

리그닌 첨가가 시멘트 페이스트 특성에 미치는 영향

심재홍 · 박준석*†

(주)상록 E&C, *강원대학교 공학대학 환경방재공학과
(2007년 1월 5일 접수, 2007년 3월 15일 채택)

Effect of Lignin Addition on Characteristics of Cement Pastes

Jae-Hong Sim and Joon-Seok Park*†

Evergreen E&C, Samcheok, Gangwon 245-933, Korea

*Department of Environmental Disaster Prevention Engineering, Kangwon National University, Gangwon 245-711, Korea
(Received January 5, 2007; accepted March 15, 2007)

본 연구는 리그닌을 포틀랜드시멘트에 첨가하였을 때 시멘트 페이스트의 특성에 미치는 영향을 평가하고자 실시하였다. 시멘트 질량에 대하여 리그닌을 0.5~2.0%의 비율로 첨가하였으며, 각각 3, 7, 14, 28일간 공시체를 양생하였다. 용출용액으로는 초순수(超純水)와 해수(海水)를 사용하였으며, 양생기간 별로 pH 및 Ca, Na, K의 용출농도를 측정하였다. 시멘트의 물리적 특성으로 압축강도를 측정하였다. 이온 성분의 용출농도는 초순수에서 리그닌을 첨가하였을 때 리그닌을 첨가하지 않은 경우 보다 다소 낮게 나타났다. 리그닌을 0.5~2.0% 첨가한 경우를 첨가하지 않은 경우와 비교하였을 때 리그닌 첨가가 용출용액의 pH에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 리그닌을 0.5~2.0% 첨가한 경우 시멘트의 압축강도는 초순수 양생에서 30~60%, 해수 양생에서는 3~20% 정도 증가하여 물리적 특성이 크게 개선되었다.

This research was conducted to evaluate the effect of lignin addition on the characteristics of portland cement pastes. Lignin was added to cement at the ratio of 0.5 to 2.0% on dry weight basis. The specimens were cured for 3, 7, 14, and 28 days. Distilled water and sea water were used as leaching solutions. pH and concentration of Ca, Na, and K ions in the leaching solutions were analyzed. Lignin addition of 0.5~2.0% to cement pastes decreased the leached concentration of Ca, Na, and K ions for distilled water, compared to the case without lignin addition. However, a significant pH variation of the leached solutions was not observed with the lignin addition. Lignin addition significantly improved the compressive strength of cement pastes, approximately 30~60% for curing in distilled water and 3~20% for that in sea water.

Keywords: portland cement, lignin, pH, compressive strength

1. 서 론

시멘트 성능을 향상시키기 위하여 다양한 혼화제가 사용되고 있다. 가장 보편적으로 사용되는 혼화제가 AE (air-entraining) 감수제인데, 콘크리트 특성을 향상시켜 단위 수량이나 시멘트 사용량을 줄이거나 강도를 증진시킬 목적으로 사용된다. AE 감수제는 폴리카르본산계, 나프탈렌계, 멜라민계, 리그닌계로 대별되며, 이 중 리그닌계 혼화제는 대부분의 제품들이 호주나 캐나다 등에서 분말형태로 수입되어 국내 혼화제 제조회사에서 숯산염이나 계면활성제 등을 첨가한 후 제조, 판매되고 있는 실정이다. 최근에는 국내 A사에서 제지공장에서 발생하는 폐액을 이용하여 리그닌을 생산하고 있다.

리그닌(lignin)이란 셀룰로오스(cellulose) 및 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 함께 식물체의 세포벽을 구성하는 기본물질이기 때문에 목재 및 종이에 많이 함유되어 있으며, 유기물질의 분해과정을 통해서도 형성된다[1]. Bookter와 Ham (1982)은 건조된 폐기물을 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌 물질로 구분하였을 때 각각의 물질

에 대한 구성비가 45~50%, 12%, 10~15%라고 하였다[2]. 리그닌의 화학구조는 명확하지 않으나 C₁₈H₂₄O₁₁과 C₄₀H₄₅O₁₈ 사이라고 추정하고 있는데 벤젠고리에 탄소 3개가 붙은 페니프로판형의 탄소골격으로 되어 있고, 이것들이 서로 겹사슬과 겹사슬, 벤젠고리와 겹사슬로 결합된 나뭇가지 모양의 구조로 분자량 5만 이상의 중합체로 추정된다[3]. 리그닌은 셀룰로오스 다음으로 풍부한 유기물이지만 연료로 쓰이는 것을 제외하고는 거의 산업에 사용되지 못하고 있는 실정이며, 발생량이 많고 분해가 쉽지 않기 때문에 적절한 처리방법이 없어 환경 오염 문제가 되고 있다.

시멘트는 아주 오래된 건설재료이면서 현대 사회에서도 보편적으로 활용되고 있는 재료이다. 하지만 알칼리도가 높고 독성으로 인해 새집증후군이나 어(魚)독성 등 환경문제의 원인으로 인식되고 있다. 이러한 환경문제 외에도 보다 쾌적하고 안정적인 환경에 대한 욕구가 증가함에 따라 신소재, 친환경, 자연주의적인 건설, 건축에 대한 요구도 점차 증가하고 있는 추세이다. 시멘트는 이러한 단점에도 불구하고 가격적인 경쟁력이나 원재료의 풍부함, 시공용이성, 양생 후 강도 발현 등에 있어 탁월한 장점을 가지고 있어 아직까지 이를 대체할 만

† 주 저자 (e-mail: wan5155@kangwon.ac.kr)

Table 1. Chemical Composition of Portland Cement

| Item | Major component (% , dry weight basis) | | | | | | | |
|-----------------|--|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|---------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | L.O.I ¹⁾ |
| Portland Cement | 18.60 | 4.05 | 2.80 | 65.20 | 3.79 | 3.41 | 1.17 | 0.98 |

¹⁾ Loss of ignition.

Table 2. Experimental Condition for This Research

| Experiment | Mix ratio | | |
|------------|------------|---------------------|------------|
| | Cement (g) | Distilled water (g) | Lignin (g) |
| L(0) | 100 | 40 | 0.0 |
| L(0.5) | 100 | 40 | 0.5 |
| L(1) | 100 | 40 | 1.0 |
| L(2) | 100 | 40 | 2.0 |

한 소재가 없는 것이 사실이다. 시멘트 독성에 대한 연구는 현재 새집 증후군과 같은 실내공기 분야에서 다양하게 이루어지고 있지만 어도 블록이나 수중보, 호안블럭, 테트라콘, 방파제, 어초 등과 같은 수질분야에서는 미미한 실정이다.

본 연구는 시멘트의 환경특성을 개선하고자 리그닌을 포틀랜드시멘트에 첨가하였을 때 시멘트 페이스트 특성에 미치는 영향을 평가하고자 실시하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 방법

시멘트는 국내에서 생산되는 D사의 포틀랜드시멘트를 사용하였다. 포틀랜드시멘트의 화학성분을 XRF (ZSX100e, Rigaku, Japan)로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 보통포틀랜드시멘트는 CaO가 65.2%로 주성분을 이루고 있었으며, 다음으로는 SiO₂가 18.6%의 높은 비율로 함유되어 있었다. 첨가제로 사용된 리그닌 용액은 국내 아이엔사에서 구입하여 사용하였으며, 비중은 1.25±0.01로 물보다 무거운 암갈색 용액이다.

본 연구에서는 골재나 모래의 특성 등에 의한 영향을 배제시킨 상태에서 리그닌의 영향을 파악하기 위하여 KS F 2403에 따라 50×50×50 mm 황동큐브몰드를 이용하여 페이스트(paste) 공시체를 제작하였다. 각 시료에 대하여 동일한 공시체를 4쌍씩 준비하였으며, 제작 후 24 h 동안 방치하고 탈형한 후 수조에서 3, 7, 14, 28일 동안 실온 양생하였다[4]. 전체적인 실험조건을 Table 2에 나타내었다. 우선 물/시멘트비(이하 W/C)는 0.4로 동일하게 조절하였으며, 물과 반죽한 시멘트 페이스트에 리그닌을 시멘트 건조질량에 대하여 0~2%로 변화시켜 첨가하였다.

2.2. 분석방법

시멘트 페이스트의 이온성분 용출특성은 다음과 같이 분석하였다. 이온성분 손실을 막기 위하여 대기 중에서 양생된 시료를 폐기물공정 시험법에 따라 용출조작하고[5], 용출액은 ICP-AES (Ultra Mass-700, Varian, USA)를 이용하여 분석하였다. 용출조작시 시료는 5 mm 이하로 분쇄한 후 약 50 g을 취하고 여기에 HCl로 pH를 5.8~6.3로 조절된 용출용매(초순수)를 1 : 10 (W : V)으로 첨가한 후 6 h 동안 분당 200회, 진폭 4~5 cm로 진탕시켰다. 여기에 추가적으로 해수의 영향을 검토하기 위하여 해수(pH 8.1)로도 용출을 시도하였는데 이는 시

멘트를 사용하는 콘크리트 구조물이 하천이나 호소, 계곡, 지하수면 외에도 해안의 방파제나 어초 등에서도 사용되기 때문이다. 각 시료는 모두 3반복(triplicate)으로 분석한 후 산술평균값을 사용하였다.

용출용액의 pH 변화는 두 가지 실험으로 진행되었다. 첫 번째는 이온성분 용출특성을 분석하기 위하여 420A Benchtop Meter (Orion, USA)를 사용하여 교반된 용출용액의 pH를 측정하였다(Dynamic Test). 두 번째는 파쇄하지 않은 공시체 시료에 교반조작을 하지 않고 HCl로 pH를 6.2로 맞춘 초순수(超純水)와 pH 조절을 하지 않은 해수(海水)(pH 8.1)로 시료(g) : 용출용매(mL)의 비가 1 : 100이 되도록 각각 첨가하고 시간 경과에 따른 pH 변화를 측정하였다(Static Test). 해수는 강원도 S시 S해수욕장에서 채수하였다.

양생이 끝난 공시체의 압축강도는 동아계측기의 KS F 2405에 따라 유압형 강도측정기를 이용하여 측정하였다. 공시체의 표면구조를 분석하기 위하여 양생기간별로 약 1~2 g을 채취한 후 아세톤에 담가 수화반응을 정지시키고 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopes, JSM-5410, JEOL, Japan)을 사용하여 가속전압 20 kV로 5,000배 확대하여 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용출특성 및 pH 변화

리그닌 첨가에 따른 이온성분의 용출특성을 평가하기 위하여 양생기간에 따른 시멘트의 Ca, Na, K을 ICP로 분석하였다. 먼저 Ca의 용출특성을 살펴보면 초순수에서 용출한 경우 시멘트 양생기간이 증가함에 따라 용출되는 Ca이온의 농도도 전반적으로 감소하는 것을 볼 수 있다(Figure 1(a)). 이는 양생기간이 증가함에 따라 시멘트 구조가 치밀해지면서 Ca이온 성분의 용출이 감소하였기 때문으로 사료된다. 리그닌을 첨가한 공시체의 경우 용출량이 다소 낮았으나 첨가하지 않은 경우와 비교할 때 큰 차이는 볼 수 없었다. 해수로 용출한 경우 리그닌을 첨가한 시료에서는 용출된 Ca이온이 7일차에 감소하였다가 다시 증가하였다(Figure 1(b)). 이는 해수 중의 Ca성분이 동시에 측정된 것으로서 일관성 있는 결론을 도출하기 어려웠다. 그러므로 Figure 2와 3에서는 초순수에서 용출된 Na과 K의 결과를 각각 제시하였으며, 해수에서 용출된 결과는 생략하였다. Na과 K도 양생기간이 증가함에 따라 초순수에서의 용출성분이 대체적으로 감소함을 볼 수 있다. Ca, Na, K의 이온성분 용출특성을 살펴보면 양생기간이 증가함에 따라 용출농도도 감소하는 경향을 보였으며, 리그닌을 첨가한 경우 용출농도가 리그닌을 첨가하지 않은 경우 보다 다소 낮게 나타났다. 리그닌을 1% 첨가한 경우 용출 Ca, Na, K 성분이 가장 낮았으며, 이에 대한 반응기작은 좀 더 세밀한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

시멘트의 독성은 주로 치리수의 높은 알칼리성에 기인된다[6]. Boyd와 Tucker (1998)에 따르면 일반적으로 환경수의 pH가 9 이상이 될 때에는 어류들의 성장이 늦어지게 되고 pH가 11 이상이 되면 급성 치사를 나타낸다[7]. 특히 어류들의 아가미는 알칼리 용액에 매우 민감하여 아가미의 새엽(gill filament) 기부에 있는 점액세포가 이상비대(hypertrophy) 되어 아가미의 상피세포가 붕괴되기 시작하여 호흡곤

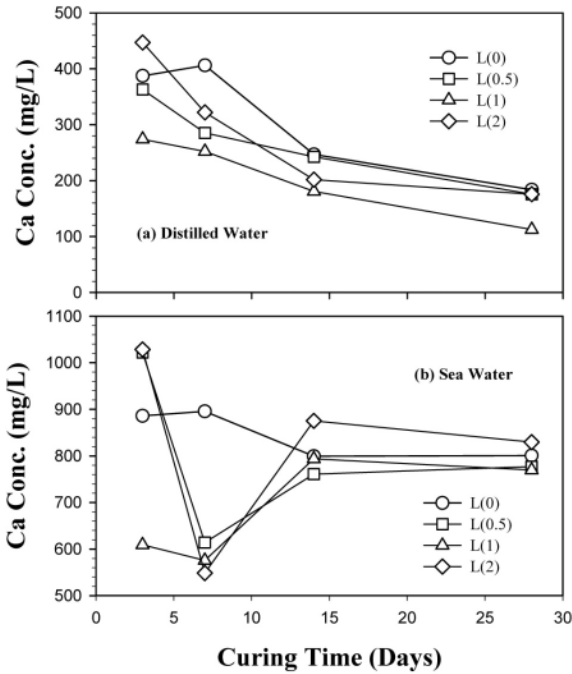


Figure 1. Leaching characteristic of Ca on curing time with lignin addition.

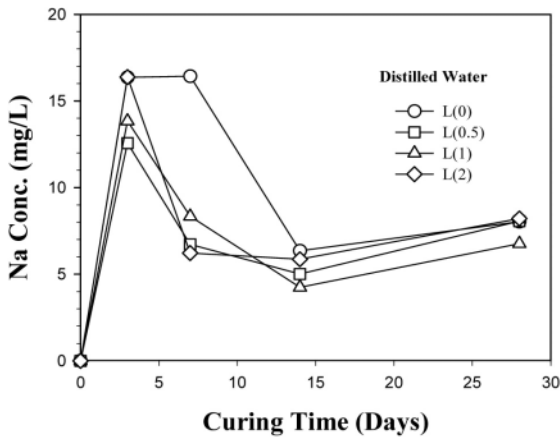


Figure 2. Leaching characteristic of Na on curing time with lignin addition.

란으로 폐사하게 된다. 이와 허(2005)는 시멘트를 물에 희석하였을 경우 50 mg/L에서 pH 9의 값을 보였으며, 특히 500 mg/L 이상에서는 pH 10.9 이상의 높은 값을 보인다고 하였다[8]. 일반적으로 포틀랜드 시멘트의 pH는 12 정도로 알려져 있다.

폐기물공정시험방법에 따라 공시체를 파쇄한 뒤 교반한 후 용출용액의 pH를 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. 초순수의 초기 pH는 6.2이었으나 양생한 시멘트 공시체를 교반한 용액의 pH는 약 12.0까지 상승하였다(Figure 4(a) 참조). 이것은 시멘트 자체의 pH가 높기 때문이다. 3일 양생한 공시체 용출액의 pH는 12.5이었으며 28일 양생 후에는 12.0 미만으로 다소 감소하였으나 큰 변화는 없었다. 시멘트 100 g에 대하여 리그닌을 0.0~2.0% 첨가한 시료 L(0), L(0.5), L(1), L(2)를 살펴보면 리그닌 첨가는 시멘트 용출액의 pH 변화에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 해수로 교반용출한 경우에는 리

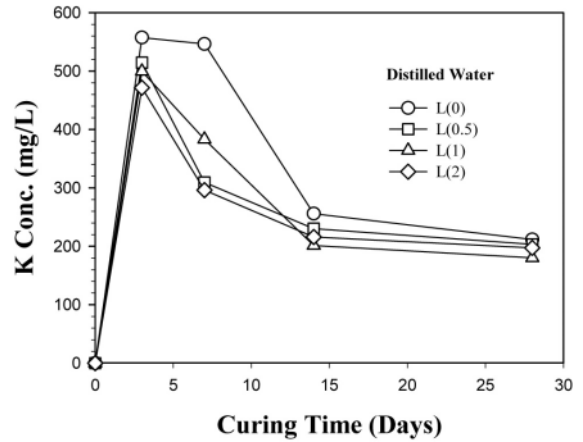


Figure 3. Leaching characteristic of K on curing time with lignin addition.

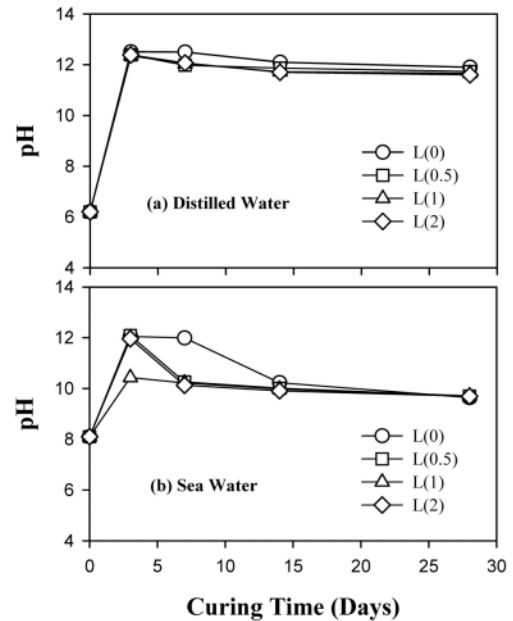


Figure 4. pH variation of dynamic leaching solution with curing time of cement pastes.

그닌을 첨가한 경우 7일 양생된 공시체의 pH가 모두 10.2 정도로 리그닌을 첨가하지 않은 공시체 용출액의 12.0 보다 낮게 나타났다(Figure 4(b) 참조). 그러나 양생기간이 28일차까지 경과함에 따라서 pH는 모두 9.7 정도로 큰 차이를 보이지 않았다. 이로써 해수로 교반용출한 경우에도 리그닌 첨가는 시멘트 용출액의 pH 변화에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 다만 해수는 초기 pH가 8.1로 초순수의 6.2보다 높았으나 28일차 해수 용출용액의 pH는 9.7로 초순수 용출용액의 11.7보다 낮았다. 시멘트 양생기간이 경과함에 따라 초순수와 해수 용출액의 pH가 감소하는 것은 양생기간이 경과함에 따라 시멘트 구조가 치밀해지면서 이온성분의 용출이 감소하였기 때문으로 사료된다.

양생공시체를 파쇄하지 않고 용출용매에 담가 교반 없이 일정 기간이 경과한 후에 pH를 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다. 용출용매는 28일 측정기간 동안 교체하지 않고 계속 반응을 시켰다. 초순수의 경우 3일 후 측정하였을 때 pH가 6.2에서 약 11까지 증가하였고 28일

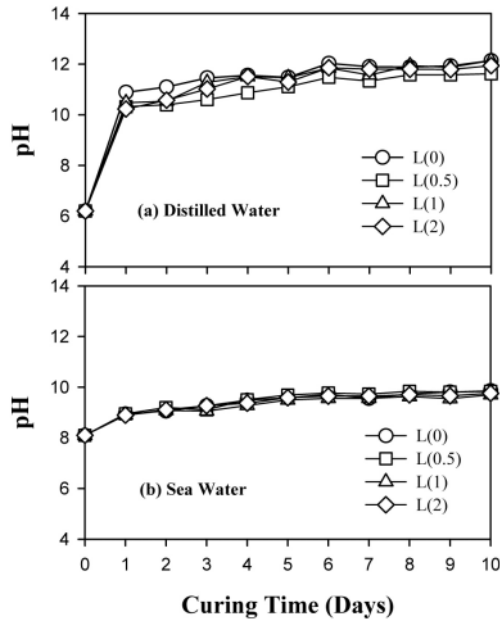


Figure 5. pH variation of static leaching solution with curing time of cement pastes.

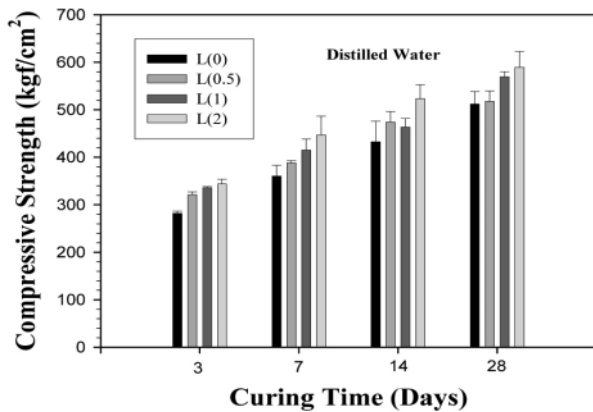


Figure 6. Compressive strength of specimens on curing time with lignin addition.

차에는 약 12까지 증가하였다(Figure 5(a) 참조). 해수의 경우에도 초순수에 비하여 pH 증가가 다소 완만하였지만 초기 8.1에서 28일차에는 약 9.8 정도까지 증가하였다(Figure 5(b) 참조). 무교반 실험에서도 리그닌 첨가는 용출액의 pH 변화에 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 28일 양생된 공시체의 최종 pH는 교반용출과 무교반용출의 경우 모두 초순수에서는 약 12.0, 해수에서는 약 9.7~9.8 정도로 차이가 보이지 않았다(Figure 4와 5 참조).

3.2. 압축강도 및 표면구조

리그닌 첨가가 시멘트 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 물속에서 일정 기간 동안 양생시킨 후 압축강도를 측정하였다. 먼저 시멘트 공시체를 초순수(超純水)에 침지시킨 후 3, 7, 14, 28일간 양생하고 각 시료당 3개의 압축강도를 측정한 산술평균값을 Figure 6에 나타내었다. 일반적으로 시멘트 양생은 28일 경에 최대 강도를 나타내는 것으로 알려져 있어, 본 실험에서 양생기간이 28일까지 증가함에 따라 강도가 증가하는 것은 당연한 사실로 받아들여진다. 28일차 시멘

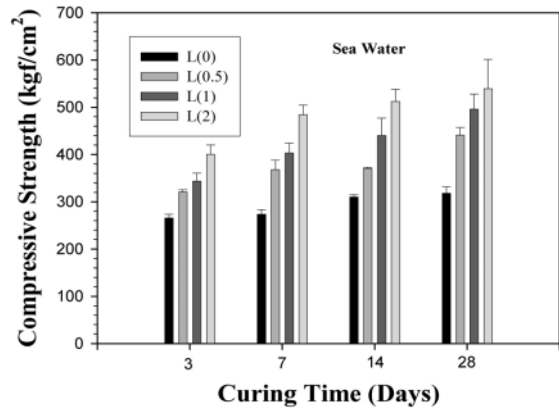


Figure 7. Compressive strength of specimens on curing time with lignin addition.

트 공시체의 압축강도는 3일차 공시체에 비하여 15~20% 가량 증가하였다. 리그닌 첨가에 따른 압축강도를 살펴보면 3일차에 리그닌을 첨가하지 않은 공시체의 압축강도는 282 kgf/cm²이었으며, 리그닌을 0.5~2% 첨가하자 압축강도가 크게 증가하였다. 시멘트 양에 대하여 리그닌을 0.5 (L0.5), 1.0 (L1), 2.0 (L2)% 첨가한 공시체의 압축강도는 각각 361, 433, 그리고 512 kgf/cm²로 리그닌을 첨가하지 않은 경우보다 30~80% 가량 증가하였다. 28일차 공시체에서도 리그닌을 첨가하지 않은 경우(L0)의 압축강도가 344 kgf/cm²이었으며, 리그닌을 0.5, 1.0, 2.0% 첨가한 경우(L0.5, L1, L2)의 압축강도는 각각 447, 523, 그리고 560 kgf/cm²으로 압축강도가 30~60% 가량 개선되었다.

공시체를 해수(海水)에 침지시킨 경우 양생기간 및 리그닌 첨가량에 따른 압축강도 변화를 Figure 7에 나타내었다. 초순수에서와 마찬가지로 해수에서도 시멘트 공시체의 압축강도가 크게 증가한 것을 볼 수 있었다. 리그닌을 시멘트 양 대비 0.5, 1.0, 2.0% 첨가한 경우(L0.5, L1, L2)의 압축강도는 3일차에 각각 274, 310, 그리고 318 kgf/cm²로 리그닌을 첨가하지 않은 공시체(L0)의 266 kgf/cm²에 비하여 3~20% 가량 증가하였고, 28일차에서는 L0.5, L1, L2의 압축강도가 L0에 비하여 약 20~35% 정도 개선되었다.

남궁 등(2000)의 연구에서는 시멘트에 소각비산재를 혼합한 경우 비산재 혼합비율이 증가함에 따라 압축강도가 감소하였는데[9], 이는 비산재 대체율이 증가할수록 시멘트의 함량이 상대적으로 감소하여 강도를 발현시키는 C-A-H의 생성반응에 영향을 미치기 때문이라고 하였다[10]. 그러나 본 실험에서 시멘트 양에 대하여 리그닌을 0.5~2.0% 첨가한 경우에는 리그닌을 첨가하지 않은 경우와 비교할 때 압축강도는 초순수에서 양생한 경우에 30~60%, 해수에서 양생한 경우에는 3~20% 정도 증가하였다.

3일과 28일간 양생한 후 리그닌의 첨가비율에 따라 전자주사현미경으로 5,000배 확대하여 촬영한 사진을 각각 Figure 8과 Figure 9에 나타내었다. 3일과 28일 양생시료를 비교하면 28일차 양생시료에서 수화반응이 많이 진척되어 조직이 치밀해져 있음을 볼 수 있다. 또한 리그닌을 첨가한 경우의 조직이 첨가하지 않은 경우보다 치밀한 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 시멘트의 환경특성을 개선하고자 리그닌을 포틀랜드시멘트에 첨가하였을 때 시멘트 페이스트 특성에 미치는 영향을 평가하

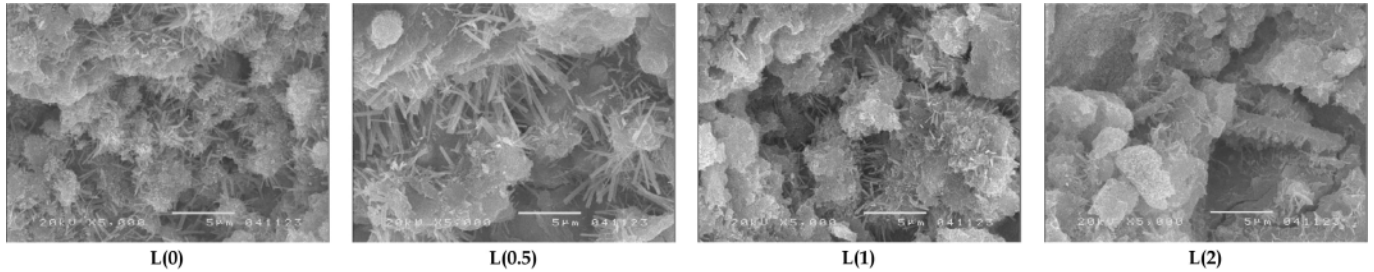


Figure 8. Morphology of specimens after 3 days of curing ($\times 5,000$).

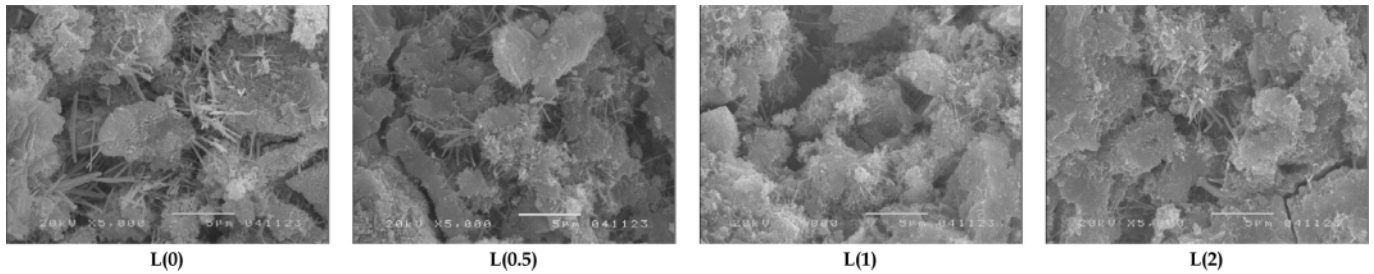


Figure 9. Morphology of specimens after 28 days of curing ($\times 5,000$).

고자 실시하였으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 시멘트 양생기간이 증가함에 따라 Ca, Na, K의 이온의 용출이 감소하는 경향을 보였으며, 리그닌을 첨가한 경우 이온용출농도가 리그닌을 첨가하지 않은 경우 보다 다소 낮게 나타났다.

(2) 시멘트 양에 대하여 리그닌을 0.5~2.0% 첨가한 경우에 리그닌을 첨가하지 않은 경우와 비교하였을 때 초순수(超純水) 및 해수(海水) 용출용액의 pH에는 큰 영향을 미치지 못하였다.

(3) 리그닌을 0.5~2.0% 첨가한 경우에는 리그닌을 첨가하지 않은 경우와 비교할 때 시멘트의 압축강도는 초순수에서 양생한 경우에 30~60%, 해수에서 양생한 경우에는 3~20% 정도 증가하여 물리적 특성이 크게 개선되었다.

(4) 전자주사현미경 관찰 결과 리그닌을 첨가한 경우의 수화 조직이 첨가하지 않은 경우 보다 더 치밀한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. J. H. Kim, U. G. Bae, M. H. Lee, Korean Solid Wastes Eng. Society Spring Symposium, 265 (2005).
2. J. T. Bookter and R. K. Ham, *Env. Eng.*, **108**, 1089 (1982).
3. C. R. Yin, D. I. Seo, S. T. Lee, and Y. S. Jin, Korean Society of Env. Eng., **22**, 2197 (2000).
4. M. F. M. Zain, M. N. Islam, S. S. Radin, and S. G. Yap, *Cement & Concrete Composites*, **26**, 845 (2004).
5. Ministry of Environment, Korean Solid Wastes Method (2002).
6. 中尾義房, *在架明水試報*, **10**, 123 (1986).
7. C. L. Boyd and C. S. Tucker, Pond Aquaculture Water Quality Management, Kluwer Academic Publ., Boston (1998).
8. J. Y. Lee, J. W. Hur, *Korean J. Environ. Biol.*, **23**, 89 (2005).
9. W. Namkoong, J. S. Park, and S. H. Lee, *J. Korean Solid Wastes Eng. Society*, **17**, 28 (2000).
10. E. Zamorani and G. Serrini, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes, ed. T. M. Gilliam and C. C. Wiles, 217, ASTM, Philadelphia (1992).