

시멘트 고결체의 양생수에 따른 강도특성 및 환경적 영향에 관한 연구 Strength Characteristics of Solidified Cement Grout on Curing Solution and Environmental Effects

천병식¹⁾, Byung-Sik Chun, 이재영²⁾, Jai-Young Lee, 김경민³⁾, Kyung-Min Kim

¹⁾ 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수, Professor, Dept. of Civil Engineering, Hanyang Univ.

²⁾ 서울시립대학교 도시과학대학 환경공학부 조교수, Assistant Professor, Dept. of Environmental Engineering, Univ. of Seoul

³⁾ 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정, Ph. D. Candidate, Dept. of Civil Engineering, Hanyang Univ.

SYNOPSIS : In this study, ordinary portland cement, slag cement and micro cement which have been used in the construction fields were evaluated for the environmental effects and compression strength characteristics for curing solution. To find the leaching of Cr^{6+} characteristics in cement grouts, Cr^{6+} content tests were performed for the raw materials(cement powder). In addition, Cr^{6+} leaching tests were performed for the homo-gel samples according to change of pH and each curing solution with the deionized water and leachate. Then, the unconfined compression strength tests were performed with the homo-gel samples and the amount of changed Cr^{6+} was measured by curing solution.

Key words : Cement, Environmental Effect, Cr^{6+} , Unconfined Compression Strength, Curing Solution

1. 서 론

고분자계열 약액에 비하여 상대적으로 독성이 약한 시멘트 계열 약액이 환경에 미치는 영향을 경미하게 다루어졌으나, 최근 일본에서 시멘트계열 약액을 사용한 공사현장에서 발암물질인 6가 크롬의 용출로 인하여 이에 대한 문제가 대두되어 일본 건설성에서는 이에 대한 규정이 발효되고 바로 본격적인 법적 조치에 들어감으로서 도처에 이로 인한 공사중단 사태가 야기되는 등 엄격한 규제가 되고 있는 실정이나 국내의 경우 이에 대한 연구가 부족한 실정이다.

또한 종래의 지반주입공법은 건설현장에서의 응급대책 또는 보조공법의 개념에서 점차 본격적이고 반영구적인 공법으로 사용되고, 적용범위가 확대되어 인구가 밀집된 도심구간에서의 지하철 건설과 같이 장기간에 걸친 대형공사 뿐 아니라 매립지와 같은 오염원의 차단 및 지반보강 공사, 호안 보강공사, 수원지 차수벽 공사 등 여러 분야에서 응용되어 사용되어지고 있는 실정이다(천병식, 1998). 그러므로 시멘트계 지반개량제로 인한 오염발생 특성 및 해안 또는 매립지와 같은 특수한 환경에서의 오염특성에 관한 연구가 필요할 것으로 사료되어진다.

따라서, 본 연구의 목적은 시멘트계 주입재가 가지고 있는 환경적 영향 및 양생수에 따른 강도변화 특성에 대하여 분석함으로써 지반주입시공시 주변환경을 고려한 적절한 주입재 선정을 위한 기초자료로써 활용하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 시멘트에서의 6가 크롬

일반적인 시멘트의 제조공정은 석회석, 점토, 철광석 등의 원료를 소정의 배합 비율로 혼합하여 분쇄하는 원료 처리 공정과 분쇄된 원료를 소성로에 투입하여 예열, 소성, 냉각 등을 거쳐 입상의 크링커로 만드는 소성 공정, 그리고 이것을 다시 석고와 함께 곱게 부수어 건축용 시멘트로써 완제품이 만들어지는 분쇄 공정으로 분류된다. 이 가운데 소성 공정은 원료가 고온에 의해 복잡한 화학 반응을 거쳐 크링커가 만들어지는 시멘트 제조 공정 가운데 가장 중요한 공정이 킬른(Klin)에서 이루어지는데, 여기에 1,000℃ 이상의 고온에서도 구조물이 연화되지 않으면서 강도를 유지하고 화학적 작용에 견딜 수 있도록 각종 내화물이 사용되어진다. 보통포틀랜드시멘트 킬른은 온도가 낮은 로의 앞부분에는 내화 점토질 벽돌이 사용되며, 온도가 높고 크링커의 마찰에 의한 마모와 반응용 상태의 크링커와 화학 반응이 이루어지는 부분에는 마그네시아와 크롬이 함유된 마그-크롬질 벽돌이 사용되고 있다. 이 과정에서 이 마그-크롬질 내화 벽돌에 함유된 크롬이 클링커가 생성되는 과정 중에 함유되는 것으로 알려지고 있다.

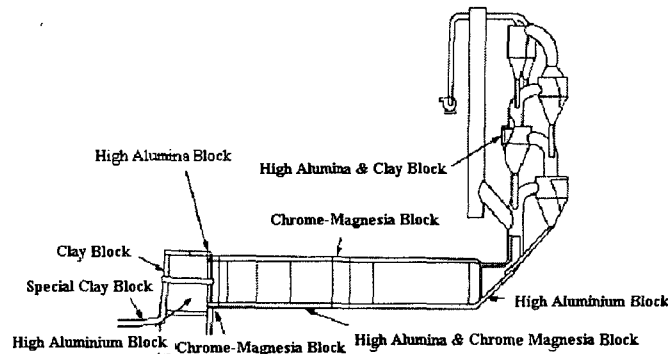


그림 1. 로터리 킬른 구조

2.2 시멘트와 6가 크롬 관련연구

시멘트는 넓은 뜻으로는 물질과 물질을 접착하는 물질을 말하고 있으나, 일반적으로는 토목·건축용의 무기질의 결합경화제를 의미한다. 그 중에서도 오늘날 흔히 시멘트로 불리는 것은 포틀랜드 시멘트다. 포틀랜드 시멘트의 주성분은 석회·실리카·알루미나·산화철 등이다. 시멘트는 주요 건설자재로서 콘크리트 또는 시멘트를 주원료로 한 2차 제품용으로 사용한다. 슬레이트·기와·기포 콘크리트·전주·관 등 생활주변에서 시멘트 제품은 흔히 볼 수 있다.

시멘트에 대한 연구는 주로 토목공학적인 측면에서 공학적 성질을 향상시키는데 집중되어 왔으며, 본 연구와 관련된 것으로서는 시멘트 제조상에 시멘트 클링커와 마그네시아 크롬질 내화벽돌간의 화학 반응으로 인한 시멘트 품질 저하에 관한 연구가 있었다. 그리고 Munchberg(1984)등은 마그네시아 크롬질 내화벽돌 내부에서 클링커 생성시 산화상태로 전환됨으로서 마그네시아 크롬질 벽돌에 함유된 3가크롬이 6가크롬으로 산화됨으로 시멘트 킬른 내부에 존재하는 6가 크롬의 최대 양은 164mg/kg이라고 하였다(Qotaibi et al, 1988; Wang et al, 2000). 국내의 시멘트에서의 6가 크롬 관련 연구로서는 내화벽돌 중의 크롬 성분이 제조과정 중에 포함되어 질 수 있으며, 이에 따라 보통 포틀랜드 시멘트에 약 10ppm 정도가 포함되어 진다고 하는 연구가 있다(천병식, 2001). 따라서 국내·외 요업 업계 및 연구계에서는 친환경적인 크롬-프리(Chrome-Free)마그네시아질 벽돌 또는 스피넬(Spinel)질 벽돌의 개발연구가 이루어지고 있으며, 일부 선진국에서는 일부 상용화가 이루어지고 있으나, 국내의 경우 대부분의 시멘트 로터리 킬른에는 마그네시아질 내화벽돌이 주로 사용되고 있는 실정이다.

2.3 규제법규 및 각종기준

표 1. 각 규제법규 및 크롬 기준(한국)

규제법령	규제기준구분	크롬(Cr)의 각종기준															
환경정책기본법	수질환경기준	6가크롬(Cr ⁶⁺) : 0.05 mg/ℓ 이하 (하천, 호소, 해역)															
대기환경보전법	특정대기 유해물질 -입자상물질	크롬 화합물 크롬 화합물(Cr) 1.0mg/sm ³ (모든 배출시설)															
수질환경보전법	특정수질 유해물질 오염물질의 배출허용기준	6가 크롬 화합물 <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th>구분</th> <th>Cr(mg/L)</th> <th>Cr⁶⁺(mg/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>청정</td> <td>0.5이하</td> <td>0.1이하</td> </tr> <tr> <td>가</td> <td>2이하</td> <td>0.5이하</td> </tr> <tr> <td>나</td> <td>2이하</td> <td>0.5이하</td> </tr> <tr> <td>특례</td> <td>2이하</td> <td>0.5이하</td> </tr> </tbody> </table>	구분	Cr(mg/L)	Cr ⁶⁺ (mg/L)	청정	0.5이하	0.1이하	가	2이하	0.5이하	나	2이하	0.5이하	특례	2이하	0.5이하
	구분	Cr(mg/L)	Cr ⁶⁺ (mg/L)														
청정	0.5이하	0.1이하															
가	2이하	0.5이하															
나	2이하	0.5이하															
특례	2이하	0.5이하															
	방류수 수질기준	크롬 : 2 mg/ℓ 이하, 6가크롬 : 0.5 mg/ℓ 이하															
유해화학물질관리법	유독물	크롬산염류 및 이를 함유하는 제제 (크롬산납 70%이하 제외)															
토양환경보전법	토양오염 우려기준	6가크롬 : 농경지 : 4 mg/kg 공장·산업지역 : 12 mg/kg															
	토양오염 대책기준	6가크롬 : 농경지 : 10 mg/kg 공장·산업지역 : 30 mg/kg															
폐기물관리법	광재, 분진, 폐주물사, 폐사, 폐내화물, 도자기 편류, 조각잔재물, 안정화 또는 고형화 처리물, 폐촉매, 폐흡착제, 오니에 함유된 유해물질	6가크롬 화합물 : 1.5 mg/ℓ (용출액)이상															
수도법	음용수 수질기준	6가크롬 : 0.05 mg/ℓ 이하															
먹는물 관리법	먹는물의 수질기준	6가크롬 : 0.05 mg/ℓ 이하															
	먹는샘물의 수질기준	6가크롬 : 0.05 mg/ℓ 이하															
지하수법	지하수 수질기준	6가크롬 : 생활용수 : 0.05 mg/ℓ 이하 농업용수 : 0.05 mg/ℓ 이하 공업용수 : 0.10 mg/ℓ 이하															

표 2. 음용수에 관한 크롬 기준(외국)

Country \ Class	U.S.A	Japan	England	WHO
Regal regulation	Total Cr 0.1	0.05 (Cr ⁶⁺)	0.05	0.05 (temporary)
Recommend regulation (a health point of view)	Child(10kg) Daily Standard : 1(Total Cr) 10day Standard : 1(Total Cr) Longterm Standard : 0.2(Total Cr) Adult(70kg) Lifetime Standard : 0.1(Total Cr)			

3. 시 험

3.1 시험재료

본 연구에서 사용된 재료는 현장에서 일반적으로 사용되어지는 시멘트종으로 A사의 보통포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement; 이하 OPC), 슬래그시멘트(Slag Cement; 이하 SC)와 B사의 마이크로시멘트(Micro-Cement; 이하 MC)를 사용하였다.

3.2 시험방법

3.2.1 6가 크롬 함유량시험

함유량 시험은 시료에 함유되어 있는 유기물을 분해하고 목적 성분을 측정 가능한 상태로 용출 시키는 전처리가 필요하다. 중금속 함유량 시험의 전처리는 여러 가지 방법이 있으며, 각각의 장단점이 있어서 시료의 성질, 목적 성분 등에 따라 적당한 방법을 선택한다. 특히, 유기물 등을 분해하는 전처리 조작이 필수적이며, 전처리에 사용되는 시약은 시험하고자 하는 목적 성분을 함유하지 않은 고순도의 것을 사용하여야 한다. 함유량 분석을 위한 전처리법의 선택은 대상 중금속에 따라서도 다르며 일반적으로 Cu, Zn, Cd, Mn, Ca, Mg, Ni 등은 (A)질산·과염소산법, (B)질산·염산 분해법 등을 적용한다. Cr, Fe 등은 (B)질산·염산 분해법 (C)질산·염산 끓임법 등을 적용하고, Pb, Al 등은 (C)질산·염산 끓임법 등을 적용한다. 상기 함유량 시험법 중 (C)질산·염산 끓임법이 보편적으로 많이 사용된다. 본 연구에서는 (C)질산·염산 끓임법을 사용하여 시험하였으며 분석법은 아래와 같다.

- ① 시료 2~5g을 비이커에 넣어 질산 15ml와 염산 45ml를 가한다.
- ② 시계접시를 덮은 테프론 비이커를 이용한다.
- ③ 내용물이 5~10ml가 될 때까지 천천히 끓인 후 방냉한다.
- ④ 메스플라스크에 부은 후 100ml로 조정한다.
- ⑤ 곧바로 1.0 μ m 유리섬유여지로 여과한 후 그 여액을 사용하여 분석한다.

3.2.2 pH의 변화에 따른 6가 크롬 용출시험

중금속의 용출 경향에 영향을 주는 인자로서는 여러 가지가 있으나 그 중에서도 pH는 중금속의 용출에 가장 큰 인자라고 할 수 있다. 현재 폐기물 및 토양오염 공정시험법상에서는 중성범위의 pH를 기준으로 한 시험법을 규정하고 있으나, 자연환경에 따른 pH의 변화를 감안한다면 일률적인 적용은 문제가 있으며, 특히 매립지의 경우 초기 매립 시 pH의 범위가 4~5로서 약산성을 띄는 점을 감안한다면 실제 현장에서는 시험법상의 중금속 용출량 보다 더 많은 중금속이 용출될 수 있는 가능성을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 pH에 따른 6가 크롬의 용출특성을 파악하기 위해 시료의 진탕 과정에서 임의로 pH를 일정하게 조절하여 6가 크롬의 용출경향을 시험하였다.

3.2.3 양생수에 따른 호모젤의 강도시험

그라우트 공시체 양생수에 따른 영향을 실험하기 위한 호모젤의 제조 배합비는 일반적으로 주입공사 현장에서 사용되는 표준 배합비를 사용하였으며, 공시체 제작은 5cm×5cm×5cm 큐빅몰드를 사용하여 제작하였다. 몰드는 약 2시간이 경과한 후 탈형하였으며, 양생수에 따른 일축압축 강도의 영향 및 6가 크롬의 용출특성을 알아보기 위하여, 초순수, 침출수에 각각 양생을 시켰다. 호모젤의 제작을 위한 배합비는 다음의 표 3과 같으며, 양생수로 사용된 침출수의 성상은 표 4와 같다. 사용된 침출수는 S 매립지의

표 6. 한국 표준용출시험법(KSLT:Korea Standard Leaching Test)에 의한 토양 및 폐기물의 6가 크롬 용출 농도

Item	Method	KSLT of Waste		KSLT of Soil	
	State	Homo-gel(mg/ℓ)		Sand-gel(mg/kg)	
OPC		0.55		4.85	
SC		0.32		3.26	
MC		0.23		2.35	
Regulation Concentration		1.5		Regulation A	Regulation B
				4/12	10/30

※ Regulation A : Regulation of Soil Apprehension Concentration

Regulation B : Regulation of Soil Counterplan Concentration

호모겔의 폐기물 공정 시험법을 통한 6가 크롬 용출시험 결과 규제기준인 1.5mg/ℓ보다 적은 양이 검출되었다. 토양오염 공정시험법을 통한 샌드겔의 6가 크롬 용출시험 결과는 OPC가 4.85mg/ℓ로 'A' 지역의 우려기준인 4mg/kg보다 높게 검출되었다. 실험결과 6가 크롬의 용출량은 OPC > SC > MC의 순으로 나타났다.

4.1.3 pH에 따른 6가 크롬 용출량

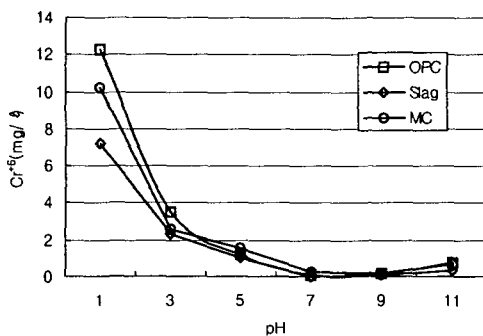


그림 2. pH별 용출실험 결과

산성비 또는 침출수의 pH 변화에 따른 그라우트재의 6가 크롬 용출량을 살펴보기 위하여, 3종의 시멘트에 대한 pH별 용출실험을 한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는 바와 같이, pH 3이하의 강산성에서 6가 크롬의 용출량이 급격히 늘어나는 것을 알 수 있으며, pH 11 이상의 강염기에서도 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 일반적인 중금속의 용출 경향과 비슷한 결과로서 pH가 6가 크롬의 용출 큰 영향을 줄 수 있다는 점을 알 수 있으며, 그라우트가 시공되어지는 지역이 매립장 또는 주변일 경우 매립지 분해단계 중 산생성 단계에서 침출수의 pH가 빈번히 pH 4 이하가 되는 점을 감안하였을 때, 실제 용출실험 결과

보다 더 많은 6가 크롬이 용출되어 질 수 있다는 것이 예상되어진다.

4.2 양생수에 따른 그라우트재의 특성변화

4.2.1 강도시험

그림 3과 그림 4는 물시멘트비에 따른 압축강도의 변화를 도식한 것이다. 각각에서 양생일수가 7일 일 때보다는 28일 일 때가 더 크게 나타났으며, 시멘트의 함량이 증가할수록 강도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 침출수 중에서 양생을 시켰을 경우, 초순수에 양생을 시켰을 때 보다 초기 강도발현이 현저히 낮았으며, 이는 물시멘트비가 증가할수록 더 강도발현이 낮게 나타났다. 시멘트의 종류에서는 OPC가 침출수로 인해 초기강도 발현이 초순수 중에 양생시킨 경우와 비교하여 낮게 나타나 침출수로 인한 시멘트의 수화작용이 저해되었음을 알 수 있었다. 이에 비해 SC의 경우 초순수 중에 양생시킨 경우와 별 차이가 없었다. 이를 통해 양생수가 그라우트 공시체의 강도발현에 큰 영향을 미칠 수 있다는 점을 알 수 있었다.

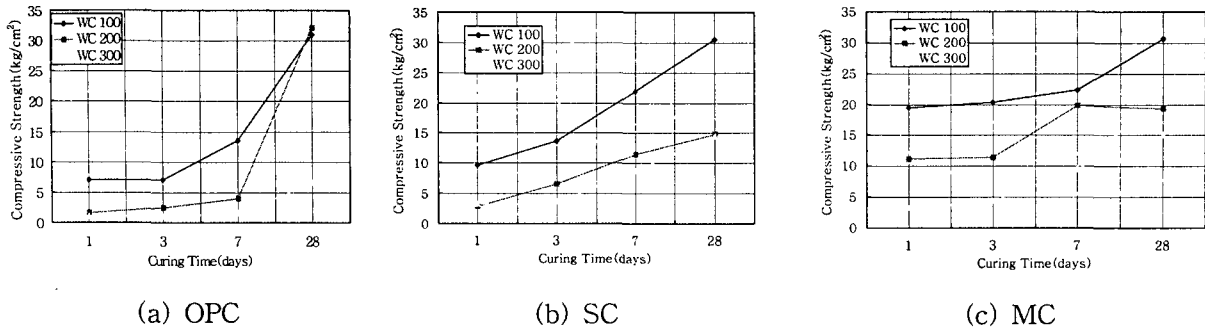


그림 3. 시멘트별 물시멘트비에 따른 압축강도의 변화(초순수 양생)

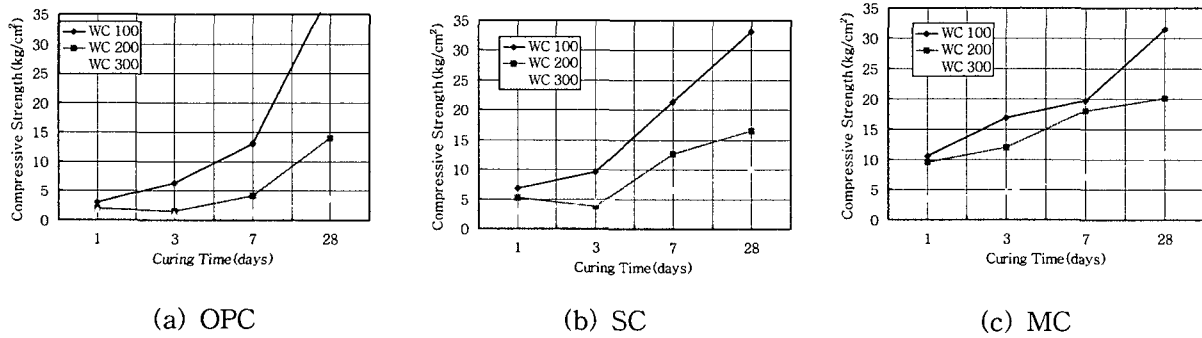
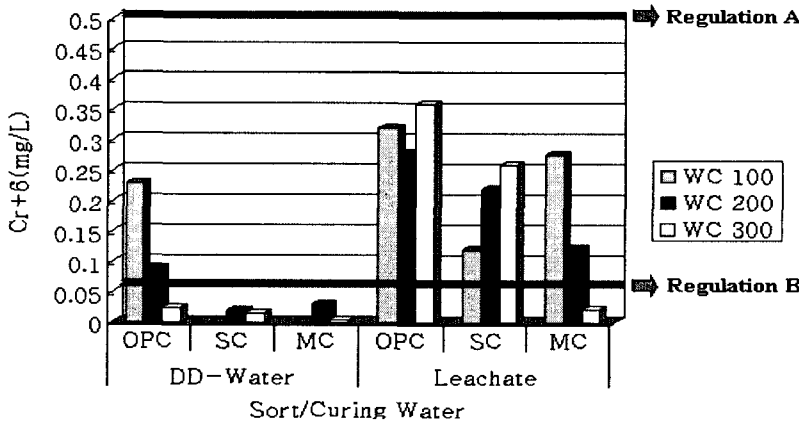


그림 4. 시멘트별 물시멘트비에 따른 압축강도의 변화(침출수 양생)

4.2.2 양생수에 따른 6가 크롬의 용출



※ Regulation A : The Water Environmental Preservation Law
Regulation B : The Ground Water Preservation Law

그림 5. 각 양생수에 28일간 침출시킨 후 6가크롬 분석결과

현재 국내 수질환경보전법 상에서는 배출수 수질 기준으로 6가 크롬을 0.5mg/l로 규정하는데, 실험 결과 측정값이 규제치 보다는 낮게 나타났으나, 지하수 보전법의 규제기준인 0.05mg/l와 비교하였을 때, 침출수 중에 양생시킨 경우 W/C 300% MC 호모젤을 제외하고는 규제값을 최고 7배 이상이 검출되었으며, 초순수 중에 양생시킨 W/C 100, 200% OPC 호모젤의 역시 지하수 보전법의 규제값 보다 최고 4배 이상 검출되었다. 이는 그라우트재가 주입초기에 지하수 등과의 접촉을 통해 6가 크롬의 용출 가능

그라우트 호모젤과 양생수를 부피 비로 1:10으로 하여, 초순수와 침출수 중에 28일간 침출시킨 후, 각각의 양생수를 수질오염공정시험법을 통하여 6가 크롬을 분석한 결과는 그림 5와 같다.

그림 5의 결과를 살펴보면, 앞서 초순수가 아닌 침출수 중에 양생시켰을 경우 호모젤의 강도발현에 있어 차이를 보인 것처럼, 호모젤에서 양생수로 용출된 6가 크롬의 양은 초순수 중에 양생시킨 경우 보다 침출수 중에 양생시켰을 경우에 최고 10배 이상 더 많이 검출되어 양생수가 강도 뿐 아니라 6가 크롬의 용출량에 영향을 줄 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

성이 있다는 것을 알 수 있으며, 침출수 등은 이러한 6가 크롬의 용출량을 증가시킬 가능성이 있다는 것을 짐작할 수 있다.

5. 결론

지반개량을 위한 그라우팅으로 인한 6가 크롬의 발생특성을 알아보기 위해 원재료 및 호모겔 공시체에 대한 분석을 통해 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 시멘트에서의 6가 크롬 함유량 실험을 통하여 보통포틀랜드시멘트에 최고 25.3mg/kg 함유된 것을 확인함으로써 그라우트 공법이 반현탁액 상태의 그라우트재를 지반에 주입하는 점을 감안했을 때, 6가 크롬으로 인한 지하수 및 토양 오염문제가 발생할 수 있을 것으로 판단되어진다.
- (2) 그라우트 원재료 및 호모겔의 폐기물 용출시험에 의한 실험결과, 폐기물 관리 기준인 1.5mg/l 보다 적었으나, 샌드겔의 토양오염 공정 시험법에 의한 실험결과, 보통포틀랜드시멘트로 만든 샌드겔의 경우 토양오염기준 중 'A'지역 우려기준 4.0mg/kg 보다 높은 4.85mg/kg이 나타났으며, 슬래그시멘트 및 마이크로시멘트 샌드겔 역시 기준치에 가까운 값이 용출되어 그라우트로 인한 토양오염의 가능성이 있음을 확인하였다. pH에 따른 6가 크롬 용출실험 결과, pH 3 이하의 강산성에서 6가크롬의 용출량이 급격히 늘어나는 것을 알 수 있으며, pH 11 이상의 강염기에서도 증가하는 경향을 보여, 그라우트가 시공되는 지역이 매립장 또는 주변인 점을 감안할 경우 매립지 분해단계 중 산생성 단계에서 침출수의 pH가 빈번히 pH 4 이하가 되는 점을 감안하였을 때, 실제 용출실험 조건에서 보다 더 많은 6가 크롬이 용출될 수 있을 것으로 사료되어진다.
- (3) 양생조건에 따른 그라우트 공시체의 영향을 살펴보기 위한 강도 및 6가크롬 용출량 변화 실험결과, 침출수 중에 양생시킨 공시체의 강도발현이 초순수 중에 양생시킨 경우 보다 초기강도가 현저히 낮았으며, 이는 물시멘트 비가 증가할수록 강도가 감소되었으며, 재료에 따라서는 보통포틀랜드시멘트 > 마이크로시멘트 > 슬래그시멘트 순으로 강도 감소율이 크게 나타났다. 6가 크롬의 용출량 역시 침출수 중에 양생시킨 경우가 초순수 중에 양생시킨 경우 보다 많이 용출되었다. 이와 같은 결과에서 매립지와 같은 특수한 현장에서는 일반 현장과는 다른 시멘트 재료 선정 및 배합비 산출이 필요할 것으로 사료되어진다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 한국과학재단의 "고성능 주입재에 의한 연약지반처리공법 연구(과제번호 R01-2000-00366-4009-0400-6262-9000)" 연구비 지원에 의한 연구성과의 일부임을 밝히며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 천병식(1998), *최신지반주입공법-이론과 실제-*, 건설연구사, pp.313~334
2. 천병식(2001), "지반개량 재료로서의 시멘트 사용에 의한 지반오염문제 및 대책", 기술기사, *한국지반공학회지*, Vol 17, No.8, , pp.19~22
3. Z. Qotaibi et al(1988), *Analysis of Magnesia Chrome Refractories Weard in a Rotary Cement Cement Kiln*, Ann. Chim. Sci. Mat, 23, pp.169~172
4. Wang, C. Vipulanadan(2000), *Solidification/stabilization of Cr(VI) with Cement Leachability and XRD analyses*, Cement and Research 30, pp358~389