



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월20일
 (11) 등록번호 10-1214032
 (24) 등록일자 2012년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 5/02 (2006.01) *C09K 17/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0090959
 (22) 출원일자 2006년09월20일
 심사청구일자 2011년06월24일
 (65) 공개번호 10-2007-0032923
 (43) 공개일자 2007년03월23일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00272597 2005년09월20일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005213277 A
 JP2005001949 A
 JP2003033159 A
 JP평성10316967 A

(73) 특허권자
우베 마테리알즈 가부시키가이샤
 일본 야마구치케 우베시 오오아자 고구시 1985 반
 쪽
 (72) 발명자
신마츠 사토시
 일본 야마구치케 우베시 오아자 고구시 1985 우베
 마테리알즈가부시키가이샤 나이
아노 젠이치
 일본 야마구치케 우베시 오아자 고구시 1985 우베
 마테리알즈가부시키가이샤 나이
이토 히로미
 일본 야마구치케 우베시 오아자 고구시 1985 우베
 마테리알즈가부시키가이샤 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **토양 경화재용 산화마그네슘 분말****(57) 요약**

(과제) 실용상 취급하기 쉬운 속도로, 토양 경화가 발현되는 산화마그네슘 분말을 제공한다.

(해결 수단) 평균 폐리를레이스 결정자 직경이 10~50nm 의 범위에 있고, BET 비표면적이 5~20m²/g 의 범위에 있고, 평균 입자 직경이 1~5μm 의 범위에 있고, 입자 직경이 10μm 를 초과하는 입자의 비율이 10체적% 를 초과하지 않고, 그리고 겉보기 밀도가 0.3~0.8g/cm³ 의 범위에 있는 산화마그네슘 분말, 및 이 산화마그네슘 분말을 토양의 고형분에 대하여 1~30 질량이 되는 양으로 첨가하는 것으로 이루어지는 토양 경화 방법.

특허청구의 범위

청구항 1

평균 폐리클레이스 결정자 직경이 $10\sim50\text{nm}$ 의 범위에 있고, BET 비표면적이 $5\sim20\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 평균 입자 직경이 $1\sim5\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율이 10체적%를 초과하지 않고, 그리고 겉보기 밀도가 $0.3\sim0.8\text{g/cm}^3$ 의 범위에 있는 토양 경화재용 산화마그네슘 분말.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

황산근(根)을 $0.5\sim2.5\text{질량\%}$ 의 범위의 양으로 함유하는 산화마그네슘 분말.

청구항 3

토양에, 제 1 항에 기재된 산화마그네슘 분말을, 이 토양의 고형분에 대해서 $1\sim30\text{질량\%}$ 가 되는 양으로 첨가하는 것으로 이루어지는 토양 경화 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- [0001] [특허 문헌 1] 일본 공개특허공보 2003-193462호
- [0002] [특허 문헌 2] 특허공보 제 3511287호

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0003] 본 발명은, 토양 경화재용 산화마그네슘 분말, 및 산화마그네슘 분말을 이용한 토양의 경화 방법에 관한 것이다.
- [0004] 산화마그네슘 분말은, 연약 토양의 경화재로서 이용되는 경우가 있다. 산화마그네슘 분말은, 토양 경화재로서 동일하게 이용되는 산화칼슘과 비교하여 저알칼리인 점에서, 환경에 대한 부하가 적은 등의 이점이 있다. 토양 경화재용 산화마그네슘 분말에는, 일반적으로 경소(輕燒) 산화마그네슘 분말이 이용된다.
- [0005] 특허 문헌 1 에는, 경소 산화마그네슘 분말과, 인산염, 황산염, 탄산염, 유기산 중 어느 1 종 이상으로 이루어지는 토양 고화재(固化材)가 개시되어 있다. 이 특허 문헌 1 의 실시예에서는, 경소 산화마그네슘 분말로서 모두 시판되고 있는 시약인 경소 산화마그네슘 분말이 이용되고 있다.
- [0006] 특허 문헌 2 에는, 경소 산화마그네슘 분말과, 석고, 포틀랜드 시멘트 및 고로(高爐) 슬러그에서 선택되는 1 종 이상, 수용태(水溶態) 인산 비료 또는 활성 오니 소각재, 또는 흡착 소성 메타인산, 및 옥시카르복실산염 또는 케토카르복실산염으로 이루어지는 토양 고화재가 개시되어 있다. 이 특허 문헌 2 의 실시예에서는, 경소 산화마그네슘 분말로서 모두 중국산 경소 산화마그네슘 분말이 이용되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0007] 상기와 같이, 산화마그네슘 분말은 연약 토양의 경화재로서 유용한 재료이지만, 종래의 토양 경화재에 이용되고 있는 산화마그네슘 분말은 반응성이 낮기 때문에, 이것을 연약 토양에 첨가해도 토양의 경화가 발현되는 것이 늦다는 문제가 있다. 이 때문에, 토양 경화의 발현이 빠른 산화마그네슘 분말이 요망되고 있다. 단, 산화마그네슘 분말의 반응성이 너무 높아져, 산화마그네슘 분말의 토양에의 첨가와 동시에 급격하게 경화가 개시되면, 연약 토양과 산화마그네슘 분말을 균일하게 혼합하기가 어려워진다는 실용상의 문제가 발생한다.
- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은, 실용상 취급하기 쉬운 속도로, 토양 경화가 발현되는 산화마그네슘 분말 및 토양의 경화 방법을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

- [0009] 본 발명은, 평균 페리클레이스 결정자 직경이 $10\sim50\text{nm}$ 의 범위에 있고, BET 비표면적이 $5\sim20\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 평균 입자 직경이 $1\sim5\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율이 10체적%를 초과하지 않고, 그리고 겉보기 밀도가 $0.3\sim0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 의 범위에 있는 토양 경화재용 산화마그네슘 분말에 있다. 본 발명의 산화마그네슘 분말은, 황산근(根)을 $0.5\sim2.5\text{질량\%}$ 의 범위의 양으로 함유하고 있어도 된다.
- [0010] 본 발명은 또한, 토양에, 상기 본 발명의 산화마그네슘 분말을, 이 토양의 고형분에 대해서 $1\sim30\text{질량\%}$ 가 되는 양으로 첨가하는 것으로 이루어지는 토양 경화 방법에도 있다.
- [0011] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0012] 본 발명의 토양 경화재용 산화마그네슘 분말은, 평균 페리클레이스 결정자 직경이 $10\sim50\text{nm}$ 의 범위에 있고, BET 비표면적이 $5\sim20\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 평균 입자 직경이 $1\sim5\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율이 10체적%를 초과하지 않고, 그리고 겉보기 밀도가 $0.3\sim0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 의 범위에 있다.
- [0013] 평균 페리클레이스 결정자 직경은, $10\sim50\text{nm}$ 의 범위, 바람직하게는 $20\sim40\text{nm}$ 의 범위이다. 평균 페리클레이스 결정자 직경은, 산화마그네슘 입자를 형성하는 결정자의 평균 직경이다. 평균 페리클레이스 결정자 직경은, 산화마그네슘 분말의 반응성을 나타내는 지표의 하나가 된다. 평균 페리클레이스 결정자 직경이 상기의 범위보다 작으면, 반응성이 너무 높아지게 된다. 한편, 평균 페리클레이스 결정자 직경이 상기의 범위보다 크면, 토양 경화의 발현이 늦어진다.
- [0014] BET 비표면적은, $5\sim20\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위, 바람직하게는 $10\sim20\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위이다. BET 비표면적은, 산화마그네슘 분말의 반응성을 나타내는 지표의 하나가 된다. BET 비표면적이 상기의 범위보다 작으면, 상기 경화의 발현이 늦어진다. 한편, BET 비표면적이 상기의 범위보다 크면, 반응성이 너무 높아지게 된다.
- [0015] 평균 입자 직경은 $1\sim5\mu\text{m}$ 의 범위이다. 평균 입자 직경은, 산화마그네슘 분말의 분산성이나 핸들링성을 나타내는 지표의 하나가 된다. 평균 입자 직경이 상기의 범위보다 크면, 토양이 연약한 경우에 균일하게 분산시키기가 어려워진다. 한편, 평균 입자 직경이 상기의 범위보다 작으면, 분말의 핸들링성이 저하된다.
- [0016] 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율은, 10체적% 미만이다. 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율은, 산화마그네슘 분말의 분산성을 나타내는 지표의 하나가 된다. 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율이 10체적%를 초과하면, 토양이 연약한 경우에 균일하게 분산시키는 것이 어려워진다.
- [0017] 겉보기 밀도는 $0.3\sim0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 의 범위, 바람직하게는 $0.5\sim0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 의 범위이다. 겉보기 밀도는, 산화마그네슘 분말의 분산성이나 핸들링성을 나타내는 지표의 하나가 된다. 겉보기 밀도가 상기의 범위보다 작으면, 분말의 핸들링성이 저하된다. 한편, 겉보기 밀도가 상기의 범위보다 크면, 토양이 연약한 경우에 균일하게 분산시키는 것이 어려워진다.
- [0018] 본 발명의 토양 경화재용 산화마그네슘 분말은, 해수에 수산화칼슘 등의 알칼리를 첨가하여 생성시킨 수산화마그네슘 입자를, $650\sim900^\circ\text{C}$ 의 온도, 바람직하게는 $680\sim900^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소성함으로써 제조할 수 있다. 해수로부터 얻어지는 수산화마그네슘 입자에는, 해수 중의 황산근이 축입되기 때문에, 이 수산화마그네슘 입자를 상기의 온도 범위에서 소성하여 얻어지는 산화마그네슘 분말에는, 통상적으로는 황산근이 $0.5\sim2.5\text{질량\%}$ 의 범위의 양으로 함유된다. 소성 시간은, 소성 온도나 수산화마그네슘 입자 사이즈 등의 요인에 따라 달라지는데, 일반적으로 $10\sim120$ 분간이다.
- [0019] 본 발명의 토양 경화재용 산화마그네슘 분말은, 인산염(예, 과인산석회), 황산염(예, 석고), 유기산염(예, 시트르산나트륨) 등의 토양 경화재로서 이용되고 있는 공지의 재료와 혼합하여 이용할 수 있다. 인산염의 혼합 비율은, 산화마그네슘 분말 100질량부에 대해서 $1\sim100\text{질량부의 범위인 것이 바람직하다.}$ 황산염의 혼합 비율은, 산화마그네슘 분말 100질량부에 대해서 $1\sim100\text{질량부의 범위인 것이 바람직하다.}$ 유기 황산염의 혼합 비율은, 산화마그네슘 분말 100질량부에 대해서 $0.01\sim20\text{질량부의 범위인 것이 바람직하다.}$
- [0020] 본 발명의 산화마그네슘 분말은, 종래의 토양 경화재용 경소 산화마그네슘 분말과 혼합해 이용해도 된다. 이 경우, 본 발명의 산화마그네슘 분말의 배합 비율은, 산화마그네슘 분말 전체의 40질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 토양 경화재용 산화마그네슘 분말은, 경화 대상인 연약 토양에 분말 상태로 첨가해도 되고, 물에 분산시킨 혼탁액 상태로 첨가해도 된다. 경화 대상인 토양에 대한 산화마그네슘 분말의 첨가량은, 토양의 고

형분에 대해서 1~30질량% 가 되는 양, 바람직하게는 5~20질량% 가 되는 양이다.

[0022] 실시예

[0023] 실시예 및 비교예에서 이용한 산화마그네슘 분말에 대해, 평균 페리클레이스 결정자 직경, BET 비표면적, 평균 입자 직경, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율, 겉보기 밀도, 순도 및 황산근량을 측정하였다. 평균 페리클레이스 결정자 직경, 평균 입자 직경, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율 및 겉보기 밀도는, 하기의 방법에 의해 측정하였다.

[0024] [평균 페리클레이스 결정자 직경]

[0025] X 선 회절 장치를 이용하여, 관 전압 40kV, 관 전류 20mA 의 조건으로 산화마그네슘 분말 페리클레이스 결정자 의 (200) 면의 X 선 회절 패턴을 측정하여, 평균 페리클레이스 결정자 직경을 구한다. 표준 시료에는 실리콘을 사용한다.

[0026] [평균 입자 직경, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율]

[0027] 산화마그네슘 분말을 이온 교환수에 투입하고, 초음파 분산 처리를 30 초간 행한 후, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 (SK 레이저 LMS-30, (주)세이신 기업 제조) 를 이용하여 입도 분포를 측정하여, 평균 입자 직경, 및 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율을 구한다.

[0028] [겉보기 밀도]

[0029] 용량 50cm^3 메스 실린더에, 산화마그네슘 분말을, 메스 실린더의 50cm^3 의 표선까지 조금씩 천천히 투입한 후, 메스 실린더내의 산화마그네슘 분말의 질량을 칭량하고, 하기의 식에 의해 겉보기 밀도를 산출한다.

[0030] 겉보기 밀도 (g/cm^3)= $\text{산화마그네슘 분말의 질량(g)}/50(\text{cm}^3)$

[0031] [실시예 1]

[0032] 해수에, 15질량% 농도의 수산화칼슘 혼탁액을, 해수 중의 마그네슘량에 대한 칼슘량으로서 몰비로 0.9 가 되도록 첨가하고, 수산화마그네슘 입자를 생성시켜, 수산화마그네슘 혼탁액을 얻었다. 얻어진 수산화마그네슘 혼탁액을 고형분 농도가 35질량% 가 되도록 농축하였다. 농축한 수산화마그네슘 혼탁액을 공업용수로 세정한 후, 여과, 건조시켜 수산화마그네슘 분말을 얻었다. 얻어진 수산화마그네슘 분말의 평균 입자 직경은 $3.3\mu\text{m}$ 였다. 이 수산화마그네슘 분말을 로터리형 키른 소성로에서 700°C 의 온도에서 30 분간 소성하여, 산화마그네슘 분말을 얻었다.

[0033] 얻어진 산화마그네슘 분말은, 평균 페리클레이스 결정자 직경이 31nm , BET 비표면적이 $15.8\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경이 $3.3\mu\text{m}$, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율이 7체적%, 겉보기 밀도가 $0.66\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 순도가 95.88질량%, 황산근의 함유량이 1.82 질량% 였다.

[0034] 상기와 같이 하여 얻은 산화마그네슘 분말 100질량부에 대해서, 과인산석회 30질량부, 무수 석고 5질량부, 그리고 시트르산나트륨 0.1질량부를 첨가하여, 헨셀 막서로 5 분간 혼합하여 분말 조성물을 제조하였다.

[0035] 얻어진 분말 조성물 100g 을 정확히 계량하여, 코니칼 비이커에 넣었다. 이어서, 분말 조성물이 균질하게 습윤될 때까지 물을 첨가하여 습윤 혼합물을 얻었다 (습윤 혼합물의 조제에 필요한 물의 양은 65g 이었다). 얻어진 습윤 혼합물의 상방 10cm 의 높이로부터, 1 분마다 무게 5g 의 스텐레스제 바늘을 자연 낙하시키고, 습윤 혼합물에 스텐레스제 바늘을 찔러, 습윤 혼합물의 응결의 진행을 조사하였다. 습윤 혼합물의 조제 후, 습윤 혼합물에 찔린 스텐레스제 바늘의 침입 깊이가 습윤 혼합물의 두께의 50% 에 상당하는 깊이가 될 때까지의 시간 (응결 시발 시간) 은 20 분이었다. 또한, 습윤 혼합물의 조제 후, 습윤 혼합물에 찔린 스텐레스제 바늘의 침입 깊이가 습윤 혼합물의 두께의 5% 에 상당하는 깊이가 될 때까지의 시간 (응결 종결 시간) 은 27 분이었다.

[0036] [비교예 1]

[0037] 산화마그네슘 분말로서 평균 페리클레이스 결정자 직경이 22nm , BET 비표면적이 $31.0\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경이 $3.6\mu\text{m}$, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율이 1.9체적%. 겉보기 밀도가 $0.11\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 순도 98.86질량%, 황산근의 함유량 0.39질량% 의 산화마그네슘 분말 (칸토 화학(주) 제조, 시약 1 급품) 을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 분말 조성물을 제조하였다.

[0038] 얻어진 분말 조성물 100g 을 정확하게 계량하여, 코니칼 비이커에 넣었다. 이어서, 분말 조성물이 균질하게

습윤될 때까지 물을 첨가하여 습윤 혼합물을 얻었다 (습윤 혼합물의 조제에 필요한 물의 양은 250g 이었다). 얻어진 습윤 혼합물에 실시예 1 과 동일하게 하여 스텐레스제 바늘을 찔러, 습윤 혼합물의 응결의 진행을 조사하였다. 그 결과, 응결 시발 시간은 230 분이었다. 그러나, 습윤 혼합물의 조제 후, 720 분 경과해도, 습윤 혼합물에 찔린 스텐레스제 바늘의 침입 깊이는, 습윤 혼합물의 두께의 5% 에 상당하는 깊이는 되지 않았다. 즉, 시판 중인 시약인 산화마그네슘 분말을 이용한 분말 조성물은, 본 발명에 따른 산화마그네슘 분말을 이용한 분말 조성물 (실시예 1) 과 비교하여 응결이 잘 일어나지 않음이 확인되었다.

[0039] [비교예 2]

산화마그네슘 분말로서 평균 페리클레이스 결정자 직경이 58nm, BET 비표면적이 $12.9\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경이 $15.8\mu\text{m}$, 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자의 비율이 67체적%, 겉보기 밀도가 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 순도 96.94질량%, 황산근의 함유량 0.03질량% 인 산화마그네슘 분말 (중국산 경소 산화마그네슘 분말) 을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 분말 조성물을 제조하였다.

얻어진 분말 조성물 100g 을 정확하게 계량하여, 코니칼 비이커에 넣었다. 이어서, 분말 조성물이 균질하게 습윤될 때까지 물을 첨가하여 습윤 혼합물을 조제하였다 (습윤 혼합물의 조제에 필요한 물의 양은 65g 이었다).

얻어진 습윤 혼합물에 실시예 1 과 동일하게 하여 스텐레스제 바늘을 찔러, 습윤 혼합물의 응결의 진행을 조사하였다. 그 결과, 습윤 혼합물의 조제 후 720 분 경과해도, 습윤 혼합물에 찔린 스텐레스제 바늘의 침입 깊이는, 습윤 혼합물의 두께의 50% 에 상당하는 깊이는 되지 않았다. 즉, 중국산 경소 산화마그네슘 분말을 이용한 분말 조성물은, 본 발명에 따른 산화마그네슘 분말을 이용한 분말 조성물 (실시예 1) 과 비교해 응결이 잘 일어나지 않음이 확인되었다.

[0042] [실시예 2]

표준 모래 (토요우라 모래) 에 상기 실시예 1 에서 제조한 분말 조성물과 물을, 분말 조성물이 표준 모래 (토요우라 모래) 에 대해서 9질량% 가 되는 양, 물이 전체량에 대한 함수율로서 9질량% 가 되는 양으로 첨가하고, 소일 막서로 5 분간 혼합하였다.

얻어진 혼합물을, 내경 100mm, 높이 127mm 의 원주형 용기에 충전하고, 이어서, 원주형 용기내의 혼합물을 높이 30cm 의 위치로부터 2.5kg 의 분동(分銅)을 25 회 반복하여 떨어뜨려, 혼합물을 원주형으로 가압 성형하였다.

원주형 혼합물을 용기로부터 꺼내어, 방습 필름으로 피복하고, 온도 25°C, 상대 습도 95% RH 이상으로 조절한 항온 고습조내에서 28 일간 양생시켰다.

28 일 양생 후의 원주형 혼합물의 압축 강도를, JIS-A-1216 「흙의 1 축 압축 시험 방법」에 준거한 방법에 의해 측정한 결과, $3900\text{kN}/\text{m}^2$ 였다.

[0046] [비교예 3]

분말 조성물에 상기 비교예 2 에서 제조한 분말 조성물을 이용하는 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여, 원주형 혼합물을 제조하고, 이 원주형 혼합물의 28 일 양생 후의 압축 강도를 측정하였다. 그 결과, 압축 강도는 $1500\text{kN}/\text{m}^2$ 로, 실시예 2 에서 얻어진 압축 강도의 1/2 이하였다.

발명의 효과

본 발명의 토양 경화재용 산화마그네슘 분말을 이용함으로써, 종래의 토양 경화재용 산화마그네슘 분말을 이용하는 경우와 비교하여, 연약 토양의 경화가 적절한 속도로 진행한다.

따라서, 본 발명의 토양 경화 방법을 이용함으로써, 연약 토양을 적절한 속도로 경화시키는 것이 가능해진다.