

전기화학적 염화물 추출법에 따른 염소이온 제거 성능 평가

Evaluation of Chloride Extraction under Electrochemical Chloride Extraction

김지석¹ · 안기용^{2*}

Jiseok Kim¹ · Ki-Yong Ann^{2*}

(Received November 30, 2022 / Revised December 8, 2022 / Accepted December 9, 2022)

The present study evaluate the chloride extracion under electrochemical chloride extraction method. Chloride was penetrated into the concrete from external reservoir using a 4M NaCl solution, and an electrochemical chloride extraction method was applied after the curing period of 1 year. The current density was constantly kept 1000 mA/m² for coulostatic application with the variation in potential difference. The duration of the ECE treatment was 2, 4, 8 weeks, respectively. The residual chloride concentration at all depths decreased, and the chloride concentration decreased as the application period increased. After the application period of 8 weeks, 62.9 to 77.6 % of chloride extracted in the total chloride profile, and 77.7 to 99.5 % of chloride extracted in the free chloride profile. In particular, the concentration of free chloride at a depth of 7 mm or more from the concrete surface was 0.01 % or less by cement. In addition, it was confirmed that the bound chloride could be extracted by the electrochemical chloride extraction.

키워드 : 전기방식법, 염화물 추출법, 고정화, 철근부식

Keywords : Electrochemical treatment, Chloride extraction, Chloride binding, Corrosion

1. 서론

전기화학적 염화물 추출법(Electrochemical Chloride Extraction)의 주요 목적은 철근 깊이에서 염소이온을 제거하는 것으로서, 인가하는 전류밀도와 전압, 인가 기간에 따라 약 40~60 %의 염소이온이 제거되는 것으로 알려져 왔다(Orellen et al. 2004; Perez et al. 2010; Cañón et al. 2013). 자유 염소이온은 전자의 이동에 의해 제거가 가능하며, 부식 반응에 참여하고, 고정화된 염소이온은 이동과 부식 반응 참여가 제한되는 것으로 알려져 왔다(Bouteiller et al. 2022).

염소이온 제거 성능은 대부분 깊이에 따른 염소이온 농도가 아닌 전체 콘크리트 내 염소이온 농도의 비교에 의해 평가되어 왔으며, 이는 철근 깊이에서의 유의미한 제거 성능을 판단할 수 없다. 일부 선행연구들에서 전체 염화물에 대한 프로파일링이 실시되었

지만(Xia et al. 2018; de Almeida et al. 2017; Kim et al. 2016; Zhu et al. 2016; Liu et al. 2018), 자유 및 결합 염화물 프로파일링이 제공되지 않았기 때문에 서로 다른 깊이에서 자유 및 결합 염화물에 대한 제거 성능을 결정할 수 없는 한계가 존재하였다.

전기화학적 염화물 추출법의 적용 이후 철근 부식에 직접적인 영향을 미치는 자유 염소이온의 깊이에 따른 농도가 더욱 중요한 위험인자로 판단되며, 따라서 자유 염소이온과 고정화된 염소이온의 제거 성능을 결정하게 되면 콘크리트 구조물의 잔존 수명을 예측 하는데 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 전기화학적 염화물 추출법 이후 염소이온 프로파일링을 통해 콘크리트 내 깊이에 따른 자유 염소이온과 고정화된 염소이온의 제거성능을 평가하고자 하였다.

* Corresponding author E-mail: kann@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건설환경시스템공학과 석박사통합과정 (Department of Civil and Environmental System Engineering, Hanyang University, Kyonggi-do, 15588, Korea)

²한양대학교 건설환경공학과 교수 (Department of Civil and Environmental System Engineering, Hanyang University, Kyonggi-do, 15588, Korea)

Copyright © 2022 by Korean Recycled Construction Resources Institute

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

2. 실험계획 및 방법

2.1 시편제작

콘크리트의 전기화학적 염화물 추출 적용에 따른 염화물 제거 성능 및 부식거동 분석을 위하여 160 x 160 x 1,000 mm의 단순지지 거더를 제작하였다. 단순지지 거더 제작 시 사용한 배합 표를 Table 1에 제시하였으며, 사용된 시멘트의 화학적 조성은 Table 2에 제시하였다.

Table 1. Mix design of concrete (kg/m³)

OPC	Water	Sand	Gravel
330	150	825	1025

콘크리트 타설 직전에 산화피막을 제거한 직경 16 mm의 원형철근 3본을 Fig. 1에 도시한 바와 같이 배치하였으며, 피복두께는 20 mm로 설정하였다. 양쪽 끝 단면은 시멘트 페이스트로 코팅한 후 열수축 밴드로 2차 코팅을 실시하여 철근의 노출길이를 840 mm로 제한하였다.

제작된 시편은 콘크리트 타설 48시간 경과 후에 탈형하였으며, 양생포를 덮어 28일간 양생을 실시하였다. 양생기간 이후 콘크리

Table 2. Chemical composition of cement

(mass %)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O ₃	TiO ₂
OPC	66.98	17.43	3.97	4.16	3.41	1.23	0.33	0.27

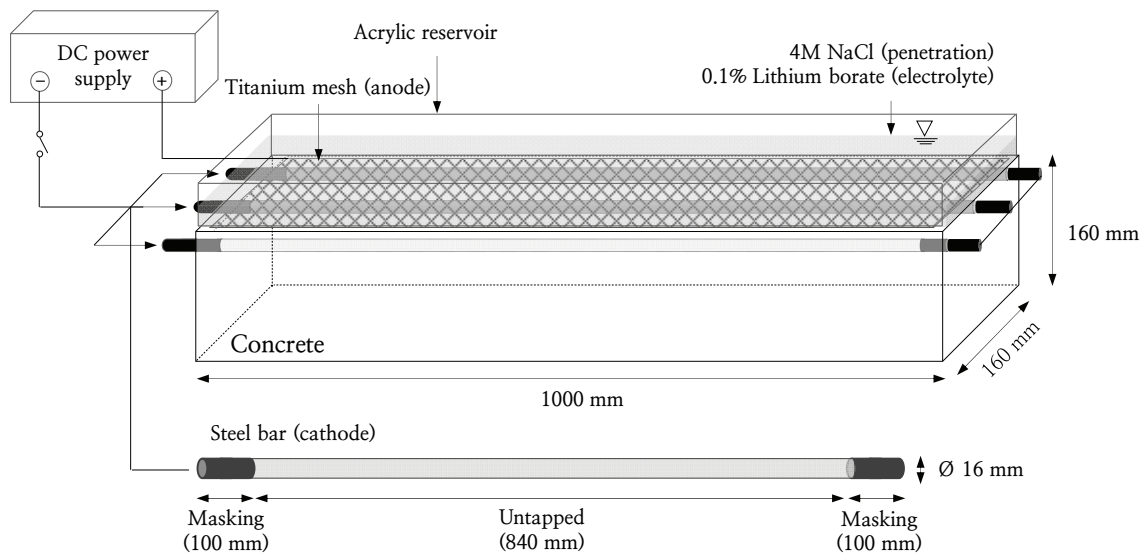


Fig. 1. Schematic for chloride penetrated and electrochemical chloride extraction

트 거더에 아크릴 수조를 설치하였으며, 4M의 NaCl 용액을 사용하여 염소이온이 침투되도록 하였다. 충전된 4M의 NaCl 용액은 2주마다 재충전을 하였으며, 증발로 인한 농도 변화를 막기 위하여 덮개를 설치하여 외기환경에 1년간 노출하였다.

2.2 전기화학적 염화물 추출

1년간의 외기 노출 이후 아크릴 수조의 용액을 전기화학적 염화물 추출법 적용을 위한 전해질용액으로 교체하였으며, 0.1 %의 lithium borate 용액을 사용하였다. 양극재로서 티타늄 망 (Titanium mesh)을 수조에 설치하여 티타늄 망과 철근 사이에 직류 전류를 인가하였다. 전류밀도는 철근 비표면적 대비 1,000 mA/m²로 설정하여 정전류 방식으로 2주, 4주 및 8주간 전기화학적 염화물 추출을 진행하였다.

2.3 염화물 분석

전기화학적 염화물 추출법 적용 이후 콘크리트 표면 5개소에서 염소이온 프로파일링을 실시하였으며, 프로파일링은 직경 50 mm의 다이아몬드 그릿을 사용하여 2.0 mm 간격으로 20.0 mm까지 실시하였다. 얻어진 콘크리트 분말은 KS F 2713에 따라 산-가용성 염화물 추출방법과 수용성 염화물 추출방법으로 평가하였으며, 실

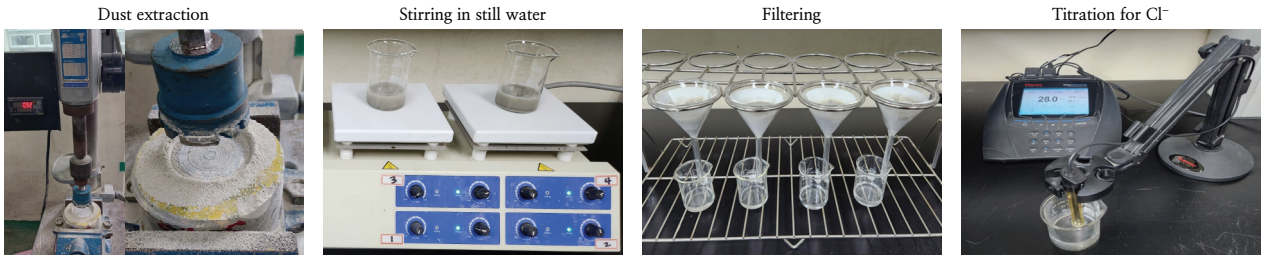


Fig. 2. Photos for chloride profile and extraction

험과정은 Fig. 2에 간략히 나타내었다. 본 연구에서는 산-가용성 염화물량은 시료 중의 총 염화물량으로 간주하였으며, 수용성 염화물량은 자유 염화물량으로 간주하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 총 염소이온 프로파일

Fig. 3에 산-가용성 염화물 추출방법으로 평가한 염소이온 프로파일을 도시하였다. 전기화학적 염화물 추출 이후 모든 깊이에서의 잔존 염화물 농도가 감소하였으며, 적용 기간이 증가함에 따라 염화물 농도의 감소가 증가하였다. 2주간의 전기화학적 염화물 추출 이후에는 모든 깊이에서 35.8~41.7 %의 염소이온 농도 감소가 나타났으며, 4주간의 적용 기간 이후에는 48.0~64.0 %, 8주간의 적용 기간 이후에는 62.9~77.6 %의 염소이온 농도 감소가 확인되었다. 잔존 염소이온 농도가 감소함에 따라 부식의 가능성이 저하되었지만, 철근깊이의 총 염소이온은 2.02~2.43 %에서 8주

이후 0.42~0.60 %로 나타남에 따라 부식임계 염소이온농도 (Critical Threshold Level, CTL)를 상회하였다.

3.2 자유 염소이온 프로파일

수용성 염화물 추출방법으로 평가한 자유 염소이온 프로파일의 경우 Fig. 4에 도시하였다. 총 염화물량 프로파일에서 철근깊이의 총 염화물 농도가 부식임계농도를 상회함에 따라 철근 부식의 우려가 존재하였으나, 4주간의 적용이후 시편에서 표면으로부터 13 mm 이상의 깊이의 자유 염소이온 농도가 0.01 % 이하로 확인되었다. 8주간의 적용기간 이후에는 표면으로부터 7 mm 이상의 깊이에서 0.01 % 이하의 자유 염소이온 농도가 확인되어 철근 부식에 대한 위험성을 확연히 저감할 수 있을 것으로 판단된다. 하지만, 콘크리트 표면부에서는 자유염화물량이 여전히 존재하는 것으로 확인되었다. 이는 전류 밀도와 기간에 상관없이 전해질 용액과의 화학적 평형을 이루기 때문으로 표면부에서의 자유 염소이온은 잔류하게 된다(Sanchez and Alonso 2011).

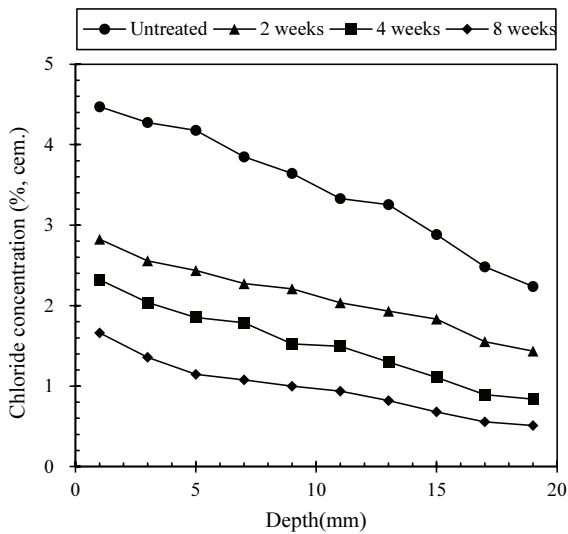


Fig. 3. Total chloride profile after electrochemical chloride extraction

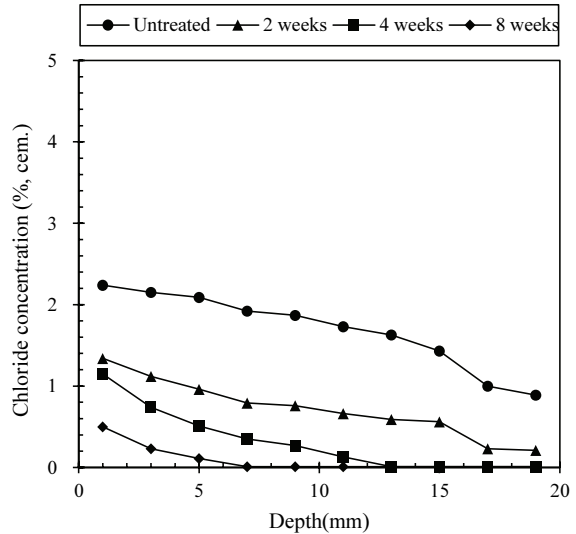


Fig. 4. Free chloride profile after electrochemical chloride extraction

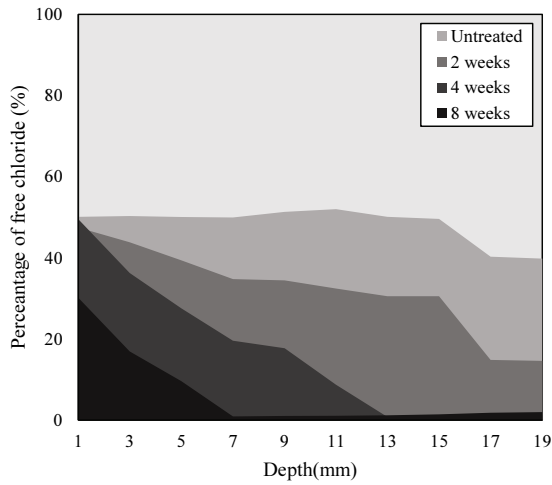


Fig. 5. Percentage of free chloride extraction

전체 염소이온 대비 자유 염소이온을 Fig. 5에 도시하였다. 전기화학적 염화물 추출법을 적용하지 않은 시편에서의 자유 염소이온은 전체 염소이온의 36.6~50.5 % 가량으로 확인되었다. 2주간의 전기화학적 염화물 추출 이후 40.2~77.0 %의 자유염소이온 농도가 감소하였으며, 4주간의 적용 기간 이후에는 48.7~99.4 %, 8주간의 적용 기간 이후에는 77.7~99.5 %의 염소이온 농도 감소가 확인되었다. 따라서 전기화학적 염화물 추출법은 철근 깊이에서의 자유 염소이온을 제거하는 데에 탁월한 성능을 나타내는 것으로 판단된다.

3.3 고정화된 염소이온 프로파일

고정 염화물 프로파일은 총 염화물에서 자유 염화물을 제한 값으로 평가하였으며 Fig. 6에 도시하였다. 콘크리트에 존재하는 염소이온은 C_3A , C_4AF 등과 화학적으로 결합하여 Friedel's salt 등을 형성하거나 C-S-H 와의 물리적인 흡착 등으로 인하여 공극수를 통한 이동이 불가능한 것으로 알려져왔다(Song et al. 2008). 하지만, Fig. 4에 도시한 바와 같이 전기화학적 염화물 추출법의 적용 기간이 증가함에 따라 고정 염화물량이 감소하는 경향을 나타내었으며, 8주간의 전기화학적 염화물 추출 이후 깊이에 따라 42.1~63.1 %의 감소를 나타내었다. 이는 고정화된 염소이온 중 흡착된 염소이온의 경우 전하의 이동으로 인한 구동력에 의해 분리되어 공극수를 통해 이동 할 수 있는 것으로 판단된다. 따라서 전기화학적 염화물 추출법으로 고정화된 염소이온을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

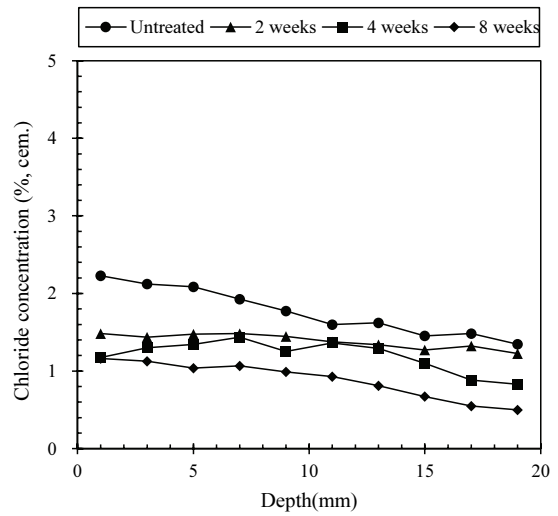


Fig. 6. Bound chloride profile after electrochemical chloride extraction

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 염화물 추출법 적용에 따른 콘크리트 내 염소이온 제거 성능에 대하여 평가하였다. 일정한 전류밀도를 유지하며 인가시간의 증가에 따른 염화물 제거 성능을 정량적으로 평가하였으며, 산-가용성 염화물 추출방법과 수용성 염화물 추출방법을 활용하여 자유 염소이온과 고정화된 염소이온의 제거 성능을 확인하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 전기화학적 염화물 추출법의 적용은 염소이온 제거에 대하여 모든 깊이에서 효과적이었으며, 일정한 전류밀도를 유지하며 적용 기간의 증가시킴에 따라 염소이온의 감소가 증가하였다.
2. 총 염소이온 프로파일의 경우 철근 깊이에서 부식임계 농도를 상회하였으나, 자유 염소이온 프로파일의 철근 깊이에서 0.01 % 이하의 농도를 나타냄에 따라 철근 부식의 위험성을 확연히 저감할 수 있을 것으로 판단된다.
3. 전기화학적 염화물 추출법 적용으로 자유 염소이온은 확연히 제거되었으며, 8주 이후 10 mm이상의 깊이에서 99 % 이상의 제거 성능을 나타내었다.
4. 고정화된 염소이온의 프로파일에서도 전기화학적 염화물 추출법의 효과가 검증되었다. 따라서 전기화학적 염화물 추출법을 적용할 경우 염소이온으로 인한 철근 부식에 대하여 효과적인 보수방법으로서 적용 가능할 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2020R1A2C3012248).

References

- Orellan, J.C., Escadeillas, G., Arliguie, G. (2004). Electrochemical chloride extraction: efficiency and side effects, *Cement and Concrete Research*, **34(2)**, 227–234.
- Perez, A., Climent, M.A., Garcés, P. (2010). Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode, *Corrosion science*, **52(5)**, 1576–1581.
- Cañón, A., Garcés, P., Climent, M.A., Carmona, J., Zornoza, E. (2013). Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder-cement paste as anode, *Corrosion Science*, **77**, 128–134.
- Bouteiller, V., Tissier, Y., Marie-Victoire, E., Chaussadent, T., Joiret, S. (2022). The application of electrochemical chloride extraction to reinforced concrete—a review, *Construction and Building Materials*, **351**, 128931.
- Xia, J., Liu, Q.F., Mao, J.H., Qian, Z.H., Jin, S.J., Hu, J.Y., Jin, W.L. (2018). Effect of environmental temperature on efficiency of electrochemical chloride removal from concrete, *Construction and Building Materials*, **193**, 189–195.
- de Almeida, S.L.R., de Medeiros, M.H.F., Pereira, E., Capraro, A.P.B. (2017). Electrochemical chloride extraction: efficiency and impact on concrete containing 1 % of NaCl, *Construction and Building Materials*, **145**, 435–444.
- Kim, K.B., Hwang, J.P., Ann, K.Y. (2016). Influence of cementitious binder on chloride removal under electrochemical treatment in concrete, *Construction and Building Materials*, **104**, 191–197.
- Zhu, J.H., Wei, L., Wang, Z., Liang, C.K., Fang, Y., Xing, F. (2016). Application of carbon-fiber-reinforced polymer anode in electrochemical chloride extraction of steel-reinforced concrete, *Construction and Building Materials*, **120**, 275–283.
- Liu, J., Ou, G., Qiu, Q., Xing, F., Tang, K., Zeng, J. (2018). Atmospheric chloride deposition in field concrete at coastal region, *Construction and Building Materials*, **190**, 1015–1022.
- Sanchez, M., Alonso, M.C. (2011). Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite, *Construction and Building Materials*, **25(2)**, 873–878.
- Song, H.W., Lee, C.H., Jung, M.S., Ann, K.Y. (2008). Development of chloride binding capacity in cement pastes and influence of the pH of hydration products, *Canadian Journal of Civil Engineering*, **35(12)**, 1427–1434.

전기화학적 염화물 추출법에 따른 염소이온 제거 성능 평가

본 연구에서는 전기화학적 염화물 추출법에 따른 염소이온 제거 성능을 평가하였다. 4M의 NaCl 수용액을 이용하여 염소이온을 콘크리트 내부로 침투 시켰으며, 1년간의 양생기간이후 전기화학적 염화물 추출법을 적용하였다. 1,000 mA/m²의 전류밀도를 2주, 4주, 8주간 인가하였으며, 2 mm 단위로 총 염소이온과 자유 염소이온을 프로파일 하였다. 전기화학적 염화물 추출법을 적용한 시편에서 모든 깊이에서의 잔존 염화물 농도가 감소하였으며, 적용 기간이 증가함에 따라 염소이온 농도가 감소하였다. 8주간의 적용기간 이후 총 염소이온 프로파일에서 62.9~77.6 %의 염소이온 제거 성능을 나타내었으며, 자유 염소이온 프로파일에서 77.7~99.5 %의 제거 성능을 나타내었다. 특히, 콘크리트 표면으로부터 7 mm 이상의 깊이에서 잔존 자유 염소이온 농도는 시멘트량 대비 0.01 % 이하로 나타났다. 또한 고정화된 염소이온 프로파일을 통하여 전기화학적 염화물 추출법으로 인해 고정화된 염소이온이 제거될 수 있음을 확인하였다.