Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 30, No. 11, PP. 967~973, 1993.

중금속이온이 시멘트의 수화 및 미세구조에 미치는 영향

김창은 · 이승규
연세대학교 공과대학 세라믹공학과
(1993년 7월 22일 접수)

The Effects of the Heavy Metal Ions on the Hydration and Microstructure of the Cement Paste

Chang-Eun Kim and Seung-Kyou Lee
Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.
(Received July 22, 1993)

요 약

중금속 첨가에 의한 시멘트의 수화과정과 미세구조에 미치는 영향을 관찰하였다. 그 결과 수화초기에 Pb와 Cu는 알카리와의 반응에 의해 중금속이온이 가용성의 수산화물을 형성한 후, 서서히 반응이 진행됨에 따라 불용성의 metal 수산화물을 형성하여 시멘트 입자주위에 불투수성의 막이 피복되어 물과의 반응을 차단한 후, 수화가 진행됨에 따라 이러한 불투수성의 막이 파괴되어 다시 수화가 진행하게 된다. 그리고 그 이후에는 silicate의 중합반응의 억제에 의해 수화지연이 생기게 된다. Cr의 경우에는 시멘트와의 반응에 의해 Cr착체의 배위자 H_2O가 OH^-와의 치환 및 중합이 발생하기 때문에 Cr착체형성에 따른 OH^-의 용출을 촉진시켜 용해열을 증가시키므로 총수화발열량은 Pb와 Cu에 비해 증가하였다.

ABSTRACT

The effect on the hydration of cement was that Cu and Pb reacted with alkali to form soluble hydrates at the initial stage and then there followed a slow reaction forming insoluble metal hydroxides. These hydroxides were deposited on the surface of cement particles providing a barrier against further hydration. But as a slow reaction continued, the insoluble layers were eventually destroyed and the hydration reaction resumed. Thereafter, another retardation occured by restricting the polymerization of silicates, shown by FT-IR spectroscopy analysis. In the case of Cr, as its reaction with cement caused H_2O, the coordinator of Cr complex. to replace or polymerize with OH^-, the formation of Cr complex promoted the leakage of OH^- and increased the heat of dissolution. So the total heat evolution during hydration was larger than that in the case of Pb or Cu. The retarding effect of heavy metal ions was in the order Pb>Cu>Cr.

1. 서 론

중금속이온을 함유한 산업폐기물을 시멘트를 이용하여 고화시키는 경우에 시멘트의 수화 및 경화과정에 지대한 영향을 준다. Leiber[1]는 ZnO와 PbO에 의한 시멘트의 수화지연에 관한 연구에서 이러한 중금속들은 단지 C_3S상의 수화에만 영향을 주며 수화지연정도는 중금속이온의 첨가량이 증가함에 따라, 그리고 비표면적과 C_3S의 양에 따라 좌우된다고 보고하였으며, Zn의 경우는 결정질의 calcium zincate를 형성하지만, Pb의 경우는 비정질적인 결정질의 납화합물을 형성한다고 보고하였다. Arliguie[2]는 시멘트 클링커에 대한 아연의 영향에 관하여 연구한 결과 시멘트의 수화를 지연하는 것은 무수입자의 주위에 얇은 수산화 아연(Zinc hydroxide, $Zn(OH)_2$)비정질층의 침전에 의하여 방수층의 막을 형성하기 때문에 발생하며, 이러한 피막은 침입고용체와 시멘트 입자사이의 교환을 억제한다. 그러나 용액중에 Ca^{2+}이온과 OH^-이온의 농도가 충분하다면, $Zn(OH)_2$가 $Zn(OH)^{3-}$로 용해된 후, 다시 용액중의 Ca^{2+}이온과 OH^-이온과 반응하여 결정질의 수산화 칼슘-아연(calcium zinc hydroxide,

$Ca[Zn(OH)_3 \cdot H_2O]_2$)으로 전이할 수 있는 데, 이 합성물의 결정화는 비정질막의 파괴를 초래하여 시멘트의 수화반응을 다시 진행하게 한다고 보고하였다. Cu와 Zn가 첨가된 경우에 일반적으로 시멘트의 수화물에 존재하는 calcium hydroxide 결정은 발견되지 않는데, 이것은 시멘트입자 주위에 불투수성의 층이 형성되어 물과의 접촉을 방해하여 수화가 진행하지 못했기 때문이라는 보고도 있다[3]. 그러나 Butler[4] 등은 Cd이 시멘트에 첨가된 경우에는 다른 중금속들과는 달리 수화를 촉진시키는데, 이는 핵형성촉진제 역할을 하는 $Cd(OH)_2$가 형성되어 수화과정중의 유도기의 시간을 줄이기 때문이라고 보고하였다.

이와 같이 시멘트에 첨가되는 중금속이온의 종류에 따라 시멘트의 수화과정에 미치는 영향이 다르며, 최종적인 수화생성물의 구조도 달라지게 된다. 그리고 수화생성물의 변화에 따라 기계적성질의 차이도 발생하게 된다. 본 연구에서는 시멘트에 미치는 영향이 다른 Pb, Cu, Cr 등을 첨가시킨 경우, 이들 중금속이 시멘트의 수화과정에 미치는 영향과 미세구조에 미치는 영향을 수화발열량, 적외선흡광분석 및 SEM을 이용하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 연구에서 선택한 중금속은 산업폐수중에서 가장 많은 양을 차지하며, 독성이 큰 Pb, Cr, Cu를 각각 일급시약인 $Pb(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 형태로 첨가하여 실험을 하였으며, 이들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 이들 중금속 이온들은 cement에 대해 4 wt%로 증류수에 용해시킨 후, 시멘트와 혼합하여 실험을 행하였다. 고화제로는 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 이들의 화학적 조성을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Raw Materials

Material	Mr	Sol (g/100 g)	Company
$Pb(NO_3)_2$	331.23	60	Yakuri
$Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	400.15	vs	Yakuri
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241.60	150	Junsei
Na_2SiO_2	122.06	vs	Wako

2.2. 시험 및 분석

중금속이 첨가된 시멘트가 수화할 때 발생하는 발열속도와 수화발열량의 실험은 Tokyo Rico Co., Ltd의 6점식 Calorimeter를 이용하였으며, 측정조건은 측정 온도 23℃, 습도 60%에서 행하였다. 또한 중금속이온들이 시멘트의 수화에 미치는 영향이 시간의 변화에 따라 변하기 때문에 1시간과 60시간인 경우의 수화발열량을 측정하여 비교, 검토하였다. 그리고 물과 시멘트 입자의 충분한 접촉을 위하여 시멘트와 물의 무게비는 1 : 1로 하였다. 그리고 중금속첨가에 따른 미세구조의 변화는 Dual Stage Scanning Electron Microscope DS-130S를 이용하여 관찰하였으며, X선 회절분석은 Rigaku사 X-ray Diffractometer D-MAX/III을 사용하였고, 실험조건은 30 KV-15 mA Cu target, Ni filter를 사용하였으며 scanning speed는 8°/min, 1,000 cps로 측정하여, 용출횟수에 따른 수화물의 변화를 관찰하였다.

FT-IR 분석은 KBr과 시료를 100 : 1로 혼합한 후 가압하여 성형한 후 적외선 흡수스펙트럼 분석기(FT-IR Spectroscopy,Mattson)를 이용하여 400~4000 cm^{-1}의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화발열량

중금속이온이 시멘트에 첨가되었을 경우의 1시간까지의 초기수화발열 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Pb나 Cu와는 달리 Cr의 경우에는 시멘트의 초기수화에 지연효과를 보이고 있지 않는다. 이는 Cr이온과 시멘트와의 반응에 의해 Cr착체의 배위자 H_2O가 OH^-와의 치환 및 중합이 발생하기 때문이다[5].

즉,

$$Cr(H_2O)_6^{3+} - Cr(OH)(H_2O)_5^{2+} \cdots Cr(OH)_3(H_2O)_3 - Cr(OH)_4(H_2O)_2^-$$

Table 2. Chemical Composition of Portland Cement

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Alkali	Ig. Loss
%	11.8	1.74	3.05	62.3	2.64	2.4	0.06	1.12	0.80	1.31

Comp.	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Blaine surface area (cm^2/g)
%	81.19	27.08	3.33	2.31	3,495

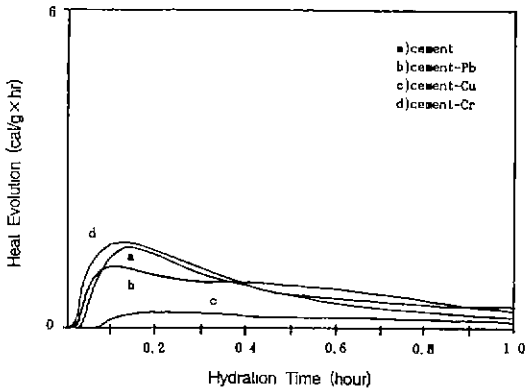
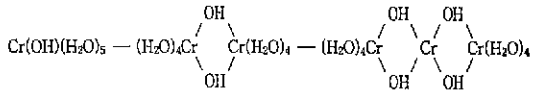


Fig. 1. Heat evloution curve of cement-heavy metal during 1 hr.

의 H_2O와 OH^-의 치환반응이 일어나면서, Cr이온과 수화초기의 알카리분위기하에서 반응이 진행됨에 따라 Cr착체가 변화하면서, 아래와 같이 Cr착체의 중합반응이 일어나게 된다.



이와 같이 Cr은 수화초기의 알카리 분위기하에서 치환이나 중합이 발생하기 때문에 OH^-의 용출을 촉진시켜 용해열을 증가시키므로 수화초기의 총수화발열량이 증가하였다고 생각한다.

그러나 Cu와 Pb의 경우는 시멘트의 초기 수화를 지연하고 있다. Fig. 2는 1일 수화후의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 중금속이 첨가되지 않은 경우와 Cr이 첨가된 경우에는 $Ca(OH)_2$와 ettringite가 존재하고 있었지만, Pb와 Cu가 첨가된 경우에는 미수화물의 피크들만이 존재하고 있다. Fig. 3의 주사전자현미경결과에서 나타나듯이 Cu와 Pb는 알카리와의 반응에 의하여 중금속이 가용성의 수화물을 형성한 후 서서히 반응이 진행됨에 따라 불용성의 metal 수산화물을 형성하여 시멘트입자 주위에 impermeable membrane이 피복되어 물과의 반응을 차단하기 때문이다[5,6]. 그러나 이들 침전물은 화학적으로 정량적인 조성을 갖지 못하며 일반적으로 colloidal gelation형태로 침전하게 되며, 시멘트 성분중 aluminate상과 silicate상에 현저한 수화지연 효과를 나타내고 있다[7]. Taplin[8]은 중금속이온이 시멘트의 수화과정에 미치는 영향에 관한 연구에서 Cu, Zn, Pb, Cd, As 등이 시멘트의 초기수화를 지연한다고 보고하였다.

60시간까지의 수화발열속도를 Fig. 4에 나타내었다.

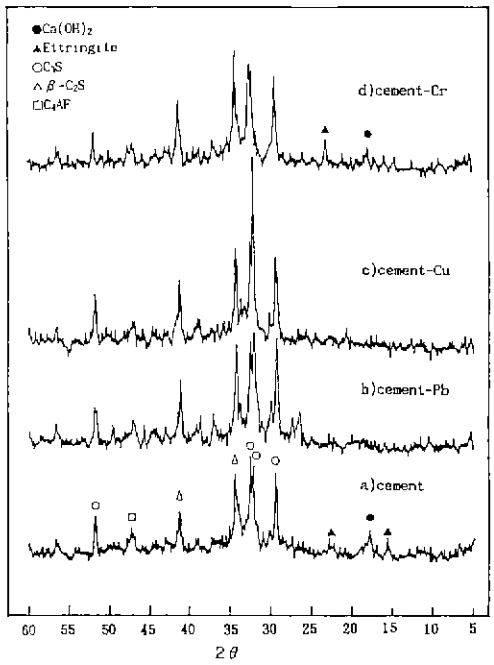


Fig. 2. XRD patterns of cement-heavy metal after 1 day.

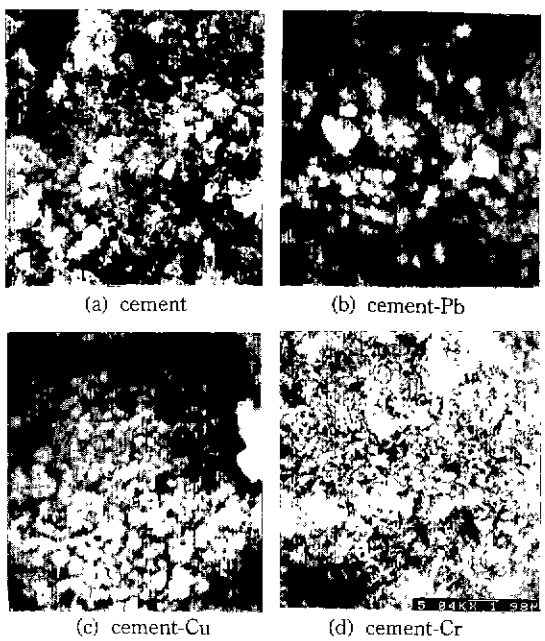


Fig. 3. SEM photographs of cement-heavy metal after 1 day.

1시간까지의 수화발열량에서와 같이 Pb와 Cu가 시멘트의 초기수화를 지연하고 있다. 즉, 중금속이 첨가된 경우의

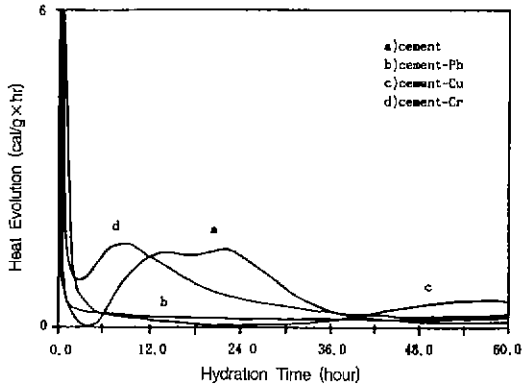


Fig. 4. Heat evolution curve of cement-heavy metal during 60 hrs.

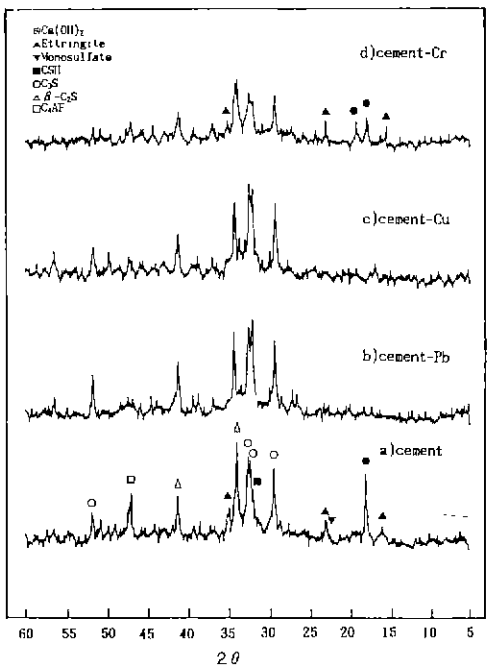


Fig. 5. XRD patterns of cement-heavy metal after 3 days.

시멘트 수화반응에 대한 지연효과는 Pb와 Cu가 시멘트 입자주위에 metal 수산화물 형태로 침전하여 시멘트의 수화를 지연시킨다[2,4,5,10]. Fig. 5는 3일이 경과한 후의 X선 회절분석을 한 결과이다. 시멘트의 경우와 Cr이 첨가된 경우에는 $Ca(OH)_2$와 ettringite, CSH 등의 수화물을 확인할 수 있지만, Pb와 Cu의 경우에는 여전히 미수화물의 피크만이 존재하고 있었다. Fig. 6에서는 3일 경과후의 주사전자 현미경 결과를 보여주고 있는데, 수화초기에

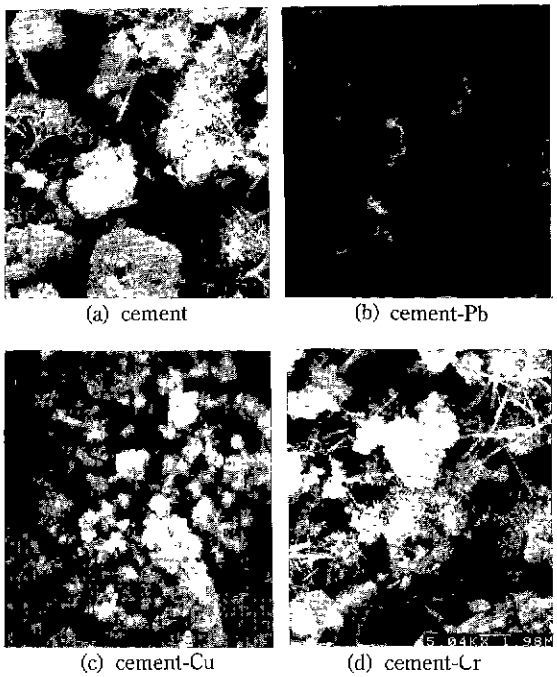


Fig. 6. SEM photographs of cement-heavy metal after 3 days.

형성된 불용성 막이 여전히 미수화 시멘트의 입자주위에 존재하고 있음을 확인할 수 있다

그후에 이러한 불투수성의 막은 pH가 충분히 증가하고 용액중에 Ca^{2+}와 OH^-이온의 농도가 충분히 존재하게 되면 용액중의 Ca^{2+}이온과 OH 이온이 반응하여 metal 수산화물은 수산화 칼슘-메탈링태의 결정질로 전이하게 된다. Fig. 7과 Fig. 8에 나타난 바와 같이 생성된 결정질의 수화물에 의해 비정질의 막이 파괴되어 시멘트의 수화반응은 다시 진행하게 된다[11].

3.2. 수화 생성물의 변화

7일, 28일 동안 수화된 시료에 대해 X선 회절분석과 주사전자현미경 관찰을 하였다. Fig. 3에서 1일 경과후 중금속 이온이 첨가되지 않은 경우에는 C_3A피크가 소멸되고, ettringite 피크가 브이고 있으며, $Ca(OH)_2$ 피크도 나타나고 있다. 그러나 Pb와 Cu가 첨가된 경우에는 전형적인 미수화 C_3S, C_2A, C_4AF 등의 피크가 나타나고 있다. 이것은 불투수성 막의 형성에 의해 초기수화가 지연되었기 때문이다. Fig. 2의 주사전자현미경결과에서도 비정질형태의 물질이 시멘트 미수화물을 둘러싸고 있었다. Cr이 첨가된 경우에는 시멘트 단미만의 경우와 유사하게 $Ca(OH)_2$와 ettringite를 관찰할수 있었다. Fig. 5

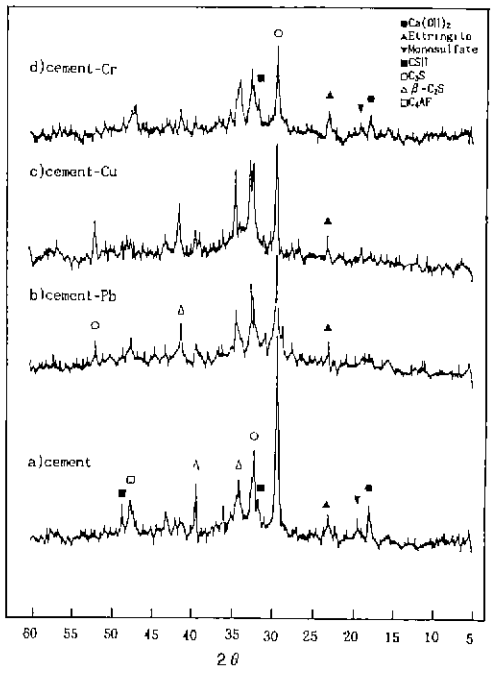


Fig. 7. XRD patterns of cement-heavy metal after 7 days.

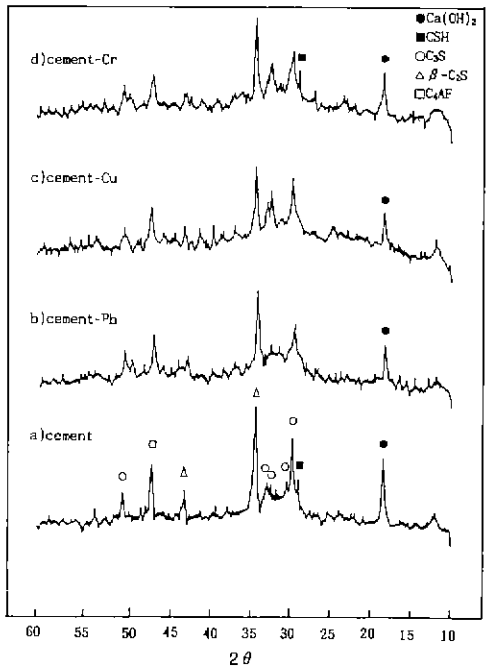


Fig. 9. XRD patterns of cement-heavy metal after 28 days.

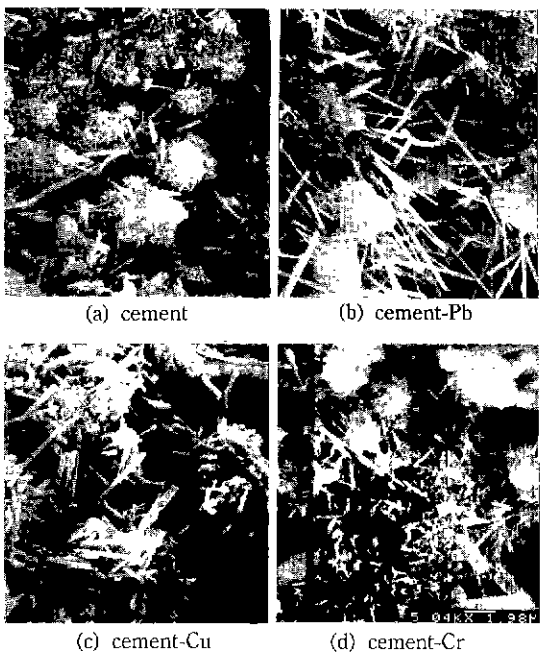


Fig. 8. SEM photographs of cement-heavy metal after 7 days.

과 Fig. 6의 3일 경과후 중금속이 첨가되지 않은 경우는 $Ca(OH)_2$와 CSH, ettringite와 monosulfate가 관찰되었으며, Cr이 첨가된 경우에는 $Ca(OH)_2$, ettringite 등이 존재하였지만, Pb와 Cu경우에는 1일의 결과와 거의 유사하게 미수화물들의 피크만을 확인할 수 있었다. 7일이 경과된 후에는 Fig. 7의 X선 회절분석과 Fig. 8의 주사전자현미경 결과에서와 같이 Pb와 Cu첨가된 경우에는 불투수성 막이 파괴되어 수화가 진행되면서 미수화물 주위에 수화물들이 생성되는 것을 확인할 수가 있다. 즉, Pb는 미수화물들의 피크가 줄어들면서 $Ca(OH)_2$의 피크가 생성되었으며, Cu의 경우에는 ettringite가 생성되어 Pb보다는 좋은 압축강도를 나타나고 있음을 확인할 수 있었다[9]. 그러나 28일 경과후에는 Fig. 9과 Fig. 10의 X선 회절분석과 주사전자현미경결과 Pb와 Cu의 경우에 $Ca(OH)_2$와 CSH 등의 수화물들이 존재하고 있다. 즉, Cr이 첨가된 경우에는 시멘트수화를 지연시키지 않기 때문에 시멘트만의 수화와 비슷하지만, Pb와 Cu의 경우에는 수화발열곡선의 결과와 마찬가지로 상당한 지연효과를 보이고 있으며, 28일이 경과한 후에는 수화지연효과의 감소에 의해 수화물들이 어느정도 정상적으로 나타나고 있음을 X선 회절분석과 주사전자현미경결과에서 확인할 수 있었다.

3.3. 적외선 흡광분석

28일 동안 양생시킨 시편에 대한 적외선 흡수 스펙

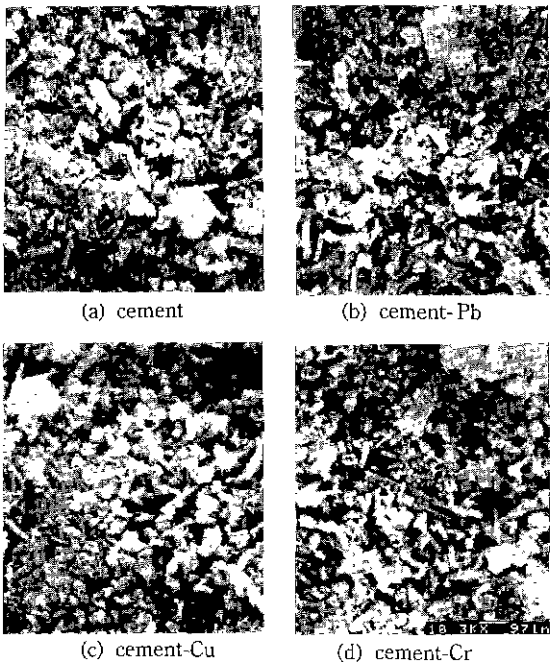


Fig. 10. SEM photographs oof cement-heavy metal after 28 days.

트럼을 측정하였다. 중금속을 첨가하지 않은 경우, 시멘트의 적외선 흡수스펙트럼은 3,200 cm^{-1}~3,600 cm^{-1}의 파장영역에서 나타나는 흡수대는 수소결합에 의한 O-H의 신축진동이며, 1600 cm^{-1}의 흡수대는 H_2O의 굽힘진동, 3,640 cm^{-1}에서는 $Ca(OH)_2$의 O-H신축진동에 의한 흡수피크이다. 그리고 1,020 cm^{-1}~1,000 cm^{-1}에서는 Si-O의 비대칭 신축운동에 의한 흡수대이며, 525 cm^{-1}~546 cm^{-1}의 파장영역에서의 흡수대는 Si-O의 면밖의 굽힘진동, 그리고 457 cm^{-1}~464 cm^{-1}에서는 면내의 굽힘진동에 의한 흡수대이다[12,13]. Fig 11은 중금속 이온이 첨가된 경우의 적외선 흡광분석의 변화를 보여주고 있다. Pb와 Cu가 첨가된 경우에는 중금속이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 1,020 cm^{-1}~1,000 cm^{-1}에서의 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 저주파수쪽으로 이동하고 있음을 보여주고 있다. 일반적으로 수화가 진행하게 되면 silicate간의 polimerization이 일어난다. 즉, calcium silicate가 수화하게 되면 monomer SiO_4^{1-}가 polimerize하여, dimer $SiO_2O_7^{6-}$가 되며, 반응이 계속되면 5개 이상의 silicon 이온을 지니는 polymer로 변화하게 된다[11]. 즉, 일반적인 수화과정을 나타내면 아래와 같다.

$$[SiO_4]^{1-} + xH_2\dot{O} - [SiO_3(OH)]^{1-} + [SiO_2(OH)_2]^{2-} + [SiO(OH)_3]^{-} + yOH^{-}$$

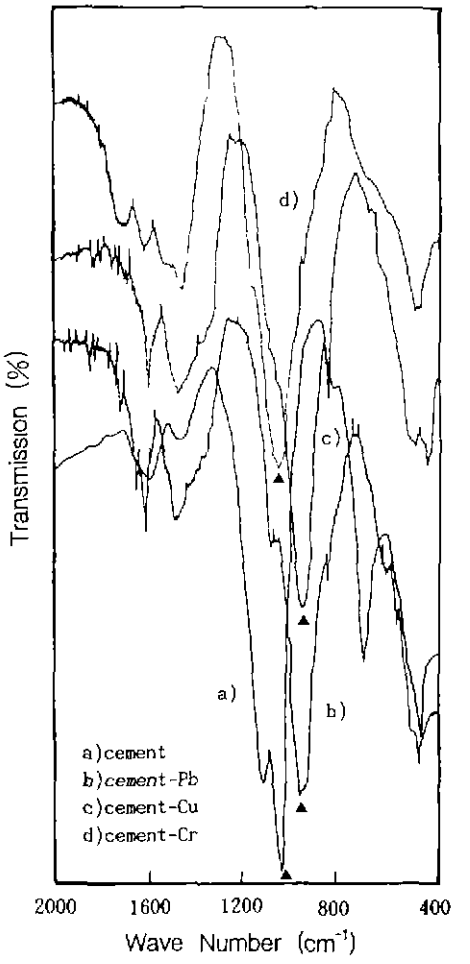


Fig. 11. FT-IR spectra of cement-heavy metal.

$$2[SiO_2(OH)_2]^{2-} - HO\text{-}Si\text{-}O\text{-}Si\text{-}OH + H_2O$$

$$3[SiO_2(OH)_2]^{2-} - [HO(O_2)SiOSi(O_2)OSi(O_2)OH]^{6-} + 2H_2O$$

이와같은 결합형태의 강도는 시멘트의 수화정도에 의존하며, 중합도가 증가하게 되면 1,020 cm^{-1}~1,000 cm^{-1}에서의 Si-O의 비대칭 신축운동에 의한 흡수대는 높은 주파수쪽으로 이동하게 된다[13,15].

Pb가 첨가된 경우에 1,020 cm^{-1}~1,000 cm^{-1}에서의 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 980 cm^{-1}의 낮은 주파수쪽으로 이동했으며, Cu가 첨가된 경우에도 Pb와 마찬가지로 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 985 cm^{-1}의 낮은 주파수쪽으로 이동하였다. 이는 Pb와 Cu가 시멘트 수화과정중 silicate의 중합반응을 억제하기 때문이라고 생각한다. Ortego 등은 $Pb(NO_3)_2$의 양을 10, 20, 30%로 변화시켜서 시멘트에 첨가한 경우, Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 1,015 cm^{-1}에서 1,002 cm^{-1},

993 cm^{-1}, 991 cm^{-1}의 낮은 주파수쪽으로 점점 이동하는 것을 확인하였는데, 이는 $Pb(NO_3)_2$의 존재와 이의 농도가 silicate의 중합의 감소에 의한 수화지연과 밀접한 관계가 있는 것이라고 보고한 바 있다[13]. 그러나 Cr이 첨가된 경우에는 cement의 적외선 흡광분석의 결과와 거의 유사하다. 이는 Cr의 경우에는 시멘트의 수화반응에 거의 영향을 주지않는다는 것을 확인할 수 있다 즉, 수화발열량분석의 결과에서도 나타난 바와 같이, Pb와 Cu는 시멘트의 수화에 지연효과를 주며, Cr은 거의 영향을 주지 않고 있다.

즉, 수화초기에는 Pb와 Cu 경우 불용성 피막의 형성에 의해 수화가 지연되어 시멘트의 수화반응을 억제한 후, pH의 증가하고 용액중에 Ca^{2+}이온과 OH^-이온의 농도가 충분하여 Ca^{2+}와 OH^-이온과의 반응에 의해 결정질의 수화물이 형성되어 불용성 피막이 파괴되어 수화반응은 회복하게 되지만, 그 이후에는 silicate의 중합을 억제하여 수화지연이 일어난다.

4. 결 론

Pb, Cu, Cr의 중금속이온을 첨가하여 이들이 시멘트의 수화과정 및 시멘트 경화체의 미세구조에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pb와 Cu이온이 시멘트에 첨가되는 경우 시멘트의 수화반응은 수화초기에 생성되는 불투수성 피막의 형성에 의해 지연되며, Cr의 경우에는 Cr착체의 배위자 H_2O가 OH^-와의 치환 또는 중합반응에 의한 OH 용해가 촉진되어 용해열이 증가하므로 총수화발열양은 증가하였다. 그러나 이러한 불투수성막은 알카리 조건하에서 결정질의 수화물을 형성하여 파괴되고, 그 이후의 수화지연은 silicate의 중합반응의 억제에 의해 지배된다.

2. silicate 중합반응의 억제에 의한 수화지연은 적외선 흡광분석 결과에서 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 Pb는 980 cm^{-1}, Cu는 985 cm^{-1}의 저주파수쪽으로 이동한 것으로 확인할 수 있었다.

3. 중금속 이온이 첨가되는 경우 시멘트의 수화반응에 미치는 영향은 Pb>Cu>Cr이었다.

REFERENCES

1. W. Leiber, Proc 5th Int. Symp. Chem Cement, Tokyo, Vol. 2, pp. 444-449 (1968).
2. G Arliguie and J. Grandet, "Influence De LA Composition D'un Ciment Portland sur son Hydratation En Presence de Zinc," Cement and Concrete Research, Vol. 20, 517-524 (1990).
3. S.N. Stepanovo, "Hardening of Cement Pastes in Presence of Chloride of 3rd Elements," *J. Appl. Chem.*, **54**, 885-888 (1981).
4. L.G Butler, F.K Cartledge, D Chalasani, H C. Eaton, F. Frey, M E. Tittlebaum and S.L. Yang, "Immobilization Mechanisms in Solidification/Stabilization using Cement/Silicate fixing agents," Lousiana State Univ., 76-85 (1988).
5. 後野駿吉、井上脩, "セメントの初期水和における重金属イオン固定," セメント技術年報, **34**, 71-73 (1980).
6. Frederick M.Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," Chemical Publishing Co., INC. 3th, 334-342 (1971).
7. NL. Thomas et al., "The Effect of Lead Nitrate on the Early Hydration of Portland Cement," *Cem & Concre Res*, **11**, 46-51(1981)
8. J.H Taplin, Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, Vol. 2, 444-451 (1968).
9. Lee, S K, "The Effects of Heavy Metal Ions on the Hydration of Cement and the Leaching Characteristics," PH.D Thesis, Yonsei Univ (1993).
10. P Bishop, David Gress, "Stabilization of Cadmium and Lead in Portland Cement Paste Using a Synthetic Seawaste Leachant," Environmental Progress, Vol. 6, No. 2. 99-103 (1987)
11. R K. Salas, "Disposal of Liquid Waste by Chemical Fixation Solidification," *The Chemfix Process*, Pojasek R, Toxic and Hazadous Waste Disposal, Ann Abor Sci Pub., Vol. 1, 186-192 (1979).
12. J. Bensted, S P. Varma, "Some Application of Infred and Ramman Spectroscopy in Cement Chemistry," *Cement Technology*, **5**, 440-450 (1974).
13. J Dale Ortego and Scott Jackson, "Solidification of Hazardous Substance-A TGA and FT-IR Study of Portland Cement Containing Metal Nitrates," *J. Environ Sci Health*, **A24**(6), 589-602 (1989)
14. S.N. Ghosh, "Advanced in Cement Technology," Pergamon Press, 366-396 (1983).
15. J. Dale Ortego and Yudith Barroetr, "Leaching Effects on Silicate Polymerization An FT-IR 29Si NMR Study of Lead and Zinc in Portland Cement." *Environ Sci. Echnol.* **25**, 1171-1174 (1991).