



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0090829
(43) 공개일자 2017년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 18/04 (2006.01) C04B 18/08 (2006.01)
E02D 17/12 (2006.01) E02D 29/02 (2006.01)
E02D 3/12 (2006.01) C04B 103/20 (2006.01)
C04B 103/44 (2006.01) C04B 103/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 18/04 (2013.01)
C04B 18/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0011684

(22) 출원일자 2016년01월29일

심사청구일자 2016년01월29일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김창준

경상남도 진주시 석갑로53번길 10, 104동 103호
(평거동, 들말대경아파트)

이재주

경상남도 창원군 길곡면 내동길 175-22

왕설

경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교 (가좌동)

(74) 대리인

특허법인충현

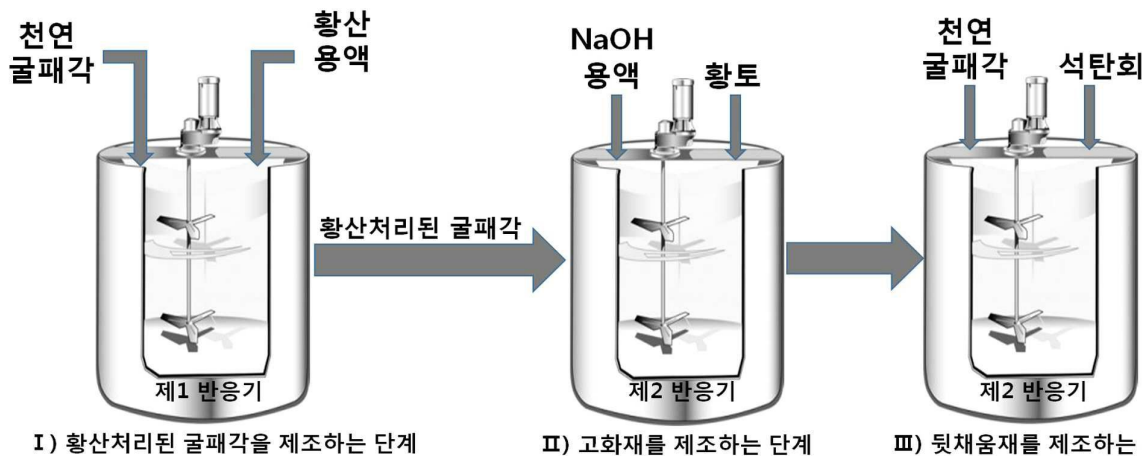
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 황산처리된 굴패각 및 황토 또는 석탄회를 포함하는 뒗채움재 및 이를 이용한 시공방법

(57) 요약

본 발명은 저 에너지 사용을 통해 원가를 절감하면서, 고 강도를 달성하고 있는 뒗채움재에 관한 것으로, 처리하기 어려운 천연 굴패각과 재활용되지 못하고 매립처리되던 석탄회를 경제적이고 성능이 향상된 물성의 뒗채움재로 사용가능하게 함으로써, 폐기물을 대량 처리하여 환경보전에 기여하면서도, 모래 또는 시멘트와 같은 고가의 원료를 사용하지 않고, 우수한 강도의 뒗채움재를 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

E02D 17/12 (2013.01)
E02D 29/02 (2013.01)
E02D 3/12 (2013.01)
C04B 2103/20 (2013.01)
C04B 2103/44 (2013.01)
C04B 2103/50 (2013.01)
E02D 2250/0023 (2013.01)
E02D 2300/0004 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015-E-0020-010113
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	산학협력 선도대학(LINC) 육성사업
연구과제명	굴폐각과 석탄회를 이용한 에너지 절감형 뒤펀제 제조공정개발
기 여 율	1/1
주관기관	경상대학교 산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2015.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a-1) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; (a-2) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 (a-3) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함하는 고화제 20 내지 80 중량%;

(b) 천연 굴폐각 5 내지 60 중량%; 및

(c) 석탄회(coal ash) 5 내지 60 중량%;을 포함하는 뒗개흙재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 황산처리된 굴폐각은 CaO 함량 40 내지 70 중량%, SO₃ 함량 10 내지 50 중량%, Na₂O 함량 0 내지 10 중량%, SiO₂ 함량 2 내지 3 중량% 및 MgO 함량 0 내지 10 중량%의 화학성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 뒗개흙재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수산화나트륨 용액은 1 내지 10 N 농도인 것을 특징으로 하는 뒗개흙재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 뒗개흙재는 첨가제 0.5 내지 10 중량% 더 포함하고,

상기 첨가제는 소포제, 지연제, 증점제, 안료, 균열저감제, 항균제 및 팽창제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 뒗개흙재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 뒗개흙재의 압축강도는 1 내지 30일 정도 양생하면 3.5 내지 28 kgf/cm²까지 압축강도가 유지되는 것을 특징으로 하는 뒗개흙재.

청구항 6

I) 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계;

II) 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각;에 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나; 및 수산화나트륨 용액;을 혼합하여 고화제를 제조하는 단계; 및

III) 상기 II) 단계의 고화제에 천연 굴폐각과 석탄회를 혼합하여 뒗개흙재를 제조하는 단계;

IV) 상기 III) 단계의 뒗개흙재를 타설 및 양생하는 단계;를 포함하는 뒗개흙재의 시공방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 뒗개흙재는 1 내지 30일 정도 양생하면 3.5 내지 28 kgf/cm²까지 압축강도가 유지되는 것을 특징으로 하는

뒷채움재의 시공방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 저 에너지 사용을 통해 원가를 절감하면서, 고 강도를 달성하고 있는 뒷채움재 제조에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폐기물인 굴폐각과 친환경 재료인 황토를 사용하여 시멘트를 대체할 수 있는 고강도의 고화재;와 모래를 대체하는 무처리된 천연 굴폐각 및 석탄회;를 적정 비율로 혼합하여 제조된 저가의 뒷채움재 제조 및 이를 이용한 시공방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 뒷채움재는 건물하부의 빈 공간, 지중 매설관 주변, 도로 하부의 공동, 지하철 노반 아래를 충전하거나, 옹벽 배면 또는 도류벽 마감용으로 사용된다.
- [0003] 종래에는 이러한 뒷채움재로 굴착시 발생하는 잔토를 폐기하고, 새로운 양질의 모래를 구입하여 다짐에 사용하여 왔다. 이러한 굴착 잔토의 폐기처분과 모래의 채취는 환경에 악영향을 미치며 뒷채움재 다짐 시 발생하는 소음과 진동 그리고 관하부 다짐의 어려움, 다짐 효율이 떨어지는 문제점이 발생한다.
- [0004] 이를 해결하기 위해 굴착잔토를 이용하고 다짐이 필요없는 유동성이 있는 무다짐 시공이 가능한, 유동성 뒷채움재가 개발되고 있는 실정이다.
- [0005] 이들 중, 무다짐 처리가 가능한 유동성 뒷채움재는 자기수평능력, 자기다짐, 유동적 인위적인 강도 조절을 들 수 있으며, 이에 따라 추가적인 다짐 작업이 요구되지 않아 소음 및 진동이 적어 주변 환경에 끼치는 영향이 적다는 장점이 있으나, 주재료로 시멘트를 이용하는 고화재와 모래가 다량 사용되는데, 이러한 시멘트와 모래는 가격이 높을 뿐만 아니라, 특히 시멘트의 경우 고온 상태의 용융과정을 거쳐 생산되기 때문에 대량의 에너지를 소비하게 되며, 이에 따른 이산화탄소의 배출량은 1 톤의 시멘트를 생산할 때마다 약 0.9 톤의 이산화탄소를 배출하게되는 등의 환경 문제를 동반하고 있다.
- [0006] 이를 해결하기 위해 모래를 사용하지 않고 굴폐각을 이용한 유동성 뒷채움재가 개발되었으나, 여전히 시멘트를 사용하고 있기 때문에 경제성 및 환경적 측면에 다양한 문제들이 존재한다(비특허문헌 1).
- [0007] 따라서, 상기와 같은 문제점을 해결하고, 이를 대체할 수 있는 경제성이 있는 저가의 고화재 및 이를 이용한 뒷채움재의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. Clean Technology, 19, 4, 423-429. 2013

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 시멘트와 모래를 모두 사용하지 않으면서도, 폐기물인 천연 굴폐각과 석탄회를 다른 재료들과 적정비로 혼합함으로써, 생산비용이 절감되며, 작업성 및 압축강도가 우수한 뒷채움재를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 다른 목적은 상기 뒷채움재를 이용한 시공방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 이루기 위하여, 본 발명은 (a-1) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; (a-2) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 (a-3) 수산화나

트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함하는 고화제 20 내지 80 중량%;

(b) 천연 굴폐각 5 내지 60 중량%; 및

(c) 석탄회(coal ash) 5 내지 60 중량%;을 포함하는 뒗개흙재를 제공한다.

상기 황산처리된 굴폐각은 CaO 함량 40 내지 70 중량%, SO_3 함량 10 내지 50 중량%, Na_2O 함량 0 내지 10 중량%, SiO_2 함량 2 내지 3 중량% 및 MgO 함량 0 내지 10 중량%의 화학성분을 함유하는 것을 특징으로 한다.

상기 수산화나트륨 용액은 1 내지 10 N 농도인 것을 특징으로 한다.

상기 뒗개흙재는 0.5 내지 10 중량%의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 첨가제는 소포제, 지연제, 증점제, 안료, 균열저감제, 항균제 및 팽창제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

상기 뒗개흙재의 압축강도는 1 내지 30 일 정도 양생하면 3.5 내지 28 kgf/cm^2 까지 압축강도가 유지되는 것을 특징으로 한다.

상기 다른 목적을 이루기 위하여, 본 발명은

I) 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계;

II) 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각;에 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나; 및 수산화나트륨 용액;을 혼합하여 고화제를 제조하는 단계; 및

III) 상기 II) 단계의 고화제에 굴폐각과 석탄회를 혼합하여 뒗개흙재를 제조하는 단계;

IV) 상기 III) 단계의 뒗개흙재를 타설 및 양생하는 단계;를 포함하는 뒗개흙재의 시공방법을 제공한다.

상기 뒗개흙재는 1 내지 30일 정도 양생하면 3.5 내지 28 kgf/cm^2 까지 압축강도가 유지되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 처리하기 어려운 굴폐각과 재활용되지 못하고 매립처리되던 석탄회를 경제적이고 성능이 향상된 물성의 뒗개흙재로 사용가능하게 됨으로써, 폐기물을 대량 처리하여 환경보전에 기여하면서도, 모래 또는 시멘트와 같은 고가의 원료를 사용하지 않고, 우수한 강도의 뒗개흙재가 제공된다.

또한, 본 발명의 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 또는 이들의 혼합물 및 수산화나트륨을 포함하는 고화제에 의해 시멘트가 완전히 대체되어 시멘트 제조시 발생하는 다량의 이산화탄소 발생이 줄어들 수 있고, 폐기물이던 천연 굴폐각과 석탄회가 재활용되므로 매립지 확보를 위한 경제적 부담뿐만 아니라, 환경문제도 해결될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1a는 실시예 8의 고화제로부터 제조된 후 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체의 사진이고, 도 1b는 실시예 9의 고화제로부터 제조된 후 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체의 사진이다.

도 2는 실시예 14 내지 실시예 22로부터 제조된 뒗개흙재를 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체의 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 뒗개흙재를 시공하는 방법을 나타낸 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

본 발명의 일 측면은

(a-1) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; (a-2) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 (a-3) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함하는 고화제 20 내지 80 중량%;

- [0031] (b) 천연 굴폐각 5 내지 60 중량%; 및
- [0032] (c) 석탄회(coal ash) 5 내지 60 중량%;를 포함하는 뒷채움재에 관한 것이다.
- [0033] 특히, (a-1) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; (a-2) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 (a-3) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함하는 고화제는 일반 포트랜드 시멘트를 대체하는 재료의 역할을 한다.
- [0034] 본 발명에서는 수출과 내수시장 및 남해안지역 경제가 큰 비중을 차지하고 있는 굴 양식 산업으로부터 해마다 30만톤 정도 발생하는 천연 굴폐각을 사용하여 친환경 고화제를 구현하였다.
- [0035] 상기 천연 굴폐각 중에서 약 15 만톤 가량은 재활용되지 못하고 매립되거나 방치되고 있다. 이를 해결하기 위해 현재 일정부분 비료 및 굴 폐묘로 재활용되는 기술이 개발되었으나 재활용의 양적인 한계, 고가의 설비투자비, 복잡한 공정, 높은 에너지 투입 및 매립지 확보 등의 여러 가지 문제점들이 지적되고 있다. 따라서 천연 굴폐각의 대량처리를 위한 새로운 저가의 해결방안에 대한 제시가 시급한 실정이다.
- [0036] 이에, 본 발명은 폐기물인 천연 굴폐각을 고 에너지를 요구하는 고온의 소성과정이나, 정제과정을 거치지 않고, 간단한 산 처리 공정을 통해, 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중에서 어느 하나와 적정비로 혼합하여 고형화를 유도하여 자원화할 뿐만 아니라, 골재를 대체하는 재료로 사용함으로써 천연 굴폐각을 저 에너지 공정을 통해 대량처리하는데 그 기술적 특징이 있다.
- [0037] 상기 (a-1) 황산처리된 굴폐각; (a-2) 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중 어느 하나; (b) 천연 굴폐각; 및 (c) 석탄회의 입자 크기가 모두 10 내지 150 μm 범위 내로 하고, 바람직하게는 10 내지 120 μm 이며, 이들의 입자 형태는 구형인 것이 바람직한데, 이러한 조건을 만족하면 입자 간 인력 및 마찰력이 감소하여 유동성이 증대되는 효과를 갖는다.
- [0038] 상기 고화제는 상기 (a-1) 황산처리된 굴폐각과 (a-2) 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중 어느 하나가 혼합되어 있는 건조 혼합 고형물에 상기 (a-3) 수산화나트륨 용액을 가하여 타설에 필요한 유동성 확보와 고화에 필요한 포즐란 반응이 일어나도록 한 것이다. 상기 고화제의 점성에 따라 물을 더 첨가할 수 있다. 다만 이때 과량의 물이 첨가될 경우 오히려 강도가 감소하는 문제가 발생하기 때문에 사용용도에 따라 적정량 첨가하는 것이 중요하다.
- [0039] 상기 (a-1) 황산처리된 굴폐각은 황산 용액으로 천연 굴폐각을 처리하여 제조된 것으로, 상기 천연 굴폐각의 주 성분이던 CaCO_3 가 황산의 처리를 통해 아래 화학반응식 1과 같이 CaSO_4 로 변환되면서, 이를 주성분으로 하는 황산처리된 굴폐각을 생성하게 된다.
- [0040] [화학반응식 1]
- [0041] $\text{CaCO}_3(\text{S}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{S}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{CO}_2 \uparrow$
- [0042] 구체적으로, 상기 천연 굴폐각을 황산 처리하기 위해 사용되는 황산 용액의 농도는 1 내지 10 N(노르말 농도)일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 10 N일 수 있다.
- [0043] 특히 상기 황산처리된 굴폐각의 XRF 분석을 실시하여 측정된 화학성분은 CaO 함량 40 내지 70 중량%, SO_3 함량 10 내지 50 중량%, Na_2O 함량 0 내지 10 중량%, SiO_2 함량 2 내지 3 중량% 및 MgO 함량 0 내지 10 중량%인 것일 수 있고, 바람직하게는 상기 황산처리된 굴폐각의 XRF 분석을 실시하여 측정된 화학성분은 CaO 함량 40 내지 65 중량%, SO_3 함량 30 내지 50 중량%, Na_2O 함량 0 중량%, SiO_2 함량 2 내지 3 중량% 및 MgO 함량 0 내지 10 중량%인 것일 수 있는데, 최종 완성된 공시체의 압축강도가 3.5 kgf/cm^2 , 최대 50 kgf/cm^2 이상의 범위를 만족하기 위해서는 CaO 함량 40 내지 65 중량%, SO_3 함량 30 내지 50 중량%이면서 Na_2O 와 같은 부산물은 존재하지 않는 것을 사용해야 한다.
- [0044] 일반적으로 천연 굴폐각은 CaCO_3 를 주성분으로 하고 있기 때문에 이를 이용하기 위해서는 800 내지 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 장시간 소성과정을 통해 CaO로 변환하는 과정이 필수적이다. 이와 같은 과정으로 천연 굴폐각을 이용하는 것은 고 에너지가 소모되며, 과량의 이산화탄소를 배출하는 등의 환경적??경제적인 문제점들이 수반된다.
- [0045] 따라서 본 발명에서는 이러한 문제점을 인지하고 이를 극복하고자 천연 굴폐각을 처리하기 위하여 기존 고온의

소성과정을 황산 처리공정으로 대체함으로써 에너지 절감을 통해 공정비용을 현저히 낮출 수 있다.

- [0046] 한편 석탄회는 미분탄을 연료로 사용하는 화력발전소 등의 연소 보일러에서 1400 ℃의 고온연소과정에서 배출되는 석탄재로, 석탄회 역시 연간 600 만톤 발생되며 발생하는 석탄회 중에서 60%가 시멘트 재료로 재활용되고, 나머지 40% 정도는 매립되고 있는 실정이기 때문에, 이를 처리하기 위한 기술개발이 요구되고 있다.
- [0047] 상술한 환경오염문제를 야기하는 폐기물 굴폐각과 석탄회(coal ash)를 대량처리할 수 있는 방법을 개발하기 위한 연구가 다방면에서 진행되었으나, 굴폐각을 대량 소비하기 위해서는 고온(800 내지 1200 ℃)의 소성과정을 통해 소석회 형태로 전환하는 과정이 요구되어, 높은 에너지 비용과 막대한 공장 건설비용이 발생하는 문제가 있었다. 그러나 본 발명은 이러한 에너지 비용을 훨씬 절감함에도 불구하고 대량의 굴폐각과 석탄회를 처리할 수 있다는 장점이 존재한다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a-1) 황산처리된 굴폐각과 (a-2) 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중 어느 하나가 혼합되어 있는 건조 혼합 고형물에 상기 (a-3) 수산화나트륨 용액을 가하면, 우선 아래 화학반응식 2와 같이 황산처리된 굴폐각과 수산화나트륨 용액이 반응하여 소석회를 생성하고, 다음 석탄회 또는 황토로부터 제공된 실리카(SiO_2) 또는 알루미늄(Al_2O_3)와 화학반응식 3, 4의 포즐란 반응을 통해 고화물을 형성한다.
- [0049] [화학반응식 2]
- [0050] $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{ag}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$
- [0051] [화학반응식 3]
- [0052] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [0053] [화학반응식 4]
- [0054] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [0055] 상기 포즐란 반응이란 황토에 포함되어 있는 실리카와 알루미늄 등의 가용성분이 상기 화학반응식 2를 통해 상기 황산처리된 굴폐각으로부터 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 불용성 화합물을 생성하여 고화되는 반응이다.
- [0056] 본 발명은 상기 포즐란 반응에 의한 고화과정을 통해 충분한 압축강도를 갖는 고화재를 제조하고, 여기에 골재 역할로 폐기물인 아무 처리도 이루어지지 않은 천연 굴폐각과 석탄회를 사용함으로써, 뒷채움재 압축강도 조건을 만족하는 우수한 유동성 및 강도를 갖는 뒷채움재를 완성하였다.
- [0057] 상기 (a-2) 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있는데, 바람직하게는 석탄회만 첨가되거나 황토만 첨가되거나, 석탄회와 황토의 혼합물이 첨가될 수 있고, 더욱 바람직하게는 황토만 첨가되는 것이다. 왜냐하면 실리카와 알루미늄을 충분량 공급하여 포즐란 반응을 유도하는 황토를 공급함에 따라 최종 완성된 공시체의 압축강도가 50 kgf/cm^2 이상 달성할 수 있기 때문이다. 상기 고화재가 고강도를 가지게 되면, 완성된 뒷채움재의 압축강도 범위를 만족시키는 범위에서 상기 고화재 첨가량은 최소화하면서, 골재 대체 재료인 천연 굴폐각과 석탄회의 첨가량을 증가시킬 수 있어, 폐기물인 천연 굴폐각과 석탄회를 저에너지로 대량처리할 수 있다.
- [0058] 구체적으로, 상기 고화재는 압축강도가 9 kgf/cm^2 이상이면 사용이 가능하나, 이를 달성하기 위해서는 상기 고화재는 (a-1) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; 및 (a-2) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 (a-3) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함할 수 있다. 다만 상기 (a-1) 황산처리된 굴폐각 30 중량% 미만일 경우 상기 고화재의 압축강도가 1.5 kgf/cm^2 로 급격히 낮아지는 문제가 발생한다.
- [0059] 바람직하게 상기 고화재의 압축강도는 10 kgf/cm^2 이상일 수 있는데, 이를 달성하기 위해서는 (a-1) 황산처리된 굴폐각 40 내지 50 중량%; 및 (a-2) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 10 내지 30 중량%; 및 (a-3) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;으로 혼합되는 것이 바람직하다. 만약 상기 (a-1) 황산처리된 굴폐각을 40 중량% 미만으로 배합하면 초기강도 뿐만 아니라 장기강도 또한 저하되는 문제가 발생되고, 50 중량%를 초과하여 배합하면 양론학적으로 황산처리된 굴폐각의 주성분인 CaSO_4 와 석탄회 또는 황토로부터 제공되는 실리카(SiO_2)와 알루미늄(Al_2O_3) 간의 비율이 맞지 않아, 압축강도가 현저히

저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [0060] 상기 (a-2) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 10 중량% 미만으로 배합하면 초기강도가 현저히 낮아지는 문제가 발생하고, 30 중량% 초과하여 배합하면 상기 황산처리된 굴폐각의 함량이 상대적으로 감소하기 때문에 대상 지반의 종류에 따라 강도발현성이 크게 변동되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0061] 상기 (a-3) 수산화나트륨 용액을 30 중량% 미만으로 배합하면 상기 황산처리된 굴폐각과의 반응속도가 감소하여, 균일하게 고화되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 40 중량%를 초과하여 배합되면 상기 황산처리된 굴폐각과의 반응속도만 급격히 증가되며, 과량의 나트륨 이온이 존재하여 포즐란 반응을 저해하기 때문에 압축강도가 낮아지거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 고화제는 가장 바람직하게 가장 우수한 50 kg_f/cm² 이상의 압축강도를 갖는 것이면, 뒷채움재의 압축강도 요구치(3.5 내지 7 kg_f/cm²)를 만족시키는 범위에서, 상기 뒷채움재에 가장 최소량 혼합되어, 상기 (b) 굴폐각과 (c) 석탄회의 첨가량을 가장 최대로 증가시킬 수 있기 때문에, 가장 바람직하며, 이러한 고화제는 (a-1) 황산처리된 굴폐각 40 내지 50 중량%; 및 (a-2) 황토 10 내지 30 중량%; 및 (a-3) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;로 혼합될 수 있다.
- [0063] 하기 실험예에 후술하겠지만, 본 발명에 따른 고화제에서 상기 (a-3) 수산화나트륨 용액 농도는 1 내지 20 N까지 사용이 가능하고, 바람직하게는 압축강도가 1 N 수산화나트륨 용액을 처리하여 제조된 고화제 보다 11 배 내지 15 배 더 우수한 5 내지 15 N 수산화나트륨 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 만일 20 N을 초과한 농도의 수산화나트륨 용액을 사용할 경우 과량의 나트륨 이온이 포즐란 반응을 저해하므로 오히려 이러한 고화제를 포함하는 최종 완성된 뒷채움재의 압축강도가 저하되거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0064] 상기 (b) 천연 굴폐각은 세척되고, 건조한 후, 분쇄한 분말형태의 것으로, 상기 고화제에 사용되는 황산처리된 굴폐각과 달리 아무것도 처리하지 않은 것이다. 일반적으로 뒷채움재는 모래, 자갈, 흙 등이 천연골재로 사용되는데, 이러한 천연골재들은 국내 경제성장에 따른 건설물량의 급증으로 급격히 자원이 감소되어 거의 고갈상태에 이르렀다. 부순 자갈, 부순 모래 및 해사 등으로 이를 충당하여 왔으나, 이러한 천연골재자원마저도 부존량의 한계가 있고, 석산개발에 따른 산림훼손 및 해사 채취에 따른 바다 생태계 파괴를 방지하기 위해 인가 및 허가 제한 등과 같은 엄격한 환경 규제로 인해 골재의 생산이나 공급에 어려움이 가중되고 있어 이를 대체 사용할 수 있는 재료의 개발 역시 시급하다.
- [0065] 본 발명에서는 이러한 문제를 해결하고자 천연 굴폐각과 석탄회를 골재 대체 재료로 사용하여, 뒷채움재의 우수한 강도 및 유동성은 유지하되, 폐기물인 천연 굴폐각과 석탄회는 대량 처리하면서, 천연골재의 고갈로 인한 원재료 값의 상승은 방지할 수 있는 효과를 달성하고 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 뒷채움재는 0.5 내지 10 중량%의 첨가제를 더 포함할 수 있는데, 상기 첨가제는 필요에 따라 소포제, 지연제, 증점제, 안료, 균열저감제, 항균제 및 팽창제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0067] 상기 소포제는 상기 뒷채움재 내의 기공을 제거하여 뒷채움재의 강도 및 내구성을 높이기 위해 사용되는 것으로, 등유, 파라핀 등과 같은 광유계 소포제, 동식물유, 참기름, 파마자유와 같은 유지계 소포제, 올레인산, 스테아린산과 이들의 알킬렌옥사이드 부가물 등과 같은 지방산계 소포제, 옥틸알콜, 헥사데실알콜, 아세틸렌알콜, 글리콜류 등과 같은 알콜계 소포제, 칼슘올레이트와 같은 금속비누계 소포제, 디메틸실리콘유, 실리콘 에멀전, 유기변성 폴리실론산(디메틸폴리실록산 등의 폴리오르가노실록산) 등과 같은 실리콘계 소포제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상이 사용될 수 있으나, 본 발명에서는 안전성이 뛰어나고 효과가 우수한 광유계 소포제를 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 지연제는 뒷채움재의 빠른 경화를 억제하기 위한 목적으로 사용되는 것으로 시멘트 또는 콘크리트용 감수제 또는 시멘트용 수화지연제를 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 증점제는 상기 뒷채움재의 점성, 응집작용을 향상시키기 위해 첨가되는 첨가제로, 폴리아크릴 아미드계 수용성 고분자, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세테이트 및 셀룰로오스계 증점제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0070] 상기 안료는 통상적으로 사용되는 안료를 사용할 수 있으며, 무기질 안료로는 적색 산화철, 황색 산화철, 산화

크롬, 이산화티탄 및 카본 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있고, 이들의 사용에 의해서 상기 뒷채움재는 적색, 녹색, 황색, 흑색, 청색, 흰색 등 다양한 색상을 구현할 수 있다.

[0071] 아울러, 본 발명에 따른 뒷채움재는 사용되는 용도 또는 장소에 따라 균열저감제, 항균제, 팽창제 중에서 선택되는 1 종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0072] 상술한 구성의 상기 뒷채움재의 압축강도는 1 내지 30일 정도 양생하면 3.5 내지 30 kgf/cm²까지 압축강도가 유지될 수 있는데 이는 일반적인 뒷채움재의 압축강도 범위를 만족하는 것이다.

[0073] 본 발명의 다른 측면은 아래 단계들을 포함하는 뒷채움재를 시공하는 방법에 관한 것이다.

[0074] I) 천연 굴폐각을 황산용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계;

[0075] II) 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각;에 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나; 및 수산화나트륨 용액;을 혼합하여 고화재를 제조하는 단계; 및

[0076] III) 상기 II) 단계의 고화재에 천연 굴폐각과 석탄회를 혼합하여 뒷채움재를 제조하는 단계;

[0077] IV) 상기 III) 단계의 뒷채움재를 타설 및 양생하는 단계;를 포함한다.

[0078] 도 3은 본 발명에 따른 뒷채움재를 시공하는 방법을 나타낸 공정도면으로, 이를 참조하여 아래에서 보다 구체적으로 설명한다.

[0079] 우선, I) 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는데, 구체적으로 상기 천연 굴폐각은 아무것도 처리하지 않은 천연 굴폐각이다(도 3, I) 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계).

[0080] 상기 천연 굴폐각은 황산 처리하기 전 세척하고, 건조한 다음 분쇄하는 단계를 수행할 수 있는데, 이후 상기 파쇄된 굴폐각을 선별기에 투입하여 입자 크기가 10 내지 150 μ m 범위로 선별한다.

[0081] 상기 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리한다.

[0082] 상기 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 제조되는 과정을 통해, 상기 천연 굴폐각의 주성분이던 CaCO₃가 황산의 처리를 통해 아래 화학반응식 1과 같이 CaSO₄로 변환되면서, 이를 주성분으로 하는 황산처리된 굴폐각이 생성되게 된다.

[0083] [화학반응식 1]

[0084] $\text{CaCO}_3(\text{S}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{S}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{CO}_2 \uparrow$

[0085] 상기 황산 용액의 농도는 1 내지 10 N일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 10 N일 수 있는데, 황산의 농도가 1 N에서 10 N으로 증가할수록 CaCO₃가 CaSO₄의 성분으로 전환되는 전환율이 증가하고 있음을 후술하는 실험예를 통해 확인할 수 있다. 다만, 황산 용액의 농도가 10 N 이상일 경우 전환율이 완만해지므로, 바람직한 황산 용액의 농도는 1 내지 10 N이다.

[0086] 가장 바람직하게는 황산 용액의 농도가 5 내지 10 N일 수 있는데, 왜냐하면 1 N은 CaO의 화학성분보다 SO₃의 화학성분이 약 7:1의 비율로 존재하기 때문에 충분한 양의 CaSO₄를 확보할 수 없으며 Na₂O와 같은 부산물이 존재하기 때문이다. 후술하겠지만 1 N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴폐각을 석탄회와 혼합하여 공시체를 제조할 경우 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴폐각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체에 비해 약 4 배정도 더 낮다.

[0087] 다만, 5 내지 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴폐각에서도 사용처에 따라 적절히 선택되어 질 수 있는데 5 내지 7 N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴폐각은 CaO의 화학성분보다 SO₃의 화학성분이 약 6:3의 비율로 존재하기는 하고, 수축에 의한 분열을 방지할 수 있는 장기 팽창성에 영향을 미치는 MgO의 화학성분이 존재하지 않아 장기팽창성은 약하나, 초기강도가 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴폐각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 2배 정도 우수하다는 장점이 있다.

[0088] 한편 8 내지 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴폐각은 Na₂O와 같은 부산물은 존재하지 않으면서도 CaO와 SO₃의 화학성분 비율이 1:1로 존재하며, MgO 화학성분도 5 내지 10 중량% 포함하고 있어, 초기강도는 5 내지 7 N

농도의 황산 용액으로 처리된 굴폐각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 상대적으로 낮으나, 장기팽창성을 확보할 수 있다.

- [0089] 800 내지 1200 ℃의 고온에서 장시간 소성과정을 통해 처리된 굴폐각은, 제조과정에서 고 에너지가 소모되며, 과량의 이산화탄소를 배출하는 등의 환경적·경제적인 문제점들이 존재한다. 본 발명에서는 이러한 문제점을 인지하고 이를 극복하기 위해 상술한 바와 같이 천연 굴폐각을 황산으로 처리함으로써 에너지 소모가 저감되어 기존보다 공정비용이 훨씬 낮아진다.
- [0090] 상기 I) 단계) 이후, II) 단계 이전에 상기 I) 단계에서 제조된 황산처리된 굴폐각을 회수하여 열풍 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 황토와 석탄회의 혼합물은 1-5 : 1의 중량비로 혼합되는 것일 수 있다.
- [0092] 이후, II) 단계에서는 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 및 수산화나트륨 용액을 혼합하여 고화재를 제조한다(도 3, II) 고화재를 제조하는 단계).
- [0093] 상기 II) 단계는 구체적으로 상기 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중 어느 하나가 혼합되어 있는 건조 혼합 고형물에 상기 수산화나트륨 용액을 가하면, 아래 화학반응식 2와 같이 황산처리된 굴폐각과 수산화나트륨 용액이 반응하여 소석회를 생성하고, 다음 상기 석탄회 또는 황토로부터 제공된 실리카(SiO_2) 또는 알루미늄(Al_2O_3)와 화학반응식 3, 4의 포즐란 반응을 통해 고화물을 형성한다.
- [0094] [화학반응식 2]
- [0095] $\text{CaSO}_4(\text{S}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{ag}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$
- [0096] [화학반응식 3]
- [0097] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [0098] [화학반응식 4]
- [0099] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [0100] 상기 고화재는 양생을 통해 제조된 공시체의 압축강도가 1 kgf/cm^2 이상 바람직하게는 10 kgf/cm^2 이상, 더욱 바람직하게는 50 kgf/cm^2 이상인 것일 수 있다. 왜냐하면 상기 고화재의 압축강도가 낮을수록, 상기 고화재의 첨가량을 증가시켜야하며, 이로 인해 골재 첨가량이 낮아지기 때문이다. 즉, 상기 고화재의 압축강도가 높을수록 상기 고화재를 최소량 첨가하여도 우수한 강도를 확보할 수 있고, 골재 첨가량이 높아지기 때문에 폐기물인 천연 굴폐각과 석탄회를 대량 처리할 수 있다. 따라서 1 kgf/cm^2 이상의 압축강도를 갖는 고화재를 이용하여도 고강도의 뒷채움재를 제조할 수 있으나, 천연 굴폐각과 석탄회의 대량처리를 위해서는 10 kgf/cm^2 이상, 더욱 바람직하게는 50 kgf/cm^2 이상의 압축강도를 달성할 수 있는 고화재를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0101] 일례로 50 kgf/cm^2 이상의 압축강도를 달성할 수 있는 고화재를 이용할 경우, 상기 고화재를 20 내지 30 중량%까지 최소화할 수 있고, 골재 대체재료인 천연 굴폐각과 석탄회 중 어느 하나는 50 중량%까지 최대로 첨가할 수 있으며, 이러한 구성의 뒷채움재 압축강도는 3.5 kgf/cm^2 이상을 달성할 수 있어, 저에너지를 사용하면서도 공정비용을 최소화함과 동시에 유동성 및 압축강도를 달성할 뿐만 아니라 천연 굴폐각과 석탄회를 대량 처리할 수 있다.
- [0102] 구체적으로, 상기 고화재는 압축강도가 9 kgf/cm^2 이상이면 사용이 가능하나, 이를 달성하기 위해서는 상기 고화재가 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; 및 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함할 수 있다. 다만 상기 황산처리된 굴폐각 30 중량% 미만일 경우 상기 고화재의 압축강도가 1.5 kgf/cm^2 로 급격히 낮아지는 문제가 발생한다.
- [0103] 상기 고화재의 압축강도를 10 kgf/cm^2 이상으로 달성하기 위해서는 황산처리된 굴폐각 40 내지 50 중량%; 및 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 10 내지 30 중량%; 및

수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;으로 혼합되는 것이 바람직하다.

- [0104] 만약 상기 황산처리된 굴폐각을 40 중량% 미만으로 배합하면 초기강도 뿐만 아니라 장기강도 또한 저하되는 문제가 발생되고, 50 중량%를 초과하여 배합하면 양론학적으로 황산처리된 굴폐각의 주성분인 CaSO_4 와 석탄회 또는 황토로부터 제공되는 실리카(SiO_2)와 알루미나(Al_2O_3) 간의 비율이 맞지 않아, 압축강도가 현저히 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0105] 상기 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 10 중량% 미만으로 배합하면 초기강도가 현저히 낮아지는 문제가 발생하고, 30 중량% 초과하여 배합하면 상기 황산처리된 굴폐각의 함량이 상대적으로 감소하기 때문에 대상 지반의 종류에 따라 강도발현성이 크게 변동되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0106] 상기 수산화나트륨 용액을 30 중량% 미만으로 배합하면 상기 황산처리된 굴폐각과의 반응속도가 감소하여, 균일하게 고화되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 40 중량%를 초과하여 배합되면 상기 황산처리된 굴폐각과의 반응속도만 급격히 증가되며, 과량의 나트륨 이온이 존재하여 포즐란 반응을 저해하기 때문에 압축강도가 낮아지거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0107] 다시 말해 본 발명에 따른 고화제는 황산처리된 굴폐각 40 내지 50 중량%; 및 황토 10 내지 30 중량%; 및 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;로 혼합하는 것이 가장 바람직한데, 가장 우수한 50 kgf/cm^2 이상의 압축강도를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0108] 하기 실험예에 후술하겠지만, 본 발명에 따른 고화제에서 상기 수산화나트륨 용액 농도는 1 내지 20 N까지 사용이 가능하고, 바람직하게는 압축강도가 1 N 수산화나트륨 용액을 처리하여 제조된 공시체보다 11배 내지 15 배 더 우수한 5 내지 15 N 수산화나트륨 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 만일 20 N을 초과한 농도의 수산화나트륨 용액을 사용할 경우 과량의 나트륨 이온에 의해 포즐란 반응을 저해하므로 오히려 상기 고화제를 이용하여 제조된 뒹채움체의 압축강도가 저하되거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0109] 다음으로, III) 단계에서는 상기 II) 단계의 고화제에 골재 대체재료로 천연 굴폐각과 석탄회를 혼합하여, 뒹채움체를 제조한다(도 3, III) 뒹채움체를 제조하는 단계).
- [0110] 본 발명에 따른 뒹채움체를 제조하는데 있어, 상기 고화제를 첨가, 혼합하는 방법은 특별한 제약은 없지만, 각 성분을 혼합하는 일반적인 방법이 가장 널리 사용되며, 이때 균질하게 혼합하는 것이 가장 중요하다.
- [0111] 본 발명에 따른 뒹채움체는 각각의 원료를 생산하고, 이를 일반소비자 또는 공사현장에서 단지 섞어 작업할 수 있도록 한 것으로서, 다만 본 발명의 뒹채움체는 상기 고화제에 따라 골재 대체재료인 천연 굴폐각과 석탄회를 적정량 투입하는 것이 바람직하다.
- [0112] 상기 뒹채움체의 압축강도가 3.5 내지 7 kgf/cm^2 을 만족시키기 위해서는, 상기 고화제의 압축강도가 1 내지 49 kgf/cm^2 범위이면 상기 고화제는 50 내지 80 중량%혼합될 수 있고, 상기 고화제의 압축강도가 50 kgf/cm^2 이상의 범위이면 상기 고화제는 20 내지 30 중량%까지 최소화할 수 있어, 상기 골재 대체재료인 천연 굴폐각과 석탄회는 최대량 혼합할 수 있다.
- [0113] 또한 상기 뒹채움체의 조성물의 혼합비를 적절량 조절하여 압축강도를 3.5 kgf/cm^2 에서 28 kgf/cm^2 까지 제어할 수 있다.
- [0114] 상기 뒹채움체는 (a) 고화제 20 내지 80 중량%; (b) 천연 굴폐각 5 내지 60 중량%; 및 (c) 석탄회(coal ash) 5 내지 60 중량%;를 포함할 수 있는데, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 (a) 고화제와 (b) 천연 굴폐각 및 (c) 석탄회의 혼합비율을 조절하여 압축강도를 3.5 kgf/cm^2 에서 28 kgf/cm^2 까지 제어할 수 있다.
- [0115] 또한 상기 뒹채움체는 0.5 내지 10 중량%의 첨가제를 더 포함할 수 있는데, 상기 첨가제는 필요에 따라 소포제, 지연제, 증점제, 안료, 균열저감제, 항균제 및 팽창제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0116] 상기 소포제는 상기 뒹채움체 내의 기공을 제거하여 뒹채움체의 강도 및 내구성을 높이기 위해 사용되는 것으로, 등유, 파라핀 등과 같은 광유계 소포제, 동식물유, 참기름, 파마자유와 같은 유지계 소포제, 올레인사,

스테아린산과 이들의 알킬렌옥사이드 부가물 등과 같은 지방산계 소포제, 옥틸알콜, 헥사데실알콜, 아세틸렌알콜, 글리콜류 등과 같은 알콜계 소포제, 칼슘올레이트와 같은 금속비누계 소포제, 디메틸실리코유, 실리콘 에멀전, 유기변성 폴리실론산(디메틸폴리실록산 등의 폴리오르가노실록산) 등과 같은 실리콘계 소포제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상이 사용될 수 있으나, 본 발명에서는 안전성이 뛰어나고 효과가 우수한 광유계 소포제를 사용할 수 있다.

- [0117] 상기 지연제는 뒷채움재의 빠른 경화를 억제하기 위한 목적으로 사용되는 것으로 시멘트 또는 콘크리트용 감수제 또는 시멘트용 수화지연제를 사용할 수 있다.
- [0118] 상기 증점제는 상기 뒷채움재의 점성, 응집작용을 향상시키기 위해 첨가되는 첨가제로, 폴리아크릴 아미드계 수용성 고분자, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세테이트 및 셀룰로오스계 증점제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0119] 상기 안료는 통상적으로 사용되는 안료를 사용할 수 있으며, 무기질 안료로는 적색 산화철, 황색 산화철, 산화크롬, 이산화티탄 및 카본 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있고, 이들의 사용에 의해서 상기 뒷채움재는 적색, 녹색, 황색, 흑색, 청색, 흰색 등 다양한 색상을 구현할 수 있다.
- [0120] 아울러, 본 발명에 따른 뒷채움재는 사용되는 용도 또는 장소에 따라 균열저감제, 항균제, 팽창제 중에서 선택되는 1 종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0121] 본 발명은 I), II), III) 및 IV) 단계가 연속적인 프로세스로 시공되는데, 상기 II) 단계와 III) 단계가 동일한 반응기(도 3의 '제2 반응기' 참조)에서 연속적으로 이루어지거나, 동시에 혼합되어 수행될 수 있다.
- [0122] 즉, 하나의 반응기에서 황산처리된 굴폐각, 수산화나트륨 용액 및 황토를 혼합할 때 천연 굴폐각과 석탄회를 동시에 혼합함으로써 고화제를 제조하면서 동시에 뒷채움재를 제조하는 단계로 진행될 수도 있다.
- [0123] 허나 가장 바람직하게는 상기 II) 단계와 III) 단계가 동일한 반응기에서 연속적으로 수행되는 것일 수 있는데, 왜냐하면 수화반응과 포즐란 반응이 서로 영향을 미치지 않고, 각각 별도로 진행되므로, 최대의 압축강도를 갖는 뒷채움재를 제조할 수 있기 때문이다.
- [0124] 도 1은 실시예 9의 고화제로부터 제조된 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체의 사진으로, 두 실시예(실시예 8 및 9)로부터 제조된 공시체는 모두 균열없이 고 강도로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.
- [0125] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하의 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0126] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0127] 제조예 1 내지 3. 황산처리된 굴폐각

[0128] 천연 굴폐각은 경남 통영 소재의 (주)해강에서 입수한 것을 건조조에 넣고 90 °C에서 건조한 후, 이를 분쇄하고, 분쇄된 천연 굴폐각을 125 mesh 이하의 체에 통과시켜 선별하여 천연 굴폐각 분말을 제조하였다. 상기 천연 굴폐각 분말 600 g과 1 내지 10 N 황산 900 g을 혼합하고 12 시간 반응시킨 다음 여과를 통해 회수한 후, 이를 건조조에 넣고 90 °C에서 건조하여 황산처리된 굴폐각 분말을 제조하였다.

[0129] 구체적인 혼합비 및 최종 수득된 황산처리된 굴폐각 분말의 중량을 표 1에 정리하였다.

표 1

	황산 용액 농도(N)	최종 수득된 황산처리된 굴폐각 분말의 중량(g)
제조예 1	1	566
제조예 2	5	619

제조예 3	10	715
-------	----	-----

[0131] 표 1에 나타난 바와 같이, 황산처리하기 전과 후의 천연 굴패각 중량의 차이를 나타내는데, 이는 천연 굴패각을 황산으로 처리함으로써, 화학반응식 1과 같이 상기 천연 굴패각의 주성분이던 CaCO_3 가 CaSO_4 로 변환되면서, 이를 주성분으로 하는 황산처리된 굴패각이 생성되고 있음을 의미한다.

[0132] [화학반응식 1]

[0133] $\text{CaCO}_3(\text{S}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{S}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{CO}_2 \uparrow$

[0134] **제조예 4. 석탄회(coal ash)**

[0135] 경남 삼천포 화력발전소 석탄회 매립지에서 채취한 석탄회(coal ash)를 90 ℃에서 12 시간 건조하고 125 mesh 채에 통과시켜 선별하였다.

[0136] **제조예 5. 황토**

[0137] 황토(clay)는 경남 산청에서 채취한 것으로 90 ℃에서 12 시간 건조하고 125 mesh 채에 통과시켜 선별하였다.

[0138] **실시예 1 내지 13. 고화제로만 제조된 공시체 제조.**

[0139] 제조예 1 내지 제조예 3으로부터 제조된 황산처리된 굴패각, 제조예 4로부터 제조된 석탄회 및 제조예 5로부터 제조된 황토를 수산화나트륨 용액에 첨가하여 고속 교반기를 이용하여 교반한 후, 몰드에 넣어 20 ℃ 수조에서 20 일간 양생하여 지름 5 cm, 표면적 19.6 cm^2 의 원기둥형 공시체를 제조하였다.

[0140] 이때, 상기 석탄회, 황산처리된 굴패각, 황토 및 수산화나트륨의 혼합 중량%는 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0141]

	황산처리된 굴패각		석탄회 (중량%)	황토 (중량%)	수산화나트륨 용액	
	시료	중량%			농도(N)	중량%
실시예 1	제조예 1	31	31	-	1	38
실시예 2	제조예 1	31	31	-	10	38
실시예 3	제조예 2	31	31	-	1	38
실시예 4	제조예 2	31	31	-	5	38
실시예 5	제조예 2	31	31	-	10	38
실시예 6	제조예 2	31	31	-	15	38
실시예 7	제조예 2	15	47	-	15	38
실시예 8	제조예 2	47	15	-	15	38
실시예 9	제조예 2	47	-	15	15	38
실시예 10	제조예 2	47	7.5	7.5	15	38
실시예 11	제조예 2	31	31	-	20	38
실시예 12	제조예 3	31	31	-	1	38
실시예 13	제조예 3	31	31	-	10	38

[0142] **실시예 14 내지 22. 뒗개흙제 조성물로 제조된 공시체 제조.**

[0143] 실시예 9로부터 제조된 고화제에 골재로 천연 굴패각 및 석탄회를 첨가하여 고속 교반기를 이용하여 교반한 후, 몰드에 넣어 20 ℃ 수조에서 20 일간 양생하여 지름 5 cm, 표면적 19.6 cm^2 의 원기둥형 공시체를 제조하였다.

[0144] 이때, 상기 석탄회, 천연 굴패각 및 고화제의 혼합 중량%는 아래 표 3에 나타내었다.

표 3

	고화재	골재	
		천연 골패각(중량%)	석탄회(중량%)
실시예 14	황산처리된 골패각(47 중량%): 황토(17 중량%): 수산화나트륨 용액(38 중량%)	25	18.8
실시예 15	25	37.5	56.2
실시예 16	25	37.5	18.8
실시예 17	50	12.5	37.5
실시예 18	50	25	25
실시예 19	50	37.5	12.5
실시예 20	75	6.2	18.8
실시예 21	75	12.5	12.5
실시예 22	75	18.8	6.2

실험예 1. 황산처리된 골패각의 성분 분석

황산 농도에 따른 황산처리된 골패각의 전환율 및 화학성분 변화를 확인하기 위하여 제조예 1 내지 3으로부터 제조된 황산처리된 골패각과 아무것도 처리하지 않은 천연 골패각의 성분을 XRF 분석을 실시하여 화학성분을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

표 4

황산처리된 골패각의 화학적 성분 분석(중량%)

성분	제조예 1	제조예 2	제조예 3	천연 골패각
CaO	72.9	62.1	45.5	75.7
SO ₃	10.1	31.4	41.5	0.8
Na ₂ O	7.8	-	-	13.3
SiO ₂	2.7	2.4	2.3	3.1
MgO	3.1	-	6.2	2.5

화학성분을 분석한 결과인 표 4에 따르면, SO₃의 증가는 천연 골패각의 주성분이었던 CaCO₃가 CaSO₄로 전환되면서 CaO에 SO₃기가 결합되었음을 나타내는 것이므로, 황산의 농도가 1 N에서 10 N으로 증가할수록 CaCO₃가 CaSO₄의 성분으로 전환되는 전환율이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 다만, 황산 용액의 농도가 10 N 이상일 경우 전환율이 완만해지고 있음을 알 수 있으므로, 바람직한 황산 용액의 농도는 1 내지 10 N이다.

가장 바람직하게는 황산 용액의 농도가 5 내지 10 N일 수 있는데, 왜냐하면 1 N은 CaO의 화학성분보다 SO₃의 화학성분이 약 7:1의 비율로 존재하기 때문에 충분한 양의 CaSO₄를 확보할 수 없으며 Na₂O와 같은 부산물이 존재하기 때문이다. 후술하겠지만 1 N 농도의 황산 용액으로 처리된 골패각(제조예 1)을 석탄회와 혼합하여 공시체를 제조할 경우 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 골패각(제조예 3)을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체에 비해 약 4 배정도 더 낮다는 것을 확인하였다.

다만, 5 내지 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 골패각에서도 사용처에 따라 적절히 선택되어 질 수 있는데 5 내지 7 N 농도의 황산 용액으로 처리된 골패각(제조예 2)은 CaO의 화학성분보다 SO₃의 화학성분이 약 6:3의 비율로 존재하기는 하고, 수축에 의한 분열을 방지할 수 있는 장기 팽창성에 영향을 미치는 MgO의 화학성분이 존재하지 않아 장기팽창성은 약하나, 초기강도가 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 골패각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 2배 정도 우수하다는 장점이 있다.

한편 8 내지 10 N 농도의 황산 용액으로 처리된 골패각(제조예 3)은 Na₂O와 같은 부산물은 존재하지 않으면서도 CaO와 SO₃의 화학성분 비율이 1:1로 존재하며, MgO 화학성분도 5 내지 10 중량% 포함하고 있어, 초기강도는 5 내지 7 N 농도의 황산 용액으로 처리된 골패각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 상대적으로 낮으나, 장

기팽창성을 확보할 수 있다.

실험예 2. 고화제로만 제조된 공시체의 압축강도 비교(1)

실시예 6 내지 10으로부터 제조된 고화제로만 제조된 공시체 각각의 압축강도를 측정하여 하기 표 5에 나타내었다.

압축강도시험은 압축강도시험분석기(300 KN-LVDT 1000 mm, Donga 사, 부산, 한국)를 이용하여 일축압축강도 표준시험법(변형속도를 분당 1.0 mm/분(min)로 몰드가 제거된 시료를 파괴시키며 측정)에 의해 측정하였다.

표 5

	압축강도 (kgf/cm^2)
실시예 6	9.3 $\pm$ 0.5
실시예 7	1.5 $\pm$ 0.5
실시예 8	13.0 $\pm$ 1.2
실시예 9	53.3 $\pm$ 1.3
실시예 10	12.3 $\pm$ 2.7

표 5에 나타난 바와 같이, 실시예 6 내지 10 공시체의 일축압축강도를 비교해보면, 고화제로만 공시체를 제조할 경우, 석탄회 또는 황토만 포함되거나 황토와 석탄회가 동시에 첨가되어도 10 kgf/cm^2 이상의 우수한 강도를 나타내나, 황토만 첨가된 경우 50 kgf/cm^2 이상의 현저히 우수한 강도를 갖는 공시체가 제조됨이 확인되었다.

실험예 3. 고화제로만 제조된 공시체의 압축강도 비교(2)

수산화나트륨 용액의 농도 또는 혼합비율이 압축강도에 미치는 영향을 확인하고자 실시예 1-6 및 11-13으로부터 제조된 고화제로만 제조된 공시체 각각의 압축강도를 상대적으로 비교하여 아래 표 6에 나타내었는데, 구체적으로 표 6는 실시예 1의 공시체가 갖는 압축강도를 기준으로 실시예 2-6 및 11-13의 공시체가 갖는 압축강도를 상대적으로 나타내었다.

압축강도시험은 압축강도시험분석기(300 KN-LVDT 1000 mm, Donga 사, 부산, 한국)를 이용하여 일축압축강도 표준시험법(변형속도를 분당 1.0 mm/분(min)로 몰드가 제거된 시료를 파괴시키며 측정)에 의해 측정하였다.

표 6

	상대적 압축강도 (실시예 1 기준)
실시예 1	1
실시예 2	6
실시예 3	2
실시예 4	8
실시예 5	11
실시예 6	15
실시예 11	8
실시예 12	4
실시예 13	8

표 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1-6 및 실시예 11-13의 압축강도를 비교한 결과 수산화나트륨 용액의 농도가 10 N과 15 N인 것을 사용하여 제조된 공시체가 상대적으로 가장 압축강도가 높았음이 확인되었는 바, 따라서 10 내지 15 N 수산화나트륨 용액이 가장 바람직함을 알 수 있다.

다만, 이들 중에서도 실시예 5, 6과 같이황산처리된 굴폐각 제조시 황산 농도가 5 내지 10 N로 처리된 것이 실시예 1보다 11-15배 더 우수한 강도를 갖는다는 것을 확인하였다.

[0164] 즉, 수산화나트륨 용액만 10 내지 15 N로 조절할 경우 실시예 1보다 6-8배 높은 강도만 얻을 수 있지만, 황산처리된 굴패각의 제조조건과 동시에 수산화나트륨 용액 농도를 10 내지 15 N로 제어한다면 실시예 1보다 11 내지 15 배 더욱 우수한 강도를 확보할 수 있음을 알 수 있다.

[0165] 이때, 상기 실시예 8 및 9로부터 제조된 고화재를 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체 사진을 도 1에 나타내었고, 도 1a는 실시예 8의 사진이며, 도 1b는 실시예 9의 사진이다. 상기 도 1을 통해 두 실시예(실시예 8 및 9)로부터 제조된 공시체는 모두 균열없이 고 강도로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0166] 실험예 4. 뒗채움재를 이용해 제조된 공시체 제조.

[0167] 실시예 14 내지 22로부터 제조된 뒗채움재를 이용해 제조된 공시체의 일축압축강도를 압축강도시험분석기(300 KN-LVDT 1000 mm, Donga 사, 부산, 한국)을 이용하여 일축압축강도 표준시험법(변형속도를 분당 1.0 mm/분(min)로 몰드가 제거된 시료를 파괴시키며 측정)으로 측정하여 표 7에 나타내었다.

표 7

[0168]

	압축강도 (kgf/cm ²)
실시예 14	3.9 ± 0.1
실시예 15	4.4 ± 0.6
실시예 16	9.6 ± 1.0
실시예 17	7.9 ± 1.0
실시예 18	17.6 ± 10.7
실시예 19	20.3 ± 6.4
실시예 20	23.8 ± 3.1
실시예 21	24.3 ± 2.3
실시예 22	27.3 ± 1.4

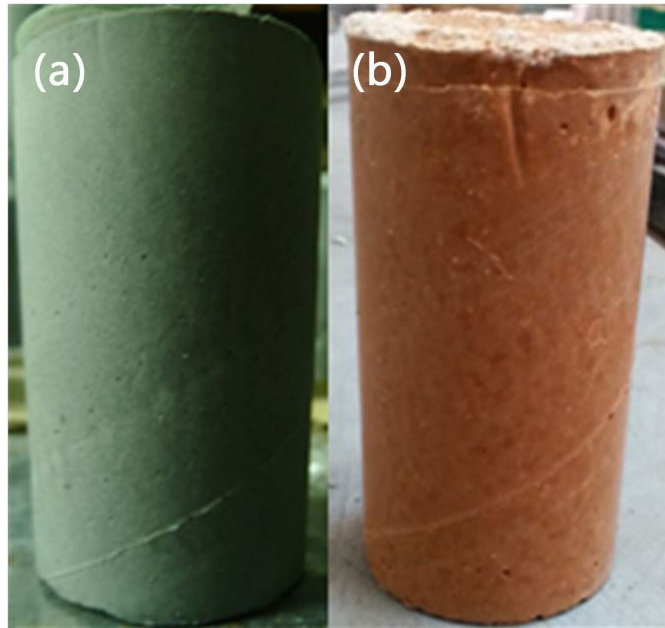
[0169] 표 7에 나타난 바와 같이, 실시예 14 내지 22의 공시체들은 압축강도가 모두 3.5 kgf/cm² 이상임을 확인할 수 있었다. 일반적으로 뒗채움재로 사용되기 위해 요구되는 압축강도의 기준은 3.5 내지 7 kgf/cm²이므로, 본 발명에 따른 실시예 14 내지 22의 공시체는 모두 이를 만족하고 있고, 뒗채움재로 사용될 수 있다.

[0170] 아울러 본 발명에 따른 실시예 14 내지 22의 공시체 중에서 실시예 14 내지 16의 공시체는 고화재를 25 중량%로 최소한 사용하면서도 폐기물인 천연 굴패각과 석탄회는 각각 10 내지 60 중량%로 대량 포함하고 있으면서, 압축강도는 3.5 내지 7 kgf/cm²를 만족하고 있음을 확인한 바, 환경적으로 문제되고 있던 폐기물들을 대량 처리하면서도 우수한 강도의 뒗채움재를 저가로 제공할 수 있다는 큰 장점을 갖고 있음을 알 수 있다.

[0171] 이때, 상기 실시예 14 내지 실시예 22로부터 제조된 뒗채움재를 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체 사진을 도 2에 나타내었고, 도 2에서와 같이 균열없이 고강도로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

