

황산처리 굴패각을 이용한 유동성 뒷채움용 고화재 개발

왕 설, 김성배, 김창준*

경상대학교 화학공학과 및 공학연구원
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2018년 10월 31일 접수; 2018년 11월 28일 수정본 접수; 2018년 11월 28일 채택)

Development of Sulfated Oyster Shell-Based Solidifying Agent for Flowable Backfill Material

Xue Wang, Sung Bae Kim, and Chang-Joon Kim*

Department of Chemical Engineering and ERI
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeonnam 52828, Korea

(Received for review October 31, 2018; Revision received November 28, 2018; Accepted November 28, 2018)

요 약

탄산칼슘(CaCO_3) 형태의 천연 굴패각을 포졸란 반응 물질인 생석회(CaO)로 전환하기 위해서는 고온($> 800\text{ }^\circ\text{C}$)의 소성 공정이 필요하다. 이로 인한 과도한 에너지 비용 투입이 굴패각의 산업적 이용에 큰 걸림돌로 작용하였다. 본 연구의 목적은 소성과정 없이 굴패각을 뒷채움용 고화재 소재로 개발하는 것이다. 본 연구팀은 굴패각을 황산칼슘 형태로 전환하고, 이를 수산화나트륨 및 황토와 혼합하여 고화물을 생성시키는 방법을 제안하였다. 굴패각을 황산칼슘으로 전환시키기 위한 황산용액과 황산칼슘을 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)로 전환하는 데 필요한 수산화나트륨 용액의 최적 농도를 결정하였다. 신규 고화재, 천연 굴패각, 석탄회 비율을 변화시켜 뒷채움재를 제조하고 양생한 후 공시체의 일축압축강도를 비교하였다. 고화재 함량 비율이 증가할수록 공시체의 일축압축강도는 증가한 반면 동일한 고화재 함량에서 석탄회 대비 천연 굴패각 함량이 증가할수록 공시체의 일축압축강도가 증가하였다. 본 결과는 천연 굴패각과 석탄회를 이용한 뒷채움재 제조에 있어서 황산처리 굴패각, 황토, 수산화나트륨 용액으로 구성된 고화재가 효과적으로 사용될 수 있음을 보여준다. 황산처리 굴패각 기반 고화재는 기존에 개발된 바 없고, 굴패각을 활용한 경제성 있는 뒷채움용 소재 개발과 굴패각의 산업적 활용도를 높이는 데 커다란 기여를 할 것이다.

주제어 : 황산처리 굴패각, 황토, 고화재, 석탄회, 뒷채움재

Abstract : Industrial use of waste oyster shells is limited because of requiring excessive energy for converting natural oyster shells in the form of calcium carbonate (CaCO_3) into calcium oxide (CaO) for this purpose. This study aimed to develop energy-saving process for producing solidifying agent using waste oyster shells for backfill materials. It was suggested that oyster shells were converted to calcium sulfates which were mixed with sodium hydroxide solution and red clay, forming solid specimen. The optimal concentrations of sulfuric acid for sulfation of oyster shell and sodium hydroxide to generate calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), were determined. Unconfined compressive strength of solid specimen increased with increasing the content of solidifying agent while it increased also with increasing ratio of natural oyster shells to coal ash. The result clearly demonstrates that solidifying agent consisting of sulfuric acid-treated oyster shell, coal ash, and sodium hydroxide solution, can be effectively utilized for preparing backfill materials using natural oyster shell and coal ash. Sulfuric acid-treated oyster shell-based solidifying agent has not been previously developed and will contribute to broaden industrial application of waste oyster shells.

Keywords : Sulfuric acid-treated oyster shell, Red clay, Solidifying agent, Coal ash, Flowable backfill material

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cj_kim@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1787; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2018.24.4.315 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

뒷채움재는 건물하부의 빈 공간, 지중 매설관 주변, 도로 하부의 공동, 지하철 노반 아래를 충전하거나, 옹벽 배면 또는 도류벽 뒷채움용으로 사용될 수 있다. 전통적인 뒷채움재 되메우기 방법은 굴착 시 발생하는 잔토를 폐기하고, 새로운 양질의 모래를 구입하여 사용하였다. 굴착 잔토의 폐기처분과 모래의 채취는 환경에 악영향을 미치며, 뒷채움재 다짐 시 발생하는 소음과 진동 그리고 다짐효율이 떨어지는 문제점이 발생하였다[1]. 최근 들어, 이를 해결하기 위해 다짐작업이 필요 없어 소음 및 진동이 적은 유동성 뒷채움재를 활용한 공법이 적용되고 있다. 대표적인 예가 건설현장 잔토, 물, 조성이 알려지지 않은 고화재로 구성된 뒷채움재[2], 사질토, 점토, 혼합토로 구성된 뒷채움재[1], 속경성 결합재가 첨가된 뒷채움재[3], 흙, 페로니켈 슬래그 미분말, 시멘트로 구성된 뒷채움재[4] 등이 있다. 유동성 뒷채움재의 시공비에서 고화재가 큰 비중(> 40%)을 차지하는데, 고화재로 쓰이는 시멘트가 가격이 높고 모래는 점차 구하기 어려워 공법 적용에 어려움이 있다. 최근에는 D 건설사에서 모래를 사용하지 않는 유동성 뒷채움재를 개발하여 시공에 사용하고 있으나 여전히 고화재로 시멘트를 사용하고 있어 이를 대체할 수 있는 경제성 있는 저가의 고화재 개발이 필요하다.

우리나라 굴 양식 산업은 수출과 내수시장, 남해안지역 경제에도 중요한 위치를 차지하고 있을 정도로 활성화 되어 있다. 그러나 굴 양식산업의 활성화와 더불어 기하급수적으로 발생하는 굴폐각은 현재 폐기물로 분류되어 있다. 전국적으로 연간 30만톤의 굴폐각이 발생하고 있으며 그중 절반인 약 15만톤 이상은 재활용되지 않고 매립하거나 방치하고 있는 실정이다. 굴폐각류는 폐기상태로 장기간 방치할 경우 하천의 악취원인이 되기도 한다. 굴폐각은 현재 일정부분 비료 및 굴 패모로 재활용되어지고 있지만, 재활용의 양적인 한계

및 매립지 확보 등 경제적인 문제점이 야기되어 재활용에 한계가 있다[5]. 따라서 굴폐각의 적절한 대량처리를 위한 새로운 해결방안의 제시가 시급한 실정이다. 석탄회는 미분탄을 연료로 사용하는 화력발전소 등의 연소 보일러에서 1400 °C 정도의 고온연소과정에서 배출되는 석탄재로 원탄의 약 15~40% 정도가 발생 된다. 석탄회의 발생량은 연간 600만 톤에 이르고, 발생량의 약 60% 정도가 시멘트 재료로 재활용되고 있으나, 나머지 40%이상은 인근 매립장에서 매립 처리되고 있는 실정이다[6].

그동안 많은 연구자들이 굴폐각과 비회(fly ash) 또는 고로 슬래그를 이용하여 시멘트 대체 고화재 개발을 위한 노력을 해왔다[7,8]. 비회는 발생하는 석탄회의 일부분이고 현장에서 매립 시 비회와 저회(bottom ash)를 구분하지 않고 있어 순수한 비회를 구입하기가 쉽지 않다. 고로 슬래그는 포졸란 반응(pozzolanic reaction) 물질 외에 타 용도로 많이 사용하고 있어 이의 대량 확보가 쉽지 않다. 특히, 포졸란 반응 물질로 사용하기 위해서는 탄산칼슘(CaCO₃) 형태의 천연 굴폐각을 생석회(CaO, 산화칼슘)형태로 전환하기 위한 고온(800 °C)의 소성 공정(calcination)이 필요하다. 이에 따른 높은 에너지 비용 발생으로 인해 산업적으로 경제성 있는 고화재 생산이 불가능하다. 본 연구팀의 기존 연구[9]와 타 연구자들의 연구[10,11]에서 굴폐각 소성에 높은 에너지 비용이 소모되는 반면, 생성된 생석회와 석탄회로부터 제조된 고화재 성능은 기존 시멘트에 비하여 현저히 떨어짐을 확인하였다. 따라서 굴폐각과 석탄회를 이용하여 산업적으로 경쟁력 있는 저가의 고화재 개발을 위해서는 기존의 방법을 탈피한 발상의 전환이 필요하다.

본 연구에서는 높은 에너지를 요구하는 소성 공정과 시멘트를 사용하지 않으며 굴폐각을 뒷채움용 고화재 소재로 개발하는데 그 목적이 있다. 본 연구의 핵심아이디어는 굴폐각의 일부를 황산칼슘(CaSO₄)로 전환시킨 후, 이를 알칼리 조건에서 황토 또는 석탄회와 포졸란 반응을 통해 고화물을 형성

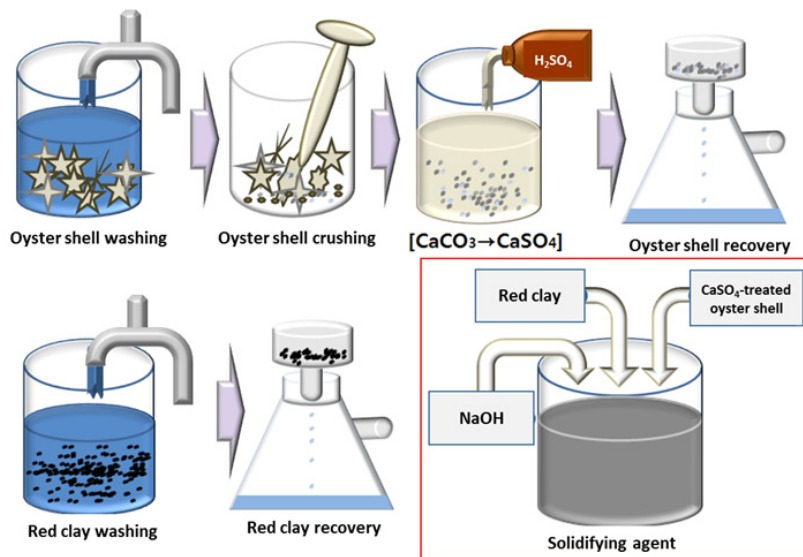


Figure 1. Schematic diagram for preparing solidifying agent using oyster shell and red clay.

시키는 것이다. 이를 위해 골패각을 황산갈습 형태로 전환시키는 데 필요한 최적 황산(H₂SO₄) 농도를 결정하였다. 황산갈습을 소석회(Ca(OH)₂, 수산화칼슘)로 전환하는 데 필요한 수산화나트륨(NaOH) 용액의 최적 농도를 결정하였다. 포졸란 반응에 적합한 물질을 선정하였고 이들의 최적 배합비를 결정하였다. 개발된 신규 고화제를 사용하여 뒷채움재를 제조하였고 이들의 일축압축강도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 채취 및 골패각 황산처리

경남 통영 소재 (주)해강에서 골패각을 입수하여 적당 입자 크기(< 1 mm)로 분쇄하였다. 이를 수돗물로 3회 세척하고 염분을 제거한 후 80 °C 건조기에서 12시간 건조하여 수분을 제거하였다. 석탄회는 경남 삼천포 화력발전소의 석탄회 매립지에서 채취하였는데, 비회(fly ash)와 저회(bottom ash)의 혼합회를 사용하였다. 산업용 황토(고령토)를 산청 M사에서 구입하였다. 석탄회와 고령토는 80 °C 건조기에서 12시간 건조시키고, 125 mesh 체로 분급한 후 체를 통과한 분말을 실험에 사용하였다. 준비된 골패각 100 g을 비이커에 넣고 서로 다른 농도(1 ~ 10 N)의 황산 100 g을 투입한 후 12시간 방치하였다. 슬러리를 종이필터(No 20, Hyundai Micro, Korea)에 통과시켜 골패각을 회수하고 이를 증류수로 세 번 세척하였다. 회수된 황산처리 골패각을 80 °C 건조기에서 12시간 건조하여 수분을 제거하였다. 고화제 제조 과정을 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 시료의 분석

석탄회와 황토의 결정구조를 분석하기 위하여 X선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, D8 Advance, Bruker, Germany) 분석을 실시하였다. 석탄회와 고령토에 함유된 알루미늄과 실리콘 함량을 측정하기 위하여 에너지 분산형 X선 분광분석기(energy dispersive X-ray spectrometer, EDX) 분석을 실시하였다. 황산처리 전·후 골패각의 구성 성분들의 변화를 조사하기 위하여 기초과학연구원(순천)에 의뢰하여 X-Ray 형광기기(X-ray fluorescence, XRF) 분석을 실시하였다.

2.3. 공시체 제작 및 양생

신규 고화제를 제조하기 위하여 원료(황산처리 골패각, 석탄회(또는 황토))를 정확히 정량하여 혼합하고 여러 농도의 수산화나트륨 용액을 첨가한 후, 교반기로 고속으로 10초간 교반하였다. 뒷채움재를 제조하기 위하여 개발된 신규 고화제, 천연 골패각(CaCO₃), 석탄회를 정확히 정량하여 혼합하고 수산화나트륨 용액(5 ~ 20 N)을 첨가한 후, 교반기로 교반하며 혼합하였다. 잘 섞인 슬러리를 몰드(EP-mold, φ 5 cm × 10 cm, MT-Kogyo Co. LTD., Japan)에 넣고 스푼으로 저으면서 잘 섞어주었다. 필요한 경우, 표면에 공극이 발생되지 않도록 표면 다지기를 하였다. 슬러리가 포함된 몰드를 20 °C 수조에 방치하여 20일간 양생하였다. 양생 시스템 및 양생 후 고형화 시편의 사진을 Figure 2에 나타내었다.

2.4. 공시체의 물성 측정

Figure 2에 보였듯이, 양생 후 시료의 몰드를 제거하였다. 일축압축강도(unconfined compressive strength) 시험분석기(300KN-LVDT 1000 mm, Donga Co. LTD., Korea)를 사용하여 표준시험법(KS F 2328)을 따라 변형속도를 분당 1.0 mm min⁻¹로 몰드가 제거된 시료를 파괴시키며 일축압축강도를 측정하였다. 각 경우에 동일조건의 시료 3개를 제작하여 이들의 물성을 측정 후, 이들의 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

유동성 뒷채움재 주요규격은 일축압축강도, 유동성, 밀도, 재료분리 등이 있다[1]. 골패각을 사용한 고화제 및 이를 이용한 유동성 뒷채움재 개발에서 재료가 분리되지 않고 유동성이 좋으며 다짐 밀도가 좋은 재료들이 많이 개발되었으나 뒷채움재의 필수 규격인 일축압축강도 요구치(3.5 ~ 7.0 kg_rcm⁻²)를 충족시키는 데 어려움이 많았다. 본 연구팀도 골패각과 석탄회를 이용한 뒷채움재 개발을 위한 기존 연구[9]에서 유동성 등 다른 규격들이 모두 만족되었으나 일축압축강도 요구치를 충족시키기 위하여 고화제인 시멘트를 추가로 첨가하였다. 따라서 황산처리 골패각을 이용한 유동성 뒷채움용 고화

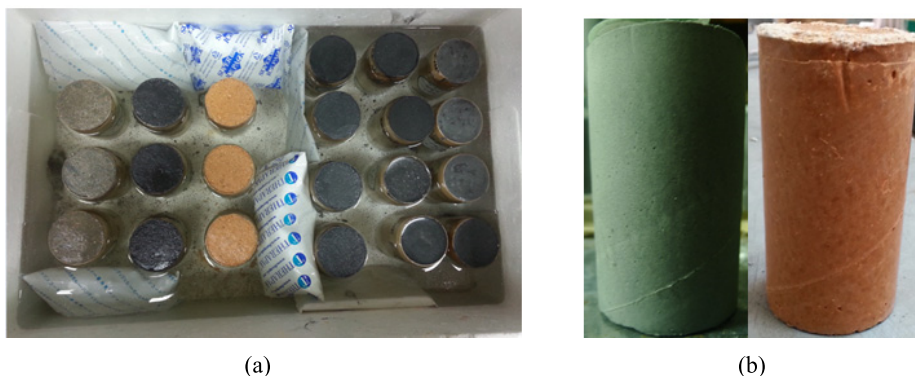
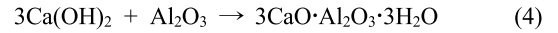
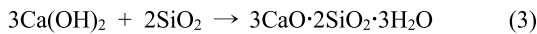
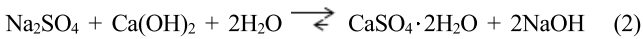
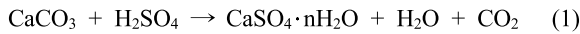


Figure 2. Photos illustrating the (a) curing of test samples and (b) solid specimen after curing. All samples were kept in cold water (ca. 0 °C) in curing stage.

재 개발에서 일축압축강도를 주요 측정 항목으로 선정하여 테스트를 수행하였다.

3.1. 굴패각의 황산화 및 포졸란 반응

다음에 나타낸 Equation (1)~(4)는 본 연구의 핵심 아이디어를 보여준다. Equation (1)은 탄산칼슘 형태의 천연 굴패각이 황산용액과 반응하여 황산칼슘(CaSO₄)로 변화되는 반응식이다[12]. 황산칼슘 형성은 자발적 반응으로서 천연 굴패각을 황산용액에 첨가하면 반응이 시작되는데, 거품(이산화탄소)이 발생하므로 반응의 진행정도를 육안으로 관찰할 수 있다. Equation (2)는 황산나트륨(Na₂SO₄)와 소석회(Ca(OH)₂)로부터 황산칼슘 생성 반응을 나타낸다[13]. 황산칼슘으로부터 소석회 생성 반응은 비자발적 반응[13,14]이므로 반응을 촉진시키기 위해서는 수산화나트륨을 과량으로 첨가해야 한다. Equation (3)과 (4)는 소석회와 실리카(또는 알루미늄)로부터 고화물이 생성되는 포졸란 반응을 나타낸다.



상기 반응식에 따르면, 굴패각이 황산칼슘으로 전환되는 반응에서 황산농도가 상당한 영향을 미칠 것으로 예측된다. 또한 황산칼슘 형태의 굴패각이 소석회로 전환되는 반응과 소석회/실리카(또는 알루미늄) 반응이 동일한 반응기에서 일어나므로 황산칼슘 형태의 굴패각과 석탄회(또는 황토)의 배합비, 수산화나트륨 용액의 농도가 고형화 반응에 영향을 미치는 주요 변수임을 알 수 있다. 이러한 가설을 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

3.2. 황토 및 황산처리 전·후 굴패각 분석

Figure 3은 석탄회[9]와 황토의 XRD 피크 및 EDX 분석결과를 보여준다. 석탄회의 XRD 주 피크는 알루미늄실리케이트와 실리카이고 고령토는 전형적인 카올리나이트(kaolinite)의 XRD 피크를 보였다. EDX 분석결과는 시료에 존재하는 원소들의 대략적인 조성을 보여준다. 석탄회에 포함된 원소들은 O > Fe > Si > Al 함량 순으로, 황토에는 O, Al, Si가 주성분으로 존재한 반면 유기물인 C가 함유되었고 F와 K가 미량으로 존재하였다. 분석 결과로부터 석탄회와 황토에는 알루미늄과 실리카가 다량 포함되어 있어 포졸란 반응의 원료로 사용될 수 있다.

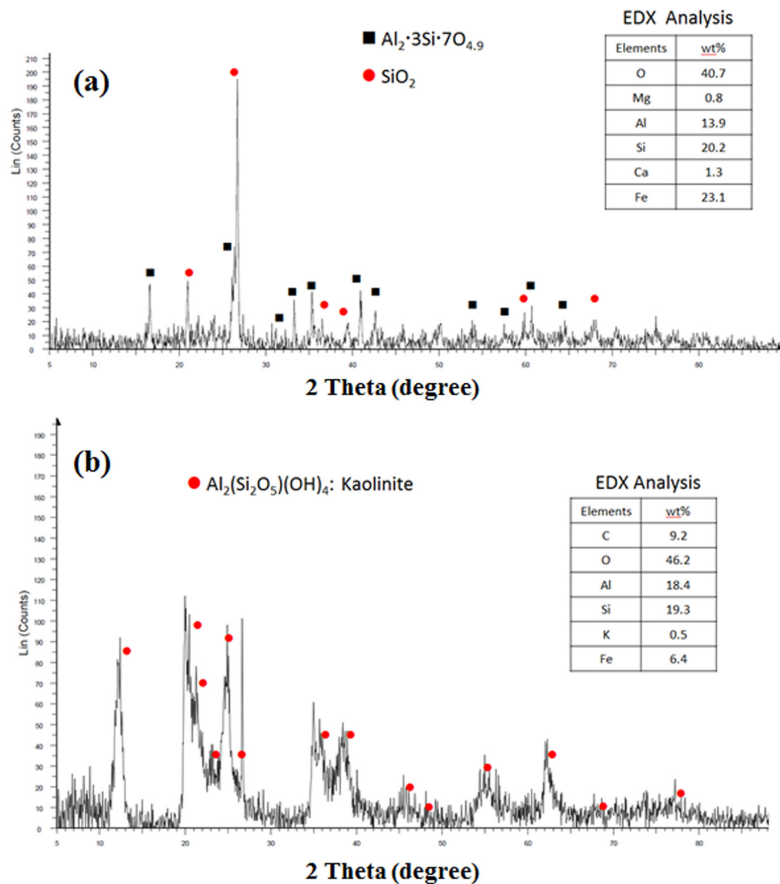


Figure 3. XRD spectrum and EDX analysis data of (a) coal ash and (b) red clay.

Table 1. Result of XRF analysis on oyster shells treated with different concentrations of sulfuric acid

H ₂ SO ₄ treatment	H ₂ SO ₄ concentration (N)			
	-	1	5	10
Sample →	Control	#1	#2	#3
Elements (%) ↓				
CaO	75.7	72.9	62.1	45.5
SO ₃	0.8	10.1	31.4	41.4
Na ₂ O	13.3	7.8	-	-
SiO ₂	3.1	2.7	2.4	2.3
MgO	2.5	3.1	-	6.2

천연 굴패각에 황산 수용액을 첨가 시, 첨가되는 황산농도에 따라 발생하는 기포량과 혼합물의 온도가 증가하였다. Equation (1)에 보이듯이, 탄산칼슘과 황산의 반응은 발열반응이고 굴패각이 황산과 반응하여 CaCO₃가 CaSO₄로 전환되는 과정에서 이산화탄소(CO₂)가 발생한다. 다른 농도의 황산으로 처리된 굴패각 시료의 XRF 분석을 실시하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. XRF 분석은 시료의 비파괴 분석 방법으로 시료에 존재하는 산화물 원소들의 정량적 조성을 측정할 수 있으며 분말 중의 CaCO₃, CaSO₄ 함량을 정량적으로 측정할 수 있는 방법이다. CaCO₃ 함량은 CaO 성분을 측정하여 유추할 수 있고 CaO와 SO₃ 성분을 측정하여 CaSO₄ 함량은 유추할 수 있다[15,16]. 천연 굴패각(control)에는 CaO가 주성분(75.7 wt%) 이고 SO₃는 소량 존재(0.8 wt%) 하였다. 이는 천연 굴패각의 주성분은 CaCO₃이고 CaSO₄가 불순물로 존재함을 의미한다. 반면, 황산용액으로 처리된 굴패각 시료는 천연 굴패각에 비하여, CaO 함량은 적고 CaSO₄ 함량은 높았다. 즉, 1 N 황산용액으로 처리된 굴패각 시료(#1)의 CaO 함량이 72.9 wt%이고 SO₃ 함량은 10.1 wt%로 천연 굴패각에 비하여 SO₃ 함량이 12배 증가하였다. 또한 사용된 황산의 농도가 증가할수록 처리된 굴패각 중의 CaO 함량은 감소한 반면 SO₃ 함량은 증가하였다. 즉, 5 N 황산용액으로 처리된 굴패각 시료(#2)의 CaO 함량이 62.1 wt%이고 SO₃ 함량은 31.4 wt%인 반면, 10 N 황산용액으로 처리된 굴패각 시료(#3)의 CaO 함량은 45.5 wt%이고 SO₃ 함량은 41.5 wt%였다. 본 결과는 황산과의 반응을 통하여 천연 굴패각의 탄산칼슘 성분이 황산칼슘으로 전환되었음을 명확히 보여준다. 특히, 황산용액의 농도가 증가할수록 황산칼슘으로의 전환율이 증가하였다.

3.3. 황산처리 굴패각, 석탄회 및 수산화나트륨으로 형성된 고화물

상기에서 언급 하였듯이, 황산칼슘과 수산화나트륨의 반응으로 생성된 소석회(Equation (2))가 알루미늄(또는 실리카)와 반응하여 고화물을 형성(Equation (3) and (4)) 할 수 있다고 예측된다. 또한 황산칼슘으로부터 소석회 생성 반응은 비자발적 반응[13,14]이므로 역반응을 촉진시켜 소석회를 다량으

Table 2. Unconfined compressive strengths of solid specimens consisting of CaSO₄ or sulfuric acid treated-oyster shells, coal ash, and NaOH solution with different concentration

a)Sample	CaSO ₄ (wt%)	b)Sulfuric acid treated oyster shells (wt%)	Coal ash (wt%)	NaOH solution		c)Relative unconfined compressive strength
				Conc. (N)	wt%	
1	31	-	31	1	38	**
2	31	-	31	10	38	*****
3	-	31	31	1	38	*
4	-	31	31	10	38	*****

- a) The diameter and surface areas of samples are 5 cm and 19. 6 cm², respectively.
- b) Oyster shells were sulfated with 10 N of H₂SO₄.
- c) Relative values were used to compare the unconfined compressive strength. The unconfined compressive strengths are greater for the samples with more stars.

로 생성시키기 위해서는 고농도의 수산화나트륨 용액이 필요한 것으로 예측되었다.

이러한 가설을 검증하기 위하여 시약급의 황산칼슘 또는 10 N 황산으로 전처리된 굴패각, 석탄회, 및 두 가지 농도(1 N과 10 N)의 수산화나트륨 용액을 혼합(31:32:38, wt%)한 공시체를 제작하고 양생한 후 이들의 일축압축강도를 비교하였다. Table 2에 보였듯이, 황산칼슘 순도에 상관없이 고 농도(10 N)의 수산화나트륨 용액이 혼합된 공시체가 저 농도(1 N)의 수산화나트륨 용액이 혼합된 것 보다 월등히 높은 강도를 나타내었다. 한편, 황산 처리된 굴패각이 첨가된 공시체는 시약급 황산칼슘이 첨가된 공시체보다 약간 낮은 강도를 나타내었는데, 이는 시약급에 비해 황산처리된 굴패각의 황산칼슘 순도가 낮았기 때문인 것으로 판단된다. 본 결과는 황산 처리 하여 얻은 굴패각을 수산화나트륨용액과 반응시켜 소석회를 생성하고, 소석회를 석탄회 성분인 실리카/알루미나와의 포졸란 반응을 유도함으로써 고화물을 생성시킬 수 있다는 것을 보여준다. 이는 본 연구팀의 제안한 가설을 명백히 뒷받침하는 결과이다.

3.4. 황산농도에 따른 굴패각 공시체의 일축압축강도

상기에서 보였듯이, 황산의 농도가 높을수록 처리된 굴패각 중의 황산칼슘 함량이 현저히 증가하였으므로 이들 시료가 공시체의 일축압도강도에 미치는 영향을 조사하였다. 즉, 다른 농도의 황산(1, 5, 10 N)으로 처리된 굴패각, 석탄회, 및 수산화나트륨 용액을 혼합하여 양생한 후 공시체의 일축압도강도를 측정하였다. Table 3에 나타내었듯이, 1 N 수산화나트륨 용액을 사용한 공시체가 낮은 강도를 나타낸 반면, 10 N 수산화나트륨 용액을 사용한 공시체는 높은 강도를 나타내었을 뿐만 아니라 굴패각에 미치는 황산 농도의 영향을 뚜렷이 관찰할 수 있었다. 5 N 황산으로 처리된 굴패각, 석탄회, 10

Table 3. Unconfined compressive strengths of solid specimens containing oyster shells treated with different concentration of sulfuric acid

a)Sample	b)H ₂ SO ₄ conc. (N)	Sulfuric acid treated oyster shells (wt%)	Coal ash (wt%)	NaOH solution		c)Relative unconfined compressive strength
				Conc. (N)	wt%	
1	1	31	31	1	38	*
2	5	31	31	1	38	**
3	10	31	31	1	38	****
4	1	31	31	10	38	*****
5	5	31	31	10	38	***** *****
6	10	31	31	10	38	*****

a) The diameter and surface areas of samples are 5 cm and 19.6 cm², respectively.

b) The concentrations of sulfuric acid for sulfation of oyster shells.

c) Relative values were used to compare the unconfined compressive strength. The unconfined compressive strengths are greater for the samples with more stars.

N 수산화나트륨 용액 혼합물로 부터 형성된 공시체의 일축 압축강도가 제일 높았다. Equation (1)~(4)와 실험 데이터로부터, 굴폐각 처리에 사용되는 황산의 농도, 혼합되는 수산화나트륨 농도가 공시체의 일축압축강도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로, 이후 모든 실험에서 굴폐각 처리에 5 N 황산을 사용하였다.

3.5. 수산화나트륨 농도에 따른 공시체의 일축압축강도

수산화나트륨 용액의 최적 농도 결정을 위한 실험을 수행하였다. 5 N 황산으로 처리된 굴폐각, 석탄회, 다른 농도(5 ~ 20 N)의 수산화나트륨 용액을 혼합한 시료를 제작하고 양생한 후 공시체들의 일축압축강도를 측정하여 그 결과를 Table 4

Table 4. Effect of NaOH concentration on unconfined compressive strength of solid specimens

a)Sample	b)Sulfuric acid treated oyster shell (wt%)	Coal ash (wt%)	NaOH solution		c)Relative unconfined compressive strength
			Conc. (N)	wt%	
1	31	31	5	38	*****
2	31	31	10	38	*****
3	31	31	15	38	*****
4	31	31	20	38	*****

a) The diameter and surface areas of samples are 5 cm and 19.6 cm², respectively.

b) Oyster shells were sulfated with 5 N of H₂SO₄.

c) Relative values were used to compare the unconfined compressive strength. The unconfined compressive strengths are greater for the samples with more stars.

에 나타내었다. 첨가되는 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 공시체 강도는 증가하여 15 N에서 최고치를 나타낸 후 20 N에서는 감소하였다. 일반적으로 나트륨 이온이 과량으로 존재할 경우, 포졸란 반응이 저해를 받아 공시체의 결합강도가 약화된다고 알려졌다[13,17]. 수산화나트륨 용액의 농도가 증가할수록 황산칼슘으로부터 소석회 생성을 촉진시키는 긍정적인 효과와 나트륨 이온의 존재로 소석회가 알루미늄/실리카와 반응하여 고화물을 형성하는 반응이 방해를 받는 부정적인 효과가 동시에 수반되기 때문에 최적 농도의 수산화나트륨 용액을 사용하여야 한다. 본 실험 결과는 황산처리 굴폐각과 석탄회를 혼합한 공시체 제조에 15 N 수산화나트륨 용액을 사용하는 것이 최적임을 보여준다.

3.6. 황산처리 굴폐각, 황토 및 수산화나트륨으로 구성된 신규 고화재 개발

5 N 황산으로 처리된 굴폐각과 석탄회의 혼합비를 변화시켜 제조한 시료를 15 N 수산화나트륨 용액과 혼합하여 양생한 후, 공시체의 일축압축강도를 측정하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 일축압축강도는 시료에 황산처리 굴폐각 함량 비율이 증가할수록 증가하여 굴폐각과 석탄회가 중량비로 47:15에서 최대치인 13.0 ± 1.2 kgf cm⁻²에 달하였다. 한편, 동일 혼합비에서 석탄회를 황토로 대체한 공시체의 일축압축강도는 4.1배 높은 53.3 ± 1.3 kgf cm⁻²인 반면 첨가되는 황토의 절반을 석탄회로 대체 시(sample 5) 일축압축강도는 1/4 수준으로 감소하였다. 본 결과는 소석회를 공급하는 황산처리 굴폐각과 알루미늄(또는 실리카)를 공급하는 석탄회(또는 황토)의 최적 혼합비가 공시체 강도에 큰 영향을 미치는 것을 보여준다. 특히, 실리카와 알루미늄을 공급하는 고화재 원료로 황토가 석탄회보다 우수함을 보여준다.

본 실험을 통하여 5 N 황산으로 처리된 굴폐각, 알루미늄/실리카를 과량 함유하는 황토 및 15 N 수산화나트륨 용액으로 구성된 고성능 고화재가 개발되었다. 이를 이용하여 유동성 뒷채움재를 제조하고 그 성능을 알아보기 위한 실험을 수행하였다.

Table 5. The effect of blending ratio of oyster shells and coal ash (or red clay) on the unconfined compressive strengths of solid specimens

a)Sample	b)Sulfuric acid treated oyster shells (wt%)	Coal ash (wt%)	Clay (wt%)	15 N NaOH solution (wt%)	Unconfined compressive strength (kgf cm ⁻²)
1	15	47	-	38	1.5 ± 0.5
2	31	31	-	38	9.3 ± 0.5
3	47	15	-	38	13.0 ± 1.2
4	47	-	15	38	53.3 ± 1.3
5	47	7.5	7.5	38	12.3 ± 2.7

a) The diameter and surface areas of samples are 5 cm and 19.6 cm², respectively.

b) Oyster shells were sulfated with 5 N of H₂SO₄.

Table 6. The effect of blending ratio of solidifying agent, oyster shells, coal ash, and 15 N NaOH solution on unconfined compressive strength

^{a)} Sample	^{b)} Solidifying agent (wt%)	Oyster shells (CaCO ₃) (wt%)	Coal ash (wt%)	15 N NaOH solution (wt%)	Unconfined compressive strength (kgf cm ⁻²)
1	15.6	11.8	35.1	37.5	3.9 ± 0.1
2	15.6	23.4	23.4	37.5	4.4 ± 0.6
3	15.6	35.1	11.8	37.5	9.6 ± 1.0
4	31.2	7.8	23.4	37.5	7.9 ± 2.1
5	31.2	15.6	15.6	37.5	17.6 ± 10.7
6	31.2	23.4	7.8	37.5	20.3 ± 6.4
7	46.9	3.9	11.8	37.5	23.8 ± 3.1
8	46.9	7.8	7.8	37.5	24.3 ± 2.3
9	46.9	11.8	3.9	37.5	27.3 ± 1.4

^{a)} The diameter and surface areas of samples are 5 cm and 19.6 cm², respectively.

^{b)} Solidifying agent composed of 5 N sulfuric acid-treated oyster shell (75 wt%) and clay (25 wt%).

3.7. 신규 고화재, 굴폐각, 석탄회로 구성된 뒷채움재 제조 및 성능 평가

기존에 사용되는 유동성 뒷채움재는 고화재인 시멘트, 자갈, 모래 및 현장토를 혼합하여 제조된다. 모래는 포졸란 반응에 필요한 실리카/알루미나 성분을 제공하고 자갈은 고화물의 강도를 유지하는데 이용될 수 있다. 본 연구팀은 신규 고화재, 천연 굴폐각, 및 석탄회를 다양한 비율로 혼합한 뒷채움재를 제조하여 그 성능을 조사하였다. 신규 고화재는 5 N 황산으로 처리된 굴폐각과 황토를 75:25 (wt%)의 비율로 배합된 것을 사용하였다. 탄산칼슘 재질의 천연 굴폐각과 석탄회는 각각 자갈과 모래의 역할을 할 것으로 판단되었다. 구성 성분들의 배합 비율이 다른 세 시료를 제조하고 이를 15 N 수산화나트륨 용액에 혼합시켜 공시체를 제조하였다. 양생 후 이들의 일축압축강도를 측정하여 Table 6에 나타내었다. 고화재 함량이 증가할수록 일축압축강도가 3.9 ± 0.1에서 27.3 ± 1.4 kgf cm⁻²로 최대 7배 증가하였다. 동일한 고화재 함량에서 석탄회 대비 천연 굴폐각 비율이 증가할수록 공시체의 일축압축강도가 최대 2.6배 증가하였다. 이는 고화재가 고화물 형성에 핵심적인 역할을 하고 천연 굴폐각도 고화물의 강도를 높이는데 상당한 기여를 한다는 것을 보여준다.

주목할 만한 점은 고화재, 천연 굴폐각, 석탄회 배합비율을 변화시킨 시료가 전 시험 범위에서 뒷채움재 최소 기준(> 3.5 kgf cm⁻²)을 모두 만족시킬 수 있다는 것이다. 이는 대량으로 발생하는 굴폐각과 석탄회, 황토를 이용하여 저가의 고화재 제조가 가능하고 이를 이용하여 다양한 성능의 뒷채움재 제조가 가능함을 시사한다.

4. 결론

굴폐각과 황토를 이용한 신규 고화재를 개발하였다. 신규

고화재는 5 N 황산으로 처리된 굴폐각과 황토(75:25, wt%)로 구성되었고 15 N 수산화나트륨 용액과 혼합 하여 형성된 고화물 공시체가 가장 높은 일축압축강도를 나타내었다. 신규 고화재, 천연 굴폐각, 및 석탄회가 다양한 비율로 혼합된 뒷채움재를 제조하였다. 고화재 함량 비율이 증가할수록 공시체의 일축압축강도가 증가하였다. 동일한 고화재 함량에서 천연 굴폐각 비율이 증가함에 따라 공시체의 일축압축강도가 증가하였다. 질량비로 고화재(46.9), 천연 굴폐각(11.8), 석탄회(3.9), 및 15 N 수산화나트륨(37.5)로 구성된 공시체가 가장 높은 일축압축강도인 27.3 ± 1.4를 나타내었다. 뒷채움재료 요구되는 규격이 3.5 ~ 7.0 kgf cm⁻²임을 감안하면 뒷채움재 제조에 신규 고화재가 효과적으로 사용될 수 있다. 황산처리 굴폐각 기반 고화재는 기존에 개발된 바 없고, 굴폐각을 활용한 경제성 있는 뒷채움재 개발뿐만 아니라 굴폐각의 산업적 활용도를 높이는 데 커다란 기여를 할 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 2015년 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학 (LINC) 육성 사업의 연구 결과물입니다.

References

- Cheon, S., Jeong, S., Lee, D., and Kim, D., "Mechanical Characteristics of Accelerated Flowable Backfill Materials Using Surplus Soil for Underground Power Utilities," *J. Korean Soc. Civil Eng.*, **26**(5C), 303-312 (2006).
- Kim, S. S., Park, Y. D., Chung, S. Y., and Han, S. J., "Making method of fluid soil," Korean Patent No. 10-0805676 (2008).
- Ryu, Y.-S., Han, J.-G., Chae, W.-R., Koo, J.-S., and Lee, D.-Y., "Development of Rapid Hardening Backfill Material for Reducing Ground Subsidence," *J. Geosynth. Soc.*, **14**(3), 13-20 (2015).
- Lee, K.-H., "Characterization of Flowable Fill with Ferro-Nickel Slag Dust," *J. Korean Academia-Industrial*, **18**(5), 16-21 (2017).
- Lee, G. S., Cho, G. H., Kim, D. Y., and Hwang, G. H., "Strategies for Eco-friendly Utilization and Industrialization of Fishery By-products," Korea Maritime Institute (2013).
- Kong, J.-Y., Jung, H.-S., Cho, S.-D., Kim, J.-H., Hyun, J.-H., and Chun, B.- S., "Evaluation on field Application of Controlled Low-Strength Materials Made of Coal Ash in Reclamation Site," *J. Korean Geotechnol. Soc.*, **28**(12), 27-39 (2012).
- Kuo, W.-T., Wang, H.-Y., Shu, C.-Y., and Su, D.-S., "Engineering Properties of Controlled Low-strength Materials Containing Waste Oyster Shells," *Constr. Build. Mater.*, **46**, 128-133 (2013).
- Liang, C.-F., and Wang, H.-Y., "Feasibility of Pulverized Oyster Shell as a Cementing Material," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2013, Article ID 8092473 (2013).
- Kim, M.-J., Wang, X., Lee, J. J., Lee, S. H., Kim, S. B., and Kim, C.-J., "Development of Flowable Backfill Material Using

- Waste Oyster Shell, Coal Ash, and Surplus Soil,” *Clean Technol.*, **19**(4), 423-429 (2013).
10. Yoon, H., Park, S., Lee, K., and Park, J., “Oyster Shell as Substitute for Aggregate in Mortar,” *Waste Manage Res.*, **22**, 158-170 (2004).
 11. Do, T. M., Kim, Y.-S., and Dang, M. Q., “Influence of Curing Conditions on Engineering Properties of Controlled Low Strength Material with Cementless Binder,” *J. Civ. Eng.*, **21**, 1774-1782 (2017).
 12. Oh, S.-H., Hwang, M.-H., and Shon, B.-H., “Recovery of Calcium Sulfate Hydrates from SDA Waste Sludge and Bag Filter Ashes,” *Int. J. Emerging Technol. Adv. Eng.*, **7**(2), 55-62 (2017).
 13. Abdullah, A., Jaafar, M. S., Taufiq-Yap, Y. H., Alhozaimy, A., Al-Negheimish, A., and Noorzaei, J., “The Effect of Various Chemical Activators on Pozzolanic Reactivity: A Review,” *Sci. Res. Essays.*, **7**(7), 719-729 (2012).
 14. Peng, X.-Y., Wang, Y.-Y., Chai, L.-Y., Shu, Y.-D., “Thermodynamic Equilibrium of $\text{CaSO}_4\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ System,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 249-252 (2009).
 15. Lopez-Delgado, A., Lopez-Andres, S., Padilla, I., Alvarez, M., Galindo, R., Vazquez, A. J., “Dehydration of Gypsum Rock by Solar Energy: Preliminary Study,” *Geomaterials*, **4**, 82-91 (2014).
 16. Kim, K. D., “Evaluation of Gypsum in Terms of Major and Toxic Trace Elements by ICP/OES and XRF Analysis,” *J. Korean. Soc. Environ. Anal.*, **12**, 1-5 (2009).
 17. Heisig, A., Urbonas L., Beddoe, R. E., and Heinz, D., “Ingress of NaCl in Concrete with Alkali Reactive Aggregate: Effect on Silicon Solubility,” *Mater. Struct.*, **49**, 4291-4303 (2016).