



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0118860
(43) 공개일자 2022년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 18/16 (2006.01) C04B 18/14 (2006.01)
C04B 20/00 (2006.01) C04B 24/04 (2006.01)
C04B 24/18 (2006.01) F24T 10/00 (2018.01)
C04B 111/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 18/165 (2013.01)
C04B 18/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0022868

(22) 출원일자 2021년02월19일

심사청구일자 2021년02월19일

(71) 출원인

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창호

광주광역시 북구 용봉로 77 전남대학교 토목공학과

추현욱

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 사회기반시스템공학

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아이엠

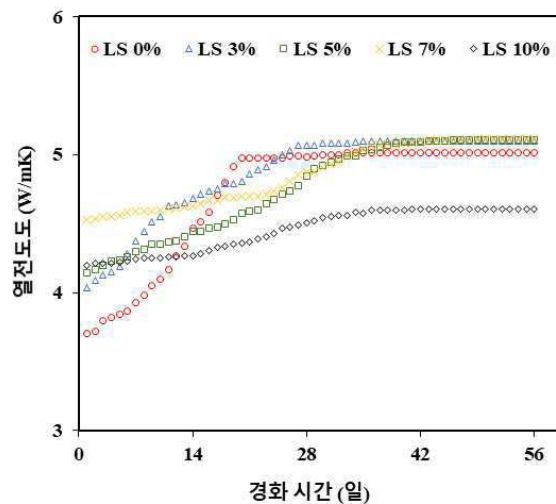
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 지중열교환기용 뒤펀재조성물, 그 제조방법 및 이를 포함하는 지중열교환기

(57) 요약

본 발명은 산업부산물 처리방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 내화물을 폐기하기 위해 지반에 매립시, 내화물의 주요 화학 성분인 산화마그네슘(MgO)의 수화반응으로 인해 발생하는 팽창성 지반 즉 내화물이 매립된 지반이 부풀어 파괴되는 현상을 방지할 수 있는 지중열교환기용 뒤펀재조성물, 그 제조방법 및 산화마그네슘함유 산업부산물처리방법에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C04B 20/0076 (2013.01)

C04B 24/04 (2013.01)

C04B 24/18 (2013.01)

F24T 10/00 (2021.08)

C04B 2111/00663 (2013.01)

C04B 2201/32 (2013.01)

F24T 2010/50 (2021.08)

(72) 발명자

이우진

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 건축사
회환경공학부

윤보영

서울특별시 동작구 동작대로29길 119 극동아파트
107동 1501호

정재우

서울특별시 동대문구 안암로 52, 304(용두동)

명세서

청구범위

청구항 1

산화마그네슘이 포함된 산업부산물 100중량부 당 리그노설포네이트 6중량부 내지 10중량부 포함되는 지중열교환기용 뒹채움재조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산업부산물은 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 폐내화물로서 1mm이하의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒹채움재조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 산업부산물은 비중이 3 내지 4이며, 최대공극비는 0.3 내지 0.6이고, 최소공극비는 0.9 내지 1.2인 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒹채움재조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 리그노설포네이트는 상기 산화마그네슘이 물과 접촉하면 발생하는 Mg^{2+} , OH^- , $MgOH^+$ 와 화학적으로 결합함으로써, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)으로의 수화반응을 억제하여 부피팽창을 방지하는 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒹채움재조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

열전도도가 4.0 ~ 5.1 W/mK인 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒹채움재조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

마그네슘아세테이트를 0.3중량부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒹채움재조성물.

청구항 7

산화마그네슘이 포함된 산업부산물을 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄된 산업부산물 100중량부당 리그노설포네이트 6중량부 내지 10중량부를 첨가하여 균일하게 혼합하는 단계;를 포함하는 지중열교환기용 뒹채움재조성물 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 산업부산물은 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 폐내화물로서 1mm이하의 크기를 갖도록 분쇄되는 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒷채움제조성물 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 균일하게 혼합하는 단계에서 마그네슘아세테이트 0.3중량부를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒷채움제조성물 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 지중열교환기용 뒷채움제조성물 또는 제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 지중열교환기용 뒷채움제조성물을 뒷채움재로 포함하는 지중열교환기.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 지중열교환기는 수평형인 것을 특징으로 하는 지중열교환기.

청구항 12

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 지중열교환기용 뒷채움제조성물 또는 제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 지중열교환기용 뒷채움제조성물을 준비하는 단계; 및

상기 준비된 뒷채움제조성물로 지중열교환기가 설치된 트렌치의 남은 공간을 채워서 뒷채움재매립지반을 형성하는 단계;를 포함하는 지중열교환기용 뒷채움재 설치방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 준비된 뒷채움제조성물에 물을 첨가하여 페이스트 상태로 상기 남은 공간을 채워 넣는 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒷채움재 설치방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 뒷채움재매립지반의 56일 이후 압축강도는 4.0MPa 이상인 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒷채움재 설치방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 뒗채움재매립지반은 수직팽창압이 0.06MPa이하인 것을 특징으로 하는 지중열교환기용 뒗채움재 설치방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산업부산물 처리방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 산화마그네슘(MgO)이 주요성분인 폐내화물이 가진 열전도도가 높은 특성을 활용하면서 동시에 주요 부작용인 수화작용으로 인한 팽창성을 제거한 새로운 조성의 지중열교환기용 뒗채움재조성물, 그 제조방법 및 이를 포함하는 지중열교환기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 절약 및 온실 가스 감축 추세에 대해 에너지를 효율적으로 사용하는 지중 열교환기(GHE)기술은 전 세계적으로 큰 관심을 끌고 있다. 특히 건물의 냉난방을 위한 에너지 소비는 많은 에너지를 소비하고 환경에 영향을 미친다. 지중 열교환기는 대체 에너지인 지열을 이용하는 것으로 지열 에너지 시스템은 환경 친화적이고 보다 효율적인 에너지 활용은 물론 발전 및 건물 냉난방을 강화하여 에너지 시스템을 보다 지속 가능하게 만들 수 있다.

[0003] 지열 에너지시스템은 토양의 지열 에너지 활용하여 여름에는 건물의 열에너지를 지중으로 내보내고, 겨울에는 지중의 열에너지를 건물로 공급하여 냉난방을 효율적으로 한다. 지중 열교환기 종류에는 수직 또는 수평 열교환기, 개방형 또는 폐쇄형 루프 열교환기가 있으며, 가장 많이 사용되는 것은 폐쇄형 루프, 수직형 열교환기이다. 수직 열교환기의 경우 매우 효율적이지만 비용이 많이 들고 시추 비용은 지반 조건에 따라 다르다. 이러한 단점을 보완하기 위한 수평형 열 교환기는 대체솔루션이며 효율성과 비용 사이의 좋은 절충안을 나타낸다.

[0004] 지중열교환기 시스템 효율은 토양의 지반조건과 토양과 열펌프(heat pump) 파이프 사이에 사용되는 뒗채움재 재료의 열전도도 특성에 따라 달라진다. 따라서 열전도율이 높은 뒗채움재 재료를 사용하는 것이 효율적이다. 이러한 뒗채움재는 파이프 사이의 열유속을 높일 수 있게 팽창성이 좋으며 지하수 오염을 방지하는 낮은 투수계수와 높은 열전도도의 물질이어야 한다. 뒗채움재 재료의 열전도도의 범위는 2.5 W/mK 이내이며, 주로 시멘트류나 벤토나이트류가 사용된다.

[0005] 한편, 전 세계적으로 사용되는 내화물은 내화 점토 (46 %)와 마그네시아(MgO) 기반 내화물 (26 %)이다. 내화물은 30 ~ 40 wt. %가 소비되며, 매년 최대 2800 만 톤의 사용 된 폐내화물이 생성된다. 이러한 상당한 양에도 불구하고 사용한 내화물의 재활용은 저비용의 천연 원료가 풍부하지만 과거에는 낮은 폐기 비용으로 인해 거의 관심을 받지 못했다. 하지만 최근 폐 내화물의 재활용은 환경 적 고려와 매립비용 증가로 인해 더 많은 관심을 받기 시작했다.

[0006] MgO 기반 내화물의 경우 기본 벽돌 및 입상 내화물의 형태로 사용되며 높은 열전도율과 내식성 등 많은 장점이 있다. 이러한 장점으로 인해 콘크리트 수축, 크리프 및 대체 시멘트, 중금속 안정제 및 저항 개선을 위한 토양 첨가제로 사용된다. 그러나 사용된 MgO 기반 폐내화물은 대부분 저가형 응용 분야에서 재활용되거나 최근까지도 매립이 여전히 일반적인 관행으로 보고되어 귀중한 원료의 손실을 초래한다.

[0007] 또한 폐내화물에 포함된 MgO가 수증기 또는 물과 접촉하면 수화를 통해 수산화마그네슘 $Mg(OH)_2$ 이 되어 팽창을 일으키게 되므로 폐내화물이 지반에 매립된 경우 이러한 부피팽창을 통해 지반의 파괴를 야기할 수 있다.

[0008] 따라서, 철강산업의 부산물 중 산화마그네슘을 함유하는 폐기된 내화물을 폐기하는 과정에서 그 주요성분인 산화마그네슘의 팽창을 억제함으로써 산화마그네슘 함유 내화물의 폐기비용 절감은 물론 폐기된 내화물을 재활용할 수 있는 경제적인 기술개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 국내특허공개번호 제10-2008-0098518호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명자들은 다수의 연구결과 철강 산업부산물 중 산화마그네슘 함유 폐쇄화물의 고열전도도 특성은 유지하면서도 산화마그네슘으로 인한 팽창 문제를 해결할 수 있는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 폐쇄화물의 고열전도도 특성을 유지하면서도 동시에 폐쇄화물에 함유된 산화마그네슘의 수화반응으로 인한 산화마그네슘의 팽창을 효율적으로 억제할 수 있는 함량의 리그노설포네이트를 포함하는 지중열교환기용 뒤편재조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 산화마그네슘 함유 폐쇄화물의 새로운 용도를 제공함으로써, 열교환기의 효율성 향상은 물론 보다 경제성 있고 환경보호에 이바지 할 수 있는 지중열교환기 및 지중열교환기용 뒤편재 설치방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 먼저 본 발명은 산화마그네슘이 포함된 산업부산물 100중량부 당 리그노설포네이트 6중량부 내지 10중량부 포함되는 지중열교환기용 뒤편재조성물을 제공한다.
- [0015] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산업부산물은 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 폐쇄화물로서 1mm이하의 크기를 갖는다.
- [0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산업부산물은 비중이 3 내지 4이며, 최대공극비는 0.3 내지 0.6이고, 최소공극비는 0.9 내지 1.2이다.
- [0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 리그노설포네이트는 상기 산화마그네슘이 물과 접촉하면 발생하는 Mg^{2+} , OH^{-} , $MgOH^{+}$ 와 화학적으로 결합함으로써, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)으로의 수화반응을 억제하여 부피팽창을 방지한다.
- [0018] 바람직한 실시예에 있어서, 열전도도가 4.0 ~ 5.1 W/mK이다.
- [0019] 바람직한 실시예에 있어서, 마그네슘아세테이트를 0.3중량부 더 포함한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 산화마그네슘이 포함된 산업부산물을 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 산업부산물 100중량부당 리그노설포네이트 6중량부 내지 10중량부를 첨가하여 균일하게 혼합하는 단계;를 포함하는 지중열교환기용 뒤편재조성물 제조방법을 제공한다.
- [0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산업부산물은 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 폐쇄화물로서 1mm이하의 크기를 갖도록 분쇄된다.
- [0022] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 균일하게 혼합하는 단계에서 마그네슘아세테이트 0.3중량부를 더 첨가한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 지중열교환기용 뒤편재조성물 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 지중열교환기용 뒤편재조성물을 뒤편재로 포함하는 지중열교환기를 제공한다.
- [0024] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 지중열교환기는 수평형이다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 지중열교환기용 뒤편재조성물 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 지중열교환기용 뒤편재조성물을 준비하는 단계; 및 상기 준비된 뒤편재조성물로 지중열교환기가 설치된 트렌치의 남은 공간을 채워서 뒤편재매립지반을 형성하는 단계;를 포함하는 지중열교환기용 뒤편재 설치방법을 제공한다.
- [0026] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 준비된 뒤편재조성물에 물을 첨가하여 페이스트 상태로 상기 남은 공간을 채워 넣는다.
- [0027] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 뒤편재매립지반의 56일 이후 압축강도는 4.0MPa 이상이다.

[0028] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 뒷채움재매립지반은 수직팽창압이 0.06MPa이하이다.

발명의 효과

[0029] 상술된 본 발명의 지중열교환기용 뒷채움재조성물 및 그 제조방법으로 얻어진 뒷채움재조성물은 폐내화물의 고 열전도도 특성을 유지하면서도 동시에 폐내화물에 함유된 산화마그네슘의 수화반응으로 인한 산화마그네슘의 팽창을 효율적으로 억제할 수 있는 함량의 리그노설포네이트를 포함하여 기존의 MgO 기반 폐내화물 매립으로 인한 자원낭비를 해결하고 폐내화물을 재활용함으로써 경제적인 이득을 이바지 할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 지중열교환기 및 지중열교환기용 뒷채움재 설치방법에 의하면, 산화마그네슘 함유 폐내화물의 새로운 용도를 제공함으로써 특히 기존의 뒷채움재의 열전도도보다 높은 열전도도 값을 가지므로 효율성 향상은 물론 보다 폐내화물의 무분별한 매립으로 인한 지반파괴 등을 방지할 수 있어 환경보호에 이바지 할 수 있다.

[0031] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 산화마그네슘(MgO)의 팽창과정을 보여주는 모식도이다.

도 2는 산화마그네슘 기반 폐내화물의 입도분포곡선이다.

도 3은 리그노설포네이트의 FTIR분석결과 그래프이다.

도 4는 리그노설포네이트가 처리된 산화마그네슘의 FTIR분석결과 그래프이다.

도 5는 리그노설포네이트 함량에 따른 혼합물의 팽창량을 알아보기 위한 자유팽창실험의 결과그래프이다.

도 6은 리그노설포네이트 함량에 따른 열전도도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 리그노설포네이트 함량에 따른 일축압축강도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 리그노설포네이트 함량에 따른 수직팽창압을 나타낸 그래프이다.

도 9는 수화반응후의 리그노설포네이트 처리된 산화마그네슘의 SEM이미지를 도시한 것이다.

도 10a 및 도 10b는 각각 수평형 지중열교환기의 모식도 및 설치상태도를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 발명의 설명에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.

[0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0036] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다. 특히, 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등이 사용되는 경우 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때

그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되는 것으로 해석될 수 있다.

- [0037] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간 적 선후관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함한다.
- [0038] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [0039] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0040] 본 발명의 기술적 특징은 폐쇄화물의 높은 열전도도 특성은 유지하면서도 산화마그네슘의 팽창을 효율적으로 억제할 수 있는 함량의 리그노설포네이트를 포함함으로써 폐쇄화물에 함유된 산화마그네슘의 수화반응으로 인한 팽창 문제를 해결하고 기존 뒷채움재로 사용되는 물질보다 1.5배 이상 높은 열전도도 특성을 갖도록 함으로써 지중열교환기의 열 전달효율 향상으로 인한 경제성 제고는 물론 폐쇄화물의 재활용으로 인한 지반파괴방지 등 다양한 이득에 이바지 할 있는 지중열교환기용 뒷채움재조성물, 그 제조방법 및 이를 포함하는 지중열교환기에 있다.
- [0041] 따라서, 본 발명의 지중열교환기용 뒷채움재조성물은 산화마그네슘이 포함된 산업부산물 100중량부 당 리그노설포네이트 6중량부 내지 10중량부가 포함된다.
- [0042] 일반적으로 산화마그네슘의 수화과정을 살펴보면, 도 1에 도시된 바와 같이 산화마그네슘 표면은 물 용해로 인해 발생하는 H^+ 이온에 의해 양성자 화되고 MgO 알칼리 산화물이 전자 공여체 역할을 하고, 음이온의 OH^- 이온은 양극의 $MgOH^+$ 표면에 정전 기적으로 끌어당긴다. 그 후, 용해 단계에서 Mg^{2+} 와 OH^- 는 방출된다. 최종적으로 $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ 로써 수산화마그네슘이 되어 부피팽창이 일어나게 된다.
- [0043] 그런데, 본 발명의 지중열교환기용 뒷채움재조성물에서는 리그노설포네이트를 포함함으로써 상술된 수화과정에서 발생하는 Mg^{2+} , OH^- , $MgOH^+$ 와 리그노설포네이트가 반응하여 결합함으로써 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)으로의 수화반응을 억제하여 최종적으로 $Mg(OH)_2$ 가 생성되지 못해 부피팽창이 감소하게 되는 것이다.
- [0044] 여기서, 리그노설포네이트는 설파이트 펄프공정(sulfite pulping), 크라프트 펄프공정(kraft pulping)과 같이 목재를 이용하여 펄프를 제조하는 공정에서 생성되는 부산물로서 천연고분자인 리그닌을 숯화하여 얻어지므로 상당히 값이 저렴한 재료로서, 경제성이 우수하다. 또한 리그노설포네이트는 분말상으로 크기는 1mm이하로서 산업부산물의 공극에 삽입될 수 있는 크기일 수 있다. 그 함량은 후술하는 바와 같이 실험적으로 결정된 것으로, 리그노설포네이트의 함량이 6중량부 미만이면 수화반응을 통한 팽창압으로 인한 문제가 발생할 수 있고, 리그노설포네이트의 함량이 8중량부 이상이면 수화반응을 통한 팽창지수가 0%이지만 10중량부를 초과하게 되면 열전도도가 감소하는 문제를 고려한 것이다.
- [0045] 여기서, 산업부산물은 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 폐쇄화물로서 1mm이하의 크기를 가질 수 있는데, 크기가 1mm를 초과하게 되면 리그노설포네이트와의 접촉면적이 좁아지고 지중열교환기가 설치된 트렌치를 균일하고 촘촘하게 채우기 어려울 수 있기 때문이다. 산업부산물의 비중은 3 내지 4이며, 1mm이하의 크기를 갖게되면, 최대공극비는 0.3 내지 0.6이고, 최소공극비는 0.9 내지 1.2일 수 있다.
- [0046] 필요한 경우 촉매로서 마그네슘아세테이트를 0.3중량부 더 포함할 수 있다. 마그네슘아세테이트는 산화마그네슘을 수산화마그네슘으로 완전히 수화시키는 촉매재로써, 산화마그네슘의 수화반응에 소요되는 시간을 단축시키는 효과가 있다.
- [0047] 본 발명의 지중열교환기용 뒷채움재조성물의 열전도도는 4.0 ~ 5.1 W/mK로서 공지된 뒷채움재의 열전도도가 최대 2.5W/mK인 것과 비교하여 1.5배 이상 높은 것을 알 수 있다.
- [0048] 다음으로, 본 발명의 지중열교환기용 뒷채움재조성물 제조방법은 산화마그네슘이 포함된 산업부산물을 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 산업부산물 100중량부당 리그노설포네이트 6중량부 내지 10중량부를 첨가하여 균일하게 혼합하는 단계;를 포함한다.
- [0049] 여기서, 산업부산물은 제철산업의 고온 공정 작업으로 인해 생기는 폐쇄화물이고, 1mm이하의 크기를 갖도록 분쇄되는데, 입자의 크기가 작을수록 리그노설포네이트와 접촉면적이 넓어져서 수화반응 억제에 효과적일 수 있다.
- [0050] 필요한 경우, 균일하게 혼합하는 단계에서 마그네슘아세테이트 0.3중량부를 더 첨가할 수 있다.

- [0051] 다음으로, 본 발명의 지중열교환기는 상술된 어느 하나의 지중열교환기용 뒫채움재조성물 또는 상술된 제조방법으로 제조된 지중열교환기용 뒫채움재조성물을 뒫채움재로 포함한다. 여기서, 지중열교환기는 본 발명의 지중열교환기용 뒫채움재조성물의 입자크기 및 페이스트 상태일 때의 점성을 고려하여 도 10a에 도시된 바와 같이 수평형 지중열교환기가 적합할 수 있다.
- [0052] 다음으로, 본 발명의 지중열교환기용 뒫채움재 설치방법은 도 10b에 도시된 바와 같이, 상술된 어느 하나의 지중열교환기용 뒫채움재조성물 또는 상술된 제조방법으로 제조된 지중열교환기용 뒫채움재조성물을 준비하는 단계; 및 상기 준비된 뒫채움재조성물로 지중열교환기가 설치된 트렌치의 남은 공간을 채워서 뒫채움재매립지반을 형성하는 단계;를 포함한다. 경우에 따라서는 상기 준비된 뒫채움재조성물에 물을 첨가하여 페이스트 상태로 상기 남은 공간을 채워 넣는 것도 가능하다.
- [0053] 이와 같이 설치된 뒫채움재매립지반의 56일 이후 압축강도는 4.0MPa 이상이고, 수직팽창압은 0.06MPa이하이므로 일반적인 토양지반 이상의 강도 및 팽창압을 갖게 되므로 그 상부에 다른 건물을 시공하는데 문제가 없는 것을 알 수 있다.
- [0054] 실시예 1
- [0055] 1. 분쇄하는 단계
- [0056] 산화마그네슘이 포함된 산업부산물로서 폐 내화벽돌을 준비하고, 분쇄기로 분쇄하였다. 분쇄된 폐 내화벽돌의 평균 입경은 후술하는 바와 같이 0.46mm정도였다.
- [0057] 2. 혼합하는 단계
- [0058] 분쇄된 폐 내화벽돌 중량에 중량비로 정의된 입자상 리그노설포네이트 7%를 첨가하여 균일하게 혼합하여 지중열교환기용 뒫채움재조성물1(LS 7%)을 제조하였다.
- [0059] 실시예 2
- [0060] 혼합하는 단계에서 분쇄된 폐 내화벽돌 중량에 중량비로 정의된 리그노설포네이트 8% 첨가한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 지중열교환기용 뒫채움재조성물2(LS 8%)를 제조하였다.
- [0061] 실시예 3
- [0062] 혼합하는 단계에서 분쇄된 폐 내화벽돌 중량에 중량비로 정의된 리그노설포네이트함량 10%를 첨가한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 지중열교환기용 뒫채움재조성물3(LS 10%)을 제조하였다.
- [0063] 비교예 1
- [0064] 실시예1에서 분쇄하는 단계만 수행하여 비교예뒫채움재조성물1(LS 0%)을 얻었다.
- [0065] 비교예 2
- [0066] 혼합하는 단계에서 분쇄된 폐 내화벽돌 중량에 중량비로 정의된 리그노설포네이트 3%를 첨가한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 비교예뒫채움재조성물2(LS 3%)를 제조하였다.
- [0067] 비교예 3
- [0068] 혼합하는 단계에서 분쇄된 폐 내화벽돌 중량에 중량비로 정의된 리그노설포네이트 5%를 첨가한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 비교예뒫채움재조성물3(LS 5%)을 제조하였다.
- [0069] 실험예 1
- [0070] 제철산업에서 나오는 철강부산물 중 하나인 실시예1에서 사용된 폐 내화벽돌의 성분을 분석하여 표 1에 나타내었으며, 분쇄된 폐 내화벽돌의 입도분포를 관찰하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

표 1

[0071]

화학 성분	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO
중량%	72.10	1.56	10.60	1.18	0.04	0.15	8.92	0.15	0.35	4.60	0.06

- [0072] 도 2에 도시된 입도분포곡선으로부터 알 수 있듯이, 실시예1에서 분쇄된 폐 내화벽돌의 평균입경(D_{50})이 0.46mm 정도이며 통일분류법에 따라 균등계수는 6.3 곡률계수는 0.9로 분류될 수 있다.
- [0073] 실험예 2
- [0074] 리그노설포네이트를 대상으로 FTIR 분석을 하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0075] 도 3에 도시된 바와 같이, 리그노설포네이트가 하이드 록실 그룹($-OH$), 메틸렌 그룹(CH_2), 메톡시그룹 (OCH_3), 방향족 벤젠 고리 ($C=C$), 알코올 ($C-O$) 및 술포네이트 그룹 (SO_3^-)을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0076] 실험예 3
- [0077] 비교예뿃채움재조성물1(LS 0%)와 지중열교환기용 뿃채움재조성물3(LS 10%)를 대상으로 XRD 분석을 수행하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0078] 도 4에 도시된 바와 같이 MgO 는 수화반응하여 $Mg(OH)_2$ 로 바뀌는 것을 알 수 있다. 리그노설포네이트 처리한 MgO 즉 LS 10%의 경우 수산화마그네슘으로 바뀌지 않고 새로운 혼합물을 형성한다. 이러한 이유는 도 3에 도시된 바와 같이 리그노설포네이트의 구조가 수화과정 중 발생하는 MgO 이온들과 결합하기 때문에 열전도도와 강도에 영향을 미친다.
- [0079] 실험예 4
- [0080] 폐 내화벽돌 분말의 팽창을 알아보기 위해 자유팽창 실험을 다음과 같이 수행하였다. 100ml의 실린더 사용하였고 상대밀도 40%로 조성한 20ml의 폐 내화벽돌 분말에 대해 리그노설포네이트 함량을 0중량%, 3중량%, 5중량%, 7중량%, 8중량% 및 10중량%로 변화시켜 얻어진 조성물 즉 비교예뿃채움재조성물1 내지 3과 지중열교환기용 뿃채움재조성물1 내지 3을 대상으로 50℃ 조건에서 120일간 팽창량을 관찰하여 자유팽창지수를 측정하고 그 결과를 도 5에 나타내었다. 자유팽창지수란 수화완료후의 부피에서 수화전의 부피를 뺀 값을 수화전의 부피로 나눈 값으로 부피변화가 없다면 자유팽창지수는 0이다.
- [0081] 도 5에 도시된 바와 같이, 리그노설포네이트를 첨가하지 않는 비교예뿃채움재조성물1의 경우는 자유팽창지수가 250%로써, 비교예뿃채움재조성물1에 포함된 산화마그네슘이 수산화마그네슘이 되면서 부피가 증가함을 알 수 있다.
- [0082] 반면, 리그노설포네이트를 3중량%, 5중량%, 7중량% 포함하는 비교예뿃채움재조성물2 및 3과 지중열교환기용 뿃채움재조성물1의 경우 각각 169, 104, 20%로 자유팽창지수가 줄어든 것을 알 수 있다.
- [0083] 이러한 결과는 폐 내화벽돌 분말에 리그노설포네이트가 첨가되어 얻어진 뿃채움재조성물에서는 폐 내화벽돌 분말에 함유된 산화마그네슘의 팽창이 억제된다는 것을 보여준다. 특히, 리그노설포네이트를 8중량%이상 첨가한 지중열교환기용 뿃채움재조성물2 및 3의 경우 충분한 수화기간을 가졌지만 자유팽창지수는 0으로, 리그노설포네이트가 폐 내화벽돌 분말에 함유된 산화마그네슘의 팽창을 완전히 방지하는 것을 알 수 있다.
- [0084] 실험예 5
- [0085] 리그노설포네이트 함량에 따른 뿃채움재조성물의 열전도도를 관측하기 위해 다음과 같이 실험을 수행하고 그 결과를 도 6에 나타내었다. 비교예뿃채움재조성물1 내지 3과 지중열교환기용 뿃채움재조성물1 및 3에 물을 분쇄된 폐 내화벽돌 중량의 중량비 5%로 첨가하여 페이스트를 만든 후 각각 50x100mm(DxH)의 원통형몰드에 동일한 다짐 에너지로 조성하고, 50℃에서 56일간 양생하여 혼합물의 경화시간에 따른 열전도도 변화와 최종 열전도도를 관찰하였다.
- [0086] 도 6에 도시된 바와 같이 0% 경우 3.7 ~ 5.0 W/mK 측정되었고, 리그노설포네이트와 MgO 기반 내화물이 포함된 경우 4.0 ~ 5.1 W/mK가 측정되었다.
- [0087] 특히, 7%의 리그노설포네이트와 MgO 기반 내화물을 포함하는 LS 7%의 경우 4.5 ~ 5.1 W/mK로 가장 큰 열전도도가 측정되었다. 이러한 이유는 열안정성이 높은 리그노설포네이트와 MgO 와 화학적 결합을 하였기 때문이다.
- [0088] 실험예 6
- [0089] 리그노설포네이트 함량에 따른 뿃채움재조성물의 일축압축강도를 관측하기 위해 다음과 같이 실험을 수행하고 그 결과를 도 7에 나타내었다. 비교예뿃채움재조성물1 내지 3과 지중열교환기용 뿃채움재조성물1 및 3에 물을 분쇄

된 폐 내화벽돌 중량의 중량비 5%로 첨가하여 페이스트를 만든 후 각각 50x50mm의 사각형몰드에 동일한 다짐에너지로 조성하고, 50℃의 조건에서 7, 14, 28, 56일간 양생한 후 혼합물을 1mm/min의 속도로 파괴하여 일축압축강도를 측정하였다.

[0090] 도 7에 도시된 바와 같이, LS 0%의 경우 14일까지 수화반응 하면서 생긴 수산화 마그네슘이 산화마그네슘의 공극을 채워 일축압축강도가 2.8MPa로 증가하는 것을 알 수 있고, 그 이후에는 모든 산화마그네슘이 수산화마그네슘으로 바뀌어 강도가 2.6MPa로 조금 감소한 것을 알 수 있다. 반면, 리그노설포네이트 처리한 MgO기반 폐내화벽돌의 경우, 리그노설포네이트와 MgO의 화학적 결합으로 인해 리그노설포네이트 함량이 증가할수록 혼합물의 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 10% 리그노설포네이트와 MgO기반 내화벽돌이 포함된 LS 10%의 경우 56일 이후 강도는 최대 6.3MPa로 가장 크게 측정되었다.

[0091] 실험예 7

[0092] 리그노설포네이트 함량에 따른 뒷채움재조성물의 팽창압을 관측하기 위해 다음과 같이 실험을 수행하고 그 결과로도 8에 나타내었다. 비교예뒷채움재조성물1 내지 3과 지중열교환기용 뒷채움재조성물1 및 3에 물을 분쇄된 폐 내화벽돌 중량의 중량비 5%로 첨가하여 페이스트를 만든 후 각각 50x50mm의 원통형몰드에 같은 다짐에너지로 조성하고, 50℃에서 56일간 양생하여 로드셀(load cell)로 팽창압을 관찰하였다.

[0093] 도 8에 도시된 바와 같이, 리그노설포네이트를 첨가하지 않는 비교예뒷채움재조성물1의 경우 수직팽창압이 5.19MPa 측정되었고, 리그노설포네이트를 5중량%, 7중량%, 10중량%로 각각 포함하는 비교예뒷채움재조성물3과 지중열교환기용 뒷채움재조성물 1 및 3의 경우 각각 0.29, 0.12, 0.06MPa로 관측되어, 팽창으로 인한 수직팽창압이 급격히 줄어들었음을 알 수 있다.

[0094] 한편, 리그노설포네이트를 10중량% 포함하는 지중열교환기용 뒷채움재조성물3에서 팽창압이 발생한 이유는 리그노설포네이트와의 화학적 결합중 리그노설포네이트의 친수성물질이 물을 흡수하였기 때문이다.

[0095] 실험예 8

[0096] 리그노설포네이트가 10중량% 포함된 지중열교환기용 뒷채움재조성물3을 물과 접촉시킨 후 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM)으로 관찰하고 그 결과 사진을 도 9에 나타내었다.

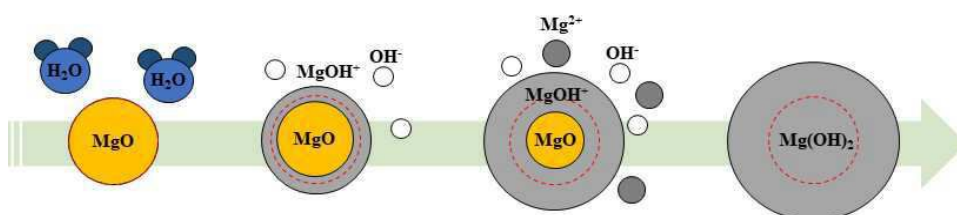
[0097] 도 9에 도시된 바와 같이 리그노설포네이트가 10중량% 포함된 지중열교환기용 뒷채움재조성물3은 리그닌이 산화마그네슘 표면에 흡착되어 패킹을 하면서 수화반응을 방지하고, 입자가 큰 층상 구조로 응집하는 구조를 통해 강도 및 열전도도가 증가한 것으로 해석된다.

[0098] 이상의 실험결과로부터, 본 발명에 따른 지중열교환기용 뒷채움재조성물은 리그노설포네이트를 포함함으로써, 기존의 폐 내화벽돌에 포함된 산화마그네슘이 수화과정을 통해 수산화마그네슘이 되면서 생기는 폐 내화벽돌의 부피 팽창의 단점을 방지할 수 있으며, 철강산업에서 다량 발생하는 산화마그네슘 함유 폐 내화벽돌을 재활용할 뿐만 아니라 폐 내화벽돌이 폐기되어 매립된 지반의 팽창을 방지하여 경제적인 이득을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

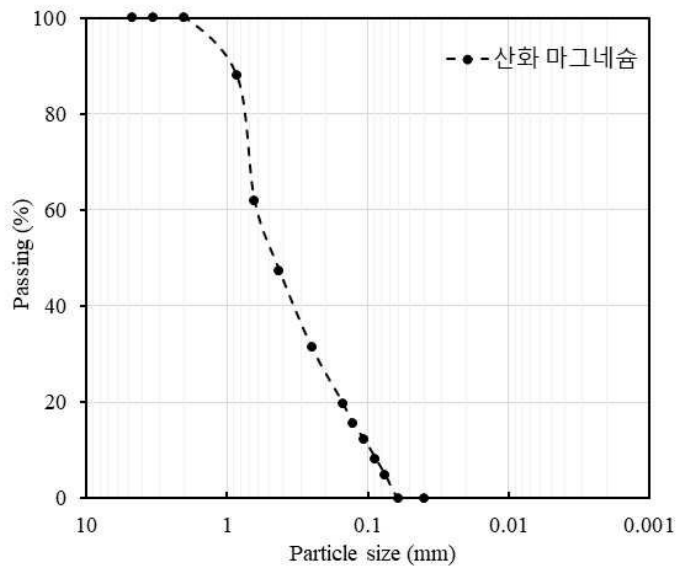
[0099] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

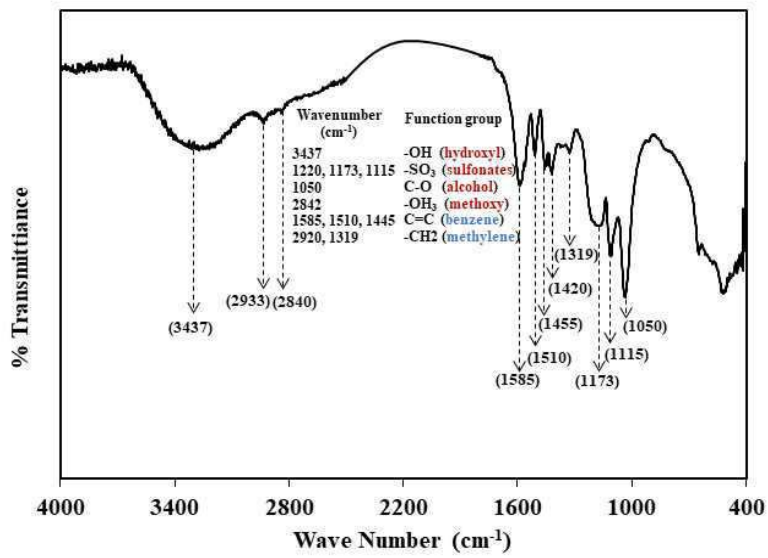
도면1



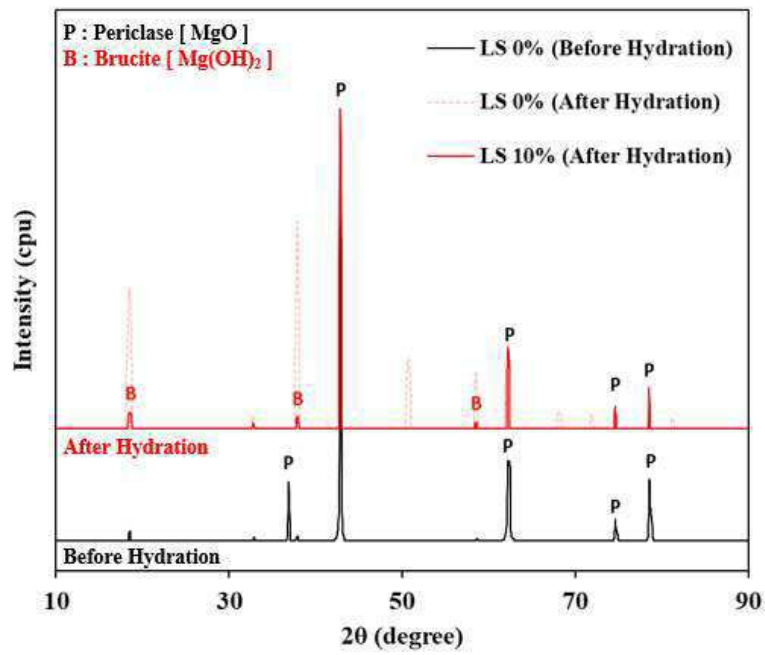
도면2



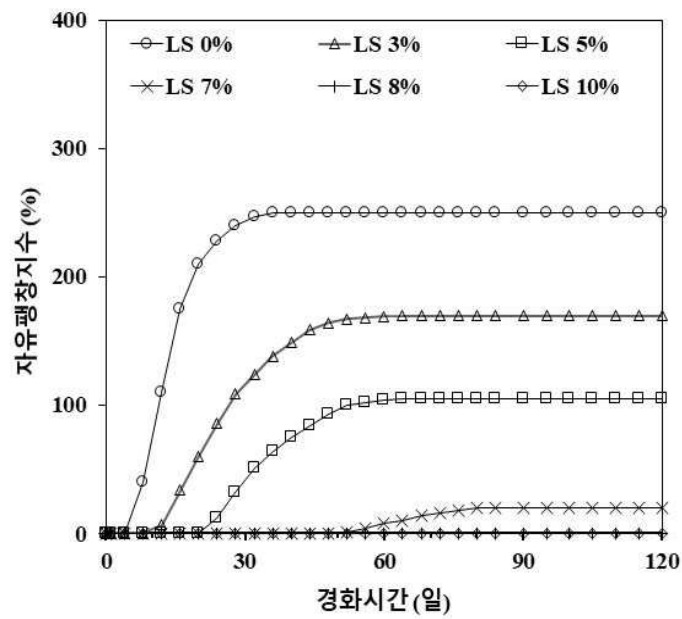
도면3



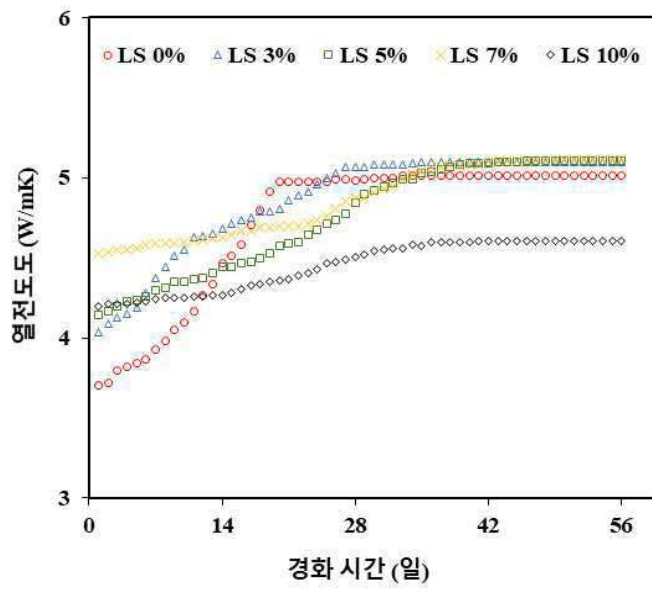
도면4



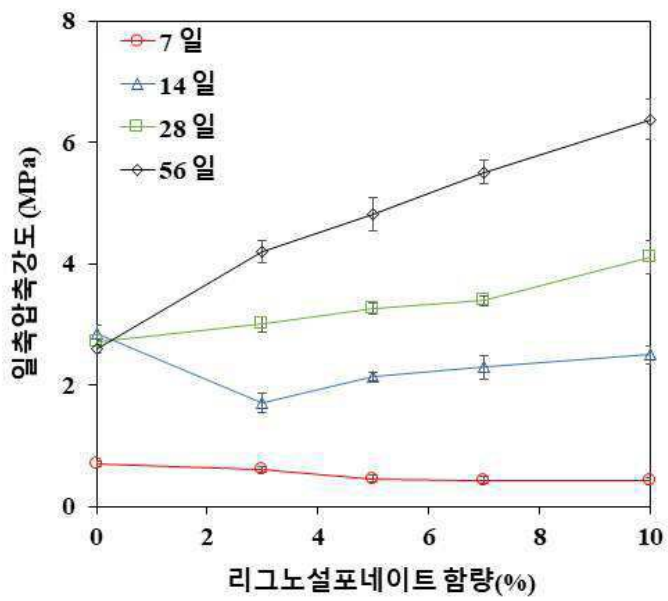
도면5



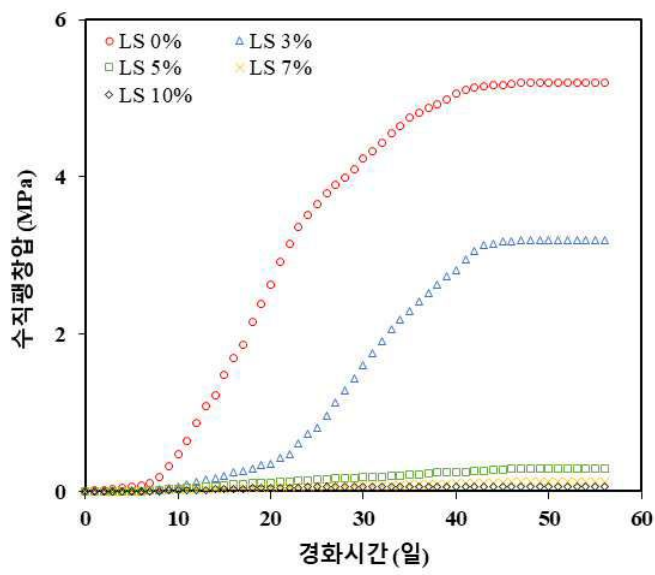
도면6



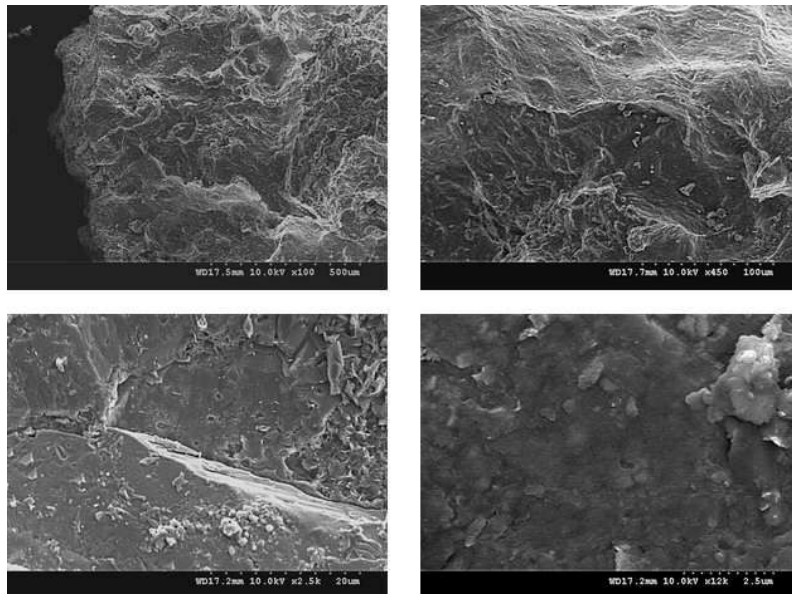
도면7



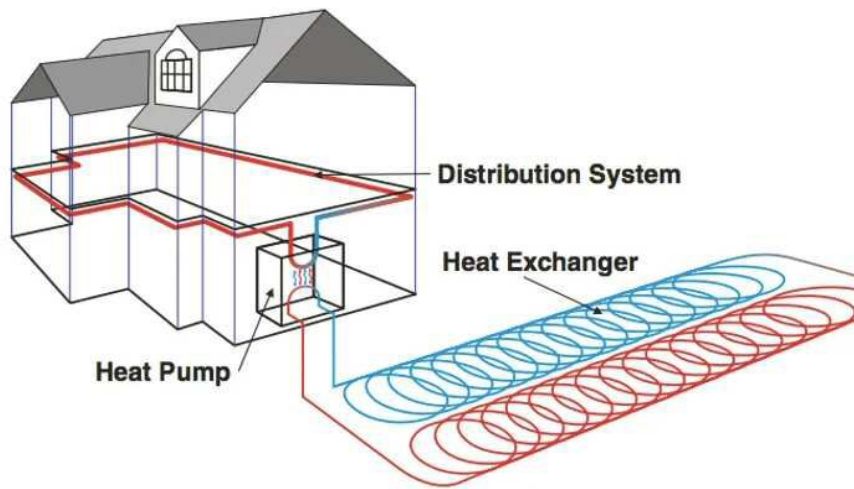
도면8



도면9



도면10a



도면10b

