

철근콘크리트흡관 라이닝용 니켈계 방균제의 기초적 특성 연구

A Study on the Base Properties of Nickel Type-Antifungal Agent for Reinforced Concrete Hume Pipe Lining

조영국*

Jo, Young-Kug*

Department of Architectural Engineering, Chungwoon University, Hongseong, Chungnam, 350-701, Korea

Abstract

It has been continuously noted that many sewage treatment concrete structures have deteriorated due to sulfur-oxidizing bacteria. There have been many reports on approaches to protecting concrete from this bacteria corrosion. The purpose of this study is to evaluate the inhibition of growth of a sulfur-oxidizing bacterium by an antifungal agent such as $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and the characteristics of polymer cement mortar using nickel type antifungal agent. First, we developed antifungal agents using meta nickel and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to inhibit the growth of thiobacillus novellus, which is the sulfur-oxidizing bacteria in concrete. Then ordinary cement mortar and polymer cement mortar using nickel type antifungal agent with various polymer-cement ratios, and antifungal agent content were prepared, and were tested for the antifungal adding effect, compressive and flexural strengths expansion and leaching of nickel ion. From the test results, it was confirmed that the adding of an antifungal agent has an inhibition effect on the growth of sulfur-oxidizing bacteria at antifungal agent contents of 20 mM or more. In addition, the strengths and expansion of polymer cement mortars are not significantly changed by the addition of an antifungal agent. Therefore, the nickel-type antifungal agent developed in this study can be used to improve the durability of reinforced concrete hume pipe in the construction industry.

Keywords : Polymer cement mortar, Antifungal agent, Sulfur-oxidizing bacteria, Expansion, Leaching of nickel ion

1. 서론

하수관에 흐르는 오·폐수에 함유된 유기화합물중의 황산이온이 황산염 환원세균에 의해 환원되어 황화수소가 생성되며, 황화수소가 기중에 확산되어 호기성 황산화세균에 의해 산화되어 황산이 된다[1,2]. 이러한 황산은 시멘트 성분의 수산화칼슘을 이수석고로 변화시키고 지속적인 진행 과정을 통하여 결국 콘크리트는 붕괴하게 되며, 콘크리트 흡관은 상시 수분에 접해 있기 때문에 겨울철에 동해에 의한 콘크리트의 열화 또한 크다. 1945년 Paker가 처음 부식된 콘크리트에서 황산화세균을 발견한 이래, 다종의

Thiobacillus 황산화세균이 발견되었는데 이러한 황산화세균은 낮은 pH 환경조건에서 매우 강한 내성을 가지고 황산 농도가 7%가 되어도 활성을 유지한다. 신설 콘크리트와 같은 12.5~13.0의 높은 pH 범위에서는 황산화세균은 일반적으로 존재할 수 없으나 시간이 경과함에 따라 콘크리트의 표면열화 및 중성화로 pH가 10이하로 되면 점차 황산화세균에 의한 황산염류의 생산으로 더욱더 내구성이 저하하게 된다[3]. 또한 최근 KS 기준강도에도 미치지 못하는 철근콘크리트 흡관 제품이 사용되기도 하여 내구수명이 훨씬 단축되고 이에 대한 교체비용이 크게 증가될 수 있다. 본 연구자는 철근콘크리트 흡관의 내구성을 증진시키기 위하여 폴리머 시멘트 모르타르로 흡관 내부를 라이닝 처리하는 기술을 개발하였는데[4], 이는 폴리머 시멘트 모르타르가 기존 콘크리트 흡관 자체의 콘크리트에 비해 역학적 성질, 내산성 및 동결융해 저항성이 우수하기 때문이다[4,5]. 본 연구와 같이 이러한 라이닝 폴리머 시멘트 모르타르에 더하여 방균제를 개발하여 혼합하여 사용한다면, 라이닝의 의

Received : April 27, 2010

Revision received : May 27, 2010

Accepted : June 29, 2010

* Coring author:

[Tel: 82-41-630-3284, E-mail: ykjo@chungwoon.ac.kr]

©2010 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

한 내구성 개선과 더불어 방균제의 역할로 더욱더 흠관의 내구수명을 크게 연장시킬 수 있을 것이다. 최근 콘크리트의 항균 및 방균에 관한 많은 연구[6,7,8]가 이루어지고 있는데 본 연구에서는 황산화세균의 증식을 억제시키기 위하여 황산니켈 6수화물을 만들어 보다 더 시멘트 모르타르 속에 균일하게 혼입할 수 있도록 하였다. 또한 이 방균제를 폴리머 시멘트 모르타르에 혼입하여 역학적 성질 및 팽창성, 그리고 중금속 용출 정도를 파악하여 방균제로써 사용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 철근콘크리트 흠관 라이닝과 방균 원리

기존 연구[4]에 의하면, 철근콘크리트 흠관의 라이닝 재료로서 많은 폴리머 디스퍼전 중에서 St/BA계 폴리머가 우수한 라이닝 시공성을 보였으며, 라이닝 두께로서는 1cm 정도가 경제성 면에서 적합하였다. 또한 철근콘크리트 흠관의 양생에 있어서도, 폴리머의 종류에 관계없이 폴리머 시멘트비를 20% 이하로 하며, 양생온도는 80℃이하의 양생조건을 제안하였다. 여기에 현장조건이 가능하면, 2일간 기중양생(20℃)을 실시하고 폴리머 시멘트 모르타르 속의 폴리머 필름이 형성된 후, 80℃의 양생방법으로 필름을 강화시키는 방법이 이상적인 것으로 나타났다. Figure 1은 일반적인 철근콘크리트 흠관의 크기를 나타냈으며, Figure 2는 철근콘크리트 흠관 내부의 라이닝 광경과 라이닝면의 단면을 나타내고 있다.

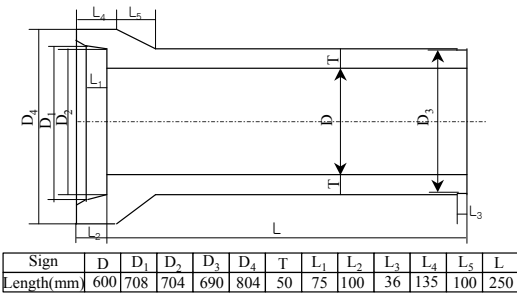


Figure 1. Size of reinforced concrete hume pipes

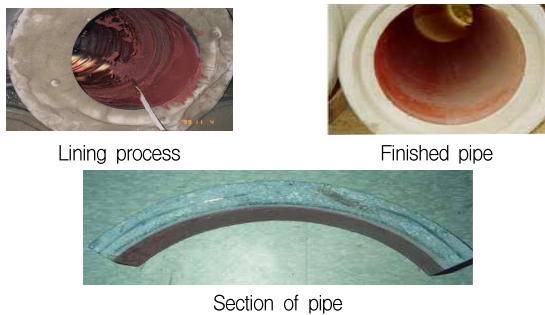


Figure 2. Lining of reinforced concrete hume pipes(4)

금속니켈이 중성측(pH=6-8)에서 방균효과가 탁월하여 콘크리트 황산화세균인 *Thiobacillus vrsutus*(생육 pH=5.0-10) 및 *Thiobacillus novellus*(생육 pH=5.0-9.2) 세균에 대하여 생장억제효과가 있으나 산성영역에서는 불완전하기 때문에[3] 이러한 산성영역에서의 콘크리트 열화를 폴리머 시멘트 모르타르가 억제하는 원리이다. 따라서 기존의 연구[1,2,3]에서 금속니켈을 시멘트 중량에 대하여 0.5-1% 정도 비교적 다량을 혼입하는데, 본 연구에서는 황산니켈을 폴리머 시멘트 모르타르의 액상에서 분체로 영키지 않고 잘 분산될 수 있도록 황산니켈 6수화물을 만들어 시멘트 중량에 대하여 최대 0.2% 까지 혼입하여 사용하였다. 또한 콘크리트 흠관 라이닝용 폴리머 시멘트 모르타르의 경우 압축강도가 30-40MPa 정도 사용되는데, 본 연구에서는 폴리머 시멘트 모르타르 강도를 18-20MPa 정도로 낮춰 폴리머 시멘트 모르타르에서 황산이온의 팽창영향성이나 니켈성분의 용출을 보다 용이하게 하고자 하였다.

3. 실험계획

본 연구는 하수용으로 널리 사용되고 있는 철근콘크리트 흠관의 라이닝용 방균제를 개발하고 이의 적용에 관한 기초적 특성 연구를 실시한 것이다. 흠관 라이닝용 폴리머 디스퍼전을 2종류로 하였으며, 방균제로 널리 연구되어지고 있는 Ni 금속, NiSO₄, W 금속, WS₂, Ni+W 혼합 중에서 콘크리트 황산화 세균중 *Thiobacillus novellus*의 증식을 가장 효과적으로 억제할 수 있는 황산니켈 6수화물(NiSO₄·6H₂O)을 방균제로 하여 실험을 실시하였다. 황산니켈 6수화물의 황산이온이 시멘트 모르타르의 역학적 성질에 영향을 미칠 수 있는지에 대한 실험을 강도 및 팽창성으로 평가하였으며, 환경오염을 일으킬 수 있는 니켈금속의 용출에 대한 시험도 실시하였다. 본 연구는 방균제에 대한 기초적 연구로서 본 연구의 자료를 기초로 하여 실제 하수시설 및 하수종말처리장 등에서 시험체의 폭로시험 등을 실시하여 구체적인 연구를 실시할 것이다.

3.1 사용재료

3.1.1 시멘트 및 잔골재

본 실험에서 사용된 시멘트는 KS L 5201의 규정에 따른 국내 S사에서 생산된 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 시멘트 모르타르용 잔골재는 주문진산 표준사를 사용하였다.

3.1.2 시멘트 혼화용 폴리머 디스퍼전

시멘트 혼화용 폴리머 디스퍼전은 스티렌-아크릴산 부틸 (St/BA)계 에멀전 2종류를 사용하였으며 그 성질은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of polymer dispersions

Type	Density (g/cm ³ , 20°C)	pH (20°C)	Viscosity (mPa·s, 20°C)	Solid content (%)
St/BA-1	1.04	6.8	574	56.0
St/BA-2	1.01	7.5	2,470	57.0

3.1.3 방균제

방균제로서는 니켈분말과 황산니켈 6수화물(NiSO₄·6H₂O)을 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 방균제 시험

방균제를 개발하기 위하여 한국생명공학원으로부터 시멘트 콘크리트 균주를 받아 Table 2와 같은 조건으로 Figure 3의 박테리아 인큐베이터에서 배양을 실시하였다. 그 후, 방균제를 0mM, 10mM, 20mM, 30mM 및 40mM의 농도로 하여 Blank 증양에 떨어뜨려 방균제 주위로 둥그런 투명한 부분이 황산화세균의 증식이 억제된 부분이다.

Table 2. Cultivation conditions of bacterium

Cultivation instrument at 30°C
pH : 7.0
Na ₂ S ₂ O ₃ (Sodium thiosulfate) 0.2%-unstable at low pH
Yeast extract 0.03%
(NH ₄) ₂ SO ₄ 0.3%
MgSO ₄ · 7H ₂ O 0.05%
K ₂ HPO ₄ 0.05%
KCl 0.01%
Ca(NO ₃) ₂ 0.001%



Figure 3. Cultivation instrument for bacterium

3.2.2 모르타르의 압축강도 및 휨강도 시험

니켈계 방균제를 혼입한 시멘트 모르타르의 강도성상을 파악하기 위하여 폴리머 시멘트 모르타르(시멘트 : 잔골재 = 1 : 3, W/C : 60%, P/C : 0, 5, 10 및 20%)를 제작한 후, 28일간 기중양생(20°C, 50R.H.)을 실시하여 압축강도 및 휨강도를 측정하였다.

3.2.3 시멘트 모르타르의 팽창성 시험

방균제를 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르를 KS L 5107 (시멘트의 오토클레이브 팽창도 시험방법)에 준하여, 방균제 속에 함유한 황산이온이 시멘트 모르타르의 팽창에 미치는 영향을 평가하였다. 강도용 폴리머 시멘트 모르타르와 같은 배합으로 제작, 1일간 습윤양생 후 길이를 측정함 다음 오토클레이브 양생을 통하여 팽창성 시험을 실시하였다.

3.2.4 모르타르의 니켈계 화합물 용출시험

250ml 삼각플라스크 반응조에 증류수 200ml에 시멘트 모르타르 시편 3조각 투입하고, 35일동안 20±3°C의 실험실에서 용출실험 (20rpm shaking incubator에서 교반)을 실시하였다. 중금속 측정조건은 PDV 3000 (Chemtronics, Australia)의 기자체를 사용하여 하천수내의 니켈 측정방법 (PAN 235)의 시험방법으로 다음과 같은 실험 절차에 의하여 시험하였다.

- 1) 셀에 증류수 9ml, 클로르아세테이트 전해질 1ml, 1000ppm 크롬표준용액 0.2ml 주입 (2)유리탄소전극에 -1600mV로 크롬막 도금 (3)증류수로 셀 세척 (4)셀에 증류수 9ml, H-Mask 0.1ml, 클로르 아세테이트 전해질 1ml, 10ppm 니켈 표준용액 0.2ml (Ni=200ppb) 주입후 분석 (5) 증류수로 셀 세척 (6) 시료 9ml, H-Mask 0.1ml, 클로르아세테이트 전해질 1ml 주입후 Ni 분석

4. 실험결과 및 고찰

4.1 니켈계 방균제의 방균효과

Figure 4는 니켈계 방균제인 황산니켈 6수화물 농도에 따른 방균효과를 나타내고 있다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 니켈계 방균제를 0mM 및 10mM에서는 시멘트 콘크리트의 부식균인 Thiobacillus novellus의 증식 억제 효과가 거의 나타나지 않았으나, 20mM에서는 약간의 억제효과가 관찰되었다. 또한 30mM에서 황산화세균의 증식 억제 효과가 크게 나타났으며 40mM에서는 그 효과가 상당하였다.

본 연구결과 황산화 세균의 증식 억제효과를 발휘하기

위해서는 니켈계 방균제인 황산니켈 6수화물을 20mM 이상으로 하여야 할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 니켈계 방균제의 효과가 40mM에서 충분히 발휘되어 그 이상의 농도는 배제하였다.

4.2 방균제 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨강도

Figure 5에서 Figure 7에는 방균제를 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르의 압축강도와 휨강도의 결과를 나타내고 있다. 방균제로 사용된 황산니켈 6수화물에서 황산이온이 시멘트 모르타르의 역학적 성질에 영향을 미칠 수 있으므로 실험을 통하여 알아보고자 하였다. 니켈 분말과 황산니켈 6수화물을 혼입한 보통 시멘트 모르타르의 압축강도는 니켈 분말의 혼입량이 증가할수록 약간 압축강도가 증가하는 경향을 보였으나 그 정도는 미미하였다.

또한 황산니켈 6수화물의 경우에는 혼입률의 증가에 따른 압축강도의 증감현상은 발견할 수 없었으며, 폴리머 시멘트 모르타르 경우에는 혼입율 0.1%에서 약간 큰 강도를 나타냈다. 방균제를 혼입한 시멘트 모르타르의 휨강도의 경우, 압축강도 보다 강도의 증감현상을 발견할 수 없었다. 결과적으로 방균제를 함유한 폴리머 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨강도는 방균제의 혼입여부에 따라 크게 영향을 받지 않아 방균제의 황산이온이 시멘트 모르타르 속에서 팽창에 의한 강도저하를 유도하지는 않은 것으로 볼 수 있다.

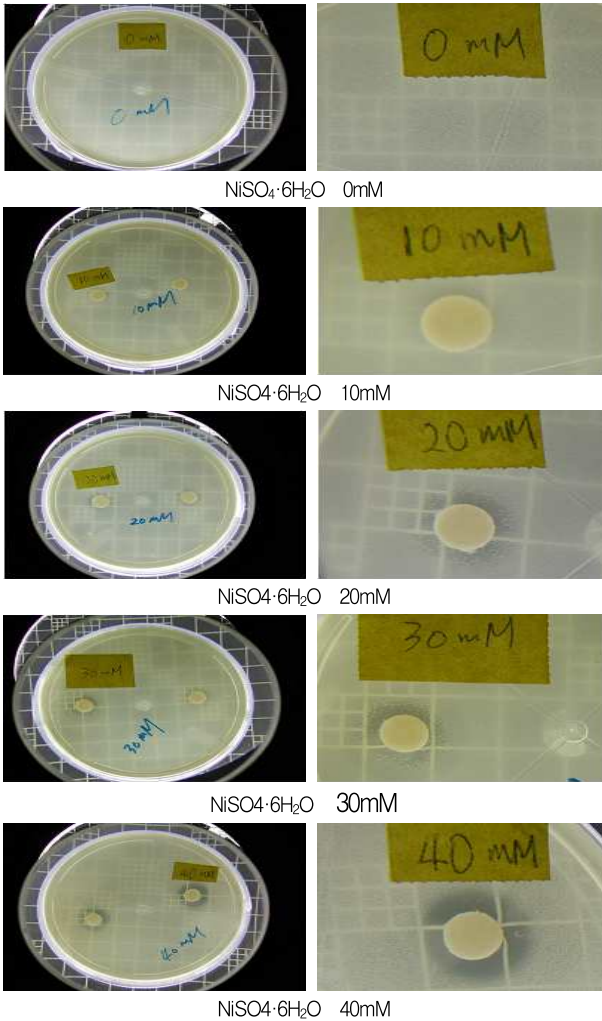


Figure 4. Growth Inhibition of bacterium by NiSO₄·6H₂O

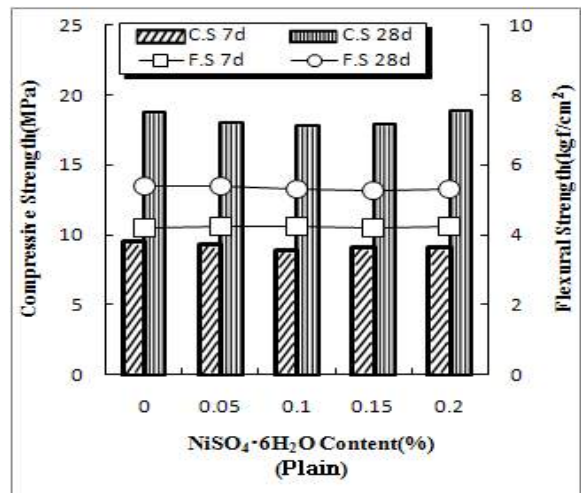
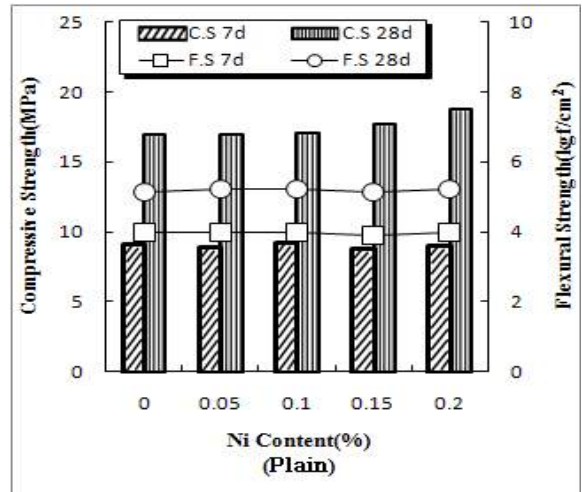


Figure 5. Compressive and flexural strengths of cement mortars with antifungal agent

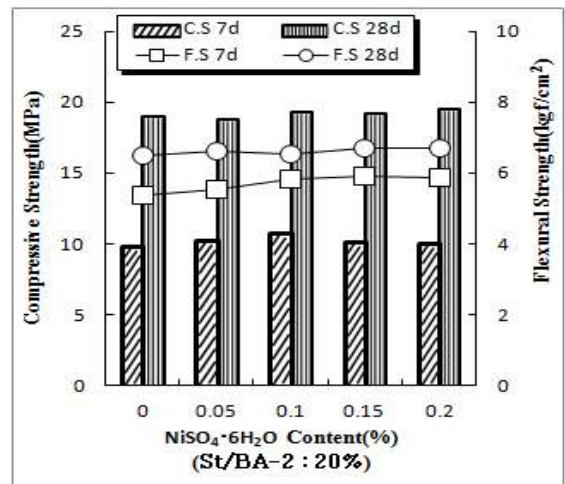
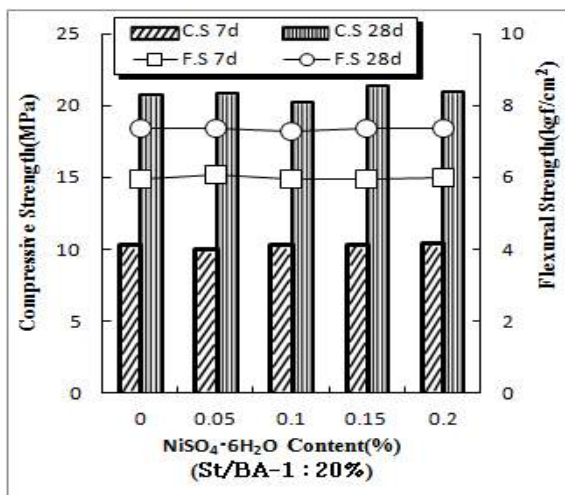
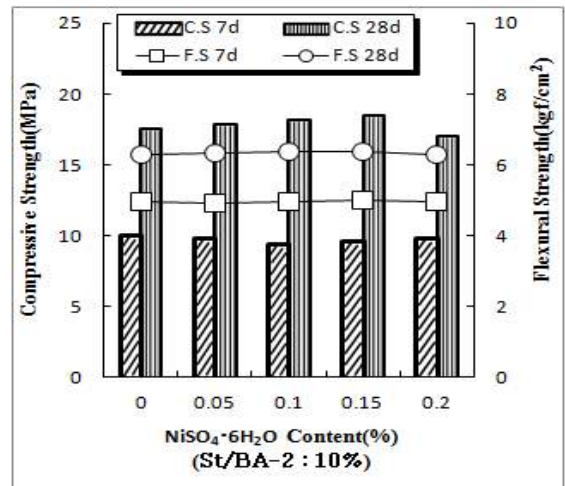
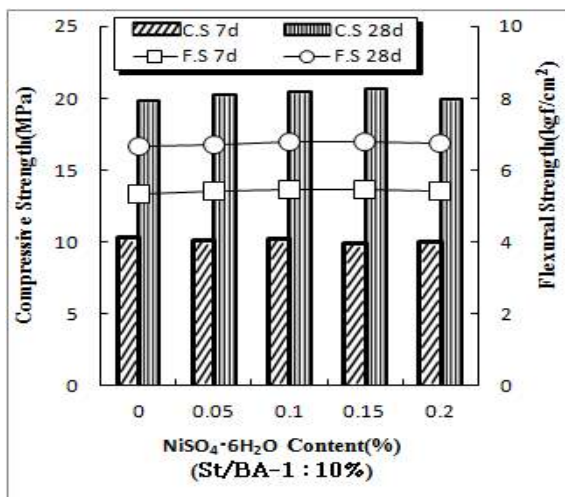
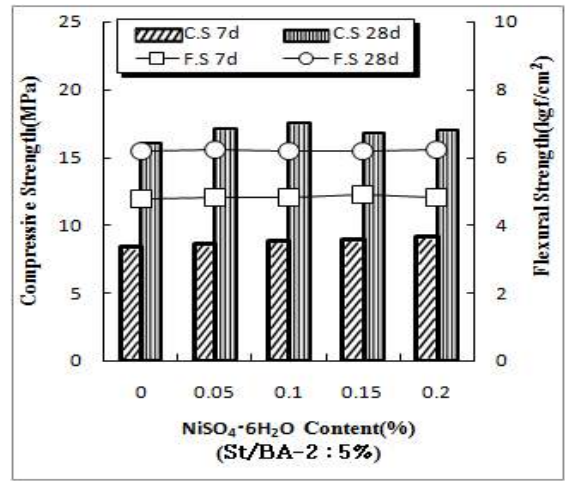
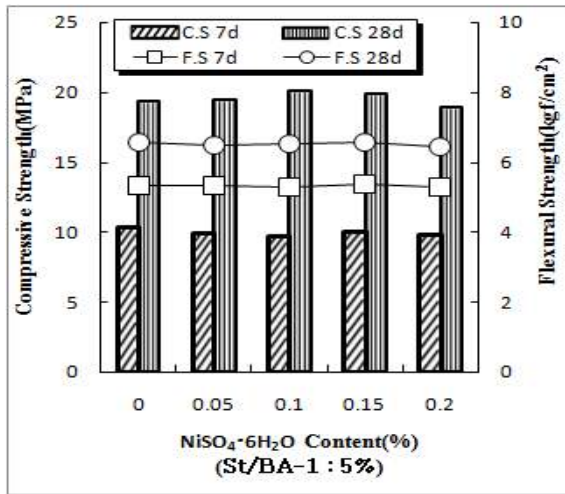


Figure 6. Compressive and flexural strengths of cement mortars with antifungal agent(St/BA-1)

Figure 7. Compressive and flexural strengths of cement mortars with antifungal agent(St/BA-2)

4.3 방균제 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 팽창성

Figure 8은 방균제로서 황산니켈 6수화물을 함유한 시멘트 모르타르의 팽창성 시험결과를 나타내고 있다.

보통시멘트 모르타르의 팽창은 4.2×10^{-4} 로 가장 크게 나

타났으며, 폴리머를 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르에서는 폴리머 시멘트비 5%를 제외하면, 보통 시멘트 모르타르보다 훨씬 작은 팽창성을 보였다. 이는 폴리머 시멘트 모르타르 내부에 존재하는 폴리머 필름으로 인하여 팽창성을 제어하였기 때문으로 생각할 수 있다. 또한 방균제를 혼입하지 않은 보통시멘트 모르타르 경우, 오히려 방균제를 혼입한 경우가 작은 팽창성을 보였으며, 폴리머 시멘트 모르타르의 팽창성은 폴리머 종류에 따라 약간의 차이를 보였다. 또한 방균제의 혼입율이 증가할수록 약간 팽창성이 증가하였으나 그 정도는 아주 미미하였다. 본 연구결과에서 알 수 있는 바와 같이 방균제의 함유에 따른 팽창현상으로 인하여 폴리머 시멘트 모르타르의 성능을 저하시킬 정도는 아닌 것으로 평가되었다.

4.4 방균제 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 니켈 화학물 용출

방균제로 사용한 황산니켈 6수화물이 시멘트 모르타르 속에서 밖으로 용출된다면 중금속인 니켈에 의한 환경오염을 유발시킬 수 있기 때문에 니켈금속의 용출시험은 무엇보다도 중요하다. 시멘트 모르타르 속에 함유된 방균제의 니켈성분의 용출시험을 실시한 결과는 Table 3과 같다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 폴리머 시멘트 모르타르와 보통시멘트 모르타르 모든 종류에서 니켈성분이 전혀 용출되지 않아 방균제로서 시멘트 모르타르에 혼입하여 사용할 수 있는 가능성을 확보하였다.

Table 3. Results of leaching of Nickel ion in cement mortar

Samples	Ni ion (ppb)	pH
St/BA-1(P/C 20%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.2%	0	10.54
St/BA-1(P/C 20%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.15%	0	10.26
St/BA-1(P/C 20%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.1%	0	10.92
St/BA-1(P/C 20%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.05%	0	10.12
St/BA-1(P/C 20%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0%	0	9.59
St/BA-1(P/C 10%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.2%	0	11.86
St/BA-1(P/C 10%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.15%	0	10.20
St/BA-1(P/C 5%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.2%	0	10.58
St/BA-1(P/C 5%), NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.15%	0	10.44
(Plain) NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.2%	0	10.46
(Plain) NiSO ₄ · 6H ₂ O 0.15%	0	11.13
(Plain) Ni 0.2%	0	10.91
(Plain) Ni 0.15%	0	10.44

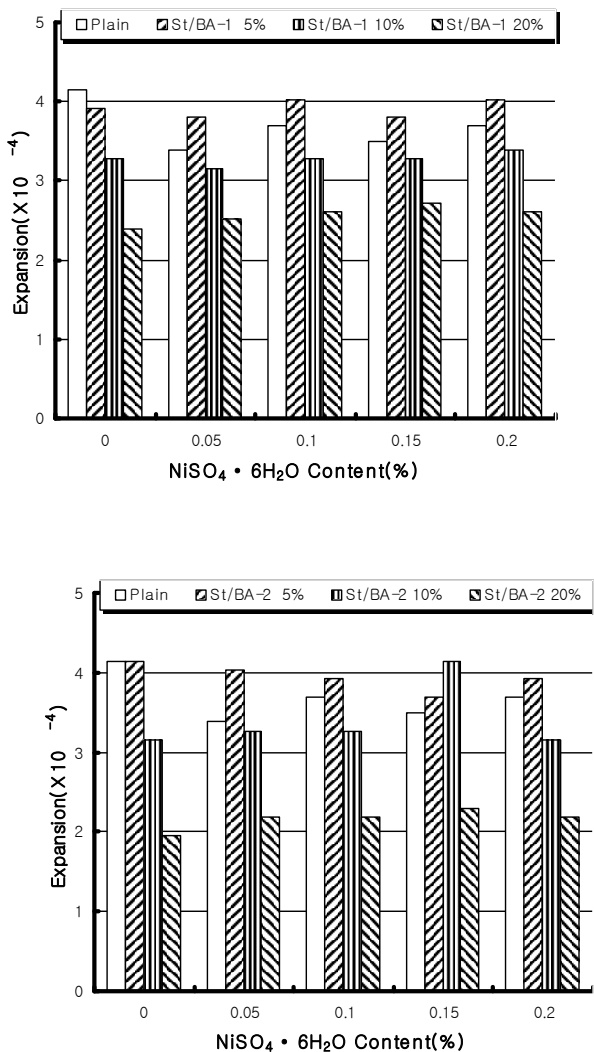


Figure 8. Expansion of cement mortars with antifungal agent

5. 결 론

니켈계 방균제인 황산니켈 6수화물의 방균효과와 이를 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르의 기초적 성질에 관한 연구 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 니켈계 방균제가 시멘트 콘크리트의 부식균인 *Thiobacillus novellus* 증식을 억제하기 위해서는 20mM 이상을 사용하여야 효과가 있을 것으로 판단된다.
- 2) 방균제를 혼입한 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨강도는 방균제의 혼입여부에 따라 크게 영향을 받지 않아 방균제가 시멘트 모르타르 속에서 강도저하를 유도하지는 않은 것으로 볼 수 있다.
- 3) 방균제의 혼입에 따른 폴리머 시멘트 모르타르의 팽창현상으로 인하여 시멘트 모르타르의 성능에 지장

을 초래할 정도는 아닌 것으로 평가할 수 있었으며, 모든 종류의 시멘트 모르타르에서 니켈성분이 전혀 용출되지 않았다.

- 4) 철근콘크리트 홈관의 내구성 개선을 위하여, 홈관 내부의 라이닝과 함께 방균제를 혼입한다면, 두가지 방식재료의 성능이 서로 보완효과를 일으킬 수 있을 것으로 판단되며, 본 연구 결과를 기초로 하여, 여러 종류의 황산화세균에 대한 방균효과도 검토할 필요가 있을 것이다.

요 약

본 연구는 철근콘크리트 홈관의 내구성을 개선시킬 목적으로 홈관 내부에 폴리머 시멘트 모르타르로 라이닝 처리한 부분에 황산니켈 6수화물을 혼입시켜, 하수용으로 사용되는 철근콘크리트 홈관의 열화에 크게 영향을 미치는 황산화 세균의 번식을 억제하기 위하여 실시하였다. 본 연구에서는 황산화세균의 증식을 억제시키기 위하여 황산니켈 6수화물의 농도에 따른 성능을 평가하였으며, 방균제에 함유된 황산이온이 시멘트 모르타르의 팽창요인 되어 역학적 성질에 영향을 미칠 수 있기 때문에 팽창성 시험과, 니켈의 중금속의 용출로 환경오염은 물론 홈관의 내구성에 영향을 미치기 때문에 용출시험도 실시하였다.

본 연구 결과, 니켈계 방균제가 시멘트 콘크리트의 부식균인 *Thiobacillus novellus*의 증식을 억제하기 위해서는 20mM 이상을 사용하여야 효과가 있는 것으로 평가되었으며, 방균제를 혼입한 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨강도는 방균제의 혼입여부에 따라 크게 영향을 받지 않았다. 또한 방균제 혼입에 따른 특별한 팽창현상은 발견되지 않았으며, 모든 종류의 시멘트 모르타르에서 니켈성분이 전혀 용출되지 않았다.

본 연구를 통하여 철근콘크리트 홈관의 내구성 개선을 위하여, 홈관 내부의 라이닝과 함께 방균제를 혼입한다면, 두가지 방식재료의 성능이 서로 보완효과를 일으킬 수 있을 것으로 판단되었다.

키워드 : 폴리머 시멘트 모르타르, 방균제, 황산화세균, 압축강도, 휨강도

Reference

1. Maeda, T, Negishi A, Nogami Y and Sugio T. Nickel inhibition of the growth of a sulfur-oxidizing bacterium isolated from corroded, Biosci. Biotech. Biochem.,

1996;160(4):626-629.

2. Maeda, D. Antimicrobial concrete, Concrete Journal, 1998;36 (1):30-32.
3. Gil BS, Kim GY, Seong GM, Nam GH. Concrete sewerage and counterplan of bacteriostasis. Magazine of the Korea Concrete Institute 2002;14(3):64-70.
4. Jo YK. Lining of reinforced spun concrete pipes using polymer-modified mortars, Journal of the Korea Concrete Institute 2001;13(4):406-413.
5. Ohama, Y. Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars Properties and Process Technology, Noyes Publications, 1995. Y. Ohama, Handbook of polymer-modified concrete and mortars, Noyes Publications, 227p. 1994.
6. Song HM, Biochemical corrosion properties of concrete sewage, Chonbuk Nation University PhD thesis, 2000
7. Kim GY, Lee EB, Khil BS and Lee SH. Evaluation of properties of sulfur-oxidizing bacteria growth and resistance to biochemical corrosion by simulation test, Journal of the Korea Concrete Institute 2008;20(4):495-502.
8. Kim MH, Kim, Khil BS, Cho BS and Lee EB. A Study on the Performance Development of Sewage Concrete by Application of Antibiotics, Journal of the Korea Concrete Institute 2006;18(3):371-378.