

## 황산염을 함유한 생석회와 화학첨가제 혼합토의 팽창특성

민덕기 · 황광모 · 정진형  
지구환경시스템공학부

### <요약>

최근 많이 건설중인 도로에서 연약지반을 노상토로 사용하게 될 경우, 공학적으로 많은 문제점이 발생되기 때문에 생석회, 시멘트 등의 여러 가지 화학첨가제를 첨가하여 지반을 개량하게 된다. 특히 생석회에 의한 토질안정처리공법에서 주된 반응은 생석회와 흙 사이에 장기간에 걸쳐 일어나는 포졸란 반응이며<sup>2)</sup>, 산성화된 우수 및 공장의 폐수로 오염된 토양 속의 황산염과 결합하여 토질안정처리의 많은 문제점이 발생되고 있다<sup>3)</sup>. 도로의 기층재료로 사용된 생석회 혼합토는 흙 속의 황산염과 반응하여 Ettringite, Thaumassite, Gypsum과 같은 팽창성 반응생성물을 생성하여, 도로의 균열 등 악영향을 미친다. 따라서, 본 연구에서는 생석회와 화학첨가제( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )를 혼합하여 산성화된 우수나 공장지대의 오염된 폐수 속에 포함된 황산염에 대한 영향을 조사하였다. 연구결과, 황산염은 생석회 혼합토의 팽창특성을 변화시키는 것으로 나타났다. 팽창특성은 간극수의 pH가 낮을수록 팽창성이 증가하였으며,  $\text{CaSO}_4$ 를 첨가한 생석회 혼합토의 팽창성이 큰 것으로 나타났다. 팽창성의 증가는 황산염과 반응하여 생성된 침상의 Ettringite의 생성에 기인한 것임을 확인할 수 있었다.

## Swelling Characteristics of Stabilized Soils by Lime with Sulphate and Chemical additives

Tuk-ki Min · Kwang-mo Hwang · Jin-hyung Jeong  
School of Civil & Environmental System Engineering

### <Abstract>

Lime has been extensively utilized to stabilize the weak and soft compressible clay

deposits. It has been recently reported that the presence of sulphate causes abnormal volume changes in lime-stabilized soils. Volume change in lime-stabilized soils can take place due to ettringite, thaumasite, and gypsum, which are complex calcium-silicate-hydroxide-sulphate-carbonate-hydrate minerals. Sulphate compounds cause a variety of serious geotechnical hazards such as swell pressure and damages to light structures and pavements.

This paper discusses the influence of sulphate on surplus soil specimens treated with lime and chemical additives( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). The main objective of this paper is to estimate the physical behavior of lime-treated surplus soils after curing periods of up to 60 days. The physical and mechanical characteristics were explained by means of a laboratory study. The formation of sulphate compounds due to soil-lime and sulphate reactions were identified by X-Ray Diffraction(XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM).

The results showed that the sulphate increased swelling properties of soils. The swelling properties development is probably related to the needle-like crystals which were able to be observed by SEM.

Key words : lime, swelling properties, sulphate, needle-like crystals, XRD, SEM

## 1. 서 론

지하공간의 유효이용 및 도시 재개발 등으로 인하여 각종 토목 및 건축공사에서 추진되고 있는 연약지반의 개발은 국토의 효율적 이용을 위해 불가피하게 추진되고 있다. 하지만, 연약지반의 강도가 작고, 침하 등의 지반변형이 크기 때문에 각종 건설공사를 수행하는 과정에서 시공상의 많은 어려움이 발생되고 있으며, 이러한 연약지반의 문제점을 극복하기 위하여 다양한 연약지반처리공법이 적용되고 있다. 연약지반의 대책공법으로는 재료의 성질 개선, 강화 및 지수를 목적으로 하는 지반개량공법을 주 대상으로 하며, 지반개량공법 또는 토질안정(처리)공법이라 한다. 국내외 적으로 널리 적용되고 있는 이러한 연약지반 토질안정처리 재료로는 생석회, 시멘트, 역청재 그리고, fly-ash를 혼합한 재료 등이 있으며, 안정처리 효과를 높이기 위한 화학첨가제에 대해서도 많은 사람들에 의해 연구가 계속 되어 왔다<sup>1)</sup>.

오늘날 우수의 산성화 및 토양의 오염으로 인하여 생석회를 이용한 지반개량공법의 문제점이 발생되고 있다. 이러한 연약한 노상토를 생석회로 개량하게 될 경우, 생석회와 흙이 반응하여 pH가 높아지게 되며, 높은 pH 상태에서 흙 속의 황산염과 반응하여 팽창성 반응생성물을 생성시켜 생석회 안정처리토의 부피를 팽창시켜 포장도로의 균열과 같은 피해를 발생시킨다<sup>5)</sup>.

생석회에 의한 토질안정처리공법에서 주된 반응은 생석회와 흙 사이에 장기간에 걸쳐 일어나는 포졸란 반응이며, 이때 발생하는 유해한 반응으로는 포졸란 반응 시 황산염과 결합하여 ettringite, gypsum과 같은 팽창성 점토광물의 생성을 들 수 있으며, 높은 팽창압과

큰 체적 변화가 발생하여 도로의 균열을 야기 시킬 수 있다는 점이다<sup>6)7)</sup>.

본 연구에서는, 울산 삼산지역의 신도시 개발로 인하여 발생하는 건설잔토를 이용하여 생석회와 산화철 및 화학 첨가제를 혼합하여 안정처리를 할 경우, 우수를 산성화시키는 황산염에 의한 영향을 조사하기 위하여 황산용액으로 pH를 조절한 간극수에 의한 생석회와 산화철 및 화학첨가제의 팽창시험을 실시하고, 혼합토의 팽창특성과 반응 생성물 등을 조사하기 위하여 X-선 회절(XRD) 분석 및 전자주사현미경(SEM)으로 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 대상토

#### 1) 화학적 특성

본 연구를 위하여 울산광역시 남구 삼산동의 울산역 앞 택지개발 현장에서 시료를 채취하였다. 삼산동 일원은 연약 점토층이 30m~40m 정도의 깊이로 분포하고 있으며, 본 연구를 위한 시료는 지표하 6m 깊이에서 교란된 상태로 채취되어 있었다. 울산 삼산지역은 행정구역상 울산광역시 남구 삼산동 일원에 속하며 경상북도 포항시 영일만·경주시·울산광역시 장생포와 울산만을 연결하는 해발 50m 이하의 충적지대에 해당된다. 본 연구의 대상인 삼산지역에서 조사된 토질 조사 보고서의 자료를 분석한 결과 울산 삼산지역의 지층 구조는 지역에 따라 약간의 차이는 있으나, 전반적으로 크게 상부에서부터 매립층, 해성 퇴적층 및 암반층으로 구성되어 있다.

대상토에 대한 화학분석을 위하여 기초과학지원연구소 부산분소의 X선 형광분석기(x-ray fluorescence spectrometer)를 이용하였다. 측정기기는 PHILIPS PW 2400을 사용하였으며, 측정조건은 최대허용전압 60kV, 최대허용전류 125mA, 최대부하가 3.0kW로 정해져 있으며, Bead 정량법으로 측정하였다. 특정 X선은 전자선을 대음극 물질에 충돌시킴으로써 발생하지만, 전자선 대신에 X선(1차 X선)을 주사시킴으로써 주사된 물질에서 특성 X선을 발생시킬 수가 있다. 이 특정 X선을 2차 X선 또는 형광 X선(fluorescent x-rays)이라 한다. 형광 X선을 이용하여 행하는 분석법을 X-선 형광 분석법이라 하며, 형광 X선의 강도는 입사 X선의 강도에 비례하므로 X선원은 강력한 것일수록 좋다. Table 2.1는 X-선 형광 분석법에 의한 결과를 나타내고 있으며 대상토의 주 구성성분은 SiO<sub>2</sub>가 68.48%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 15.75%로 두 성분이 전체의 86.23%를 차지하였다. 또한 대상토의 황산염 함유량을 조사하기 위하여 폐기물 공정시험법에 의해 용출 시험한 검액으로 DR-2000시험기를 사용하여 시험한 결과 대상토에 함유된 황산염은 약 1600ppm으로 나타났으며 생석회 반응에 유효한 것으로 나타났다.

Table 2.1 대상토의 화학적 구성성분

구성원소	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	MnO
구성비(%)	68.48	15.75	5.12	3.36	2.66	1.99	1.84	0.07

## 2) 물리적 특성

대상토의 물리적 특성을 조사하기 위하여 흙의 연경도 시험 및 비중시험 등의 기본 물성시험을 실시하였다. 대상토의 물리적 특성은 Table 2.2에 나타난 바와 같이, 액성한계 56.19%, 소성지수 26.51%이며 비중이 2.64, No. 200체 통과량이 약 91%로 나타났다. 또한, 수소이온농도(pH)는 4.59, 유기물함유량은 약 10%, 염분함량은 0.37%로 나타났으며, 통일 분류법으로 CH 또는 OH로 분류되었다.

Table 2.2 흙의 물리적 특성

구 분	Atteberg limit(%)			비중 (Gs)	#200체 통과율 (%)	수소이 온농도 (pH)	유기물 함유량 O·C (%)	염분 함유량 Cl <sup>-</sup> (%)	흙의 분류 (USCS)
	$w_L$	$w_P$	$I_P$						
대 상 토	56.19	29.68	26.51	2.64	91.36	4.59	9.62	0.37	CH-OH

## 2.2 생석회 및 화학 첨가제

본 시험에 사용된 단양산 생석회는 CaO 함유량이 3%로 1호에 속하는 생석회로서, 비중이 3.03, No. 200체 통과량은 92%로 나타났다.

화학첨가제로 사용된 산화철은 분말 형태의 산화제이철( $Fe_2O_3$ )을 사용하였으며, 산화철은 수분과 잘 반응하지 않는 성질을 가지고 있다. 산화제이철의 XRF 분석결과 순도는 95.95%정도로 나타났으며, 비중은 4.73이다. 또한 염화칼슘( $CaCl_2$ )과 황산칼슘( $CaSO_4$ )은 시중에서 판매되는 분말형태의 화학제품을 사용하였으며, 생석회와 혼합시 팽창효과를 관찰하기 위하여 사용되어졌다. 생석회의 XRF분석결과는 Table 2.3에 나타내었다.

Table 2.3 생석회화 산화철의 화학구성성분

구분	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
생석회	6.08	1.53	0.54	0.16	92.97	0.03	0.5	0.14	0.17
산화철	2.64	ND	95.95	0.03	0.03	0.15	0.31	0.01	ND

※ ND : Not Detected

## 2.3 팽창특성

산성비와 공장지대의 폐수에 많이 녹아있는 황산염은 생석회 혼합토와 반응하여 팽창성 반응생성물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 생석회 및 화학첨가제에 의한 대상토의 팽창특성을 조사하였으며, 황산용액으로 pH를 조절한 간극수를 사용하여, 생석회 혼합토의 팽창특성의 변화 관찰하였다. 시험기준으로는 ASTM D 4546(99)에 준하여 시험을 실시하였으며, 최적함수비 조건의 동일한 다짐일량으로 다짐하여 압밀시험장치로 시험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 대상토의 팽창특성

흙의 팽창성은 점토 광물, 흙의 구조, 점토의 함유량에 따라 달라진다. Kassiff(1969) 등은 Israel clay의 팽창특성을 시험을 수행하였다. 연구결과에 따르면, 함수비가 낮을수록, 구속압력의 크기가 감소할수록 팽창량이 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구에서는, 대상토의 팽창특성을 조사하기 위하여 다짐일량을 일정하게 유지한 상태로 대상토의 함수비를 변화시켜 팽창성 시험을 실시하였다.

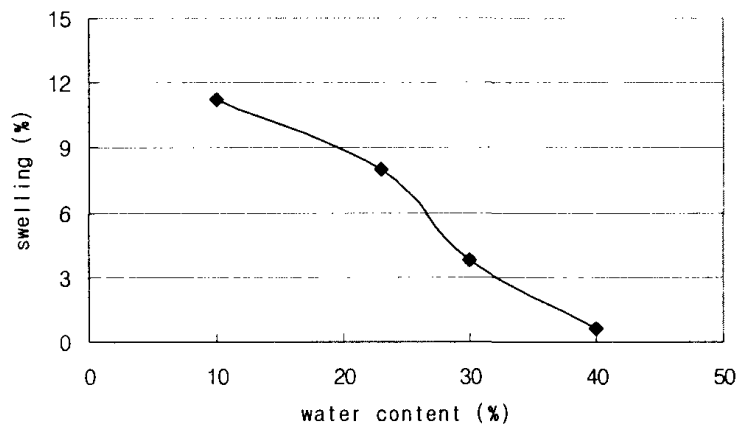


Fig. 3.1 대상토의 팽창특성

그림 3.1에서 보는 바와 같이, 함수비가 증가할수록 팽창량이 감소하는 경향을 나타내었으며, 약 40%의 함수비 조건에서는 거의 팽창이 일어나지 않는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 3.2 간극수의 pH에 따른 혼합토의 팽창특성

간극수 속에 포함된 황산염은 생석회 혼합토와 반응하여 팽창성 점토광물인 ettringite와 같은 포졸란 반응 생성물을 형성시킨다<sup>8)</sup>. 본 연구에서는 팽창량을 측정하기 위하여 생석회 혼합토의 최적함수비 조건에서 표준압밀시험장치를 사용하여 일정한 구속압(1kPa)과 다짐일량(4.0cm · kg/cm<sup>3</sup>)으로 시험하였다. 팽창량은 일정한 시간을 기준으로 실시하지 않고, 팽창량이 일정시간(24시간)동안 1/100mm이하로 작게 관찰될 때를 1차 팽창이 끝난 시점으로 보고, 이때의 팽창량을 측정하여 각 공시체의 팽창량으로 결정하였다. 팽창시험에 의한 혼합토의 팽창특성은 Table 3.1과 Fig. 3.2에 나타내었으며, 간극수의 pH에 따른 팽창특성을 비교 분석하였다. 혼합토의 팽창량은 약 2%~4%의 범위에 있으며, 대상토의 팽창량에 비해 큰 감소를 보이고 있다.

Table 3.1 혼합토의 팽창량

혼합토 \ pH	Distilled water (6.4)	5.0	4.0	3.0
Lime	2.64%	2.80%	3.21%	3.37%
Lime+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.52%	2.62%	2.83%	2.88%
Lime+CaCl <sub>2</sub>	2.18%	2.42%	2.78%	2.80%
Lime+CaSO <sub>4</sub>	3.52%	3.75%	3.86%	3.96%

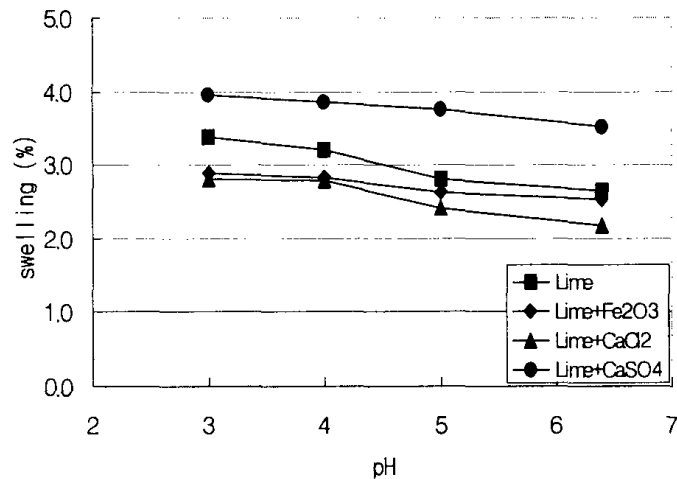


Fig. 3.2 간극수의 pH에 따른 혼합토의 팽창특성

### 3.3 혼합토의 전자주사현미경(SEM) 분석

흙 속에 생석회를 첨가하면 화학적 반응에 의해 입자간의 응집현상, 면모현상이 발생되어 원시료토의 입자형상을 변화시킨다. 이러한 현상은 생석회의 수화반응에 의해 생성된 소석회화 간극수에 의해 칼슘 2가 이온( $\text{Ca}^{2+}$ )과 수산기이온( $\text{OH}^-$ )으로 분해되고, 칼슘이온은 이온교환반응으로 면모화나 응집현상을 발생시킨다. Fig. 3.3, Fig. 3.4는 생석회와 화학첨가제에 대하여 증류수와 pH 3의 간극수를 사용하여 양생기간 60일 경과 후 전자주사 현미경 촬영결과로서 대상토에 비해 생석회 및 화학첨가제를 혼합한 대상토에서 입자간의 응집 및 면모현상이 뚜렷하게 나타나고 있음을 관찰할 수 있다.

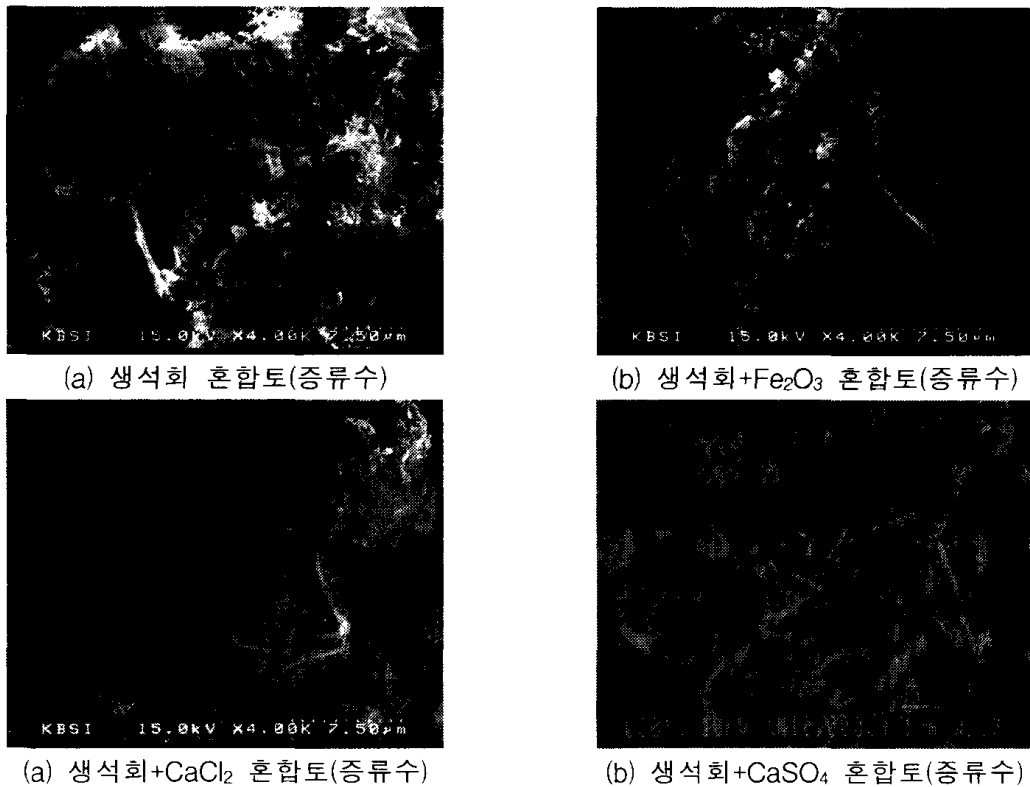


Fig. 3.3 증류수 첨가에 의한 생석회 및 화학첨가제 혼합토의 SEM 촬영결과

Fig. 3.3은 생석회와 화학첨가제 혼합토에 대한 SEM 촬영결과로서 (a) 그림은 점토입자가 생석회와 반응하여 일반적으로 점토 입자형상을 찾아볼 수 없으며, 포졸란 반응으로 인하여 점토입자와 입자 사이가 꽃모양으로 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있다. (b) 그림은 산화철을 첨가한 혼합토에 대한 결과로, 단립화 되어 입자가 커진 생석회 혼합토의 공극을 입자가 작은 산화철에 의해 채워져 있음을 관찰할 수 있다. (c) 그림은 염화칼슘을 첨가한 혼합토에 대하여 관찰한 것으로 염화칼슘 첨가로 인하여 생석회의 반응이 효과적으로 일어나 흙 입자사이의 결합(bonding) 효과를 확인할 수 있다. (d) 그림은 황산칼슘을 첨가한 혼합토를 관찰한 것으로 막대모양의 흙 입자와 판상모양의 흙 입자가 형성되어 간극의 형성이 큰 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 3.4에 나타난 바와 같이, pH 3 간극수를 혼합한 시료토에서는 전체적으로 침상의 입자가 형성된 것을 볼 수 있다. ettringite와 같은 황산염과 반응하여 생성된 침상의 입자는 생석회 혼합토의 간극을 증가시켜 팽창거동을 증대시키는 요인이 되며, 생석회와 황산칼슘의 반응에서 공극의 분포가 큰 것을 관찰할 수 있다. 이러한 침상의 입자는 혼합토의 팽창성을 증가시키는 요인으로 판단된다.

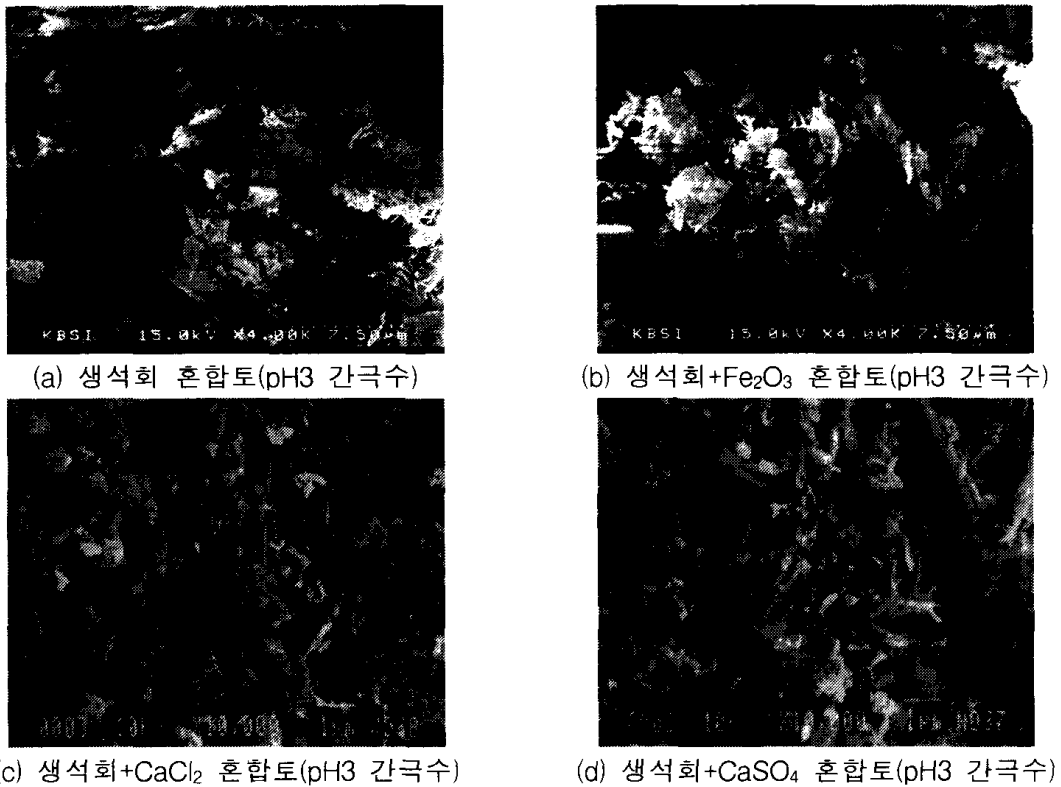


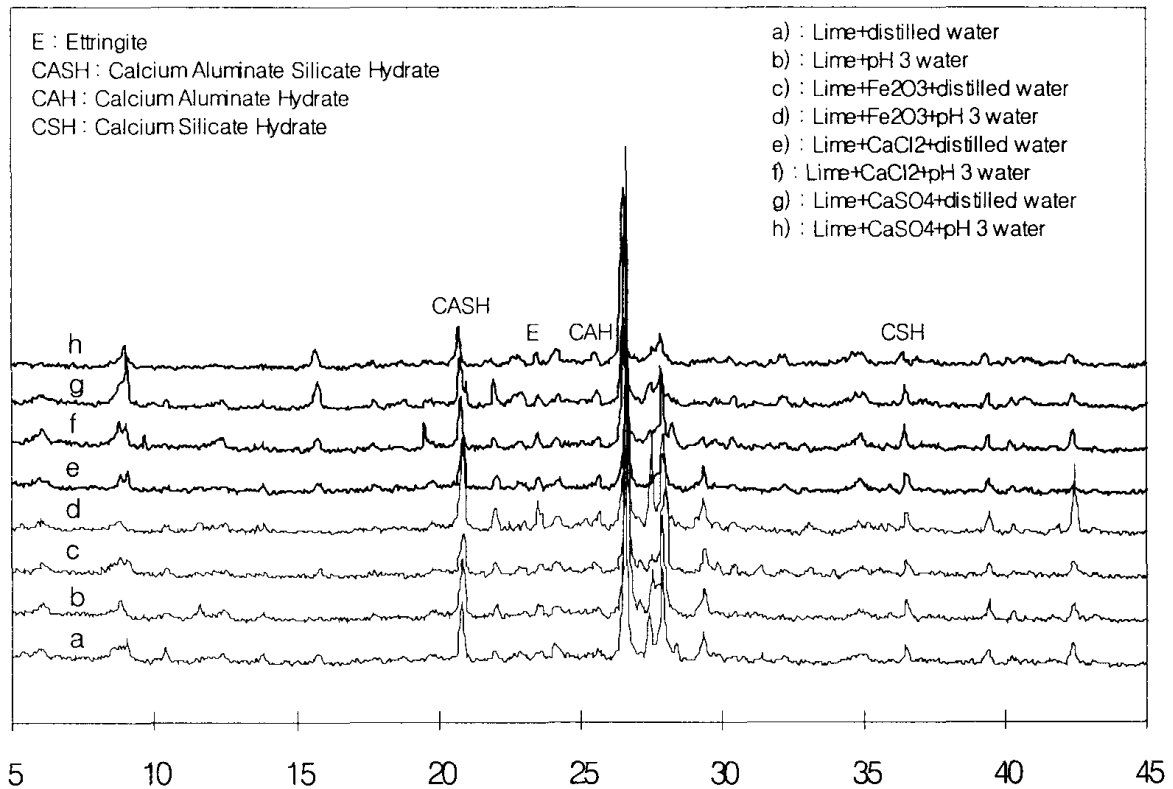
Fig. 3.4 pH3 간극수에 의한 생석회 및 화학첨가제 혼합토의 SEM 촬영결과

### 3.4 혼합토의 X-선 회절(XRD) 분석

X-선 회절분석은 혼합토의 공학적인 특성의 정성분석과 정량분석을 동시에 확인할 수 있다. 정성분석은 X-선 회절 결과를 이용하여 각 광물의 종류를 식별하는 방법을 말한다. 본 연구에서는 X-선 회절분석을 실시하여 정성분석법을 통하여 생석회 혼합토와 황산염의 반응으로 인한 팽창성 반응 생성물의 생성을 검토하였다.

대상토에는 고폽창성 광물인 montmorillonite, 팽창성이 보통인 illite 등과 같은 점토광물의 존재가 확인되었으며, 비점토광물로는 quartz와 albite가 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 3.5에는 양생기간 60일 경과 후 생석회 및 화학첨가제를 첨가한 혼합토의 XRD pattern을 보여주고 있다. 모든 생석회 혼합토에서 포졸란 반응 생성물인 CSH, CAH, 그리고 CASH가 발견되었으며, 또한  $2\theta$ 의 범위  $23.5^\circ$ 에서 ettringite가 형성된 것을 확인하였다. 이러한 황산화합물인 ettringite와 같은 반응 생성물은 생석회 혼합토의 팽창특성을 증가시키는 요인이 된다.



Fig. 3.5 혼합토의 XRD ( $2\theta\text{CuK}\alpha$ ) pattern

#### 4. 결론

본 연구에서는 산성비와 공장지역의 오염된 폐수에 다량 함유된 황산염이 생석회 혼합토에 미치는 영향에 대하여 생석회와 화학첨가제( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ )를 첨가한 울산 삼산지역의 건설잔토를 사용하여 실내시험에 의한 연구를 수행하였다. 생석회 및 화학첨가제의 황산염에 의한 영향을 팽창성시험을 통하여 검토하였으며, 황산염에 의한 영향의 원인을 파악하기 위하여 X-선 회절 분석(x-ray diffraction method, XRD), 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)분석을 실시하였다. 또한 화학첨가제 중 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 첨가에 의한 생석회 혼합토의 물리적 특성 변화에 대하여 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 대상토의 팽창성은 함수비와 밀접한 관계가 있으며, 생석회 및 화학첨가제를 첨가하면 팽창성이 크게 개선되는 것으로 나타났다. 또한 생석회 혼합토에 황산염이 첨가되면 팽창성이 증가되는 것으로 나타났다.
2. 혼합토의 SEM 분석결과 생석회 및 화학첨가제 혼합에 의하여 대상토는 포졸란 반응으로 입자의 응집효과가 크게 발생하며, 이러한 입자의 응집으로 인하여 팽창성이 크게 감소하는 것으로 관찰되었으며, 또한 황산염이 첨가된 혼합토의 경우 침상의 입자가 형성되어 혼합토의 팽창성을 증가시키는 것으로 나타났다.

3. 혼합토의 XRD 분석결과 생석회 및 화학첨가제 혼합토 모두 포졸란 반응생성물이 관찰되었으며, 또한 황산염과 반응하여 발생하는 ettringite가 형성되는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 대상토에 미량의 황산염이 존재하기 때문인 것으로 판단된다.
4. 생석회로 지반을 안정처리 할 경우, 대상이 되는 지반의 황산염 함유량은 팽창성 증가의 요인이 되므로, 공사를 시작하기 전 대상지반의 황산염 함유량을 조사하여, 팽창 및 여러 가지 물리적 특성에 대한 실내시험이 필요할 것으로 판단된다.

## References

1. 민덕기, 황광모, 박근호(2001), “석회 및 여러 첨가제에 의한 건설잔토의 안정처리” 한국지반공학회논문집 제 17권 4호, pp.143~150
2. Sherwood, P. T(1962), “Effect of sulfates on cement and lime treated soils”, Highway Res. Board Bull. 353, pp.98~107.
3. Hunter, D(1988), “Lime-induced heave in sulfate-bearing clay soils”, Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, Vol. 114, No. 2, pp.150~167.
4. Mitchell, J. K. and Dermatas, D(1992), “Clay soil heave caused by lime-sulfate reaction”, Innovations and uses for lime. STP 1135, D. C. Hoffman and D.D. Stanley, eds., ASTM West Conshohocken, Pa., pp.41~64.
5. Masashi kamon, Changyun ying and Takeshi Katsumi (1996), “Effect of acid rain on lime and cement stabilized soils”, Soils and Foundations, Vol. 36, No. 4 pp.91~99.
6. Matsuo, S. and Kamon, M(1977), “Improvement of engineering properties of soft clay by addition of iron ions”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, vol. 26, No. 290, pp.1034~1040.
7. Masashe kamon, Huanda Gu and Takeshi Katsumi (1999), “Engineering properties of soil stabilized by ferrum lime and used for the application of road base”, Soils and Foundations, Vol. 39, No. 1, pp.31~41.
8. A. M. O. Mohamed(2000), “The role of clay minerals in marly soils on its stability”, Engineering Geology, Vol. 57, pp.193~203.