



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0080209
(43) 공개일자 2019년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F22B 31/00 (2006.01) F23C 10/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
F22B 31/0007 (2013.01)
F23C 10/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0182527
(22) 출원일자 2017년12월28일
심사청구일자 2017년12월28일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
김형기
광주광역시 서구 풍암순환로 114 대주3차아파트
306동 105호
장정국
대전광역시 유성구 어은로48번길 17 302호
박솔피
대전광역시 유성구 농대로2번길 29-6 베스트빌
304호
(74) 대리인
이버드특허법인

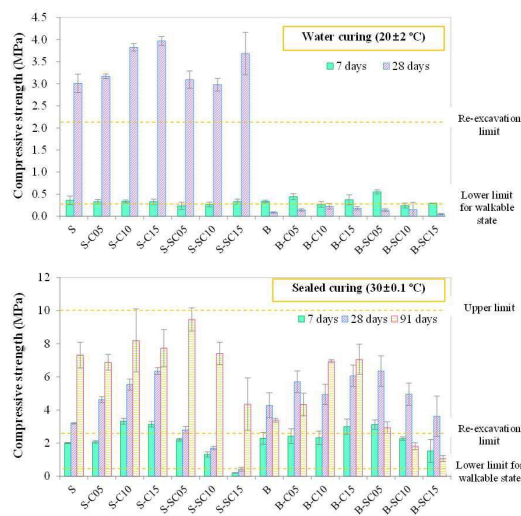
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 순환 유동층 보일러 애쉬를 이용한 고유동 충전재

(57) 요약

석고와 자유 산화칼슘(Free lime)을 포함하는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬, 모래를 포함한다.

대표도 - 도9



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1A1A1A05001175

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원사업

연구과제명 시멘트계 구조물의 사용연한 연장을 위한 부산물 활용 내부양생의 효율 개선

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

석고와 자유 산화칼슘(Free lime)을 포함하는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬 및 모래를 포함하는 고유동 충전재

청구항 2

청구항 1에 있어서,

반응 자극제를 더 포함하는 고유동 충전재.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 반응 자극제는 시멘트 또는 탄산나트륨인 것을 특징으로 하는 고유동 충전재.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 반응 자극제의 함량은 상기 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬의 100 중량부 대비하여 5 ~ 15 중량부 인 것을 특징으로 하는 고유동 충전재.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 4에 있어서,

상기 고유동 충전재는 수중 양생으로 경화되는 것을 특징으로 하는 고유동 충전재.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 고유동 충전재는 자기 분해에 의해 팽창율이 1% 이상인 것을 특징으로 하는 고유동 충전재.

청구항 7

석고와 자유 산화칼슘(Free lime)을 포함하는 순환 유동층 보일러의 플라이 애쉬 및 석고와 자유 산화칼슘(Free lime)을 포함하는 순환 유동층 보일러의 바텀 애쉬를 포함하는 고유동 충전재.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

반응 자극제를 더 포함하는 고유동 충전제.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 반응 자극제는 시멘트 또는 탄산나트륨 인 것을 특징으로 하는 고유동 충전제.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 반응 자극제의 함량은 상기 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬의 100 중량부 대비하여 5~15 중량부인 것을 특징으로 하는 고유동 충전제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고유동 충전제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 순환 유동층 보일러 애쉬를 재활용한 고유동 충전제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 석탄 화력발전 부산물로 알려진 플라이 애쉬는 콘크리트의 혼화재료로 적극적으로 사용되며 바텀 애쉬 역시 지반 보조재료 등 다양한 방면에서 활용되고 있다. 또한 이러한 부산물을 이용한 재활용 추세는 점차 증가하고 있으며, 환경보전뿐 아니라 이를 활용한 건설재료의 공학적 성능을 개선하려는 방향으로 관련 연구가 증가하고 있다.

[0004] 선행문헌 1에는 고유동 충전제로 플라이 애쉬와 시멘트와 모래를 혼합하여 제조한 고유동 충전제가 개시되어 있다. 선행문헌 2에는 무연탄 바텀애쉬를 적용한 고유동 충전제가 개시되어 있다. 일반적인 화학발전소에서 발생하는 석탄재를 혼합하여 사용한 것으로 일정한 정도의 유동성을 가지므로 뒤틀채움재 용도로 사용할 수 있는 장점이 있다. 다만, 응결시간이 길어 부피안정성이 낮을 수 있는 단점이 있으므로 부피안정성을 유지하기 위해서는 다량의 시멘트가 혼합되어야 하는 문제가 있다.

[0005] 순환 유동층 연소방식은 연료의 종류, 회분, 수분 함유량 등이 변해도 연소에 미치는 영향이 적고, 미분탄 연소 등 기존 연소로에는 적합하지 않는 고유황탄, 저품위탄, 폐기물 등 모든 가연성 물질에 대하여 광범위한 연료 사용이 가능하다. 또한, 연소로 온도를 800℃ 정도로 유지하여 질소산화물 생성을 억제할 수 있고, 석회석으로 노 내에서 집적 탈황할 수도 있는 등의 장점 때문에 현재 순환 유동층 연소방식의 화력발전소가 점점 증가하는 추세에 있다.

[0006] 순환 유동층 연소방식의 가장 큰 장점으로는 연소 중 석회석과의 반응에 의한 연소실 내 탈황이 가능하다는 것이다. 연소실 내에 석회석을 주입하여 석탄과 함께 연소시키면 연소가스 중의 석회석이 노 내에서 반응하여 연소가스 중의 황은 제거되고 석고가 생성되어 석탄재와 함께 배출된다. 일종의 건식 탈황의 개념으로 연료의 유황분 함량에 따라 석회석의 주입량을 조절함으로써 배기가스의 황산화물 배출농도를 쉽게 조절한다. 이러한 공정관리에 의해 순환 유동층 연소 방식의 석탄재는 화학적 특성이 일반적 화력발전소의 미분탄 연소방식에서 발생하는 F급 석탄재와 완전히 상이한 CaO 함량이 높은 상태로 배출되고 있다.

[0007] 순환 유동층 연소방식의 석탄재는 미분탄 연소방식의 석탄재와는 연소방식의 차이로 인해 광물조성, 화학조성 및 형태가 매우 다르다. 순환 유동층 연소 방식은 노 내 탈황을 하기 위해 인위적으로 석회석을 첨가하는데 이때 탈황반응에 참여하지 못한 잉여 석회성분이 비산재 내에 잔재하여 CaO 화합물 형태로 존재하게 된다. CaO 화합물이 다량 함유된 재료를 레미콘 혼화재나 시멘트의 원료로 사용할 경우 Free-CaO 성분이 콘크리트의 이상 응

결현상, 슬럼프의 손실, 지연제의 사용량 증가, 내구성 저하 등의 문제를 발생시키고, 특히 콘크리트의 팽창, 균열 등의 문제를 발생하여 물성을 저하시킨다고 알려져 있다.

[0008] 미분탄 연소방식의 화력발전소에서 발생하는 비산재의 경우 80% 이상이 레미콘 혼화재와 시멘트의 원료로 활용되고 있는데 반해, 현재 국내 15곳의 유동층 방식의 발전소에서 약 50만톤/년 이상이 배출되고 있으나 순환 유동층 보일러 석탄재의 경우 KS 규격(KS L 5405)에 부합하지 못하여 레미콘 용도로는 재활용이 불가능하다. 다양한 재활용 기술이 필요한 실정이다.

[0010] 상기한 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) (선행기술문헌1) 원종필, 신유길. 다량의 플라이 애쉬를 사용한 저장도 고유동 충전재의 내구특성에 관한 연구. 콘크리트학회 논문집 12(1): 한국콘크리트학회. 2000.2, 113~122.

(비특허문헌 0002) (선행기술문헌 2) 김성수, 김동현, 박광필. 무연탄 Bottom-ash를 적용한 저장도 고유동 충전재의 성능평가. 한국콘크리트학회 학술대회 논문집: 한국콘크리트학회. 2001.11, 109~114.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 순환 유동층 연소방식의 석탄재를 재활용하여 다짐작용이 필요없는 고유동 충전재를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 위 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 고유동 충전재는 석고와 자유 산화칼슘(Free lime)을 포함하는 플라이 애쉬 및 모래를 포함한다.

[0016] 상기 고유동 충전재는 반응 자극제를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 반응 자극제는 시멘트 또는 탄산나트륨일 수 있다.

[0018] 상기 반응 자극제의 함량은 상기 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬의 100 중량부 대비하여 5 ~ 15 중량부일 수 있다.

[0019] 상기 고유동 충전재는 수중 양생으로 경화되는 것일 수 있다.

[0020] 상기 고유동 충전재는 자기 분해에 의해 팽창율이 1% 이상일 수 있다.

[0021] 한편, 본 발명에 따른 고유동 석고와 자유 산화칼슘(Free lime)을 포함하는 순환 유동층 보일러의 플라이 애쉬 및 석고와 자유 산화칼슘(Free lime)을 포함하는 순환 유동층 보일러의 바텀 애쉬를 포함한다.

[0022] 상기 고유동 충전재는 반응 자극제를 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 반응 자극제는 시멘트 또는 탄산나트륨일 수 있다.

[0024] 상기 반응 자극제의 함량은 상기 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬의 100 중량부 대비하여 5 ~ 15 중량부일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의한 고유동 충전제에 따르면, 현재 다량으로 배출되는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬를 고유동 충전제로 활용 함으로써 콘크리트에 제한적으로 사용하던 재활용방안 확대할 수 있는 효과가 있다.
- [0027] 또한, 팽창성 자기 분해성을 가지기 때문에 장기적으로 팽창성 자기분해가 필요한 생크홀, 폐광산 광구 등에 사용하는 경우 효과적이다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에서 사용되는 플라이 애쉬(fly ash), 바텀 애쉬(bottom ash), 시멘트(cement), 모래(natural sand)의 입도분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에서 사용되는 플라이 애쉬(fly ash), 바텀 애쉬(bottom ash)의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 고유동 충전제의 흐름성 측정결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4은 본 발명에 따른 고유동 충전제의 관입저항성 측정결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 고유동 충전제의 침하량(Settlement) 측정결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 고유동 충전제(시편B)의 결정상 분석결과(XRD 피크 분석)를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 고유동 충전제(시편 B-C15)의 결정상 분석결과(XRD 피크 분석)를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 고유동 충전제(시편 B-SC15)의 결정상 분석결과(XRD 피크 분석)를 나타낸 그래프이다.
- 도 9은 본 발명에 따른 고유동 충전제의 압축강도를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 B 시편의 91일 수중양생 후에 자기분해 상태를 나타낸 사진이다.
- 도 11은 본 발명에 따른 충전제의 중금속 용출량을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 본 발명에 따른 고유동 충전제에 대한 pH 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 여기서 사용되는 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0031] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 고유동 충전제에 대하여 설명하기로 한다.
- [0034] 순환 유동층 연소 방식의 보일러(Circulating Fluidized Bed Combustion, CFBC)는 850 ~ 900℃의 저온 연소로 NOx 발생 억제가 가능하며 다양한 연료를 사용할 수 있으므로 최근 발전소 건설이 증가되는 추세이다.
- [0035] 이에 따라 순환 유동층 보일러 애쉬(ash)의 발생량도 증가하는 추세이지만, 자유 산화칼슘(free-CaO)와 황산 이온을 다량 함유하고 있으므로 초기 반응성이 빠르고 발열량이 높아 재활용에 제한을 받고 있는 상태이다.
- [0036] 본 발명자는 자유 산화칼슘으로 인해 자기 수경성이 큰 성질을 이용하여 고유동 충전제로서 활용할 수 있는 방안을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

[0037] 고유동 충전재(Controlled low-strength material, CLSM)은 유동성이 높아 다짐이 필요 없는 충전재에 해당한다. 고유동 충전재(Controlled low-strength material, CLSM)는 재굴착을 위한 저장도와 자가 충진을 위한 높은 유동성이 요구된다. 폐광산의 갱구나 복잡한 단면의 파이프가 있는 트랜치구, 방수재가 설치되어 다짐이 어려운 지하 옹벽 후면 등에 메움재로 사용될 수 있다. 지반 대체재로서 기본적으로 다짐이 필요없는 정도의 유동성을 가지야 하며, 재굴착 등을 고려하여 일부러 강도를 낮게 설계한다.

[0038] 또한, 최근 들어 도심지에서 지반침하현상으로 인한 싱크홀이 발행하고 있다. 지반침하의 원인으로는 지각변동이나 해면 상승 등의 자연 현상에 의한 것과 지하수의 과도한 양수나 매립 하중에 의한 침하, 굴착에 의한 인위적 현상에 의한 것으로 나눌 수 있다. 특히 도심지에서 발생하는 지반침하는 터널 굴착 시 발생하는 토사의 유실, 노후화된 상, 하수도관에서의 누수로 인해 상, 하수도관을 받치고 있던 토사의 침식 및 유실로 인한 지반침하, 지하수의 흐름에 의한 자연지반의 토사 유실에 따른 침하, 굴착공사에 따른 지하수 유출로 인한 인접지반의 침하 및 굴착공사 이후 되메우기 불량으로 인한 침 등에 의해 발생하게 된다.

[0039] 본 발명에서는 특히 이러한 싱크홀 되메우기를 할 수 있는 고유동 충전재이다. 본 발명에 따른 고유동 충전재는 순환 유동층 보일러 애쉬를 포함하거나, 필요에 따라 모래 등이 추가적으로 함유될 수 있다. 순환 유동층 보일러 애쉬 자체 만으로는 수화반응성이 부족할 수 있으므로 반응을 조절하기 위해 반응 자극제를 추가적으로 사용하는 것이 가능하다.

[0040] 순환 유동층 보일러 애쉬는 기존의 미분탄 연소 방식의 석탄재와는 구분된다. 미분탄 연소 방식과 비교하여 순환 유동층 보일러는 탈황 과정에서 투입되는 많은 양의 석회석에 의해 발생하는 석탄재가 더욱 많다. 미분탄 연소 방식 보일러에서 발생하는 석탄재와 비교하여 순환 유동층 보일러에서 발생하는 석탄재의 물성 상 가장 큰 차이점은 화학 조성에 있다. 순환 유동층 보일러에서는 탈황 효율을 높이기 위해 칼슘과 황의 비(Ca/S)를 2.0 ~ 2.5 정도로 증가시킨다. 따라서 석탄재에서는 반응하지 않은 CaO와 탈황과정에서 생성된 CaSO₄가 화학조성의 많은 부분을 차지하며, 결정상의 함유량이 미분탄 연소 방식의 보일러에서 발생하는 석탄재에 비해 높다.

[0041] 특히 자유산화칼슘(CaO) 성분은 물과 혼합시 자경성을 가지므로 자체 경화제로서 응결시간에 영향을 준다. 따라서, 미분탄 연소 방식 보일러의 석탄재를 사용하는 경우보다 자극제를 적게 사용할 수 있는 이점이 있다.

[0042] 또한, 석고(CaSO₄) 성분은 팽창성을 가지므로 특히 싱크홀 등에 채움재로 사용하는 경우에 장기적인 관점에서는 팽창하면서 자기분해된다. 따라서 강도를 유지할 필요 없이 사용되는 공간에 대한 충전상태를 유지하는 측면에서는 적용이 가능하다.

[0044] 이하 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 국내에서 생산되는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬와 바텀 애쉬를 이용하여 고유동 충전재를 제조하고, 이에 대한 성능 및 환경영향성을 측정하였다.

1. 사용 재료 성분 및 함량

[0047] 군산화력발전처에서 발생한 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬와 바텀 애쉬를 사용하고, 상용 1종 포틀랜드 시멘트, 탄산나트륨 분말, 일반 모래(비중 2.65, 흡수율 0.27%, 조립률 2.95)등을 이용하여 고유동 충전재를 설계하였다.

[0048] 각 시편의 성분과 함량은 표 1과 같다.

표 1

구분	물	플라이애쉬	바텀애쉬	모래	시멘트	탄산나트륨
S	1.4	1	0	2.5	0	0
S-C05	1.4	1	0	2.5	0.05	0
S-C10	1.4	1	0	2.5	0.1	0
S-C15	1.4	1	0	2.5	0.15	0
S-SC05	1.4	1	0	2.5	0	0.05
S-SC10	1.4	1	0	2.5	0	0.1
S-SC15	1.4	1	0	2.5	0	0.15
B	1.4	1	2.5	0	0	0
B-C05	1.4	1	2.5	0	0.05	0

B-C10	1.4	1	2.5	0	0.1	0
B-C15	1.4	1	2.5	0	0.15	0
B-SC05	1.4	1	2.5	0	0	0.05
B-SC10	1.4	1	2.5	0	0	0.1
B-SC15	1.4	1	2.5	0	0	0.15

[0051] 각 성분은 중량비이며, 기본적으로 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬를 기준으로 중량 비율로 혼합하여 시편을 제조하였다. 기본적으로 플라이 애쉬와 모래를 사용한 시편은 S 계열로 구분하였으며, 플라이 애쉬와 바텀애쉬를 사용한 시편은 B 계열로 구분하였다. 기본적으로 물의 함량은 플라이 애쉬 대비 1.4배가 혼합되며, 모래와 바텀애쉬는 각각 2.5배가 혼합되었다. 반응자극제로 혼합되는 시멘트와 탄산나트륨은 그 함량비를 0.05 ~ 0.15 비로 다양하게 혼합하였다.

[0053] 2. 입도 분포 측정

[0054] 도 1은 본 발명에서 사용되는 플라이 애쉬(fly ash), 바텀 애쉬(bottom ash), 시멘트(cement), 모래(natural sand)의 입도분포를 나타낸 그래프이다. 각 입도 크기는 수 마이크로 미터에서 수백 마이크로 미터 사이에 분포를 나타내었다. 플라이 애쉬는 순환 유동층 보일러에서 집진하여 획득하는 석탄재에 해당한다. 바텀애쉬는 플라이 애쉬와는 달리 순환 유동층 보일러 바닥에서 획득하는 석탄재에 해당한다.

[0056] 3. 성분분석 및 X-선 회절 분석

[0057] 표 2는 본 발명에서 사용되는 CFBC 애쉬 주요성분에 성분분석표이다. 각 함량은 중량%이다.

표 2

[0059]

성분	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Loss on Ignition (강열감량)
CFBC 플라이애쉬	23.2	29.7	13.8	6.6	1.6	6.9	1.5	1	1.1	14.7
CFBC 바텀애쉬	51.1	11	6.8	4.5	1.3	19.9	0.3	0.5	0.9	3.7

[0061] 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명에서 사용되는 CFBC 플라이 애쉬(fly ash)와 바텀애쉬(bottom ash)는 이수석고(Gypsum, CaSO₄ · 2H₂O) 및 무수석고(Anhydrite, CaSO₄) 성분에서 기인한 황산이온(SO₃)이 다량 발견된다.

[0062] 도 2는 본 발명에서 사용되는 플라이 애쉬(fly ash), 바텀 애쉬(bottom ash)의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 분석결과 플라이 애쉬에 비해 바텀애쉬에서의 이수석고 (G) 및 무수석고 (A) 성분이 더 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, 자유 산화칼슘(free-CaO)(L) 및 수산화칼슘(portlandite, Ca(OH)₂)가 많아 쉽게 수화반응이 가능함을 알 수 있다.

[0064] 4. 유동성 측정(ASTM D6103)

[0065] 각 시편의 유동성을 측정하였다. 유동성은 고유동 충전제로서 기본적인 유동성 값을 만족시켜야 한다. 도 3은 본 발명에 따른 고유동 충전제의 흐름성 측정결과를 나타낸 그래프이다. 모든 배합에서 ACI R229-13 기준에서 제안하는 유동성 최소값이 flowability 10cm 이상의 값을 나타냈다. S 계열(플라이애쉬+모래)은 주변 온도에 유동성 차이가 크게 나타났으며 20℃에서 측정한 경우 flowability 20cm의 고유동도를 나타내었다. B 계열의 경우

에는 온도에 따라 유동성이 변화가 크지 않은 것을 알 수 있다. 반응자극제의 혼입량에 따라 유동성변화가 큰 것을 알 수 있다.

[0067] 5. 응결시간 측정(ASTM C403)

[0068] 고유동 충전재의 경우 응결시간의 제한이 없다. 응결시간을 측정하기 고유동 충전재의 관입저항성을 측정하였다. 도 4는 본 발명에 따른 고유동 충전재의 관입저항성 측정결과를 나타낸 그래프이다. 종래의 고유동 충전재의 경우에는 유동성을 갖기 위해 응결시간이 길어지는 경향이 있다. 본 발명에서는 CFBC 애쉬에 함유되어 있는 자유 산화칼슘이 자기 경화제로서 작용을 한다. 따라서, 응결시간이 단축되는 이점이 있다. 응결시간이 짧아지면 관입저항력이 증가하게 된다.

[0069] 측정결과 시멘트를 반응자극제로 사용하면 응결이 촉진되어 관입저항력이 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 탄산나트륨을 S 계열에서 함량이 증가할 수 록 응결이 지연되어 관입저항력이 감소된다.

[0071] 6. 부피안정성 평가(ASTM C232)

[0072] 고유동 충전재의 부피안정성을 평가하기 위해 침하량을 측정하였다. 도 5는 본 발명에 따른 고유동 충전재의 침하량(Settlement) 측정결과를 나타낸 그래프이다. 일반적인 침하량 기준은 최종 침하량이 5% 정도이다. S 계열의 경우는 대부분의 배합에서 침하량이 5% 이상이 되었으며, 반응자극제의 혼입에 따라 침하량 편차가 큰 것으로 나타났다. 다만, 침하량이 기준치보다 높다고 하더라도 자체 팽창성이 높기 때문에 고유동 충전재로서 사용이 가능하다. B 계열의 경우는 온도에 상관없이 침하량이 거의 없는 수준으로 나타났다. 또한 반응자극제의 혼입에 따라 침하량 편차는 없는 것으로 나타났다.

[0074] 7. 결정상 분석

[0075] 고유동 충전재의 반응자극제의 영향을 분석하기 위해 B 계열의 B, B-C15, B-SC15 시편에 대하여 결정상 분석을 시행하였다. S 계열의 경우 모래가 혼합되어 있으므로 결정상 분석이 매우 어려우므로 B 계열의 시편만 그 대상으로 하였다. 도 6은 본 발명에 따른 고유동 충전재(시편B)의 결정상 분석결과(XRD 피크 분석)를 나타낸 그래프이다. 도 7은 본 발명에 따른 고유동 충전재(시편 B-C15)의 결정상 분석결과(XRD 피크 분석)를 나타낸 그래프이다. 도 8은 본 발명에 따른 고유동 충전재(시편 B-SC15)의 결정상 분석결과(XRD 피크 분석)를 나타낸 그래프이다.

[0076] 재령기간은 7일, 28일로 수행하였으며, 물속에서 경화시키는 수중양생과, 밀봉양생 두가지로 진행하였다. 반응자극제를 넣지 않은 경우 Ettringite가 활발히 발생하는 것을 알 수 있다. Ettringite는 침상 수화물으로써 팽창을 유발하며 수중양생을 하는 경우 이 현상이 더 활발히 일어나는 것을 알 수 있었다. 시멘트를 사용하는 경우에는 Ettringite 발생량이 감소하게 되며 팽창이 줄어들어 안정적이 될 수 있다. 탄산나트륨 사용시 Ettringite 뿐 아니라 thenardite(Na_2SO_4)가 발생한다. 이 결정은 물에 쉽게 용해되는 불안정한 수화물이므로 이후 미세구조가 연약해 질 수 있다.

[0078] 8. 압축강도 측정(ASTM C109)

[0079] 고유동 충전재의 압축강도를 측정하였다. 고유동 충전재는 저강도를 유지하여 재굴착이 가능한 정도가 가능하여야 한다. 강도의 한계는 백호우 등의 장비를 통하여 재굴착이 가능한 10Mpa 이하이어야 하고, 한편 사람들이 걸을 수 있는 정도의 강도는 유지하여야 한다. 도 9은 본 발명에 따른 고유동 충전재의 압축강도를 나타낸 그래프이다. 수중 양생을 하는 경우에는 S 계열의 경우는 압축강도의 범위를 만족하였지만 B 계열의 경우 압축강도가 낮아 사용하기 어려운 측면이 있다. 밀봉 양생을 하는 경우에는 전체 시료에서 모두 강도 범위를 만족하였다. 다만, 도9에서 수중양생의 경우에는 91일이 지난 경우에는 강도값이 없는 것을 알 수 있다. 이는 Ettringite의 형성으로 인하여 팽창하여 자기분해되기 때문이다. 도 10은 본 발명에 따른 B 시편의 91일 수중양생 후에 자기분해 상태를 나타낸 사진이다. 도 10에 도시된 바와 같이 91일 이후에는 자기 팽창에 의해 분해될 수 있으며, 이 경우에는 일정한 강도를 갖지 못한다고 하더라도 싱크홀과 같이 팽창성이 재료가 필요한 경우에는 유용할 수 있다. 자기 팽창은 CFBC 애쉬에 포함되어 있는 석고 성분에 의해 생성되는 에트링카이트에 의해 발생할 수

있다. 침상 형태로 되어 있어 결합재 입자 사이에서 각 입자 사이의 거리가 줄어드는 것을 막아준다. 팽창에 의한 자기분해는 팽창율이 1% 이상의 경우 발생할 수 있다. 이 경우 강도를 갖지 못하나, 광산의 공구나 싱크홀 채움재로 사용할 경우에 팽창이 필수적이므로 이 경우 보다 효율적인 사용이 가능하다.

[0080] 밀봉양생의 경우에는 S 계열과 B 계열 모두 시멘트 사용에 의해 강도가 증가한 것을 알 수 있다. 특히 B계열의 밀봉양생된 시편의 경우 B시편은 28일에서 91일까지 경과하며 강도가 감소하는 반면에 B-C10, B-C15 시편은 91일까지 꾸준히 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 시멘트 사용에 의해 장기적으로 안정화 된 것이다. S 계열의 밀봉 양생의 경우 S-SC05시편은 반응자극제를 혼합하지 않은 S 시편보다 장기 강도가 높아지는 것을 알 수 있다. 그러나, 함량이 높아지는 경우 초기강도가 감소하므로 효과적이지 못하다.

[0082] 9. 중금속 용출특성 측정

[0083] 고유동 충전재의 중금속 용출특성을 확인하고자, 미국 환경국의 Method 1311 기준의 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 실험 방법을 통하여 중금속 용출량을 측정하였다. 도 10은 본 발명에 따른 충전재의 중금속 용출량을 나타낸 그래프이다. S 계열의 시편에서는 중금속 용출량은 모두 기준치 이하로 나타내었다. 다만, B 계열의 시편에서는 중금속 용출량은 모두 기준치 이상으로 나타났다. 비소와 구리의 경우 반응자극제에 의해 그 용출량이 감소하였다.

[0085] 10. pH 교란 특성

[0086] 침출용액 (10 mL 증류수 / 1g 시료)에 대하여 35일간 pH 변화를 측정하였다. 도 11은 본 발명에 따른 고유동 충전재에 대한 pH 변화를 나타낸 그래프이다. 초기 pH를 2, 7에서의 pH 변화를 각각 측정하였다. 순환 유동층 보일러 애쉬의 절대량이 작은 S 계열 시편의 경우 대부분 pH가 알칼리로 이동하였다. 황산 이온이 양이 적기 때문에 수산화 칼슘에 의해 pH가 결정되기 때문이다. B 계열의 시편의 경우 S 계열보다 순환 유동층 보일러 애쉬의 함량이 많고 석고에서 발생하는 황산이온이 수산화칼슘과 함께 평형을 이루어 pH가 약산성을 유지하는 것을 알 수 있다.

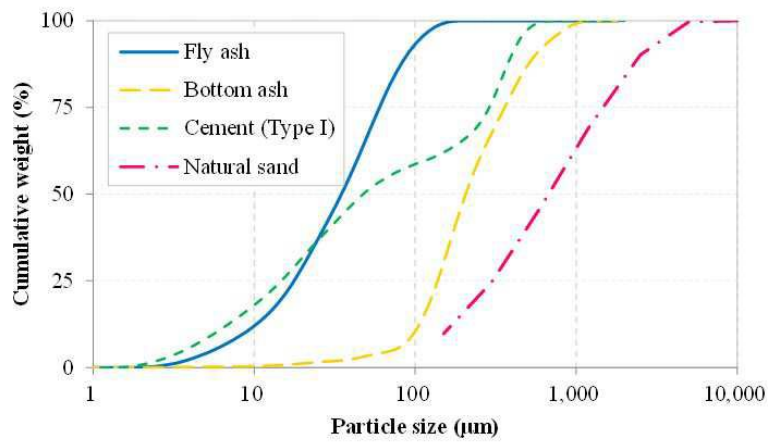
[0088] 이와 같이 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬 무게 대비 물 1.4, 모래 2.5인 S 계열의 배합과 모래 대신 바텀애쉬를 혼합하는 B 계열의 배합 모두 유동성 기준을 만족하기 때문에 고유동 충전재로서 적합하다. S 계열과 B 계열 모두 장기적으로 팽창성 자기분해성이 있으며, 장기적으로 팽창성 자기분해가 필요한 싱크홀, 폐광산 공구 등에 적용이 가능하다. S 계열의 경우 pH가 높아질 가능성이 있고, B 계열의 경우 중금속 용탈이 큰 경우가 있으므로, 소규모 현장에서 사용하는 것이 바람직하며, 이 두 종류의 요구를 위해서는 잔골재로서 모래와 바텀 애쉬를 동시에 사용하는 배합이 요구된다.

[0090] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

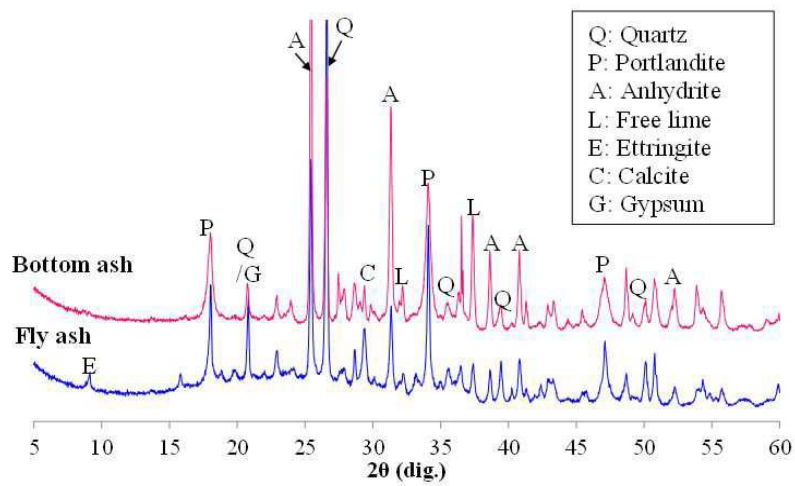
[0091] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

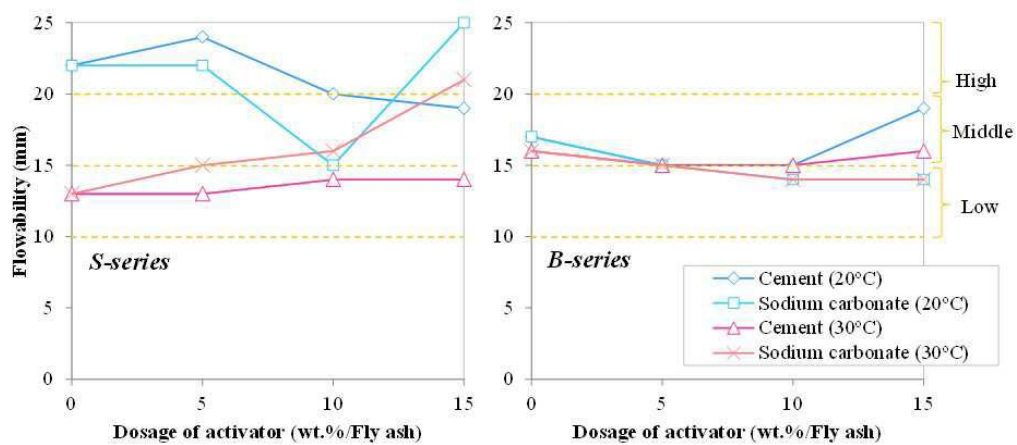
도면1



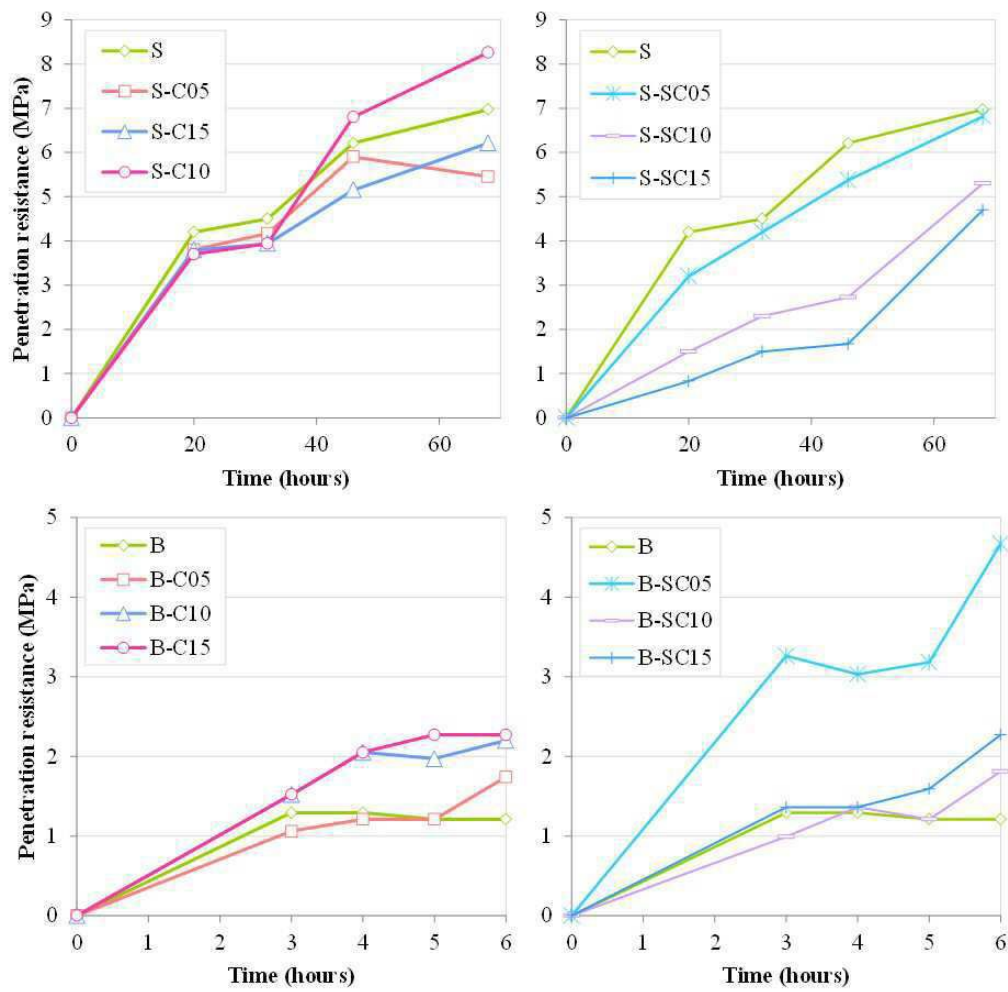
도면2



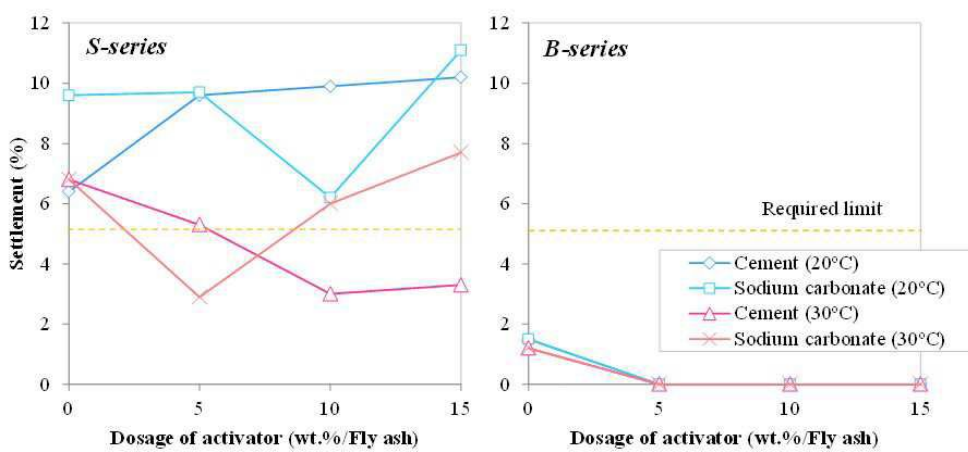
도면3



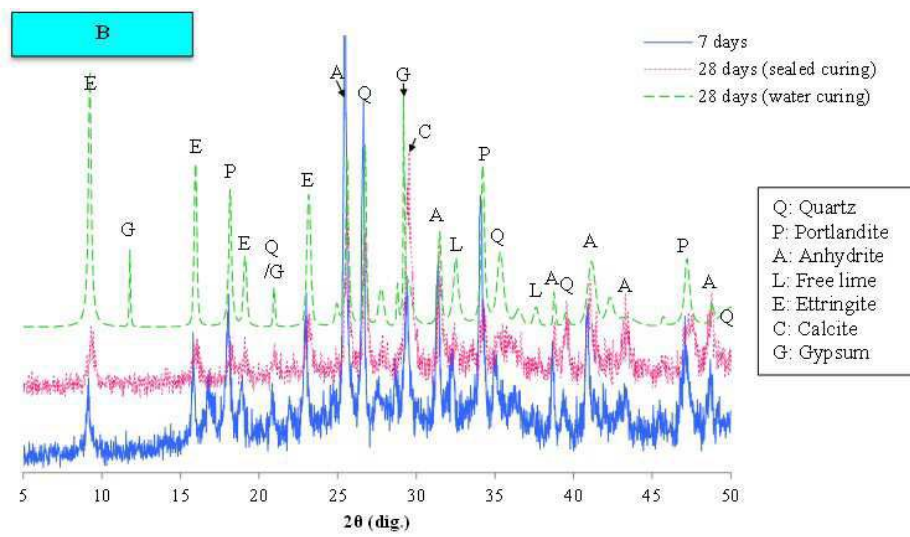
도면4



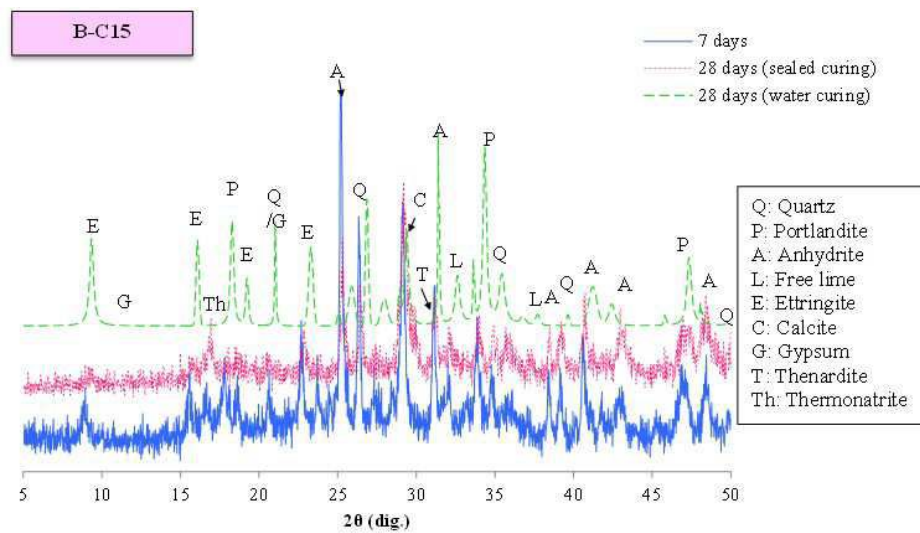
도면5



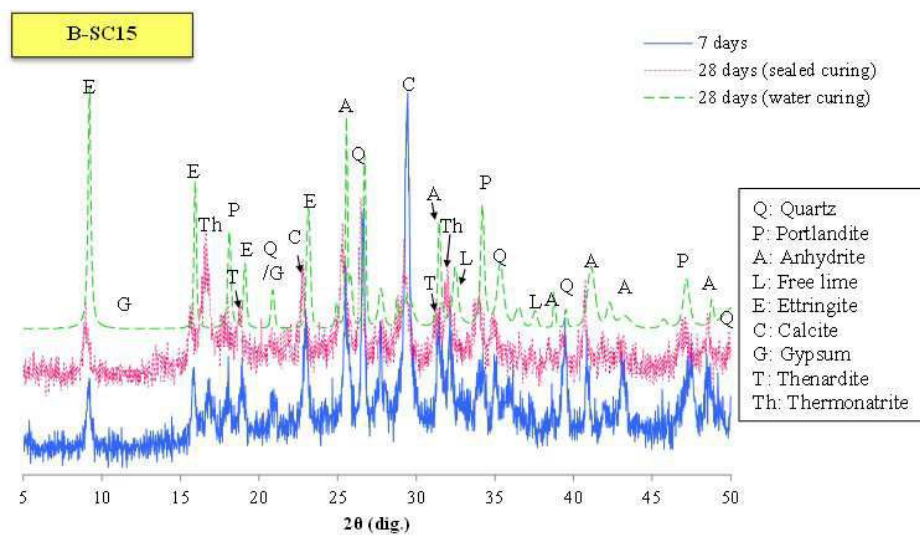
도면6



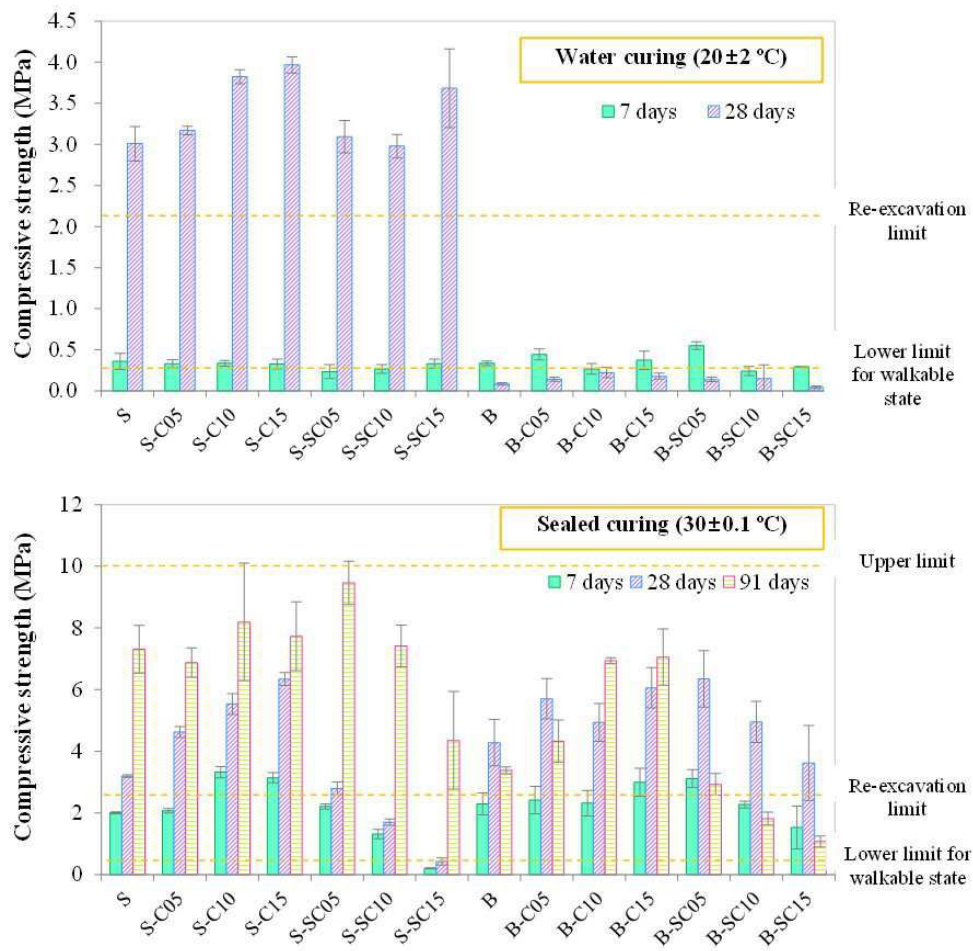
도면7



도면8



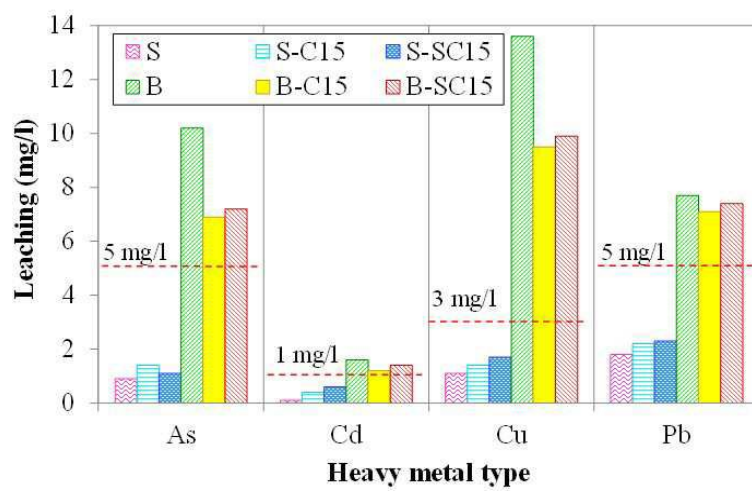
도면9



도면10



도면11



도면12

