

소성 준설토의 포졸란 반응성에 대한 기초 연구

A Preliminary Investigation on Pozzolanic Activity of Dredged Sea Soil

김지현
Kim, Ji-Hyun

문훈
Moon, Hoon

정철우
Chung, Chul-Woo

이재용*
Lee, Jae-Yong*

Department of Architectural Engineering, Pukyong University, Nam-Gu, Busan, 608-7379, Korea

Abstract

Recently, the amounts of dredge sea soil in south Korea have been increasing because of various maintenance works at harbors and rivers. Dredged sea soil contains various contaminants. Hence, prior to recycling the dredged sea soil, the various contaminants should be removed to prevent a secondary contamination due to the leaching of hazardous chemicals. Pretreated dredged sea soil can be buried under the ground or used for land reclamation. In this study, however, pretreated dredged sea soil was used to investigate the level of pozzolanic activity. The properties of pretreated dredged sea soil were investigated, the method for heat treatment was determined, and the compressive strength of mortar using dredged sea soil was examined. According to the XRF result, the main components of dredged sea soil were SiO₂ of over 55%, and Al₂O₃ and SO₃ of some amounts. Results from XRD and TG/DTA showed that pretreated dredged sea soil can be used as a pozzolanic material. When dredged sea soil was thermally treated for 90 min at 550°C, a compressive strength result was similar to that of control mortar.

Keywords : dredged soil, waste recycling, pozzolanic reactivity, heat treatment

1. 서론

1.1 연구의 배경 및 목적

최근 국내에서는 항만 및 하천의 각종 정비 사업으로 인해 많은 양의 준설토가 발생하고 있으며, 그 중 해양 준설토의 경우 다양한 오염물질을 포함하고 있어 처리방법에 관한 중요성이 지속적으로 제기되고 있다. 국내에서 발생하는 준설토의 경우 현행법상 사업장 폐기물로 분류되어 재활용의 필요성이 요구되고 있으나, 일반적으로 대부분의 준설토는 매립되고 있는 실정이다. 2000년부터 2006년에 이르기까지 우리나라 항만 및 해양준설토의 발생량 및 처리실태에 관한 조사를 살펴보면 국내에서 발생하는 준설토의 약 90%가 연안투기장 및 매립지에 매립되거나 외해에

투기되었으며, 재활용 및 기타처리 비율은 10%정도 밖에 되지 않는 것으로 나타났다[1]. 게다가 1996년 이후 런던 협약 및 의정서 채택으로 인해 준설토를 외해 등의 해양투기로 처리하는 것은 더 이상 불가능하여 준설토 처리는 매립에 의존하고 있다. 하지만 이마저도 기존 매립지의 용량이 부족하고, 대규모 매립지의 부지확보에 대한 어려움으로 인해 새로운 대안이 요구된다[2].

일반적으로 준설토의 재활용 형태는 대부분 지반 성토재로 활용[3]되는데 입도가 63 μ m 이하의 Silt로 이루어진 준설토의 경우, 매립하거나 성토시 지반침하가 발생할 수 있다는 문제점을 가지고 있다. 또한 항만 및 해양준설토는 유해물질을 포함[4,5]하고 있는 경우가 많아 전처리 과정 없이 재활용될 경우, 지반의 2차 오염의 문제를 야기할 것으로 우려되고 있다. 그러므로 일반적인 매립의 형태가 아닌 다른 재활용 방법의 제시가 요구된다[6]. 따라서 본 연구에서는 해양준설토의 기초적 물성을 확인하고 소성에 따른 포졸란 반응성을 평가하여 포졸란재로써의 활용가능성에 관한 기초자료를 제시하고자 한다.

Received : September 22, 2014

Revision received : September 25, 2014

Accepted : September 25, 2014

* Corresponding author : Lee, Jae-Yong

[Tel: 82-51-629-6092, E-mail: jylee@pknu.ac.kr]

©2014 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

1.2 연구의 방법 및 범위

준설토는 발생하는 위치에 따라 항만(해양), 저수지, 하천준설토로 구분되는데 본 연구에서는 항만 및 해양에서 발생하는 준설토를 채취하여 실험하였다. 샘플의 채취지역은 부산광역시 영도구 남항의 국제선용품물류센터 앞 해상 준설토현장((주)신대양 해양사업현장)이며, 이 때 채취한 준설토의 평균입경은 각각 $100\mu\text{m}$, $130\mu\text{m}$, $175\mu\text{m}$ 로 3종류이다. Figure 1은 준설토를 채취하는 모습이며, Figure 2는 채취한 준설토를 평균입경별로 분류하여 선별하는 모습을 나타낸 것으로 분류된 준설토를 사용하여 실험을 진행하였다.



Figure 1. Sampling of dredged sea soil



Figure 2. Particle size classification of dredged sea soil

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험 계획

본 연구에서는 부산광역시 국제선용품물류센터 앞 해상 준설토현장에서 채취한 $100\mu\text{m}$, $130\mu\text{m}$, $175\mu\text{m}$ 의 준설토 샘플을 대상으로 실험을 실시하였다. 실험은 준설토의 기초적 물성을 확인하기 위해 XRF 및 XRD, 열분석측정(TG/DTA)을 실시하였고, 이후 일정온도 및 시간에서 준설토를 소성하여 XRD 분석을 통해 준설토의 결정구조의

변화를 측정하였다. 또한 소성된 준설토의 포졸란재로서 활용가능성을 확인하기 위해 시멘트의 일부로 대체하여 시멘트 모르터를 제작한 후, 압축강도를 측정하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 사용 재료

시험체 제작에 사용된 시멘트는 H사의 1종 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 준설토는 $100\mu\text{m}$, $130\mu\text{m}$, $175\mu\text{m}$ 의 평균 입경이 다른 3종류를 사용하였다. 준설토를 시멘트의 일부로 치환하여 제작한 시멘트 모르터에 사용된 잔골재는 KS L ISO 679(Methods of testing cements-Determination of strength) 기준에 준하는 주문진산 표준사(비중 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$)를 사용하였다.

2.2.2 XRF 및 XRD

채취한 준설토의 화학적 성분을 파악하기 위해 XRF(X-ray fluorescence spectrometer, Shimadzu, Japan, XRF-1700)을 진행하였고, 준설토의 광물학적 조성 및 열처리에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여, XRD(X-ray diffractometer, Rigaku, Japan, Ultima IV) 분석을 진행하였다.

2.2.3 TGA/DTA

온도에 따른 준설토의 열반응 특성을 파악하기 위해 시차열분석과 열중량분석 TG/DTA(Thermo gravimetric analyzer/Differential thermal analysis, Perkin, U.S.A)를 진행하였다. 이를 통해 온도상승에 따른 중량 및 열량 변화를 파악하여 소성온도 및 소성시간을 결정하였다.

2.2.4 소성처리

준설토의 열적성능을 파악한 후, 반응성이 확인된 준설토를 선정하여 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 30, 60, 90min 동안 소성하여 열처리를 진행하였다. 소성 처리된 준설토에 한해 XRD 분석을 다시 진행하였으며, 소성 처리된 준설토를 시멘트의 일부로 치환하여 시멘트 모르터를 제작하였다.

2.2.5 압축강도 측정

시험체 제작을 위한 실험요인은 Table 1과 같이 계획하였다.

Table 1. Factors and level of the compressive strength experiment

Factors		Level
Dredged soil		100 μ m
W/C ratio		50%
Mixing rate	Plain cement : sand	1 : 3
	Others cement : dredged soil : sand	0.9 : 0.1 : 3

압축강도를 측정하기 위해 시험체는 50mm×50mm×50mm 크기의 큐브 몰드를 제작하여(25±1)°C의 온도에서 28일간 기건양생 하였다. 압축강도 측정은 KS L 5105 규정에 따라 실시하였으며, 재령 28일 강도를 측정하였다. 압축강도를 측정하기 위한 실험장비는 Shimadzu사(Japan)의 Universal Testing Machine(UTM, UH-F100A)을 사용하였으며, UTM stroke 변위재하속도는 1mm/min 으로 하였다.

3. 실험결과

3.1 XRF

Table 2는 XRF를 이용하여 준설토의 화학적 성분을 분석한 결과를 나타낸 것으로, 준설토의 55% 이상이 SiO₂ 성분인 것으로 나타났다. 그 외 Al₂O₃ 및 SO₃가 미량 함유되어 있는 것으로 나타났으며, Cl 성분도 1.8~1.9% 정도 함유되어 있는 것으로 측정되었다.

3.2 XRD

포졸란재로 활용이 가능한 Halloysite, Kaolinite 성분 등과 같은 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다. 일반적으로 이러한 결정구조들은 소성을 통해 불안정한 상태로 변화하게 되고, 이로 인해 반응성이 증대되어 포졸란 반응을 하게 된다.

채취한 준설토의 XRD 패턴을 분석한 결과 Figure 3과 같이 나타났다. Quartz, Orthoclase, Muscovite, Anorthite와 같은 광물상을 발견하였으나, 이는 소성을 하더라도 포졸란 반응성을 가지게 될 확률이 매우 낮다. 또한 Quartz peak이 너무 커서 상대적으로 결정성이 적은 점토 광물상들의 관찰이 어려웠다. 이는 Quartz를 별도로 선별하는 과정을 거친다면 해결할 수 있는 문제이나, 비용 대비한 효과가 적을 수 있어, 이에 대한 연구는 추후 진행할 필요가 있을 것으로 사료된다.

Table 2. Chemical compositions of dredged soil (excluding organic components)

Chemical Component	Dredged soil		
	100 μ m	130 μ m	175 μ m
SiO ₂	55.5322	56.6460	59.5803
Al ₂ O ₃	13.3716	13.1449	11.6849
SO ₃	7.8766	7.7354	7.4540
Fe ₂ O ₃	6.2119	5.1804	4.5491
CaO	5.5939	6.3069	5.6877
K ₂ O	2.8817	2.8060	3.3991
Na ₂ O	2.5251	2.8864	2.7645
MgO	1.9830	1.7165	1.2783
Cl	1.8246	1.7376	1.8565
P ₂ O ₅	0.8646	0.7185	0.8359
TiO ₂	0.7262	0.6982	0.5758
CuO	0.2259	0.1483	0.0871
ZnO	0.1874	0.1107	0.0785
Cr ₂ O ₃	0.1314	0.0901	0.0991
MnO	0.0641	0.0640	0.0694

note: Loss on ignition value of dredged sea soil varies from 10~40% depending on the collection site. The amount of organic components increases as the average particle size of dredged sea soil decreases. Dredged sea soil used for this experimental works (in case of 100 μ m) has loss on ignition value of 25%.

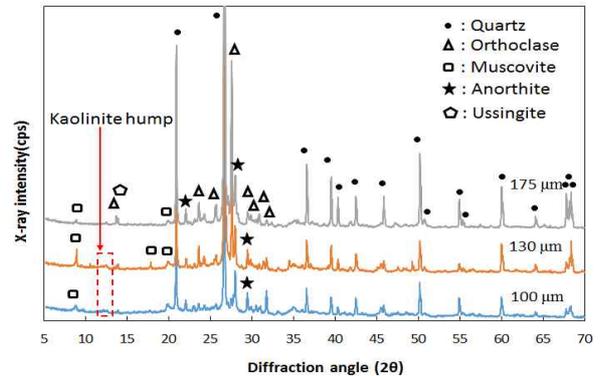


Figure 3. XRD patterns of tested dredged soil. Note that the most of the peaks are noted with symbols.

Figure 3에 따르면, 2 θ 각도 약 12~13°의 구간에서 빈약한 결정성을 지는 Kaolinite 성분이 존재하는 것으로 관찰되었다. 175 μ m 준설토의 경우 이것이 미약하여 확인할 수는 없었지만, 100 μ m, 130 μ m 준설토의 경우 미약하지만 12~13° 영역에서 Kaolinite hump를 보이는 것으로 나타났다. 이는 100 μ m, 130 μ m 준설토의 경우 적절한 온도로 소성하면 Kaolin이 비결정성 Metakaolin으로의 변이가 일어날 수 있는 가능성을 가지고 있음을 의미한다. 이는 XRD 패턴에서 Kaolinite peak이 사라지는 것으로 확인할 수 있으며, 포졸란 반응성의 증대를 기대할 수 있게 된다.

3.3 TG/DTA

준설토의 적절한 소성온도를 결정하기 위해 중량 및 열량변화 분석을 실시한 결과 Figure 4, 5와 같이 나타났다.

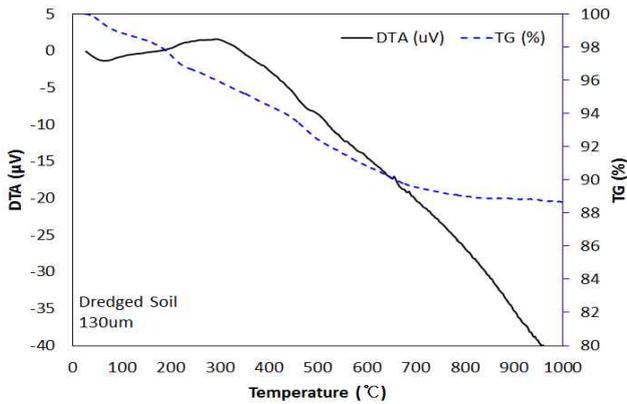


Figure 4. TG/DTA patterns of heat tested dredged soil(size 130µm)

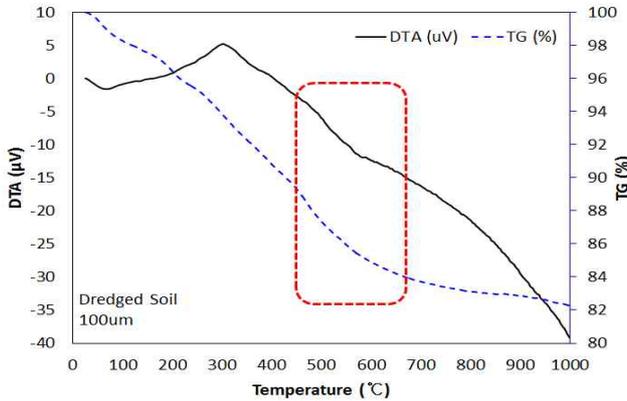


Figure 5. TG/DTA patterns of heat tested dredged soil(size 100µm)

XRD 분석을 통해 포졸란 반응성을 가지기 어렵다고 판단된 175µm 준설토는 열량변화 분석을 실시하지 않았다.

Figure 4에 따르면, 130µm 준설토의 경우 온도를 상온에서 1,000°C 까지 변화시켰을 때, 특별한 흡열 및 발열반응에 따른 DTA peak의 변화를 관찰할 수 없었으며, 온도 상승에 중량감소도 온도상승에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보여 소성처리를 하더라도 포졸란 반응성 증대효과를 얻기는 어려울 것으로 사료된다.

Figure 5에 따르면, 100µm 준설토의 경우 온도 변화에 따른 약간의 변화가 관찰되었다. DTA에서 명확한 Peak로 나타나지는 않았지만 약 500°C의 소성온도에서 미세하지만 작은 Hump가 확인되었으며, 500-600°C 구간에서 무게변화 또한 나타났다. 이를 종합적으로 고려해 볼 때, 이

구간에서 내부격자에서의 수분이 증발되어 점토광물의 구조변화가 발생한 것으로 예상된다. 따라서 포졸란 반응성의 발현이 가능하다 사료되는 100µm 준설토만 소성처리를 하였으며, 소성온도가 600°C 이상일 경우, 점토광물의 구조가 재결정화 될 것을 고려하여 준설토를 소성하는데 있어 온도 변화 구간을 500-650°C 범위로 설정하였다.

3.4 준설토의 열처리

준설토의 TG/DTA 분석시 약 500°C의 온도 구간에서 미세하지만 작은 변화가 확인되었던 100µm의 준설토를 선정하여 열처리과정을 거친 후 변화를 확인하였다. 앞서 언급한 바와 같이 소성시 온도 변화 구간을 500-650°C 범위로 설정하였으며, 소성시간은 30, 60, 90min으로 다양하게 적용하였다. 열처리된 100µm 준설토의 XRD 패턴을 분석한 결과 Figure 6과 같은 결과를 얻었다.

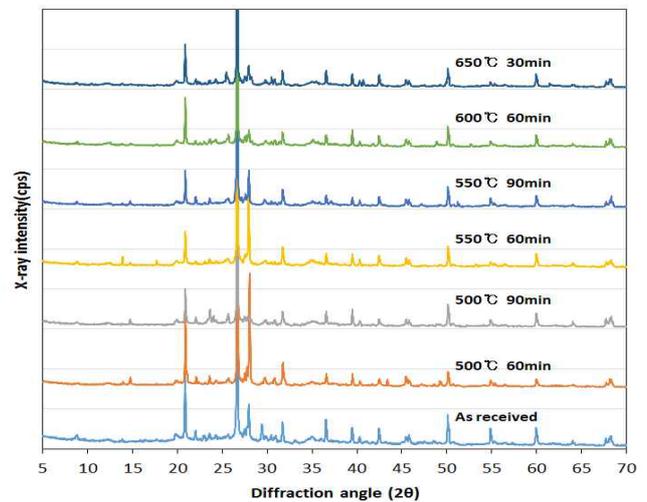


Figure 6. XRD patterns of heat treated dredged soil

Figure 6에 따르면, 소성 전과 후의 XRD 패턴을 분석한 결과 전체적으로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이는 100µm 준설토의 경우에도 Quartz 등 강한 결정상을 지니는 상들의 존재로 인하여, XRD 분석결과를 통해 미량의 비결정질 점토광물의 존재를 명확하게 확인하는 것이 어려웠기 때문이다.

이를 좀 더 자세하게 관찰하기 위해 5~25° 영역의 값을 확대하여 분석이 용이하도록 한 후, Figure 7에 나타내었다. Muscovite peak의 Intensity 차이를 관찰할 수 있었으나, Muscovite의 경우 그 결정구조도 잘 정의되지 않

는 광물이며, 포졸란 반응성에 대해서도 일반적으로 큰 기여를 하지 않는 것으로 알려져 있어, 이를 유의미한 차이로 해석하기에는 어려움이 따른다. 또한 빈약한 결정성으로 인해 XRD 패턴 상에서 Kaolinite hump로 나타난 구간 또한 열처리 이후에서도 그대로 나타나고 있기 때문에, 열처리를 통해 이 결정구조의 변이를 끌어내지 못한 것으로 보인다. 일부 소성 열처리로 인한 새로운 광물(Natrosilite)이 생성되었음을 확인하였는데, 이는 일부 광물에서는 결정화가 진행되었다는 증거이므로, 보다 정밀하게 열처리 구간 및 시간을 선정할 필요가 있다고 사료된다.

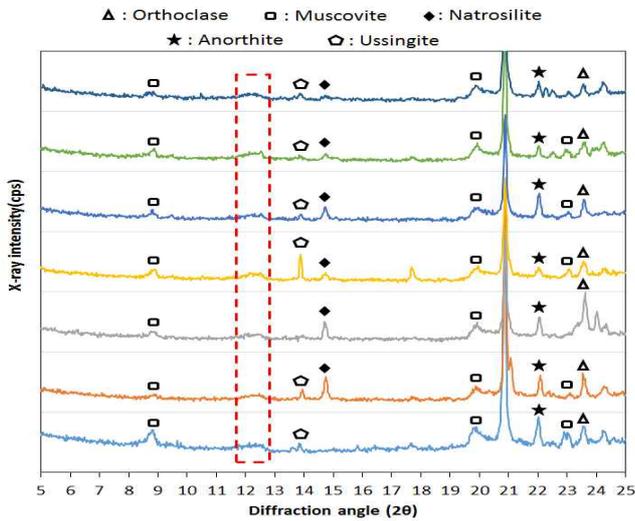


Figure 7. XRD patterns of heat treated dredged soil(size 100 μm) in low peaks. Note that the most of the peaks are noted with symbols.

Figure 7의 결과에 따르면, 포졸란 반응성이 발견되었다고 볼 만한 증거를 XRD 분석만으로는 확인하기는 어려웠으므로, 소성 준설토를 포졸란 반응을 명확하게 확인하기 위해서는 압축강도실험을 통한 추가 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

3.5 압축강도

열처리된 100 μm 준설토를 시멘트의 일부로 치환(시멘트와 준설토의 혼합비는 9:1입)하여 혼합한 물결합재비(W/B) 50%, Cement & Dredged Soil : Sand는 1 : 3인 시멘트 모르타르 시험체의 28일 압축강도를 측정된 결과 Figure 8과 같은 결과를 얻었다. 이 때 소성 열처리 하지 않은 준설토 또한 포졸란 반응성을 가질 수 있으므로 압축

강도의 변화를 파악하기 위해 준설토를 혼입하지 않은 Plain과 소성 열처리를 하지 않은 해양준설토를 혼입한 시멘트 모르타르 또한 함께 제작하여 측정하였다.

Figure 8의 압축강도 측정결과에 따르면, Plain 모르타르의 경우 평균 36.71MPa로 나타났으며, 열처리 되지 않은 준설토를 혼입한 모르타르의 경우 Plain 모르타르의 압축강도에 비해 9.08MPa 낮게 측정되었다. 이는 약 25%정도의 강도 감소에 해당되며, 열처리 되지 않은 준설토의 경우 포졸란 반응을 거의 일으키지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 마찬가지로 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90min 열처리한 준설토의 경우 평균압축강도가 27.36MPa로 Plain 모르타르에 비해 낮게 나타났으며, 따라서 소성처리를 하지 않은 준설토와 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90min 열처리한 준설토의 경우에는 포졸란재로 활용하기는 다소 미흡할 것으로 판단된다.

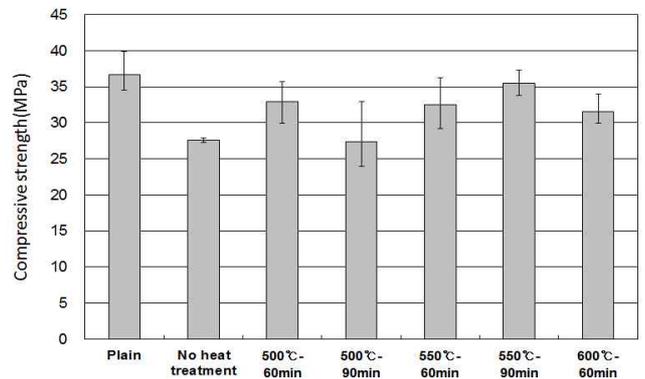


Figure 8. Compressive strength of heat treated and untreated dredged soil(size 100 μm)

반면 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90min 열처리한 준설토의 경우 평균압축강도가 35.55MPa로 Plain과 유사하게 측정되었으며, 표준편차(Figure 8의 내부에서 에러바로 표시됨) 또한 Plain의 편차범위 내에 존재하는 것으로 나타나 준설토의 치환을 보상해 줄 수 있는 포졸란 반응이 발생된 것으로 사료된다.

그러나 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60min 소성된 준설토의 경우 압축강도에 Plain 모르타르에 비해 낮게 나타나 소성온도의 상승이 강도발현 특성에 나쁘게 작용한 것으로 나타났다. 본 연구의 결과에 따르면, 준설토의 소성 열처리를 위한 온도 및 시간은 550 $^{\circ}\text{C}$, 90min이 적정할 것으로 판단되나, 향후 소성시간의 적절한 조절을 통해 가장 최적화된 성능을 발휘할 수 있는 방법을 확인할 필요가 존재한다.

4. 결 론

본 연구에서 채취한 해양준설토의 기초적 물성을 확인하고 소성 열처리에 따른 포졸란 반응성을 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) XRF 분석을 통해 측정된 해양준설토의 주성분은 55% 이상이 SiO_2 인 것으로 나타났으며, 그 외 Al_2O_3 및 SO_3 가 미량 함유되어 있는 것으로 나타났다.
- 2) XRD 및 TG/DTA 분석결과 $100\mu\text{m}$ 준설토의 경우, 명확하지는 않으나 결정구조의 변화가 발생하여 포졸란재로써 적용 가능성이 일부 확인되어, 이를 소성 처리 하였고, 소성 열처리된 $100\mu\text{m}$ 준설토를 시멘트 모르타르에 혼입하여 압축강도를 측정한 결과, 550°C 에서 90min 열처리한 준설토의 압축강도가 Plain과 가장 유사하게 나타났다.

소성 열처리된 준설토의 포졸란 반응성을 살펴본 결과 포졸란재로서 사용 가능성은 확인할 수 있었다. 그러나 메타카올린과 같은 반응성 포졸란으로서의 활용은 어렵다는 것을 확인하였으며, 포졸란 반응성을 발현하는 명확한 메커니즘은 규명할 수 없었다. 따라서 향후의 연구를 통해 메커니즘을 규명하고, 반응성을 올릴 수 있는 방법을 확보 할 수 있다면, 준설토의 재활용에 많은 도움이 될 것으로 사료 된다.

요 약

최근 국내에서는 항만 및 하천의 각종 정비 사업으로 인해 많은 양의 준설토가 발생하고 있으며, 그 중 해양 준설토의 경우 다양한 오염물질을 포함하고 있는 것으로 조사되고 있다. 하지만 이와 같이 전처리 과정 없이 재활용될 경우, 지반의 2차 오염의 문제를 야기할 것으로 우려되고 있다. 일반적으로 해양준설토의 경우 지반에 매립되는 성토와 같은 형태로의 재활용이 대부분이다. 그러므로 본 연구에서는 해양준설토의 기초적 물성을 확인하고 소성에 따른 포졸란 반응성을 평가하여 포졸란재로써의 활용가능성에 관한 기초자료를 제시하였다. 결과에 따르면 XRF 분석을 통해 측정된 해양준설토의 주성분은 55% 이상이 SiO_2 인 것으로 나타났다. XRD 및 TG/DTA 분석결과 $100\mu\text{m}$ 준설토의 경우 결정구조의 변화가 발생하여 포졸란재로써

적용 가능성이 일부 확인되었다. 추가로 압축강도를 측정한 결과 550°C 에서 90min 열처리한 준설토의 경우 평균 압축강도가 35.55MPa로 Plain과 유사하게 측정되었다. 따라서 550°C 온도에서 90min 동안 소성과정을 거친 $100\mu\text{m}$ 준설토의 경우, 포졸란 반응성이 가장 높은 것으로 사료된다.

키워드 : 준설토, 폐기물 재활용, 포졸란 반응성, 소성 열처리

Acknowledgement

This research was supported by a grant(13RDRP-B066470) from Regional Development Research Program funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

Authors appreciate the assistance of Mr. Gi-Sang Youn, Seong-Yeong Choi, Miss. Yu-Rim Choi for the supports of experimental works.

References

1. Park JB, Lee GH, Woo HS, Lee JW. Problems of Disposal of Dredged Material and Increase of Recycling. Journal of the Korean Society of Civil Engineers. 2011 March;59(3):65-74.
2. Yoon GL, Lee CW, Jeong WS. Korean Environmental Stands for Beneficial Use of Dredged Materials. Journal of the Korean geotechnical society. 2008 May;24(5):5-13.
3. Kim YT, Ahn J, Han WJ, Gabr MA. Experimental Evaluation of Strength Characteristics of Stabilized Dredged Soil. JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING. 2010 May;22(5):539-44.
4. Park JB, Kim SJ. The Present Status of Dredging for Domestic Contaminated Sediment. Journal of the Korean Society of Civil Engineers. 2007 April;55(4):58-65.
5. Yoon GL, Jeong WS. Assessment of Contamination of Harbor Dredged Materials for Beneficial Use. Journal of the Korean geotechnical society. 2008 May;24(5):15-25.
6. Kim YT, Lee C, Park HI. Experimental Study on Engineering Characteristics of Composite Geomaterial for Recycling Dredged Soil and Bottom Ash. Marine Georesources and Geotechnology. 2011 February;29(1):1-15.