



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월19일
 (11) 등록번호 10-0884715
 (24) 등록일자 2009년02월13일

(51) Int. Cl.

C04B 28/04 (2006.01) C04B 18/14 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01) C04B 14/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0048940

(22) 출원일자 2007년05월19일

심사청구일자 2007년05월19일

(65) 공개번호 10-2008-0102114

(43) 공개일자 2008년11월24일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030008264 A

KR1020070027116 A

(73) 특허권자

(주)한일

전라북도 익산시 왕궁면 홍암리560-18

(72) 발명자

문경주

전라북도 전주시 덕진구 호성동1가 826 동아아파트 105동 1201호

김진수

전북 전주시 덕진구 인후동1가 한신휴아파트 110동 1903호

서영상

전북 완주군 고산면 읍내리 562번지

(74) 대리인

이승현

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 신상훈

(54) 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여, 분말도 5,000~8,000cm²/g인 고로슬래그 미분말 30~60중량부, 분말도 5,000~8,000cm²/g인 플라이애시 10~20중량부, 분말도 6,000~8,000cm²/g인 석회석 미분말 5~10중량부, 폐석고 미분말 5~10중량부 및 알칼리 물질 2~10중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 콘크리트 제조 시 보통 포틀랜드 시멘트의 양을 크게 절감시킬 수 있고 보통 포틀랜드 시멘트만을 이용한 콘크리트에 비해 동등이상의 성능을 발휘시킬 수 있는 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

이수석고 상태의 부산석고를 450~700℃에서 20~40분간 가열하여 무수석고로 전이시킨 후 분쇄 및 분급과정을 거쳐 분말도 3,000~6,000cm³/g의 폐석고 미분말을 얻는 단계와;

고로슬래그, 플라이애시 및 석회석을 각각 분쇄 및 분급과정을 거쳐 각각 5,000~8,000cm³/g, 5,000~8,000cm³/g 및 6,000~8,000cm³/g의 미분말을 얻는 단계와;

보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 상기 고로슬래그 미분말 30~60중량부, 상기 플라이애시 미분말 10~20중량부, 상기 석회석 미분말 5~10중량부, 상기 폐석고 미분말 5~10중량부 및 Ca(OH)₂, NaOH, LiCO₃ 및 Na₂SiO₃ 군 중에서 선택된 1종 이상의 알칼리 물질 2~10중량부를 균질하게 혼합하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여, 분말도 5,000~8,000cm³/g인 고로슬래그 미분말 30~60중량부, 분말도 5,000~8,000cm³/g인 플라이애시 10~20중량부, 분말도 6,000~8,000cm³/g인 석회석 미분말 5~10중량부, 폐석고 미분말 5~10중량부 및 알칼리 물질 2~10중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 콘크리트 제조 시 보통 포틀랜드 시멘트의 양을 크게 절감시킬 수 있고 보통 포틀랜드 시멘트만을 이용한 콘크리트에 비해 동등이상의 성능을 발휘시킬 수 있는 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 포틀랜드시멘트 원료인 석회석은 채굴 한계에 직면할 것으로 예상되고, 화석에너지의 단가상승, 향후 온실가스 배출 규제 등 시멘트 제조원가 상승으로 인해 콘크리트 원가는 더욱 상승할 것으로 예견된다.
- <3> 그러나, 이러한 실정에도 불구하고 실제 레미콘 납품단가는 낮아지고 있어 콘크리트의 제조원가 절감이 가장 큰 쟁점으로 부각되고 있다.
- <4> 따라서 콘크리트의 성능을 동일하게 유지하고 레미콘 원가절감을 도모하기 위해서는 시멘트의 일부를 혼화제로 플라이애시 및 고로슬래그 미분말 등으로 대체하는 방법, 부순모래의 사용, 감수성이 높은 혼화제를 사용함으로써 단위시멘트량을 낮추는 방법, 저렴한 시멘트의 이용 등을 생각할 수 있으나, 가장 경제적 효과가 크고 콘크리트의 품질 안전성을 기할 수 있는 방안은 산업부산물과 산업폐기물을 결합제로 이용하는 것이다.
- <5> 일반적으로, 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트는 실리카, 알루미늄 및 석회를 혼합하고, 그 일부가 용융되어 소결된 클링커에 적당량의 석고를 첨가하여 분말화 한 것이다. 이러한 시멘트는 클링커 제조를 위해 약 1,450℃의

고온상태에서 용융시켜야만 하기 때문에 대량의 에너지를 소비하게 된다. 뿐만 아니라 시멘트 1톤을 제조하는 데에는 약 1톤의 이산화탄소가 배출되는 것으로 알려져 있다. 이러한 상황에서 교코의정서의 준수와 시멘트 수요의 증가를 동시에 충족시키기 위해서는 이산화탄소의 배출이 적은 시멘트의 개발이 필요하였다.

- <6> 이를 해결하기 위하여 시멘트 산업에 있어서, 슬래그와 같은 산업부산물의 활용을 높이는 방안이 활발히 연구되고 있다. 일례로서, 슬래그 25~50%를 50~75%의 포틀랜드 시멘트 클링커와 미분쇄하여 혼합하는 고로슬래그 시멘트 및 플라이애시 5~20중량%를 80~95중량%를 포틀랜드 시멘트에 혼합하는 플라이애시 시멘트가 그 대표적인 제품으로서 그 사용이 이미 전 세계적으로 범용화 되어 있으며 이에 대한 연구개발이 지금도 매우 활발하게 진행되고 있다.
- <7> 고로슬래그 미분말과 플라이애시 토목용 재료에 있어서 주로 장기강도의 증진, 알칼리 골재반응의 억제, 수화열의 저감 및 내해수성의 개선 등에 사용되고 있지만 이들의 다량 첨가시 콘크리트의 초기 강도의 저하, 중성화 및 연행공기량의 감소 등의 문제를 내포하고 있고, 특히 플라이애시는 아직 폐기물이라는 인식이 강해 수요확대에 장애요인이 되고 있다. 또한 고로슬래그 미분말과 플라이애시의 활용분야가 중복되는 경우가 많아 상호 보완적인 활용 방안 연구가 필요하며 다량의 고로슬래그 미분말과 플라이애시를 동시에 사용한 삼성분계 혼합시멘트의 강도 증진에 관한 연구실적은 매우 미약한 실정이다.
- <8> 현재 보통포틀랜드 시멘트에 고로슬래그 미분말과 플라이애시를 동시에 혼합한 삼성분계 혼합시멘트는 저발열 특성을 이용하여 대형구조물 등의 토목용으로 실용화가 일부 이루어지고 있다.
- <9> 그러나, 이 시멘트를 범용화 시키기 위해서는 건축용으로의 활용 가능성도 어느 정도 확보하고 있어야 한다. 따라서 본 발명에서는 고로슬래그 미분말, 플라이애시 및 석회석 미분말의 혼합에 의한 강도의 저하를 보완하기 위하여 폐석고와 알칼리 물질을 수화 활성제로 혼입하여 시멘트 모르타르의 강도적 특성을 증진시킴으로써, 건축용 시멘트 전자재료의 이용 가능성을 높이고자 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <10> 본 발명은 상기와 같은 기술적 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로써, 보통포틀랜드시멘트의 사용량을 절감시키기 위한 방법으로 산업부산물 고로슬래그 미분말, 플라이애시 및 석회석 미분말을 다량 사용하고 이들의 다량 혼입에 의한 강도저하를 방지하고자 폐석고를 고로슬래그 및 플라이애시의 수화반응 활성제로 이용함으로써, 콘크리트 제조 시 보통포틀랜드시멘트의 양을 크게 절감시킬 수 있고, 보통포틀랜드시멘트만을 이용한 콘크리트에 비해 동등이상의 성능을 발휘시킬 수 있는 혼합시멘트를 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

- <11> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여, 분말도 5,000~8,000cm³/g인 고로슬래그 미분말 30~60중량부, 분말도 5,000~8,000cm³/g인 플라이애시 10~20중량부, 분말도 6,000~8,000cm³/g인 석회석 미분말 5~10중량부, 폐석고 미분말 5~10중량부 및 알칼리 물질 2~10중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물을 제공한다.
- <12> 특히, 상기 폐석고 미분말은 이수석고 형태의 부산석고를 가열하여 II형 무수석고 형태로 전이시켜 제조된 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 이수석고 상태의 부산석고를 450~700℃에서 20~40분간 가열하여 무수석고로 전이시켜 제조된 것을 이용하는 것이 좋다.
- <13> 아울러, 폐석고를 가열하여 무수석고로 전이시킨 후 분쇄 및 분급과정을 거쳐 분말도 3,000~6,000cm³/g의 미분말을 얻는 단계와;
- <14> 고로슬래그, 플라이애시 및 석회석을 각각 분쇄 및 분급과정을 거쳐 각각 5,000~8,000cm³/g, 5,000~8,000cm³/g 및 6,000~8,000cm³/g의 미분말을 얻는 단계와;
- <15> 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 상기 고로슬래그 미분말 30~60중량부, 상기 플라이애시 미분말 10~20중량부, 상기 석회석 미분말 5~10중량부, 상기 폐석고 미분말 5~10중량부 및 알칼리 물질 2~10중량부를 균질하게 혼합하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물의 제조방법을 제공한다.
- <16> 특히, 상기 폐석고 미분말을 얻는 단계는 이수석고 상태의 부산석고를 450~700℃에서 20~40분간 가열하여 무수석고로 전이시킨 후 분쇄 및 분급과정을 거쳐 이루어지는 것이 바람직하다.

- <17> 이하, 본 발명의 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물 및 그 제조방법을 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <18> 본 발명의 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물은 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여, 분말도 5,000~8,000cm²/g인 고로슬래그 미분말 30~60중량부, 분말도 5,000~8,000cm²/g인 플라이애시 미분말 10~20중량부, 분말도 6,000~8,000cm²/g인 석회석 미분말 5~10중량부, 폐석고 미분말 5~10중량부 및 알칼리 물질 2~10중량부를 포함하여 이루어진다.
- <19> 고로슬래그 미분말 및 플라이애시는 일반적으로 분말도 3,500~4,500cm²/g의 것이 널리 사용되었으나, 레미콘용으로 사용될 경우 고로슬래그 미분말, 플라이애시 및 석회석 미분말의 동시 혼입으로 인한 초기강도가 저하되는 문제가 있기 때문에, 5,000~8,000cm²/g의 분말도의 것을 사용한다.
- <20> 분말도 5,000~8,000cm²/g의 고로슬래그 미분말 및 플라이애시 미분말을 사용할 경우, 활성도가 매우 우수하여 상온에서도 자극제와의 급속한 반응을 통해 초기강도의 저하를 방지할 뿐만 아니라, 잠재 수경성 및 포졸란 성질을 지니고 있어, 장기 재령의 강도가 증진된다.
- <21> 그리고, 고로슬래그 미분말이 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대해 30중량부 미만으로 혼합되는 경우, 초기강도 측면에서는 유리하나, 원가절감 효과가 크지 못하는 문제가 있고, 60중량부를 초과하여 혼합되는 경우, 초기 재령에서 미반응 고로슬래그가 다량 존재함에 따라 강도가 크게 저하되는 문제가 있다.
- <22> 플라이애시는 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여 10중량부 미만으로 혼입되어 사용되는 경우, 원가절감 효과가 크지 못하고, 20중량부를 초과하여 사용할 경우 고로슬래그 미분말에 비하여 상대적으로 원가가 낮아 원가 절감효과가 매우 크나, 포졸란 반응성이 고로슬래그 미분말의 잠재수경성에 비해 상대적으로 매우 낮음에 따라 강도가 크게 저하된다.
- <23> 그리고, 석회석 미분말은 석회석 채광시 부산되는 미립자 물질로서, 시멘트의 수화반응에서 형성되는 공극을 충전하여 밀실도를 증가시키고, 일부가 에틀링가이드종의 황산염을 치환하여 수화물을 형성함과 동시에 치환된 황산염이 또 다시 고로슬래그 및 플라이애시의 수화반응을 촉진할 수 있도록, 석회석을 분말도 6,000~8,000cm²/g가 되도록 분쇄 및 분립하여 사용하는 것이 좋다.
- <24> 이러한, 석회석 미분말은 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여 5~10중량부 사용되고, 5중량부 미만으로 혼입되어 사용되는 경우 원가절감 효과가 크지 못하고, 10중량부 초과로 혼입되어 사용되는 경우 상대적으로 수화물 생성량 감소에 의해 강도가 큰 폭으로 감소하는 문제가 있다.
- <25> 다음으로, 폐석고는 고로슬래그 미분말 및 플라이애시의 주요 수화반응 활성화제 역할을 하는 SO₃²⁻ 이온을 방출하여 산성피막을 파괴하는 역할과 동시에 내부에서 용출되는 물질과 반응하여 수화물을 생성하기 위한 것으로서, 더욱 효과적으로 산성피막을 파괴하고 수화물을 효과적으로 생성시키기 위하여 이수석고 상태의 폐석고를 습식비중선별에 의해 중화처리 및 중금속 등을 제거하고 정제 이수석고를 고형화한 후 450~700℃에서 20~40분간 가열하여 무수석고로 전이시키고, 그 다음 분쇄 및 분급과정을 거쳐 3,000~6,000cm²/g으로 미분말화하여 사용하는 것이 좋다.
- <26> 상기 폐석고 미분말은 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여 5~10중량부를 혼입하여 사용한다.
- <27> 상기 폐석고 미분말을 5중량부 미만으로 혼입하여 사용하는 경우, 고로슬래그 및 플라이애시의 산성피막을 파괴하여 수식이온을 용출시키는 능력이 저하되고, 특히 고로슬래그 및 플라이애시 내부의 알루미늄 성분과 반응하여 Calcium Sulphur Aluminate(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·3·2H₂O·ettingite)를 다량 생성시키지 못하고 침상의 에틀링가이드에 의한 네트워크 매트릭스를 제대로 형성시키지 못하여 강도가 감소하는 문제가 있다.
- <28> 그리고, 10중량부 초과로 혼입 사용하는 경우 반응하지 못한 폐석고가 수화 생성물 사이에 응집상태로 존재하면서 이들의 결합력을 약화시키기 때문에, 오히려 강도가 저하된다.
- <29> 초기재령에서 고로슬래그 미분말 및 플라이애시의 수화 활성도를 더욱 향상시키기 위하여 Ca(OH)₂, NaOH, LiCO₃ 및 Na₂SiO₃ 군 중에서 선택된 1종 이상의 알칼리 물질을 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대해 2~10중량부 사용한다.
- <30> 상기 알칼리 물질을 보통포틀랜드 시멘트 100중량부에 대해 2중량부 미만으로 혼입 사용하는 경우 고로슬래그 및 플라이애시의 산성피막을 초기에 강하게 파괴할 수 없어 초기 강도발현이 미약한 문제가 있고, 10중량부 초과로 혼입사용하는 경우 초기 유동성을 급격히 감소시킬 뿐만 아니라 고가이기 때문에 제조원가가 상승하는 문

제가 있다.

<31> 이하, 본 발명의 산업부산물을 이용한 혼합시멘트 조성물을 실시예를 통하여 설명하면 다음과 같고, 본 발명의 권리범위는 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<32> [실시예 1]

<33> 이수석고상태의 폐석고를 450~700℃에서 20~40분간 가열하여 무수석고로 전이시킨 후 분쇄 및 분급과정을 거쳐 분말도 3,000~6,000cm²/g의 폐석고 미분말을 얻었다. 그리고, 고로슬래그, 플라이애시 및 석회석을 분쇄 및 분급과정을 거쳐 각각 5,000~8,000cm²/g, 5,500~8,000cm²/g 및 6,000~8,000cm²/g의 미분말을 제조하였다.

<34> 보통포틀랜드 60중량%, 분말도 5,000~8,000cm²/g의 고로슬래그 미분말 20중량%, 분말도 5,000~8,000cm²/g의 플라이애시 미분말 8중량%, 분말도 6,000~8,000cm²/g의 석회석 미분말 5중량%, 분말도 3,000~6,000cm²/g의 폐석고 미분말 5중량% 및 알칼리물질로서 Ca(OH)₂ 2중량%를 균질하게 혼합하여 실시예 1인 혼합시멘트 조성물을 완성하였다.

<35> [실시예 2]

<36> 실시예 1과 달리 보통포틀랜드 60중량%, 고로슬래그 미분말 35중량%, 플라이애시 미분말 12중량%, 석회석 미분말 3중량%, 폐석고 미분말 3중량%, 알칼리물질로서 NaOH 5중량%를 균질하게 혼합하여 실시예 2인 혼합시멘트 조성물을 완성하였다.

<37> [비교예]

<38> 비교예로서는 시중에 판매되고 있는 보통포틀랜드 시멘트를 이용하였다.

<39> 콘크리트의 슬럼프, 공기량 및 압축강도를 시험하기 위하여 실시예 1, 2의 혼합시멘트 조성물과 비교예의 보통포틀랜드 시멘트를 각각 표 1과 같이 배합하여 콘크리트를 제조하였다.

<40> [표 1] 콘크리트의 배합

Type	시멘트 종류	Gmax (mm)	W/C (%)	S/a (%)	W (kg/m ³)	단위재료량(kg/m ³)			AE 감수제
						결합재	잔골재	굵은골재	
실시예1	혼합시멘트	25	47.7	47.3	176	369	820	1060	결합재 ×
실시예2									
비교예	OPC								0.5%

<42> 이와 같이 제조된 실시예 1, 2 및 비교예의 콘크리트를 KSF2402(콘크리트의 슬럼프 시험 방법), KSF2421(압력법에 의한 균지 않은 콘크리트의 공기량 시험 방법) 및 KSF2405(콘크리트의 압축 강도 시험 방법)에 의하여 슬럼프, 공기량 및 압축강도를 시험하였으며, 그 결과는 표 2로 나타났다.

<43> [표 2] 콘크리트의 슬럼프, 공기량 및 압축강도 비교.

Type	슬럼프(cm)	공기량(%)	압축강도(MPa)			
			재령 3일	재령 7일	재령 28일	재령 90일
실시예 1	14.3	3.8	12.7	19.9	26.8	31.5
실시예 2	15.5	3.7	13.1	20.5	30.1	35.5
비교예 1	15.1	3.8	13.3	20.7	30.4	35.6

<45> 실시예 1 및 2의 경우 비교예 1보다 슬럼프는 약간 우수한 특성을 나타냈고, 공기량은 거의 유사한 특성을 나타냈었으며, 압축강도는 3일과 7일에서는 거의 동등 이상의 강도를 발현하였으나, 28일 및 90일에서는 비교예 1에 비하여 더욱 높은 강도를 보였다.

<46> 그리고, 실시예 1, 2 및 비교예의 수화반응열을 측정하기 위하여 단열재로 단열을 실시한 용량 64ℓ (40x40x50cm)의 거푸집을 제작하여 비빔직후에 콘크리트를 타설한 후, 열전자쌍인 열전대(Thermocouple)를 콘크리트 중앙부에 정착하여 Date logger(TDS-602)를 이용하여 콘크리트 내부의 온도변화를 측정하였다.

<47> 간이 단열온도 상승시험의 온도이력은 실시예 1, 2의 경우 58.2℃, 59.3℃로 나타났고, 비교예의 경우 67.6℃로 나타났다. 그리고 내부 최고온도 도달시간은 실시예 1, 2의 경우 모두 21시간으로 측정됐고, 비교예의 경우 14

시간으로 측정됐다.

- <48> 즉, 본 발명의 혼합시멘트를 혼합하여 콘크리트를 제조할 경우 내부 최고온도는 감소하는 경향을 나타내었고, 최고 온도 도달시간은 길어지는 것으로 나타났다. 콘크리트 경화과정에서 시멘트의 수화발열에 의한 콘크리트의 온도상승은 강도발현을 비롯하여 콘크리트 성상에 영향을 미치게 되는데, 특히 단위 시멘트량이 높은 고강도 콘크리트와 내부온도의 발산이 어려운 매스콘크리트의 경우 부재의 크기가 크기 때문에 콘크리트 내부와 외부의 온도차로 인하여 온도응력을 통한 균열이 발생하거나 강도가 저하하기 쉽다.
- <49> 따라서, 본 발명에서의 콘크리트 혼화제는 수화열 저감을 위한 방안으로 기존의 보통포틀랜드시멘트에 적정량을 대체하여 사용한다면 매우 효과적이라 판단된다.

발명의 효과

- <50> 본 발명에 의한 산업부산물 다량 보통포틀랜드시멘트에 일정량 혼입하여 제조한 혼합시멘트를 사용할 경우 보통포틀랜드시멘트만을 이용한 경우에 비교하여 거의 동등한 슬럼프, 공기량 및 초기강도를 확보할 수 있으며 장기재령에서는 더욱 높은 강도를 발현시킬 수 있을 뿐만 아니라 단위 시멘트량이 높은 고강도 콘크리트와 내부온도의 발산이 어려운 매스콘크리트에 사용한다면 수화열 저감에 매우 효과적이다.
- <51> 이외에도 보통포틀랜드시멘트만을 사용할 경우보다 분체량이 상대적으로 증가하여 바다모래 사용으로 인한 미립분의 부족을 보충하여 재료분리 저항성을 증진시키고 콘크리트의 조직을 밀실하게 하는 효과를 나타낼 수 있다.
- <52> 더욱이 매우 경제적이어서 콘크리트 제조원가를 절감시킬 수 있으며 시멘트의 일부를 고로슬래그 미분말, 플라이애시, 석회석 미분말 및 폐석고아 같은 산업부산물을 다량사용함으로써, 콘크리트의 초기 및 장기강도 저하 없이 자원절약과 더불어 환경오염을 방지하는 등의 효과가 있다.