



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월24일
 (11) 등록번호 10-1870135
 (24) 등록일자 2018년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C04B 2/06 (2006.01) C04B 14/06 (2006.01)
 C04B 14/10 (2006.01) C04B 14/36 (2006.01)
 C04B 18/08 (2006.01) C04B 18/14 (2006.01)
 C04B 103/30 (2006.01) C04B 103/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C04B 2/066 (2013.01)
 C04B 14/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0053010
 (22) 출원일자 2016년04월29일
 심사청구일자 2016년04월29일

(65) 공개번호 10-2017-0124127
 (43) 공개일자 2017년11월10일

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020150000535 A*
 KR1019750000162 B1
 KR101189202 B1
 KR101305546 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국석회석신소재연구재단
 충북 단양군 매포읍 우덕리 63

(72) 발명자
 조진상
 충청북도 제천시 내토로65길 17, 101동 402호 (장락동, 천일베리굿아파트)

문기연
 충청북도 충주시 동수5길 34, 가동 305호 (연수동, 낙원아파트)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 김정현

전체 청구항 수 : 총 5 항

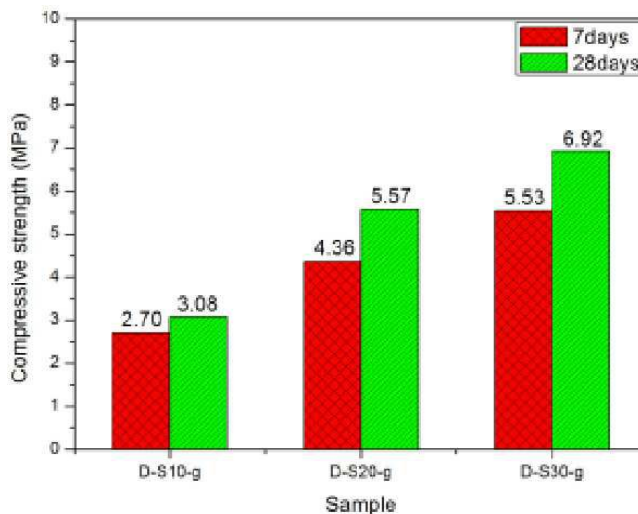
심사관 : 강대출

(54) 발명의 명칭 저품위 백운석을 이용한 수경성 석회 모르타르 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 저품위 백운석을 이용한 수경성 석회 모르타르 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
 본 발명은 국내 저품위 백운석을 활용하여 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, C₂S 및 C₃S로서 수경성 석회 경화 메커니즘인 탄산화 반응과 수화반응이 복합적으로 발현될 수 있는 광물상을 가지는 수경성 백운석 석회를 제조하고 상기 수경성 백 (뒷면에 계속)

대표도 - 도11



운석 석회, 고로수쇄슬래그 및 경석고로 구성된 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트를 제조하여 수화반응을 통하여 탄산화 반응에 의한 CaCO₃의 생성과 더불어 재령 초기 에트링가이트와 같은 Al계 화합물이 생성 되는 것을 확인하였으며 상기 페이스트를 이용하여 제조한 모르타르가 안정도, 압축강도 및 응결시간에서 EU 규격에 준한 수경성석회 중 중간품위 동등이상의 물성을 발현하는 것을 확인하였다.

따라서 본 발명의 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물은 종래의 기경성 석회 모르타르 조성물에 대비하여 안정도가 향상되어 유럽표준화기구의 EU 규격 중간품위 동등이상의 수경성 석회 품질을 가지므로 즉시 상용화 될 수 있는 효과가 있다.

본 발명의 저품위 백운석을 이용한 석회 바인더의 제조공정 및 모르타르의 제조공정이 산업화 될 경우, 폐자원의 유효 자원화 방안으로서 고부가가치 산업시장이 새로이 형성될 수 있을 것으로 기대된다.

(52) CPC특허분류

- C04B 14/10 (2013.01)
- C04B 14/365 (2013.01)
- C04B 18/08 (2013.01)
- C04B 18/141 (2013.01)
- C04B 2103/34 (2013.01)
- C04B 2103/402 (2013.01)

안지환

서울특별시 영등포구 여의나루로 121, 2동 201호
(여의도동, 서울아파트)

(72) 발명자

조계홍

서울특별시 관악구 은천로 93, 105동 304호 (봉천동, 벽산블루밍아파트)

최문관

충청북도 단양군 단양읍 상진2로 17, 102동 1804호
(두진아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 2013T100100021
- 부처명 산업통상자원부
- 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
- 연구사업명 에너지기술개발사업
- 연구과제명 국내 석회석광 적용 자동차 경량화 광물원료 등 미래자원화 기술 실증화 연구
- 기 여 율 1/1
- 주관기관 대성엠펠디아이(주)
- 연구기간 2013.06.01 ~ 2017.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

응결시 공기량은 1.1%이며 안정도는 -1mm인 물리적 특성을 가지며; 수화물생성이 기여하는 수경성 광물상으로 Ca(OH)₂, MgO 및 Mg(OH)₂를 포함하며; 5 내지 50 μm의 평균입자크기를 가지는 수경성 백운석 석회(dolomitic hydraulic lime) 100중량부에 대하여 5 내지 50 μm의 평균입자크기를 가지는 고로수쇄슬래그(blast furnace slag) 20 내지 30 중량부 및 5 내지 50 μm의 평균입자크기를 가지는 석고(gypsum) 2 내지 5 중량부를 포함하며 양생 재령 7일의 압축강도가 4.36 내지 5.53MPa이며; 양생 재령 28일의 압축강도가 5.57 내지 6.92MPa 이상이며; 양생 재령 7일의 응결시간이 초결(initial setting time) 13.5 내지 18시간이며; 종결(final setting time) 17 내지 26시간인 물리적 특성을 가지는 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

(a) 산화마그네슘(MgO)이 14.4중량% 포함된 저품위 백운석(low grade dolomite)을 10-20mm로 파쇄하여 백운석 분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 백운석 분말을 1000-1500℃의 온도범위에서 1-3시간동안 소성하는 단계;

(c) 상기 소성한 백운석 분말을 급속냉각 시킨 후 상기 백운석 분말 100중량부에 대하여 20-100중량부의 물을 첨가하여 12-48시간동안 건식 수화하는 단계;

(d) 상기 수화된 백운석 분말을 90 내지 110℃에서 12-48시간동안 건조하는 단계; 및

(e) 상기 건조된 백운석 분말을 5 내지 50 μm의 평균입자크기로 미분쇄하는 단계;

를 통하여 제조하며 응결시 공기량은 1.1%이며 안정도는 -1mm인 물리적 특성을 가지며; 수화물생성이 기여하는 수경성 광물상으로 Ca(OH)₂, MgO 및 Mg(OH)₂를 포함하며; 5 내지 50 μm의 평균입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 수경성 백운석 석회의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

(a) 제 1 항의 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물 100중량부에 대하여 300중량부의 잔골재를 첨가하고 혼합하여 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물을 제조하는 단계;

(b) 상기 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물에 물을 첨가하여 플로우(flow)값이 150 내지 180mm인 페이스트(paste)를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 페이스트를 18 내지 25℃의 온도범위 및 90 내지 99%의 상대습도 분위기에서 양생 재령 7일 이상으로 양생하여 수경성 백운석 석회 모르타르를 제조하는 단계;

를 포함하며 양생 재령 7일의 압축강도가 4.36 내지 5.53MPa이며; 양생 재령 28일의 압축강도가 5.57 내지

6.92MPa 이상이며; 양생 재령 7일의 응결시간이 초결(initial setting time) 13.5 내지 18시간이며; 종결 (final setting time) 17 내지 26시간인 물리적 특성을 가지는 것을 특징으로 하는 수경성 백운석 석회 모르타르의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 잔골재는 모래인 것을 특징으로 하는 수경성 백운석 석회 모르타르의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 단계(a)의 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물은 시멘트, 활성황토, 황토, 플라이애쉬, 천연섬유, 음이온 계면활성제, 유동화제 및 촉진제 중 선택되는 어느 하나 이상을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수경성 백운석 석회 모르타르의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저품위 백운석을 이용한 수경성 석회 모르타르 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는 저품위 백운석을 소성 및 건식 수화하여 수경성 백운석 석회를 제조하고 이를 무기질 첨가제와 혼합하여 유럽표준화기구의 EU 규격 중간품위 이상의 수경성 석회 및 이를 이용한 수경성 석회 모르타르 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] EU 규격에 준한 수경성석회는 SiO₂ 함량이 높은 저품위 석회석을 활용하여 제조하는데 NHL (natural hydraulic lime), HL (hydraulic lime) 및 FL (formulated lime)로 구분되며, 재령 28일의 압축강도에 따라 세 가지 등급으로 나뉜다. 상기 수경성석회는 탄산화 반응과 수화반응이 복합적으로 발생하는 장기경화 메커니즘을 가지고 있기 때문에 경화체 내부 다공구조가 형성되며 이에 따라 자체적으로 항온항습, 항공광이성, 유해물질 흡착성 등과 같은 환경적으로 우수한 특성을 보인다. 또한 비수경성석회에 비해 치수안정성과 재작업성이 우수하며, 백화현상이 현저히 낮다. 신규 건축물에 관계없이 마감재, 접합재, 채움재 등 다양한 용도로 적용할 수 있어 활용성이 매우 다양하지만 기존의 수경성석회 제조에 적합한 석회석은 Ca-base 석회석으로 수경성석회에 적용 가능한 저품위 석회석의 범위가 다소 제한되어 있다. 백운석은 DL(dolomitic lime)이라는 명칭으로 EU 규격 내 기경성 석회 바인더로 구분되어 있으며, Ca-base 수경성석회 바인더와 유사한 용도로 사용 할 수 있도록 규정되어 있다. 하지만, 백운석을 활용해 제조한 Mg-base계 석회 바인더는 MgO의 함량이 높아 안정도(soundness)가 낮은 단점 예를 들어, 경화과정 중 발생하는 팽창에 의해 균열이 생길 수 있으며, 건조 경화 시 수축에 의한 균열 또한 발생할 수 있다는 단점이 있어 실질적인 적용사례는 거의 없다.

[0004] 따라서 국내 저품위 백운석을 활용한 수경성 석회를 제조한다면 국내 폐자원의 유효 자원화방안으로서 고부가가치를 창출할 수 있을 것으로 판단된다.

[0006] 본 명세서에서 언급된 특허문헌 및 참고문헌은 각각의 문헌이 참조에 의해 개별적이고 명확하게 특정된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 삽입된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 1. BS EN 459-1:2010, Building lime, Part 1: definitions, specifications and conformity criteria. UK: British-Adopted European Standard;2010.
- (비특허문헌 0002) 2. A. El-Turki, et al., Cem . Concr. Res., 37 1233-40 (2007).
- (비특허문헌 0003) 3. Robert Michael Heathcote Lawrence, "A Study of carbonation in nonhydraulic lime mortars," University of Bath., (2006).
- (비특허문헌 0004) 4. Rachel Chan and Vivek Bindiganavile, Mater. Struct., 43 1435-44 (2010).
- (비특허문헌 0005) 5. A. Kalagri, et al., Mater. Struct., 66 [43] 1135-46 (2010).
- (비특허문헌 0006) 6. L. Chever, S. Pavl ´a and R. Howard, Mater. Struct., 43 283-96 (2010).
- (비특허문헌 0007) 7. J. Lanas and J.I. Alvarez, Thermochim. Acta., 423 [1-2] 1-12 (2004).
- (비특허문헌 0008) 8. R.M. Dheilily, et al., Mater. Sci. Eng., A., 268 [1-2] 127-31 (1999).
- (비특허문헌 0009) 9. Moise ´s Fr ´as RojasT, and M.I. Sa ´nchez de Rojas, Cem . Concr. Res., 35 [7] 1292-98 (2005).
- (비특허문헌 0010) 10. Wafa Mechti, et al., IJRRAS., 12 [1] 61-71 (2012).
- (비특허문헌 0011) 11. Isabel Baur, et al., Cem . Concr. Res., 34 [2] 341-48 (2004).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명자들은 환경오염물질을 줄이고 재활용성이 향상된 친환경 건축자재를 개발하기 위해 연구 노력한 결과, 종래의 기경성 백운석 석회 모르타르에 비해 안정도, 응결특성 및 압축강도특성이 향상되어 유럽표준화기구의 EU 규격 중간품위 이상의 수경성 석회 품질을 가지는 수경성 백운석 모르타르를 제조하고 이를 실험적으로 확인 함으로서 본 발명을 완성하였다.
- [0010] 따라서 본 발명의 목적은 수경성 백운석 석회(dolomitic hydraulic lime), 고로수쇄슬래그(blast furnace slag) 및 석고(gypsum)를 포함하는 것을 특징으로 하는 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 수경성 백운석 석회 및 수경성 백운석 석회 모르타르의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 수경성 백운석 석회(dolomitic hydraulic lime), 고로수쇄슬래그(blast furnace slag) 및 석고(gypsum)를 포함하는 것을 특징으로 하는 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 수경성 백운석 석회의 제조방법을 제공한다:
- [0017] 단계(a): 저품위 백운석(low grade dolomite)을 10-20mm로 파쇄하여 백운석 분말을 제조하는 단계;
- [0018] 단계(b): 상기 백운석 분말을 1000-1500℃의 온도범위에서 1-3시간동안 소성하는 단계;
- [0019] 단계(c): 상기 소성한 백운석 분말을 급속냉각 시킨 후 상기 백운석 분말 100중량부에 대하여 40중량부의 물을 첨가하여 12-48시간동안 건식 수화하는 단계;
- [0020] 단계(d): 상기 수화된 백운석 분말을 90 내지 110℃에서 12-48시간동안 건조하는 단계; 및

- [0021] 단계(e): 상기 건조된 백운석 분말을 90 μm이하의 입자크기로 미분쇄하는 단계.
- [0022] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 수경성 백운석 석회 모르타르의 제조방법을 제공한다:
- [0023] 단계(f): 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물 100중량부에 대하여 300 중량부의 잔골재를 첨가하고 혼합하여 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물을 제조하는 단계;
- [0024] 단계(g): 상기 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물에 물을 첨가하여 플로우(flow)값이 150 내지 180mm인 페이스트(paste)를 제조하는 단계; 및
- [0025] 단계(h): 상기 페이스트를 18 내지 25℃의 온도범위 및 90 내지 99%의 상대습도 분위기에서 양생 재령 7일 이상으로 양생하여 수경성 백운석 석회 모르타르를 제조하는 단계.

발명의 효과

- [0027] 본 발명은 저품위 백운석을 이용한 수경성 석회 모르타르 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명은 국내 저품위 백운석을 활용하여 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, C₂S 및 C₃S로서 수경성 석회 경화 메커니즘인 탄산화 반응과 수화반응이 복합적으로 발현될 수 있는 광물상을 가지는 수경성 백운석 석회를 제조하였다.
- [0029] 본 발명은 상기 수경성 백운석 석회, 고로수쇄슬래그 및 경석고로 구성된 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트를 제조하고 이의 수화특성을 연구하였다.
- [0030] 그 결과 상기 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트가 탄산화 반응에 의한 CaCO₃의 생성과 더불어 재령 초기에 트링가이트와 같은 Al계 화합물이 생성 되는 것을 확인하였다.
- [0031] 본 발명은 상기 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트를 이용하여 모르타르를 제조하고 이의 물리적 특성을 분석하였다.
- [0032] 그 결과 안정도, 압축강도 및 응결시간에서 EU 규격에 준한 수경성석회 중 중간품위 동등이상의 물성을 발현하는 것을 확인하였다.
- [0033] 정리하면 본 발명의 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물은 종래의 기경성 석회 모르타르 조성물에 대비하여 안정도가 향상되어 유럽표준화기구의 EU 규격 중간품위 동등이상의 수경성 석회 품질을 가지므로 즉시 상용화 될 수 있는 효과가 있다.
- [0034] 따라서 본 발명의 저품위 백운석을 활용한 석회 바인더의 제조공정 및 모르타르의 제조공정이 산업화 될 경우, 폐자원의 유효 자원화 방안으로서 고부가가치 산업시장이 새로이 형성될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 저품위 백운석을 이용한 수경성 백운석 석회의 제조과정을 보여준다.
- 도 2는 고로수쇄슬래그 및 경석고에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다.
- 도 3은 고로수쇄슬래그 및 경석고의 입자크기 분포를 보여준다.
- 도 4는 국내산 수경성 백운석 석회에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다. 패널(a)는 원료상태의 저품위 백운석 분말의 XRD 분석결과를 보여주며; 패널(b)는 1250℃에서 2시간동안 소성된 저품위 백운석 분말의 XRD 분석 결과를 보여주며; 패널(c)는 상기 소성된 저품위 백운석 분말을 건식 수화하여 제조한 수경성 백운석 석회에 대한 XRD 분석결과를 보여준다.
- 도 5는 수경성 백운석 석회의 입자크기 분포를 보여준다.
- 도 6은 양생한 수경성 백운석 석회만으로 제조된 페이스트의 XRD분석 결과를 보여준다.
- 도 7은 양생한 수경성 백운석 석회만으로 제조된 페이스트의 DSC분석 결과를 보여준다.
- 도 8은 양생한 수경성 백운석 석회만으로 제조된 모르타르의 압축강도 측정 결과를 보여준다.
- 도 9는 양생한 3 성분계 수경성 백운석 석회(수경성 백운석 석회, BFS 및 석고(gypsum)) 페이스트에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다. 패널 (a)는 수경성 백운석 석회, BFS 10중량% 및 석고 3중량%로 구성된 3 성분계 수경성

백운석 석회 페이스트에 대한 결과이며; 패넬(b)는 수경성 백운석 석회, BFS 20중량% 및 석고 3중량%로 구성된 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트에 대한 결과이며; 패넬(c)는 수경성 백운석 석회, BFS 30중량% 및 석고 3중량%로 구성된 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트에 대한 결과이다.

도 10. 양생한 3 성분계 수경성 백운석 석회(수경성 백운석 석회, BFS 및 석고) 페이스트에 대한 DSC분석 결과를 보여준다. 패넬 (a)는 수경성 백운석 석회, BFS 10중량% 및 석고 3중량%로 구성된 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트에 대한 결과이며; 패넬(b)는 수경성 백운석 석회, BFS 20중량% 및 석고 3중량%로 구성된 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트에 대한 결과이며; 패넬(c)는 수경성 백운석 석회, BFS 30중량% 및 석고 3중량%로 구성된 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트에 대한 결과이다.

도 11은 양생한 3 성분계 수경성 백운석 석회(수경성 백운석 석회, BFS 및 석고) 모르타르에 대한 압축강도분석 결과를 보여준다.

도 12는 양생 재령 28일의 수경성 백운석 석회만으로 제조된 페이스트와 3 성분계 수경성 백운석 석회(수경성 백운석 석회, BFS 및 석고) 페이스트에 대한 SEM 분석결과를 보여준다. 패넬(a)는 수경성 백운석 석회만으로 제조된 페이스트의 결과를 보여주며; 패넬(b)는 3 성분계 수경성 백운석 석회 페이스트의 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 수경성 백운석 석회(dolomitic hydraulic lime), 고로수쇄슬래그(blast furnace slag) 및 석고(gypsum)를 포함하는 것을 특징으로 하는 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물을 제공한다.
- [0038] 상기 백운석(白雲石, Dolomite)은 $CaMg(CO_3)_2$ 의 화학식을 가지며 비료, 제약물질, 마그네슘의 원료, 장식용 석재 및 시멘트 원료로 사용되는 광물을 의미한다.
- [0039] 유럽표준화기구의 EU 규격에 따르면 상기 백운석은 기경성 석회바인더로 분류된다.
- [0040] 상기 ‘기경성(air setting)’은 물과의 혼합물이 건조하여 경화하는 성질을 의미하며 본 발명의 ‘수경성(hydraulic property)’과 구분된다.
- [0041] 상기 ‘수경성’은 각종 시멘트가 물 또는 수용액과 수화 반응하여 용해도가 작은 수경성 광물상(C_2S , C_3S 및 C_3A)을 생성하여 경화하는 성질을 의미한다. 상기 수경성 광물상은 CaO 와 SiO_2 또는 Al_2O_3 의 고체상반응(固體相反應)을 통하여 생성된다.
- [0042] 기경성 석회 바인더로 가공한 백운석은 산화마그네슘(MgO)의 함량이 높아 경화과정 중 균열이 쉽게 발생하는 단점이 있다. 그러나 상기 백운석의 경화 메커니즘은 기경성에 국한된 것이 아니기 때문에 수경성 석회로 제조 할 경우 수화물의 생성으로 인한 균열을 방지 할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명은 저품위 백운석을 소성하고 수화시켜 수경성 석회를 제조한다.
- [0044] 상기 고로수쇄슬래그는 제철 용광로에서 나온 슬래그를 의미하며 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 로 구성되어 있다.
- [0045] 상기 석고는 황산칼슘의 이수화물(二水化物)을 고온에서 건조시켜 수분을 제거한 것을 의미하며 가열방식에 따라 보통석고, 경석고 및 초경석고로 구분된다. 본 발명에서 석고는 경석고와 혼용되어 사용된다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명의 고로수쇄슬래그는 42.44중량%의 CaO , 27.40중량%의 SiO_2 및 14.79중량%의 Al_2O_3 로 구성되어 있으며 본 발명의 경석고는 42.2중량%의 CaO 및 51중량%의 SO_3 를 함유하고 있으며 미량의 SiO_3 및 Al_2O_3 를 함유하고 있다.
- [0047] 따라서 상기 고로수쇄슬래그와 상기 경석고를 첨가하여 수경성 석회를 제조하면 경석고가 고로수쇄슬래그에 대한 알칼리성 자극제로 작용하여 수경성을 향상시키는 효과가 있다.
- [0048] 본 발명의 일 구현예에 따르면 본 발명의 수경성 백운석 석회 모르타르는 수경성 백운석 석회 100중량부 대비 고로수쇄슬래그 20 내지 30중량부 및 경석고 2 내지 5중량부를 첨가하고 혼합하여 제조한다.
- [0049] 상기 고로수쇄슬래그를 20중량부 미만으로 사용하면 수경성 향상 효과가 미미하며 30중량부를 초과하여 사용하면 고로수쇄슬래그의 백화 발생량이 증가하고 건조에 의한 균열 발생률이 증가하여 제품의 품질이 저하되는 단

점이 있다.

- [0050] 상기 경석고를 2중량부 미만으로 사용하면 고로수쇄슬래그에 대한 알칼리성 자극제 효과가 미미하며 5중량부를 초과하여 사용하면 고로수쇄슬래그에 대한 알칼리성 자극제 효과에 비하여 경석고의 사용으로 인한 경제적 효율성이 떨어지는 단점이 있다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수경성 백운석 석회, 고로수쇄슬래그 및 석고는 5 내지 50 μm 의 평균입자 크기를 가진다.
- [0052] 상기 고로수쇄슬래그 및 석고 입자크기는 주성분인 수경성 백운석 석회의 입자크기와 유사하거나 약간 큰 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 수경성 백운석 석회의 평균입자 크기는 5.87 μm 이며; 고로수쇄슬래그의 평균입자크기는 12.70 μm 이며; 경석고의 평균입자크기는 25.86 μm 이다.
- [0054] 상기 수경성 백운석 석회, 고로수쇄슬래그 및 석고의 평균입자크기가 5 μm 미만이면 모르타르 반응성 낮아 압축강도가 저하되며 고로수쇄슬래그 입자표면에 백화가 발생할 수 있으며 모르타르 내부의 다공구조가 감소하여 항온, 항습, 항곰팡이성, 유해물질 흡착성 등이 저하되는 단점이 있다. 이에 반하여 상기 고로수쇄슬래그 및 석고의 평균입자크기가 50 μm 를 초과하면 모르타르의 공기량이 증가하여 압축강도가 저하되는 단점이 있다.
- [0055] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 수경성 백운석 석회의 제조방법을 제공한다.
- [0056] 단계(a): 저품위 백운석(low grade dolomite)을 10-20mm로 파쇄하여 백운석 분말을 제조하는 단계;
- [0057] 단계(b): 상기 백운석 분말을 1000-1500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 1-3시간동안 소성하는 단계;
- [0058] 단계(c): 상기 소성한 백운석 분말을 급속냉각 시킨 후 상기 백운석 분말 100중량부에 대하여 20-100중량부의 물을 첨가하여 12-48시간동안 건식 수화하는 단계;
- [0059] 단계(d): 상기 수화된 백운석 분말을 90 내지 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12-48시간동안 건조하는 단계; 및
- [0060] 단계(e): 상기 건조된 백운석 분말을 미분쇄하는 단계.
- [0061] 상기 단계(b)의 소성은 1000-1500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 1-3시간동안 수행된다. 상기 소성온도가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 소성시간이 더 소요되어 에너지 효율이 저하되는 단점이 있으며 1500 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 백운석이 용융(melting)되어 공정에 문제가 발생할 수 있다.
- [0062] 상기 건식 수화는 물과 고체의 비(물/고체)가 1.2이하의 조건에서 수화시키는 것을 의미하며 다량의 물을 사용하는 습식 수화에 대비하여 건조 및 분쇄공정이 간단하여 에너지 효율 측면에서 우수한 장점이 있다.
- [0063] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 상기 건식 수화를 위하여 상기 백운석 분말 100중량부에 대하여 20-100중량부의 물을 첨가한다. 바람직하게는 상기 백운석 분말 100중량부에 대하여 30-60중량부의 물을 첨가한다. 보다 바람직하게는 상기 백운석 분말 100중량부에 대하여 40중량부의 물을 첨가한다.
- [0064] 상기 건조된 백운석 분말은 수십 μm 단위의 크기로 미분쇄 될 수 있다.
- [0065] 유럽표준화기구(European Committee for Standardization) BS EN 459-1:2010에 의하면 수경성 석회의 입자크기는 90 μm 이하가 적합하다.
- [0066] 본 발명의 구체적인 일 실시예에 따르면, 본 발명의 건조된 백운석 분말은 5 내지 90 μm 의 입자크기로 분쇄된다. 바람직하게는 본 발명의 건조된 백운석 분말은 5 내지 70 μm 의 입자크기로 분쇄된다. 보다 바람직하게는 본 발명의 건조된 백운석 분말은 5 내지 50 μm 의 입자크기로 분쇄된다.
- [0067] 본 발명의 구체적인 일 구현예에 따르면, 상기 저품위 백운석은 산화마그네슘(MgO)을 14중량% 이상 함유한다.
- [0068] 저품위 석회석은 CaO가 50중량% 미만, SiO₂가 4중량% 이상, MgO가 2중량% 이상, Al₂O₃와 Fe₂O₃가 1중량% 이상 함유하고 있는 석회석을 의미하며 주로 시멘트 제조 및 건축 재료용으로 사용된다. 특히 석회 바인더의 MgO의 함량이 높으면 균열 발생률이 높아 산업적 이용이 매우 어렵다.
- [0069] 본 발명의 구체적인 일 실시예에 따르면, 본 발명의 저품위 백운석은 CaO가 33.99중량%, SiO₂가 5.18중량%, MgO가 14.44중량% 및 Al₂O₃와 Fe₂O₃가 1.81중량% 함유되어 있다. 따라서 상기 MgO의 함유량을 저하시키지 않으면 산

업적으로 이용할 수 있는 품질의 석회석 바인더로 사용할 수 없다.

- [0070] 본 발명의 구체적인 일 실시예에 따르면, 상기 수경성 백운석 석회의 제조과정을 통해 대부분의 MgO가 제거된다. 이는 수화과정을 통하여 수행되는 것으로 종래의 화학물질을 사용한 Mg의 추출방법과는 차이가 있다.
- [0071] 따라서 본 발명의 수경성 백운석 석회의 제조방법은 저품위 백운석의 MgO함량을 상당부분 제거하므로 상기 저품위 백운석의 산업적 이용 가능성을 향상시키는 효과가 있다.
- [0072] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 수경성 백운석 석회 모르타르의 제조방법을 제공한다:
- [0073] 단계(a): 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물 100중량부에 대하여 300중량부의 잔골재를 첨가하고 혼합하여 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물을 제조하는 단계;
- [0074] 단계(b): 상기 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물에 물을 첨가하여 플로우(flow)값이 150 내지 180mm인 페이스트(paste)를 제조하는 단계; 및
- [0075] 단계(c): 상기 페이스트를 18 내지 25℃의 온도범위 및 90 내지 99%의 상대습도 분위기에서 양생 재령 7일 이상으로 양생하여 수경성 백운석 석회 모르타르를 제조하는 단계.
- [0076] 본 발명의 상기 단계(g)의 플로우(flow)값은 시멘트 페이스트의 유동성을 측정하는 플로우 시험(flow test)을 통해 산출할 수 있다. 상기 플로우값은 모르타르의 가공성(workability)과 관련이 있으며 응결시간 및 압축강도와 관련이 있다. 일반적으로 상기 플로우값은 가공성, 응결시간 및 압축강도에 비례하는 경향을 보인다.
- [0077] 본 발명의 구체적인 일 구현예에 따르면, 본 발명은 상기 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물에 물을 첨가하여 플로우(flow)값이 150 내지 180mm인 페이스트(paste)를 제조한다. 바람직하게는 본 발명은 상기 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물에 물을 첨가하여 플로우(flow)값이 160 내지 170mm인 페이스트(paste)를 제조한다. 보다 바람직하게는 본 발명은 상기 수경성 백운석 석회-잔골재 혼합물에 물을 첨가하여 플로우(flow)값이 162 내지 168mm인 페이스트(paste)를 제조한다.
- [0078] 상기 플로우값이 150mm미만이면 모르타르의 가공성이 떨어져 작업하는데 문제가 발생할 수 있으며 상기 플로우값이 180mm를 초과하면 응결시간이 증가하여 유럽표준화기구(European Committee for Standardization) BS EN 459-1:2010을 충족할 수 없다.
- [0079] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 잔골재는 모래이다.
- [0080] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 단계(a)의 수경성 백운석 석회 모르타르 조성물은 시멘트, 황성황토, 황토, 플라이애쉬, 천연섬유, 음이온 계면활성제, 유동화제 및 촉진제 중 선택되는 어느 하나 이상을 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 수경성 백운석 석회 모르타르는 양생 재령 7일의 압축강도가 2 MPa 이상이며 양생 재령 28일의 압축강도가 5MPa 이상이다.
- [0082] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 수경성 백운석 석회 모르타르는 양생 재령 7일의 응결시간이 초결(initial setting time) 15시간 및 종결(final setting time) 20시간 이내이다.

[0084] **실시예**

[0086] **1. 실험방법**

[0087] **실시예 1) 수경성 백운석 석회(D-NHL) 제조방법**

[0088] 수경성 석회는 SiO₂ 및 Al₂O₃의 함량이 높은 저품위 석회석을 활용하여 제조하는데, 소성공정 중 생성되는 수경성 광물상의 함량에 따라 수경성 석회의 특성발현이 가능하기 때문에, 물성증진을 위한 기타 물질의 혼입과정은 수경성 석회 제조 공정에 포함되지 않는다.¹⁾ 따라서 소성, 수화 및 분쇄의 다소 간단한 제조공정을 나타내며, 추가적인 물성 증진이 필요할 경우 제조 완료된 샘플에 적합한 혼화제를 혼합하여 사용한다. 도 1에 저품위 dolomitic 석회석을 활용한 D-NHL의 제조공정을 나타내었다. 저품위 백운석은 충북 제천단양에 위치한 H사의 광산에서 채취하였으며, 소성 및 수화공정에 적합한 크기인 10 ~ 20mm의 크기로 파쇄하여 준비하였다. 소성은 1250 ℃에서 2시간 동안 실시하였으며, 급랭하여 상기 파쇄한 저품위 백운석 100중량부에 대하여 40중량부로 24시간 동안 건식수화를 실시하였다. 수화가 완료된 샘플은 105 ± 5℃ 에서 24시간 동안 건조하였으며, air jet

mill을 활용하여 유럽표준화기구(European Committee for Standardization) BS EN 459-1:2010에 준한 수경성 석회의 입자크기 (0.09mm 이하)에 적합하도록 미분쇄를 실시하여 D-NHL 제조하였다. 제조된 D-NHL의 자체 물성 평가를 위해 페이스트 및 모르타르를 제작하여 재령에 따른 물리화학적 특성을 조사하였으며, 추가적으로 실제 적용성을 높이기 위한 방안으로 고로수쇄슬래그 (blast furnace slag; 이하 BFS로 칭함)를 혼합하여 물성변화를 검토하였다.

[0090] 실시예 2) D-NHL 페이스트 제조 및 분석방법

[0091] D-NHL의 수화특성연구를 위해 D-NHL만이 포함된 페이스트와 D-NHL, BFS 및 경석고(gypsum)가 포함된 3성분계 페이스트를 제조하였다. 일반적인 수경성 석회의 경우 수화반응과 탄산화 반응이 복합적으로 작용하여 재령 1년 이후까지도 지속적으로 물성증진이 발생하는 장기경화 메커니즘을 나타낸다. 본 연구에서 제조한 D-NHL의 경우에도 수경성이 가미된 석회 바인더로서 수화반응과 탄산화 반응이 복합적인 작용으로 나타날 것으로 예측되었지만, D-NHL은 수화반응에 기여하는 수경성 광물상의 함량이 다소 적기 때문에 무기질 첨가재인 BFS와 경석고(anhydrite)를 일정비율 혼합하여 실험적으로 물성을 보완하고자 하였다. 표 1 및 도 2에 BFS와 경석고의 화학분석결과 및 광물상 분석결과를 나타내었다. BFS의 화학분석결과 CaO 42.44 %, SiO₂ 27.40 %, Al₂O₃ 14.79 %로 다량의 SiO₂와 Al₂O₃가 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었으며 광물상 분석결과 비정질의 광물로서 석영(quartz, SiO₂)와 이수석고(dihydrate; CaSO₄·2H₂O)가 함유되어 있는 것을 알 수 있었다. 경석고의 화학분석결과 CaO 42.20 %, SO₃ 51.00 %를 주성분으로 미량의 SiO₂와 Al₂O₃가 함유되어 있음을 확인할 수 있었으며 광물상 분석결과를 통해 결정수가 없는 경석고 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 경석고는 BSF의 잠재수경성 특성을 촉진시키는 알칼리성 자극제로 사용되었으며 BSF의 이온용출이 원활하다면 전체적인 수화생성물의 종류와 생성률에 큰 영향을 미칠 것으로 보인다. 도 4의 입도분석결과 BFS 및 경석고의 전체적인 입자크기는 10μ 이상으로 수경성석회에 통상 존재하는 큰 입자들과 유사한 크기의 입자들로 구성되어 있었다. 제조한 페이스트는 시약 접시에 5 ~ 8mm 얇은 두께로 나누어 담았으며, 해당하는 재령에 맞추어 아세톤으로 수화정지 시킨 후 건조하여 각각의 기기분석에 적합한 샘플링을 실시하였다. 각 재령에서 전처리 된 샘플들은 X-선 회절분석 (XRD: D/max 2500V/P, Rigaku Co. Ltd. Japan), 시차주사열량측정 및 열중량분석 (TG/DSC: STA 449C Jupiter, NETZSCH Co. Ltd. Germany), 주사전자현미경분석 (SEM: S-4300, HITACHI Co. Ltd. Japan) 및 기공률 측정 (Auto Pore IV 9520, Micromeritics Co. Ltd. USA)을 통하여 반응특성을 조사하였다.

표 1

[0092]

	고로수쇄슬래그	경석고
Na ₂ O	0.26	0.03
MgO	8.59	0.31
Al ₂ O ₃	14.79	0.61
SiO ₂	27.41	1.37
P ₂ O ₅	0.10	0.01
SO ₃	3.90	51.00
K ₂ O	0.82	0.09
CaO	42.45	42.20
TiO ₂	0.60	Not detected
MnO	0.18	Not detected
Fe ₂ O ₃	0.57	0.18

[0094] 실험예 1) D-NHL 모르타르의 제조 및 특성평가

[0095] 1) 압축강도 시험

[0096] 압축강도 측정을 위한 모르타르 제작은 BS EN 459-2:2010에 따라 실시하였다. 일정한 작업성에서의 압축강도 차이를 확인하기 위하여 fresh 모르타르의 플로우 (flow)값이 165± 3mm가 되도록 물 배합량(물 비)을 조절하였으며, 각각의 샘플은 1차 예비 혼합 후 D-NHL 조성물(D-NHL+BFS+경석고) 100중량부에 대하여 300중량부의 모래를 첨가하여 혼합하고 플로우(flow)값이 165± 3mm가 되도록 물을 첨가하여 모르타르를 제작하였다. 공시체 크기는

40×40×160mm로 하였으며, 진동판(vibrating table)을 활용하여 모르타르를 2층으로 나누어 다짐하였다. 양생온도 20℃, 상대습도 95%에서 양생하여 재령 7일과 28일에서의 압축강도를 측정하였다. 하중이 작용하는 부분은 시편의 세로단면 방향을 기준으로 40×40×40mm, 하중속도는 144kN/min로 하였다. D-NHL 모르타르 제조 배합비율과 샘플명을 표 2에 나타내었다.

표 2

원재료	고로수쇄슬래그 혼합비율	경석고	물 비율		시료명
			페이스트	모르타르	
국내산 D-NHL (100중량부)	0 중량부	0 중량부	60 중량부	플로우(flow) 값 165±3mm	D-NHL
	10 중량부	3 중량부			D-S10-g
	20 중량부				D-S20-g
	30 중량부				D-S30-g

[0097]

[0099] **2) 공기량 측정**

[0100] D-NHL 모르타르는 EU 규격의 중간 등급에 해당하는 물 비인 Flow 165 ± 3mm로 모르타르를 제작하였으며, EU 규격에 준해 NHL : 모래 : 물 = 1 : 3 : Flow (165 ± 3) mm 로 제작한 모르타르를 압축방법을 적용한 1m³ 용량의 시험장치를 활용하여 굳지 않은 상태의 공기량을 측정하였다.

[0102] **3) 안정도 측정**

[0103] 25±0.1g의 D-NHL을 물 비 60%로 페이스트 제작 후 지름 50 mm, 높이 10 mm 크기로 샘플링 하였다. EU 규격에 의하면 페이스트의 질기는 손으로 샘플링 제작이 가능한 정도로 명시되어 있지만 이럴 경우 반죽의 질기가 일정치 않아 적정 물 비로 페이스트를 제작하였으며, 제작한 페이스트는 온도 20℃, 상대습도 95%에서 48시간 동안 양생 후 실험을 진행하였다. 실험 전 모든 샘플의 지름을 2번 측정하여 평균지름 (D_e)을 계산하였다.

[0104] 샘플을 180분 동안 (85 ~ 95)℃의 증기(steam)에 방치하였으며 그 후 샘플 지름 (D_e)을 측정하였다. 증기노출 전후의 크기변화를 인정도를 구하는 식에 적용하여 각 샘플의 안정도를 측정하였다.

[0105] 상기 안정도를 구하는 식은 안정도(soundness) = 이며 상기 D_e는 증기노출전의 샘플 지름의 평균값을 의미하고 D_s는 증기노출후의 샘플 지름의 평균값을 의미한다.

[0107] **4) 응결시험**

[0108] 응결시험을 위한 페이스트 반죽은 비카침 장치의 바닥판(base plate)과 바늘(needle)의 사이가 6±2mm가 되도록 물 비(water ratio)를 설정하였으며 지름 75±10mm, 높이 40±0.2mm의 몰드에 페이스트 반죽을 담아 온도 20℃, 상대습도 95%에서 30분 양생 후 초결(initial setting time)을 측정하였다. 초결 측정이 완료된 후 몰드를 뒤집어 시편의 바닥면을 활용해 종결(final setting time)을 측정하였다.

[0110] **2. 실험결과**

[0111] **1) D-NHL**

[0112] 일반적으로 수경성석회 제조를 위해 활용되는 원재료는 SiO₂ 및 Al₂O₃ 함량이 높은 저품위 석회석을 기본으로 한다. 소성 공정 중 CaCO₃의 열분해로 CaO가 생성되며, CaO가 SiO₂ 또는 Al₂O₃와 고상반응을 통해 C₂S, C₃S 및 C₃A와 같은 수경성 광물상이 생성된다. 표 3은 본 발명에서 D-NHL 제조를 위해 원재료로 활용한 저품위 백운석의 화학분석결과로서 SiO₂ 5.18%, MgO 14.44%로 일반적으로 활용되는 산업용 석회석에 비해 품위가 매우 낮으며 SiO₂ 및 MgO가 다량 함유되어 있는 것을 알 수 있었다. 도 4는 본 발명에서 D-NHL 제조를 위해 사용한 원재료들의 X-선회절 분석법(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD) 분석결과로서 도4의 패널(a)는 저품위 백운석, 패널 (b)는 고상반응이 일어날 수 있는 적정 소성온도에서 소성한 후의 샘플, 패널 (c)는 소성 샘플을 건식수화한 후 EU 규격에 부합하도록 분쇄한 D-NHL의 분석결과이다. 도 4의 패널 (a)의 저품위 dolomitic 석회석의 주요 광물상은 CaCO₃, CaMg(CO₃)₂, SiO₂ 및 muscovite로서 일반적인 고품위 석회석에 비해 SiO₂ 함량이 높으며, CaCO₃ 및 CaMg(CO₃)₂의 함량이 높아 열분해 이후 고상반응에 의한 수경성 광물상 생성이 원활할 것으로 생각된다. 소성

후 저품위 dolomitic 석회석의 주요 광물상 (도 4의 패널(b))은 CaO, MgO, C₂S 및 C₃S로 CaMg(CO₃)₂의 열분해에 의해 MgO가 생성된 것을 알 수 있었으며, 고상반응에 의해 C₂S 및 C₃S가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 제조 완료된 D-NHL (도 4의 패널(c))의 경우 탄산화 반응 및 수화물 생성에 기여하는 Ca(OH)₂ 및 Mg(OH)₂가 다량 함유되어 있는 것을 알 수 있었으며, C₂S 및 C₃S와 같은 수경성 광물상이 함께 잔존하여, 복합적인 경화 반응이 진행될 수 있을 것으로 보였다. 도 5의 D-NHL의 입도 분석결과, 평균입자크기 90 μm 이하로 EU 규격에 부합하는 것을 알 수 있었다. 이러한 D-NHL의 구성 광물상은 국내 저품위 백운석을 활용한 D-NHL 제조가 가능한 것을 알 수 있었다.

표 3

[0113]

	저품위 백운석
MgO	14.44
Al ₂ O ₃	1.04
SiO ₂	5.18
CaO	33.99
Fe ₂ O ₃	0.75

[0115]

2) D-NHL의 수화 및 물리적 특성

[0116]

D-NHL의 수화특성을 검토하여, 수경성 석회로서 경화 메커니즘을 확인하고 수화반응과 탄산화 반응에 따른 광물상의 변화를 확인하고자 하였다. D-NHL 페이스트를 제조하여 재령에 따른 광물상 변화를 조사하였다. 도 6의 XRD 분석결과 주요 광물상은 Ca(OH)₂, CaCO₃, Mg(OH)₂, MgO 및 C₂S임을 알 수 있었다. 탄산화 반응에 의해 Ca(OH)₂의 일부는 CaCO₃로 변환되었으며, 재령이 길어짐에 따라 CaCO₃ 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄산화 반응이 지속적으로 진행되고 있다는 것을 의미하며, 잔존하는 Ca(OH)₂ 또한 재령 28일 이후 장기재령에 접어들어 탄산화 반응에 기여할 것으로 생각된다. XRD 분석결과에서 확인할 수 있었던 광물상들의 좀 더 정확한 판단을 위해 시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC)을 실시하였다 (도 7). DSC 분석결과 400℃ 부근, 500℃ 부근, 800℃ 부근에서 각각 Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ 및 CaCO₃의 열분해에 의한 흡열피크가 뚜렷하게 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한, C₂S의 수화에 의해 생성된 C-S-H 상의 열분해 온도에 해당하는 100℃ 부근에서 약간의 흡열 피크가 나타났다.

[0117]

EU 규격에 부합하는 수경성 석회의 물리적 특성은 필수적으로 측정해야하는 측정항목과 각각의 항목에 해당하는 특성 값이 규정되어 있으며, 압축강도의 경우 실제 적용상황을 예측할 수 있는 기본적인 특성평가 중 하나이다. 도 8은 EU 규격에 준해 제조한 D-NHL 모르타르의 압축강도 측정결과로서, 재령이 길어짐에 따라 압축강도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 강도증진은 탄산화 반응 및 수화반응에 의해 생성된 반응생성물이 경화체 내부 치밀도를 높였기 때문으로 생각된다.

[0118]

표 4는 유럽표준화기구 BS EN 459-1:2010에 규정되어 있는 수경성 석회의 물리적 특성 측정항목에 준해 실시한 D-NHL의 물리적 특성 측정값이다. EU 규격에 부합하는 수경성 석회의 물리적 특성 규정 값은 공기량 (Air content) 5% 이내, 안정도 (Soundness) ± 2mm 이내, 응결의 경우 초결 1시간 이상, 종결 40시간 이내로 규정되어 있다. 표 4의 D-NHL의 물리적 특성값은 공기량 1.10%, 안정도 -1.00 mm로 EU 규격에 부합하는 특성값을 나타내었다. 응결의 경우 초결 72시간으로 EU 규격의 수경성 석회 물리적 특성에 부합하지 않으며, 종결의 경우 168시간 이상으로 정확한 특성값을 확인할 수 없었다. 이는 초기 응결에 기여하는 C-S-H 및 ettringite 또는 C₄AH₁₃과 같은 Al계 화합물의 부재에 의한 것으로 판단된다.^{9,10)} 전체적인 D-NHL의 물성발현은 수경성 석회와 유사한 경향을 보이며, 압축강도와 응결을 제외한 물리적 특성 또한 EU 규격에 준한 수경성 석회의 특성값에 부합하였다.

표 4

[0119]

공기량(%)	안정도(mm)	응결시간(시간)	
		초결	종결

1.10	-1.00	72	168 이상
------	-------	----	--------

[0121] 3) BSF와 경석고의 혼입특성

[0122] D-NHL의 물리적 특성보완을 위해 무기질 첨가제인 BFS 및 경석고를 첨가하여 물성변화를 관찰하였다. 사용한 무기질 첨가제는 시멘트 및 석회 바인더의 물성 증진을 위해 많이 사용되는 재료로서, EU 규격에 준한 수경성 석회 중 HL (NHL+무기질 첨가제)로서 구분될 수 있다. 도 9는 D-NHL에 BFS와 경석고를 혼입한 페이스트의 재령에 따른 XRD 분석결과로서, BFS 첨가량을 각각 D-NHL 100중량부에 대해 10중량부, 20중량부, 30중량부로 하여 첨가량에 따른 물성변화를 확인하였다. 페이스트의 주요 광물상은 Ca(OH)₂, CaCO₃, Mg(OH)₂, MgO, C₂S, 에트링가이트(ettringite), 겔레나이트(gehlenite), C₄AH₁₃ 및 미반응 경석고로 혼입량에 관계없이 전체적인 주요 광물성상은 유사하였다. 재령이 길어짐에 따라 CaCO₃가 증가하는 것으로 보아 탄산화 반응이 계속 진행되고 있음을 알 수 있었으며, XRD 분석만으로는 C₂S에 의한 규산칼슘(calcium silicate)계 수화물의 생성여부를 확인할 수 없었다. 또한 Mg(OH)₂에 의한 탄산화물이 생성되지 않았으며, 이는 도 6의 D-NHL 자체 페이스트의 광물상 특성과 유사한 경향성을 보인다. 다만, BFS 및 경석고의 첨가에 따라 재령 초기 즉, 재령 3일을 기준으로 에트링가이트가 생성된 것을 알 수 있었다.

[0123] DSC 분석결과 (도 10) 120 °C 부근의 C₄AH₁₃ 및 에트링가이트와 같은 A1계 화합물에 의한 흡열피크, 400 °C 부근 Mg(OH)₂에 의한 흡열피크, 500 °C 부근의 Ca(OH)₂ 흡열피크, 800 °C 부근의 CaCO₃에 의한 흡열피크가 나타났으며, XRD 분석결과와 유사한 경향을 보였다. 도 7의 자체 D-NHL 페이스트 DSC 열분석결과와 도 10의 BFS와 경석고를 첨가한 D-NHL 열분석결과와의 가장 큰 차이점은 120 °C 부근 A1계 수화물에 의한 피크형성으로서 재령이 길어짐에 따라 생성량이 증가하였으며, 무기질 첨가제 첨가에 따른 수화물 생성여부를 확인할 수 있었다. 이러한 A1계 수화물은 경화체의 초기강도 및 응결에 직접적인 영향을 나타내는 수화물로서 BFS 및 경석고 첨가에 따른 D-NHL의 물성보완이 가능하다. 다만, BFS 함량증가에 의한 수화물 생성량의 차이는 크지 않았으며, 이는 BFS 함량대비 경석고에서 공급되는 SO₃²⁻ 이온량이 한정적이기 때문인 것으로 보인다.

[0124] 도 11은 BFS 및 경석고를 첨가한 D-NHL 모르타르의 압축강도 측정결과로서, BFS 첨가량 증가와 재령이 길어짐에 따라 압축강도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 첨가량이 일정한 경석고를 고려하지 않고 BFS 첨가량으로 분석할 경우, BFS 첨가량 10중량부만으로도 재령 28일 기준 압축강도 3.08 MPa로 HL 2 이상의 물리적 특성 발현이 가능하며, BFS 20중량부 첨가하였을 경우 재령 7일 강도 2 MPa 이상, 재령 28일 강도 5 MPa 이상으로 수경성석회 중 최상위 물성을 나타내는 HL 5와 동등이상의 물성발현이 가능한 것을 알 수 있었다. 도 9의 XRD 및 도 10의 DSC 분석결과에서와 같이 BFS 및 경석고 첨가에 따른 압축강도 증가 현상은 재령 초기부터 생성되는 A1계 화합물에 의한 결과로서 생각되며, 재령 28일 이후 Ca(OH)₂의 탄산화반응 및 수경성 광물상들의 수화반응이 진행될 경우 장기적으로 더 우수한 물성발현을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

[0125] 표 5는 BFS 및 경석고를 혼입한 3 성분계 D-NHL의 물리적 특성평가 결과를 나타낸 것이다. 공기량 측정결과, BFS 첨가량이 증가함에 따라 공기량이 증가하는 경향을 보였으며, 전체적으로 D-NHL 자체 특성보다 높은 수치를 보였다. 공기량은 분말도가 높을수록 감소하는 경향을 보이는데, D-NHL 입자보다 BFS 및 경석고의 입자가 크기 때문에 첨가제의 첨가량이 증가함에 따라 공기량이 증가하는 것으로 생각된다 (도 3 및 도 5). 안정도의 경우 첨가제 첨가시에 길이 변화 -1.00 mm 이내로 EU 규격에 부합되는 것을 알 수 있었으며, 응결의 경우 초결 13~18 시간, 종결 26 시간 이내로 HL 3.5 내지 HL 5에 부합하는 특성을 나타냈다. 무기질 첨가제(BSF 및 경석고) 첨가 전후 응결의 시간차는 초결 54시간 이상, 종결 142시간 이상 특성이 개선되며 무기질 첨가제 첨가에 따라 수화물 생성이 촉진되어 특성이 개선된 것으로 보인다. 도 12에 D-NHL 자체 페이스트 및 BFS 와 경석고를 혼합한 3 성분계 D-NHL 페이스트의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)분석결과를 나타내었다. 자체 D-NHL의 경우 수화물에 의한 광물상을 확인할 수 없었으나 BFS 및 경석고를 첨가한 D-NHL의 경우 에트링가이트 및 C₄AH₁₃ 광물상을 확인할 수 있었으며, XRD 및 DSC 분석결과와 같이 무기질 첨가제 첨가에 따른 내부 광물성상의 차이를 확인할 수 있었다.

표 5

시료	공기(%)	안정도(mm)	응결시간 (시간)	
			초결	종결

D-S10-g	2.00	-	18	26
D-S20-g	3.30	- 1.00	15	20
D-S30-g	3.40	- 1.00	13.5	17

[0128] 3. 결론

[0129] 본 발명의 결과 및 효과를 정리하면 아래와 같다.

[0130] 첫째, 국내 저품위 백운석을 활용하여 EU 규격에 D-NHL (dolomitic hydraulic lime)을 제조하였으며, 최종적으로 제조된 D-NHL의 주요 광물상은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, C_2S 및 C_3S 로서 수경성 석회 경화 메커니즘인 탄산화 반응과 수화반응이 복합적으로 발현될 수 있는 광물상을 나타내었다.

[0131] 둘째, 재령 28일에서 D-NHL 자체 페이스트의 최종 광물상은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgO 및 C_2S 로서 재령이 길어짐에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탄산화 반응에 의해 CaCO_3 생성량이 증가하였다.

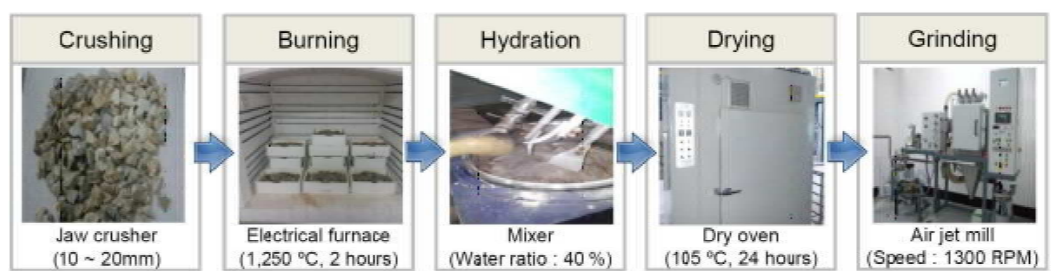
[0132] 셋째, D-NHL의 물성개선을 위해 고로수쇄슬래그와 경석고를 혼합하여 3 성분계 D-NHL을 제조하였다. 3 성분계 D-NHL 페이스트의 수화특성 연구결과, 탄산화 반응에 의한 CaCO_3 의 생성과 더불어 재령 초기 에트링가이트와 같은 A1계 화합물이 생성되었다. 압축강도의 경우 BFS 20중량부와 경석고를 혼합하였을 경우 재령 7일 강도 2 MPa 이상, 재령 28일 강도 5.0 MPa 이상, 응결의 경우 초결 최대 18시간 이내, 종결 최대 26시간 이내로 EU 규격에 준한 수경성석회 중 중간품위 동등이상의 물성발현을 하였다.

[0133] 넷째, 본 발명의 저품위 백운석을 활용하여 D-NHL과 같은 수경성을 나타내는 Mg-base계 석회바인더의 제조가 용이하며, BSF와 경석고를 사용하면 EU 규격에 준하는 수경성석회의 중간품위와 동등하거나 그 이상의 물성발현을 하는 수경성 석회 모르타르 조성물을 제조할 수 있는 것을 확인하였다. 따라서 본 발명의 저품위 백운석을 활용한 석회 바인더의 제조공정 및 모르타르의 제조공정이 산업화 될 경우, 국내 폐자원의 유효 자원화 방안으로서 고부가가치 산업시장이 새로이 형성될 수 있을 것으로 보인다.

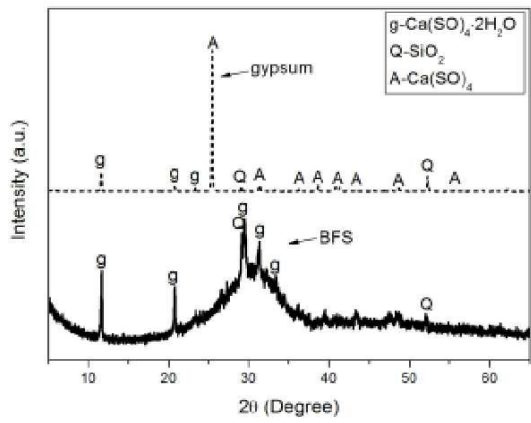
[0135] 본 명세서에서 설명된 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 구현에 또는 예시를 대표하는 의미이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되지는 않는다. 본 발명의 변형과 다른 용도가 본 명세서 특허청구범위에 기재된 발명의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것은 당업자에게 명백하다.

도면

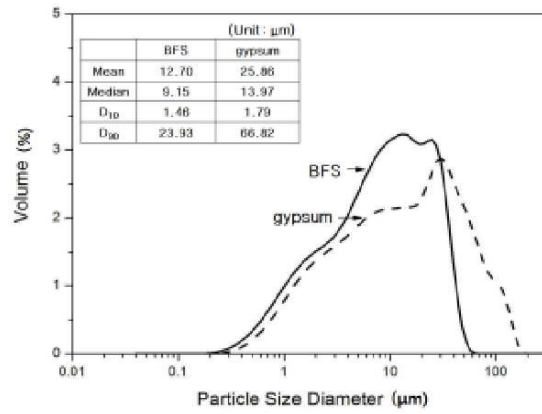
도면1



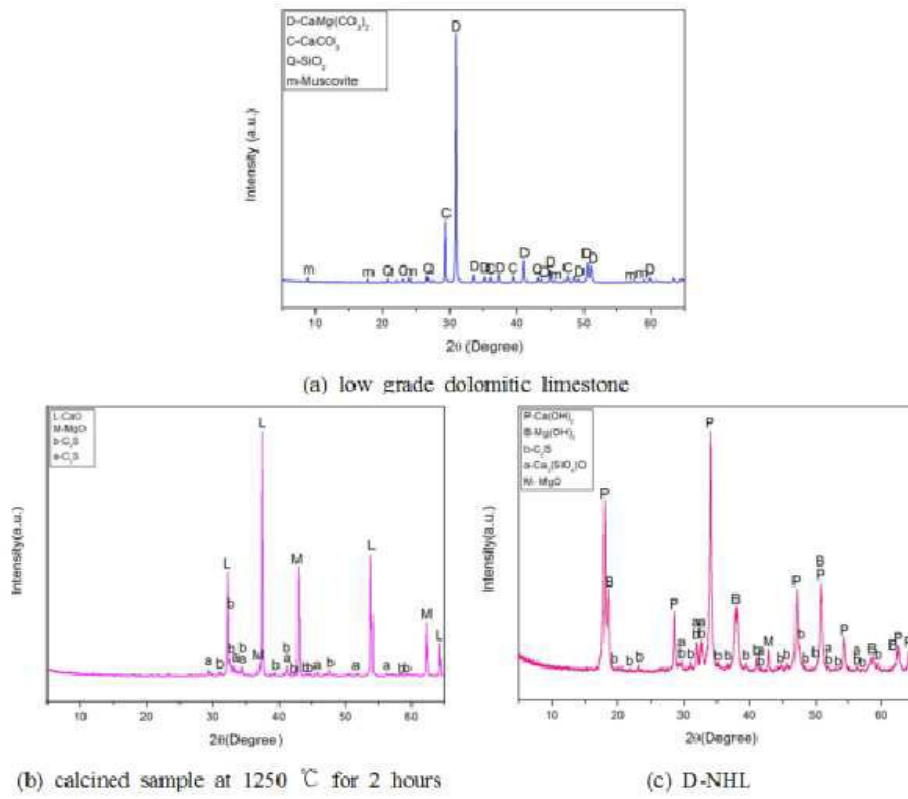
도면2



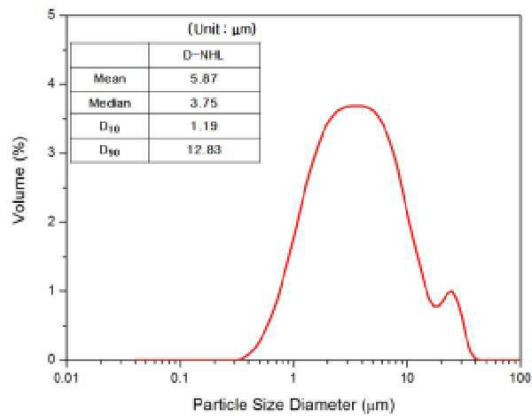
도면3



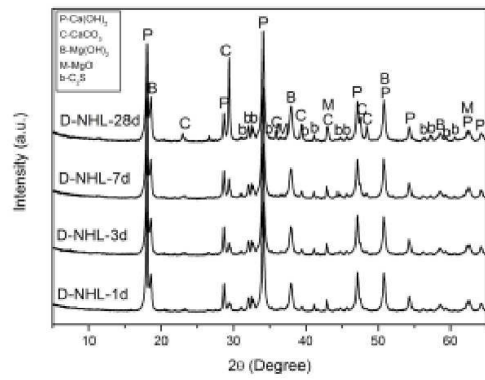
도면4



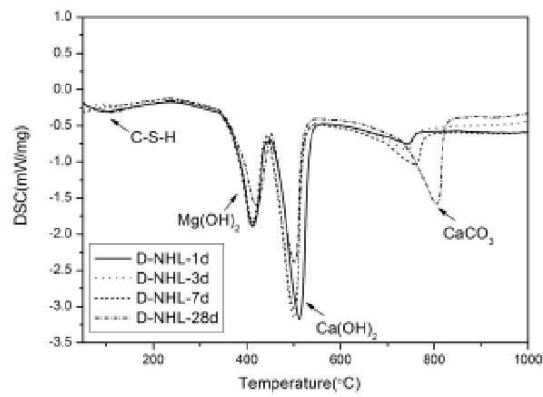
도면5



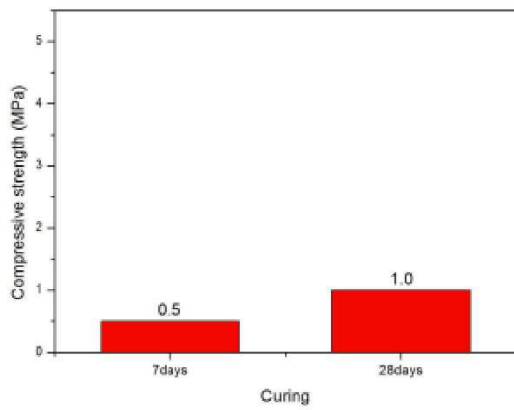
도면6



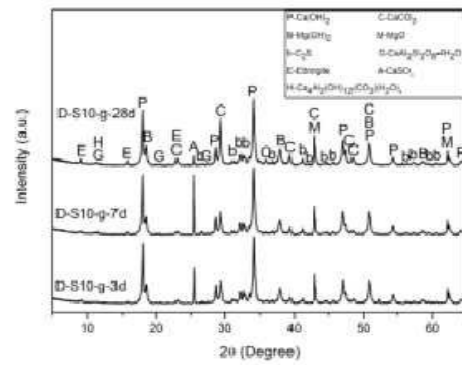
도면7



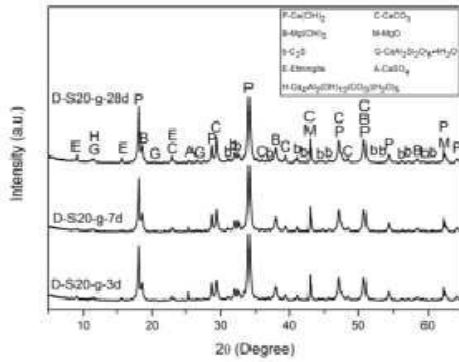
도면8



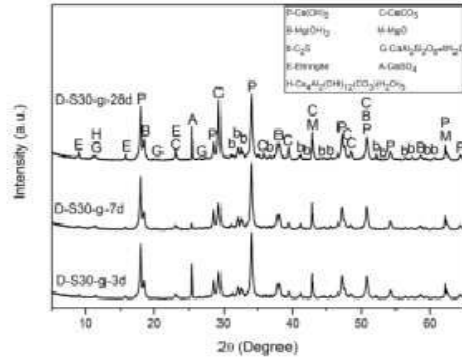
도면9



(a) D-NHL + BFS 10 % + gypsum 3 %

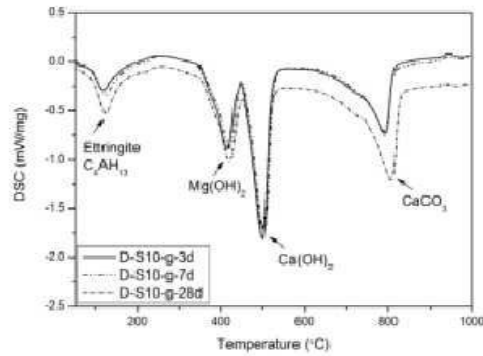


(b) D-NHL + BFS 20 % + gypsum 3 %

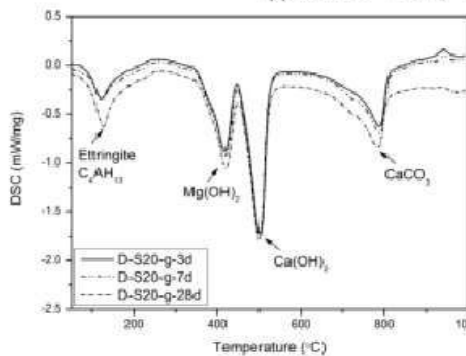


(c) D-NHL + BFS 30 % + gypsum 3 %

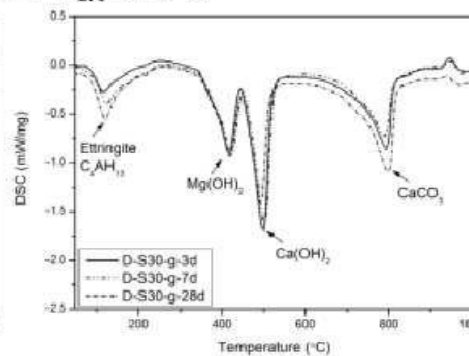
도면10



(a) D-NHL + BFS 10 % + gypsum 3 %

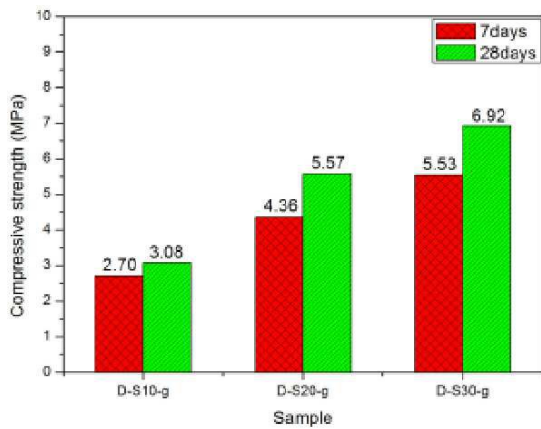


(b) D-NHL + BFS 20 % + gypsum 3 %

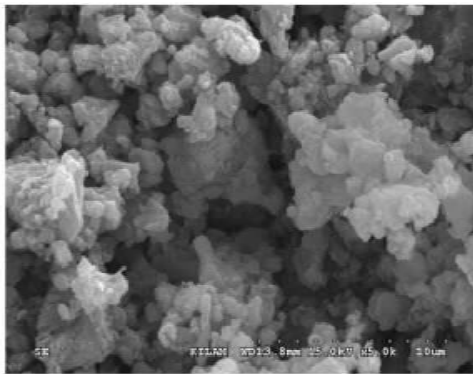


(c) D-NHL + BFS 30 % + gypsum 3 %

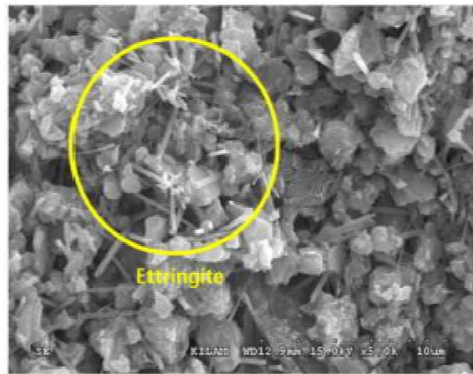
도면11



도면12



(a) D-NHL paste



(b) D-NHL paste containing BFS 20 % and gypsum 3 %

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4의 12줄

【변경전】

안정도는 1mm인

【변경후】

안정도는 -1mm인

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1의 1줄

【변경전】

안정도는 1mm인

【변경후】

안정도는 -1mm인