

오존 정수처리 음용수조 구조물에 사용하는 에폭시 수지 방수·방식재의 표면특성 평가

A Study on the Surface Deterioration Evaluation of Epoxy Resin Coating as Anticorrosive Material of Concrete Water Tank Using Ozone(O₃)

오 상 근*
Oh, Sang-Keun

강 효 진**
Kang Hyo Jin

곽 규 성***
Kwak, Gyu-Sung

ABSTRACT

Recently, advanced systems for water treatment are introduced for water quality improvement. One of those systems is water treatment method using ozone(O₃). For it has strong oxidizing energy, it is necessary to have material stability against O₃.

In this paper, epoxy resin specimens using as anticorrosive material of concrete structure for drink water are used to serve as a material of deterioration evaluation. It is to be studied weight loss, surface corrosion of specimens, ingredient analysis of floating particle, a solute of chemical ingredient by way of accelerated ozone testing.

As the results of experiment, specimen weight is decreased. The surface of specimen is eroded heavily and showed a loss of gloss and floating particle, and in the stability for drinking water, harmful ingredient is not detected in the water.

1. 서론

1.1 연구의배경

정수처리 구조물은 다양한 화학·물리학적 환경이 구조체 내부에 장기적으로 작용하고 있다. 이러한 사용환경은 콘크리트 구조체에 장기적으로 작용하여 부식 및 열화를 발생시키고 성능저하를 가져온다.¹⁾ 현재 국내에서 운영되고 있는 정수처리시설은 생물처리, 오존처리, 활성탄처리 등의 공정을 단위 또는 조합하여 신설 또는 기존 정수공정에 추가 설치하는 시설²⁾로 나뉘어지고 있다. 특히, 최근 국내의 수질 악화를 계기로 빠르게 도입되고 있는 고도정수처리 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.

따라서 본 연구는 기존의 정수처리 구조물에 적용되고 있는 방수·방식재료 중 다양한 계통에 사용빈도가 높은 에폭시 수지계 방수·방식재를 대상으로 오존 사용환경에 따른 물리·화학적 재료 특성 변이를 정량적으로 도출하고자 한다.

* 정회원 서울산업대학교 건축학부 부교수. 공학박사

** 정회원 서울산업대학교 산업대학원 석사과정

*** 정회원 서울산업대학교 B&K방수기술연구소 소장

1.2 연구의 범위 및 절차

본 연구의 범위는 정수처리 구조물중 상수도 구조물 내부면 방수·방식을 목적으로 적용되는 에폭시 수지계 재료에 대해 오존열화촉진 실험을 통한 물리·화학적 분석 방법 및 그 결과에 한정하고자 한다. 대상 방수·방식제는 한국산업 규격 KS F 4921⁴⁾의 재료 성능을 만족하고 KS F 9001⁵⁾에 따라 열화 촉진 시험에 의해 열화된 에폭시 시편의 중량변화 및 표면 변화, 침출 물질 성분분석, 음용수용출 분석이라는 물리·화학적 접근을 통해 오존처리조 내부에 적용되는 에폭시 수지계 방수·방식 재료의 정량적 열화도 평가의 가능성을 고찰해 보고자 하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

각 재료의 복합 성형체를 대상으로 표.1과 같이 5개의 항목에 대한 열화 평가를 하였다.

표 1. 실험계획

시편	평가항목	시편 적치위치(오존 챔버 내부)	측정시점
에폭시 수지 성형체	표면 중량변화	수중, 수중/기중 경계면, 기중	오존처리 7, 15, 30, 45, 60일
	표면 침식 분석	수중, 수중/기중 경계면, 기중	오존처리 7, 15, 30, 45, 60일
	표면 공극 분석	수중, 기중	오존처리 60일
	침출 물질 성분 분석	기중	오존처리 60일
	음용수 용출성	기중	오존처리 60일

2.2 사용재료

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. 도포 후 시편은 KS F 4921에 따라 온도 20±1℃, 습도(65±5)%의 항온 항습기에서 7일간 양생한 후 오존시험기 내에 적치한다. 표.2는 에폭시 방수·방식재료의 화학 성분과 그에 따른 배합비를 나타낸 것이다.

표 2. 공정별 화학성분 및 배합비

공정	방수·방식층	배합비	혼합재료 사용량(kg/m ³)
밑바탕	바탕강화 침투층	(아크릴산에스테르) 1	0.40
윗바탕	방수층 바탕조정층 (2차)	(시멘트 혼화용 수지 에멀전) 6	1.50
		(물) 1	
		(규산질미분말시멘트모르터) 20	
방식층	초벌도장	A (친수성 에폭시 주제) 1	0.20
		B (친수성 에폭시 경화제) 1	
	재벌도장	A (친수성 에폭시 주제) 1	0.20
		B (친수성 에폭시 경화제) 1	
	정벌도장	A (무용제 에폭시 주제) 3	0.22
		B (무용제 에폭시 경화제) 1	

2.3 실험기기

챔버 내부 사용환경은 현장 환경을 모사하여 오존 챔버 내에 사진 1과 같이 수중, 수중/기중의 경계면, 기중 환경의 3구역으로 나누어 각각 평가 항목에 따라 적치한 후 실험 평가하였다.

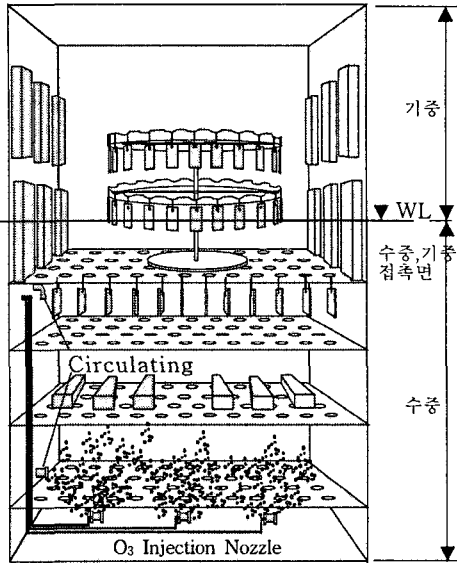
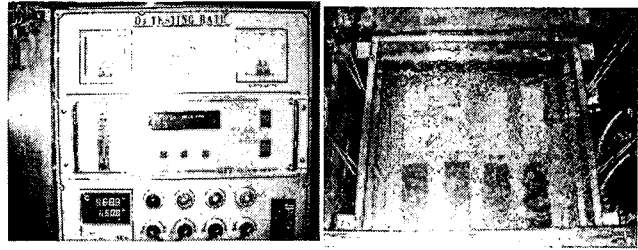
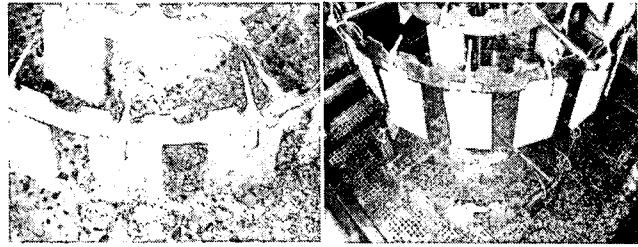


그림 1. 챔버내부 시편 적치 모식도



a) O₃ Analyzer

b) 수중 시편 적치



c) 수중/기중 시편 적치

d) 기중 시편 적치

사진 1. 시편 적치 현황

2.4 평가 항목 및 방법

(1) 표면 중량 변화

표면 중량변화 시편은 표 7과 같이 폭로일에 따라 2개씩 그림 2와 같은 방법으로 제작하여 온도 20±1℃, 습도(65±5)% 양생 조건하에서 7일간 양생시킨다. 이후 건조기에서 80℃ 온도로 24시간 건조시키고 측정 단위 0.001g까지 건조 중량을 측정한다. 이와 같은 시험 방법에 따라 측정된 결과는 다음 (1)식에 의하여 전체 중량 변화량(g) 및 (2)식에 의하여 표면적당 중량변화량(g/cm²)을 계산하였다.

표 7. 중량변화 시편

시편 크기	40×80mm
시편 두께	초벌도장 : 수계 에폭시(1.5mm) / 재벌도장 : 수계 에폭시(1.5mm) / 정벌도장 : 무용제계 에폭시(2mm) (최 정벌도장면 전면 도포를 원칙으로 한다)
시편 개수	적치 위치별 2개
양생	도포 후 시편은 온도 20±1℃, 습도(65±5)% 양생 조건하에서 7일간 양생시킨다.
시편적치위치	수중, 수중/기중 경계면, 기중
적치일수	7일, 15일, 30일, 45일, 60일

※ 바탕체 요인에 의한 중량변화가 생길 우려가 있기 때문에 바탕체는 제외한다

$$(1) W = W_0 - W_1$$

$$(2) S = \frac{W_0 - W_1}{A}$$

여기서 W : 중량변화량(g)
 W_0 : 처리 전 중량(g)
 W_1 : 처리 후 중량(g)

여기서 S : 표면적 당 중량변화량(g/cm²)
 W_0 : 처리 전 중량(g)
 W_1 : 처리 후 중량(g)
 A : 전 표면적(cm²)

(2) 표면 침식 분석

표 8 및 그림 3과 같이 초벌도장, 재벌도장, 정벌도장으로 각각 나누어 실제 시공두께로 성형하고 중

량변화 시편과 동일한 조건으로 양생을 실시한다.

표 8. 표면분석 실험

바탕시편 크기	210×70×20(mm)
시편 두께	바탕조정층2차(1mm), 초벌도장 : 수계 에폭시(0.15mm), 재벌도장 : 수계 에폭시(0.15mm) ,정벌도장 : 무용제계 에폭시(0.2mm)
시편 개수	적치 위치별 2EA
양생	도포 후 시편은 온도 20±1℃, 습도(65±5)% 양생 조건하에서 7일간 양생시킨다.
시편 적치위치	수중, 수중/기중 경계면, 기중
적치일수	7일, 15일, 30일, 45일, 60일
세부평가항목	표면박리(들뜸), 탈락, 역상겔 침출, 균열, 변퇴색, 재료성분 침출

(3) 표면 공극 분석

수중 적치 환경 및 기중 적치 환경에서 일어나는 표면조직의 침식변화를 관찰하기 위하여 60일 수중 환경 시편과 기중 시편을 대상으로 표면 시편의 일부를 채취하여, 측정 전 각각의 시편 표면을 흐르는 수도수에 5분간 씻어내고 시료의 표면을 대상으로 광학 현미경(SEM)을 사용하여 500배율로 관찰하였으며, 오존처리 전 및 처리 후 시편의 변화 및 열화 성상을 관찰하였다.

(4) 침출 물질의 성분 분석

오존처리 후 에폭시수지계 시편의 표면에 발생된 침출(부유)물질을 채취하여 FT-IR분석기를 이용 재료적 성분과 처리 전 및 후에 발생된 물질의 상관성을 분석한다.

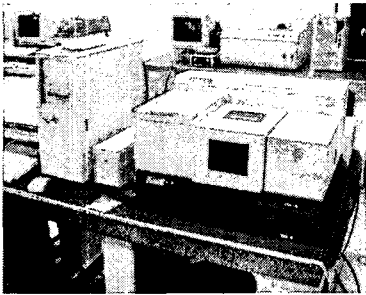


사진 3. FT-IR 적외선 분광기

오존60일처리 시편(기중)	시료 채취	+	Kbr	믹싱	Die press	Pellet	Spectrometer	Scan
부유물질	2mg		100mg		가압	-	Sample 적치	-

그림 4. 침출물질 성분분석 실험의 플로우

(5) 음용수 용출성 분석

표.9와 같이 에폭시재료의 6개 항목에 대한 음용수 용출성 평가를 하였다.

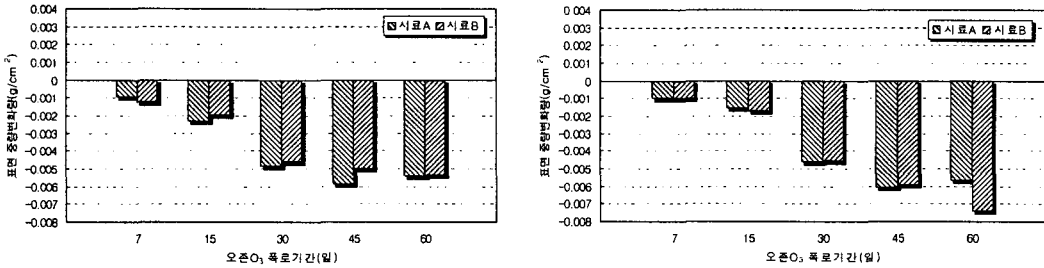
표 9. 음용수 용출성 평가 항목

시험항목	시험방법
pH(20℃)	먹는물수질공정시험방법
페놀	먹는물수질공정시험방법
CN-	먹는물수질공정시험방법
에피클로로히드린	GC(FID)
질산성질소	먹는물수질공정시험방법
암모니아성질소	먹는물수질공정시험방법

3. 실험결과 분석 및 고찰

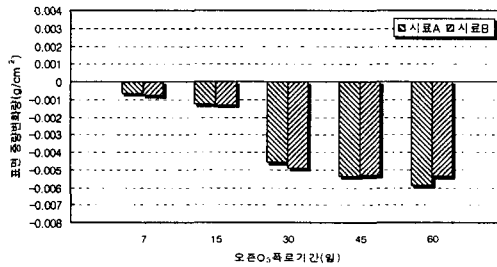
(1) 표면 중량 변화

실험 결과 각각의 환경에 적치시킨 모든 시편에서 폭로일수의 증가에 따라 중량이 감소되는 양상을 나타냈다.



a) 수중 적치

b) 수중/기중 적치



c) 기중 적치

그림 4. 중량변화 결과

(2) 표면 침식 분석

외관에서 판단할 수 있는 열화 징후를 7일, 15일, 30일, 45일, 60일 경과 후 초기 상태와 비교하여 들뜸이나 균열, 탈락 등 모체에서 박리 되는 치명적인 열화 현상은 모든 시편에서 나타나지 않았으나, 실험수에 접촉되고 있고 실험수의 내부순환이라는 실험적 조건을 감안한다면 반응변화에 있어 표면 씻김 현상이 있다고 사료된다.

(3) 표면 공극 분석

사진 5와 같이 광학현미경으로 관찰한 결과, 성형된 에폭시 수지 시편이 오존과 반응함에 따라 표면의 침식을 나타내고 있다. 오존 처리 전에는 매끄러운 표면 형상을 나타내고 있으나, 기중 환경에 적치시킨 시편의 경우 패임현상이 심하게 발생한 것으로 나타났다. 수중 환경에서는 국부적인 표면 침식이 있는 것으로 나타났다.

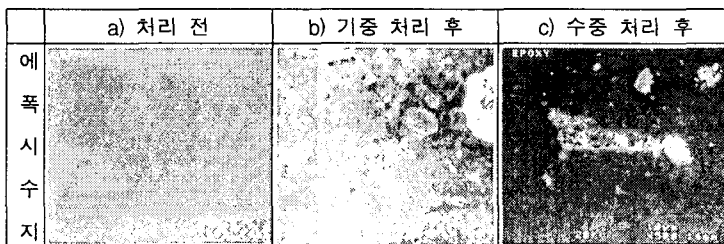


사진 5. 오존 처리 후 표면 관찰 결과

(4) 침출 물질 성분 분석

그림 5와 같이 OOP나 면상 진동에 의한 파장이 다른 양상을 보였으며 폭로전 분석되지 않은 CH₃기가 보여짐으로서 오존처리 후 발생한 침출 물질은 오존은 기존의 에폭시기의 중합체에 화학적 영향을 미쳐 다른 중합기의 생성 변성을 가져온 결과로 사료된다.

표 14. 음용수 용출성 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

에폭시 수지계 방수·방식 재료의 오존 열화에 따른 중량변화, 표면분석, 침출 물질 성분분석, 음용수 용출분석 결과는 아래와 같다.

- (1) 중량변화를 통한 분석 결과 수중면, 수중/기중의 경계면, 기중면 모두에서 중량감소를 나타냈다.
- (2) 표면 침식 분석과 SEM을 통한 공극 상태 관찰 결과, 전체적으로 오존 챔버 기중에 노출된 에폭시 수지계 방수·방식 도료의 표면에서 광택 소실 및 표면 부유물질 침출 현상이 나타났으며, SEM에서 보여지는 것과 같이 기중의 경우 초기 시편과는 표층 형상과는 달리 심한 표면 침식이 발생하였다. 또한 수중의 경우는 기중에 폭로시킨 시편에 비하여 전체적인 패임 현상이 작게 나타났으며, 이는 수중의 오존 용해농도가 상대적으로 기중의 반응(배오존) 오존 농도보다 작은 영향에 따른 것이다.
- (3) 오존 챔버내 기중 환경에서 발생한 침출 물질의 분석을 통한 폭로전 에폭시 수지와 처리 후 발생한 부유 물질의 IR 그래프 결과에서 모두 C-H기, C-O기, CH₂기가 검출되었으나, 폭로전 에폭시수지에서 볼 수 없는 CH₃기가 1620(cm⁻¹)구간에서 나타나고 있고, 두 그래프에서 전체적인 파장이 상이하게 나타나 오존에 따른 부유물질은 에폭시 재료물질 일부가 중합체 변성을 가져온 것이라 사료된다.
- (4) 음용수 용출 평가 결과, 페놀, 에피클로로히드린, CN-등의 검출은 나타나지 않았으나, 반면 기준수 pH 7.1에 비해 오존에 영향을 받은 물은 pH 5.8로 나타나 약산성을 나타냈다.

본 연구는 오존 환경에 노출된 에폭시 수지의 물리·화학적 침식 저항성을 정량적으로 평가하기 위한 기초적인 실험으로서 이상의 결과를 바탕으로 오존처리 음용수 구조물(정수지, 배수지 등)의 내부에 적용되는 방수·방식 재료에 있어 그 안정성 여부를 평가하는 기준(한국산업규격 등)의 제정을 제안하고, 사용방법, 유지관리 방법 등을 제정함에 사용 할 수 있도록 계속적 연구를 수행하고자 한다.

참고문헌

1. 서울특별시 상수도 사업본부, 상수도시설 콘크리트 구조물 내부 방수·방식 재료 시험평가 및 적정 시공 방법 비교연구, 1997. pp.19~23
2. 오현제, 우리나라 실정에 적합한 고도정수처리기술의 개발과 활용, 1998. pp.78~84
3. 김무한, 국내 주요시설물의 리해빌리테이션 방향, 2002. pp.47~51
4. 한국표준협회, 콘크리트용 에폭시 수지계 방수·방식 도료(KS F 4921), 1999
5. 한국표준협회, 콘크리트 에폭시 수지계 방수·방식 도료 도포방법 시공 표준(KS F 9001), 1999
6. 한국표준협회, 부속서 수도용 액상 에폭시 수지 도료의 용출 시험 방법(KS D 8502), 1994