

시멘트 중의 크롬(Chrome)에 대하여

이 승 헌 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

시멘트는 천연의 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료를 주원료로 하고 있지만 자원의 유효이용이라는 관점에서 각종 부산물과 폐기물이 원료 및 연료로 사용되고 있다. 이러한 천연 원료나 연료, 부산물, 폐기물 중에는 시멘트의 주요 구성 성분 외에 미량성분을 함유하고 있으므로 제조과정을 통하여 미량 성분이 최종 시멘트 제품에 포함되게 된다. 이러한 미량성분 중에서 환경과 인체에 미치는 영향이 큰 Chrome에 대해서 일본 시멘트 협회에서 보고한 내용을 중심으로 시멘트와 관련된 부분에 대해서 설명하고자 한다.

1. 크롬(Chrome)이란

크롬(Chrome, 이하 Cr로 표기)은 주기율표 제 6A 족에 속하는 크롬족 원소의 하나로 원자번호 24, 원자량 51.996, 용점 1890°C, 비등점 2482°C, 비중 7.188(20°C)의 성질을 가지고 있다. 또한 Cr은 공기 및 습기에 대해서 매우 안정하며 단단한 중금속으로, 통상 존재하는 화합물로서는 2가에서 6가지 있지만, 토양이나 암석 등에서는 대부분 Cr³⁺의 형태로 존재하며 가장 안정하다. Cr 및 그 화합물의 주요 원료인 Cr 철광은 Cr³⁺이며, Cr⁶⁺ 화합물은 크롬산염 및 중크롬산염이 주류를 이루고 있고, 화학적 활성이 높으며 생체에 해를 끼친다.

Cr은 비교적 희소한 금속으로 지각 중에 조성원소로서 평균 100ppm 정도 존재하며, 토양 중에 약

20ppm 농도로 존재하는 것으로 알려져 있다. 광석 중에는 2~3000ppm의 Cr이 함유되어 있으며 상업적으로 이용되는 원광석은 크롬광(Chromite), 크롬철광(FeCr₂O₄) 등이 있다. Cr과 그 화합물은 합금, 안료, 피혁 및 직물공업, 축매, 목재 방부제 등에 이용되며 공업활동에 의한 Cr의 방출로 지표 및 지하수 중에 크롬이 오염되며, 특히 주 오염원인은 금속광산으로부터 용출되어 오염되는 것으로 알려져 있다. Cr의 농도는 지표수에서 84 µg/liter, 지하수에서 50 µg/liter 수준으로 오염되었다는 보고가 있다. Cr은 일반적으로 물에 용해성이 낮기 때문에 물 중의 존재량이 낮다(9.7 µg/liter). 그러나 Cr 및 그 화합물 함유 오염폐수가 하천에 유입되는 물에는 높은 농도로 존재할 수 있다. 보편적으로 원수 중에 총 Cr 농도가 10 µg/liter 이하로 존재하나, 오염지역 수질 중에는 25 µg/liter를 초과하는 경우도 있다. 우리나라의 Cr에 대한 규제법규 및 각종 기준의 예를 <표-1>에 나타냈다.

2. 시멘트 중의 Cr의 원인과 형태

시멘트 중의 Cr은 원료, 연료, 가마의 내화물 및 불밀의 강구 등에서 유래된다. <표-2>는 우리나라와는 좀 다르지만 일본에서 조사한 시멘트 중의 Cr의 함유량을 종류별로 조사한 데이터이다. 이 결과에 의하면 시멘트 중의 Cr의 함유량은 크링카의 원료로부터 가장 많이 들어오고, 그 다음에는 내화물

<표-1> 우리나라의 Cr에 대한 국제 법규 및 각종 기준의 예

| 규 제 법 령 | 규 제 기 준 구 분 | 크롬의 각종 기준 |
|-----------|---|--|
| 환경정책기본법 | 수질환경기준 | 6가 크롬(Cr ⁶⁺) : 0.05mg/liter 이하 (하천, 호소, 해역) |
| 유해화학물질관리법 | 유독물 | 크롬산 염류 및 이를 0.1% 이상 함유하는 혼합물질. 다만 크롬산납을 70% 이하 함유한 것은 제외 |
| 폐기물관리법 | 광재, 분진, 폐주물사, 폐사, 폐내화물, 도자기 관련류, 소각잔재물, 안정화 또는 고정화 처리물, 폐촉매, 폐흡착제, 오니 등 지정폐기물의 유해물질함유기준 | 6가크롬화합물 : 1.5mg/liter(용출액) 이하 |
| 토양환경보전법 | 토양오염 우려 기준 토양오염 대책 기준 | 6가크롬 : 가지역 : 4mg/kg 나지역 : 12mg/kg 6가크롬 : 가지역 : 10mg/kg 나지역 : 30mg/kg |
| 대기환경보전법 | 대기오염물질 특정대기 유해물질 배출허용기준 | 크롬 및 그 화합물 크롬화합물 모든 배출시설 : 크롬화합물(Cr로서) 1.0mg/sm ² 이하 |
| 수도법 | 음용수 수질기준 | 6가크롬 : 0.05mg/liter 이하 |
| 먹는물관리법 | 먹는물의 수질기준 먹는 샘플의 수질기준 | 6가크롬 : 0.05mg/liter 이하 6가크롬 : 0.05mg/liter 이하 |
| 지하수법 | 지하수 수질기준 | 6가크롬 : 생활용수 : 0.05mg/liter 이하 농업용수 : 0.05mg/liter 이하 공업용수 : 0.10mg/liter 이하 |

에서 유래되는 것으로 나타났다. 의외로 연료에서 기인하는 Cr의 양은 많지 않은 것으로 나타났다.

크링카 원료 중의 Cr의 대부분은 Cr₂O₃(3가)로 존재하고 있으며, 원료 중의 6가 Cr의 양은 극히 적은 것으로 보고되고 있다. 그러나 원료 중의 6가 Cr은 미량이지만, 크링카 중에 수 mg/kg의 6가 Cr이 포함되어 있는 것으로 보아, 시멘트 중의 6가 Cr은 크링카의 소성과정 중에서 산화와 고온에서 발생하는 것으로 Firas 등은 발표하였다.

<그림-1>의 CaO-Cr₂O₃ 상태도를 보면 CaO에 미량의 Cr₂O₃가 공존하면, 상태도의 왼쪽 끝쪽 조성에 해당되므로 800℃까지는 Cr은 CaCrO₄로서 6가의 상태로 존재한다. 또한 800℃에서 1174℃까지는 9CaO·CrO₃·Cr₂O₃가 생성되어 Cr은 6가(CrO₃)와

3가(Cr₂O₃)로서 존재한다. 1174℃ 이상에서는 Cr은 용액 상태이다. 상기 상태도는 CaO와 Cr₂O₃만의 상태를 나타낸 것이지만, 크링카의 소성과정에서도 이와 같은 변화가 일어나는 것으로 추정되어, 원료 중의 Cr의 일부가 6가 Cr으로 변화하는 것으로 생각된다. 또한 Cr은 크링카 중에서 몇 개의 원자개로 존재한다. 엘라이트(C₂S)와 벨라이트(C₂S) 중의 Cr은 4가와 5가로 Si와 치환하여 고용하고 있다. 이렇게 크링카 광물에 고용하고 있는 Cr은 수화할 때 3가 또는 6가로 변화되는 것으로 알려져 있으나, 3가와 6가의 비율에 대해서는 정확하게 알려져 있지 않다. 특히 수용성 6가 Cr은 거의 대부분이 용해도가 높은 Cr산염인 Na₂CrO₄, K₂CrO₄, CaCrO₄가 용해된 것으로 추측되고 있다.

〈표-2〉 시멘트 중의 Cr에 대한 기원

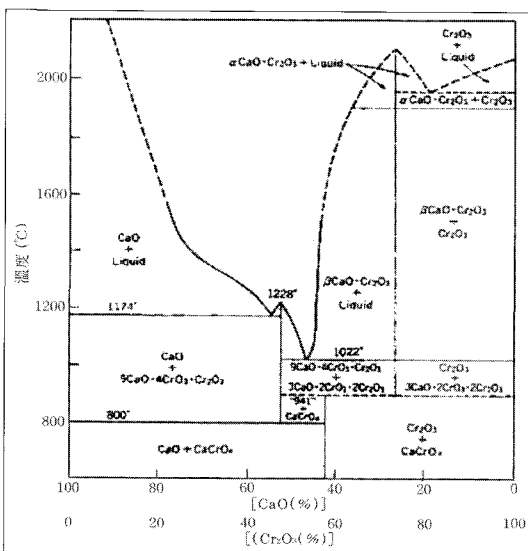
| 기 원 | 조사 수 | Chrome 함유량 (mg/kg-시멘트) |
|------|-------------|------------------------|
| 원종류 | 클링커 원료 | 10 37.5 ~ 107.2 |
| | 석회석 | 10 3.0 ~ 35.1 |
| | 점토 | 9 2.9 ~ 13.7 |
| | 제냉 슬래그 | 6 0.5 ~ 26.9 |
| | 전조 슬래그 | 4 6.3 ~ 64.0 |
| | 철질 원료 | 6 0.5 ~ 26.9 |
| | 광재 | 4 2.0 ~ 8.1 |
| | 실리카질 원료 | 1 10.2 |
| | 규석 | 9 0.3 ~ 54.8 |
| | 기타 | 7 1.3 ~ 41.0 |
| | 석고 | 6 0.1 ~ 1.6 |
| | 수쇄 슬래그 | 7 0.0 ~ 6.0 |
| | 내화연화 | 6 4.0 ~ 10.0 |
| 연료 | 4 0.0 ~ 0.8 | |
| 분쇄매체 | 2 4.0 | |

〈표-3〉 보통 포틀랜드 시멘트로부터 미량 성분의 용출량

| 성분 | 시멘트중의 함유량(mg/kg) | 시멘트로부터 용출량(mg/liter) | 환경기준값 (mg/liter) |
|-------|------------------|----------------------|------------------|
| 6가 Cr | 14.7(*) | 1.34 | 0.05 |
| Cu | 417 | <0.0033 | - |
| Zn | 2,044 | 0.01 | - |
| As | 57.5 | 0.0004 | 0.01 |
| Se | <1 | 0.0035 | 0.01 |
| Cd | 18.4 | <0.0023 | 0.01 |
| Hg | 0.113 | <0.00007 | 0.0005 |
| Pb | 386 | <0.031 | 0.01 |

우리나라 시멘트에 대하여 수용성 6가 Cr의 양을 조사한 데이터는 없으므로, 일본 시멘트의 경우를

보면 1995년까지는 20mg/kg를 넘는 경우도 있었지만, 그 이후에는 평균 10mg/kg 전후이다. 일본에서는 1998년 9월에 시멘트 중의 6가 Cr의 양을 20mg/kg 이하로 하는 가이드라인을 설정하여, 이것을 기준으로 시멘트 각 사는 Cr의 양을 관리하고 있다. 일본에서 보고된 보통 포틀랜드 시멘트 중의 미량성분의 용출 결과는 〈표-3〉과 같다. 〈표-3〉에서 보듯이 6가 Cr의 용출량은 환경기준 값을 넘었고, Pb도 환경기준 값보다 높은 값을 나타냈다. 다른 미량 성분의 용출량은 극히 적은 양으로 나타났다. 그러나 시멘트는 경화과정에서 중금속 성분을 경화체에 고정시키는 능력을 가지고 있으므로, 실제 경화체에서 용출되는 6가 Cr과 Pb의 양은 극히 미량으로 보고되고 있다.



〈그림-1〉

3. 시멘트 수화물에 의한 6가 Cr의 고정화

보고된 시멘트 수화물에 의한 6가 Cr의 고정화 능력의 한 예를 〈표-4〉에 나타냈다. 일반적으로 시멘트 크링커 구성광물의 비율을 C₃S 50%, C₂S 20%, C₃A 10%, C₄AF 10%로 하고, 완전 수화하였을 때 6가 Cr의 고정화 양을 계산하면 87.9mg/kg-시멘트가 된다. 이러한 계산에 의하면 최종적으로 시멘트 중의 거의 모든 6가 Cr은 시멘트 수화물에 고정되어 용출되지 않는다.

〈표-4〉 시멘트 수화물에 의한 6가 Cr의 고정능력

| 클링커 광물 | 생성 수화물 | 6가 Cr 첨가량(mg/kg-광물) | 재령(일) | 6가 Cr 고정능력 |
|--|--------------------------------|---------------------|-------|------------|
| C ₃ S | C-S-H | 100 | 21 | 97.0 |
| C ₃ A+3CaSO ₄ ·2H ₂ O | Ettringite | | | 88.2 |
| C ₃ A+CaSO ₄ ·2H ₂ O | Monosulphate | | 14 | > 99.8 |
| C ₃ A | C ₃ AH ₆ | | | > 99.8 |

일본에서 콘크리트 중의 Bleeding 수에 함유한 6가 Cr의 양을 실험하기 위하여, 수용성 6가 Cr이 16.3mg/kg 포함된 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하여 물/시멘트가 0.5, 0.6, Slump가 8cm, 18cm인 콘크리트를 조사하였다. 그 결과, 6가 Cr의 농도는 11.2~17.2mg/liter 이었고, 시간의 변화에 따른 뚜렷한 변화는 없었으며, 물/시멘트비가 적은 쪽이 약간 높은 Cr 농도를 나타냈다. 그러나 Bleeding 수는 경화함에 따라 콘크리트에 흡수되므로 Bleeding 수 중의 6가 Cr의 대부분은 시멘트 수화물에 고정된다.

그리고, 수용성 6가 Cr의 함유량이 다른 보통 포틀랜드 시멘트 5종류(6가 Cr의 함유량:7.4~16.3 mg/kg)를 이용하여 몰탈 및 콘크리트의 6가 Cr의 용출량을 측정하였다. 측정 결과에 의하면, 몰탈이나 콘크리트로부터의 6가 Cr의 용출량은 시멘트 중의 함유량, 재령에 관계없이 모든 시멘트가 일본에서의 환경기준값 0.05mg/liter 값 보다 적었다. 또한 구조물, 옥외폭로 공시체, 콘크리트 제품, 재생 골재 등에 대해서도 조사한 결과, 6가 Cr의 용출량은 0.05mg/liter 이하로 나타났다.

(Cr 첨가량:50~100kg/m³), 점성토(Cr 첨가량:80~200kg/m³)를 고화 처리하여 7일간 양생시킨 시료에 대하여 6가 Cr의 용출량을 시험하였다. 일본의 환경기준치를 만족시키는 것도 있었지만, 사실도에서 0.31mg/liter, 점성토는 0.15mg/liter로 규정값보다 훨씬 많은 양이 용출되는 경우도 있었다. 그러나 토양 오염에 관한 환경기준에서는 오염 토양이 지하수면으로부터 떨어져 있고, 해당 지하수 중의 농도가 환경기준값을 넘지 않는 경우에는 환경기준값의 3배라는 규정이 있어 점성토의 경우는 이 규정을 만족시켰다. 그러나 기존의 연약 지반용 고화재에 의한 고화처리하는 6가 Cr의 용출량이 토질, 배합조건에 의해 환경기준값을 넘는 경우가 있으므로 6가 Cr의 용출을 저감시키는 특수 토용 고화재를 개발하였다. 이러한 고화재로 실험한 결과 6가 Cr의 용출량은 환경기준값 0.05mg/liter 보다 적었다. 그리고 오래 전에 고화처리한 현장에서 고화처리토와 고화처리토 말단에서 약 50cm 떨어진 곳에서 채취한 토양에 대해서 6가 Cr의 용출시험을 하였다. 그 결과 양쪽 다 환경기준 값보다 적은 값이 측정되었다.

4. 고화 처리토로부터의 Cr의 용출

중금속 등을 포함한 폐기물의 고형화에 관한 기준에 의하면 결합제는 수경성 시멘트로 배합량은 콘크리트 고형화물 1m³당 150kg 이상이라고 많은 나라가 규정하고 있다. 이것은 시멘트가 중금속을 고형화시키는 유효한 재료로 인식되고 있기 때문이다. 연약 지반용 시멘트계 고화재를 이용하여 사질토

5. Cr이 인체에 미치는 영향

Cr이 인체에 미치는 영향에 대해 보고한 예시를 〈표-5〉에 나타냈다. 인체에 미치는 영향 중에서 시멘트와 관련된 것은 알레르기성 피부염이다. 알레르기성 피부염은 여러 원인이 있지만 시멘트인 경우에는 시멘트 중에서 용출된 6가 Cr이 영향을 미친다고 추측되고 있다. 시멘트나 굳지 않은 콘크리트를

<표-5> Cr이 인체에 미치는 영향

| 항 목 | 인체에의 영향 | 시 멘 트 |
|---------------------------------|--|---|
| 급성독성(치사량) | 체중 70kg의 어른의 경우, 수용성 Cr산염의 치사량은 3,500~4,900mg. | 시멘트 10g을 경구로 섭취했다고 가정했을 때 그 중에 수용성 6가 Cr의 양은 최대 0.2mg 정도이고, 치사량의 1/17,500 정도이다. |
| 6가 Cr을 함유한 물을 마실 경우의 독성 | EPA(미국환경보호청)은 6가 Cr의 1일 허용 섭취량을 $3 \times 10^3 \text{mg/kg} \cdot \text{일}^{-1}$ 으로 설정하고 있다. 70kg의 성인의 평균 음료수 섭취량은 2liter/일로 계산하면 허용농도는 대략 0.1mg/liter이다. | |
| 발 암 성 | 일본산업위생학회는 시멘트를 제2종 분진으로 규정하고 있다. 제2종 분진의 허용농도는 총 분진에 대해서는 4mg/m^3 , 흡입성 분진은 1mg/m^3 이다. 또 일본산업위생학회는 6가 Cr의 허용농도는 0.05mg/m^3 , 6가 Cr 중에서 발암성이 있는 것(CaCrO_4 , ScCrO_4 , ZnCrO_4 등의 용해도가 낮은 물질)은 0.01mg/m^3 으로 규정하고 있다. | 시멘트의 분진이 4mg/m^3 의 농도로 존재했을 때, 시멘트 중의 최대 6가 Cr의 함유량을 20mg/m^3 이라 하면, 분진 중의 6가 Cr의 농도는 최대 0.000086mg/m^3 정도이다. 이 값은 허용농도와 비교하여 1/100 이하이다. |
| 알레르기성 피부염 | 감수성이 강한 사람은 알레르기성 피부염을 일으킨다. 알레르기성 피부염을 일으키는 사람의 비율은 0.1~1%로 알려져 있다. 6가 Cr의 농도가 10mg/liter를 넘는 수용액에 직접 접촉하면 알레르기성 피부염을 일으킬 확율이 높아진다. 알레르기성 피부염의 증상은 빨간 반점, 부음 등이다. | 물/시멘트 60%에서 혼련수 중에 평균적으로 6가 Cr의 농도는 17mg/liter이다. |
| 비알레르기성 자극성피부염 | 6가 Cr을 수백 mg/liter 정도 포함한 수용액에 직접 접촉했을 때 발생하는 것으로 알려져 있다. | 시멘트 혼련수 중의 6가 Cr의 농도가 수백 mg/liter가 되는 경우는 없다. 단, 시멘트 수용액은 알칼리성이므로 알칼리성에 기인하는 자극성 피부염을 일으킬 가능성은 있다. |
| 6가 Cr을 함유한 토양에 접촉했을 때의 독성(허용농도) | EPA는 유해한 화학물질을 허용농도에 의하면, 체중 15kg의 어린 아이인 경우 허용된 경구 섭취량은 $225 \text{mg/kg} \cdot \text{일}^{-1}$, 발암 위험성인 경우는 허용된 토양 중의 6가 Cr의 농도는 $270 \text{mg/kg} \cdot \text{일}^{-1}$ 이다. 6가 Cr에 의한 알레르기성 피부염 최소발현농도로부터 허용된 토양 중의 6가 Cr의 농도를 계산한 결과 $445 \text{mg/kg} \cdot \text{일}^{-1}$ 이다. | 실제 개량 토양에서는 대략 1mg/kg 정도고, EPA의 기준($225 \text{mg/kg} \cdot \text{일}^{-1}$)과 비교하여 매우 적은 양이다. |

직접 접촉했을 때, 6가 Cr에 대해 감수성이 예민한 사람에게서 증상이 나타나는 것으로 보고되고 있다. 그러나 알레르기성 피부염을 발생시키는 사람의 비율은 0.1~1%로 알려져 있다. 일부 국가에서는 제

품안전 Data Sheet에 극 미량의 Cr 화합물이 함유되고 있으므로, 6가 Cr에 민감한 사람은 알레르기성 피부염을 일으킬 수 있다는 것을 표시하여 주의 를 환기시키고 있다. ▲