

高度水處理 환경에 노출된 에폭시 수지계 방수/방식재의 침식 저항성 평가에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on the Deteriorative Resistance of Epoxy Resin Waterproofing Phase under Advanced Water and Wastewater Treatment

오 상 근*
Oh, Sang-Keun

장 성 주**
Jang, Sung-Ju

김 영 삼***
Kim, Young-Sam

양 승 도***
Yang, Seung-Do

Abstract

Recently, advanced system for water and wastewater treatment is introduced and operated because of water pollution and etc. One of this System makes use of O3(Ozone) for water and wastewater treatment. In airtight concrete structure, waterproofing phase as well as water are affected by strong oxidative O3 in the long-term. For this reason, material stability against O3 is examined.

Consequently, the purpose of this study is to find out material stability an object of epoxy resin by way of accelerated O3 testing.

키 워 드 : 고도수처리, 오존, 에폭시 수지, 촉진 오존실험

Keywords : Water and Wastewater Treatment, O3(Ozone), Epoxy Resin, Accelerated O3 Testing.

1. 서 론

1.1 연구의 배경

수처리 구조물은 처리조별 복합 구조로 계층화되어 조합되어 있고, 이와 함께 처리조별 다양한 화학-물리학적 환경이 구조체 내부에 장기적으로 작용하고 있다. 이러한 사용환경은 콘크리트 구조체에 장기적으로 작용하여 부식 및 열화를 발생시키고 성능저하를 가져온다.¹⁾ 이러한 이유로 콘크리트 보호를 위한 내부면 방수/방식재가 적용되어 있는데, 다양한 외적인 열화 요인으로부터 내구성 유지 및 수질 안정성 보존을 위해 무엇보다도 처리조별 적정 방수/방식재가 적용되고 유지관리 되어야 한다. 현재 국내에서 운영되고 있는 수처리 시설은 처리방법에 있어, 염소를 이용한 시설과 염소에 의한 정수방법으로는 완전히 제거되지 않는 맛·냄새 유발물질, 미량유기오염물질, 암모니아성 질소 등을 제거하기 위하여 생물처리, 오존처리, 활성탄처리등의 공정을 단위 또는 조합하여 신설 또는 기존 정수공정에 추가 설치하는 시설로 나뉘어지고 있고, 후자에 의한 처리 방법이 점차적으로 그 적용 폭을 넓혀가고 있는 현실이다.²⁾ 특히, 최근 국내의 수질 악화를 계기로 빠르게 도입되고 있는 고도수처리 시스템의 경우 주요 구조시설물중 하나인 밀폐형 오존처리조는 강력한 산화력을 가진 오존(O3)이 수처리재로 사용되고 있고, 이는 처리조내 밀폐 공간내에서 처리수 및 방수/방식층에 장기적으로 작용하고 있다. 오존을 이용한 효율적인 수처리 방법론은 국내외

적으로 다양한 연구가 활발히 진행되며 보고되고 있으나, 국내에서는 이러한 환경에 동시에 노출되어 있는 콘크리트 구조물 내부면 방수/방식재의 오존에 대한 성능유지 및 안정성에 관한 연구보고가 전무한 실정이라 할 수 있다. 이로 인하여 기존의 염소처리에 의한 사용 환경에 재료적 내구성을 갖는 방수/방식재일지라도 또 다른 사용 환경하에 적용시 그에 따른 검토가 추가적으로 이루어져야 함에 불구하고 안정성이 검토되지 않고 그대로 설계되어 시공되어지고 있는 실정이다. 이는 곧 건설 생산 이후 열악한 사용환경하에서 구조체의 열화를 가속화시키고, 내구성 및 수질안정성을 저해하게 되어 수질 신뢰성 저하 및 막대한 구조체 보수비용을 추가 발생(LCC:건설후의 비용증가)시킨다.³⁾

따라서 본 연구는 기존의 수처리 구조물에 적용되고 있는 방수/방식재료 중 다양한 수처리 제동에 사용 빈도가 높은 에폭시수지계 방수/방식재를 대상으로 오존 사용환경에 따른 물리-화학적 재료 특성 변이를 정량적으로 도출하고자 한다.

1.2 연구의 범위 및 절차

본 연구의 범위는 수처리 구조물중 상수도 구조물에 내부면에 방수/방식을 목적으로 적용되는 에폭시수지계 재료에 대해 오존열화촉진 실험을 통한 물리-화학적 분석 방법 및 그 결과에 한정하고자 한다. 대상 방수/방식재는 한국산업 규격 KS F 4921의 재료 성능을 만족하고 KS F 9001에 따라 상수도 콘크리트 구조물 내부벽체 및 천장면에 적용되는 시스템으로 바탕조정재층 포함해 에폭시수지계 방수/방식층을 구성한다. 본 실험에 적용된 에폭시 수지계 방수/방식재는 국내 S사의 제품으로 그 상세 시방에 따라 시편을 제작하였다. 현재

* 정희원, 서울산업대학교 건축학부 부교수, 공학박사

** 정희원, (주)삼호특수 대표이사

*** 정희원, 서울산업대학교 대학원 석사과정

수처리 구조물에 적용되는 재료의 오존 열화 촉진 실험 방법에 대한 Code 및 Standard가 따로 정립되어 있지 않으므로 현장 환경을 모사한 시험기기를 통해 오존 열화 촉진 실험으로 평가하였다. 열화 촉진 시험에 의해 열화된 에폭시 시편의 중량변화 및 표면 변화, 침출 물질 성분분석, 음용수용출 분석이라는 물리·화학적 접근을 통해 오존처리조 내부에 적용되는 에폭시수지계 방수/방식 재료의 정량적 열화도 평가의 가능성을 고찰해 보고자 하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구에서 에폭시수지계 방수/방식재를 대상으로 밀폐 공간내 오존처리에 따른 재료의 물리·화학적 변화를 평가하기 위하여 각 재료의 복합 성형체를 대상으로 5개의 항목에 대한 열화 평가를 하였다.

본 연구의 실험 계획은 표 1과 같다.

표 1. 실험계획

시편	평가항목	폭로위치	측정시점
에폭시 수지계	표면 중량변화	수중, 수중+기중, 기중	오존처리 7, 15, 30, 45, 60일
	표면분석	수중, 수중+기중, 기중	오존처리 7, 15, 30, 45, 60일
	표면 SEM 촬영	수중, 기중	오존처리 60일
	침출 물질 성분분석	기중	오존처리 60일
	음용수 용출	기중	오존처리 60일

2.2 사용재료 및 실험기기

표 2는 본 실험에 사용한 에폭시 방수 방식재료의 화학 성분과 그에 따른 배합비를 나타낸 것이다. 재료 도포시의 대기 온도 조건은 KS A 0006의 표준 권장 온도조건 15~35℃의 허용 범위내인 20℃의 실험실에서 수행되었고, 상대 습도범위 45~75%의 범위내인 60% 상태에서 도포하였다. 매회 적층 두께 및 중부 바름두께는 제조사의 상세 시방서에 따라 정하고, 도포 후 시험편은 KS F 4921에 따라 온도 20±1℃, 습도 (65±5)%의 항온 항습기에서 7일간 양생한 후 오존시험기 내에 적치한다. 바탕시험체가 없는 도막시편도 플렉시블 바탕 위에 동일한 방법으로 제작하였다.

본 실험에 사용된 오존시험기의 작동 제원은 표 3과 표 4와 같다. 실험을 위한 챔버내 사용환경은 표 5와 같이 실험수는 일반 수도수를 사용하여 0.8M의 일정 수두를 유지하고 내부 순환을 시킨다. 촉진열화 시험에 고려된 인자는 오존량 및 수온으로 오존주입농도는 실험 종료 시점까지 50(±5)ppm으로 유지시키며 수온은 60℃의 수온으로 기중의 경우 내부포습 상태이다. 기중의 배오존은 챔버 상부면에 위치한 배출구에 모터를 이용해 강제 배출시킨다.

표 2. 공정별 재료배합비 및 사용량

공정	방수/방식층	배합비	혼합재료 사용량(kg/m ²)
밀바름	바탕강화 침투층	(아크릴산에스테르)	1
윗바름	방수층 바탕조정 층(2차)	(시멘트 혼화용 수지 에멀전)	6
		(물)	1
		(규산질미분말시멘트모르타)	20
방식층	하도	A (친수성에폭시 주제)	1
		B (친수성에폭시 경화제)	1
	중도	A (친수성에폭시 주제)	1
		B (친수성에폭시 경화제)	1
	상도	A (무용제 에폭시 주제)	3
		B (무용제에폭시 경화제)	1

표 3. 오존발생기 일반 Date

Descriptions	Values
Feed Gas	Air
Normal Production	2.0g/hr
Normal Ozone Conc.	10 ~ 17g/m ³
Air 유량	3.0 ~ 3.5 l/m
냉각방식	Air Cooled
Module Pressure	0.3kg/cm ²

표 4. 오존측정기 일반 Date

Descriptions	Values
Measuring principle	Absolute determination using UV absorption
Measuring range	0~1000PPMV
Display resolution	1PPMV
Precision/Repeatability	1PPMV
Cycle Time	Update reading every 12 seconds

표 5. 오존시험기 사용환경

	시험조건	비고
챔버 size(m)	90(너비)×70(폭)×120(높이)	* 시험수는 순환시킨다
실험수	수도수	
수두(m)	0.8	
오존주입농도(ppm)	50(±5)	
수온(℃)	60	

2.3 평가 항목 및 방법

1) 표면 중량 변화

40×80×2.5(mm)의 시편을 대상으로 건조기에서 80℃ 온도로 24시간 건조시키고 측정단위 0.001g까지 건조 중량을 측정한다. 이 시료를 오존폭로 시험기 내부의 수중, 기중 그리고 수중과 기중면이 접하는 면에 적치폭로 시키고 폭로일 수별 각각의 시편의 중량변화량 측정은 초기중량과 동일한 방법으로 측정한다. 이와 같은 실험 방법에 따라 측정된 결과는 다음 식(1)에 의하여 표면적당 중량변화량(g/cm²)을 계산하고 폭로 후 측정에 사용된 시편은 재사용하지 않는 것으로 하였다.

$$S = \frac{W_0 - W_1}{A} \text{-----식(1)}$$

여기서 S : 표면적 당 중량변화량(g/cm²)
 W₀ : 폭로전 중량(g)
 W₁ : 폭로후 중량(g)
 A : 전 표면적(cm²)

2) 표면 분석

210×70×20(mm)의 모르타르 바탕시편에 바탕조정재층을 포함한 하도, 중도, 상도로 각각 나누어 실제 시공두께로 성형하고 중량변화 시편과 동일한 조건으로 양생을 실시한다. 오존폭로 처리전 폭로과정에서 바탕시편의 수분 흡수에 따라 발생될 수 있는 영향을 배제하기 위하여 시편의 타설면을 제외하고 옆면과 밑면을 모두 썰링처리 후 수중, 기중, 수중+기중 환경에 적치 폭로시킨 후 폭로일에 따라 표면 박리, 탈락, 액상겔 침출, 균열, 변퇴색, 재료성분의 침출 유무를 평가하였다.

3) 표면 SEM 촬영

60일 수중폭로처리한 시편과 기중폭로처리한 시편을 대상으로, 처리전과 후의 표면조직 변화를 광학 현미경(SEM)을 이용 시편 모두 측정배율 500배로 분석하였다.

4) 침출 물질의 성분분석

60일 오존처리 후 에폭시수지계 시편의 표면에 발생된 침출(부유)물질을 채취하여 FT-IR분석기를 이용 재료적 성분을 분석하고, 또한 무처리 에폭시 실험체의 분석을 통해 처리전과 후에 발생된 물질의 상관성을 분석한다. Kbr 100mg에 오존 폭로후 에폭시 시편 표면에 발생된 부유물질 sample 2mg을 믹싱하여, 곱게 간 sample을 Die에 넣고 이후 전처리 과정을 거친 Pellet을 Spectrometer의 Sample 실에 넣고 Scan을 실시하고 이에 따라 얻어진 그래프를 처리전 에폭시와 비교 분석 하였다.

5) 음용수 용출

기중에 적치 60일 폭로시킨 시편을 대상으로 KS D 8502 부속서에 준하여 시료수를 제조하고 먹는물 수질기준에 준한 시험방법에 의해 에폭시재료의 6개 항목에 대한 음용수 용출성 평가를 하였다. 시험 분석은 국가공인기관에 시료수를 의뢰하여 그 결과를 평가하였다.

3. 실험결과 분석 및 고찰

3.1 표면 중량 변화

에폭시수지계 방수/방식재를 수중, 기중, 수중+기중 환경에 각각 60일 폭로시킨 결과 그림 1과 같이 수중환경에서 -0.00538(g/cm²)의 중량 감소를 나타냈으며, 수중 및 기중과의 경계면의 경우-0.00651(g/cm²), 기중의 경우 -0.00561(g/cm²)의 중량 감소를 나타냈다. 전체적으로 폭로일수의 증가에 따라 중량 감소가 나타났으며, 수중 및 기중의 경계면에 적치시킨 시편이 가장 큰 중량 감소를 나타냈다.

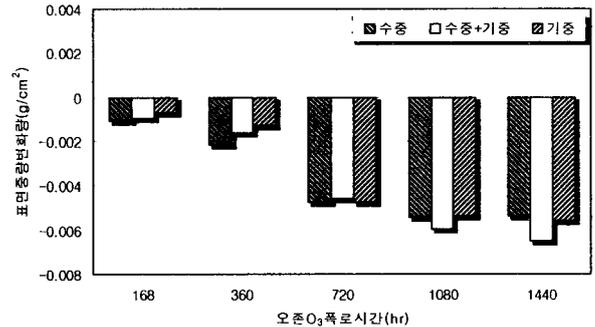


그림 1. 표면적당 중량변화량

3.2 표면 변화

외관에서 판단할 수 있는 열화 징후를 7일, 15일, 30일, 45일, 60일 경과 후 초기 상태와 비교하였다. 실험 검토한 결과 들뜸이나 균열, 탈락 등 모체에서 박리되는 치명적인 열화 현상은 모든 시편에서 나타나지 않았으나, 폭로 15일 이후 기중과 수중면과 기중면의 경계에 위치시킨 시편의 기중면에서 원시편과 달리 표면광택이 소실되는 현상을 나타냈다. 또한 이와 함께 표면에 미세 물질 침출현상이 나타났다. 반면 수중의 경우는 기중과는 달리 변색 및 재료성분의 침출은 나타나지 않았다. 수중환경에 폭로시킨 시편의 침출물질의 경우 지속적으로 시험수에 노출되고 있고 시험수의 내부순환이라는 실험적 조건을 감안한다면 반응변화에 있어 표면 씻김 현상이 있다고 사료된다.

3.3 표면 SEM 촬영

사진 1의 기중에 적치 폭로한 에폭시의 경우 폭로전에서 보여지는 표면 형상과 달리 직경 1μm~20μm 크기의 불규칙한

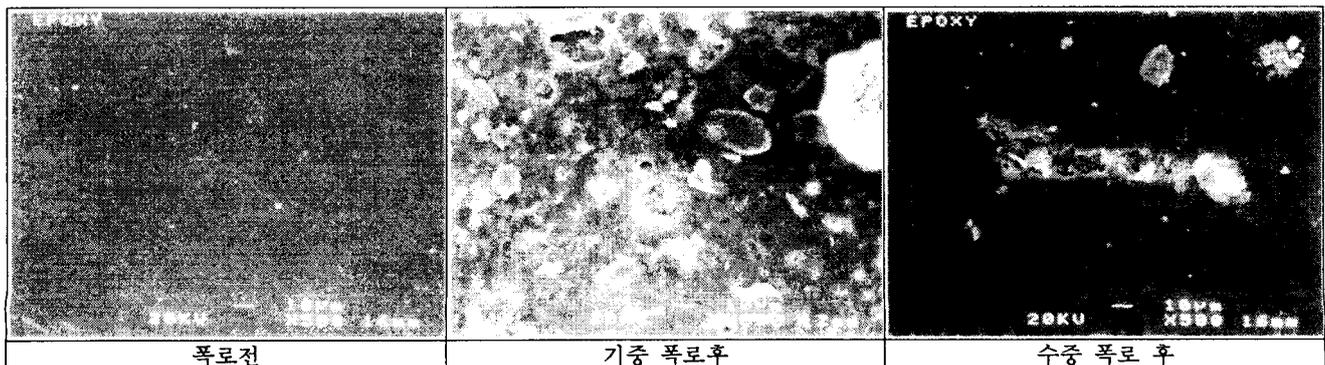
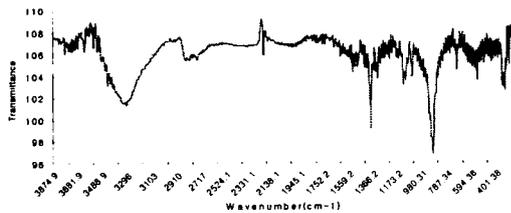


사진 1. 오존처리후 표면 SEM 평가

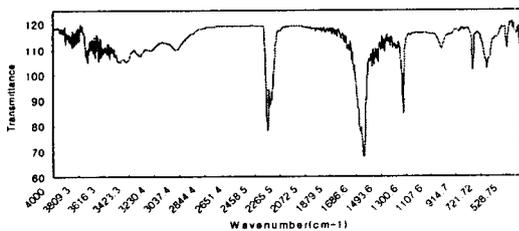
표면 패임현상이 심하게 발생한 것으로 나타났다. 수중의 시편의 경우 기중 폭로 실험체에 비하여 패임현상이 작은 것으로 나타났으며, 이는 수중의 경우 용존 오존농도가 기중에 비해 작기 때문 상대적으로 기중의 시편에 비해 영향이 작은 것으로 사료된다.

3.4 침출 물질의 성분분석

IR 분석 결과 그림 2와 같이 오존처리전 에폭시의 경우 1000~4000의 파장구간내 2875(cm-1)구간에서 C-H기가 나타났으며, 2354(cm-1)구간에서 C-O기, 1509(cm-1)구간에서 CH2기를 나타냈다. 반면 오존 폭로 후 부유된 물질에 대한 분석의 결과 3056(cm-1)구간에서 C-H기가 나타났으며, 2362(cm-1)구간에서 C-O기, 1316(cm-1)구간에서 CH2기를 나타냈다. 또한 처리전 에폭시에서 나타나지 않았던 CH3기가 1620(cm-1)구간에서 나타남을 알 수 있었다. 이는 그림 2의 그래프에서 알 수 있듯이 OOP나 면상 진동에 의한 파장이 다른 양상을 보였으며 폭로전 분석되지 않은 CH3기가 보여짐으로서 오존처리 후 발생된 침출 물질은 오존은 기존의 에폭시기의 중합체에 화학적 영향을 미쳐 다른 물질의 생성 및 중합체의 변성을 가져온 결과로 사료된다.



폭로전



폭로후

그림 2. IR 측정 결과 그래프

3.5 음용수 용출

먹는물수질공정 시험방법에 의한 용출유무를 평가한 에폭시수지계의 경우 재료의 성분적 영향으로 용출될 수 있는 페놀, 시안, 에피클로로히드린 항목에 대한 평가 결과 모두 검출되지 않았고 ph 5.8로 기준수 ph 7.1에 비해 약산성 나타냈다.

표 6. 음용수 용출 평가 결과

시험항목	단위	결과치	시험방법
pH(20℃)	-	5.8	먹는물수질공정시험방법
페놀	mg/L	불검출	먹는물수질공정시험방법
CN-	mg/L	불검출	먹는물수질공정시험방법
에피클로로히드린	mg/L	검출안됨	GC(FID)(*)
질산성질소	mg/L	불검출	먹는물수질공정시험방법
암모니아성질소	mg/L	불검출	먹는물수질공정시험방법

4. 결 론

에폭시수지계 방수/방식 재료의 오존 열화에 따른 정량적 평가를 위해 촉진 오존 실험을 수행하였고 중량변화, 표면분석, 침출물질 성분분석, 음용수 용출분석 결과는 아래와 같다.

- 1) 중량변화를 통한 분석 결과 수중면, 수중+기중면, 기중면 모두의 시편에서 중량감소를 나타냈으며, 60일 폭로 후 단위 표면적당 평균 중량 감소량은 수중과 기중의 경계면에서 가장 감소량이 큰 것으로 나타났다.
- 2) 표면 변화 분석과 SEM을 통한 관찰 결과, 전체적으로 기중에 노출된 에폭시수지계 방수/방식 도료의 표면에서 광택 소실 및 표면 부유물질 침출 현상이 나타났으며, SEM에서 보여지는 것과 같이 기중의 경우 초기 시편과는 표층형상과는 달리 심한 표면 침식이 발생한 것으로 나타났다. 또한 수중의 경우 기중에 폭로시킨 시편에 비하여 전체적인 패임 현상이 작게 나타났으며, 이는 수중의 오존 용해농도가 상대적으로 기중의 반응(배오존) 오존농도보다 작음을 감안한다면 그에 따른 영향이 작은 것이라 사료가 된다.
- 3) 기중 환경에서 발생된 침출 물질의 성분 분석을 통한 폭로전 에폭시 수지와 폭로후 부유 물질의 그래프 결과에서 모두 C-H기, C-O기, CH2기가 검출되었으나 폭로전 에폭시수지에서 볼 수 없는 CH3기가 1620(cm-1)구간에서 나타내고 있고 두 그래프의 전체적인 파장 상이성이 있는 것으로 나타나 오존에 따른 부유물질은 에폭시 재료물질의 동일성 및 일부의 중합체 변성을 가져온 것이라 사료된다.
- 4) KS F 4921에 의한 음용수 용출을 통한 안정성 여부를 평가한 결과, 페놀, 에피클로로히드린, CN-등의 검출은 나타나지 않았다. 반면 기준수 pH 7.1에 비해 pH 5.8로 나타나 약산성을 나타냈다.

본 실험적 연구에서는 오존 환경에 노출된 에폭시 수지의 물리·화학적 침식 저항성을 정량적으로 평가하기 위한 기초적인 실험으로 이상의 결과로 특정구조 내부에 적용되는 재료에 있어 그 안정성 여부에 관한 실험평가 및 관련기준 마련의 필요성을 제시하고자 한다.

참 고 문 헌

1. 서울특별시 상수도 사업본부, 상수도시설 콘크리트 구조물 내부 방수/방식 재료 시험평가 및 적정 시공 방법 비교연구, 1997
2. 오현제, 우리나라 실정에 적합한 고도정수처리기술의 개발과 활용, 1998
3. 김무한, 국내 주요시설물의 리해빌리테이션 방향, 2002
4. 日本國 大阪府 水道部, 高度淨水處理實驗結果