고온의 산화분위기 및 조업중 알카리반응등에 의해 생성된다. 6가크롬은 Chrome Acid(CrO_3)의 형태에서 금속의 표면처리재 용액, 가죽처리재, Oil Well Drilling Fluid 및 목재보존제 등으로 사용되고 있다.

6가크롬은 대표적인 발암물질로 알려져 있으며, 6가크롬은 견고하게 굳어진 Concrete는 방출하지 않지만 마모되어지면 미세 분진내에 크롬이 함유되어 인체에 침투한다.

체내에 면역세포들은 크롬을 기억하여 생활

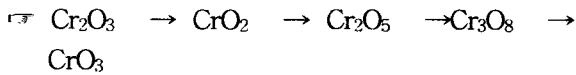
중에 크롬의 자극을 받아 각종암 및 피부질환(atopy)을 유발한다고 알려져 있다.

2.3 6가크롬(Cr6+)의 생성

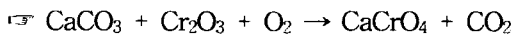
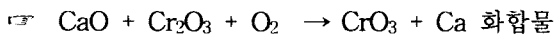
시멘트 조업시 Cr²⁺, Cr³⁺가 크롬광은 시멘트 광맥 및 원부원료에 함유되어 유입되고 소성시 Mg-Cr 연와중에 Cr₂O₃가 시멘트 원료와 반응하여 석출된다.

6가크롬은 제조공정 및 하기 조건에 의해서 일반적으로 생성된다.

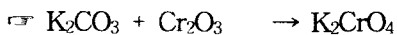
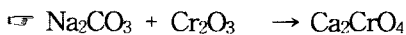
▶ 제조공정시 일부의 Cr₂O₃는 고열(1,000℃이하)에서 활성화 되어져 산화분위기에서 생성된다.



▶ 실로 조업시 발생 (시멘트 조업시)

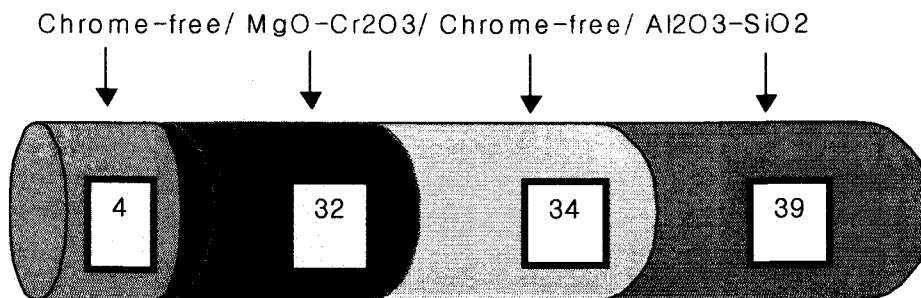


▶ Alkali와 반응하여 생성.



3. 내 Kiln Profile 현황 및 사용재질

3.1 동체의 Profile 현황

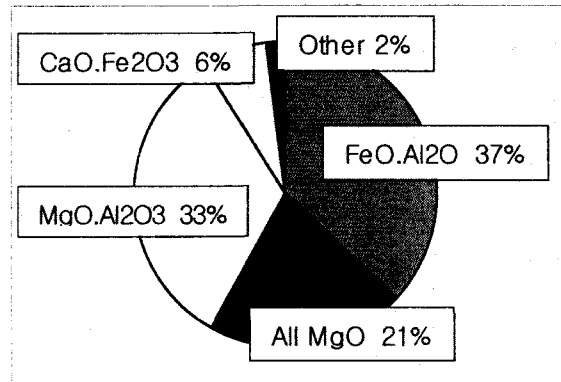


<그림 1> 국내 시멘트 R/K 동체 Profile 현황

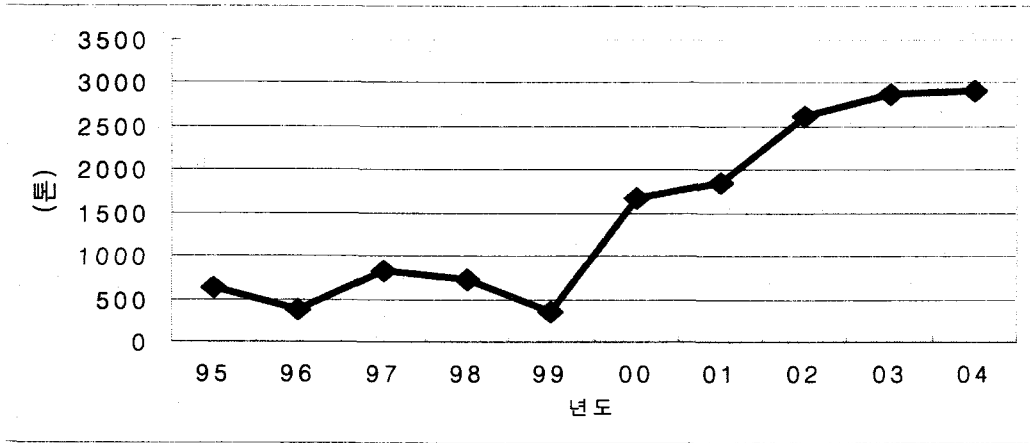
<그림 1>은 국내 시멘트 R/K 동체에서 가장 일반적으로 사용되고 있는 연와 Profile 현황을 표시하였다. 아직까지 소성대 구간에서는 Mg-Cr 재질이 대부분 사용되고 있으며 따라서 향후 소성대 구간의 Chromefree화가 시급한 속제로 남아있다.

3.2 소성대구간 Chrome-free 연와 적용현황

국내 소성대구간 Chromefree 사용수명은 2~9개월로 재질에 따라 많은 차이가 있으며 (FeO·Al₂O₃ > MgO·Al₂O₃ ≥ CaO·Fe₂O₃ > All MgO) 이것은 초기 코팅부착성 유무에 따른 영향으로 사료됨. 따라서 소성대구간 안정사용을 위해서는 코팅부착 안정성이 선결되어야 할 것으로 사료됩니다.



<그림 2> 국내 소성대구간 Chrome-free 연와 사용재질

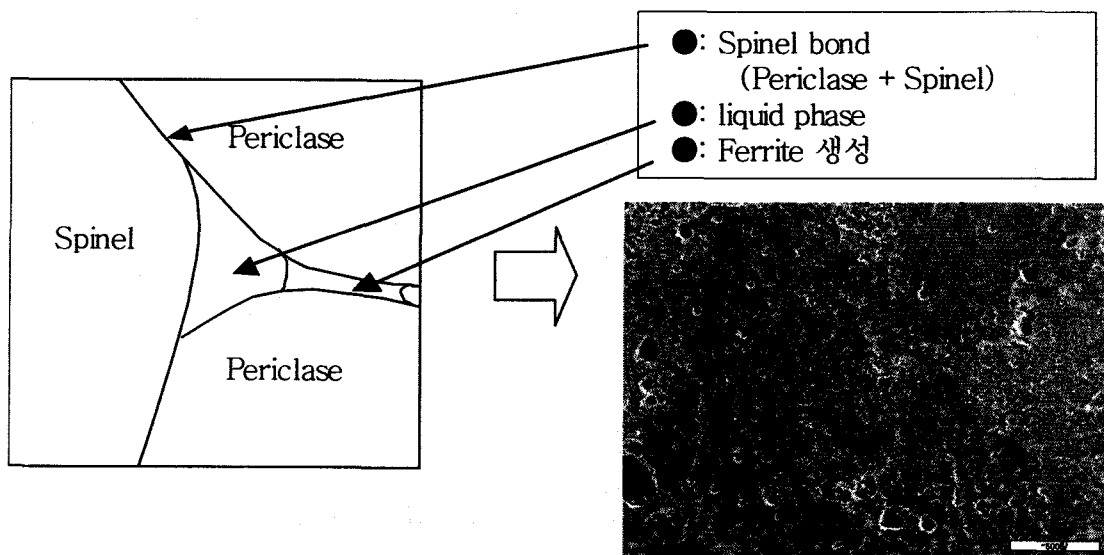


<그림 3> 당사 Chromefree 연와 연도별 사용물량 추이

3.3 국내 Chromefree 연와 사용현황

국내 Chromefree 연와는 '94년 초도 적용이 후 점점 증가하여 현재 3000톤/년 에 근접 하고 있는 실정입니다. 초기는 Low Transition Zone 및 Outlet 구간 일부에서 사용하였으나 현재는 사용구간이 확대되어 Upper Transition Zone 구간까지 사용되고 있습니다. '99년도 이후 급격히 사용량이 증가가 되었는데 이것은 시멘트회사의 원가절감 및 환경오염 방지 차원에서 폐자원, 폐기물 사용량 증가에 따른

영향으로 사료됩니다. 원자재 가격상승으로 인한 저급탄의 사용과 각종 폐자원 사용량의 증가로 인하여 Kiln 내에서는 조업분위기의 변화 및 각종 순환형 이물질(K, Na, Cl, SOx, Pb)이 증가하게 되었으며 이런 현상은 연와내 조직연약화 및 구조적 Spalling 현상을 증가시켜 연와수명을 단축시키게 되었습니다. 따라서 연와내 반응성 최소화 및 이물질 침입을 최소화 할 수 있도록 설계된 Chromefree (스피넬) 연와 사용량이 급격하게 증가하게 되었습니다. 현재 국내에는 Kiln의 대부분은 전이대 및 냉



<그림 4> PCF-80 미세구조

<표 1> PCF-80 연와의 물성 비교

		A사		POSREC
		Mg-Cr	Chromefree	PCF-80
화 학 성 분 (%)	MgO	81.7	88.2	75.1
	Cr ₂ O ₃	3.8	-	-
	Al ₂ O ₃	2.0	9.6	18
	CaO + Fe ₂ O ₃	10.8	1.8	5.7
Bulk Density		2.98	2.98	3.00
Porosity(%)		18.0	18.0	16.2

각대 부위에서는 Chromefree 재질이 사용되고 있으나 아직 소성대 구간에서는 대부분 Mg-Cr 질이 사용중에 있습니다.

따라서 향후 소성대 구간에서도 Chromefree 적용이 확대될 것으로 예상되며 향후 조업안정을 위해서는 부위별 재질다양화도 요구되고 있습니다.

4. Chromefree(PCF-80)의 품질특성

4.1 Chromefree 개발품의 Microstructure

금번 사용한 Fe₂O₃ 함유 MgO Clinker(이하 FMB) 사용 하였습니다. FMB Clinker의 특징은 고순도 해수 MgO대비 낮은 MgO 함량과 높은 flux함량을(CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂)과 기공율을 가지고 있는 것이 특징이다. 따라서 이러한 flux성분은 연와의 소성성을 증대시켜며 물성을 향상시키는 역할을 한다.

고순도 MgO Clinker 에 비하여 FMB Clinker

는 평균결정크기가 크고 원형의 결정형상을 가지고 있어 소결성을 좋게 하였고 연와의 기공을 저하 및 열간장도 향상에 도움을 주었다. 입계에는 기공과 함께 flux성분중 Fe₂O₃와 CaO 성분이 주로 분포하고 있다.

4.2 Chromefree 개발품의 특성

FMB Clinker를 사용한 PCF-80 연와는 MgO/Al₂O₃ 비가 낮고, 기존사용품 대비 CaO+Fe₂O₃ 함량이 4%정도 많은 것이 특징이다. 또한 물성이 우수하여 부피비중이 높고 기공율이 낮아 고 치밀질 결합으로 구성되어 있다.

4.3 Chromefree 개발품의 시멘트 Cl' Coating 성

<그림 5> 코팅시험은 시멘트 원료를 이용한 Pilot 시험결과를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. Mg-Cr 재질은 코팅침투가 깊고 넓은 지역에 분



<그림 5> 시멘트 Cl' Coating 시험 후 가동면 SEM 사진

<표 2> 가동면 SEM EPMA 성분분석 결과

	Chemical Composition (%)					
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO
Mg-Cr	10.6	1.1	14.5	5.1	10.9	57.8
C-Free	12.8	2.8	15.8	2.4	0.5	65.6
PCF-80	18.8	3.3	19.5	6.3	0.6	50.9

포하고 있으며, 시멘트 원료를 이용한 Pilot 시험 결과를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. Mg-Cr 재질은 코팅침투가 깊고 넓은 지역에 분포하고 있으며, 기존 Chromefree 재질은 기공성이 크기 때문에 비교적 시멘트 침투깊이는 깊으나 치밀하지 못한 결정이 있었다. 당사 PCF-80의 경우 침투깊이는 깊지 않으나 코팅층이 치밀하고 안정되게 부착되어 있는 것이 특징이다. 또한 코팅층을 SEM EPMA로 분석한 결과 코팅부착에 가장 많은 영향을 많이 주는 C₄AF > C₃S > C₂S 성분이 가장 많이 검출되었으며 이것은 실로 조업시 소성대 적용시 가장 중요한 코팅안정성이 우수한 것으로 판명됩니다.

4.4 폐자원 사용에 따른 침식시험

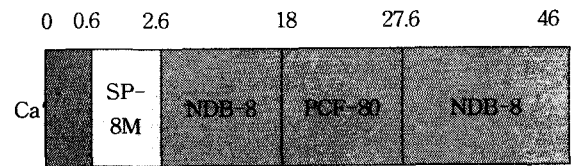
<표 3> 침식시험 원료 : 시멘트 Clinker + Recycle 원료(%)

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O
시멘트	60	17	3.1	6.0	3.5	5.0	2.1	2.0

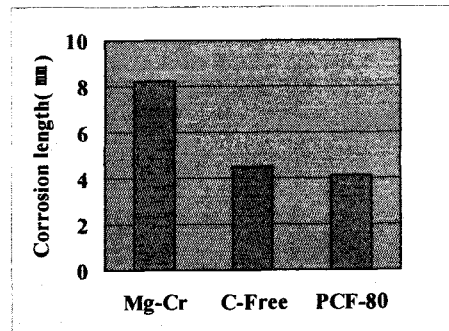
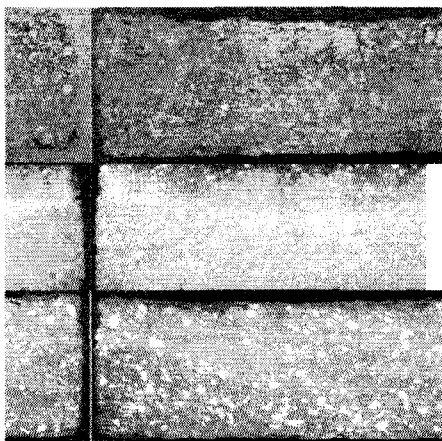
최근 폐기물, 폐자원 사용량 증가로 인하여 연와은 손상형태 및 침식이 다양화 됨에 따라 시멘트 원료에 폐기물을 일부 혼합하여 침식시험을 실시하였다. Mg-Cr질은 변질층 및 침투층이 두꺼운 반면 PCF-80은 침투층이 기존 Chrome-free 재질과 동등하게 나타났다. 이것은 PCF-80이 기존제품 대비 고비중, 저기공율의 영향에 의한 것으로 사료됩니다.

5. 당사의 대책방안 및 향후계획

5.1 A사의 PCF-80 Test 진행사항



- ▶ 적용구간 : 18~27.6m (9.4m)
- ▶ 가동기간 : 2005. 2. 19 ~
- ▶ 목표수명 : 8~12개월
- ▶ 기존 Coating 구간 : 3~25m (NDB-8)



<그림 6> 침식 시험후 단면

- ▶ 가동상태 : 18~23m 구간 코팅부착 (250~100mm), Shell 온도(180~300℃) 23~27.6m 구간 온도일정(270~300℃)
- ▶ 가동특징 : 초기 가동시 코팅부착후 일정두께로 유지되며, Shell 온도도 일정하게 유지되고 있습니다. (코팅 안정성 유지)

5.2 당사 향후계획

- 가. 소성대용 Chromefree(PCF-80)연와 Test 결과 실적양호시 전 양회업계 적용확대.
- 나. 저가 Chromefree 연와의 개발.
- 다. Chromefree 재질 다양화를 통한 업체별 적정 Profile 구성으로 연와수명 연장.

< Reference >

1. Y. Kajita, F. Ozeki and T. Honda: Journal of the Technical Association of Refractories, 20[4] 266-270 (2000).
2. Y. Mizuno, K. Tokunaga, Y. Tsuchiya, H. Kozuka and T. Honda: Taikabutsu, 53[7] 430-431(2001)
3. B. Gerald, M. Thomas and H. Harald: Proceedings of UNITECR'99, 201-203 (1999)
4. K. Hans-Jurgen, W. Guido: Proceedings of UNITECR'99, 204-207 (1999)
5. N. Yoshizawa, M. Yamasaki, M. Fujimori: Taikabutsu, 52[11] 605-606 (2000)
6. K. Yoshiharu, O. Fumihito, K. Hisao, H. Toru and O. Shigetoshi: Proceedings of UNITECR'99, 208-211 (1999)
7. Y. Yasuda, K. Itoh, M. Takemoto and J. Kadono: Shinagawa Technical Report, 34 43-62 (1991).
8. T. Suruga, E. Hatae, J. Yohitomi, K. Asano and T. Yamato: JTAR, 22[2] 126-131 (2002)