

수용액내에서 Mg/Al-NO₃ 및 Ca/Al-NO₃ 층상 이중수산화물(LDHs)의 염소이온 고정화 특성에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on the Properties of Chloride Binding of Mg/Al-NO₃ and Ca/Al-NO₃ Layered Double Hydroxides in Solution

이 승 엽¹

양 현 민¹

이 한 승^{2*}

Lee, Seung-Yeop¹

Yang, Hyun-Min¹

Lee, Han-Seung^{2*}

Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea ¹

School of Architecture, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea ²

Abstract

Chloride ions ingress continuously in reinforced concrete through pores of it by Cl⁻. Finally, it causes a localized corrosion of the rebar and then it generates cracks on concrete structures. Recently, new materials removing harmful anions have been developed. Layered double hydroxides(LDHs) has an excellent ability to remove harmful anions because various anions can be adsorbed in the interlayer space between divalent and trivalent cations. Thus, LDHs has been applied in various fields. Especially, LDHs is expected to be effective adsorbent binding chloride ions. In this study, Ca/Al-NO₃ and Mg/Al-NO₃ LDHs were prepared by using a co-precipitation method. Ca/Al-NO₃ and Mg/Al-NO₃ LDHs were compared and analyzed by using XRD, SEM analysis. Many nano size hexagonal crystals were observed by SEM. Experiments for binding chloride ions of LDHs were conducted by using potentiometric method. The experimental data were measured every 15 minutes. It was observed that the chloride ion content is reduced by increasing of LDHs mass fraction and the reaction rate of Mg/Al-NO₃ is faster than Ca/Al-NO₃. In future studies, binding chloride capacity in cement materials will be evaluated based on results of this study.

Keywords : layered double hydroxides(Mg/Al-NO₃, Ca/Al-NO₃), hydrotalcite, Ion exchange, chloride binding

1. 서 론

해양환경에 노출된 건축물은 비래염분이 콘크리트 내로 침투하여 철근부식을 유발시킨다. 특히, 해안 인근의 건축물은 염해에 쉽게 노출 될 수 밖에 없는 조건이므로 내구성저하와 지속적인 유지보수비용은 꾸준히 증가할 것으로 예상된다. 건축구조물의 염해는 해수에 의한 물리적, 화학적

열화작용을 지속적으로 받게 된다[1].

콘크리트 내부 철근 부식을 촉진시키는 유해한 이온으로는 할로겐이온(Cl⁻, F⁻, I⁻, Br⁻), 황산이온(SO₄²⁻) 등의 음이온이 있다. 그 중 염소이온은 염해의 가장 유해한 이온 중의 하나이다. 지속적으로 염소이온이 침투하여 부동태 피막의 약점에 흡착하게 되고 피막을 국부적으로 파괴하므로 구조물의 균열 등에 주된 원인이 된다[2].

염해에 대한 재료개발 등의 많은 연구가 진행되고 있으나 고로슬래그, 실리카흙 등의 혼화재를 사용한 콘크리트의 염해에 대한 평가적 성격이 주를 이루고 있으며, 대책에 대한 명확한 방법론은 제시되지 못하고 있다고 사료된다 [3]. 마찬가지로 유해이온을 사전에 차단하기 위한 고정화방

Received : February 15, 2016

Revision received : March 21, 2016

Accepted : April 18, 2016

* Corresponding author : Lee, Han-Seung

[Tel: 82-31-400-5181, E-mail: ercleehs@hanyang.ac.kr]

©2016 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

법이나 제거방법에 관한 연구들 또한 미흡한 실정이다. 최근 유해이온을 제거하는 새로운 재료들이 개발되고 있으며, 그 중 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxides)은 다양한 분야에서 응용되고 있다. 층상이중수산화물이란 2가 양이온과 3가 양이온으로 구성된 양하전을 띠는 이온층과 교환이 가능한 음이온으로 층을 이루고 있는 결정학적구조이다. 층상물질로 합성이 간단하고 비용이 저렴하며 내열성 및 이온교환이 뛰어나 다양한 유해이온의 처리에 이용되고 있다.

본 연구는 염해로 인한 지속적인 철근부식을 일으키는 염소이온 고정에 층상이중수산화물을 활용하기 위하여 두 종류(Mg/Al-NO₃, Ca/Al-NO₃)의 LDHs를 합성하였고, 합성된 LDHs로 수용액내의 염소이온 고정화를 평가함으로써 건축구조물의 장기수명화와 유지보수비용 절감이 가능한 스마트 콘크리트 재료 개발에 기초적 자료를 마련하는 것이 목적이다. 이미 국외의 경우 국내와는 달리 층상이중수산화물을 활용한 다양한 적용연구가 있으며, 철근콘크리트에서 염화물로 인한 열화를 방지하기 위한 LDHs의 이용 가능성에 관한 연구와 시멘트계 재료의 염소이온 및 유해이온을 고정화하는 연구가 대다수로 진행되어지고 있다.

따라서, 본 연구는 수용액내에서의 염소이온의 고정화 특성을 평가하여 추후에 연구될 Mg/Ca계 LDHs를 활용한 시멘트계 재료 개발에 기초적인 방향을 제시하고자 한다.

2. 기존연구의 고찰

2.1 층상이중수산화물(LDHs)의 구조

층상이중수산화물(LDHs)은 인공합성이 가능한 물질로써 2가와 3가 양이온 층으로 이루어져 있으며, 층 사이에 다양한 음이온이 삽입 가능한 2차원 나노구조를 가지는 정육면체의 형태의 이온점토성 물질이다. 층간형성과정에서 정육면체 구조를 형성하는 2가 양이온이 크기가 비슷한 3가 양이온으로 치환됨으로써 층 사이에 전하가 부족하게 되어 양으로 하전하게 된다. 생성된 양전하를 상쇄하기 위하여 층 사이에 NO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻ 등과 같은 음이온이 끼어들게 되며 이러한 물질이 음이온성 유해물질인 염소이온 등과 이온교환 반응을 하게 되어 흡착되는 원리를 가진다.

자연계 광물인 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)와 흡사한 구조를 갖고 있기 때문에 하이드로탈사이트류 화합물

(Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O)이라고 불리우기도 한다[4].

LDHs 화학식은 $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_y (OH)_2]^{x+y} [(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O]^x$ 로 표현되며[5,6], 구조는 Figure 1에 나타내었다. 화학식에서 2가 양이온인 M²⁺는 Mg, Zn, Fe, Ni, Cu 등의 금속이 구성 될 수 있고, 3가 양이온인 M³⁺는 Al, Cr, Ca 등의 금속이 구성 될 수 있다. 층 사이에 삽입되는 A^{m-}는 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 등 많은 유, 무기 음이온이 삽입 가능하다 [7,8].

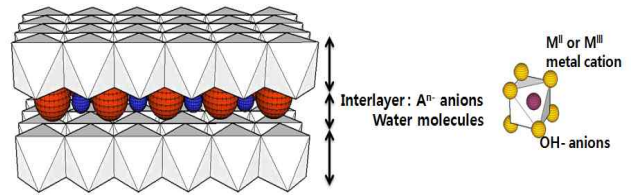


Figure 1. Basic structure of LDHs

층간간격의 조절에 중요한 양이온의 몰 비를 의미하는 x는 (M²⁺/M³⁺)=0.20~0.33로 다양한 층간간격 및 층 전하를 갖는 층상이중수산화물을 제조할 수 있다. LDHs는 다양한 음이온의 삽입으로 구조에 변화를 줄 수 있어 음이온교환, 흡착, 촉매로 다양한 분야에서 응용되고 있으며 LDHs의 합성 및 이온교환에 관한 연구가 대다수 이루어져 왔다. LDHs의 응용으로는 산업폐수 및 토양에 잠재적인 오염물질이나 유해음이온을 제거하는 이온교환제로 사용된다[9].

Figure 2는 철근콘크리트의 적용시 내부의 이온교환과정을 모사 표현한 것이다. 층상이중수산화물은 염해 환경하에서 콘크리트에 침투된 염소이온과 이온교환되어 염소이온은 고정화 되고 교환된 음이온은 세공용액 중으로 방출하게 됨으로써 내구성 향상 및 재열화를 방지할 수 있다. 본 논문에서 다룰 염해의 가장 유해이온인 염소이온 역시 LDHs로 고정이 가능하여 온도 조건에 따른 흡착 특성 및 농도에 따른 특성 등의 연구도 보고 된바 있다[10].

본 연구에서는 염소이온 제거를 위한 기초 연구로서 Mg, Ca, Al을 이용한 두 종류의 LDHs를 합성하고 합성한 두 종류의 LDHs(Ca/Al-NO₃, Mg/Al-NO₃)를 이용하여 재료의 특성들을 관찰하고 수용액 내에서의 염소이온 고정화 특성을 살펴보고자 한다.

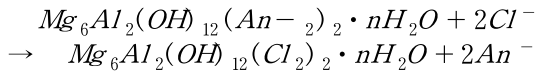
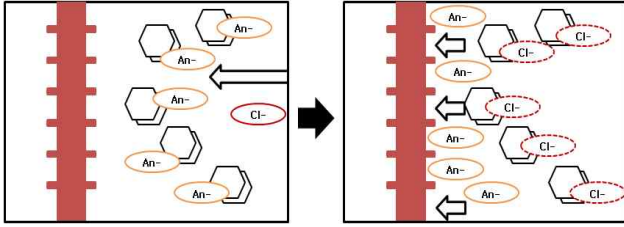


Figure 2. Anion exchange process of LDHs

2.2 층상이중수산화물(LDHs)의 연구 동향

LDHs의 초기 연구로는 자연계 물질에 대한 구조 규명에 관한 연구가 주를 이루었으나 최근 들어 열적 안정성, 이온 교환능력 등의 특성 규명에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 환경오염물질의 제거에 적용하고자 하는 연구도 꾸준히 진행되어 오고 있다. 최근 관심을 모으는 분야는 옥시음이온(셀레늄 이온, 보론, 질산이온 등)과 단원자음이온(염소, 요오드, 브롬, 불소 등)등을 층상이중수산화물의 흡착이나 이온 교환반응으로서 제거하는 것이다. 층간에 다양한 음이온을 삽입할 수 있어 다양한 음이온과의 교환이 가능해 음이온 교환제, 촉매제, 흡착제 등으로 사용 가능하며, 국내에서는 폐수나 재이용수의 불필요한 음이온을 제거하는 연구가 대다수 이루어지고 있다[11]. 또한 내열성이 우수하여 열안정제나 난연제 등의 용도로도 사용되어지고 있다[12].

해외의 경우 LDHs 종류별 농도변화, 온도변화, 전처리방법 등의 다양한 적용을 통하여 Arsenic, Phosphate, Nickel과 같은 음이온을 고정하는 연구가 진행되어지고 있다.

아래의 Table 1은 국내외 LDHs를 사용하여 오염물질 제거에 대한 연구사례를 나타낸 것이다.

Table 1. Examples of the pollutant removal of LDHs

Researcher	LDH	Adsorbate	Note
Tsugio Sato	Mg-Al	Chloride	Anion-adsorption estimation by LDH
Akira Ookubo, Kenta Ooi	Mg-Al	Phosphate	phosphate ion exchange properties of a hydrotalcite-like compound
Sim Jae Ho	Ca-Al	Arsenic	Arsenic removal from artificial arsenic water
Seyoon Yoon	Mg-Al	Chloride	Chloride adsorption by calcined layered double hydroxides in hardened Portland cement paste
Yuxuan Chen	Ca-Al	Chloride	Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO ₃ LDHs in hardened cement paste
Kang M Ra	Mg-Al	Chloride	Layered Double Hydroxide and its Anion Exchange Capacity

3. 실험

3.1 실험개요

두 종류(Mg/Al-NO₃, Ca/Al-NO₃)의 LDHs 혼입량에 따른 염소이온고정량을 확인하기 위하여 염소이온 0.006g이 혼입된 150ml의 수용액에 LDHs의 양을 wt %의 7수준(0, 0.03, 0.06, 0.13, 0.2, 0.26, 0.33 %)으로 하여 실험을 진행하였다. LDHs를 혼입한 후 15분간 교반한 뒤 질산은 적정기를 통하여 잔류염소이온을 측정하였다. 추가적인 실험으로 수용액상의 이온교환시간에 따른 염소이온 고정량을 확인하기 위하여 100ml의 수용액에 철근부식임계치인 1.2kg/m³를 기준으로 3수준(0.6, 1.2, 2.4kg/m³)의 염소이온을 용해시키고 LDHs 혼입량을 0.01, 0.1, 0.5 wt %의 수준으로 혼입하여 실험을 진행하였다. 15분에서 최대 24시간까지의 이온교환 전위차 적정기를 사용하여 측정하였으며, Table 2는 실험수준 및 인자를 나타낸 것이다.

Table 2. Experimental factors and levels

Factor	Level			
	W (g)	Cl ⁻ (g)	LDH (wt%)	Agitation time
Ca/Al-NO ₃ Mg/Al-NO ₃	150	0.006	0	15 min
			0.03	
			0.06	
			0.13	
			0.20	
			0.26	
			0.33	
100	0.026	0.01	0.25, 1, 4, 12, 24 h	
		0.052		
		0.104		
			0.50	

3.2 실험재료 및 실험방법

LDHs의 합성방법으로 공침법(Co-precipitation), 염산화물법(Salt-oxidemethod), 유도가수분해법(Induced hydrolysis method) 등과 같은 액상법 제조 방법들이 있다 [13].

그 중 가장 대표적인 방법인 공침법을 이용하여 합성을 수행하였다. 2가 양이온은 자연계 상태에 존재하는 가장 흔한 유형의 Mg과 염소이온과의 교환 친화도가 높은 Ca을 사용하였고 3가 양이온으로 Al을 사용하였다. 층간에 양전하를 상쇄하기 위한 이온으로는 하·폐수에서 흔히 볼 수 있는 NO₃를 사용하였으며, 제조과정은 다음 Figure 3, 4와 같다.

2가와 3가의 양이온의 몰 비를 2:1의 비율로 2가 양이온 1 mol Mg(NO₃)₂ · 6H₂O(179.5g)/Ca(NO₃)₂ · 4H₂O(165.3g)과 3가 양이온 0.5mol Al(NO₃)₃ · 9H₂O(131.3g) 시약을 700ml에 증류수에 용해시킨 후 250rpm 속도로 교반하여 반응 시켰다. 반응이 진행되며 백색의 침전물이 생기게 되는데, 이때 용액의 pH가 낮아지게 된다. pH 조절용액으로 1mol(40g)의 NaOH용액을 1~2시간에 걸쳐 적정하여 pH가 10.8~12가 되도록 유지시켜 주었다. 침전물의 양호한 결정성을 확보하기 위하여 65℃의 온도에서 24시간동안 교반하며 숙성하였고, 결정화가 끝난 후 필터링을 통해 침전물을 분리하고 증류수로 수차례 세척을 반복하여 잔존하는 나트륨이 제거되도록 하였다. 최종적으로 형성된 백색 침전물을 100℃에서 12시간 건조 후 100µm의 체가름 하였다.

합성된 두 종류의 LDHs의 특성과 생성물을 관찰하기 위하여 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하여 측정하였다. 측정조건으로 2θ = 5° ~ 25° scan speed는 5°/min로 설정하였다. 또한, 형태학적인 특징을 분석하고자 SEM 분석장비를 이용하여 결정성을 관찰하였다.

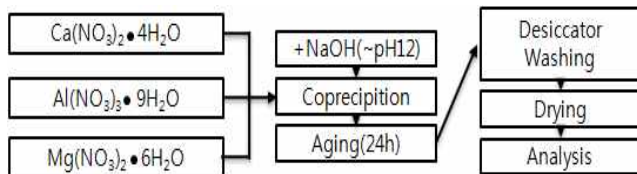


Figure 3. Flow chart for preparation of LDHs by co-precipitation

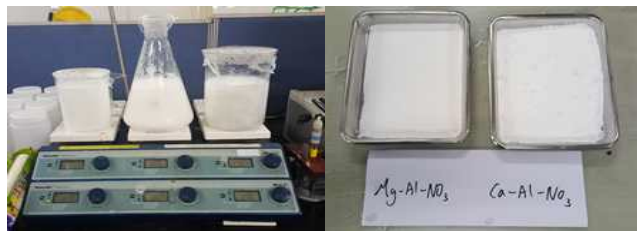


Figure 4. Synthesis of LDHs(Mg/Al-NO₃ and Ca/Al-NO₃)

3.3 수용액 내 LDHs(Mg/Ca)혼입량에 따른 이온 고정

두 종류의 LDHs의 이온고정 효과를 확인하기 위하여 수용액 내에서 염화물실험을 진행하였다. 증류수 150ml에 NaCl 표준시약 0.01g(Cl⁻ 환산시 0.006g)을 혼입하였다. 교반은 rpm 150에 속도로 15분 후 신뢰성 확보를 위해 수준별 5 Cycle로 질산은 적정기를 통하여 측정하였다. 당량 점을 다음 식(1)을 이용하여 잔류 염소이온량을 산출하였다.

$$Cl^{-}(\%) = \frac{3.5453 \times (VN - 0.1)}{W} \text{----- (1)}$$

여기서, V : titration volume of AgNO₃ at the equivalence point (ml)
 N : normality factor
 W : mass of sample (g)

3.4 수용액 내 LDHs의 이온교환시간에 따른 이온 고정

물시멘트비 0.4%의 시멘트 페이스트 배합을 사용하여 시멘트가 혼입되지 않은 수용액상에서 실험을 진행하였다. 수용액의 염소이온 양은 Table 3의 콘크리트 표준시방서(2009)에 기재되어 있는 철근 위치에서의 염소이온 임계염화물량 1.2kg/m³를 기준으로 Table 2와 같이 진행하였다. 실험방법으로는 증류수 100ml에 NaCl 표준시약과 LDHs를 각 수준별로 혼입한 후 최소 15분에서 최대 24시간까지 측정하였다.

Table 3. Threshold chloride content

standard	Chloride Content Limits	Cl ⁻ (kg/m ³)
	Concrete : Cl ⁻ 0.3 kg/m ³	0.30
KS F 4009	CoarseAggregate : Under NaCl 0.04 %	0.19
	Fine Aggregate : Under NaCl 0.04 %	0.19
Concrete Standard Specification	Threshold Chloride content : 1.2 kg/m ³	0.72

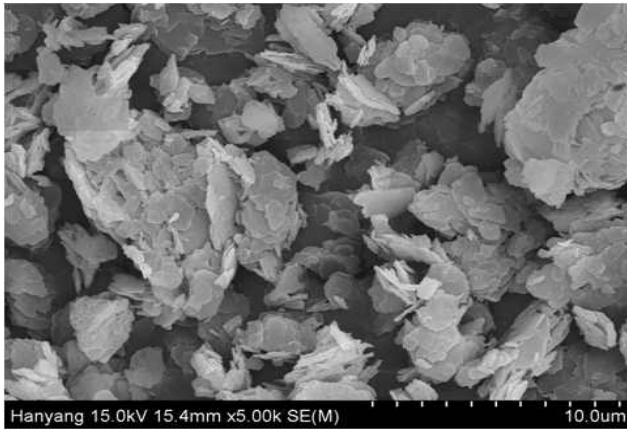
4. 실험결과 및 고찰

4.1 제조한 LDHs(Mg/Ca)의 특성

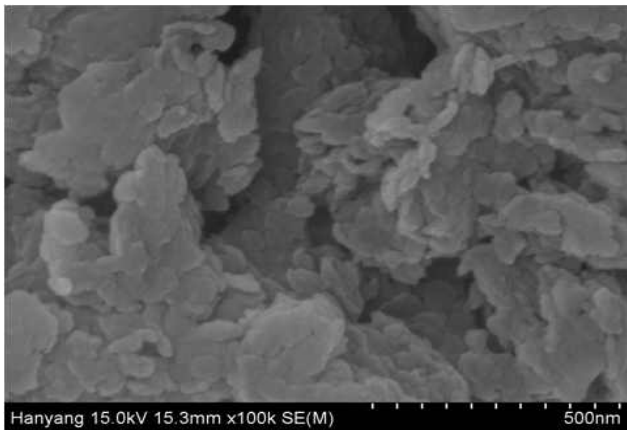
공침법을 사용하여 제조한 두 종류의 LDHs를 SEM분석과 XRD분석을 통하여 결정구조 및 생성물을 확인하였다. 먼저 두 종류에 LDHs의 결정구조를 관찰하기 위해 SEM 분석을 하였고, Figure 5(a), (b)는 Mg/Al-NO₃와 Ca/Al-NO₃의 SEM 결과를 나타낸 것이다. Ca체계는 Mg체계보다 뚜렷한 판각구조의 육각형 형태로 관찰되었으며, 결정의 크기는 약 20~30µm정도로 나타났다. 반면의 Mg체계의 경우 Ca체계의 비해 굴곡진 육각형 형태를 가진 약 300~500nm정도에 크기로 관찰되었다. SEM 결과를 통하여 얇은 층으로 겹겹이 쌓여있는 나노 크기의 입자가 관찰되었으며 일반적 합성 방법인 공침법으로 간단하게 합성이 가능함을 알 수 있었다.

이는 시멘트계 재료로서의 유해음이온 처리에 적용할 시

간단한 방법만으로도 제조하여 사용할 수 있다는 긍정적인 효과로 볼 수 있다.



(a) Ca/Al-NO₃ LDHs



(b) Mg/Al-NO₃ LDHs

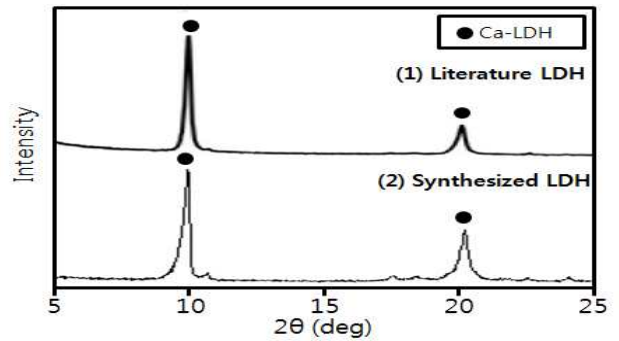
Figure 5. SEM images of synthesized LDHs

Table 4는 화학조성물을 파악하기 위하여 XRF(X-ray fluorescence Spectrometry)를 분석한 결과이다. 분석결과 다양한 원소들이 관찰되었으며 Mg체계의 경우 MgO가 46%가 검출되었고, Ca체계는 염소이온과 친화도가 높은 CaO가 55% 검출되었다. 염소이온친화도가 높은 Ca체계가 염소이온고정능력이 유리할 것으로 판단된다.

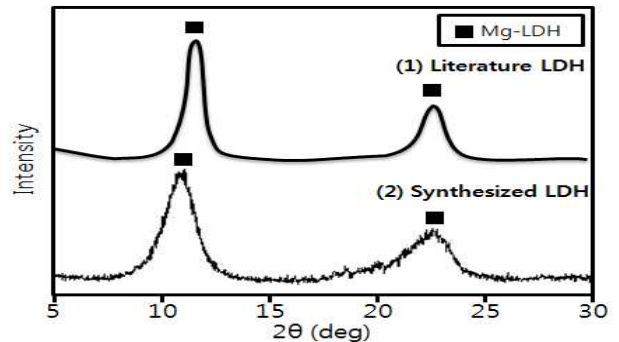
Figure 6(a),(b)는 두 종류의 LDHs를 5~25° 측정각에서 XRD분석 한 후 기존문헌과 비교한 것이다. XRD 분석결과 기존 논문에서 연구되어 입증된 LDHs(Mg/Ca)와 XRD peak가 매우 흡사하였음을 알 수 있었다. 이를 통해 공침법을 사용하여 합성된 두 종류의 LDHs(Mg/Ca)가 간접적으로 제조가 양호하게 만들어졌음을 확인 할 수 있었다.

Table 4. Physical properties of LDHs

Chemical composition (%)	Ca/Al-NO ₃	Mg/Al-NO ₃
Sodium oxide(Na ₂ O)	3.19	7.32
Magnesium oxide(MgO)	0.22	46.81
Aluminum trioxide(Al ₂ O ₃)	26.95	34.08
Silicon dioxide(SiO ₂)	0.03	1.08
Sulfur trioxide(SO ₃)	-	0.10
Potassium oxide(K ₂ O)	-	-
Calcium oxide(CaO)	55.68	0.22
Iron oxide(Fe ₂ O ₃)	0.02	0.02



(a) Ca/Al-NO₃



(b) Mg/Al-NO₃

Figure 6. XRD analysis of LDHs

(1) XRD of Previous literature and (2)XRD of synthesized LDHs

4.2 수용액내 LDHs(Mg/Ca)혼입량에 따른 이온 고정

본 연구에서는 합성된 두 종류의 LDHs의 이온고정 효과를 관찰하고자 질산은적정법(Potentiometric Method)를 사용하여 잔류염소이온량을 측정하였다. 두 종류의 LDHs를 각 혼입량별로 15분동안 이온교환 시킨 후 잔류 염소이온의 측정하였다. 결과는 아래 Figure 7에 나타내었다. 두 종류 모두 혼입량이 증가할수록 잔류 염소이온량이 감소하

는 것을 알 수 있었다. LDHs를 혼입하지 않은 수용액내에서의 초기 염소이온량은 약 NaCl 0.01g 있었으며 이는 Cl⁻ 환산시 0.0066g이다. LDHs를 혼입하였을 때와 비교 하면 Ca/Al-NO₃의 경우 각 혼입량에 따른 결과 중 0.5g에서 최대 0.00492g의 감소된 잔류염소이온량을 보였다. 이는 초기 염소이온량에 대하여 약 27%의 고정효과를 나타내었다. Mg/Al-NO₃의 경우 Ca/Al-NO₃와 마찬가지로 0.5g의 혼입량에서 최대 0.004819g의 감소된 잔류 염소이온량이 측정되었으며, 초기 염소이온량의 약 29%의 고정효과를 보였다. 그래프를 통해 각 수준별 혼입량이 증가함에 따라 전체적인 이온고정효과가 증가함을 볼 수 있다. 또한 15분의 이온교환시간에서는 Mg/Al-NO₃가 Ca/Al-NO₃보다 조금 더 빠른 반응 속도를 보였으며, 두 체계 모두 흡사한 고정효과를 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

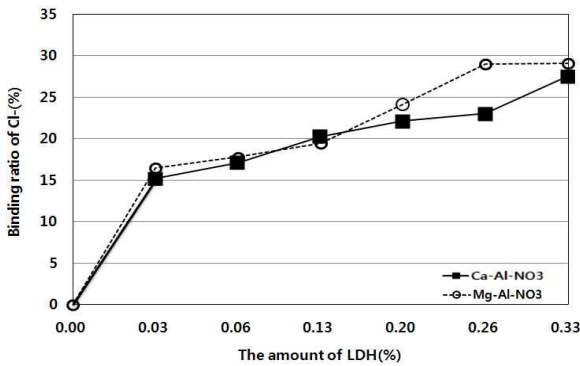
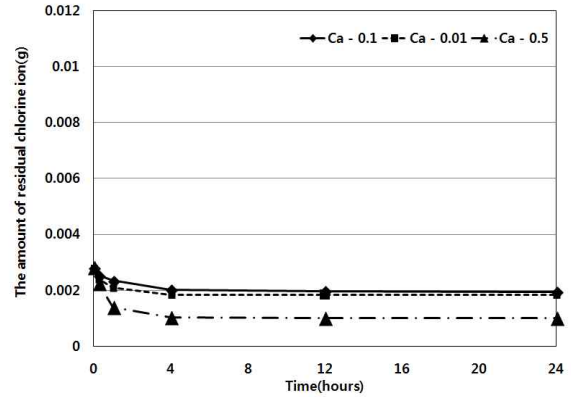


Figure 7. Chloride ion binding ratio according to the LDHs mass fraction

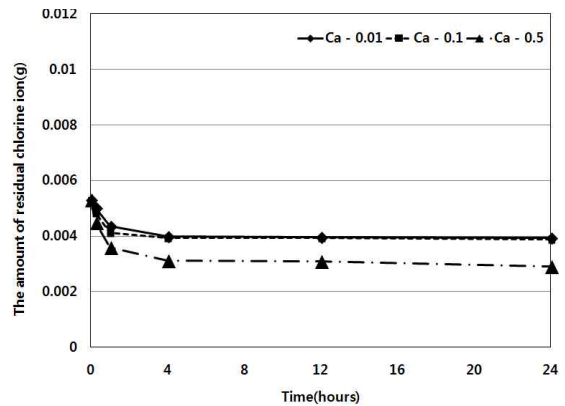
4.3 수용액내 LDHs의 이온교환시간에 따른 이온 고정

본 연구에서는 두 종류의 LDHs(Mg/Ca)에 이온교환시간에 따른 염소이온 고정화능력을 측정하고자 전위차 적정기(Potentiometric Method)를 이용하여 잔류 염소이온량을 측정하였다. Figure 8은 Ca체계의 잔류 염소이온량을 나타낸 것이다. 모든 수준의 수용액에서 LDHs의 혼입량이 증가할수록 잔류염소이온이 감소하였다. Ca체계는 이온교환 15분의 경우 LDHs 혼입량에 따라 이온 고정량의 차이가 작게 나타났지만 이온교환 1시간 이후 최대 혼입량인 0.5%에서는 초기 잔류 염소이온이 0.003g에서 0.001g까지 감소하였다. 이는 초기 잔류염소이온의 비해 약 64%의 이온고정율을 보였다고 볼 수 있다. 염소이온 1.2, 2.4kg/m³ 혼입한 수용액내의 경우도 이온교환 1시간 이후부터 가장 많은

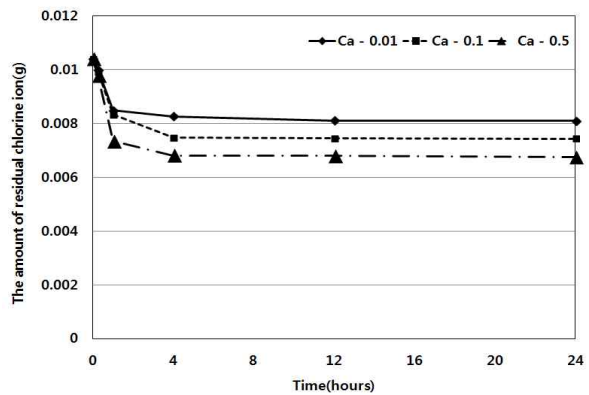
염소이온 고정량을 볼 수 있었으며 혼입량에 따라 염소이온 고정량이 많아진다는 것을 알아낼 수 있었다. 또한, 4시간 이후의 수용액내 이온교환시간에서는 이온고정량에 감소에 대한 변화는 볼 수 없었다.



(a) Threshold chloride 0.6 kg/m³

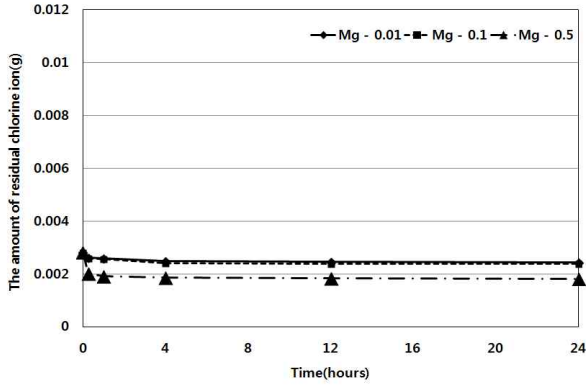


(b) Threshold chloride 1.2 kg/m³

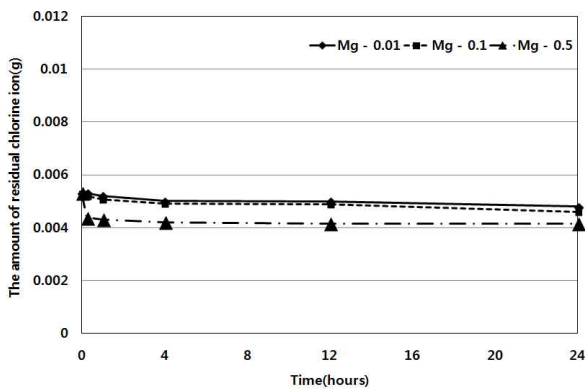


(c) Threshold chloride 2.4 kg/m³

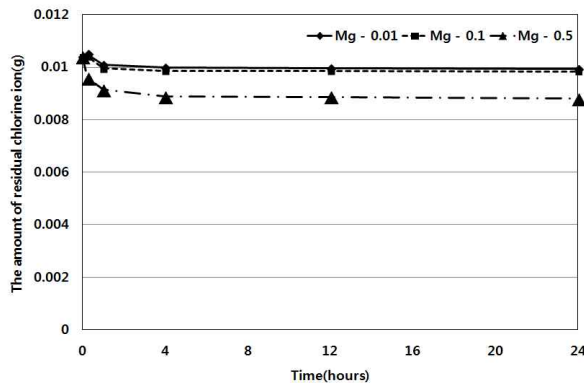
Figure 8. Residual chloride content according to the time (Ca/Al-NO₃)



(a) Threshold chloride 0.6 kg/m^3



(b) Threshold chloride 1.2 kg/m^3



(c) Threshold chloride 2.4 kg/m^3

Figure 9. Residual chloride content according to the time (Mg/Al- NO_3)

2가와 3가 양이온 사이의 삽입된 NO_3^- 음이온과 Cl^- 음이온간의 이온교환이 4시간에서 종료 되었다고 사료된다. Figure 9에 Mg체계의 결과를 보면, Ca체계보다 전체적으로 낮은 고정량 감소를 볼 수 있다. 염소이온이 용해된

모든 수용액내에서 LDHs 혼입량 0.01%와 0.1%를 비교한 결과 근소한 차이를 관찰 할 수 있었으며, 혼입량이 0.5g일 때 잔류염소이온량이 초기 염소이온량의 비해 최대 약 35% 감소함을 관찰 할 수 있었다. 또한 1시간 이후의 이온교환시간에서 이온고정량에 감소에 대한 변화는 볼 수 없었다.

이온교환 초기 15분에서는 Mg체계가 이온교환시간이 빨랐으나, 15분 이후에서의 이온고정량의 감소는 Ca체계가 우수했다. 이는 Ca체계가 염소이온과의 친화도가 높기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

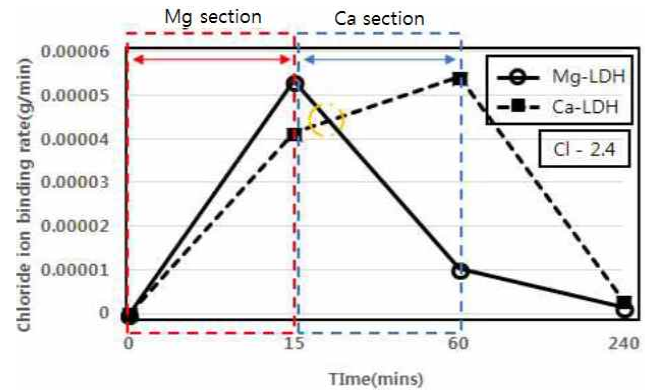


Figure 10. The amount of chloride binding of Ca/Mg-LDHs

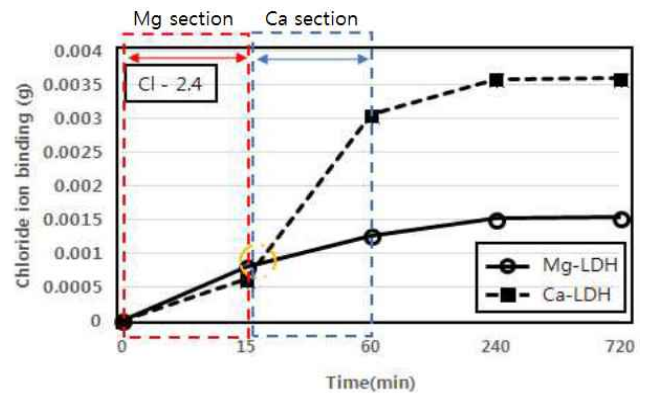


Figure 11. Chloride ion binding rate of Ca/Mg-LDHs

Figure 10, 11는 시간에 따른 Ca/Mg LDHs의 고정량과 고정속도를 나타낸 그래프이다. 임계치 2.4에서 4시간까지 분석하였을 때 15분까지는 Mg/Al- NO_3 가 염소이온고정량이 많았지만 15분 이후에는 Ca/Al- NO_3 체계가 염소이온 고정량이 많아지는 것을 확인 할 수 있었다.

두 종류의 LDHs 0.5 g을 혼입하였을 때 Ca체계의 경우 0.0035g의 염소이온을 고정 할 수 있었으며, Mg/Al- NO_3

의 경우는 0.0015g을 고정 할 수 있었다. 결과를 통해 4시간 까지 고정속도를 비교하였다. 약 15분까지는 Mg/Al-NO₃가 고정속도가 높았으나 15분 이후의 시간에서는 Ca/Al-NO₃의 속도가 꾸준히 증가함을 알 수 있었으며, Ca/Al-NO₃가 Mg/Al-NO₃보다 240분까지 염소고정능력이 우수함을 알 수 있었다.

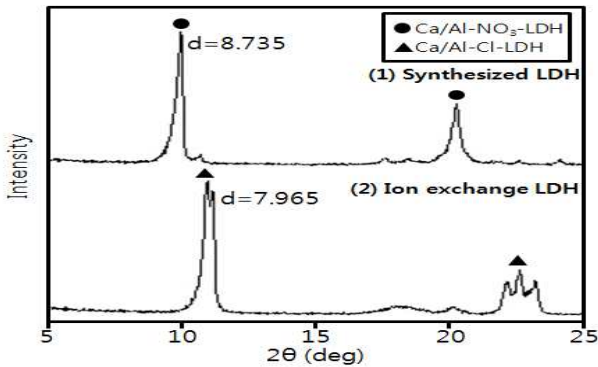


Figure 12. Comparison of XRD on 0.5% Ca/Al-NO₃ mass fraction

Figure 12는 이온교환실험 후 Ca/Al-NO₃의 시료를 건조하여 XRD분석 결과를 나타낸 것이다. (1)의 XRD 패턴은 기존문헌에서 입증된 Ca/Al-NO₃ LDHs를 나타내며, (2)의 XRD 패턴은 본 논문에서 제조 및 수용액내 이온교환 실험에 사용되어진 Ca/Al-NO₃이다.

LDHs 결정구조의 면간 간격(d-Spacing)이 8.735Å°에서 7.965Å°으로 줄어든 결과를 볼 수 있었다. 이는 NO₃⁻와 치환되어 LDHs에 흡착된 Cl⁻이온의 반지름(0.168nm)이 NO₃⁻의 반지름(0.200nm)보다 작기 때문에 나타난 결과이다. 또한, 제조한 순수한 LDHs의 peak(1)에서 나타난 LDHs의 생성물에 대한 화학식은 Ca₄Al₂(OH)₁₂(NO₃)₂·H₂O로 관찰되었지만 염소이온 수용액 내에서 이온교환실험 후 XRD peak(2)에서는 화학식으로 Ca₄Al₂(OH)₁₂(Cl)₂·H₂O가 관찰되었다. 두 결과를 통하여 2가와 3가 금속양이온 층간에 삽입한 NO₃⁻가 용액상으로 용출됨과 동시에 층간에 Cl⁻가 삽입 치환되었다고 판단된다.

5. 결 론

층상이중수산화물(LDHs)을 활용한 수용액내에 염소이온 고정에 대한 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 합성된 두 종류의 LDHs(Ca/Mg)의 특성을 XRD분석과 SEM 분석을 한 결과, Ca체계는 Mg체계 보다 뚜렷한 판각구조의 육각형 형태로 관찰되었으며, 결정의 크기는 Ca체계의 경우 약 20~30μm, Mg체계는 약 300~500nm 정도로 관찰되었다.
- 2) Ca 및 Mg체계 모두 혼입량이 증가할수록 잔류 염소이온량이 감소하였으며, 15분의 이온교환시간에서는 Mg체계가 Ca체계보다 빠른 반응 속도를 보였다.
- 3) Ca체계의 경우 4시간까지 이온교환이 최대 일어났으며, 임계치 1.2kg/m³의 경우 0.5g당 Mg/Ca은 각각 0.0035g, 0.0015g의 염소이온을 고정하였다.
- 4) Cl⁻ 고정효과가 우수했던 이온교환된 Ca체계를 XRD 분석한 결과 층간에 삽입한 NO₃가 용출되고 염소이온이 치환되었음을 알 수 있었다.
- 5) 본 연구는 LDHs를 활용한 수용액 레벨에서의 염소이온 고정효과를 평가한 것이며, LDHs를 활용하여 콘크리트 내 염소이온을 고정화하는 것이 가능하다고 판단된다.

요 약

본 연구에서는 염해에 열화작용을 일으키는 염소이온을 고정하기 위한 방안으로 이온교환능력과 흡착능력이 우수하다고 알려진 층상이중수산화물(LDHs)을 활용하였다. 실험에 앞서 두 종류의 LDHs(Mg/Ca)를 공침법을 사용하여 합성하였고, 합성된 고형물을 활용하여 수용액내에서 실험적 연구를 진행하였다. 일반적 합성법인 공침법으로 기존문헌의 입증된 나노 입자의 LDHs를 제조 할 수 있었으며 이는 건축재료로서의 적용에 앞서 간단한 제조방법만으로도 제조가 가능하다는 긍정적인 효과로 볼 수 있다. 또한, 이온교환시간 15분내에서는 Mg체계가 고정속도가 빨랐으나, 그 후의 시간에서는 최대 4시간까지 Ca체계의 고정량이 우수하였다.

임계치 1.2kg/m³의 경우 0.5 g당 Mg/Ca은 각각 0.0035g, 0.0015g의 염소이온을 고정하였다. 또한, 효과가 우수했던 이온교환된 Ca체계를 XRD 분석한 결과 층간에 삽입한 NO₃가 용출되고 염소이온이 치환되었음을 알 수 있었다. 시멘트계의 적용시 Mg체계보다 Ca체계가 우수한 고정효과를 기대 할 수 있다고 판단되며, 향후 연구에서

는 본 연구에 결과를 바탕으로 시멘트계 재료에서의 염소이온 고정효율을 평가하고자 한다.

키워드 : 총상이중수산화물(Mg/Ca), 하이드로탈사이트, 이온교환, 염화물 고정

Acknowledgement

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (No. 2015R1A5A1037548)

References

1. Kim ND. Effects of Mineral Admixtures on Chloride Binding of Offshore Concrete. *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, 2014 Jun;30(6):67-74.
2. Cho YK. A Study the Evaluation of the Water-soluble Chloride Content and Free-chloride Content in Blast Furnace Slag Cement Pastes. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, 2004 Dec;4(14):95-101.
3. Kim HJ. Investigation of Microorganism from West Sea Side & Assignment of Salt Damage Tesistance of Microorganism Concrete. *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, 2010 Jul;26(7):85-92.
4. Choi JH. Fundamental Study of the Regeneration of Layered Double Hydroxide Saturated with Phosphate. *Journal of Environmental Science International*, 2014 Jul;23(7):1333-8.
5. Yoon SY, Moon JH, Bae SC, Duan XN, Giannelis EP, Monteiro PM. Chloride adsorption by calcined layered double hydroxides in hardened Portland cement paste. *Materials Chemistry and Physics*, 2014 Jun 16;145(3):376-86.
6. Chen Yuxuan, Shui Zhonghe, Chen Wei, Chen Guowe. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in gardened cement paste. *Construction and Building Materials*, 2015 Sep 15;93(4):1051-8
7. Raki L, Beaudoin J,J, Mitchell L. Layered double hydroxide-like materials : nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2004 Sep;34(9):1717-24.
8. Wang XX, Lee DH, Kim SB, Kim DH, Chung YS, Kwon SH. Synthesis of functional Hydrotalcite with Zinc coated. *Bulletin of the Natural Sciences*, 2009 Dec;23(23):33-8.
9. Choi YM, Kim JH, Pack JY, Choi WH. Adsorption of Arsenate on the Synthesized Layered Double Hydroxide Materials. *Journal of the Korean Society of Civil Engineers*, 2009 Jan;29(1):91-6.
10. Naim Filho JF, Silverio F, Dos Reis MJ, Valim JB. Adsorption of cholate anions on layered double hydroxides : effects of temperature, ionic strength and pH. *Journal of Materials Science*, 2008 Sep 17;43(21):6986-91.
11. Shin HS. Phosphorus Removal using Layered Double Hydroxide(Mg-Al-Cl System) and Calcined Product in Aqueous Phosphate Solution. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 2001;23(2):217-22.