

친환경 굴껍질 고화재® 개발 및 적용성 연구

Development of Eco-friendly Binder Using Oyster-Shell and Their Applications

윤길림¹⁾, Gil-Lim Yoon, 채광석²⁾, Kwang-Seok Chae, 백승철³⁾, Seung-Cheol, Baek
윤여원⁴⁾, Yeo-Won, Yoon, 이규환⁵⁾, Kyu-Hwan, Lee, 김재권⁶⁾, Jae-Kwon, Kim

- 1) 한국해양연구원 책임연구원, Chief Researcher, Korea Ocean Research & Development Institute
- 2) 한국해양연구원 박사후연구원, Post-doc. Researcher, Korea Ocean Research & Development Institute
- 3) 안동대학교 토목공학과 교수, Associate Professor, Dept. of Civil Engineering, Andong University
- 4) 인하대학교 토목공학과 교수, Associate Professor, Dept. of Civil Engineering, Inha University
- 5) 건양대학교 토목공학과 조교수, Assistant Professor, Dept. of Civil Engineering, Kunyang University
- 6) 삼성물산(주) 건설부문, 상무, Director, Civil Technology Div. Samsung E & C Limited, Korea

SYNOPSIS : An experimental investigation was carried out to study recycling possibility of waste oyster shells, which induce environmental pollutions from piling up out at the open or the temporary reclamation. The purpose of this paper is to develop eco-friendly binder using waste oyster shells, and to investigate their reinforcing effects for dredged soil improvement. A series of laboratory tests including compressive strength tests were performed to evaluate strength characteristics of soils treated by developed binder with varying water content of dredged soils, mixing rates of binder, and different curing days. Based on laboratory test results, eco-friendly binders developed here using waste oyster shells were found as good resource materials for soft soil improvements.

Key words : recycling, oyster shell, binder, dredged soil, compressive strength

1. 서 론

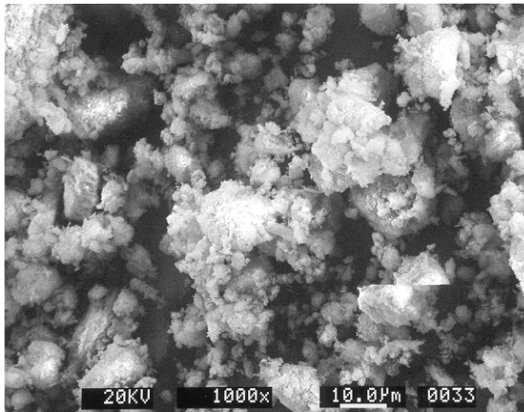
우리나라의 남해안 일대에서 굴양식으로 연간 약 30만톤의 굴폐각이 발생하고 있으며 그 중 약 15만톤 이상은 재활용되지 않고 매립하거나 주변에 적재하는 형식으로 처리되고 있는 실정이다. 굴폐각은 굴 채묘 및 비료 등으로 일정량이 재활용되고 있지만 재활용의 양적 한계, 처리시의 집하장 확보가 어려운 상태로 해안가 야적 및 공유수면에 임시매립되어 위생과 주거환경에 나쁜 영향을 미치고 있는 실정이다(굴수하식양식수산협동조합, 2002년; 한국해양연구원 2000년). 굴폐각 재활용에 관련하여 국내외의 연구를 살펴보면, 굴폐각 모르타르의 혼합도에 대한 연구(윤길림 등, 2001), 굴폐각 혼합토의 비배수 전단강도 특성(김영수 등, 2002년), 굴폐각이 혼합된 해성점토를 매립재료로 활용하는 방안(이기호 등, 2001년)등을 들 수 있다. 또한 일본의 경우에는 연약지반에 대한 도로광폭공사의 노상재료에 응용하는 연구(Miyamoto et al., 2001)와 굴폐각을 파쇄하여 모래대체재로 사용한 연구(Okumura et al., 1996; Miyaji et al., 2000) 등이 있다. 연약지반의 개량공법은 물리적 개량공법과 화학적 개량공법으로 구분된다. 천층개량공법은 대체적으로 화학적 개량공법이 많이 쓰이고 있으며, 시멘트계 고화재를 이용한 방법은 도로의 노상, 노반토량의 소일시멘트공법에 시초가 되는 공법이다(임해식 외, 1998). 소일시멘트 공법의 경우, 대상토의 함수비가 일반적으로 소성한계 부근의 함수비이기 때문에 시멘트는 분체 그대로도 균일한 혼합이 가능하다. 그러나 함수비가 소성한계를 넘어 액성한계보다도 큰 흙의 경우, 시멘트 분체로는 균일한 교반을 할 수 없다. 이에 시멘트를 슬러리 상태에서 고함수비의 연약토와 균일하게 하는 공법이 1965년경부터 시험적으로 실시되었으며, 현재에는 퇴적된 도로의 고화처리, 준설매립지

에서의 시공성의 확보를 위해 적용되고 있다. 따라서 본 논문에서는 연안의 환경문제를 야기하는 굴패각을 이용한 고화재와 연약지반의 지반특성을 가지고 있는 준설토를 혼합하여, 일축 및 삼축압축시험을 통하여 강도특성을 규명함으로써 굴패각 고화재가 건설현장에서 재활용하도록 연구하였다. 개발된 친환경 굴껍질 고화재는 현재 한국 특허등록(no 0464666)이 되어있다(한국해양연구원, 2004).

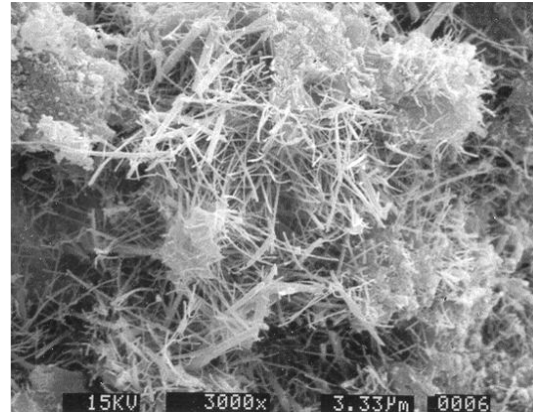
2. 굴패각 고화재의 제조 및 분석

2.1 고화재의 미세구조 관찰결과

굴패각을 수직으로 판단하여 단면을 살펴보면, 치밀한 판상구조인 sheet layer와 비표면적이 큰 다공성 구조의 bulky layer로 구성되어 있다. 이 두 층의 화학조성과 미구조가 다른 점을 이용하여 bulky layer 부분만 탈탄산함으로써 Silica와의 수열 처리시 Tobermorite, Xonotlite와 같은 결합상을 형성하도록 하였다. 탈탄산이 되지 않은 sheet layer부분은 미반응 Silica와 함께 경화체에 남아 골재역할을 하도록 한 것이 굴패각 고화재이다. 고화처리를 통한 대상토의 미세구조의 변화를 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였다. 고화처리전에 대상토가 미세공극이 많은 자연 상태로 된 것은 그림 1 (a)에 나타내었고, 고화처리하여 내부가 치밀하게 메워져 높은 강도를 보이는 결과는 그림 1 (b)에 각각 나타내었다. 그림 1 (b)의 경우를 살펴보면 에트링자이트반응의 침상결정과 C-S-H gel상의 수화물로 인하여 포졸란반응이 일어나므로 내부가 치밀하게 메워지는 것을 확인 할 수 있다.



(a) 고화 처리전



(b) 고화 처리후

그림 1. 굴패각 고화재의 고화처리 전후 SEM 사진 비교

2.2 고화재 용출수의 TCLP실험

용해성이 낮은 중금속을 포함하고 있는 지반을 고화처리하는 경우에 적용되는 용출시험인 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 실험방법은 다음과 같다. 우선 양생된 공시체를 파쇄하여 9.5mm를 통과한 시료와 용출용액에 담은 유리병을 30rpm의 속도로 17시간동안 흔들여 준다.

표 1. 굴패각 고화재와 시멘트의 중금속 용출시험 비교

유해물질 용출량 (ppm)	시멘트	굴패각 고화재
Cu	0.55	0.01
Pb	0.15	N.D
Cr ⁶⁺	0.02	N.D
Cd	N.D	N.D
As	N.D	N.D
Hg	N.D	N.D

용출과정이 완료되면 유리병 내부의 흡과 용액을 진공압을 가하여 0.7mm 필터지를 통과시켜 고체성분은 분리시키고, ICP(Inductively Coupled Plasma)장치를 이용하여 성분분석을 실시하였다. 골패각 고화재와 비교를 위하여 시멘트의 중금속용출시험의 결과를 표 1에 나타내었으며, N.D표시는 중금속이 함유되어 있지 않은 것을 가리킨다. 골패각고화재는 Cu 0.01ppm이 용출되었으나 중금속 용출허용기준치 이하인 것에 반해, 시멘트의 경우는 Cr⁶⁺ 0.02ppm과 Cu 0.55ppm, Pb 0.15ppm이 용출된 것으로 나타났다.

3. 실험재료 및 방법

현장에서 채취한 준설토와 골패각 고화재를 대상으로 물리적 특성 시험을 실시하여 시료의 기본 물성치를 파악한 후, 실험인자들의 배합조건을 달리한 혼합토에 대해 일축 및 삼축압축시험을 행하여 강도특성을 규명하였다.

3.1 공시체의 제작

고화재 혼합토의 공학적 특성 평가를 위한 공시체는 한국산업규격(KS F 2329)의 공시체 제작방법을 참조하여 다음과 같이 제작하였다.

- 1) 공시체 제작을 위한 함수비는 준설토만을 기준으로 하여, 준설토의 중량에 대한 함수비를 결정한 후 고화재를 첨가하여 공시체를 제작하였다.
- 2) 고화재의 혼입율은 공시체의 중량비에 따라 3, 6, 9, 12%로 변화시켜 공시체를 제작하였다. 혼입율은 다음 식에 의해 결정하였다.

$$\text{혼입율}(\%) = \frac{\text{고화재 중량}}{(\text{고화재 중량} + \text{물중량} + \text{흙중량})} \times 100 \quad (1)$$

- 3) 공시체 제작시의 함수비는 자연함수비 50%를 기준으로, 현장상태를 고려하여 시료성형이 가능한 100, 150%까지 증가시켜 제작하였다.
- 4) 공시체는 함수비, 고화재 혼입율, 양생일에 따른 강도특성을 알아보기 위해 일축 및 삼축압축시험에 적합한 규격(직경 5cm 길이 10cm)으로 제작하였다. 이를 위해 PVC관을 이용하였으며 표면의 건조를 막기 위해 필름을 사용하여 대기 중에서 약 24시간 방치 후 수중 양생하였다. 수중양생 시에는 수온의 온도를 20 ± 2 °C로 유지하여 온도에 따른 강도변화를 최소화 하였다. 표 2와 같이 함수비, 고화재혼입율, 양생일, 구속압(삼축압축시험)을 변화시켜 압축강도특성을 파악하였다.

표 2 골패각 혼합토의 일축 및 삼축압축시험 조건

항목	실험조건	비고
준설토 초기함수비, ω_n (%)	50	*1 삼축압축시험시 적용
	100	
	150	
골패각고화재 혼입율, R_m (%)	3	
	6	
	9	
	12	
양생일 T_c (day)	7, 14, 28	
구속압 σ_c (kPa) *1	50	
	100	
	150	

3.2 재료의 물리적 특성

채취한 준설토의 물리적 특성을 확인하기 위하여 함수비, 비중, 입도분포시험 및 액·소성시험을 수행하였다. 시험 결과를 정리하여 표 3과 그림 2에 나타냈다. 시험의 결과로부터 통일분류법에 의한 흙의 분류결과, 시험 대상의 준설토는 OH(유기질 점토)로 판단된다.

표 3 준설토의 물리적 특성

G_s	water content (%)	D_{10} (mm)	D_{30} (mm)	D_{60} (mm)	Liquid Limit	Plastic Limit	Plastic Index
2.43	50.9	0.0020	0.0044	0.0058	53.0	30.2	22.7

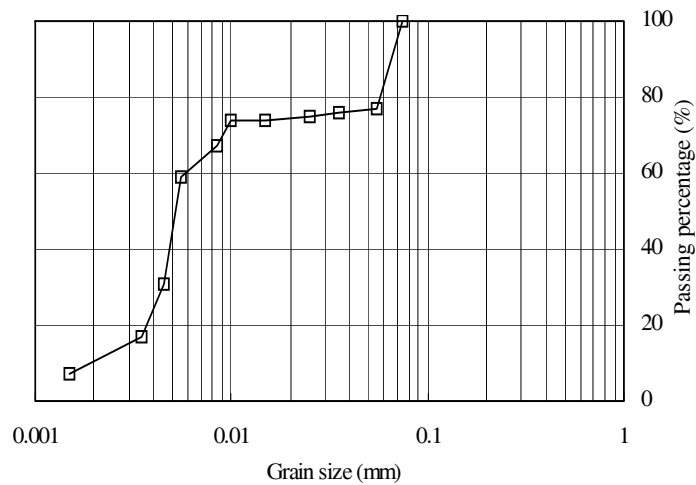


그림 2. 준설토의 입도분포곡선

표 4에 준설토, 굴폐각고화재 및 시멘트의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)의 분석결과를 나타내었다. 준설토는 국내의 대부분 점성토와 같이, 주요 구성성분은 SiO_2 와 Al_2O_3 로서 약 70%를 차지하고 있다. 굴폐각은 초음파 수세 후에 건조한 것을 특정 온도로 열처리하여, 평균 입경이 약 $40 \mu\text{m}$ 가 되도록 분쇄 후 사용하였다. 굴폐각 고화재와 시멘트는 CaO가 약 60%를 차지하는 것을 포함하여 주요 구성성분이 비슷한 것을 알 수 있다.

표 4. 준설토, 굴폐각 고화재와 시멘트의 EDS분석 결과

Classification	Chemical composition (%)										
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Igloss	SUM
Dredged soil	3.57	2.78	18.00	51.01	1.07	3.88	2.45	0.88	14.61	1.75	100
Oyster-shell binder	0.68	1.92	4.71	14.20	14.94	1.59	59.97	0.06	1.92	0.01	100
Cement	0.27	1.80	4.21	13.16	12.41	1.82	61.29	0.83	4.22	-0.01	100

4. 골패각 고화재의 역학적 특성

4.1 일축압축시험

골패각 고화재를 혼합한 준설토의 함수비, 골패각 고화재의 혼합율, 양생일에 따른 일축압축강도의 실험결과를 표 5에 제시하였다. 혼합토의 초기함수비가 낮고 골패각 고화재의 혼입율이 증가할수록, 일축압축강도가 크게 나타났다.

표 5. 골패각고화재를 혼합한 준설토의 일축압축강도 (단위: kPa)

Curing time (day)	7			14			28		
Water content (%)	50	100	150	50	100	150	50	100	150
Mixing ratio(%)									
3	18.5	15.1	12.6	28.8	19.5	15.2	35.1	22.8	16.4
6	273	187	120	352	168	142	429	241	166
9	750	390	191	1040	485	248	1173	557	259
12	835	399	243	1553	644	434	1769	799	513

그림 3은 양생일 28일에 대한 골패각 고화재의 혼입율에 따른 압축강도를 나타내었다. 초기함수비 변화에 따른 일축압축강도는 초기함수비 50%의 강도가 초기함수비가 높은 경우(100, 150%)보다 현저히 큰 값을 나타내고 있으며, 골패각 고화재의 혼입율 12%의 경우에는 1000kPa 이상의 차이를 보였다. 그림 4는 초기함수비 100%에서의 양생일에 따른 강도변화를 나타낸 것으로, 양생 14일까지 압축강도가 양생 28일에 대한 압축강도의 약 70% 이상이 발현되는 것을 알 수 있다.

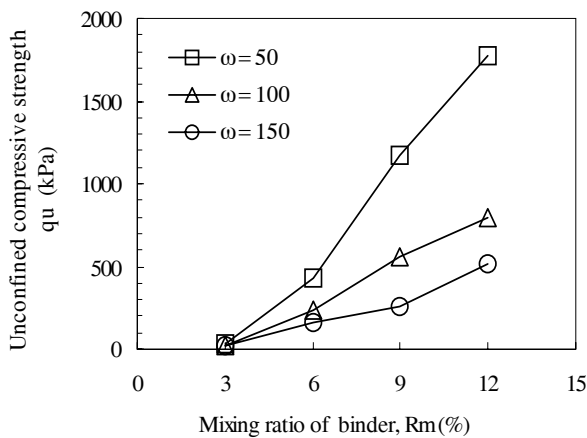


그림 3. 일축압축강도와 고화재혼입율의 관계 (양생일 $T_c = 28$ days)

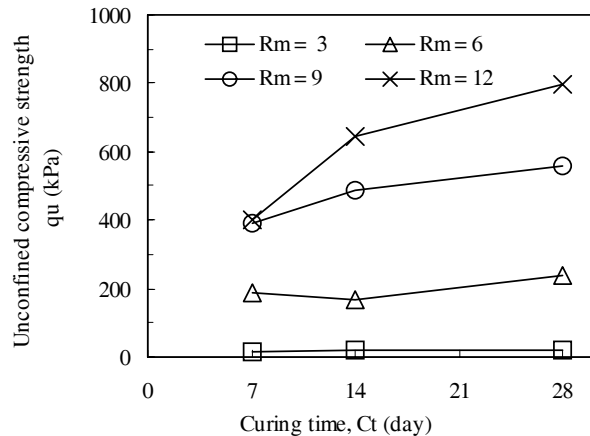
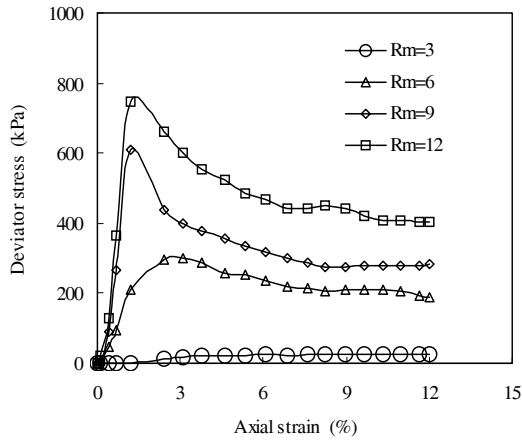


그림 4. 일축압축강도와 양생일의 관계 (초기함수비 $\omega_n = 100$ %)

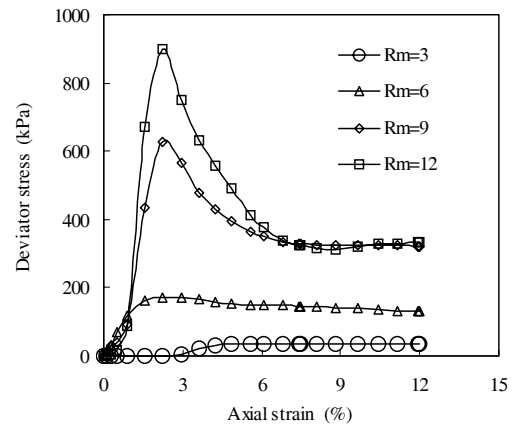
4.2 삼축압축시험

그림 5는 구속압 50, 100, 150 kPa의 비압밀비배수 삼축압축실험을 통한 응력-변형률 특성을 나타내었다. 동일한 초기함수비 100%에 대해서 골패각고화재의 혼입율을 3, 6, 9, 12%로 변화시켜 구속압이 미치는 영향을 조사하였다. 골패각고화재의 혼입율이 증가하면 축차응력이 증가하며, 취성과파괴가 일어나는 것을 알 수 있다.

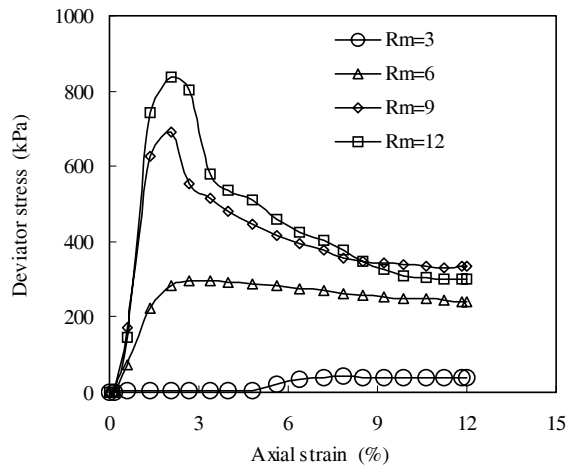
그림 6은 구속압의 변화에 따른 골패각 혼입율과 축차응력의 관계를 나타내었다. 골패각 혼입율의 증가에 따라 축차응력은 증가하였고, 구속압에 따른 영향은 없는 것으로 판단된다.



(a) 구속압 $\sigma_c = 50$ kPa



(b) 구속압 $\sigma_c = 100$ kPa



(c) 구속압 $\sigma_c = 150$ kPa

그림 5. 응력과 변형율의 관계 (초기함수비 $\omega_n = 100\%$, 양생일 $T_c = 14$ days)

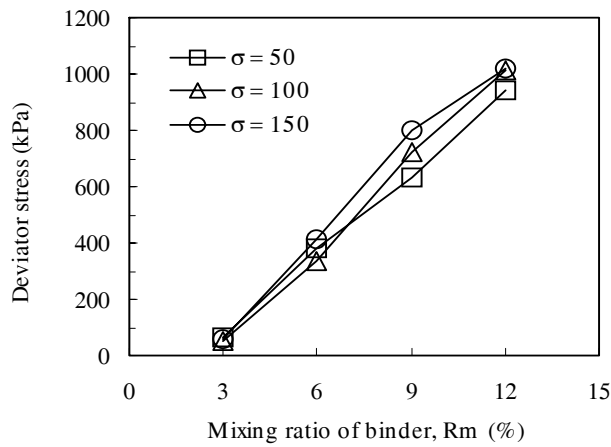


그림 6. 구속압에 따른 영향
(초기함수비 $\omega_n = 100\%$, 양생일 $T_c = 28$ days)

그림 7에서 초기함수비의 변화에 따른 굴패각 혼입율과 축차응력의 관계를 나타내었다. 초기함수비가 저함수비(50%)에서 고태수비(150%)로 변화함에 따라 강도가 증가함을 알 수 있다. 또한 고태재 혼입율이 강도에 미치는 영향은 증대되어, 고태재 혼입율 12%에서 초기함수비 150%에 비해 초기함수비 50%의 경우는 3배 이상의 강도가 발현되었다. 그림 8은 고태재 혼입율의 변화가 양생일과 축차응력의 관계에 미치는 영향을 나타내었다. 고태재 혼입율이 증가함에 따라, 양생일 14일의 압축강도가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 양생일 14일의 압축강도는 양생일 28일강도의 약 70%이상으로 나타났다.

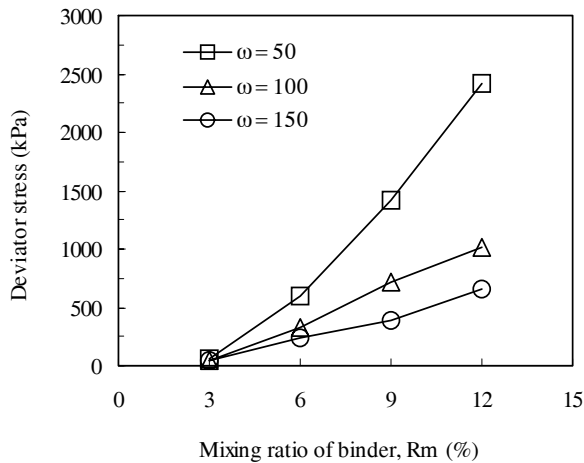


그림 7. 초기함수비에 따른 영향
(구속압 $\sigma_c = 100\text{kPa}$, 양생일 $T_c = 28$ days)

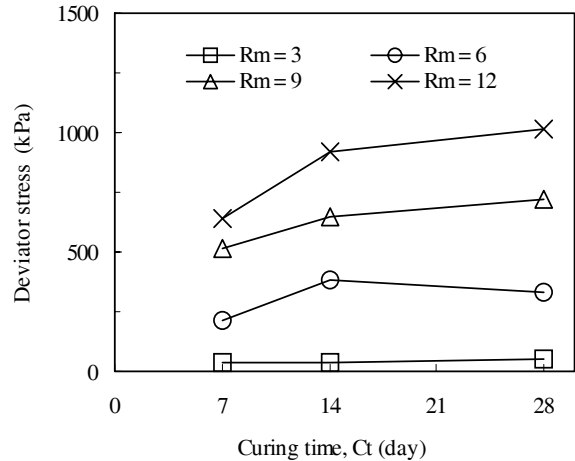


그림 8. 고태재혼입율에 따른 영향
(구속압 $\sigma_c = 100\text{kPa}$, 초기함수비 $\omega_n = 100\%$)

5. 결론

본 논문은 현장에서 채취한 준설토를 대상으로 굴패각 고태재를 혼합하여 함수비, 양생일, 고태재의 혼입율에 따른 강도특성을 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 굴패각의 SEM 분석과 중금속 용출시험의 결과, 굴패각 고태재는 에트링 자이트반응과 포졸란반응으로 준설토 강도를 향상시켰다. 시멘트계 고태재의 경우는 Cr^{6+} 0.02ppm과 Cu 0.55ppm, Pb 0.15ppm이 용출되는 것에 반하여 굴패각 고태재는 중금속 용출 기준에 문제가 없는 친환경적 고태재임이 확인되었다.
- (2) 일축압축시험에서 준설토의 초기함수비가 낮고 굴패각 고태재의 혼입율이 증가할수록, 일축압축강도가 크게 나타났다. 즉, 혼합토의 초기함수비 50%의 경우, 굴패각 고태재를 12% 혼입하면 일축압축강도가 1700kPa이상으로 증가하였다.
- (3) 굴패각 고태재의 혼입율이 높을수록 조기에 강도가 발현되며, 양생 14일의 압축강도는 양생 28일 압축강도의 약 70% 이상으로 증가하는 결과를 얻었다.
- (4) 비압밀 비배수 삼축압축시험 결과, 굴패각 고태재의 혼입율을 증가하면 축차응력이 증가하며, 취성 파괴가 일어났다. 또한 구속압은 준설토 강도변화에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. 굴수하식양식수산협동조합 (2002), 굴양식 현황 및 패각처리 대책 보고서.
2. 김영수, 손영진, 문홍득, 김기영 (2002), "Ko 압밀실험에 의한 굴패각 혼합토의 비배수 전단강도 특성", 대한토목학회 학술발표회, pp. 243-246.
3. 이기호, 한종욱 (2001), "굴패각 혼합토의 압밀 및 투수특성", 대한토목학회 논문집, 제 21권 4호, pp. 375~384.
4. 임해식, 조병기 (1998), "연약지반 개량공법 적용에 관한 연구", 주택연구소 보고서, 대한주택공사, pp. 29~53.
5. 윤길림, 김병탁, 김준형, 채영수, 서승남, 심재설 (2001), "굴패각 혼합한 모르타르 혼합토의 강도특성 연구", 한국지반공학회 논문집, 제17권 5호, pp. 51-60.
6. 한국해양연구원 (2004), "굴패각을 이용한 지반개량형 고화재 제조방법", 한국특허 등록번호; 0464666
7. 한국해양연구원보고서 (2000-2004), 굴패각 혼입 특수콘크리트개발, 해양수산부.
8. Miyamoto, M., Taniguchi, K., Yamada, M. and Hana, S. (2001), "Reuse of Oyster shell Resources of civil engineering materials," *Japan Ishigawa Industry Reports (IRII)*, Vol. 51, pp. 1-5.
9. Miyaji Y. and Okumura T. (2000), "Geo-material properties of wasted oyster shell-sand mixture and its application as material for sand compaction pile", *Proc. of Coastal Geotechnical Engineering in Practice*, Nakase & Tsuchida (Eds.), Rotterdam, pp. 675-680.
10. Okumura T. and Kobayashi M. (1996), "Oyster shell-sand mixture as material of sand compaction pile", *Proc. of Environmental Geotechnics, Kamon (ed.)*, Rotterdam, pp. 863-868.