

시멘트 및 콘크리트의 크롬분석 표준화에 관한 연구

Standardization for Cr⁺⁶ analysis in cement and concrete

박.남 규* 송 훈** 추 용 식** 이 종 규***
Park, Nam Kyu Song, Hun Chu, Yong Sik Lee, Jong Kyu

ABSTRACT

Portland cement is presently the most widely used construction material. The process of manufacture of cement consists essentially of grinding the raw materials, mixing them intimately proportions and burning in a rotary kiln at a temperature of up to about 1450°C. Raw materials have used limestone, clay, silica, and iron oxide and fuel have used bituminous coal. Recently, A standpoint of the recycling of material resources, the production of cement use of industrial waste and residual products. Therefore, the final product of cement were included heavy metals such as Cr⁻⁶ and Pb. The purpose of this study is standardization for Cr⁻⁶ analysis in cement and concrete. From the comparative study of the examination method of Cr⁻⁶ analysis, Japan cement association standard of Cr⁻⁶ analysis is most suitable for the real state of affairs in Korea.

1. 서론

시멘트산업은 산업부산물이나 기타폐기물 등을 처리함으로써 자원의 유효 재활용화에도 일익을 담당하고 있으며 시멘트는 철골재료와 더불어 건설재료 중 가장 대표적 재료로서 역할을 수행하고 있다. 시멘트는 천연의 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료 및 유연탄 등을 주원·연료로 사용하여 제조되었으나 최근에는 슬래그류, 폐주물사, 플라이애쉬 등의 산업부산물도 원료의 일부로 대체되며 폐타이어나 폐유 등이 연료의 일부를 차지한다. 이는, 자원의 유효이용이라는 관점에서 적극적인 연구개발 및 활용이 진행되고 있다. 그러나, 천연원료 및 연료, 산업부산물 및 원료의 대체로 인하여 시멘트의 주요 구성성분 이외의 기타 중금속이 미량 함유되어 있어 시멘트 제조과정 중 최종 시멘트 제품에 포함될 수 있다.

최근, 시멘트 및 콘크리트중의 중금속에 관한 논란이 대두되기 시작하여 이에 관한 연구들이 진행 중에 있으며 국민의 정서 및 건강 증진을 위해서도 시멘트중의 중금속에 관한 체계적인 연구과 저감 대책이 절실하게 대두되고 있다. 이를 위한 대책으로서 시멘트나 콘크리트중의 중금속을 분석하는 시험방법의 표준화는 가장 시급히 해결해야 할 현안이다. 이에 본 연구에서는 현재 적용되고 있는 각국의 중금속 분석방법 중 시멘트 및 콘크리트를 대상으로 하며 국내의 현실에 적합하고 재현성이나 용이성이 우수한 방법을 제시하고자 한다.

2. Cr 분석방법

2.1 국내의 Cr⁺⁶ 분석방법

국내의 Cr⁺⁶ 분석방법으로는 토양오염공정시험법과 폐기물용출시험법이 있으며 분석방법은 표 1과 같다.

* 정회원, 요업기술원, 시멘트·콘크리트팀, 연구원
** 정회원, 요업기술원, 시멘트·콘크리트팀, 선임연구원
*** 정회원, 요업기술원, 시멘트·콘크리트팀, 책임연구원

(1) 토양오염공정시험법

소수점 4째자리까지 칭량한 시료를 0.1N HCl의 용매에 1g : 5ml의 비로 1시간동안 30℃, 상압에서 100rpm의 속도로 수평진탕하며 제조된 용출액을 거름종이로 여과하여 용출된 중금속을 분석한다.

(2) 폐기물용출시험법

소수점 4째자리까지 칭량한 시료를 탈이온수(pH5.8~6.3) 용매에 1g : 10ml의비로 6시간동안 상온, 상압에서 200rpm으로 수평진탕하며 제조된 용출액을 1µm의 유리섬유로 여과하여 용출된 중금속을 분석한다.

2.2 국외의 Cr⁶⁺ 분석방법

국외의 분석방법으로는 일본시멘트협회의 분석방법, ISO시험법, 미국의 TCLP법 및 EURO의 용출 시험방법 등이 있으며 분석방법은 표 1과 같다.

(1) 일본시멘트협회시험법

시멘트중의 수용성 6가크롬 함량을 위한 시험방법으로 소수점 4째자리까지 칭량한 시료(전처리과정이 없는)를 탈이온수(pH5.8~6.3)에 1g : 100ml의 비로 10분간 상온, 상압에서 stirrer를 사용하여 stirring을 한다. Stirring한 용출액을 5B 여과지로 여과하여 용출된 중금속을 분석한다.

(2) TCLP법

미국의 TCLP법은 소수점 4째자리까지 칭량한 시료에 0.1N Acetic acid를 이용하여 pH2.88±0.05로 적정한 용매를 1g : 20ml의 비로 18시간동안 Roller-table을 사용하여 용출액을 제조한다. 제조된 용출액은 멤브레인 필터를 통하여 여과하고, 여과액의 중금속을 분석한다.

(3) ISO시험법

ISO시험법은 소수점 4째자리까지 칭량한 시료를 용매(0.05N NaOH)에 1g : 100ml의 비로 1시간동안 boiling을 하고, 여과하여 중금속을 분석한다.

(4) 유럽용출시험법

소수점 4째자리까지 칭량한 시료에 용매(탈이온수)를 1g : 10ml의 비로 24시간동안 상온, 상압에서 Roller-table를 사용하여 용출액을 제조하며 멤브레인 필터를 통해 여과한 검액의 중금속을 분석한다.

표 1. 국내·외의 Cr⁶⁺ 분석방법

구 분	국내 시험방법		국외 시험방법			
	토양오염 공정시험법	폐기물 용출시험법	미국 TCLP	일본시멘트 협회시험법	ISO시험법 (ISO 3613)	유럽용출 시험법
용출액 조제	0.1N HCl (pH1)	탈이온수 (pH 5.8~6.3)	0.1N Acetic acid (pH 2.93)	탈이온수 (pH 5.8~6.3)	0.05N NaOH (pH 12.7)	탈이온수 (pH 5.8~6.3)
고/액체비	시료:용매 1g:5ml	시료:용매 1g:10ml	시료:용매 1g:20ml	시료:용매 1g:100ml	시료:용매 1g:100ml	시료:용매 1g:10ml
용출시간	1시간	6시간	18시간	10분	1시간	24시간
용출상태	수평진탕 (100rpm) 30℃, 상압	수평진탕 (200rpm) 상온, 상압	roller-table (30rpm) 상온, 상압	Stirring 상온, 상압	boiling	roller-table (10rpm) 상온, 상압
검액제조	거름종이 5B로 여과	1µm 유리섬유 여과	Membrane filter (0.6~0.8µm)	거름종이 5B로 여과	여과	Membrane filter (0.45µm)

3. 분석결과 및 고찰

3.1 각국의 시험법 비교

각 국가별 Cr⁶⁺ 분석방법 중 용출방법에서 용출액의 제조나 고/액체비, 용출시간, 용출상태 및 검액 제조에서 차이를 보인다. 한국폐기물용출시험법은 일본의 토양오염용출시험법과 유사하며 토괴 등을 2mm체 통과분으로 시험하고 수평진탕과 여과액에 용출된 중금속을 분석한다. 각 시험의 분석방법의 용출액 조제는 탈이온수, 수산화나트륨용액, 아세트산을 주로 이용하며 고/액체비로는 각 시험법마다 상이하지만 주로 시료1g에 대하여 용매 10ml나 100ml를 사용한다. 용출시간은 각 시험법에 따라 상이하며 짧게는 10분에서 길게는 24시간에 걸쳐 용출하며, 수평진탕이나 Stiring이나 boiling 한다.

이렇듯 각국의 분석방법은 용도에 적합한 용출액의 조제나 시간 등을 달리하고 있어 시멘트 및 콘크리트에 적용하기에는 다소 적합하지 않다. 또한 시험방법에 따라 분석값이 달라지기 때문에 시멘트 및 콘크리트를 적용하기 위한 시험방법을 표준화할 필요성을 가진다. 각국의 시험방법을 통한 결과치는 다르게 나타났으며 한국토양오염공정시험법과 한국폐기물용출시험법의 순으로 높게 나타났으며 유럽용출시험법이 가장 작은 용출특성을 보였다. 또한, 분석값에 대하여 mg/kg단위로 환산하는 경우 시험법별 다소 차가 발생하게 된다. 각 시험법에 따른 상관관계에서 일본시멘트협회의 시험방법이 다른 시험법과의 상관관계가 높다. 시멘트, 모르타르 및 콘크리트 중의 중금속 용출은 최초 혼합수와 믹싱 후에 발생하며 시멘트나 모르타르 및 콘크리트 등의 용출시료에 따라 달라지므로 용출시료는 시멘트와 콘크리트(시멘트경화체, 페이스트, 모르타르 포함)로 구분하는 것이 바람직하다. 또한, 시멘트 및 콘크리트의 중금속 분석을 위한 시험방법은 직접 시멘트 및 콘크리트를 대상으로 하는 일본시멘트협회의 분석방법이 용이성이나 재현성 면에서 가장 적절하다.

표 2. 시멘트 및 시멘트 경화체의 Cr⁶⁺의 정량방법

	시멘트의 Cr ⁶⁺ 정량방법	시멘트경화체의 Cr ⁶⁺ 정량방법
장 치 및 시 약	(1) 장치 : 광전광도계 또는 광전분광광도계 (2) 시약 : (a) 크롬표준원액 (0.5mg Cr/ml), (b) 크롬표준원액 (0.5μg Cr/ml) (c) 황산 (1+1), (d) 디페닐카바지드 용액 (1w/v%), (e) 에틸알코올 (99.5 v/v%)	
정 량 조 작	(1) 시료 약 1g을 삼각플라스크에 넣은 후, 정제수 100ml 투입 (2) 삼각플라스크 밀봉 후 10분간 stirrer, 이 후 여과지로 여과시켜 시료용액 채취	(1) 시멘트 경화체를 깨끗이 세정 후 정제수에 침적 (2) 24±1시간이 경과하면 경화체의 용출 종 료 및 시료용액 채취
정 량 조 작	(3) 여액 25ml를 50ml의 플라스크에 담아 황산 0.6ml 첨가 후 실온에서 냉각 (4) 디페닐카바지드 용액 1.0ml 첨가 후 정제수를 표선까지 첨가하여 5분 후에 일부를 흡수셀(10mm)로 옮겨 흡광도(540nm) 측정 (5) 별도의 비이커에 처음 채취한 시료용액과 동량을 취해 황산 0.6ml, 에틸알코올 1~3ml를 넣고 10~15분간 끓여 크롬산을 환원 (6) 이 용액을 냉각시켜 플라스크에 옮겨 담고 디페닐카바지드 용액 1.0ml 첨가 후 정제수를 표선까지 넣고 5분 후에 일부를 흡수셀(10mm)에 옮김 (7) 이 용액을 대조액으로 하여 먼저 발색시킨 용액의 흡광도를 파장 540nm부근에서 측정	
검 량 작 성	(1) 크롬표준액을 단계적으로 취하여 황산 0.6ml를 넣고 냉각 (2) 여기에 디페닐카바지드 용액 1.0ml를 넣고 정제수를 표선까지 채움 (3) 5분 후 그 일부를 흡수셀(10mm)로 옮긴 후 파장 540nm 부근에서 정제수를 대조액으로 흡광도 측정 및 검량선 작성	

3.2 시멘트 및 콘크리트의 정량방법

시멘트 및 콘크리트(시멘트경화체, 페이스트 및 모르타르 포함)의 분석방법의 정량값의 단위는 mg/kg이, 유효숫자는 3자리로 하며 소수점이하는 1자리로 한다. 정량시에는 동시에 공시험을 실시하

여 정량결과를 보정한다. 시험장치로는 광전광도계 및 광전분광광도계를 이용하며 시약은 크롬표준용액과 디페닐카바지드용액, 황산, 에틸알코올 등을 이용한다. 시멘트의 정량조작은 시료 약 1g을 0.1mg까지 정확하게 측정하여 물 100ml를 피펫을 이용하여 넣은 후 stirrer로 10분간 섞는다. Stirring이 끝나는 즉시 여과지로 여과하고 시료 원액을 채취하며, 콘크리트는 5×5×5cm 이상의 정육면체 크기로 샘플링된 시험체를 세정하며 pH 5.8~6.3 수준의 탈이온수에 24±1시간 침적시킨다.

침적된 시험체는 황산과 디페닐카바지드용액을 첨가하여 540nm에서 흡광도를 측정하며 별도의 비이커에 처음 채취한 시료원액과 동량을 취해 크롬산을 환원시킨 후 이 용액을 대조액으로 하여 먼저 발색시킨 용액의 흡광도를 파장 540nm 부근에서 측정하여 6가크롬을 구하며 정량방법은 표 2와 같다.

4. 결론

각국의 중금속 분석방법 중 국내의 현실에 적합한 시멘트 및 콘크리트의 Cr⁺⁶을 분석 표준화를 위한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) 시멘트중의 Cr 함량분석을 위한 분석법의 전처리 조건으로 용출액은 탈이온수, 고액비는 1/100, 용출시간은 10분과 분석기기로는 UV-Vis Spectrometer 등을 이용한다.
- (2) 시멘트 및 콘크리트 중의 Cr⁺⁶ 함량분석을 위한 시험방법으로는 시험의 용이성이나 재현성 면에서 일본시멘트협회시험법에 준하여 실시하는 것이 적정한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 요업기술원, 시멘트 산업에서의 산업폐기물 재활용 기술, 한·일 시멘트/콘크리트 세미나, 2000, pp.169-215
2. 일본시멘트협회, 흡광광도법에 의한 시멘트중의 수용성 6가크롬의 정량방법, JCAS-I-51-1981
3. 산업자원부, 산업폐부산자원을 활용한 시멘트 제조기술 개발 및 실용화 연구 중 산업폐부산자원 재활용 시멘트 클링커의 중금속 용출특성 및 유해성 평가, 최종보고서, 2000
4. K. Kolovos, S. Tsivilis and G. Kakali, "SEM examination of clinkers containing foreign elements", Cement Concrete Research, Vol. 27, 2005, pp.163-170
5. S. S. Potgieter, N. Panichev and S. Panicheva, "Determination of hexavalent chromium in South African cements and cement-related materials with electrothermal atomic absorption spectrometry, Cement Concrete Research, Vol.33, 2003, pp.1589-1593