

친환경 굴껍질 고화재[®] 개발

Development of Eco-friendly Binder Using Waste Oyster Shells

윤길림¹ Yoon, Gil-Lim

채광석² Chae, Kwang-Suk

백승철³ Paik, Seung-Chul

윤여원⁴ Yoon, Yeo-Won

Abstract

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

요지

굴양식장에서 무단 투기되거나 임의로 야적 및 매립되어 환경피해와 오염을 유발하는 굴껍질을 유효하게 재활용하기 위한 기반연구를 수행하였다. 본 논문의 연구목적은 굴껍질을 이용하여 지반개량을 목적으로 하는 친환경적인 고화재를 개발하는 것이다. 개발한 고화재는 준설토에 적용하여 그 성능을 실험적으로 규명하였다. 굴껍질 고화재를 혼합한 준설토의 압축강도특성을 파악하기 위해, 준설토의 함수비와 고화재의 혼합비 및 양생일을 변화시켜 실내시험을 수행하였다. 실험결과에 근거하여, 굴껍질을 활용하여 제조된 친환경적 고화재는 지반개량재로 합당한 것을 알 수 있었다.

Keywords : Binder, Compressive strength, Dredged soil, Recycling, Waste oyster shell

1. 서론

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 해안

가 야적 및 공유수면에 임시매립되어 위생과 주거환경에 나쁜 영향을 미치고 있는 실정이다(굴수하식양식수산협동조합, 2002; 한국해양연구원 2000~2003). 굴폐각 재활용에 관련하여 국내외의 연구를 살펴보면, 굴폐각 모르타르의 혼합토에 대한 연구(윤길림 등, 2001), 굴폐각혼합토의 비배수 전단강도 특성(김영수 등, 2002), 굴폐각이 혼합된 해정점토를 매립재로 활용하는 방안(이기호 등, 2001)등을 들 수 있다. 또한 일본의 경

1 정회원, 한국해양연구원, 연안항만공학본부 책임연구원 (Member, Korea Ocean Research & Development Institute, Coastal Harbor Engrg. Lab., glyoon@kordi.re.kr)

2 정회원, 한국해양연구원, 연안항만공학본부 박사후 연구원 (Member, Korea Ocean Research & Development Institute, Coastal Harbor Engrg. Lab.)

3 정회원, 안동대학교, 토목공학과 교수 (Member, Prof., Civil Engrg. Dept. Andong Univ.)

4 정회원, 인하대학교, 토목공학과 교수 (Member, Prof., Civil & Environmental Dept. Inha Univ.)

우에는 연약지반에 대한 도로광폭공사의 노상재료에 응용하는 연구(Miyamoto et al., 2001)와 굴패각을 파쇄하여 모래대체재로 사용한 연구(Okumura et al., 1996; Miyaji et al., 2000) 등이 있다.

연약지반의 개량공법을 원리로 분류하면 물리적 개량공법과 화학적 개량공법으로 구분된다. 이 두 공법을 병행하여 시행하는 경우도 있지만, 천층개량공법은 대체적으로 화학적 개량공법이 많이 쓰이고 있으며, 특히 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 고평수비의 연약토와 균일하게 하는 공법이 1965년경부터 시험적으로 실시되었으며, 현재에는 하천, 운하 등에 퇴적된 도로의 고화처리, 준설매립지에서의 시공성의 확보를 위해 적용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 서남해 연안의 환경문제를 야기하고 있는 굴패각을 이용한 고화재와 연약지반의 지반특성을 가지고 있는 준설토를 혼합하여, 일축 및 삼축 압축시험을 통하여 강도특성을 규명함으로써 굴패각 고화재의 활용 가능성을 연구하였다. 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 굴갹질 고화재는 현재 한국 특허등록(registered no. 0464666)이 되어있다(한국해양연구원, 2004).

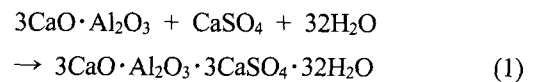
2. 굴패각 고화재의 제조 및 분석

2.1 굴패각 고화재의 제조

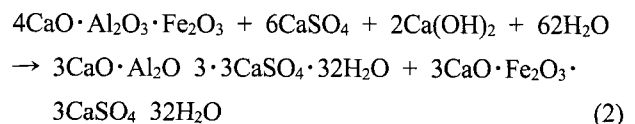
굴패각을 수직으로 판단하여 단면을 살펴보면, 치밀한 판상구조인 sheet layer와 비표면적이 큰 다공성 구조의 bulky layer로 구성되어 있다. 이 두 층의 화학조성과 미구조가 다른 점을 이용하여 bulky layer 부분만 탈탄산 함으로서 Silica와의 수열 처리시 Tobermorite, Xonotlite와 같은 결합상을 형성하도록 하였다. 탈탄산이 되지 않

은 sheet layer 부분은 미반응 Silica와 함께 경화체에 남아 골재역할을 하도록 한 것이 굴패각 고화재이다.

굴패각은 방해석구조의 탄산칼슘(CaCO₃)으로 주성분과 광물상이 천연 석회석과 동일하다. 염분제거단계는 굴패각을 수집하여 물세척을 통하여 염소 음이온(Cl⁻)을 제거함과 동시에 악취와 분진도 함께 제거하게 된다. 전처리단계는 염분이 제거된 굴패각을 연소시켜 산화칼슘이나 수산화칼슘을 생성하는 것이다. 전처리된 산화칼슘이나 수산화칼슘을 이용하여 지반개량형 고화재를 제조하는 과정은 굴패각과 고로슬래그, 플라이애쉬, 석고 등이 혼합되어 사용된다. 고로슬래그는 제철공장의 고로 작업 시에 철광석의 불순물 등이 섞인 주성분인 압질 실리카(SiO₂)와 알루미늄(Al₂O₃)가 화합하여 고온에서 용융상태로 부유된 물질이고, 플라이애쉬는 석탄화력발전소의 보일러에서 나오는 gas중에 포함된 재의 미분입자로 이산화규소와 산화알루미늄으로 구성된 것이며, 석고(CaSO₄)는 비료공장에서 발생하는 인산염의 부산물이다. 전처리된 굴패각(CaO)은 플라이애쉬(SiO₂)와 석고 등과 에트링자이트(Ettringite) 반응을 하여 고형물질을 생성하게 되며, 그 반응 화학식은 식 (1)과 같다. 수화에 의해 에트링자이트라는 침상결정이 생성되어 공극이 감소하기 때문에 콘크리트의 건조 수축에 의한 균열이 감소함과 동시에 장기강도 향상 및 방수의 효과가 있다.



전처리된 굴패각(CaO, (CaOH)₂)은 플라이애쉬(SiO₂)와 석고(CaSO₄) 및 산화철(Fe₂O₃)과 포졸란(pozzolan) 반응을 하여 고형물질을 생성하게 된다. 즉, 포졸란은 그 자체만으로는 시멘트성 반응성이 없지만 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 반응하여 C-S-H를 형성하게 되는 것으로 화학식은 식 (2)에 나타내었다. 고로슬래그는 시멘트와 물과 같이 존재할 경우 잠재수경성 반응을 일으키고, 플라이애쉬는 그 자체로서의 수화반응성은 없지만 가용성의 실리카 등이 시멘트 수화시 생성되는 수산화칼슘과 상온에서 서서히 반응하여 불용성의 안정적인 규산칼슘수화물 등을 생성하며 작업성과 펌프성을 개선시키는 효과가 있다.

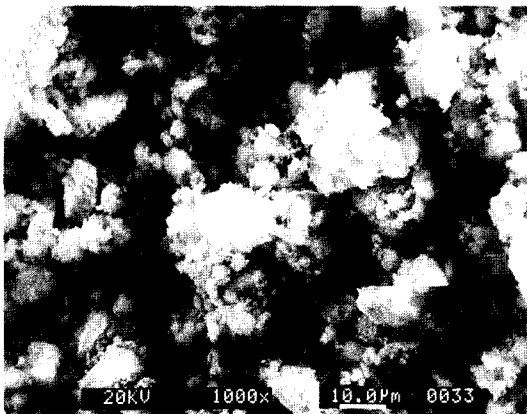


2.2 굴패각 고화재의 미세구조 관찰결과

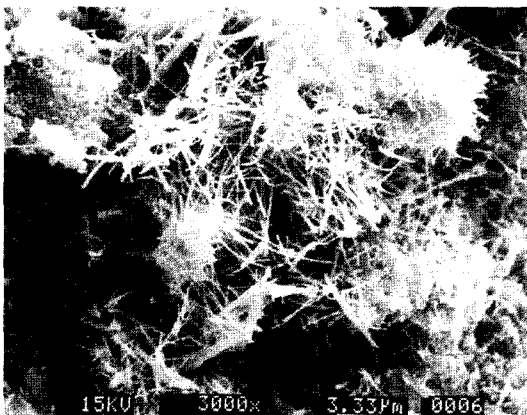
고화처리를 통한 대상토의 미세구조의 변화를 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였다. 고화처리전에 대상토가 미세공극이 많은 자연상태로 된 것은 그림 1(a)에 나타내었고, 고화처리하여 내부가 치밀하게 메워져 높은 강도를 보이는 결과는 그림 1(b)에 각각 나타내었다. 그림 1(b)의 경우를 살펴보면 에트링자이트반응의 침상결정과 C-S-H gel상의 수화물로 인하여 포졸란반응이 일어나므로 내부가 치밀하게 메워지는 것을 확인 할 수 있다.

2.3 굴패각 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



(a) 고화처리 전



(b) 고화처리 후

그림 1. 굴패각 고화재의 고화처리 전과 후의 SEM 사진 비교

표 4. 굴패각 고화재와 시멘트 고화재의 중금속 용출시험 비교

유해물질 용출량 (ppm)	시멘트 고화재	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

시료와 용출용액에 담은 유리병을 30rpm의 속도로 17 시간동안 흔들어 준다. 용출과정이 완료되면 유리병 내부의 흡과 용액을 진공압을 가하여 0.7mm 필터지를 통과시켜 고체성분은 분리시키고, ICP(Inductively Coupled Plasma)장치를 이용하여 성분분석을 실시하였다. 굴패각 고화재와 비교를 위하여 시멘트의 중금속 용출시험의 결과를 표 1에 나타내었으며, N.D표시는 중금속이 함유되어 있지 않은 것을 가리킨다. 굴패각 고화재는 Cu 0.01ppm이 용출되었으나 중금속 용출허용기준치 이하인 것에 반해, 시멘트 고화재의 경우는 Cr⁶⁺ 0.02ppm과 Cu 0.55ppm, Pb 0.15ppm이 용출된 것으로 나타났다.

3. 실험재료 및 방법

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

3.1 공시체의 제작 과정

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 증량에 대한 함수비를 결정한 후 고화재를 첨가하여 공시체를 제작하였다.
- ② 고화재의 혼입율은 공시체의 증량비에 따라 3, 6, 9, 12%로 변화시켜 공시체를 제작하였다. 혼입율은 다음 식에 의해 결정하였다.

$$\text{혼입율}(\%) = \frac{\text{고화재 증량}}{(\text{고화재 증량} + \text{물증량} + \text{흡증량})} \times 100 \quad (3)$$

표 2. 굴패각 혼합토의 일축 및 삼축압축시험 조건

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

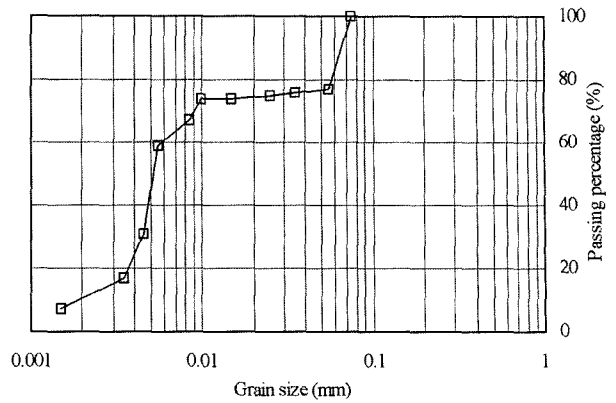


그림 2. 준설토의 입도분포곡선

- 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 수증양생하였다. 수증양생 시에는 수온의 온도를 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하여 온도에 따른 강도변화를 최소화 하였다. 표 2와 같이 함수비, 고화재혼입율, 양생일, 구속압(삼축압축시험)을 변화시켜 압축강도 특성을 파악하였다.

3.2 재료의 물리적 특성

채취한 준설토의 물리적 특성을 확인하기 위하여 함수비, 비중, 입도분포시험 및 액소성시험을 수행하였다. 시험 결과를 정리하여 표 3과 그림 2에 나타냈다. 시험

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

표 4. 준설토, 굴패각고화재, 시멘트의 EDS분석결과

Classification	Chemical composition (%)										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O 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

의 결과로부터 통일분류법에 의한 흙의 분류결과, 시험 대상의 준설토는 OH(유기질 점토)로 판단된다.

표 4에 준설토, 굴패각 고화재 및 시멘트의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)의 분석결과를 나타내었다. 준설토는 국내의 대부분 점성토와 같이, 주요 구성 성분은 SiO₂와 Al₂O₃로서 약 70%를 차지하고 있다. 굴패각은 초음파 수세 후에 건조한 것을 특정 온도로 열처리하여, 평균 입경이 약 40 μm 가 되도록 분쇄 후 사용하였다. 굴패각 고화재와 시멘트는 CaO가 약 60%를 차지하는 것을 포함하여 주요 구성성분이 비슷한 것을 알 수 있다.

4. 굴패각 고화재의 역학적 특성

4.1 일축압축시험

굴패각 고화재를 혼합한 준설토의 함수비, 굴패각 고화재의 혼입율, 양생일에 따른 일축압축강도의 실험결과를 표 5에 제시하였다. 혼합토의 초기함수비가 낮고 굴패각 고화재의 혼입율이 증가할수록, 일축압축강도가

표 5. 굴패각 고화재를 혼합한 준설토의 일축압축강도(단위 : kPa)

Curing time (day)		7			14			28		
Mixing ratio (%)	Water content (%)	50	100	150	50	100	150	50	100	150
	3		18.5	15.1	12.6	28.8	19.5	15.2	35.1	22.8
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

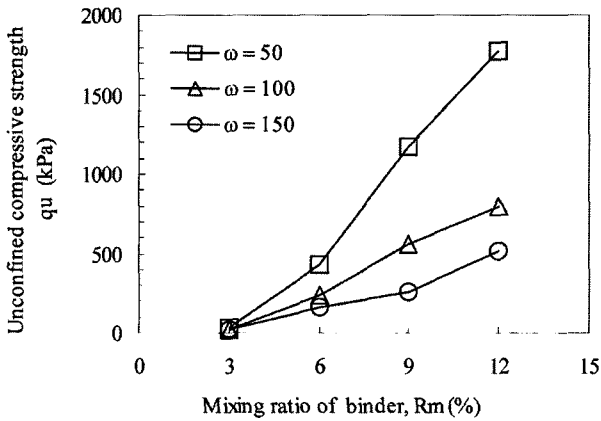


그림 3. 일축압축강도와 고화재혼입율의 관계(양생일 $T_c = 28$ days)

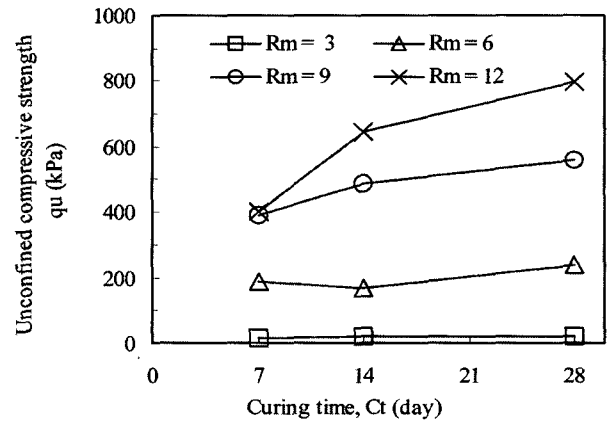


그림 4. 일축압축강도와 양생일의 관계(초기함수비 $\omega_n = 100\%$)

크게 나타났다.

그림 3은 양생일 28일에 대한 굴패각 고화재의 혼입율에 따른 압축강도를 나타내었다. 초기함수비 변화에 따른 일축압축강도는 초기함수비 50%의 강도가 초기함수비가 높은 경우(100, 150%)보다 현저히 큰 값을 나타내고 있으며, 굴패각 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 발견되는 것을 알 수 있다.

4.2 삼축압축시험

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

그림 6은 구속압의 변화에 따른 굴패각 혼입율과 축차응력의 관계를 나타내었다. 굴패각 혼입율의 증가에 따라 축차응력은 증가하였고, 구속압에 따른 영향은 없

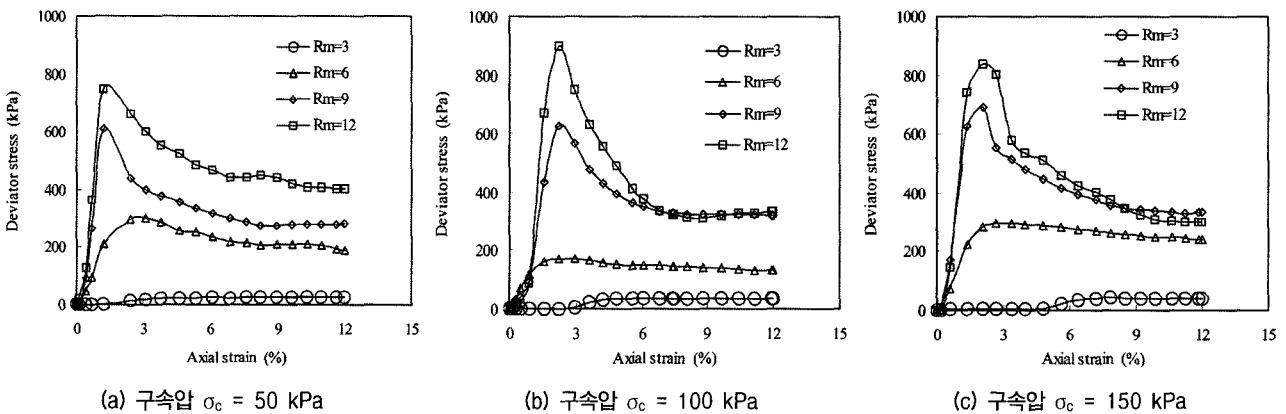


그림 5. 응력과 변형률의 관계(초기함수비 $\omega_n = 100\%$, 양생일 $T_c = 14$ days)

는 것으로 판단된다.

그림 7에서 초기함수비의 변화에 따른 굴패각 혼입율

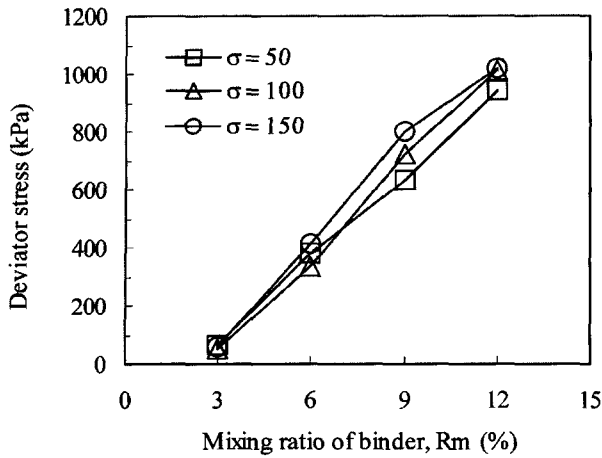


그림 6. 구속압에 따른 영향
(초기함수비 $\omega_n = 100\%$, 양생일 $T_c = 28$ days)

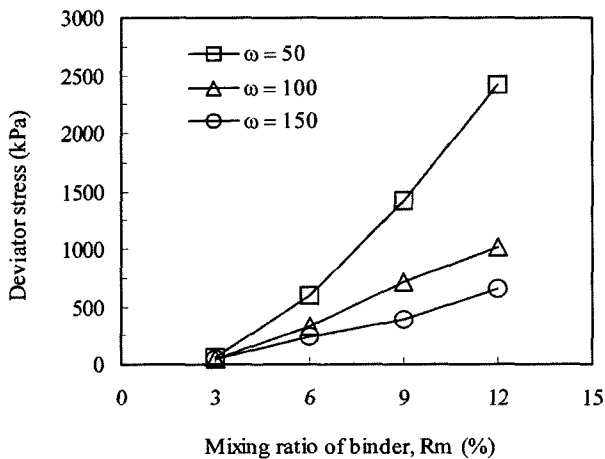


그림 7. 초기 함수비에 따른 영향
(구속압 $\sigma_c = 100\text{kPa}$, 양생일 $T_c = 28$ days)

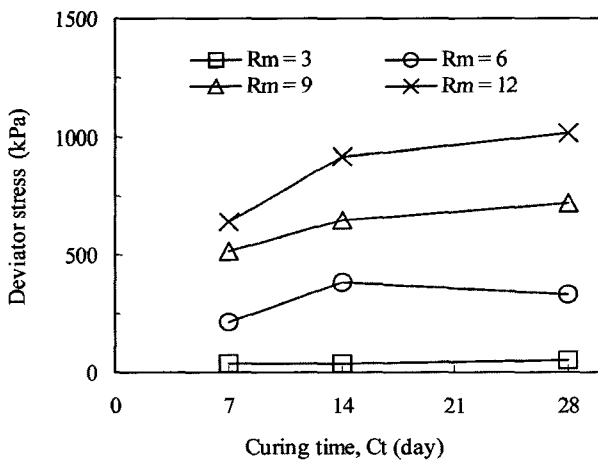


그림 8. 고화재 혼입율에 따른 영향
(구속압 $\sigma_c = 100\text{kPa}$, 초기함수비 $\omega_n = 100\%$)

과 축차응력의 관계를 나타내었다. 초기함수비가 저함수비(50%)에서 고태함수비(150%)로 변화함에 따라 강도가 증가함을 알 수 있다. 또한 고화재 혼입율이 강도에 미치는 영향은 증대되어, 고화재 혼입율 12%에서 초기함수비 150%에 비해 초기함수비 50%의 경우는 3배 이상의 강도가 발현되었다.

그림 8은 고화재 혼입율의 변화가 양생일과 축차응력의 관계에 미치는 영향을 나타내었다. 고화재 혼입율이 증가함에 따라, 양생일 14일의 압축강도가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 양생일 14일의 압축강도는 양생일 28일강도의 약 70%이상으로 나타났다.

5. 결론

본 논문은 현장에서 채취한 준설토를 대상으로 굴패각 고화재를 혼입하여 함수비, 양생일, 고화재의 혼입율에 따른 강도특성을 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

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

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원에서 수행한 해양수산부 국

책과제 “굴폐각 혼입 특수콘크리트 개발”(2000년-2003년)의 연구결과의 일부임을 밝혀드립니다. 또한 본 연구에 적극적인 지원을 해 주신 항만국 기술안전과의 담당자에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 굴수하식양식수산협동조합 (2002), 굴양식현황 및 폐각처리 대책 보고서.
2. 김영수, 손영진, 문홍득, 김기영 (2002), “Ko 압밀실험에 의한 굴폐각 혼합토의 비배수 전단강도 특성”, 대한토목학회 학술발표회, pp.243-246.
3. 이기호, 한종욱 (2001), “굴폐각 혼합토의 압밀 및 투수특성”, 대한토목학회 논문집, 제21권 4호, pp.375-384.
4. 임해식, 조병기 (1998), “연약지반 개량공법 적용에 관한 연구”, 주택연구소, 대한주택공사, pp.29-53.
5. 윤길립, 김병탁, 김준형, 채영수, 서승남, 심재철 (2001), “굴폐각 혼합한 모르타르 혼합토의 강도특성 연구”, 한국지반공학회 논문집, 제17권 5호, pp.51-60.
6. 한국해양연구원 (2004), “굴폐각을 이용한 지반개량형 고화재 제조방법”, 한국특허 등록번호; 0464666.
7. 한국해양연구원 (2000-2003), 굴폐각 혼입 특수콘크리트개발, 해양수산부 연구보고서.
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.

(접수일자 2004. 9. 3, 심사완료일 2004. 12. 17)