

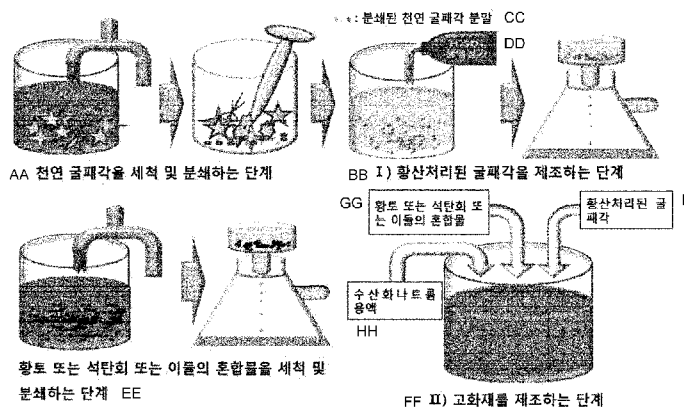


- (51) 국제특허분류: C04B 18/04 (2006.01) C04B 14/10 (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01) C04B 20/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013181
- (22) 국제출원일: 2016년 11월 16일 (16.11.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0011561 2016년 1월 29일 (29.01.2016) KR
- (71) 출원인: 경상대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김창준 (KIM, Chang Joon); 52700 경상남도 진주시 석갑로 53번길 10, 104동 103호, Gyeongsangnam-do (KR). 이재주 (LEE, Jae Joo); 50362 경상남도 창원군 길곡면 내동길 175-22, Gyeongsangnam-do (KR). 왕설 (WANG, Xue); 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 06779 서울시 서초구 동산로 23 베텔회관 8층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SOLIDIFYING AGENT INCLUDING OYSTER SHELLS TREATED WITH SULFURIC ACID, AND CONSTRUCTION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 황산처리된 굴패각을 포함하는 고화재 및 이를 이용한 시공방법



- AA ... Step of washing and grinding natural oyster shells
BB ... Step of preparing oyster shells treated with sulfuric acid
CC ... Ground natural oyster shell powder
DD ... Add H_2SO_4 solution
EE ... Step of washing and grinding red clay, or fly ash, or mixture thereof
FF ... Step of preparing solidifying agent
GG ... Red clay, or fly ash, or mixture thereof
HH ... Sodium hydroxide solution
II ... Oyster shells treated with sulfuric acid

(57) Abstract: The present invention relates to a solidifying agent including oyster shells treated with a sulfuric acid, and provided is a solidifying agent enabling natural oyster shells, which are difficult to handle, and fly ash, which has been buried without being recycled, to be usable as economical solidifying agents having performance-improved physical properties, thereby having superior strength without using a high-priced raw material such as cement, while contributing to environmental preservation by bulk-processing waste.

(57) 요약서: 본 발명은 황산처리된 굴패각을 포함하는 고화재에 관한 것으로, 처리하기 어려운 천연 굴패각과 재활용되지 못하고 매립 처리되던 석탄 회를 경제적이고 성능이 향상된 물성의 고화재로 사용가능하게 함으로써, 폐기물을 대량 처리하여 환경보전에 기여하면서도, 시멘트와 같은 고가의 원료를 사용하지 않고, 우수한 강도의 고화재를 제공한다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 황산처리된 굴폐각을 포함하는 고화재 및 이를 이용한 시공방법

기술분야

- [1] 본 발명은 황산처리된 굴폐각을 포함하는 고화재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폐기물인 굴폐각을 고에너지 소비하는 소성이 아닌 황산 용액으로 처리하고, 이를 친환경 재료인 황토와 적정 비율로 혼합하여 제조된 저가의 고화재 및 이를 이용한 시공방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 시멘트는 산업의 근대화 과정에서 가장 중요하고 널리 사용되어 온 건설용 구조재료로, 도로, 교량, 터널, 항만, 주택, 건물 등 각종 사회간접자본의 건설에 있어 기본이 되는 재료이다. 이러한 시멘트는 석회석 등을 주원료로 하여 소성과정 즉 클링커 제조시 고온(약 1,500 °C)에서 제조되는데, 이 과정에서 시멘트 1톤 생산당 0.7~1.0톤의 이산화탄소 가스가 배출하게 된다. 이에 따라 시멘트가 그 동안 건설산업에서 중요한 역할을 해왔음에도 불구하고 최근에는 자연 및 지구환경에 대한 부정적인 재료로 인식되는 경향이 높아지고 있다.
- [3] 이러한 시멘트 생산량은 국내에서만 해마다 약 6,300만 톤으로, 중국에 이어 두 번째로 높은 이산화탄소를 배출하고 있는 실정이다. 이러한 문제를 해결하고, 이산화탄소 발생량을 줄이기 위하여 설비의 효율성을 높이거나, 유연탄 대신 대체연료를 사용하거나, 석탄회 및 고로슬래그 등의 혼합시멘트를 사용하거나 시멘트를 대체하기 위한 물질 개발 연구 등의 다양한 노력이 시도되고 있다.
- [4] 이러한 시멘트 대체물질로, 굴양식업의 부산물인 굴폐각을 소성하여 생선된 생석회나 소석회를 플라이애쉬와 석고, 고로슬래그 등과 혼합하여 제조된 고화재가 공지되어 있는 바, 이는 고온의 소성 과정이 반드시 요구되고 있는 것으로, 고 에너지를 소비하고, 추가 공정비용이 발생할 뿐만 아니라 여전히 과량의 이산화탄소가 발생하는 등의 다양한 문제점이 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 시멘트를 사용하지 않으면서, 폐기물인 천연 굴폐각을 소성과정없이 사용함으로써 생산비용이 절감되며, 우수한 작업성 및 강도의 안정성을 모두 확보할 수 있는 고화재를 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 다른 목적은 상기 고화재를 이용한 시공방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 이루기 위하여, 본 발명은 (a) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50

중량%; (b) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 (c) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함하는 고화제를 제공한다.

- [8] 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 한다.
- [9] 상기 황산처리된 굴폐각은 천연 굴폐각을 1 내지 10 N 농도의 황산 용액으로 처리하여 제조된 것을 특징으로 한다.
- [10] 상기 수산화나트륨 용액은 1 내지 10 N 농도인 것을 특징으로 한다.
- [11] 상기 다른 목적을 이루기 위하여, 본 발명은 I) 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계; II) 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 및 수산화나트륨 용액을 혼합하여 고화제를 제조하는 단계; 및 III) 상기 II) 단계의 고화제를 타설 및 양생하는 단계;를 포함하고, 상기 II) 단계에서 상기 고화제는 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;으로 혼합된 것을 특징으로 하는 고화제의 시공방법을 제공한다.
- [12] 상기 III) 단계는 1 내지 50 °C에서 10 내지 30일 정도 양생하여, 3.9 kg/cm², 최대 55 kg/cm²까지 압축강도가 유지되는 고화제를 제조하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [13] 본 발명에 따르면, 처리하기 어려운 천연 굴폐각과 재활용되지 못하고 매립 처리되던 석탄회를 경제적이고 성능이 향상된 물성의 고화제로 사용가능하게 함으로써, 폐기물을 대량 처리하여 환경보전에 기여하면서도, 시멘트와 같은 고가의 원료를 사용하지 않고, 우수한 강도의 고화제가 제공된다.
- [14] 또한, 본 발명의 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 또는 이들의 혼합물 및 수산화나트륨을 포함하는 고화제에 의해 시멘트를 완전히 대체할 수 있으므로, 시멘트 제조시 발생되던 이산화탄소 발생량이 상당히 줄어들 수 있고, 폐기물이던 천연 굴폐각과 석탄회가 재활용되므로 매립지 확보를 위한 경제적 부담뿐만 아니라, 환경문제도 해결될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1a는 실시예 8의 고화제로부터 제조된 후, 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체의 사진이고, 도 1b는 실시예 9의 고화제로부터 제조된 20일 양생과정을 통해 완성된 공시체의 사진이다.
- [16] 도 2는 본 발명에 따른 고화제의 제조 및 시공 방법을 나타낸 공정도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [17] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로

살펴보도록 한다.

[18]

[19] 본 발명의 일 측면은

[20] (a) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%;

[21] (b) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및

[22] (c) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함하는 고화제에 관한 것으로, 이는 종래 시멘트를 대체할 수 있다.

[23] 특히, 본 발명에 사용되는 천연 굴폐각은 수출과 내수시장 및 남해안지역 경제에서 큰 비중을 차지하고 있는 굴 양식 산업으로부터 해마다 30만톤 정도가 발생하며, 이 중에서 약 15만톤 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 확보의 어려움 등의 상당한 문제점을 지니고 있다. 따라서 천연 굴폐각의 대량처리를 위한 새로운 저가의 해결방안의 제시가 시급한 실정이다.

[24] 이에, 본 발명은 폐기물인 천연 굴폐각을 고 에너지를 요구하는 고온의 소성과정이나, 정제과정을 거치지 않고, 간단한 산 처리 후, 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중에서 어느 하나와 적정비로 혼합하고 고형화를 유도하여 자원화 하는데 그 기술적 특징이 있다.

[25] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고화제의 혼합 함량은 상기 (a) 황산처리된 굴폐각과 (b) 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중 어느 하나가 혼합되어 있는 건조 혼합 고형물에 상기 (c) 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 적정량을 첨가하는 것이 중요하다.

[26] 상기 황산처리된 굴폐각, 황토 및 석탄회는 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 유동성을 증대하는 효과를 가질 수 있다.

[27] 상기 (a) 황산처리된 굴폐각은 황산 용액으로 천연 굴폐각을 처리하여 제조된 것으로, 상기 천연 굴폐각의 주성분이던 CaCO_3 가 아래 화학반응식 1과 같이 황산과 반응하여 CaSO_4 로 변환되면서, 이를 주성분으로 하는 황산처리된 굴폐각을 생성하게 된다.

[28] [화학반응식 1]

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

[30] 구체적으로, 상기 천연 굴폐각을 산처리하기 위해 사용되는 황산 용액의

농도는 1 내지 10 N(노르말 농도)일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 10 N일 수 있다.

- [31] 상기 황산 용액의 농도는 1 내지 10 N일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 10 N일 수 있는데, 황산의 농도가 1N에서 10 N로 증가할수록 CaCO_3 가 CaSO_4 로 전환되는 비율이 증가하고 있음을 후술하는 실험예를 통해 확인할 수 있다. 다만, 황산 용액의 농도가 10 N을 초과할 경우 전환율이 완만해지므로, 바람직한 산 용액의 농도는 1 내지 10 N이다.
- [32] 가장 바람직하게는 황산 용액의 농도가 5 내지 10 N일 수 있는데, 왜냐하면 1 N은 CaO 의 화학성분보다 SO_3 의 화학성분이 약 7:1의 비율로 존재하기 때문에 충분한 양의 CaSO_4 를 확보할 수 없는 단점이 있을 수 있다. 실험예에서 후술하겠지만 황산 농도가 1 N로 처리된 굴패각을 석탄회와 혼합하여 공시체를 제조할 경우, 10 N의 황산 용액으로 처리한 굴패각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체에 비해 압축강도가 약 4 배정도 낮다.
- [33] 다만, 5 내지 10 N의 황산 용액으로 처리된 굴패각에서도 사용처에 따라 적절히 선택되어 질 수 있는데 5 내지 7 N의 황산 용액으로 처리한 굴패각은 CaO 의 화학성분보다 SO_3 의 화학성분이 약 6:3의 비율로 존재하여, 초기강도가 10 N의 황산용액으로 처리한 굴패각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 2배 정도 우수하다는 장점이 있다.
- [34] 한편 8 내지 10 N의 황산 용액으로 처리된 굴패각은 Na_2O 와 같은 부산물은 존재하지 않으면서도 CaO 와 SO_3 의 화학성분 비율이 1:1로 존재하는 장점이 있다.
- [35] 특히 상기 1 내지 10 N 황산 용액으로 처리된 굴패각의 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 5 내지 10N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴패각의 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 kg/cm^2 , 최대 50 kg/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.
- [36] 일반적으로 천연 굴패각은 CaCO_3 를 주성분으로 하고 있기 때문에 이를 이용하기 위해서는 800 내지 1200 °C의 고온에서 장시간 소성과정을 통해 CaO 로 변환하여, 사용하여야만 하는데, 고 에너지가 소모되며, 과량의 이산화탄소를 배출하는 등의 환경적 경제적인 문제점들이 수반된다.
- [37] 따라서 본 발명에서는 이러한 문제점을 인지하고 이를 극복하고자 천연 굴패각을 처리하기 위하여 기존 고온의 소성과정을 황산 처리공정으로 대체함으로써 에너지 절감을 통해 공정비용을 현저히 낮출 수 있다.

- [38] 또한 일반적으로 석탄회는 미분탄을 연료로 사용하는 화력발전소 등의 연소 보일러에서 1400 °C의 고온연소과정에서 배출되는 석탄재로, 연간 600 만톤 발생되며 발생하는 석탄회 중에서 60%가 시멘트 재료로 재활용되고, 나머지 40% 정도는 매립되고 있는 실정이기 때문에 지속적인 연구개발이 필요하다.
- [39] 이러한 환경오염문제를 야기하는 폐기물인 굴폐각과 석탄회(coal ash)를 대량처리할 수 있는 방법을 개발하기 위한 연구가 진행되었으나, 앞서 설명한 바와 같이, 천연 굴폐각을 토목재료로 대량 소비하기 위해서는 고온(800 내지 1200 °C)의 소성과정을 통해 소석회 형태로 전환하여야 하기 때문에 높은 에너지 비용과 막대한 공장 건설 비용이 요구되는 문제가 있지만, 본 발명은 이러한 에너지 비용을 훨씬 절감하고 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 황산처리된 굴폐각과 (b) 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물 중 어느 하나가 혼합되어 있는 건조 혼합 고형물에 상기 (c) 수산화나트륨 용액을 가하면, 우선 아래 화학반응식 2와 같이 황산처리된 굴폐각과 수산화나트륨 용액이 반응하여 소석회를 생성하고, 다음 상기 석탄회 또는 황토로부터 제공된 실리카(SiO_2) 또는 알루미나(Al_2O_3)와 화학반응식 3 및 4의 포즐란 반응을 통해 고화물을 형성한다.
- [41] [화학반응식 2]
- [42] $\text{CaSO}_4(\text{S}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{ag}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$
- [43] [화학반응식 3]
- [44] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [45] [화학반응식 4]
- [46] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [47] 실리카와 알루미나 등의 가용성분이 상기 화학반응식 2를 상기 황산처리된 굴폐각으로부터 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 고화되는 상기 화학반응식 3, 4의 반응으로 불용성 화합물 즉, 고화물을 생성하는 고화반응을 포즐란 반응이라 한다.
- [48] 이와 같은 고화제는 상기 포즐란 반응에 의한 고화현상을 통해 충분한 압축강도를 갖도록 발현되는 등의 화학적 물리적 반응을 통해, 폐기물인 굴폐각과 황토 또는 석탄회 또는 이들의 혼합물을 사용하더라도 초기에 우수한 강도를 확보할 수 있다.
- [49] 상기 (b) 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 알루미나를 충분량 공급하여 포즐란 반응을 유도하는 황토를 공급함에 따라 최종 완성된 공시체의 압축강도가 50 kgf/cm² 이상 달성될 수 있기 때문이다.
- [50] 또한 최종 완성된 공시체의 압축강도를 10 kgf/cm² 이상으로 달성하기 위해서는 (a) 황산처리된 굴폐각 40 내지 50 중량%; 및 (b) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 10 내지 30 중량%; 및

(c) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;으로 혼합되는 것이 바람직하다. 만약 상기 (a) 황산처리된 굴폐각을 40 중량% 미만으로 배합하면 초기강도 뿐만 아니라 장기강도 또한 저하되는 문제가 발생되고, 50 중량%를 초과하여 배합하면 황산처리된 굴폐각의 주성분인 CaSO_4 와 석탄회 또는 황토로부터 제공되는 실리카(SiO_2)와 알루미나(Al_2O_3) 간의 양론학적 비율이 맞지 않아, 압축강도가 현저히 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[51] 상기 (b) 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.

[52] 상기 (c) 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 포즐란 반응을 저해하기 때문에 고화제의 압축강도가 낮아지거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[53] 다시 말해 본 발명에 따른 고화제는 (a) 황산처리된 굴폐각 40 내지 50 중량%; 및 (b) 황토 10 내지 30 중량%; 및 (c) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;로 혼합하는 것이 가장 바람직한데, 가장 우수한 50 kgf/cm^2 이상의 압축강도를 얻을 수 있기 때문이다.

[54] 하기 실험예에 후술하겠지만, 본 발명에 따른 고화제에서 상기 (c) 수산화나트륨 용액 농도는 1 내지 20 N까지 사용이 가능하고, 바람직하게는 압축강도가 1 N 수산화나트륨 용액을 첨가하여 제조된 공시체보다 11배 내지 15배 더 높은 강도를 나타내도록 5 내지 15 N 수산화나트륨 용액을 첨가하는 것이 바람직하다. 만일 20 N을 초과한 농도의 수산화나트륨 용액을 사용할 경우 과량의 나트륨 이온이 포즐란 반응을 저해하므로 오히려 최종 완성된 공시체의 압축강도가 저하되거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[55] 상기 고화제는 뒤펀재로 굴착 복구하는 경우, 1 내지 50 °C에서, 10 내지 30 일 정도 양생하면 최소 3.9 kgf/cm^2 , 최대 55 kgf/cm^2 까지 압축강도가 유지됨을 확인할 수 있고, 다짐과정이 없어도 유동성이 우수하여 무다짐 공법으로 시공이 가능하다는 장점이 있다.

[56]

[57] 본 발명의 다른 측면은 아래 단계들을 포함하는 고화제를 시공하는 방법에 관한 것이다.

[58] I) 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계;

[59] II) 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로

이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 및 수산화나트륨 용액을 혼합하여 고화제를 제조하는 단계; 및

[60] III) 상기 II) 단계의 고화제를 타설 및 양생하는 단계;를 포함한다.

[61] 상기 3 단계를 거쳐 생성된 고화제의 구성요소는 주재료 및 부재료로 구분할 수 있는데, 주재료로는 황산처리된 굴폐각; 및 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나가 포함되고, 부재료로는 수산화나트륨 용액이 포함된다.

[62] 상기 고화제는 각종 건축 및 토목공사의 뒷채움재나 시멘트 대체물질로 사용될 수 있으며, 이외에도 도로공사의 조기층제, 도로기층제, 각종 복구공사에 사용되는 시멘트 대체제로 이용될 수 있다.

[63] 도 2는 본 발명에 따른 고화제를 시공하는 방법을 나타낸 공정도로, 이를 참조하여 아래에서 보다 구체적으로 설명한다.

[64] 우선, I) 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는데, 구체적으로 상기 천연 굴폐각은 아무것도 처리하지 않은 굴폐각을 의미한다.

[65] 상기 천연 굴폐각을 황산으로 처리하기 전, 상기 천연 굴폐각을 세척하고 건조한 다음, 입자 크기가 10 내지 150 μm 범위를 갖도록 분쇄하여 입자간 유동성을 확보한다(도 2, 천연 굴폐각을 세척 및 분쇄하는 단계).

[66] 상기 분쇄된 굴폐각 분말을 황산 용액으로 처리할 수 있다.

[67] 상기 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 제조되는 과정을 통해, 상기 천연 굴폐각의 주성분이던 CaCO_3 가 황산의 처리를 통해 아래 화학반응식 1과 같이 CaSO_4 로 변환되면서, 이를 주성분으로 하는 황산처리된 굴폐각이 생성되게 된다(도 2, I) 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계).

[68] [화학반응식 1]

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

[70] 상기 황산 용액의 농도는 1 내지 10 N일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 10 N일 수 있는데, 황산의 농도가 1N에서 10 N으로 증가할수록 CaCO_3 가 CaSO_4 의 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.

[71] 가장 바람직하게는 황산 용액의 농도가 5 내지 10 N일 수 있는데, 왜냐하면 1 N은 CaO 의 화학성분보다 SO_3 의 화학성분이 약 7:1의 비율로 존재하기 때문에 충분한 양의 CaSO_4 를 확보할 수 없으며 Na_2O 와 같은 부산물이 존재하기 때문이다. 실험예에서 후술하겠지만 황산 농도가 1 N로 처리된 굴폐각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체의 압축강도가 10 N의 황산 용액으로 처리한 굴폐각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 약 4 배정도 더 낮다.

[72] 다만, 황산 용액의 농도가 5 내지 10 N으로 처리된 황산처리된 굴폐각에서도 사용처에 따라 적절히 선택되어 질 수 있는데 5 내지 7 N의 황산 용액으로

처리한 굴폐각은 CaO의 화학성분보다 SO₃의 화학성분이 약 6:3의 비율로 존재하여, 초기강도가 10 N의 황산용액으로 처리한 굴폐각을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 2배 정도 우수하다는 장점이 있다.

- [73] 한편 8 내지 10 N의 황산 용액으로 처리된 굴폐각은 Na₂O와 같은 부산물은 존재하지 않으면서도 CaO와 SO₃의 화학성분 비율이 1:1로 존재하는 장점이 있다.
- [74] 800 내지 1200 ??의 고온에서 장시간 소성과정을 통해 처리된 굴폐각은, 제조과정에 고 에너지가 소모되며, 과량의 이산화탄소를 배출하는 등의 환경적 경제적인 문제점들이 존재한다. 본 발명에서는 이러한 문제점을 인지하고 이를 극복하기 위해 상술한 바와 같이 천연 굴폐각을 산으로 처리함으로써 저에너지를 사용하므로 공정비용을 낮추고, 경제적으로 효율적이다.
- [75] 이후, II) 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 및 수산화나트륨 용액을 혼합하여 고화제를 제조한다(도 2, II) 고화제를 제조하는 단계). 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(SiO₂)와 알루미나(Al₂O₃)의 화학반응식 3, 4의 포즐란 반응으로 인해 고화물을 형성한다.
- [76] [화학반응식 2]
- [77] $\text{CaSO}_4(\text{S}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{ag}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$
- [78] [화학반응식 3]
- [79] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [80] [화학반응식 4]
- [81] $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- [82] 상기 II) 단계 이전에 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어 군으로부터 선택되는 어느 하나 역시, 세척하고 건조한 후, 입자 크기가 10 내지 150 μm , 바람직하게는 10 내지 120 μm 가 되도록 분쇄하는 과정을 수행할 수 있다(도 2, 황토 또는 석탄회 또는 이들의 혼합물을 세척 및 분쇄하는 단계).
- [83] 상기 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 알루미나를 충분량 공급하여 포즐란 반응을 유도하는 황토를 공급함에 따라 최종 완성된 공시체의 압축강도가 50 kgf/cm² 이상 달성할 수 있기 때문이다.
- [84] 또한 최종 완성된 공시체의 압축강도를 10 kgf/cm² 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.
- [85] 만약 상기 황산처리된 굴패각을 40 중량% 미만으로 배합하면 초기강도 뿐만 아니라 장기강도 또한 저하되는 문제가 발생되고, 50 중량%를 초과하여 배합하면 양론학적으로 황산처리된 굴패각의 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.
- [86] 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 굴패각의 함량이 상대적으로 감소하기 때문에 대상 지반의 종류에 따라 강도발현성이 크게 변동되는 문제가 발생할 수 있다.
- [87] 상기 수산화나트륨 용액을 30 중량% 미만으로 배합하면 상기 황산처리된 굴패각과의 반응속도가 감소하여, 균일하게 고화되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 40 중량%를 초과하여 배합되면 상기 황산처리된 굴패각과의 반응속도만 급격히 증가되며, 과량의 나트륨 이온이 존재하여 포즐란 반응을 저해하기 때문에 압축강도가 낮아지거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [88] 다시 말해 본 발명에 따른 고화제는 황산처리된 굴패각 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.
- [89] 하기 실험예에 후술하겠지만, 본 발명에 따른 고화제에서 상기 수산화나트륨 용액 농도는 1 내지 20 N까지 사용이 가능하고, 바람직하게는 압축강도가 1 N 수산화나트륨 용액을 첨가하여 제조된 공시체보다 11배 내지 15 배 더 높은 강도를 나타내도록 5 내지 15 N 수산화나트륨 용액을 첨가하는 것이 바람직하다. 만일 20 N을 초과한 농도의 수산화나트륨 용액을 사용할 경우 과량의 나트륨 이온에 의해 포즐란 반응을 저해하므로 오히려 최종 완성된 공시체의 압축강도가 저하되거나, 양생에 소요되는 기간이 과도하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [90] 마지막으로 III) 상기 II) 단계의 고화제를 타설 및 양생한다. 상기 II) 단계에서 제조된 고화제를 타설한 후, 1 내지 50°C 에서, 10 내지 30 일 정도 양생하면 최소 3.9 kgf/cm^2 , 최대 55 kgf/cm^2 까지 압축강도가 유지됨을 확인할 수 있다.
- [91] 또한, 본 발명의 고화제 시공방법에 있어서, 상기 II) 단계로 고화제를 제조하여 1 내지 10일 이내에 운송이 가능하도록 긴급 공사용으로 사용하거나, 작업물량을 저장가능한 포트(port)(저장시설, 저장동) 또는 연속 와류형 믹서를 이용하여 고화제를 생산하여 사용하거나, 배치식 고화처리를 위한 고정식 믹서를 이용하여 사용할 수 있다.
- [92] 도 1a는 실시예 8의 고화제로부터 제조된 20일 양생과정을 통해 완성된

공시체의 사진이고, 도 1b는 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.

[93]

발명의 실시를 위한 형태

[94] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 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.

[95] 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.

[96]

[97] 제조예 1 내지 3. 황산처리된 굴패각

[98] 천연 굴패각은 경남 통영 소재의 (주)해강으로부터 입수한 것을 건조로에 넣고 90 °C서 건조한 후, 이를 분쇄하고, 분쇄된 천연 굴패각을 125 mesh 이하의 체에 통과시켜 선별하여 천연 굴패각 분말을 제조하였다. 상기 천연 굴패각 분말 600 g과 1 내지 10 N 황산 900 g을 혼합하고 12 시간 반응시킨 다음 여과를 통해 회수하고 이를 건조로에 넣고 90 °C에서 건조하여 황산처리된 굴패각 분말을 제조하였다.

[99] 구체적인 혼합비 및 최종 수득된 황산처리된 굴패각 분말의 중량을 표 1에 정리하였다.

[100] 표 1

[표1]

	황산 용액 농도(N)	최종 수득된 황산처리된 굴패각 분말의 중량(g)
제조예 1	1	566
제조예 2	5	619
제조예 3	10	715

[101] 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.

[102] [화학반응식 1]

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

[104]

[105] 제조예 4. 석탄회(coal ash)

[106] 경남 삼천포 소재 화력발전소의 석탄회 매립지에서 채취한 석탄회(coal ash)를 90 °C에서 12 시간 건조하고 125 mesh 채에 통과시켜 선별하였다.

[107]

[108] 제조예 5. 황토

[109] 황토(clay)는 경남 산청에서 채취한 것으로 90 °C에서 12 시간 건조하고 125 mesh 채에 통과시켜 선별하였다.

[110]

[111] 실시예 1 내지 13. 고화재로만 제조된 공시체 제조.

[112] 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 °C 수조에서 20 일간 양생하여 지름 5 cm, 표면적 19.6 cm²의 원기둥형 공시체를 제조하였다.

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

[114] 표 2

[표2]

	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

[115]

[116] 실험예 1. 황산처리된 굴패각의 성분 분석

[117] 황산 용액의 농도에 따른 황산처리된 굴패각의 전환율 및 화학성분 변화를 확인하기 위하여 제조예 1 내지 3으로부터 제조된 황산처리된 굴패각과 아무것도 처리하지 않은 천연 굴패각의 성분을 XRF 분석을 실시하여 화학성분을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

[118] 표 3

[표3]

황산처리된 굴패각의 화학적 성분 분석(중량%)

성분	제조예 1	제조예 2	제조예 3	천연 굴패각
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

[119] 화학성분을 분석한 결과인 표 3에 따르면, SO₃의 증가는 천연 굴패각의 주성분이었던 CaCO₃가 CaSO₄로 전환되면서 CaO에 SO₃기가 결합되었음을 나타내는 것이므로, 황산의 농도가 1N에서 10N으로 증가할수록 CaCO₃가 CaSO₄의 성분으로 전환되는 전환율이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 다만, 황산 용액의 농도가 10N 이상일 경우 전환율이 완만해지고 있음을 알 수 있으므로, 바람직한 황산 용액의 농도는 1 내지 10N이다.

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

[121] 다만, 5 내지 10N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴패각에서도 사용처에 따라 적절히 선택되어 질 수 있는데 5 내지 7N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴패각(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 10N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴패각(제조예 3)을 석탄회와 혼합하여 제조된 공시체보다 2배 정도 우수하다는 장점이 있다.

[122] 한편 8 내지 10N 농도의 황산 용액으로 처리된 굴패각(제조예 3)은 Na₂O와

같은 부산물은 존재하지 않으면서도 CaO 와 SO_3 의 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 낮다.

[123]

[124] 실험예 2. 고화제로만 제조된 공시체의 압축강도 비교(1)

[125] 실시예 6 내지 10으로부터 제조된 고화제로만 제조된 공시체 각각의 압축강도를 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

[126] 압축강도시험은 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)에 의해 측정하였다.

[127] 표 4

[표4]

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

[128]

[129] 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 6 내지 10 공시체의 일축압축강도를 비교해보면, 고화제로만 공시체를 제조할 경우, 석탄회 또는 황토만 포함되어거나 황토와 석탄회가 동시에 첨가되어도 $10 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 이상의 우수한 강도를 나타내나, 황토만 첨가된 경우 $50 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 이상의 현저히 우수한 강도를 갖는 공시체가 제조됨이 확인되었다.

[130] 이때, 상기 실시예 8 및 9로부터 제조된 고화제를 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.

[131]

[132] 실험예 3. 고화제로만 제조된 공시체의 압축강도 비교(2)

[133] 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 5에 나타내었는데, 구체적으로 표 5는 실시예 1의 공시체가 갖는 압축강도를 기준으로 실시예 2-6 및 11-13의 공시체가 갖는 압축강도를 상대적으로 나타내었다.

[134] 압축강도시험은 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)에 의해 측정하였다.

[135] 표 5

[표5]

	상대적 압축강도(실시에 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

[136] 표 5에 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.

[137] 다만, 이들 중에서도 실시예 5, 6과 같이 황산처리된 굴패각 제조시 황산 농도가 5 내지 10 N로 처리된 것이 실시예 1보다 11-15배 더 우수한 강도를 갖는다는 것을 확인하였다.

[138] 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.

[139]

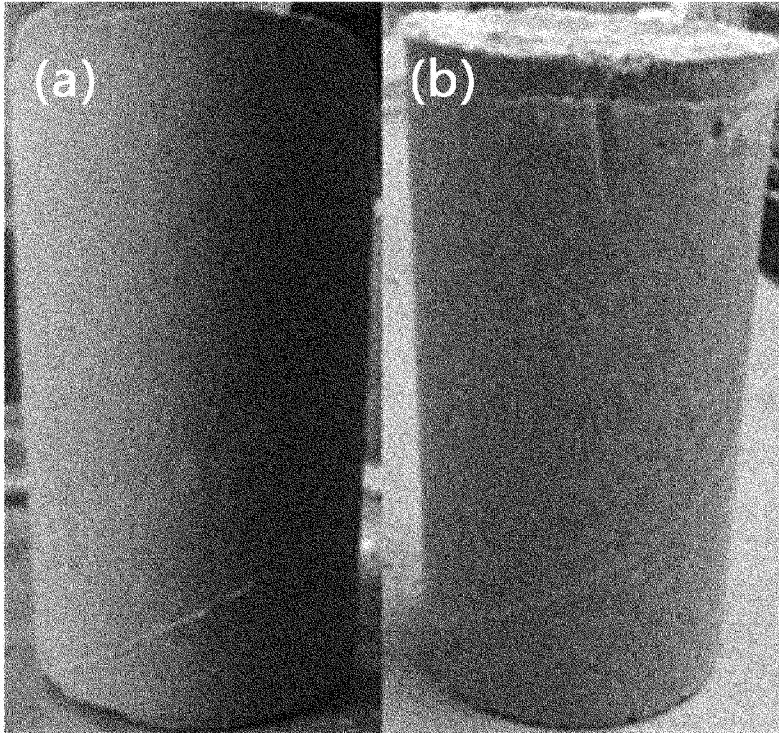
산업상 이용가능성

[140] 본 발명에 따른 고화제는 폐기물인 천연 굴패각을 소성과정없이 사용하기 때문에 생산비용이 현저히 절감되어, 우수한 작업성 및 강도의 안정성을 모두 확보할 수 있는 장점을 가지므로, 자전거도로 및 산책로, 매립장, 축사, 진입로, 연약지반 보강 등에 응용이 가능하다.

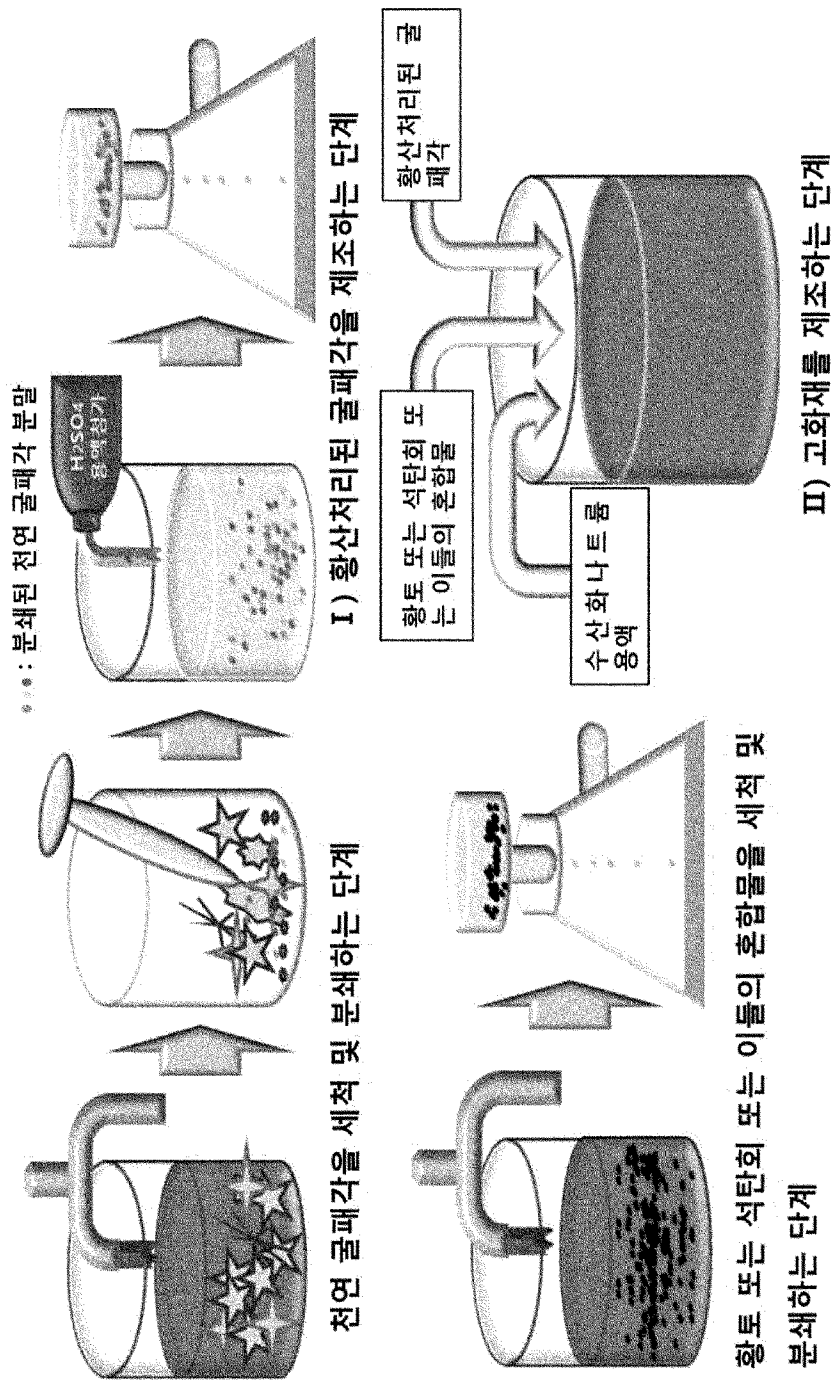
청구범위

- [청구항 1] (a) 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%;
 (b) 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및
 (c) 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;을 포함하는 고화제.
- [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 고화제.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 황산처리된 굴폐각은 천연 굴폐각을 1 내지 10 N 농도의 황산 용액으로 처리하여 제조된 것을 특징으로 하는 고화제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 수산화나트륨 용액은 1 내지 10 N 농도인 것을 특징으로 하는 고화제.
- [청구항 5] I) 천연 굴폐각을 황산 용액으로 처리하여 황산처리된 굴폐각을 제조하는 단계;
 II) 상기 I) 단계의 황산처리된 굴폐각과 황토, 석탄회 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 및 수산화나트륨 용액을 혼합하여 고화제를 제조하는 단계; 및
 III) 상기 II) 단계의 고화제를 타설 및 양생하는 단계;를 포함하고,
 상기 II) 단계에서 상기 고화제는 황산처리된 굴폐각 30 내지 50 중량%; 황토(clay), 석탄회(coal ash) 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 5 내지 30 중량%; 및 수산화나트륨 용액 30 내지 40 중량%;으로 혼합된 것을 특징으로 하는 고화제의 시공방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 III) 단계는 1 내지 50 °C에서 10 내지 30일 정도 양생하여, 3.9 kgf/cm², 최대 55 kgf/cm²까지 압축강도가 유지되는 고화제를 제조하는 것을 특징으로 하는 고화제의 시공방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/013181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 18/04(2006.01)i, C04B 18/08(2006.01)i, C04B 14/10(2006.01)i, C04B 20/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 18/04; C04B 28/02; C04B 18/00; C04B 7/26; C04B 28/18; B09B 3/00; C04B 22/06; C04B 28/26; C04B 18/08; C04B 14/10; C04B 20/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cement, oyster shell, clay, fly ash, sulfuric acid treatment, calcium sulfate, coal ash, sodium hydroxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0759855 B1 (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING & TECHNOLOGY) 18 September 2007 See paragraphs [0012], [0013], [0023], [0048]-[0050]; claims 1, 4, 5; and figure 1.	1-6
Y	KR 10-2003-0085710 A (RELAX CO., LTD.) 07 November 2003 See page 3; and claim 1.	1-6
A	JP 08-198648 A (NGK INSULATORS LTD.) 06 August 1996 See paragraphs [0013], [0016], [0017]; and claim 1.	1-6
A	KR 10-1547523 B1 (LEE, Sung Woo) 26 August 2015 See paragraphs [0034]-[0045]; and claim 1.	1-6
A	JP 2009-263210 A (CENTRAL RES. INST. OF ELECTRIC POWER IND. LTD.) 12 November 2009 See paragraph [0066]; and claims 1-3, 6-9.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 FEBRUARY 2017 (15.02.2017)

Date of mailing of the international search report

15 FEBRUARY 2017 (15.02.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/013181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0759855 B1	18/09/2007	KR 10-2007-0047029 A	04/05/2007
KR 10-2003-0085710 A	07/11/2003	KR 10-0477873 B1	22/03/2005
JP 08-198648 A	06/08/1996	CN 1117032 A	21/02/1996
		EP 0678488 A2	25/10/1995
		EP 0678488 B1	09/09/1998
		JP 07-291701 A	07/11/1995
		JP 07-291702 A	07/11/1995
		JP 08-001126 A	09/01/1996
		JP 2816094 B2	27/10/1998
		JP 2843520 B2	06/01/1999
		JP 2863106 B2	03/03/1999
		JP 3042962 B2	22/05/2000
		JP 3132712 B2	05/02/2001
		JP 8198656 A	06/08/1996
		KR 10-0132739 B1	13/04/1998
		TW 394753 A	21/06/2000
		US 5584895 A	17/12/1996
KR 10-1547523 B1	26/08/2015	NONE	
JP 2009-263210 A	12/11/2009	JP 5459698 B2	02/04/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 18/04(2006.01)i, C04B 18/08(2006.01)i, C04B 14/10(2006.01)i, C04B 20/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C04B 18/04; C04B 28/02; C04B 18/00; C04B 7/26; C04B 28/18; B09B 3/00; C04B 22/06; C04B 28/26; C04B 18/08; C04B 14/10; C04B 20/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고화재, 골폐각, 황토, 플라이애쉬, 황산처리, 황산칼슘, 석탄회, 수산화나트륨

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0759855 B1 (요업기술원) 2007.09.18 단락 [0012], [0013], [0023], [0048]-[0050]; 청구항 1, 4, 5; 및 도면 1 참조.	1-6
Y	KR 10-2003-0085710 A (주식회사 릴렉스) 2003.11.07 페이지 3; 및 청구항 1 참조.	1-6
A	JP 08-198648 A (NGK INSULATORS LTD.) 1996.08.06 단락 [0013], [0016], [0017]; 및 청구항 1 참조.	1-6
A	KR 10-1547523 B1 (이성우) 2015.08.26 단락 [0034]-[0045]; 및 청구항 1 참조.	1-6
A	JP 2009-263210 A (CENTRAL RES INST OF ELECTRIC POWER IND. LTD.) 2009.11.12 단락 [0066]; 및 청구항 1-3, 6-9 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 02월 15일 (15.02.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 02월 15일 (15.02.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



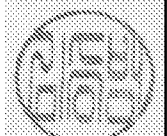
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0759855 B1	2007/09/18	KR 10-2007-0047029 A	2007/05/04
KR 10-2003-0085710 A	2003/11/07	KR 10-0477873 B1	2005/03/22
JP 08-198648 A	1996/08/06	CN 1117032 A	1996/02/21
		EP 0678488 A2	1995/10/25
		EP 0678488 B1	1998/09/09
		JP 07-291701 A	1995/11/07
		JP 07-291702 A	1995/11/07
		JP 08-001126 A	1996/01/09
		JP 2816094 B2	1998/10/27
		JP 2843520 B2	1999/01/06
		JP 2863106 B2	1999/03/03
		JP 3042962 B2	2000/05/22
		JP 3132712 B2	2001/02/05
		JP 8198656 A	1996/08/06
		KR 10-0132739 B1	1998/04/13
		TW 394753 A	2000/06/21
		US 5584895 A	1996/12/17
KR 10-1547523 B1	2015/08/26	없음	
JP 2009-263210 A	2009/11/12	JP 5459698 B2	2014/04/02