

항구성 그라우트 재료는 기재(基材)의 종류에 따라 대략 3가지 타입으로 구분되고 있는데, ①특수시멘트 무기질계(현탁액형), ②특수규산소다 + 초미립자 포졸란계(현탁액형), ③콜로이드 실리카계 (현탁액형, 용액형)가 각각 그것들이다. 이들중 특히 콜로이드 실리카계는 그라우트의 주요 용탈물질인 알칼리성분을 포함하지 않기 때문에 내구성과 관련한 특성이 매우 탁월할 뿐 아니라 다른 타입의 항구그라우트의 경우 현탁액형의 그라우트로만 적용될 수 있음(항구성의 발현이 시멘트 또는 유사 무기분체에 의하기 때문)에 비해 용액형 그라우트로서도 사용될 수 있어 그 응용범위가 보다 넓은 장점 또한 있다. 외국의 경우를 보면 이 실리카콜로이드계의 항구그라우트가 다양한 형태로서 제품화 및 주입공법화 되어 있긴 하나 시멘트를 공용하는 현탁액형 보다는 용액형 그라우트로 주로 활용되고 있는데 그러한 주된 이유는 시멘트를 공용하면 고강도의 겔이 얻어짐에도 불구하고 실제 적용시에 시멘트와 실리카콜로이드가 너무 급격히 반응하여 겔타임의 조절이 어려운 점 등, 주입공정을 관리하기 매우 까다롭기 때문이다. 다시말해 성능이 매우 우수한 항구그라우트제라 할 수 있는 실리카 콜로이드계가 실제 적용에 있어서의 문제점들로 인해 주로 지반보강 목적(현탁액형 그라우트)보다는 항구적 차수나 액상화방지 등의 목적(용액형 그라우트)으로 주로 사용되고 있으므로 이러한 면을 해소하여 실리카 콜로이드계 주입재를 현탁액형 그라우트로 적용할 수 있는 기술의 개발은 매우 중요한 일이라 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 면을 고려하여 용액형 그라우트로는 물론이고 현탁액형 그라우트로서 사용될 수 있는 새로운 화학조성을 갖는 실리카 콜로이드 용액 및 그 제조공정을 개발하였고, 이어서 원활한 겔타임 조절을 할 수 있는 배합조건을 규명하였다. 또한 이러한 배합에 의해 얻어지는 그라우트 겔의 제반 공학적 특성(일축압축강도, 용탈성, 내구성 등)을 규명함과 동시에 기존의 그라우트들과 그 성능을 비교함으로써 항구 그라우트로서의 실제 적용가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 항구그라우트용 실리카 콜로이드의 제조방법 및 특징

2.1 항구그라우트용 실리카 콜로이드의 제조

본 연구에서 개발한 항구 그라우트의 기재인 실리카 콜로이드의 제조는 다음의 3단계 공정 즉, (1)단계: 규산염으로부터 탈알칼리에 의한 산성 실리카졸의 제조, (2)단계: pH 조절에 의한 중성화 및 가열숙성에 의한 실리카 콜로이드 입자성장 공정, (3)단계: 적정농도로의 농축공정을 통해 제조하였는 바 각각의 구체적인 공정 및 조건은 다음과 같다. 이 때 최종적인 실리카 콜로이드는 가능한 한 입자가 크게 성장될수록 물성에 유리하므로 이에 부합되도록 제조공정을 유도하였다.

2.1.1 규산나트륨염으로부터 탈알칼리에 의한 산성 실리카졸의 제조

항구그라우트용 실리카 콜로이드를 얻기 위한 첫번째 공정으로 규산나트륨염으로부터 양이온교환수지(Cation Exchange Resin : CER) 충전컬럼 통과에 의한 아래의 반응식과 같은 이온교환공정을 통해 알칼리 성분을 제거하여 산성 실리카졸 용액을 제조하였다.



당 공정의 조건으로는 실리카 함량기준으로 약 5중량%인 희석규산나트륨을 사용하여 시료에 대하여 중량대비 40% 이상의 술폰산계 양이온교환수지를 접촉시켜 용액의 최종 pH가 3.0 미만이 되도록 처리하였다. 그림 1. 에 나타낸 바와 같이 희석규산나트륨의 농도가 5%이상으로 희석될 경우에는 이온교환용 양이온교환수지에 응집, 석출되어 수율이 낮아짐은 물론 이온교환수지의 수명을 떨어뜨리기 때문에 바람직하지 않으며, 반면에 희석규산나트륨의 농도가 5%이하로 희석될 때에는 수득율의 향상에 의한 장점보다는 처리량이 많아지는 단점이 있으므로 5% 정도의 희석농도가 바람직한 것으로 생각되었다. 한편, 이온교환된 최종 용액의 pH 가 3.0 이상이 될 경우에는 2~3일내에 자체경화가 일어나 원활

한 후속공정에 부정적 영향을 미쳐 바람직하지 않은 반면 pH 2.8~2.9 의 범위에서는 10일이상 안정한 상태를 유지하였는 바 사용에 적합한 것으로 판단되었다. 결과적으로 당 공정을 통해 약 5중량%의 pH 2.8~2.9 의 산성실리카졸을 얻어 후속공정에 이용하였다.

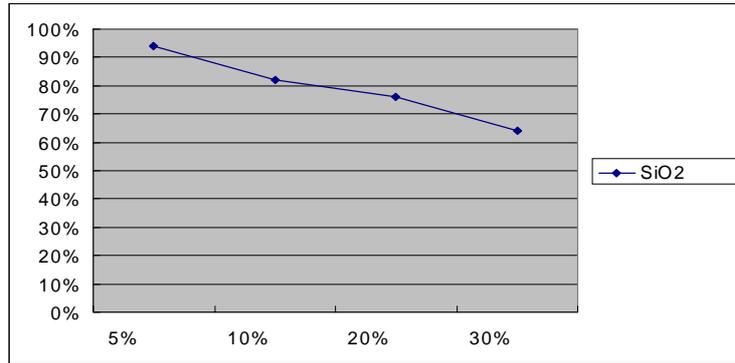


그림 1. 물유리 희석농도에 따른 산성 실리카졸의 수득율

2.1.2 pH조정에 의한 산성실리카졸의 중성화 및 가열속성에 의한 실리카콜로이드 성장 공정

앞절에서 설명한 바와 같이 물유리의 탈알칼리에 의해 생성되는 탈알칼리액의 pH는 3.0 이하로 얻어지는 것이 공정상 바람직한데(pH가 높으면 탈알칼리가 완전히 이루어지지 않은 것이며 pH가 3.0 이상으로 탈알칼리가 된 경우는 가사시간이 너무 짧으므로 자체 경화가 일어날 수 있으므로), 이는 다시 탈알칼리 실리카가 추후 물성향상을 위해 축합반응 성장공정을 거쳐야 하므로 안정상태인 약알칼리상태(pH ≥ 9) 로 조정되어야만 한다. 이를 위해 첨가되는 것은 대개 미량의 암모니아나 물유리로서 가능한데 본 연구에서는 이 두 가지를 모두 이용하여 pH를 조정한 후 방치시간에 따른 conductivity와 pH의 변화를 아래의 그림 2.에 나타내었다.

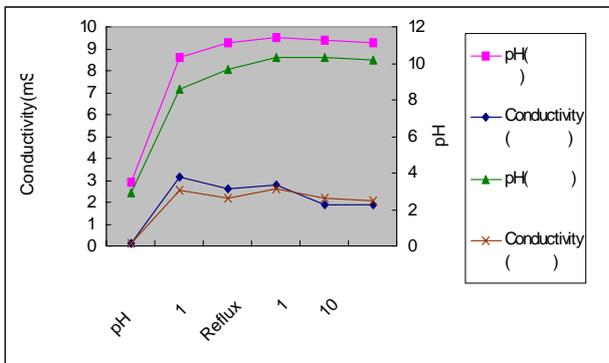


그림 2. 후속공정에 따른 pH 및 conductivity의 변화

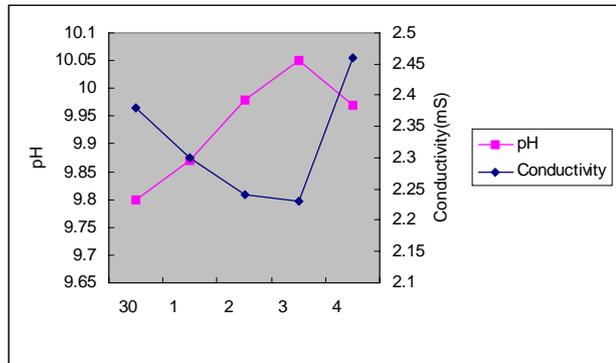


그림 3. 환류반응시간에 따른 실리카콜로이드의 특성변화

이상의 실험결과에 따르면 pH를 상향조정하면 conductivity도 증가하여 처음 약 0.6mS 에서 약 2mS 로 conductivity 증가를 나타내는데 암모니아의 경우 하이드록시암모늄염 (NH_4^+OH)의 이온형성에 의한 것이며 물유리의 경우는 별도 추가하는 물유리중의 Na^+ 에 의한 것인 바, 추가되는 양(약 0.1% 이하)을 고려할 때 이것이 최종 실리카 콜로이드의 성능에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었으나 본 연구의 취지상 암모니아로 pH를 조절하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다. 그림 2.에 나타난 바와 같이 후속공정 및 이후 시간경과에 따라 조정된 pH의 변화를 관찰하였으나 pH 및 conductivity는 큰 변화없이 안정화되었다.

한편, pH가 약알칼리로 조정된 탈알칼리 실리카액은 분자쇄의 성장 (실록산축합반응 및 콜로이드 회합)을 위해 일정시간 가열을 요한다. 그림 3.에 50°C 에서 환류반응시간에 따른 액의 특성변화를 나타내었다. 약3시간 경과하면 pH는 최고, conductivity는 최저에 도달함을 알 수 있었는데 이는 실록산 축합

반응에 의한 산 작용기의 감소로 인한 것으로 추정되며, 그 이상 반응시키면 오히려 pH가 낮아지고 conductivity가 상승하는데 이는 과잉반응에 의해 해중합반응이 일어나 다시 산 작용기가 생성되기 때문인 것으로 판단되었는 바 결과적으로 최적 실리카 콜로이드 성장반응조건은 50°C 로 약3시간 동안 가열하는 조건임을 알 수 있었다.

2.1.3 농축 공정

농축공정은 전술한 환류숙성공정까지 거친 실리카 콜로이드 용액의 농도가 상대적으로 낮으므로 이를 그라우트로 최종사용할 수 있는 정도의 실리카 콜로이드 농도로 조정하기 위해 필요로 된다. 일반적으로 실리카 콜로이드 용액의 농축에 사용되는 방법은 1)강제순환증발법, 2)감압증발법, 3) UF 법(한외여과법), 4) RO법(역삼투막법) 등이 있는데, 본 연구에서는 새로운 농축방법으로서 용액중에 물만을 흡착하는 초흡수성 고분자를 이용하였는 바 초흡수성 고분자의 일종인 sodium acrylate-acrylamide copolymer 계(SAC)분말수지를 실리카 콜로이드 용액에 약 3~5중량%를 분산시켜 팽윤시켰다가 이를 가압여과하여 실리카 콜로이드 용액을 배출하고 이때 배출되는 용액의 양을 조절함으로써 농도를 조절하는 방법을 사용하였다. 이러한 방법을 사용할 경우의 농축수득율은 93.7%에 달하였으며 여타 방법에 의한 수득율(통상 90~95%)과 비슷한 수준임을 알 수 있었으며, 이 방법에 의한 실리카 콜로이드 용액의 농도는 45.3% 까지 충분히 고농축화 할 수 있었다.

2.2 제조된 실리카 콜로이드 용액의 특성

이상의 제조공정을 통해서 얻어진 실리카 콜로이드 용액의 특성을 검토하기 위하여 비중, 점도 및 콜로이드의 입경을 조사하였다. 30% 실리카콜로이드의 경우 비중은 1.22, 점도는 4.2cps (25°C)를 나타내었다. 한편, 실리카 콜로이드 입자의 평균 입자경을 Dynamic Light Scattering (DLS)원리를 이용한 Submicron Particle Size Analyzer(모델명 90PLUS)를 통해 측정하였는 바, 동일조건인 경우라 할지라도 제조시마다 약간의 오차를 나타내었는 바 입자경의 분포는 23~64 nm 이었고 누적분포에 의해 산출된 평균입자경은 최소 45.9nm, 최대48.4 nm 의 것들이 얻어졌다. 이것은 일반적인 용도의 실리카 콜로이드 용액의 평균입자경이 통상 30nm 이하인 점을 비교할 때 상당히 높은 입자 크기를 갖는 것을 알 수 있었으며, 크기가 클수록 SiO₂의 밀집도가 큰 점을 고려할 때 압축강도, 내구성 등 그라우트 경화체의 최종 물성에 긍정적 영향을 미칠 것으로 사료되었다.

3. 실리카 콜로이드의 경화배합조건 및 특성 규명

3.1 실리카 콜로이드의 겔타임 특성

실리카 콜로이드를 지반주입재로 활용하기 위하여 이것이 배합재와 혼합될 때 적절한 겔타임을 가져야 하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 실리카 콜로이드가 용액형 주입재 및 현탁액형 주입재로 모두 사용되는 것을 전제로 하여 각각에 적합한 경화체의 사용시에 겔타임 특성에 대하여 조사하였다.

3.1.1 용액형 배합시 겔타임 특성 (비시멘트계 경화제의 사용)

일반적으로 용액형 그라우트는 차수전용이 목적이고 특히 지반의 토질이 매우 조밀한 토사에 적용되는 것으로 겔타임이 광범위하게 조절될 수 있어야 한다. 본 연구에서는 실리카 콜로이드나 규산소다계

의 물질에 대해 경화특성을 나타내는 것으로 알려져 있는 몇가지 경화제를 선정, 배합양을 조절하면서 각각 겔타임을 측정하였는 바, 이때 사용된 실리카 콜로이드는 실리카 함량 30%의 평균 입경 46.2~47.9 nm의 것들을 혼합사용하여 20±0.5 °C에서 측정하였으며 그 결과를 표 1. 에 나타내었다.

표 1. 경화제의 종류 및 배합양에 따른 용액형 실리카 콜로이드 그라우트의 겔타임 및 겔상태

A 액 30% 실리카 콜로이드 (g)	B 액					겔타임	겔상태 (육안관찰)
	물 (g)	NaHCO ₃ (g)	MgSO ₄ · 7H ₂ O (g)	NaCl	CaCl ₂		
24	16.8	1.0				12시간이상	양호
24	16.8	1.0	0.4			120초	양호
24	16.8	1.0	0.5			55초	양호
24	16.8	1.0	0.7			25초	양호
24	16.8	1.0	1.0			15초	완전겔화전 석출
24	16.8	2.0				약25분	양호
24	16.8	0.6	0.3			100초	양호
24	16.8	0.6	0.4			12초	양호
24	16.8	0.6	0.5			5초	양호
24	16.8			1.0		약30분	양호
24	16.8			1.0	0.1	즉시	석출 불균질 겔
24	16.8			1.0	0.2	즉시	석출 불균질 겔
24	16.8			1.5		75초	양호
24	16.8			1.7		30초	양호
24	16.8			2.0		8초	부분적으로 엉김
24	16.8				0.1	즉시	석출 불균질 겔
24	16.8				0.2	즉시	석출 불균질 겔
24	16.8		0.2			12시간 이상	양호
24	16.8		0.3			즉시	석출 불균질 겔
24	16.8		0.4			즉시	석출 불균질 겔
24	16.8		0.5			즉시	석출 불균질 겔

표 1. 의 실험결과에서 볼 수 있듯이 염화칼슘이나 황산마그네슘과 같은 2가금속염을 단독으로 사용할 경우에는 극히 소량만 첨가되어도 겔타임이 지나치게 단축되어 적용이 곤란함을 알 수 있었던 반면, NaCl 이나 NaHCO₃ 와 같은 1가염의 경우는 단독사용 또는 2가염과 혼용할 경우 사용량에 따라 수초에서부터 수십분까지 겔타임이 조절되는 것으로 확인되었다. 따라서 용액형 그라우트의 경우 이와 같은 겔타임 조정제를 통해 겔타임을 수초에서 수십분의 범위에서 자유로이 조절할 수 있음을 알 수 있다.

3.1.2 현탁액형 배합시 겔타임 특성 (시멘트계 경화제의 사용)

시멘트계 현탁액을 혼합하여 사용하는 현탁액형 그라우트 배합의 경우 겔타임에 대하여 조사하였다. 이 경우 시멘트의 종류와 관계없이 별다른 첨가제를 첨가하지 않을 경우 실리카 콜로이드와 시멘트 현탁액 사이에 급격한 반응이 발생하여 혼합하자마자 바로 석출되어 버리기 때문에 겔타임을 조절할 수 없다. 따라서 겔타임을 조절하기 위하여 별도의 겔타임 조정제가 요구되었는 바 음전하를 띠고 있는 실리카 콜로이드 이온 이중층을 안정화시킬 수 있는 물질인 탄산염계 화합물을 소량 첨가할 경우 급격한 겔화를 지연시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그림 4 와 5 는 각각 실리카 농도 10% 및 15%인 실리카 콜로이드 용액 20ml에 탄산염 첨가량을 변화시키면서 슬래그시멘트와 보통시멘트 현탁액 20ml(시멘트 함량 30중량%의 현탁액)과 배합했을 때 측정한 겔타임 결과이다. 이 결과에 따르면 10% 실리카 함량의 실리카 콜로이드의 경우에는 탄산염 첨가량의 조정에 따라 겔타임을 120초 수준까지 지연시킬 수 있으

며, 15% 실리카함량의 고농도 실리카 콜로이드의 경우에는 100초 정도까지 겔타임을 지연시킬 수 있음을 알 수 있다.

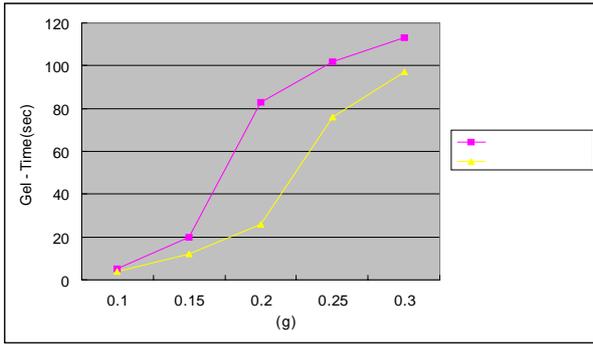


그림 4. 탄산염 첨가량에 따른 겔타임 변화추이 (실리카 농도 10%의 콜로이드 용액의 경우)

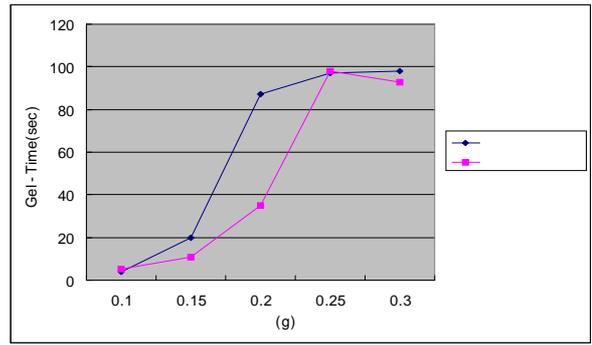


그림 5. 탄산염 첨가량에 따른 겔타임 변화추이 (실리카 농도 15%의 콜로이드 용액의 경우)

따라서, 일반적으로 저압주입용 현탁액형 약액주입공법이 대개 수초에서 1-2분 정도의 겔타임 조절을 통해 지반주입을 실시함을 비취볼 때 본 연구에서의 실리카 콜로이드 현탁액형 그라우트의 경우 일정범위내에서 자유로이 겔타임을 조절되기 때문에 저압주입공법으로서 본 주입재가 충분히 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

3.2 실리카 콜로이드 그라우트 겔의 강도 특성

전술한 바와 같이 실리카 콜로이드는 용탈물질을 거의 포함하고 있지 않기 때문에 밀실한 겔이 생성되므로 강도 등 기계적 물성이 매우 우수할 것으로 예상되었다. 따라서 본 연구에서 제조한 실리카 콜로이드 그라우트와 기존의 물유리계 그라우트제와 동일한 고형분의 조건하에서 현탁액형 호모겔을 제작하여 표 2. 와 같이 일축압축강도를 측정, 비교하였다.

표 2. 실리카 콜로이드 호모겔(PSG)의 일축압축강도 및 기존 물유리계 호모겔과의 비교

A		B			Gel-time	(3 kgf/cm ²)	(7 kgf/cm ²)	(28 kgf/cm ²)
3 (g)	(g)	(g)	(g)	(g)				
70	50	84	30	10	25	15.3	13.2	18.6
A		B			Gel-time	(3 kgf/cm ²)	(7 kgf/cm ²)	(28 kgf/cm ²)
15% S/C (g)	(g)	(g)	(g)					
120	1.1	84	40		22	45.7	49.1	54.5
A		B			Gel-time	(3 kgf/cm ²)	(7 kgf/cm ²)	(28 kgf/cm ²)
15% S/C (g)	(g)	(g)	(g)					
120	0.9	84	40		25	34.1	44.6	55.4

* S/C : Silica Colloid

표 2.에서와 볼 수 있는 바와 같이 본 연구에서 제조된 실리카 콜로이드 그라우트 겔의 강도는 기존 물유리계 그라우트(OOO 공법 완결형)와 비교하여 약 3배의 강도를 나타내었으며, 이러한 현상은 실리카 콜로이드의 농도, 시멘트의 종류 및 사용량 등과 관계없이 동일한 고형물질 농도 조건하에서 실리카 콜로이드 그라우트가 물유리계 그라우트에 비해 월등히 우수한 강도 특성을 나타냄을 확인하였다.

3.3 실리카 콜로이드 그라우트 겔의 내구성

전술한 바와 같이 실리카 콜로이드 그라우트의 궁극적 목적은 항구그라우트로서 적용함에 있다. 따라서 이 그라우트 겔의 내구성과 관련한 성능을 측정하는 것은 가장 중요하다. 본 연구에서는 내구성과 관련한 측정으로 그라우트 겔의 수침시 침적수의 상태변화, 겔의 중량 변화, 겔의 밀도 변화, 강도 변화 등을 측정함과 동시에 기존 물유리계 그라우트 겔과 비교, 평가하였다.

3.3.1 그라우트 겔 침적수의 pH 변화

그라우트 겔(3시간 기건후)을 담근 침적수의 시간경과에 따른 pH 변화를 조사한 결과를 그림 6 및 7에 나타내었다.

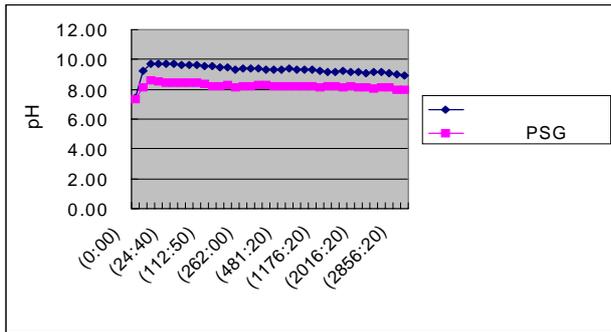


그림 6. 실리카 콜로이드 그라우트와 기존 완결형 물유리계 그라우트의 침적수 pH 변화 비교

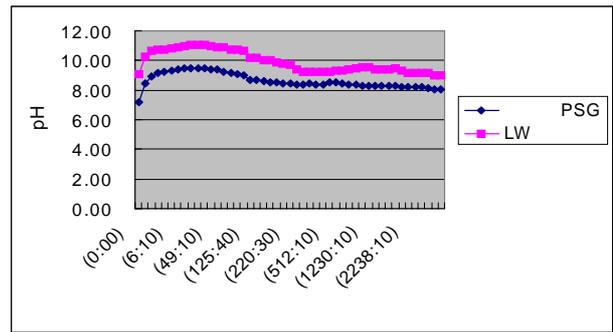


그림 7. 실리카 콜로이드 그라우트와 기존 LW 그라우트의 침적수 pH 변화 비교

관찰결과에서 알 수 있듯이 실리카 콜로이드 그라우트 겔의 침적수는 pH가 미미하게 증가하였으나 물유리계 그라우트들의 경우에는 pH 상승이 상대적으로 커서 많은 양의 알칼리 물질이 용탈되는 반면 실리카 콜로이드 그라우트 겔은 상당히 안전함을 간접적으로 보여 주었다.

3.3.2 수침된 그라우트 겔의 중량 변화

동수 및 정수중에 수침후 그라우트 겔의 시간경과에 따른 중량변화를 각각 관찰하였는 바, 그림 8 및 9에 실리카 콜로이드 및 기존 물유리계 그라우트 겔의 중량변화 추이를 함께 측정하여 비교하였다.

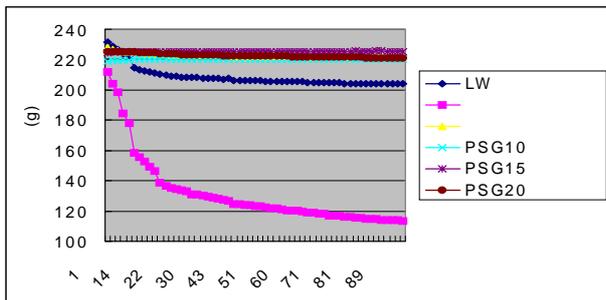


그림 8. 수침경과에 따른 겔의 중량변화(동수중)

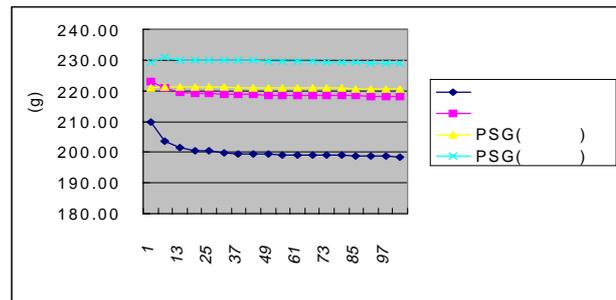


그림 9. 수침경과에 따른 겔의 중량변화(정수중)

시험결과에 따르면 기존 물유리계 그라우트 겔은 90일 경과후에 동수중에서는 종류에 따라 최대 약 45%, 최소 7%정도의 중량감소가 나타났고 정수중에서도 최대 6%, 최소 2% 정도의 중량변화가 나타난 반면, 실리카 콜로이드 겔의 경우는 정수중에서는 물론 동수중에서도 전혀 중량감소가 나타나지 않았고 오히려 실험오차범위내에서 약간의 중량증가 현상을 나타내었다. 이를 볼 때 내구성의 수준에 있어서

실리카 콜로이드계 그라우트는 물유리계 그라우트에 비해 월등히 우수한 것으로 판단되었다.

3.3.3 수침된 그라우트의 강도변화

아래의 표 3. 에 장기수침된 그라우트 겔의 일축압축강도를 나타내었다. 동수중 90일 수침시 순결형물 유리계의 경우 28일 강도의 약 30% 미만의 강도가 유지되었고, 완결형의 경우 83%의 강도 보전이 이루어진 반면, 실리카 콜로이드계는 오히려 2% 정도의 강도 증진이 이루어져 내구성의 우수성은 물론이고 동수중에서도 일정기간 강도가 오히려 증가하는 현상을 나타내었다. 또한, 90일간 수침후 실리카 콜로이드 겔과 물유리계 겔의 공시체를 비교하면 그림 10. 에서와 같이 내구성의 차이가 확연히 관찰되었다.

표 3. 동수중 수침후 그라우트 겔의 강도 변화

시 료	일축압축강도 (28일, kg/cm ²)	일축압축강도 (90일, kg/cm ²)	증감율(%)
순결형 PSG	52.5	53.7	+ 2.2
완결형 PSG	54.5	55.6	+ 2.0
순결형 물유리계	9.2	2.6	-71.7
완결형 물유리계	18.6	15.4	-17.2



그림 10. 90일간 수침후 공시체 형태 비교

4. 결 론

본 연구에서는 항구그라우트용의 새로운 조성의 실리카 콜로이드 그라우트를 제조하고 그 성능에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 규산염으로부터 탈알칼리에 의한 산성실리카졸의 제조, 중성화/가열숙성에 의한 콜로이드 입자성장 및 농축의 3단계공정을 통해 항구그라우트에 적합한 실리카 콜로이드를 용이하게 제조할 수 있었다.
- 2) 용액형 그라우트의 경우 1가염 또는 2가염혼합 1가염으로 용이하게 겔타임을 조절할 수 있었다.
- 3) 현탁액형 그라우트의 경우 탄산염의 첨가량 조절을 통해 용이하게 겔타임을 조절할 수 있었다.
- 4) 현탁액형 실리카 콜로이드 그라우트 겔의 경우 기존 물유리계 그라우트와 동일조건배합시 재령28일 공시체의 일축압축강도는 50kg/cm² 이상을 가지므로써, 기존 물유리계 현탁액형 그라우트 겔의 약 3배 이상의 강도를 발현함을 확인하였다.
- 5) 그라우트 겔의 내구성을 확인하기 위하여 실시한 동수 및 정수중에서의 겔의 중량변화, 침적수 pH 변화 및 강도 변화 등을 조사한 결과 실리카 콜로이드 그라우트 겔의 내구성은 기존 물유리계 그라우트 겔에 비하여 월등히 우수함을 알 수 있었다.
- 6) 이상의 결과들을 볼 때 본 연구에서의 실리카 콜로이드 그라우트는 항구그라우트 재료로서 손색없이 활용될 수 있을 것으로 기대되었다.

참고문헌

1. 류동성, 천병식, 조산연(1999), "지반주입용 활성 실리케이트 약액(ASG)의 개발 및 적용", 한국지반 공학회 '99가을학술발표회논문집, pp.131~136.
2. 米倉亮三, 島田俊介, 木下吉友(2000), "항구그라우트 주입공법", 山海堂, pp.103~114.