

음이온 교환수지를 이용한 포화 수산화칼슘 수용액 내 염소이온 및 황산이온 제거 특성 평가

이윤수¹, 진정심², 이한승^{3*}

Performance Evaluation of Chloride and Sulfate Removal using Anion Exchange Resin in Saturated Ca(OH)₂ Solutions

Yun-Su Lee¹, Zheng-Xin Chen², Han-Seung Lee^{3*}

Abstract: Recently, self-healing concrete has been researched as maintenance and repair of concrete structures are important challenges we face. This paper focused on possibility of ion exchange resin as a novelty material directly and actively controlling harmful ions of concrete, whereas most self-healing concrete researches have been focused on methods to automatically filling and repairing internal crack of concrete. Because equilibrium properties between ion exchange resin and harmful ion is important before design of cement mixing proportion, it was conducted to remove chloride or sulfate in saturated Ca(OH)₂ solutions containing NaCl or Na₂SO₄. The removal performance was analyzed using kinetic equation and isothermal equation. Consequently, the removal properties of anion exchange resin were relatively more dependent on pseudo second reaction equation and Langmuir equation than pseudo first reaction equation and Freundlich equation. And it was concluded that each chloride and sulfate can be removed to the maximum 1068 ppm and 1314 ppm.

Keywords: Chloride removal, Ion exchange resin, Self-healing technology, Sulfate removal

1. 서 론

콘크리트는 건설재료로써 다른 재료에 비해 경제적이면서 우수한 내구성을 가지고 있기 때문에 전 세계에서 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 콘크리트와 같은 세라믹 재료는 일반적으로 취성파괴가 일어나는 특성이 있기에 철근과 같은 연성이 있는 재료를 보강하여 사용하게 된다. 철근이 보강됨으로써 콘크리트 구조물은 구조적 성능이 향상될 수 있으나 철근의 부식 문제로 오히려 구조적 및 내구적 성능의 저하를 일으킬 수 있다.

노후화된 철근콘크리트 구조물 표면에서 쉽게 관찰되는 현상으로 콘크리트 표면부의 균열 및 박리가 있다. 이러한 콘크리트의 균열 및 박리가 일어난 부분을 통해 구조물 주변부 환경에 따라 이산화탄소, 염소이온 및 황산이온 등 다양한 열화

인자의 침투가 가속될 수 있으며, 콘크리트 내부의 미세균열은 시간이 지남에 따라 더 큰 균열로 변하게 된다. 특히, 콘크리트 내부의 균열 및 열화인자의 침투로 인해 콘크리트 내 철근의 부식이 가속된다면 콘크리트 구조물의 구조적 및 내구적 성능이 크게 저하된다. 이렇게 콘크리트 내부의 열화가 가속될수록 건설구조물의 유지관리 및 보수비용은 더욱 증가하기 때문에 적절한 시점에서 건설구조물의 보수 및 보강이 이루어지는 것은 중요하다(Luca et al., 2013). 따라서 세계적으로 건설구조물의 효율적인 유지관리를 하고자 자기치유 콘크리트(Self-healing Concrete)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 자기치유 콘크리트는 기존의 구조물 유지관리 및 보수 방법에 소요되는 비용에 비해 초기비용이 높을지라도 장기적 비용 관점에서 편익을 얻을 수 있음을 전제하여 연구되기 시작하였다(Van Breugel, 2007).

자기치유 콘크리트의 대부분은 콘크리트 내 균열부를 통해 침투하는 콘크리트 열화 유발인자의 주요 매개물질인 물이나 공기의 침투성이 증가하는 것을 억제하는 방안이 주안점을 두고 있다. 균열 너비에 따라 유체의 침투성이 무시될 수도 큰 영향을 줄 수도 있으나(Yue et al., 2016), 일반적으로 특정 균열 너비 이상에서 균열 너비가 증가함에 따라 유체의 침투성

¹학생회원, 한양대학교 건축시스템공학과 석·박사 통합과정

²학생회원, 한양대학교 건축시스템공학과 석·박사 통합과정

³정회원, 한양대학교 ERICA 건축학부 교수, 교신저자

*Corresponding author: ercleehs@hanyang.ac.kr

Hanyang University ERICA, Ansan, 15588, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2017년 4월 1일까지 학회로 보내주시면 2017년 5월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

이 높아지기에(Meghdad et al., 2009; Care and Derkx, 2011) 콘크리트 내 균열부를 치유하는 것이 철근콘크리트 구조물의 내구성 저하를 막을 수 있는 주요한 방법이다. 콘크리트 내 균열부의 치유 방법으로는 균열이 발생하거나 증가하면 이에 반응하여 콘크리트 내부에서 균열의 증가를 억제하거나 콘크리트 내 균열부를 어떤 고체 물질의 생성을 통해 메우는 방안이 있다. 이를 위해 ECC(Reinhardt and Jooss, 2003; Yang et al., 2009), 박테리아(Van Tittelboom et al., 2009; Wiktor and Jonkers, 2011), 마이크로캡슐(Dong et al., 2016), SAP(Snoeck et al., 2016) 등 다양한 방법 및 소재를 활용한 자기치유 콘크리트에 대한 연구가 진행되고 있다.

그러나 기본적으로 존재하는 콘크리트 내 모세관 공극을 통해 유체의 침투는 계속 진행될 수밖에 없다. 특히, 콘크리트 내 골재의 표면과 시멘트 페이스트 사이의 계면인 천이대(Interfacial Transition Zone, ITZ)는 물이나 공기의 주요 침투 경로로 알려져 있다(Leemann et al., 2005). 따라서 콘크리트 내부로 침투하는 유체를 완벽히 막는 것에는 어려움이 있기 때문에 유체를 매개로 침투되는 콘크리트의 열화원인인 유해 이온을 직접적으로 억제할 수 있는 방법도 중요하다.

철근콘크리트 구조물에 있어서 주요 유해이온으로 염소 이온(Cl^-), CO_2 로부터 유래한 탄산 또는 중탄산 이온(CO_3^{2-} 또는 HCO_3^{2-}), 황산 이온(SO_4^{2-})이 있으며, 현재 이들을 능동적으로 제어할 수 있는 소재에 대한 연구가 진행되고 있다. 이에 관련한 연구는 층상 이중수화물(Layered Double Hydroxide, LDH)을 이용하여 염소 이온 고정(Yoon et al., 2014; Chen et al., 2015) 및 탄산화 저항성(Duan et al., 2013)에 관한 것이 있다.

특히, 층상 이중수화물을 이용한 유해이온 억제는 이온교환 반응의 원리를 이용하고 있으며(Raki et al., 2004), 이러한 이온교환반응의 원리를 이용한 유해물질의 제거가 가장 많이 이용되는 분야는 수처리 분야이다. 수처리 분야에서 유해물질의 제거를 위해 이온교환수지(Ion Exchange Resin)가 가장 많이 이용되고 있으며(Abdulgader et al., 2013), 이온교환수지는 수처리 용도 외에도 식품(Fujikawa and Hirayama, 2016), 의약(ZHAO et al., 2014), 촉매(Liguori et al., 2015)와 관련한 다른 분야로도 사용범위가 확대되고 있다. 그러나 아직 건설 재료분야에서는 방사성 물질 및 중금속 회수에 사용된 이온교환수지의 고형화 처리에 관한 연구(Wang and Zhong, 2015)가 대부분이다. 구조물의 내구성에 관련한 연구로는 염소 이온의 전기화학적 제거방법에서 양극에 음이온교환수지를 넣어 이용한 연구(Bannet et al., 1993)와 음이온교환수지를 혼입한 모르타르를 경화된 콘크리트 표면에 타설하여 경화된 콘크리트 내 염소이온을 역으로 확산시켜 제거한 연구(Haque and Mutsuyoshi, 2015)뿐 거의 없다고 볼 수 있다.

본 연구의 목적은 이온교환수지(Ion Exchange Resin, IER)

를 구조물의 내구성 향상에 기여할 수 있는 물질로써 활용할 수 있는 가능성을 제시하기 위해 우선적으로 수용액 내에서 이온교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거 능력의 특성을 분석하는 것이다. 특히, 시멘트계 재료와의 배합설계 이전에 염소이온 및 황산이온과 이온교환수지와의 반응의 평형 관계에 대한 평가가 우선적으로 진행되어야 할 필요성이 있기 때문에, 이를 등온흡착식 및 반응속도식을 이용해 분석하였다. 등온흡착식 및 반응속도식을 이용한 평가는 반응이 이루어지는 환경조건에 따라 달라질 수가 있지만, 본 논문에서는 시멘트계 재료 내의 환경을 고려하여 포화 수산화칼슘 수용액 내에서 이온교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거능력에 대한 분석을 실시하였다.

2. 이온교환수지의 특성 및 이온교환 원리

본 연구에서 사용한 이온교환수지는 비드 형태의 음이온교환수지(TRILITE SAR20 OH⁻ form, Samyang)이다. Table 1은 본 연구에서 사용한 음이온 교환수지의 물리화학적 특성을 나타낸다. Fig. 1은 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 측정된 음이온 교환수지의 사진이며, Table 1에서 명시한 300~1000 μm 의 입도분포를 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 일반적인 음이온 교환수지 비드의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 비드의 구조는 기본적으로 Polystyrene

Table 1 Physicochemical properties of TRILITE SAR20 OH⁻ form

Appearance	Spherical bead
Matrix	Polystyrene Divinylbenzene copolymer
Functional group	R-N ⁺ (CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH
Ionic form	OH ⁻
Operating pH range	1-14
Specific gravity	1.13
Particle size range(μm)	300-1000
Total Capacity(eq/L)	1.3

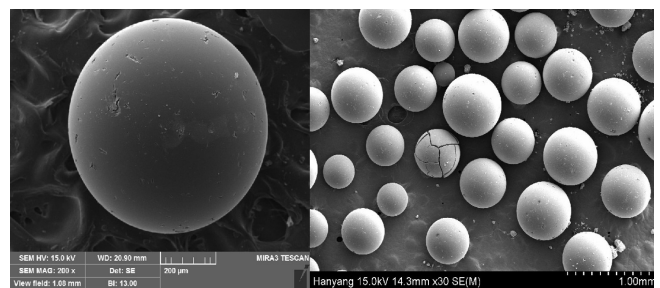


Fig. 1 SEM image of anion exchange resin bead

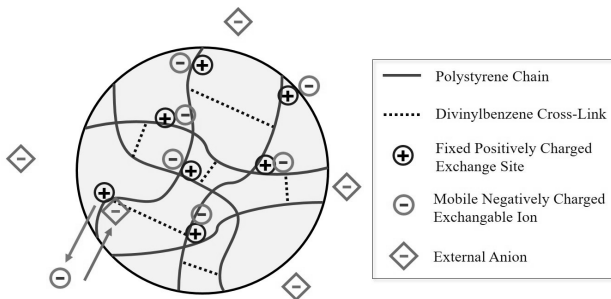


Fig. 2 Structure of anion exchange resin bead

이 Divinylbenzene의 가교결합으로 실타래처럼 뭉쳐있는 구조이다. 이 기본구조의 표면이 전처리 되어 양전하를 띠는 작용기 부분이 생기며, 이 작용기 부분에 결합성이 낮은 음이온이 결합되어 있다. 음이온 교환수지 비드 표면에서의 음이온 교환은 비드 표면에 붙어있는 음이온의 선택성 차이 때문에 발생하게 된다. 강염기 음이온 교환수지가 교환할 수 있는 주요 음이온의 선택계수(Selectivity Coefficient)가 클수록 음이온이 교환될 확률이 높아진다. 그러나 음이온의 선택성이 높으면 교환될 확률이 높다는 의미이기는 하지만, 이온교환수지 주변 음이온의 절대적 양에 따라 교환효율은 달라질 수가 있다.

3. 실험개요

3.1 실험인자 및 수준

본 연구에서는 염소이온 및 황산이온 수용액 내 음이온 교환수지의 반응속도 및 평형상태를 분석하였다. Table 2는 음이온 교환수지의 반응속도를 평가하기 위한 실험인자 및 수준이며, Table 3은 음이온 교환수지의 평형상태를 평가하기 위한 실험인자 및 수준이다.

Table 2를 보면, 음이온 교환수지의 반응속도를 평가하고자 염소이온 또는 황산이온이 들어간 증류수와 시멘트 경화체 내 공극수 환경을 고려하여 포화수산화칼슘 수용액 40 mL 내에서 실험을 진행하였다. 모든 수용액에서 염소이온 및 황산이온의 농도는 2000 ppm으로 동일하게 하였으며, 이온교환수지와 반응시간을 1, 3, 10, 30, 60, 120분으로 달리하였다. 음이온 교환수지는 수용액 내에 1 g을 사용하였다.

Table 3을 보면, 평형상태에서 음이온 교환수지의 수용력을 평가하고자 염소이온 또는 황산이온이 들어간 증류수와 시멘트 경화체 내 공극수 환경을 고려하여 포화수산화칼슘 수용액 40 mL 내에서 실험을 진행하였다. 추가적으로 염소이온과 황산이온이 1:1 비율로 존재하는 수용액 내에 각 음이온의 선택성을 비교하였다. 음이온 교환수지를 각 음이온의 농

Table 2 Experimental conditions for kinetic test in solutions containing anion exchange resin

Ion exchange resin weight (g)	Anion	Distilled water (mL)	Anion concentration (ppm)	Ca(OH) ₂ (g)	Reaction time (min)
1	Cl ⁻	40	2000	0	1
					3
					10
					30
					60
					120
	SO ₄ ²⁻	40	2000	0.1	1
					3
					10
					30
					60
					120

Table 3 Experimental conditions for equilibrium test in solutions containing anion exchange resin

Ion exchange resin weight (g)	Anion	Distilled water (mL)	Anion concentration (ppm)	Ca(OH) ₂ (g)	Reaction time (min)
1	Cl ⁻	40	100	0	120
			250		
			500		
			1000		
			2000		
			or		
	SO ₄ ²⁻	40	100	0.1	120
			250		
			500		
			1000		
			2000		
			Cl ⁻ and SO ₄ ²⁻		

도가 100, 250, 500, 1000, 2000 ppm으로 다른 수용액 내에서 평형상태에 이르기까지 반응을 진행하였으며, 모든 수용액 내에서 이온교환수지의 반응시간은 2시간으로 동일하게 하였다. 음이온 교환수지는 수용액 내에 1 g을 사용하였다.

3.2 사용재료 및 장비

음이온 교환수지의 평가를 위한 염소이온 및 황산이온 수용액 제조를 위해 NaCl(DAEJUNG, Siheung, Korea) 및 Na₂SO₄(DAEJUNG, Seoul, Korea) 시약을 사용하였다. 각 유해이온

수용액은 증류수를 바탕으로 고체시약을 정량적으로 넣어 제조하였다. 추가적으로, 포화 수산화칼슘 수용액 환경을 만들고자 Ca(OH)₂ (DAEJUNG, Siheung, Korea) 분말을 사용하였다. 염소이온의 농도는 질산은 전위차 적정기(Metrohm Titrator 808, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 측정하였고 황산이온의 농도는 이온 크로마토그래피 분석 장비(Thermo Scientific ICS-2100, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 측정하였다.

3.3 실험방법 및 측정항목

3.3.1 음이온 교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거 실험

Table 2와 Table 3에서 나타냈듯이, 수용액 조건은 증류수 또는 포화 수산화칼슘수용액에서 실험을 실시하였다. 이를 위해 특정 농도만큼 염소이온 및 황산이온이 들어간 40 mL의 수용액에서 이온교환수지 1 g을 넣고 자석교반기를 이용해 반응시켰다. 각 조건에 맞는 반응이 끝난 후, 감압여과장치를 이용해 수용액 속 이온교환수지를 걸러냈다. 이온교환수지가 걸러진 수용액 내 음이온의 농도를 전위차 적정기 또는 이온 크로마토그래피 분석 장비를 이용해 측정하였다.

3.3.2 음이온 교환수지의 반응속도 측정

음이온 교환수지의 음이온 교환반응 속도는 이온교환수지의 효율을 평가하는데 있어 하나의 중요한 평가 지표이다. 이온교환수지의 이온교환 반응은 분자가 탈착 및 흡착되는 과정과 같이 일종의 화학반응이라 볼 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 이온교환수지의 반응속도 평가를 위해서 식 (1) 유사 일차 반응식(Pseudo first order reaction equation)과 식 (2) 유사 이차 반응식(Pseudo second order reaction equation)을 적용하였다.

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{K_2 t Q_e^2}{1 + K_2 t Q_e} \quad (2)$$

식 (1)에서, Q_t 는 반응시간 후의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L), t 는 반응시간(min), Q_e 는 평형상태에서의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L), K_1 은 유사 일차 반응식의 속도 상수(min⁻¹)이다.

식 (2)에서, Q_t 는 반응시간 후의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L), t 는 반응시간(min), Q_e 는 평형상태에서의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L), K_2 는 유사 이차 반응식의 속도 상수(L·mg⁻¹·min⁻¹)이다.

흡착 및 탈착이 이루어지는 화학반응에서 유사 일차 반응식은 물리적흡착(Physisorption) 과정을 대변하고 유사 이차 반응식은 화학적흡착(Chemisorption)을 대변한다. 물리적흡착은 반데르발스 인력(Van der waals attraction)이 주요하게 작용하여 발생하고, 화학적흡착은 화학결합이 이루어져 발생하기 때문에 높은 활성화 에너지를 필요로 한다. 따라서 수용액 내 이온교환반응이 식 (1)과 식 (2) 중에서 어느 식에 더 부합하느냐는 물리적흡착 반응과 화학적 흡착 반응 중에서 어느 반응이 주요하게 작용하는지를 판단할 수 있는 척도가 된다(Lee et al., 2007).

3.3.3 음이온 교환수지의 이온교환 수용력 측정

앞선 반응속도 평가실험에서는 음이온 교환수지의 반응속도에 관한 관점에서 평가를 진행하였다면, 평형상태 평기는 수용액 내에서 음이온 교환수지가 충분히 반응이 이루어진 조건하에서 실험이 진행되었으며 식 (3) Langmuir 등온흡착식과 식 (4) Freundlich 등온흡착식을 적용하여 평가하였다.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

식 (3)에서, Q_e 는 이온교환수지와 반응 후 평형상태에서의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L), Q_{\max} 는 Langmuir 등온흡착식의 흡착용량 상수(ppm, mg/L), K_L 은 Langmuir 등온흡착식의 평형상수(L·mg⁻¹), C_e 은 이온교환수지와 반응 전 평형상태에서의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L)이다.

식 (4)에서, Q_e 는 이온교환수지와 반응 후 평형상태에서의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L), K_F 은 Freundlich 등온흡착식의 평형상수, C_e 은 이온교환수지와 반응 전 평형상태에서의 수용액 내 음이온 농도(ppm, mg/L), n 은 반응이 이루어지는 표면부의 불균일성을 나타내는 상수이다.

이온교환수지의 화학반응에서 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 적용한 평가는 이온교환수지의 이온교환반응이 이루어지는 표면에 대한 특성을 구분 지을 수 있는 주요한 판단 기준이 된다. 식 (3) Langmuir 등온흡착식은 화학반응이 이루어지는 표면의 단층에서 균일하게 이루어지는 반응의 특성을 나타낸 반면, 식 (4) Freundlich 등온흡착식은 표면에서 불균일하게 이루어지는 반응의 특성을 나타낸다(Lee et al., 2007).

4. 결과 및 고찰

4.1 Cl⁻ 및 SO₄²⁻ 수용액 내 이온교환수지의 반응속도 평가

4.1.1 염소이온 수용액 내 이온교환수지의 반응속도 평가

Fig. 3은 2000 ppm의 염소이온 수용액 내에서 음이온 교환수지 1 g을 이용해 시간에 따른 제거된 염소이온의 양을 나타낸 그래프이다. 이온교환수지 1 g은 증류수 조건에서 약 10분 후에 평형상태에 도달하였고, 포화 수산화칼슘 수용액에서는 약 30분 이후에 평형상태에 도달하였다. 평형상태에 도달한 이온교환수지 1 g은 증류수 조건의 염소이온 수용액에서 평균적으로 약 685 ppm의 염소이온을 제거하였고, 포화 수산화칼슘 수용액에서는 평균적으로 약 510 ppm의 염소이온을 제거하였다.

실험결과를 유사 일차 반응식과 유사 이차 반응식을 적용하여 평가하였고, 이 결과의 주요 변수 및 결정계수(R²)를 Table 4에 나타냈다. 유사 일차 반응 및 유사 이차 반응의 속도상수 K₁ 및 K₂는 증류수에서 보다 포화 수산화칼슘 수용액에서 더 작았다. 이는 평형상수 관점에서 수용액 내의 이미 많은 수산화이온(OH⁻)때문에 이온교환수지 표면에 결합된 수산화이온이 교환되는데 방해받을 것으로 판단된다.

결론적으로 식 (1)과 식 (2)의 적합성을 결정계수로 판단한 결과, 증류수 내에서는 유사 일차 반응과 유사 이차 반응이 큰

차이를 나타내지 않는 것으로 보아 염소이온이 이온교환수지 표면으로의 흡착과 동시에 이온교환도 이루어지는 반응을 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 포화 수산화칼슘 수용액에서는 염소이온이 이온교환수지 표면에서의 이온교환 반응이 과정에서 이온교환 시 필요한 활성화 에너지의 영향이 더 중요하게 작용할 것으로 판단된다.

4.1.2 황산이온 수용액 내 이온교환수지의 반응속도 평가

Fig. 4는 2000 ppm의 황산이온 수용액 내에서 음이온 교환수지 1 g을 이용해 시간에 따른 제거된 황산이온의 양을 나타낸 그래프이다. 이온교환수지 1 g은 증류수 조건에서 약 30분 후에 평형상태에 도달하였고, 포화 수산화칼슘 수용액에서는 약 60분 후에 평형상태에 도달하였다. 평형상태에 도달한 이온교환수지 1 g은 증류수 조건의 황산이온 수용액에서 평균적으로 약 1135 ppm의 황산이온을 제거하였고, 포화 수산화칼슘 수용액에서는 평균적으로 약 890 ppm의 황산이온을 제거하였다.

염소이온 수용액 내 이온교환수지의 반응속도 실험처럼 황산이온 수용액 내에서 동적모델의 주요 변수 및 결정계수를 Table 4에 나타냈다. 황산이온 수용액 내에서 유사일차 반응 및 유사 이차 반응의 속도상수 K₁ 및 K₂는 염소이온 수용액에서처럼 포화 수산화칼슘 수용액에서가 증류수에서보다 더

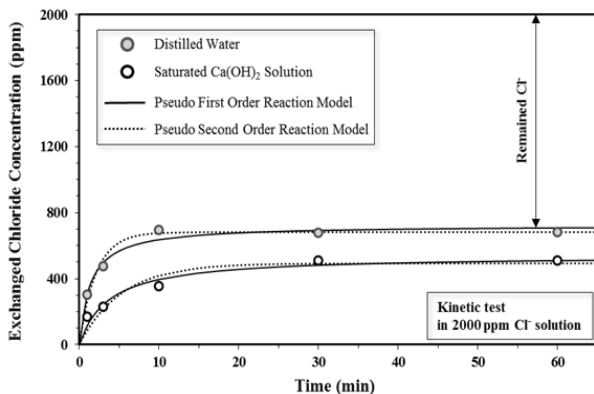


Fig. 3 Kinetic model of chloride removal

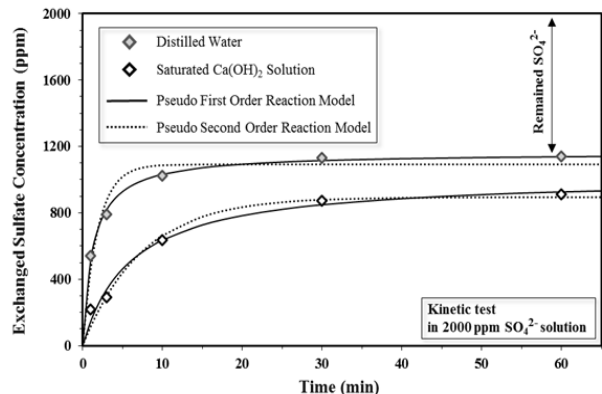


Fig. 4 Kinetic model of sulfate removal

Table 4 Experimental parameters of pseudo first reaction equation and pseudo second reaction equation

Anion	Anion Conc. (ppm)	Type of Solution	Pseudo first order kinetic parameters			Pseudo second order kinetic parameters		
			K ₁ (min ⁻¹)	Q _e (ppm)	R ²	K ₂ (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (ppm)	R ²
Cl ⁻	2000	Distilled water	0.473	683	0.987	0.0010	723.357	0.984
		Saturated Ca(OH) ₂	0.188	494	0.927	0.0005	540.469	0.966
SO ₄ ²⁻	2000	Distilled water	0.535	1090	0.971	0.0007	1161.594	0.998
		Saturated Ca(OH) ₂	0.135	895	0.978	0.0002	1018.948	0.985

낮았다. 또한 평형농도 Q_e 역시 포화 수산화칼슘 수용액에서 증류수에서보다 낮았는데, 이는 앞서 염소이온 수용액에서 언급했던 이유와 유사한 것으로 판단된다. 그러나 염소이온 수용액에서와는 다르게 수산화칼슘과 황산나트륨이 공존하는 환경에서는 석고(CaSO_4)의 생성 또한 발생할 수 있기에 교환 가능한 황산이온의 감소에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다. 추가적으로 pH가 높은 조건에서 주로 2가 음이온으로 존재하는 황산이온은 이온교환수지의 양전하 작용기 두 자리를 차지 할 수 있기 때문에 이온교환과정에 있어서 활성화 에너지가 더 클 것으로 판단된다.

결론적으로 식 (1)과 식 (2)의 적합성을 결정계수로 판단한 결과, 증류수와 포화수산화칼슘 수용액 환경에서 모두 유사 이차 반응의 적합성이 더 높은 것으로 나타났으며, 이는 황산이온과 이온교환수지의 표면부의 흡착과정보다 교환되는데 필요한 활성화 에너지의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

4.2 Cl^- 및 SO_4^{2-} 수용액 내 이온교환수지의 수용력 평가

4.2.1 염소이온 수용액 내 이온교환수지의 수용력 평가

Fig. 5는 초기 염소이온 농도가 다른 수용액 내에서 음이온 교환수지 1g을 이용하여 제거한 염소이온의 양을 나타낸 그래프이다. 초기 염소이온의 농도가 높아질수록 제거된 염소이온의 양이 많아지는 것을 볼 수 있다. 앞선 반응속도 평가에서처럼 증류수 보다 포화 수산화칼슘 수용액에서 음이온의

제거능력이 낮아졌다. Langmuir 등온흡착식을 적용하여 구한 흡착용량(Q_{\max})은 증류수에서 1225 ppm, 포화 수산화칼슘 수용액에서 1068 ppm이 나왔다. 이러한 결과는 포화 수산화칼슘 수용액에 다량으로 존재하는 수산화이온이 염소이온의 경쟁이온으로 작용했기 때문에 나타난 것으로 판단된다. 식(3)과 식(4)의 적합성을 결정계수로 판단한 결과, Table 5에서, Langmuir 흡착식의 결정계수는 증류수와 포화 수산화칼슘 수용액에서 모두 Freundlich 흡착식의 결정계수보다 약 0.01 높게 나왔다. 이 결과는 이온교환수지를 이용한 염소이온 제거특성이 증류수 및 포화 수산화칼슘 수용액에서 모두 Langmuir 흡착모델에 더 부합하는 것으로 나타났다. 즉, 이온교환수지의 이온교환반응은 이온교환수지 표면의 단층에서 진행된다고 볼 수 있고 염소이온 교환 반응이 이루어진 위치에서 추가적인 염소이온이 교환되어 축적되지 않는 반응이며, 이온교환수지 작용기에 붙어 있는 수산화이온과 염소이온이 1:1로 교환되는 반응이라 볼 수 있다.

4.2.2 황산이온 수용액 내 이온교환수지의 수용력 평가

Fig. 6은 초기 황산이온의 농도가 다른 수용액 내에서 강염기 음이온 교환수지 1g을 이용하여 제거한 황산이온의 양을 나타낸 그래프이다. 초기 황산이온의 농도가 높아질수록 제거된 황산이온의 양이 많아지는 것을 볼 수 있다. 황산이온이 들어간 증류수 보다 포화 수산화칼슘 수용액에서 음이온의

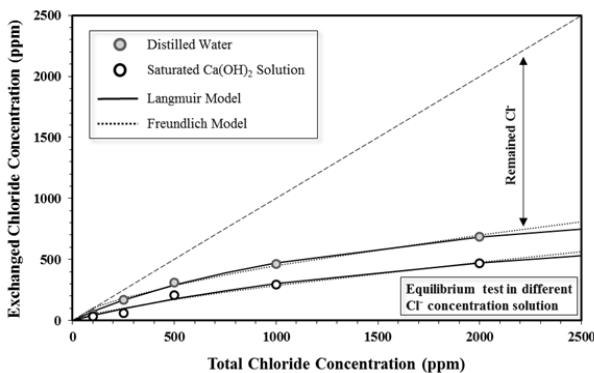


Fig. 5 Equilibrium model of chloride removal

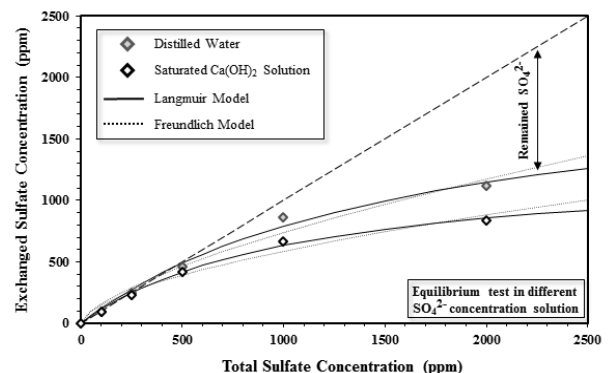


Fig. 6 Equilibrium model of sulfate removal

Table 5 Experimental parameters of Langmuir and Freundlich isotherm

Anion	Temperature (K)	Type of Solution	Langmuir isotherm parameters			Freundlich isotherm parameters		
			$K_L \times 10^{-3}$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Q_{\max} (mg/L)	R^2	K_F	n	R^2
Cl^-	293	Distilled water	0.626	1225	0.997	5.171	1.549	0.987
		Saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.393	1068	0.982	1.615	1.335	0.973
SO_4^{2-}	293	Distilled water	0.616	2075	0.990	7.386	1.500	0.969
		Saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.933	1314	0.996	10.356	1.710	0.970

제거 성능이 낮아졌다. Langmuir 등온흡착식을 적용하여 구한 흡착용량(Q_{max})은 증류수에서 2075 ppm, 포화 수산화칼슘 수용액에서 1314 ppm으로 계산되었다. 증류수 조건보다 포화 수산화칼슘 수용액 조건에서 황산이온의 제거율은 약 36% 감소된 결과를 나타냈는데, 이는 약 12% 감소된 염소이온에 비해 높은 감소율을 나타낸다. 이는 앞서 언급했듯이 pH가 높은 조건 및 석고의 생성이 발생할 수 있기 때문에 판단된다. 따라서 황산이온은 염소이온과 달리 pH 및 칼슘이온의 영향을 더 많이 받는 것으로 판단된다.

추가적으로 식 (3)과 식 (4)의 적합성을 결정계수로 판단한 결과, Table 5에서 Langmuir 흡착식의 결정계수는 증류수와 포화 수산화칼슘 수용액에서 모두 Freundlich 흡착식의 결정계수보다 약 0.02 높게 나왔다. 앞에서 설명한 이유와 동일하게 이온교환수지의 이온교환반응은 이온교환수지 표면의 단층에서 진행된다고 볼 수 있다.

4.2.3 두 음이온이 공존하는 수용액 내 이온교환 특성

염소이온과 황산이온이 공존하는 환경에서의 교환특성을 추가적으로 평가해보았다. Fig. 7은 염소이온과 황산이온이 각각 1000 ppm 씩 존재하는 증류수 조건에서 제거된 각 이온의 양을 나타낸다. 앞선 결과의 Langmuir 곡선과 비교했을 때

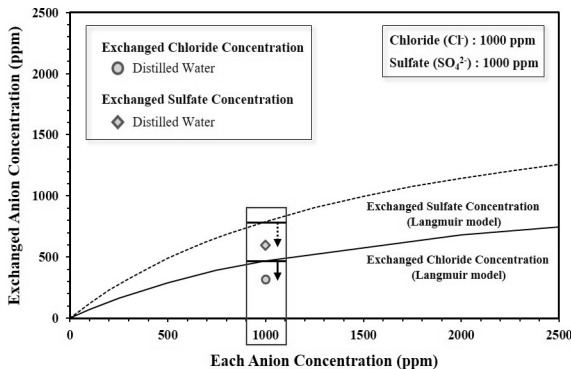


Fig. 7 Chloride and sulfate removal in distilled water

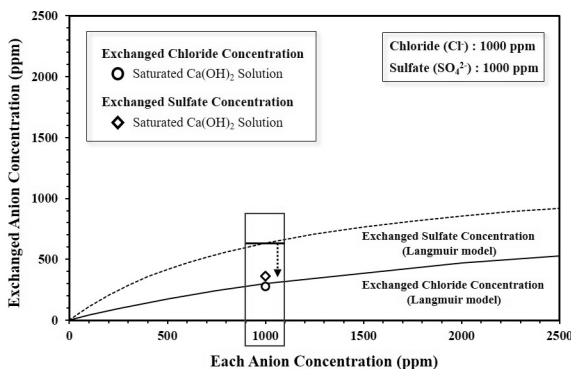


Fig. 8 Chloride and sulfate removal in saturated Ca(OH)_2 solution

염소이온은 약 150 ppm, 황산이온은 약 195 ppm 감소한 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 황산이온과 염소이온 사이에서 경쟁반응이 이루어진 것을 보여준다. Fig. 8은 증류수 조건이 아닌 포화 수산화칼슘 수용액 조건으로 바꾸어 실험한 결과이다. 이 결과는 포화 수산화칼슘 수용액에서 황산이온이 염소이온보다 더 영향을 많이 받는 것을 보여준다.

5. 결론

포화 수산화칼슘 수용액 내에서 음이온 교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거 성능을 반응속도식 및 등온흡착식을 적용하여 평가한 결과는 다음과 같다.

- 1) 증류수 조건보다 시멘트계 재료 내 환경에 가까운 포화 수산화칼슘 수용액 내에서 음이온 교환수지가 평형상태에 도달하는데 약 30분 늦어졌다. 이는 포화 수산화칼슘 수용액 내의 많은 수산화 이온이 염소이온 및 황산이온이 교환되는 과정에서 경쟁이온으로써 주요하게 작용된 결과로 판단된다.
- 2) 포화 수산화칼슘 수용액 내에서 이온교환수지 1g 당 염소이온은 1068 ppm, 황산이온은 1314 ppm의 최대교환용량을 나타내었으며, 황산이온이 염소이온보다 pH 변화 및 칼슘이온의 영향을 더 많이 받는 결과를 나타냈다.
- 3) 음이온교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거 특성은 유사 1차 반응식 및 Freundlich 등온흡착식 보다 유사 2차 반응식 및 Langmuir 등온흡착식에 더 적합한 경향을 나타냈다. 이는 음이온 교환수지의 표면 단층에서 반응이 주로 일어나며, 음이온 간의 교환반응에서 물리적 결합보다 화학적 결합이 주요하게 작용하는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 시멘트계 재료 내 환경을 고려한 포화 수산화칼슘 수용액에서도 음이온 교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거 능력을 확인하였다. 추가적으로 시멘트계 재료 내에서 음이온 교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거 특성을 알아보기 위해서 추후 연구가 필요하며, 음이온 교환수지의 입도분포는 300~1000 μm 이기 때문에 시멘트 모르타르의 잔골재를 일부 대체하여 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 건설기술연구사업의 연구비지원 (16SCIP-B103706-02)에 의해 수행되었습니다.

References

- Abdulgader, H. A., Kochkodan, V., and Hilal, N. (2013), Hybrid ion exchange - Pressure driven membrane processes in water treatment: A review, *Separation and Purification Technology*, 116, 253-264.
- Bannet, J., Schue, T. J., Clear, K. C., Lankard, D. L., Hartt, W. H., and Swiat, W. J. (1993), Electrochemical Chloride Removal and Protection of Concrete Bridge Components: Laboratory Studies, Strategic Highway Research Program National Research Council, Washington.
- Care, S., and Derkx, F. (2011), Determination of Relevant Parameters Influencing Gas Permeability of Mortars, *Construction and Building Materials*, 25, 1248-1256.
- Chen, Y., Shui, Z., Chen, W., and Chen, G. (2015), Chloride Binding of Synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in Hardened Cement Paste, *Construction and Building Materials*, 93, 1051-1058.
- Dong, B., Fang, G., Ding, W., Liu, Y., Zhang, J., Han, N., and Xing, F. (2016), Self-healing Features in Cementitious Material with Urea-formaldehyde/epoxy Microcapsules, *Construction and Building Materials*, 106, 608-617.
- Duan, P., Chen, W., Ma, J., and Shui, Z. (2013), Influence of Layered Double Hydroxides on Microstructure and Carbonation Resistance of Sulphoaluminate Cement Concrete, *Construction and Building Materials*, 48, 601-609.
- Fujikawa, H., and Hriyama, W. (2016), Solid-phase Extraction of Staphylococcal Enterotoxin A in Dairy Products Using an Ion Exchange Resin, *Food Control*, 1-6.
- Haque, M. N., and Mutsuyoshi, H. (2015), Influence of Ion Exchange Resin in Chloride Binding for RC Structures Exposed to Marine Environment, IABSE-JSCE Joint Conference on Advances in Bridge Engineering-III, Dhaka, Bangladesh. Amin, Okui, Bhuiyan, Ueda.
- Lee, I. H., Kuan Y. C., Chern J. M. (2007), Equilibrium and Kinetics of Heavy Metal Ion Exchange, *Journal of the chinese institute of chemical engineers*, 38, 71-84.
- Leemann, A., Münch, B., Gasser, P., and Holzer, L. (2006), Influence of Compaction on the Interfacial Transition Zone and the Permeability of Concrete, *Cement and Concrete Research*, 36, 1425-1433.
- Liguori, F., Moreno-Marrodan, C., and Barbaro, P. (2015), Metal Nanoparticles Immobilized on Ion-exchange Resins: A Versatile and Effective Catalyst Platform for Sustainable Chemistry, *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 1157-1169.
- Luca, B., Bernhard, E., Pietro, P., Elena R., and Rob P. (2013), Corrosion of Steel in Concrete, WILEY-VCH, Singapore, 349-350.
- Meghdad, H., Vivek, B., and Nemkumar, B. (2009), The Effect of Mechanical Stress on Permeability of Concrete: A review, *Cement and Concrete Composites*, 31, 213-220.
- Raki, L., Beaudoin, J. J., and Mitchell, L. (2004), Layered Double Hydroxide-like Materials: Nanocomposites for Use in Concrete, *Cement and Concrete Research*, 34, 1717-1724.
- Reinhardt, H. W., and Jooss, M. (2003), Permeability and Self-healing of Cracked Concrete as a Function of Temperature and Crack Width, *Cement and Concrete Research*, 33, 981-985.
- Snoeck, D., Dewanckele, J., Cnudde, V., and De Belie, N. (2016), X-ray Computed Microtomography to Study Autogenous Healing of Cementitious Materials Promoted by Superabsorbent Polymers, *Cement and Concrete Composites*, 65, 83-93.
- Van Breugel, K. (2007), Is there a market for Self-healing cement based materials, *Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials*, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 18-20.
- Van Tittelboom, K., De Belie, N., De Muynck, W., and Verstraete, W. (2010), Use of Bacteria to Repair Cracks in Concrete, *Cement and Concrete Research*, 40, 157-166.
- Wang, J., and Zhong, W. (2015), Treatment and Disposal of Spent Radioactive Ion-exchange Resins Produced in the Nuclear Industry, *Progress in Nuclear Energy*, 78, 47-55.
- Wiktor, V., and Jonkers, H. M. (2011), Quantification of Crack-healing in Novel Bacteria-based Self-healing Concrete, *Cement and Concrete Composites*, 33, 763-770.
- Yang, Y., Lepech, M. D., Yang, E. H., and Li, V. C. (2009), Autogenous Healing of Engineered Cementitious Composites Under Wet-dry Cycles, *Cement and Concrete Research*, 39, 382-390.
- Yoon, S., Moon, J., Bae, S., Duan, X., Giannelis, E. P., and Monteiro, P. M. (2014), Chloride Adsorption by Calcined Layered Double Hydroxides in Hardened Portland Cement Paste, *Materials Chemistry and Physics*, 145, 376-386.
- Yue, L., Xiaohan, C., Liu J., and Renbo, Z. (2016), Experimental and Numerical Study on Chloride Transmission in Cracked Concrete, *Construction and Building Materials*, 127, 425-435.
- Zhao, Y., Wang, Z., Dai, J., Chen, L., and Huang Y. (2014), Preparation and Quality Assessment of High-purity Ginseng Total Saponins by Ion Exchange Resin Combined with Macroporous Adsorption Resin Separation, *Chinese Journal of Natural Medicines*, 12(5), 0382-0392.

Received : 01/13/2017

Revised : 01/27/2017

Accepted : 02/03/2017

요 지 : 최근에 구조물의 유지관리 및 보수에 관한 사안이 중요시되면서 콘크리트의 자기치유에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 현재 진행되는 다수의 자기치유 콘크리트 연구는 콘크리트 유해이온의 침투경로인 내부 균열을 막는 방안에 초점을 맞추고 있다. 이와는 다르게 본 연구에서는 콘크리트 내부의 유해이온을 직접적이며 능동적으로 제어할 수 있는 소재인 이온교환수지의 적용 가능성을 보고자 한다. 이에 따라 이온교환수지를 시멘트 계 재료에 적용하기 이전에 이온교환수지의 성능평가는 배합설계 시 중요한 지표가 되기 때문에, NaCl 및 Na₂SO₄가 들어있는 포화 수산화칼슘 수용액 내에서 이온교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거특성을 보았다. 본 연구에서는 음이온 교환수지를 사용하였고, 이온교환수지의 염소이온 및 황산이온 제거성능은 반응속도식과 등온흡착식을 적용하여 평가하였다. 결과적으로 포화 수산화칼슘 수용액에서 음이온 교환수지의 특성은 유사 1차 반응식과 Freundlich 등온흡착식보다 유사 2차 반응식과 Langmuir 등온흡착식에 상대적으로 더 적합하였다. 그리고 염소이온은 최대 약 1068 ppm, 황산이온은 최대 약 1314 ppm까지 제거할 수 있는 것으로 계산되었다.

핵심용어 : 염소이온 제거, 이온교환수지, 자기치유 기술, 황산이온 제거
