

Cr⁶⁺ leaching property of cement using high performance lignin

Hyun Park[†] and Kyung-Nam Kim

Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

(Received February 27, 2009)

(Accepted March 27, 2009)

Abstract To study possibility of Cr⁶⁺ solid solution and efficiency of admixture, leaching property of Portland cement mortar was investigated by using KSLT (Korea Standard Leaching Test), TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), Soaking procedure, as adding excess Cr⁶⁺. As a result, admixture of lignin type showed high compressive strength of mortar but no changing leaching property.

Key words Leaching property, Solid solution of Cr⁶⁺, Lignin admixture

고성능 혼화제를 이용한 시멘트의 Cr⁶⁺ 용출특성

박현[†], 김경남

강원대학교 삼척캠퍼스 신소재공학과, 삼척, 245-711

(2009년 2월 27일 접수)

(2009년 3월 27일 심사완료)

요약 Cr⁶⁺의 고용화 가능성과 lignin계 혼화제의 성능을 조사하기 위하여 과잉의 Cr⁶⁺을 첨가하여 KSLT, 미국 TCLP법, Soaking Procedure를 이용하여 각 기준에 따른 용출 특성을 조사하였다. 그 결과 lignin계 혼화제는 첨가에 따라 모르타르 강도 증진을 보였으며 용출 특성에 큰 변화는 없었다.

1. 서론

Cement는 천연의 광물인 석회석, 점토, 규석, 산화철원료를 주원료로 사용하고 있지만 자원의 유효이용이란 관점에서 각종 부산물과 폐기물도 원료 및 연료로 사용되고 있다. 이러한 천연원료, 부산물, 폐기물 등에는 cement의 주요 구성 성분 이외에도 인체에 해로울 수도 있는 다른 미량성분이 함유되어 있어 제조과정을 통해 미량성분이 최종의 cement제품에 잔류하여 포함되어 있다.

전 세계적으로 Portland cement에 포함된 total-Cr량은 평균 100~300 mg/kg 정도를 함유하고 있으며 Portland cement의 수용성 Cr⁶⁺은 30 mg/kg까지 포함되어 있고 평균 5~15 mg/kg 정도가 일반적이다. cement 중의 Cr은 연료, 원료, 소성로의 내화물 및 분쇄과정 중 튜브밀의 강구 등에서 유래되고 있다[1].

Cr은 공기 및 습기에 대해서 매우 안정하며 단단한 중금속으로, 통상 존재하는 화합물로서는 2가에서 6가까지

있지만, 이 중 Cr⁶⁺를 접촉하였을 때 인체에 미치는 영향으로는 알레르기성 피부염, 비강-호흡기 질환, 결막염 등은 장애, 구강 장애 등이 일어날 수 있으므로, 접촉을 피하도록 주의하여야 하며, cement 제조시 Cr 함량 감소를 위하여 노력해야 한다[2, 6].

본 연구에서는 lignin계 혼화제를 사용하여, cement 내에 함유된 Cr 성분이 용출량이 감소될 수 있도록 cement에 중금속이 고정화되는 성능을 향상시키고 이에 따른 환경오염 문제를 개선하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 진행된 실험공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

출발원료 중 cement는 국내에서 생산, 시판되고 있는 X사 제품 Ordinary Portland Cement를 사용하였고, 모래는 주문진 규사를, 고성능 혼화제로서는 S사 제품인 lignin계 혼화제 용액을, Cr⁶⁺의 source로서는 중크롬산 칼륨(K₂Cr₂O₇, Junsei)을 사용하였다.

실험에서 사용된 출발원료들의 중금속 함유량을 분석하기 위해 ICP-AES (Vista-Pro, VARIAN, Australia)를

[†]Corresponding author

Tel: +82-33-570-6564

Fax: +82-33-570-6557

E-mail: hipark@kangwon.ac.kr

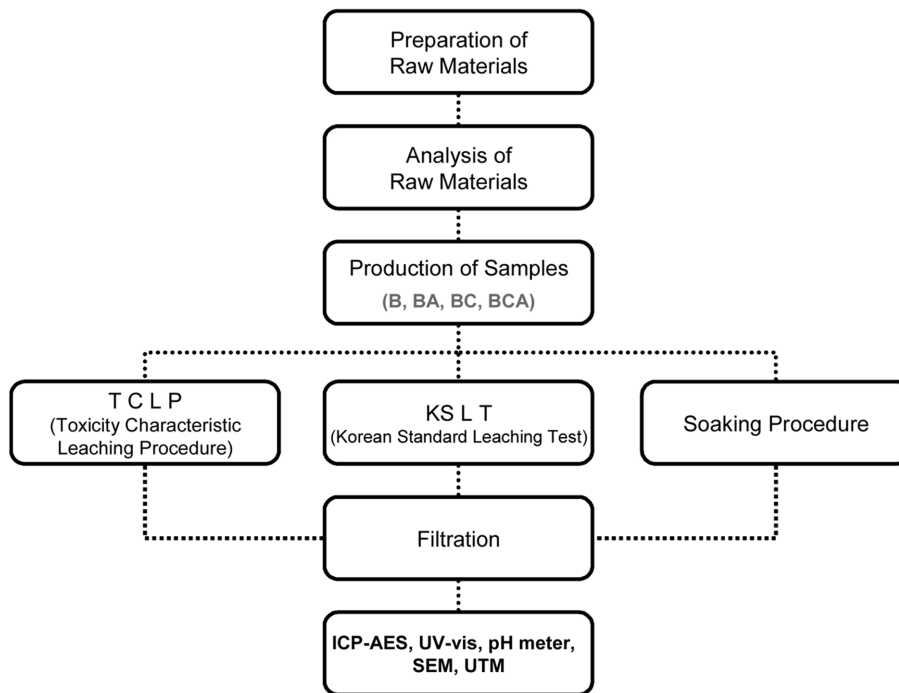


Fig. 1. Flowchart for experimental procedure.

Table 1
Amount of various heavy metals detected from raw materials by ICP-AES measurement (unit: ppm (mg/l))

Materials	Heavy metal				
	Cr	Pb	As	Cd	Hg
Cement	33.49	ND	16.90	2.91	4.14
Sand from Chumunjin	7.28	4.98	24.02	2.91	ND
D. I. water	ND	0.15	0.07	ND	ND
Lignin	0.82	15.77	9.18	1.92	ND

사용하였다. 분석 결과는 Table 1에 나타내었으며, 여러 중금속 함유량 결과 중 Cr과 Cr⁶⁺의 용출특성을 조사하기 위해 출발원료의 Cr 검출량 만을 합제한 41.59 ppm (mg/l)을 고려하여 K₂Cr₂O₇을 그 검출량의 100배인 4,000 ppm의 수용액을 만들어 과잉 첨가하였다.

모르타르는 직경 60.0 mm, 높이 60.0 mm인 원기둥형

Table 2
Amount of mixing component on various samples (unit: g)

Sample	Cement	Sand	D. I. water	K ₂ Cr ₂ O ₇	Lignin
B	684.9	565.05	250.05	-	-
BA	684.9	565.05	250.05	-	6.849
BC	684.9	565.05	247.108	2.942	-
BCA	684.9	565.05	247.108	2.942	6.849

과 직경 60.0 mm, 높이 11.0 mm인 pellet형으로 재령을 1일, 3일, 7일, 28일로 변화시켜 시편을 제작하였다. 시험편의 조성은 cement, sand, D. I. Water, lignin계 혼합제 및 Cr⁶⁺의 source로서 K₂Cr₂O₇ 등을 배합원료로 사용하였으며 배합비를 Table 2에 나타내었다.

Total Cr 및 Cr⁶⁺의 용출 시험은 한국 폐기물 용출 시험법(KSLT; Korean Standard Leaching Test), 미국의 TCLP(TCLP; Toxicity Characteristic Leaching Pro-

Table 3
Conditions of three leaching experiments

	KSLT	TCLP	Soaking procedure
Sample size	5.0~5.5 mm (Crushing)	Smaller than 9.5 mm (Crushing)	Bulk
Leaching solution	D. I. water (pH 5.8~6.3)	0.1 N acetic acid (pH 2.88 ± 0.05)	0.1 N acetic acid (pH 2.88 ± 0.05)
Ratio of S/L (Sample : Solution)	1 g : 10 ml (Sample must use more than 100 g)	1 g : 20 ml (Sample must use more than 100 g)	1 g : 20 ml
Leaching time	6 hours	18 hours	18 hours
Condition of leaching procedure	Horizontal Shaking (200 rpm) RT (Room Temperature), RP (Room Pressure)	Roller table (30 rpm ± 2) RT, RP	RT, RP
Filtration	Filter paper 5B	Membrane filter (0.6~0.8 μm)	Membrane filter (0.6~0.8 μm)

cedure), 침지법(Soaking Procedure) 등 3가지 방법을 이용하였다[3-5]. Table 2와 같은 4가지 조성의 모르타르 제작 후 1일, 3일, 7일, 28일 동안 양생을 거쳐 각각 3가지 시험방법의 용출 조건에 따라 용출 조작하여 용출 실험을 행하였다. 각 용출 시험법에 대한 조건은 Table 3에 나타내었다.

KSLT는 소수점 4째 자리까지 칭량한 시료를 탈이온수(pH 5.8~6.3) 용매에 1 g : 10 ml의 비율로 시료가 100 g 이상 들어가도록 하여 6시간 동안 상온 상압에서 200 rpm으로 수평진탕하고, 수평진탕으로 제조된 용출액을 거름종이 5B로 여과하여 용출된 중금속을 분석하는 방법이다.

미국의 TCLP법은 소수점 4째 자리까지 칭량한 시료에 0.1 N acetic acid를 이용하여 pH 2.88 ± 0.05으로 적정하며 1 g : 20 ml의 비로 시료가 반드시 100 g 이상 들어가도록 하여 제조한 용액에 18시간 동안 roller-table을 사용하여 용출액을 제조한다. 제조된 용출액은 멤브레인 필터(0.6~0.8 μm)를 통하여 여과하고, 여과액의 중금속을 분석하는 방법이다.

Soaking procedure은 소수점 4째 자리까지 칭량한 시료를 0.1 N acetic acid를 이용하여 pH 2.88 ± 0.05으로 적정하여 1 g : 20 ml의 비로 제조한 용액에 18시간 동안 단순히 침지하여 용출액을 제조한다. 제조된 용출액은 멤브레인 필터(0.6~0.8 μm)를 통하여 여과하고 여과액의 중금속을 분석하는 방법으로 미국의 TCLP와 용출용액, 용매의 비율과 용출시간은 같으나 다른 용출 조건과 시험편(Bulk phase)을 사용하여 TCLP법과 어떤 차이를 보이는지를 관찰하였다. 용출 용액의 total Cr 측정을 위해 ICP-AES(Vista-Pro, VARIAN, Australia)를 사용하여, Radio frequency power 1.3 kW, Quartz torch를 이용해 Argon gas flow rate는 Plasma 15 l/min, Auxiliary 0.75 l/min, Nebulizer 0.8 l/min으로 Wavelength 267.716 nm, 205.560 nm에서 분광도를 측정하였다. 측정된 total Cr의 함량은 Eq. (1)에 의해 구하였는데 측정용액의 희석배율이 각각 KSLT 10배, TCLP와 Soaking Procedure에서는 20배가 되도록 하였다.

$$\text{Total Cr (mg/kg)} = \frac{\text{Cr(mg/l)} \times V(l)}{M(g) \times 10^{-3} (\text{kg/g})} \quad (1)$$

Cr⁶⁺ 측정에는 UV/Vis(V-550, JASCO, Japan)를 사용하였으며, 25 ml 아세트에 1,5-diphenylcarbazide 0.5 g을 녹인 후 H₂O 25 ml를 넣어 제작한 발색시약으로 용출액을 발색시켜 측정하였다. 측정파장은 540 nm를 사용하였다. UV/vis에 사용한 검정곡선용액은 0 ppm, 0.1 ppm, 0.25 ppm, 0.5 ppm의 Cr⁶⁺ standard solution을 H₂SO₄와 1 : 1로 혼합하고, 1 ml의 H₃PO₄(70 %)을 첨가하여 제조한 1 ml의 발색시약(diphenylcarbazide(1 w/v%))을 사용

하여 발색시킨 후 물로 희석하여 용액을 제조하였다.

측정된 Cr⁶⁺의 함량은 Eq. (2)에 의해 구하였는데 측정용액의 희석배율이 각각 KSLT 10배, TCLP와 Soaking Procedure에서는 20배가 되도록 하였다.

$$\text{Cr(VI) (mg/kg)} = \frac{\text{Cr(VI) (mg/ml)} \times V(\text{ml})}{M(g) \times 10^{-3} (\text{kg/g})} \quad (2)$$

모르타르의 재령에 따른 미세구조의 변화는 SEM(JSM-5410, JEOL, Japan)을 사용하였으며 ×5000로 관찰하였다. 이때 시편은 2차전자 발생량을 양호하게 하기위해 gold coating 하여 사용하였다.

모르타르 강도 측정을 위해 50 × 50 × 50 mm 크기의 황동 Cube mold를 이용하여 제작하였으며, 3일, 7일, 28일 양생 후 압축강도를 측정하였다. 압축강도는 Dynamic Materials Testing Machine(UTM) 만능재료시험기(FastTrack 8801, INSTRON, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 용출 특성

먼저 출발원료 중 본 실험에 사용된 국내산 X사의 Portland cement에 포함되어 있는 total Cr의 양은 ICP-AES 장치로 측정한 결과 Table 1에 나타난 것처럼 33.49 mg/kg으로 분석되었는데, 이것은 전 세계적으로 Portland cement에 포함된 total Cr양 100~300 mg/kg에 비하면 적은 양으로 판단된다. D. I. water에서는 Cr이 검출되지 않았으며, 주문진 규사에서는 7.28 mg/kg이, lignin계 혼화제에서는 0.82 mg/kg이 검출되었지만 이것은 지각 중에 조성원소로서 존재하는 Cr의 평균량 100 mg/kg과 토양 중에 존재하는 약 20 mg/kg에 비하면 적게 검출된 것이다.

KSLT를 이용하여 4가지 조성의 모르타르의 재령 변화에 따른 total Cr과 Cr⁶⁺의 용출량의 변화를 ICP-AES와 UV/Vis를 이용하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

과잉의 Cr⁶⁺을 첨가하지 않은 B와 BA조성에서는 total Cr양이 재령 변화에 상관성이 낮으며 대부분 0.2 ppm 이하로 적게 검출되었다. 이것은 처음 출발원료 중에 들어있는 Cr양 41.59 mg/kg과 비교하면 매우 적은 양이며 원료 중에 들어있던 Cr은 거의 용출되지 않는다는 것을 알 수 있다. 또는 수용성인 Cr⁶⁺은 전혀 검출되지 않았다. 과잉의 Cr⁶⁺을 4,000 ppm 첨가한 BC와 lignin계 혼화제를 첨가한 BCA 조성은 재령 변화에 따라 Cr⁶⁺량은 재령 1일인 경우 최대 13.626 ppm에서부터 재령 7일인 경우 최소 6.092 ppm까지 반 정도로 검출량이 감소하는

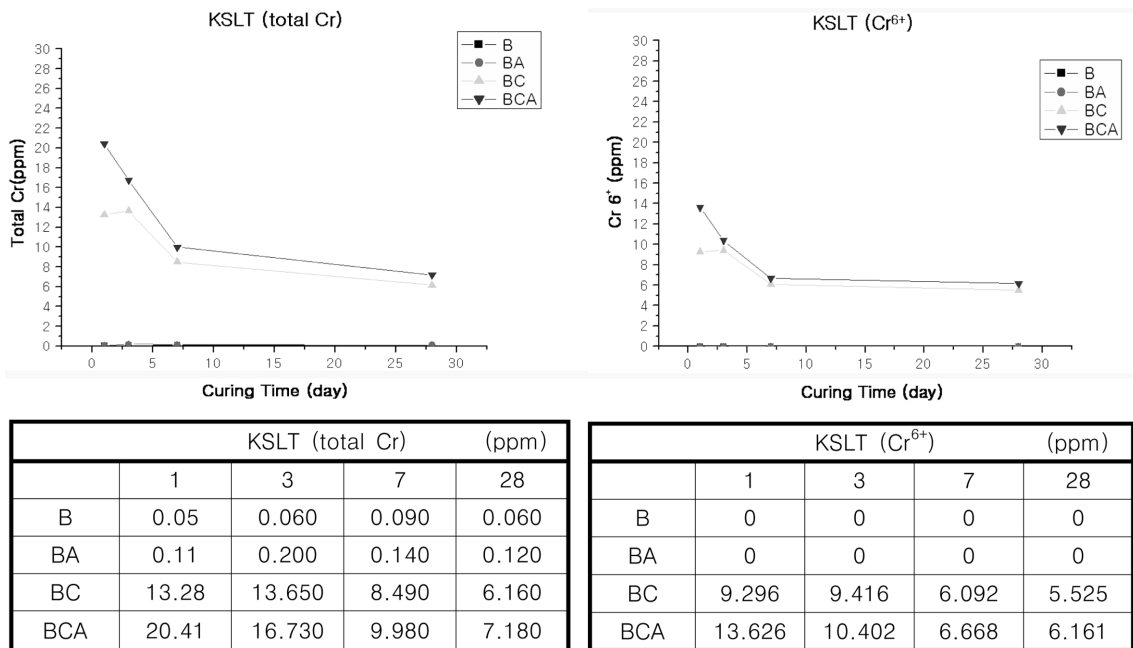


Fig. 2. Amount of total Cr and Cr⁶⁺ detected in KSLT method.

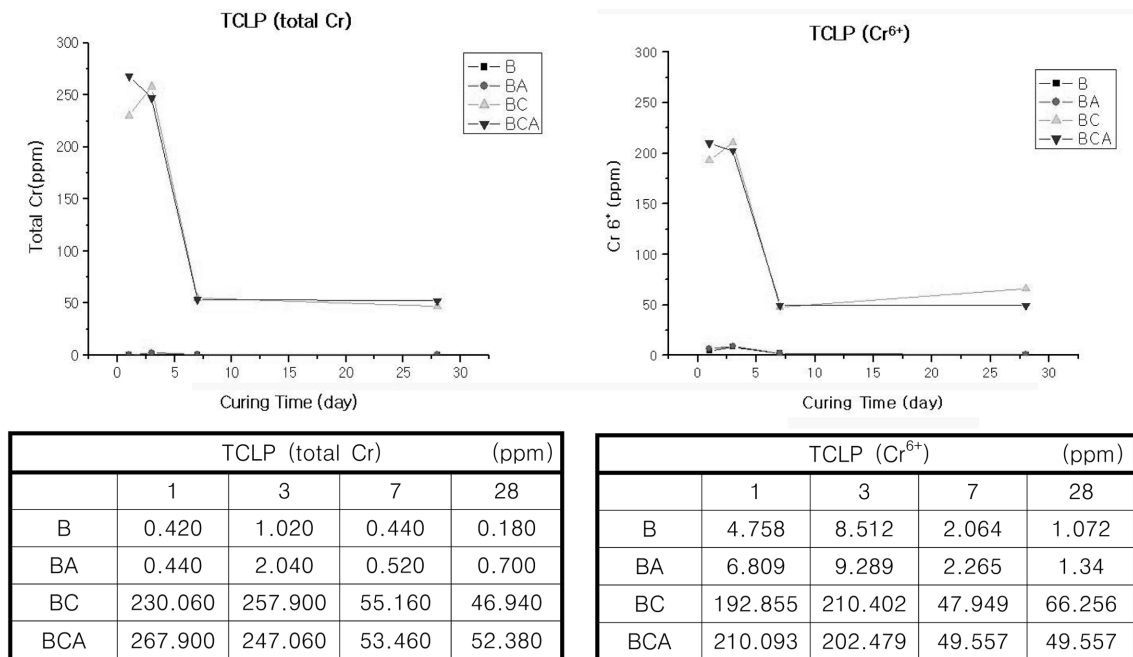


Fig. 3. Amount of total Cr and Cr⁶⁺ in TCLP method.

것을 볼 수 있으며 재령 28일에는 5.525 ppm으로 포화되는 경향을 보이고 있다. 이것은 재령시간이 길어짐에 따라 발달하는 수화 반응에 의해 형성되는 ettringite상과 조직의 치밀화 과정에서 형성되는 폐기공의 내부에 Cr⁶⁺이 갇히기 때문으로 생각된다. Total Cr량은 재령 1일에는 Cr⁶⁺보다 많은 용출량을 보였고 재령 28일에도 거의 Cr⁶⁺과 같이 포화되는 경향을 보이고 있다. 과잉 Cr⁶⁺이 첨가된 BC조성의 경우 재령 1일보다 재령 3일에 total

Cr과 Cr⁶⁺이 조금 증가하였다가 재령 7일에 다시 감소하는 특이한 경향을 보이고 있다. 이는 후반부에 논의될 용출수의 pH와 미세구조에서 시료 BC의 재령별 변화에 따라 설명하였다.

장기 재령에서는 활성화된 수화반응에 의해 C-S-H 겔 구조가 발달하여 대체적으로 용출량이 감소하는 경향을 보였다.

KSLT와는 용출조건이 상당히 다른 미국의 TCLP법을

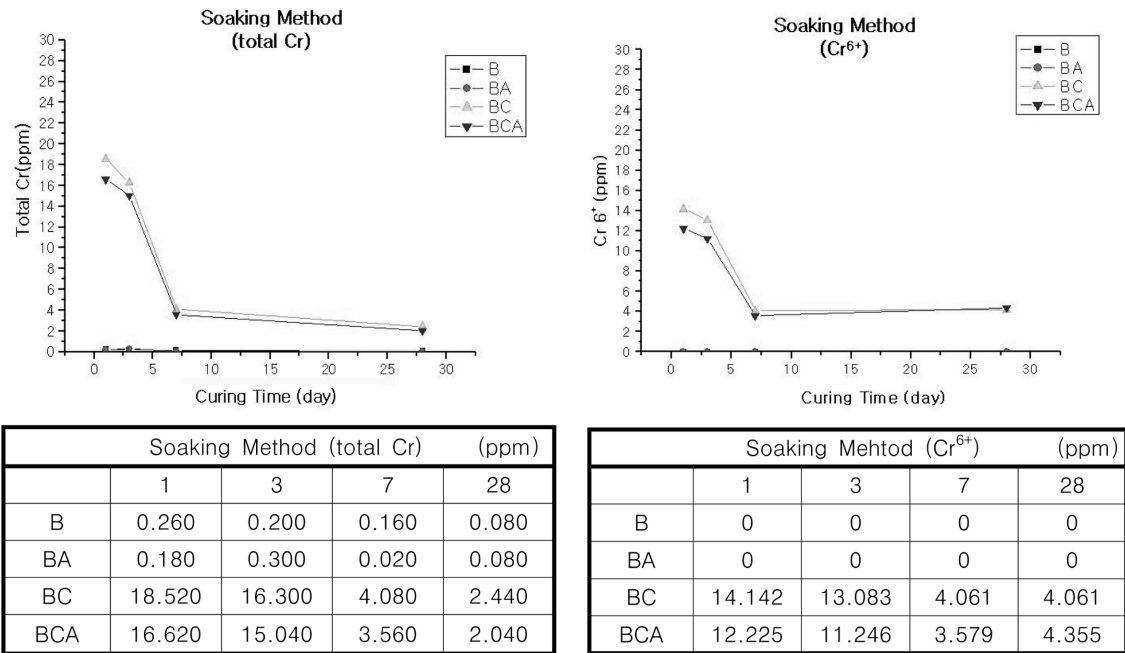


Fig. 4. Amount of total Cr and Cr⁶⁺ for Soaking Procedure method.

이용하여 4가지 조성의 모르타르 혼합물의 양생시간 변화에 따른 total Cr과 Cr⁶⁺의 용출량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

용출 용액비와 용출시간만이 미국의 TCLP와 동일한 Soaking procedure의 용출량을 Fig. 4에 나타내었다. Soaking procedure의 total Cr과 Cr⁶⁺ 용출량이 TCLP보다 KSLT와 가까운 경향을 보이고 있다. 이것은 TCLP에 비해 용출조건이 상대적으로 엄격하지 않기 때문으로 여겨진다.

용출 결과 재령 3일 시료 BC에서 나타나는 현상을 pH와 관계있는 것으로 생각되어 재령 1일, 3일, 7일, 14일에 용출된 용출수의 pH를 측정하였으며, 그 결과는

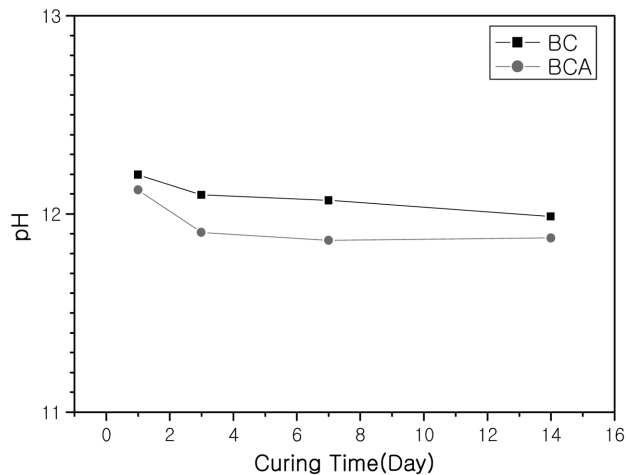


Fig. 5. Variation of pH of Leachate curing 1, 3, 7, 14 days.

Fig. 5에 나타내었다.

그 결과 pH와의 연관성은 관찰되지 않았다. 따라서 ICP분석 결과에서 나타난 재령 3일의 total Cr과 Cr⁶⁺ 검출량의 변화는 pH와 관계없는 것으로 생각되며 이에 관한 연구는 좀 더 필요할 것이라 생각된다.

3.3. 미세구조

Cement는 복잡한 수화과정과 다양한 수화 생성물 porous 미세구조 등에 의하여 물리적, 화학적 반응에 따라 유해폐기물을 효과적으로 고정화/안정화시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 모르타르의 미세구조를 관찰함으로써 lignin 혼화제의 사용과 양생기간에 따른 Cr⁶⁺ 용출특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 혼합조성과 양생기간별 모르타르 시료의 수화생성물과 조직을 관찰하였다.

혼화제를 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료의 재령 1일과 3일의 미세구조를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 초기 수화 생성물인 calcium hydroxide, ettringite의 형성이 재령 1일의 혼화제를 첨가한 시료에서 더 활발하게 생성되고 있는 것을 알 수 있다. 재령 3일에서는 C-S-H 겔 구조가 나타난 것으로 보아 이전의 연구결과에서 혼화제를 첨가한 시료에서 강도가 증가하는 경향을 나타낸 것과 일치하고 있다. 또한, 재령 3일 과잉 Cr⁶⁺을 첨가한 BC시료에서 일반적인 cement 수화과정에서 나타나지 않는 얇은 막 형태의 수화물이 관찰되었는데 이것은 수화과정 중 C₃A상에 과잉 Cr이 고용된 이전의 연구와 유사하다[8, 9].

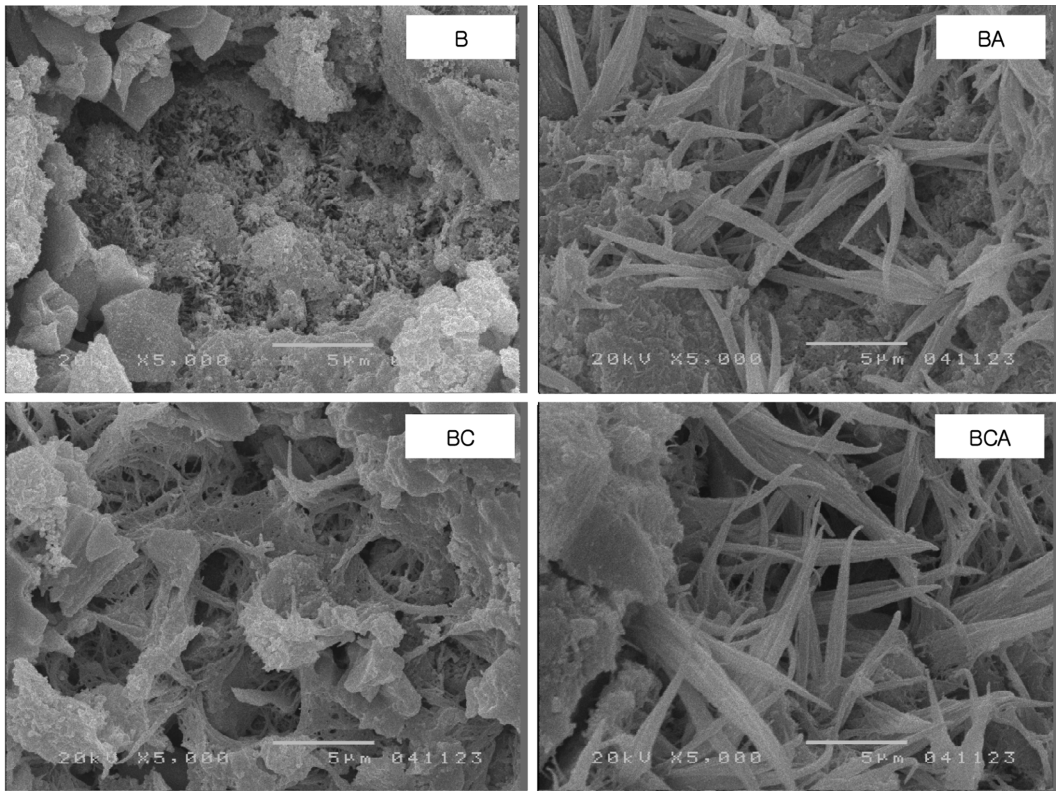


Fig. 6. SEM microstructure for curing 1 day ($\times 5000$).

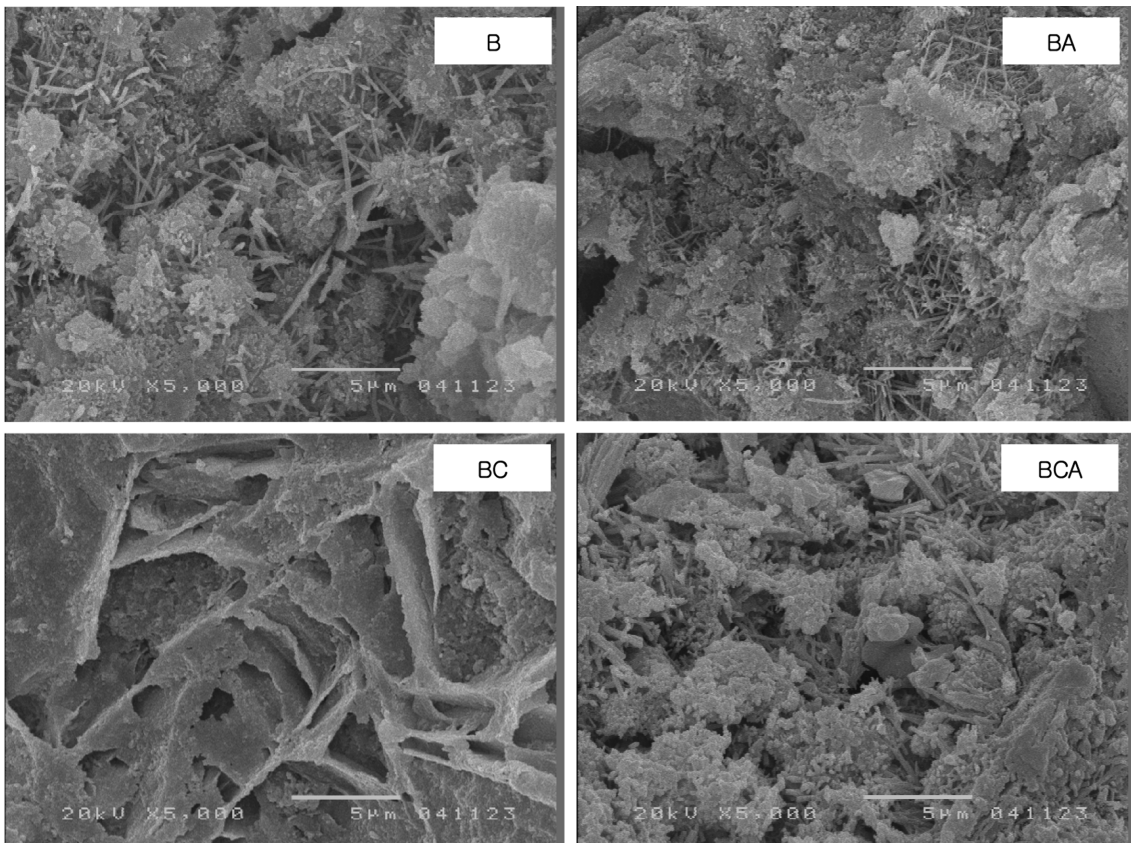


Fig. 7. SEM microstructure for curing 3 days ($\times 5000$).

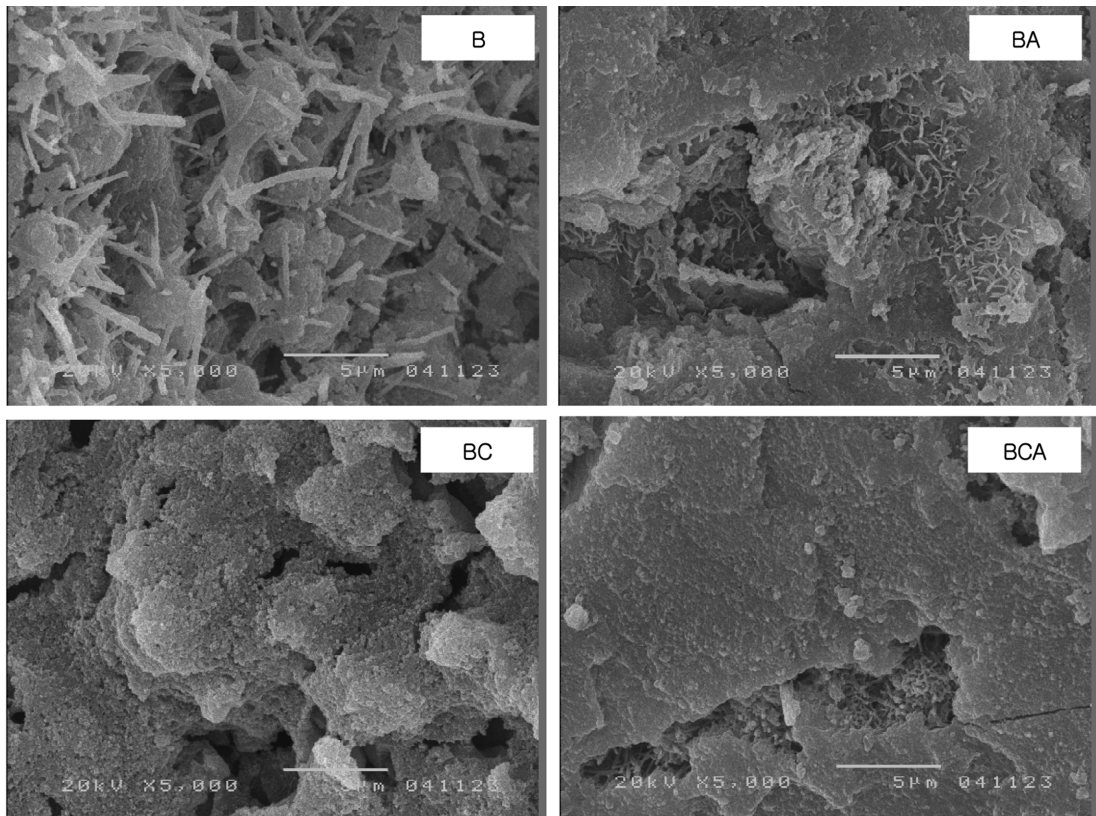


Fig. 8. SEM microstructure for curing 7 days (× 5000).

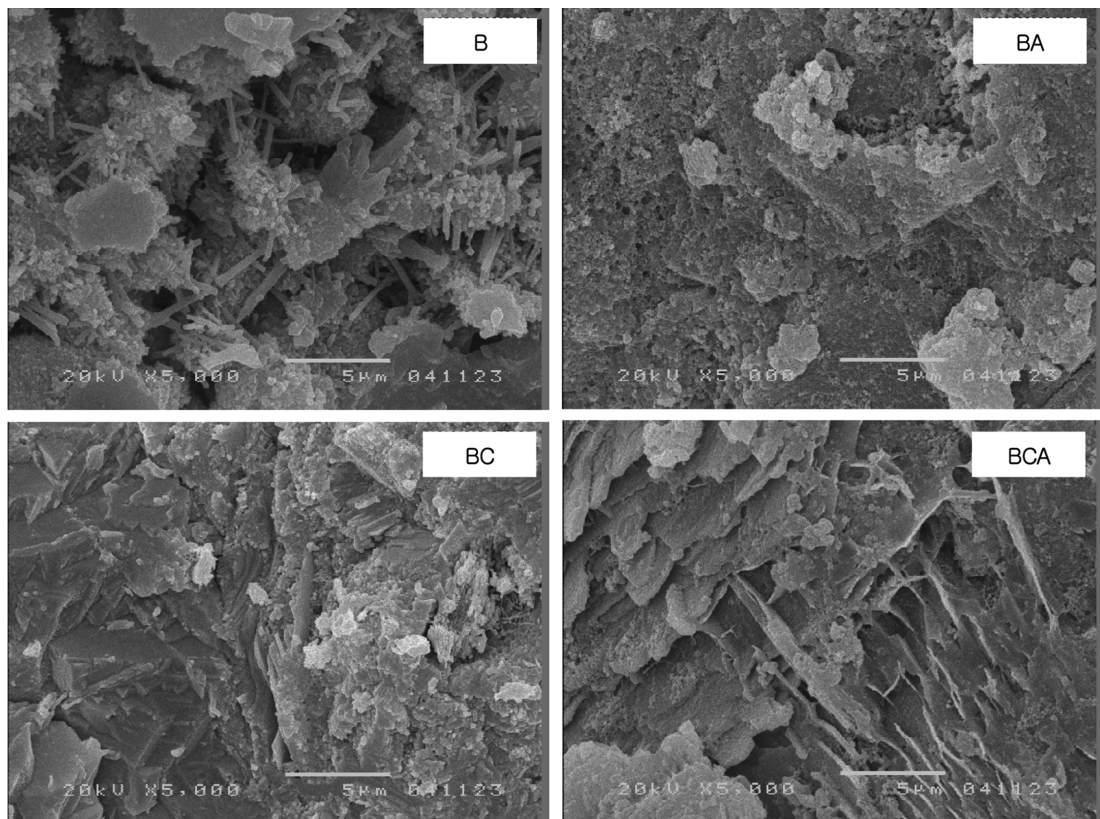


Fig. 9. SEM microstructure for curing 28 days (× 5000).

이 결과로 미루어보아 Ettringite 상, C_3A 상 그리고 C-S-H 겔의 변화와 Cr의 용출량은 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다.

재령 7일과 28일에서는 Fig. 8과 Fig. 9에 나타난 것과 같이 C-S-H 겔 구조가 전반적으로 잘 형성된 것으로 보이며, 특히 혼화제를 첨가한 시료에서 더 치밀한 경화체가 형성됨을 알 수 있다.

일반적으로 cement에서 유해폐기물의 고정화 기구는 ettringite의 Al 원자와 이온반경이 비슷한 Ti, Cr, Mn 등과 쉽게 치환되는 것에 기인하며, matrix 구조에 존재하는 SO_4^{2-} 는 CrO_4^{2-} , AsO_4^{2-} 과 같은 tetrahedral site에 존재하는 anion과 치환 되는 것으로 알려져 있다. 또한, porous 미세구조에 존재하는 중금속 이온은 조직의 치밀화 과정에서 폐기물 내부에 존재하게 된다[10].

전반적으로 용출특성은 수화체의 재령이 증가할수록 감소하는 것으로 나타나며 특히 재령 3일에서 7일 사이에 급격하게 감소하는 것으로 나타난다. 이것은 Fig. 7과 Fig. 8에 나타난 것과 같이 C-S-H 겔 구조의 형성이 재령 3일과 재령 7일 사이에서 가장 활발하게 이루어진 것과 잘 일치하고 있다.

본 연구에서는 cement 클링커 및 원료에 포함된 Cr 외에 과잉으로 Cr^{6+} 을 첨가 하여 혼화제 첨가시와 미첨가시의 고정화 능력을 비교하였다. 혼화제 첨가가 cement의 수화반응을 촉진시키거나 치밀화에 영향을 주고 있지만 Cr^{6+} 의 고정화는 혼화제의 첨가보다는 cement의 수화반응 기구에 의존성이 크며, 혼화제의 첨가는 단위수량의 조정에 의해 강도특성과 더 밀접한 관계를 가지는 것으로 생각된다.

3.3. 압축강도

혼화제 첨가에 따른 압축강도의 변화를 관찰하기위하

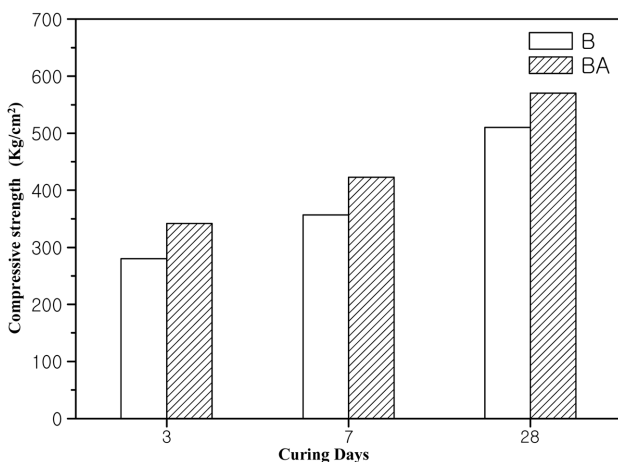


Fig. 10. Compressive strength for curing days.

여 혼화제를 첨가하지 않은 시료 B와 혼화제를 첨가한 BA를 재령 3, 7, 28일별로 측정하였으며 Fig. 10에 나타내었다.

혼화제를 첨가한 시료는 혼화제를 첨가하지 않은 시료보다 높은 초기 강도를 나타내었으며, 그 차이는 재령 28일까지 발현되고 있다. 이것은 미세구조에서와 같은 양상으로 lignin계 혼화제는 cement의 초기강도 및 장기강도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 lignin계 혼화제를 사용하여, cement에 존재하는 여러 중금속 중 특히 Cr^{6+} 의 고정화 및 용출특성을 조사하였다.

국내산 Portland cement의 Cr^{6+} 용출량은 기준 이하로 나타났으나 Cr^{6+} 의 고정화 가능성을 조사하기 위하여 과잉의 Cr^{6+} 을 첨가하여 KSLT, 미국 TCLP법, Soaking Procedure를 이용하여 각 기준에 따른 용출 특성을 조사하였다.

고용 수화반응의 메커니즘은 ettringite상, C_3H 상, C-S-H 겔 구조 및 복잡한 cement 수화 생성물의 복합적인 발달과정과 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있었으며 이에 따라 고용화에 따른 중금속의 용출 특성의 제어가 가능하다는 것을 확인하였다. 더욱이 lignin계 혼화제는 첨가에 따라 모르타르 강도 증진을 보였으며 용출 특성에 큰 변화는 없었다. 따라서, 앞으로 여러 가지 혼화제 이용으로 cement의 성능 개선을 기대할 수 있을 것으로 생각한다.

참 고 문 헌

- [1] M. Frias and M.I. Sanchez Rojas, "Determination and quantification of total chromium and water soluble chromium contents in commercial cements", Cement and Concrete Research 25(2) (1995) 433.
- [2] G.Y. Kang, "A study of high concentration Cr heavy-metal treatment in leather waste water", J. Basic Sci. HUF 7 (1999) 101.
- [3] Ministry of Environment, "Standard analysis methods for waste", Republic of Korea (2004).
- [4] Ministry of Environment, "Standard analysis methods for water", Republic of Korea (2004).
- [5] Code of Federal Regulation 40, 7-1-1991 Edition, Chapter I, Part 261, Appendix II, Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP), 66-81 (1991).
- [6] B.S. Chun, J.Y. Lee and D.D. Seo, "The injection characteristics and environmental effects for grouting materials based on cement", Journal of the Korean Geotechnical Society 19(2) (2003) 159.

- [7] Suwimol Asavapisit, "Leaching behavior of heavy metals from solidified plating sludge under various leaching conditions", *Thammasat Int. J. Sc. Tech.* 8(1), (2003) January~March.
- [8] D. Stephan, H. Maleki, D. Kofel, B. Eber and R. Hardtl, "Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases: part I", *Cement and Concrete Res.* 29(4) (1999) 545.
- [9] D. Stephan, H. Maleki, D. Kofel, B. Eber and R. Hardtl, "Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases: part II", *Cement and Concrete Res.* 29(5) (1999) 651.
- [10] M.L.D Gougar, B.E. Scheetz and D.M. Roy, "Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review", *Waste Management* 16(4) (1996) 295.