

DSP 시멘트를 이용한 Cr^{3+} 이온의 고화

소정섭* · 최상훈

(한양대 무기재료공학과)

1. 서 론

산업현장의 폐기물로부터 배출되는 유해 화학물질이 우리가 생활하고 있는 환경에 미치는 오염의 실태는 심각하게 나타나고 있으며 세계적인 문제로 대두되고 있다. 이런 문제가 미치는 악영향에 대처하게 위해, 독성 및 유해 물질의 방출을 제한하기 위한 노력이 진행되고 있다. 폐기물을 처리하는 기술은 산업 폐기물에 의해 환경이 오염되는 것을 최소한으로 줄이기 위해 많은 기술들이 개발되고 있다. 폐기물의 독성과 유해성을 줄이기 위한 폭넓은 물리·화학적 공정, 덜 유해한 화학적 유도물질을 생산하는 것을 목적으로 화학적 산화·환원법, 유기 화합물인 경우 소각 및 열분해와 같은 열적처리 등이 널리 이용, 개발되고 있다.¹⁾

여러 형태의 폐기물 가운데, 특히 중금속과 같은 물질을 처리하는데는 고형화/안정화(solidification/stabilization)가 장기적인 문제에 있어서도 가장 적절한 방안으로 평가받고 있다.²⁾ 고형화/안정화 기술에는 시멘트를 이용한 기술이 있다. 안정화/고형화의 양을 결정하는데 중요한 변수는 물속에서 폐기물이 어느 정도나 이동성(mobility)을 가지느냐에 달려있다. 고형화된 폐기물이 물속으로 침투되는 것은 두가지의 상호 연관되어 있는 특성 즉, 내구성(durability)와 용출성(leachability)이 가장 지배적인 것이다. 내구성은 처리한 재료에 대한 장기적인 안정성에 관한 것이고, 용출성은 시간에 따라 풀려나오는 오염물질의 양에 관한 것이다.³⁾ 그 화학적 기구는 가

용성 유해 물질을 불용성 화합물 형태로 변하게 하는 방법 즉 수화물 결정내로 화학적으로 침입시키는 방법, 단순히 흡착하는 방법 및 이와 유사한 화학반응등을 포함한다.²⁾ 또한 물리적 기구는 고화된 수화물 구조내로 유해물질을 포획(microencapsulation)하는 것으로서 수화물의 투과성 감소, 기공율의 감소, 유해물질이 유출되는 경로의 tortuosity 증가 등으로 물리적으로 처리된 오염물이 유출되는 것을 방지한다.

D. G. Ivey 등은 중금속 Cr은 모든 수화물상내에 화학적으로 침입되어 있음을 전자 현미경(SEM, TEM)을 이용하여 확인하였고 calcium silicate hydrate(C-S-H) 수화물내에서 Si에 치환되어 Cr 이온이 존재함을 밝혔다.⁴⁾ H. S. Hwang등은 슬래그 시멘트를 사용하여 Pb^{2+} 와 Cr^{6+} 을 함유하는 수용액에서의 실험에서 슬래그 시멘트가 Pb^{2+} 와 Cr^{6+} 의 고정능력을 가지고 있으며, 이들 이온의 재용출이 극미함을 검토하였고, 이들 이온들은 시멘트 수화에 의해 생성된 수화물 표면에서의 흡착과 고용, 알칼리성에 의한 난용성화 및 경화체의 치밀화에 의해 봉쇄된다고 보고한 바 있다.⁵⁾ Tashiro 등은 중금속 이온들을 0.5% 첨가한 결과 시멘트의 경화에 뚜렷한 영향을 미치지 않는 반면, 중금속을 5% 첨가한 경우, 초기 경화에 바람직하지 못한 효과를 보인다고 보고하였다.⁶⁾ 또한 중금속(Cr, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb)등이 시멘트의 물리적 특성에 미치는 연구 결과에 의하면 중금속 이온들이 시멘트가 경화하는 초기단계에서 수화물의 미세구조와 수화에 뚜렷한 작용을 하는 것으로 알려져 있고, 강도 발현에 영향을 끼친다. 이러한 중금속들중에는 에트링자이트 결정의 성장을 향상시키고,

tricalcium aluminate(C₃A) 상의 수화물 미세구조에 큰 영향을 끼치는 것들도 있다.⁷⁾

본 연구에서는 DSP(densified systems containing homogeneously arranged ultrafine particles) 시멘트를 기본 조성으로하고, 중금속 Cr 이온을 첨가하여 만든 페이스트에 대하여 그 수화거동과 Cr 이온이 시멘트 페이스트에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험 방법

출발원료로는, 시멘트는 국내에서 시판되고 있는 보통포틀랜드시멘트, 혼합재로는 수쇄 슬래그, 실리카 폼(카나다산), 중금속은 Cr을 질화물 형태(Cr(NO₃)₃·9H₂O)로 각각 4, 5, 6%를 첨가하였다. 출발 물질의 화학조성은 <표 1>과 같다.

시멘트에 첨가한 slag는 시멘트와 실리카폼 입자 크기의 중간 크기를 갖도록 분쇄하여 분말도를 조절하여 물리적 충전성을 갖도록 하였다. 감수제는 백색 분말의 멜라민계 고성능 감수제인 melamine-formaldehyde sulfonic acid polymer(상품명: Melmant F10)를 사용하였다. 출발 물질의 X 선 분석결과 슬래그와 실리카폼은 비정질상이었다.

시편은 보통포틀랜드시멘트에 실리카폼, 슬래그를 혼합하고 고성능 감수제와 Cr을 첨가하여 물을 첨가한 후 10분간 혼합, 반죽하여 mold에 넣어 제조하였다. 시편의 혼합 비율은 <표 2>에 나타내었다.

즉, 시멘트 100에 대하여 Cr 화합물과 감수제를 첨가하였다. 성형체는 성형틀에서 1일 습공(25±1℃, 85% r.h.) 양생후 탈형하여, 3, 7, 14, 28일간 습공 양생하였다. 양생한 시편은 XRD로 반응 생성물을 확인하고 SEM으로 파단면의 미세구조를 관찰하였다. 또, 시멘트의 수화열 측정과 Cr 이온의 용출성을 확인하기 위해 시편을 분쇄하고 acetic acid를 pH 4로 조정된 후 분쇄한 시료를 acetic acid에 넣고 그 액을

Chemical composition of raw materials(wt%)

<표 1>

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Ig. Loss	Blaine(m ² /g)
Cement	21.25	63.18	3.07	6.17	2.47	2.08	0.04	0.68	1.61	0.325
Slag	36.13	41.14	0.94	14.11	6.91	0.09	0.29	0.49	-	0.645
Silica fume	94	0.3	0.8	0.3	0.4	-	0.2	0.8	-	18~20

Mixing ratio of raw materials(wt%)

<표 2>

	Cement			Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	SP
	OPC	Silica Fume	Slag		
Mixing ratio	60	14	26	4	4
				5	
				6	

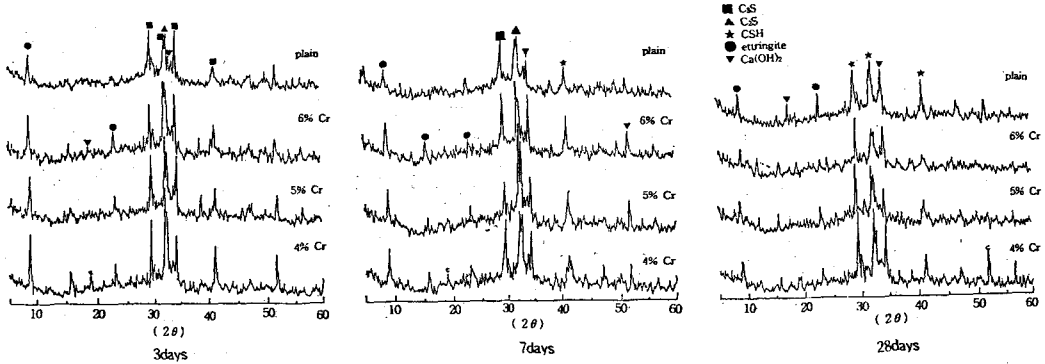
* W/C=0.185 (W:water, C:cement)

24시간 간격으로 거른 후 ICP(induced coupled plasma)로 검사하여 Cr 이온의 용출시기, 용출량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

<그림 1>은 제조한 시편을 양생한 후 분쇄하여 조사한 분말 X선 회절 그림이다. 전체적으로 양생기간이 길어질수록 수화는 더 진행된 것을 알 수 있다. 양생 3일의 X선 그림에서 아직 미수화물이 잔존하고 있음을 알 수 있으며, 7일 이후에서는 Ca(OH)₂, 에트리징이트와 같은 수화생성물이 생성되었음을 알 수 있다. Cr을 첨가한 경우, 초기(3, 7일)에는 Cr의 양이 4, 5, 6%로 증가하면서 Cr을 첨가하지 않은 것과 비교했을 때 수화물이 좀 더 생성된 것을 알 수 있다. 그러나 28일의 수화물에서는, Cr을 첨가하지 않은 것과 별 다른 결과를 관찰할 수 없었다. 이는 초기에 수화가 진행하면서 Ca²⁺ 이온과 OH⁻의 농도가 충분할 때, Cr 이온이 수산화 칼슘과 반응하여 생긴 결정질의 칼슘 크롬 수산화물을 이루면서 전이하여 C-S-H 비정질 막을 파괴하면서 수화가 진행한⁸⁾ 것으로 보인다.

Cr을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것에 대해서, 14일 동안 양생한 시편을 SEM을 이용하여 측정된 결과를 <그림 2>에 나타내었다. Cr을 첨가하지 않



〈그림 1〉 XRD patterns of hydrate

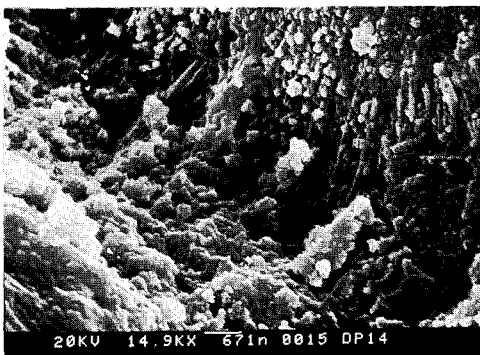
은 시편에서는 에트링자이트, C-S-H 같은 수화물들을 확인할 수 있었으나, Cr이 첨가된 경우는 fiber상의 에트링자이트는 보이지 않고, type III나 IV형의 C-S-H 수화물의 덩어리 형태의 것만 관찰하였다.

〈그림 3〉은 DSP 페이스트에 Cr을 첨가한 것(6%)과 Cr을 첨가하지 않은 것, 그리고 비교용으로 보통 포틀랜드시멘트의 수화열 측정 결과이다. 시멘트 수화반응은 발열 반응으로 보통포틀랜드시멘트의 경우 2개의 발열 peak가 나타나게 된다. 두번째 나타나는 peak는 C₃S의 수화에 의한 것으로 수화에 가속적인

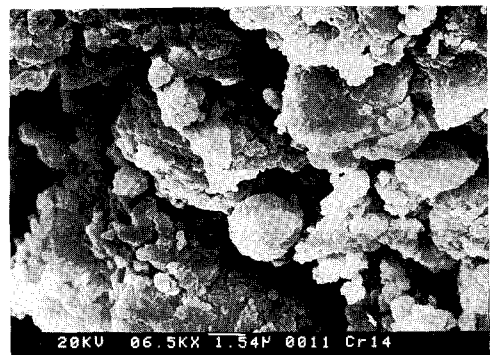
역할을 하는 경우 두번째 peak의 높이가 커지며 그 생성도 빨라지게 된다.⁹⁾ 즉 수화반응을 5단계로 나누었을때, 첫번째 peak와 두번째 peak 사이가 유도기에 해당되는데 이 기간을 줄임으로써 가속기가 빨라진다. 그리고 총 수화열량을 측정할 경우, 곡선의 면적이 넓을수록 수화 발열량이 많아 수화가 가속되어 진행된 것을 알 수 있다.¹⁰⁾

수화열 곡선 그림에서 Cr을 첨가한 경우, 두번째 peak의 발생이 빨라지고, 그 수화 총량도 Cr이 첨가되지 않은 페이스트에 비해 많음을 알 수 있다.

경화체의 압축 강도는〈그림 4〉 수화 3일, 7일까지

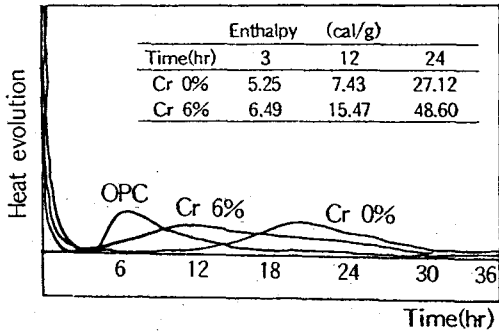


0% Cr

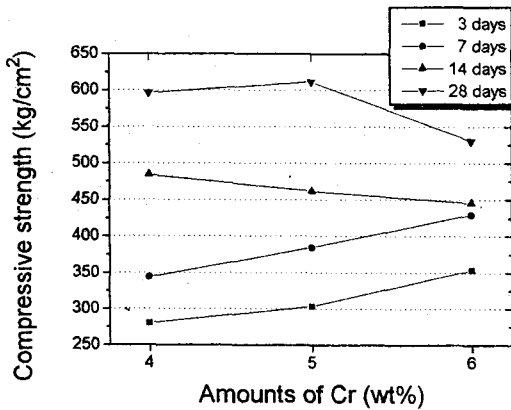


6% Cr

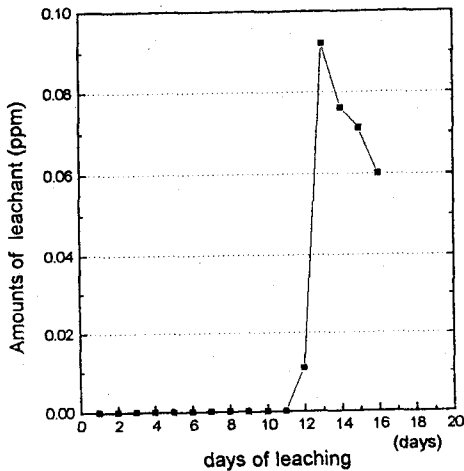
〈그림 2〉 SEM photographs of hydrate for 14 days



〈그림 3〉 The curves of heat evolution



〈그림 4〉 Compressive strength



〈그림 5〉 Leaching test of Cr ion

는 Cr의 증가에 따라 강도값이 증가하는 경향을 보이고 있으나 14일, 28일의 경우, Cr의 증가는 강도를 저하시키고 있다. 그리고 이것은 앞의 수화물의 XRD 결과와 일치하는 것으로 판단된다.

〈그림 5〉는 Cr을 6% 첨가하고 14일 양생한 시편에 대해 용출실험을 한 결과이다. 용출실험은 acetic acid를 pH 4로 조절하고 시편을 분쇄하여 acetic acid에 담그고, 그 액을 24시간 간격으로 걸러서 ICP를 이용하여 Cr 이온의 용출량, 용출시기를 측정하는 것이다. 그 결과, 13일째부터 Cr이 시멘트 기질의 분해로 인해 용출되기 시작하였다. 그리고 16일 이후에서는 Cr의 용출을 발견할 수 없었다. 13일 이후부터 16일까지의 용출양도 시간이 진행되면서 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. Cr의 총용출량이 0.03ppm으로서 처음 시편을 제조할때 첨가한 Cr 양의 대략 1/10⁸ 정도가 용출되었다. 일반 포틀랜드 시멘트를 이용한 경우보다 용출되는 시기는 늦어졌고, 그 용출양도 훨씬 작았다. 이는 DSP의 치밀한 조직이 페이스트가 산성 분위기에서도 강한 내구성을 보인 결과로 보인다.

4. 결 론

보통포틀랜드시멘트에 슬래그, 실리카 폼, 중금속 Cr을 첨가하여, 미세구조, 수화생성물 및 그 수화 특성과 용출특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험에서 수화가 3, 7, 14, 28일로 진행되면서 비정질 C-S-H 상과 Ca(OH)₂ 상이 생성되었으며, Cr의 첨가량이 증가하면서 초기에는 수화상들이 증가하여 수화 촉진효과를 보였으나 수화 28일의 경우는 앞서 나타난 결과와 같은 수화촉진효과는 관찰되지 않았다.

2. Cr의 용출 실험결과, pH 4에서 13일째부터 용출이 시작되었으며, 일반 포틀랜드시멘트와 비교하였을때 그 용출량은 작았으며 용출시기는 늦어졌다. 이는 DSP 시멘트가 산성분위기에서도 일반 시멘트 페이스트 보다 더 치밀하고 내구성이 강하다는 것을 알 수 있었으며, DSP 페이스트는 폐기물을 고정하는데 우수한 성질을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

〈참 고 문 헌〉

1. S. J. Taylor, R. E. Holmes, "Isolation of Toxic and Hazardous Wastes in the Environment," Proc. Int. Conf. Concr. for Hazardous Protection, pp. 219-297, (1987)
2. C. C. Wiles, E. G. Barth, "Solidification/Stabilization :Is it always appropriate," Environmental Protection Agency, pp. 18-32, (1992)
3. C. S. Poon, "Permeability Study on the Cement based Solidification Process for the Disposal of Hazardous Wastes," Cement and Concrete Research, 16, p.160-172 (1986)
4. D. G. Ivey, M. Neuwirth, "Electron Microscopy of Heavy Metal Waste in Cement Matrics," Journal of Materials Science, 25, pp. 5055-5062, (1990)
5. H. S. Hwang, E. Y. Kwon, S. H. Choi, "Fixation of Pb²⁺ and Cr⁶⁺ by Slag Cement," Journal of the Research Institute of Industrial Sciences, Hanyang Univ. 25, pp. 195~199 (1987)
6. C. Tashiro, H. Takahashi, "Hardening Property of Cement Mortar adding Heavy Metal Compound and Solubility of Heavy Metal from Hardened Mortar," Cement and Concrete Research, 7, pp. 283-290, (1977)
7. C. S. Poon, "Mechanisms of Metal Stabilization by Cement-based Fixation Process," The Science of the Total Environment, 41, pp. 55-71, (1985)
8. G. Arlignie, J. Brandet, "Influence de LA Composition D'un Cement Portland sur son Hydration en Presence de Zinc," Cement and Concrete Research, 20, pp. 517-524, (1990)
9. N. L. Thomas, "Corrosion Problems in Reinforced Concrete : Why Accelerations of Cement Hydration usually promote Corrosion of Steel," Journal of Materials Science, 22, pp. 3328-3334, (1987)
10. C. R. Wilding, A. Walter, D. D. Doubles, "A Classification of Inorganic Admixture by Conduction Calorimetry," Cement and Concrete Research, 14, pp. 185-194, (1984)