



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0066469
(43) 공개일자 2016년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 18/08 (2006.01) C04B 22/06 (2006.01)
C04B 22/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0170888
(22) 출원일자 2014년12월02일
심사청구일자 2014년12월02일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
오재은
울산광역시 남구 문수로409번길 23, 202동 903호
(신정동, 문수로아이파크2단지)
전동호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (울산과학기술대학교 도시환경공학부)
(74) 대리인
제일특허법인

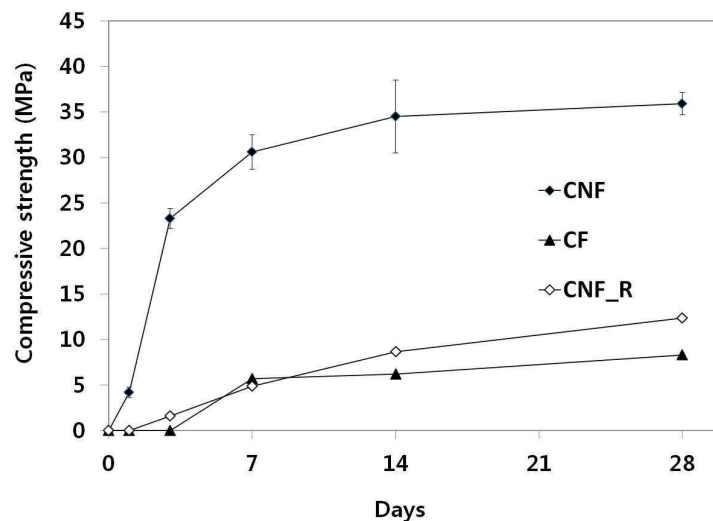
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 무시멘트 결합재 및 이의 제조방법

(57) 요약

플라이애쉬(fly ash), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 및 탄산의 알칼리금속염을 포함하는 무시멘트 결합재는, 산업부산물을 재활용하여 제조되므로 친환경적이고, 압축강도가 우수하여 토목, 건축 등 분야에서 시멘트 대체재로서 유용하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415134306

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 소재부품기술기반혁신

연구과제명 방글라데시 주택건설시장 진출 개척을 위한 방글라데시 현지 산업부산물 활용

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

플라이애쉬(fly ash), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 탄산의 알칼리금속염을 포함하는, 무시멘트 결합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄산의 알칼리금속염이 탄산나트륨(Na_2CO_3)인 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 플라이애쉬가 석탄을 태운 뒤 발생하는 회분인 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 플라이애쉬가 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 , MnO , 및 SO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄산의 알칼리금속염이 상기 플라이애쉬 100 중량부에 대해 1 내지 15 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄산의 알칼리금속염이 상기 플라이애쉬 100 중량부에 대해 3 내지 10 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 수산화칼슘이 상기 플라이애쉬 100 중량부에 대해 10 내지 40 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 수산화칼슘이 상기 플라이애쉬 100 중량부에 대해 20 내지 30 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 무시멘트 결합재가, 상기 플라이애쉬, 수산화칼슘 및 탄산나트륨의 혼합물 총 100 중량부 대비, 물 30 내지 70 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 무시멘트 결합재가 경화 후에 20nm 이하의 공극을 갖는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 무시멘트 결합재가 경화 후에 30 MPa 이상의 압축 강도를 갖는, 무시멘트 결합재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무시멘트 결합재 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 일반 토목분야, 건축 재료, 경량 골재, 농수산 분야 등에서 활용될 수 있는 시멘트 대체 재료로서 플라이애쉬 등을 함유하는 결합재, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라이애쉬(fly ash), 슬래그 등의 산업부산물의 재활용은 전 세계적으로 중요한 문제이며, 특히 환경보존을 위해 시멘트 생산시 대기오염의 주범이 되고 있는 이산화탄소 배출량을 최대한 억제하기 위한 노력이 최근 이슈화 되고 있다.

[0003] 연구기관(International Energy Authority) 조사에 의하면 1995년 전 세계적으로 약 216억톤의 CO₂가 배출되었으며, 이 중 7%에 해당하는 14억톤의 CO₂가 시멘트 생산시에 배출된 것으로 보고되고 있다. 이러한 측면에서 산업부산물인 플라이애쉬의 재활용은 시멘트 생산 감소에 따른 이산화탄소 배출량을 줄일 수 있으므로 지구 환경에 긍정적으로 영향을 미칠 것으로 예상된다.

[0004] 플라이애쉬를 재활용하기 위한 연구는 20세기 초반부터 시작되었으며, 이러한 노력에 힘입어 현재에는 다양한 분야에 재활용되고 있다. 국내에서는 주로 모르타르 및 콘크리트 혼화재료로 많이 사용되고 있으나, 활성도가 낮은 저칼슘 플라이애쉬를 주로 사용함으로 소비량이 선진국에 비하여 낮은 실정이다.

[0005] 따라서, 최근에는 많은 양의 플라이애쉬를 포함한 시멘트 조성물에 대한 연구가 확대되고 있고, 시멘트 재료로서의 중요한 물리적 특성인 유동성, 일축압축강도, 열전도도, 자유유체(free fluid) 함유율 특성 등을 향상시키

기 위한 연구가 확대되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) R.S. Blissett et al, Fuel 97 (2012) pp. 1-23

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 플라이애쉬를 사용한 친환경적 시멘트 대체제에 있어서, 압축강도 및 응결시간을 보다 개선한 무시멘트 결합재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적에 따라, 본 발명은 플라이애쉬(fly ash), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 및 탄산의 알칼리금속염을 포함하는, 무시멘트 결합재를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 상기 무시멘트 결합재는 산업부산물을 재활용하여 제조되므로 친환경적이고, 압축강도가 매우 우수하여 토목, 건축 등 분야에서 시멘트 대체재로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1 내지 3은 실시예 1에서 제조된 결합재들(탄산나트륨 첨가 또는 무첨가)의 압축강도 측정 결과, XRD/NMR 분석 결과, 및 MIP 분석 결과를 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 무시멘트 결합재는 플라이애쉬(fly ash), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 및 탄산의 알칼리금속염을 포함한다.

[0012] 상기 용어 "플라이애쉬"는 석탄을 태운 뒤 발생하는 회분(즉 coal fly ash)을 의미한다.

[0013] 예를 들어, 상기 플라이애쉬는 석탄화력발전소에서 터빈 연료로써 석탄을 태운 뒤 발생하는 회분일 수 있다.

[0014] 상기 플라이애쉬는 일반적인 쓰레기를 소각하여 발생하는 폐기물과는 상이한 물질이다.

[0015] 예를 들어, 상기 플라이애쉬는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 , MnO , 및 SO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 구체적인 예로서, 상기 플라이애쉬는 하기 표 1에 기재된 조성예 1 내지 5 중 어느 하나의 성분 및 함량으로 구성될 수 있다.

표 1

구 분	플라이애쉬의 구성 성분 (중량부)					
	조성예 1	조성예 2	조성예 3	조성예 4	조성예 5	조성예 6
SiO_2	28.5~59.7	37.8~58.5	35.6~57.2	50.2~59.7	48.8~66.0	28.5~66.0
Al_2O_3	12.5~35.6	19.1~28.6	18.8~55.0	14.0~32.4	17.0~27.8	12.5~55.0
Fe_2O_3	2.6~21.2	6.8~25.5	2.3~19.3	2.7~14.4	1.1~13.9	1.1~25.5

CaO	0.5~28.9	1.4~22.4	1.1~7.0	0.6~2.6	2.9~5.3	0.5~28.9
MgO	0.6~3.8	0.7~4.8	0.7~4.8	0.1~2.1	0.3~2.0	0.1~4.8
Na ₂ O	0.1~1.9	0.3~1.8	0.6~1.3	0.5~1.2	0.2~1.3	0.1~1.9
K ₂ O	0.4~4	0.9~2.6	0.8~0.9	0.8~4.7	1.1~2.9	0.4~4.7
P ₂ O ₅	0.1~1.7	0.1~0.3	1.1~1.5	0.1~0.6	0.2~3.9	0.1~3.9
TiO ₂	0.5~2.6	1.1~1.6	0.2~0.7	1.0~2.7	1.3~3.7	0.2~3.7
MnO	0.03~0.2	-	-	0.5~1.4	-	0~1.4
SO ₃	0.1~12.7	0.1~2.1	1.0~2.9	-	0.1~0.6	0~12.7

[0018]

[0019] 상기 조성에 1 내지 6에서 그 외 추가 성분들(BaO, Tb₄O₇, SrO, ZrO₂) 등을 더 포함할 수 있다.

[0020] 또한 상기 무시멘트 결합재를 구성하는 성분 중, 탄산의 알칼리금속염은 탄산나트륨(Na₂CO₃), 탄산칼륨(K₂CO₃), 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0021] 바람직하게는 상기 탄산의 알칼리금속염은 탄산나트륨(Na₂CO₃)일 수 있다.

[0022] 상기 무시멘트 결합재는 플라이애쉬 100 중량부, 수산화칼슘 10 내지 40 중량부, 및 탄산의 알칼리금속염 1 내지 15 중량부를 포함할 수 있다.

[0023] 보다 바람직하게는, 상기 플라이애쉬 100 중량부에 대해서 상기 수산화칼슘을 10 내지 40 중량부의 양으로 사용할 수 있고, 보다 더 바람직하게는 20 내지 30 중량부의 양으로 사용할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 플라이애쉬 100 중량부에 대해서 상기 탄산의 알칼리금속염을 3 내지 10 중량부로 사용할 수 있다.

[0025] 본 발명의 무시멘트 결합재는 플라이애쉬, 수산화칼슘 및 탄산의 알칼리금속염을 적정 비율로 혼합하여 제조된다.

[0026] 이때 배합되는 각 성분들의 비율은 앞서 예시한 바와 같다.

[0027] 상기 무시멘트 결합재(플라이애쉬, 수산화칼슘 및 탄산의 알칼리금속염)는 모두 분말 상태일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 무시멘트 결합재는, 상기 혼합 단계에서 얻어진 혼합물에 물을 첨가하고 혼합하여 슬러리 형태로 얻을 수도 있다.

[0029] 예를 들어, 상기 무시멘트 결합재는, 상기 결합재 혼합물 100 중량부 대비, 물 30 내지 70 중량부를 추가로 포함할 수 있다.

[0030] 상기와 같이, 무시멘트 결합재는 산업부산물을 재활용하여 제조되므로 친환경적이다.

[0031] 또한, 상기 무시멘트 결합재는 탄산의 알칼리금속염을 포함함으로써 결합재의 전체 공극률을 감소시켜 압축강도가 우수하다.

[0032] 예를 들어, 상기 무시멘트 결합재는 경화 후에 20nm 이하의 공극을 가질 수 있다.

[0033] 또한, 상기 무시멘트 결합재는 경화 후에 30 MPa 이상의 압축 강도를 가질 수 있고, 나아가 40 MPa, 더 나아가 50 MPa 이상의 압축 강도를 가질 수 있다.

[0034] 또한 본 발명의 무시멘트 결합재는 일반 포틀랜드 시멘트보다 내황산염 침식에 뛰어난 저항성을 나타낼 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 이하의 실시예에서 사용된 약어의 정의는 다음과 같다.

[0037] - CF : 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 플라이애쉬(fly ash)가 배합된 결합재

[0038] - CNF : 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 탄산나트륨(Na_2CO_3) 및 플라이애쉬(fly ash)가 배합된 결합재

[0039] 이하의 실시예에서는 삼천포 화력발전소, 태안 화력발전소 및 하동 화력발전소에서 수득한 플라이애쉬를 사용하였으며, 이의 구체적인 조성은 다음과 같다:

표 2

[0040]

삼천포 화력발전소		태안 화력발전소		하동 화력발전소	
성분	(중량부)	성분	(중량부)	성분	(중량부)
SiO_2	51.8	SiO_2	56.0	SiO_2	62.2
Al_2O_3	20.0	Al_2O_3	23.9	Al_2O_3	22.8
FeO_3	10.3	FeO_3	7.7	FeO_3	6.0
CaO	10.1	CaO	4.9	CaO	3.1
MgO	2.0	K_2O	1.8	K_2O	1.6
P_2O_5	1.4	MgO	1.3	TiO_2	1.3
TiO_2	1.2	TiO_2	1.3	MgO	1.0
K_2O	1.0	Na_2O	0.8	Na_2O	0.6
SO_3	0.9	SO_3	0.7	SO_3	0.6
Na_2O	0.6	P_2O_5	0.6	P_2O_5	0.3
BaO	0.2	BaO	0.2	BaO	0.1
Tb_4O_7	0.2	SrO	0.1	SrO	0.1
SrO	0.1	MnO	0.1	ZrO_2	0.1

[0041]

[0042] 실시예 1: CNF 결합재의 제조 및 물성 평가

[0043] 플라이애쉬(하동 화력발전소에서 수득) 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 배합된 CF 결합재에, 소량의 Na_2CO_3 를 추가로 배합하여 CNF 결합재를 제조한 뒤 이의 압축강도를 평가하였다. 구체적으로, 하기 표 3과 같이, 플라이애쉬와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 배합하여 여기에 추가로 Na_2CO_3 를 배합 또는 미배합하여 각각의 결합재 샘플을 제조하였다. 이후, 물을 배합하고 60℃ 또는 23℃에서 양생하면서 압축강도시험기(Instron社)에 의해서 압축강도(MPa)를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 4 및 도 1에 나타내었다.

표 3

[0044]

샘플명	결합재 조성 (중량부)			물 (중량부)
	플라이애쉬	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2CO_3	

CF	80	20	0	54
CNF	77	18	5	48.5

[0045]

표 4

[0046]

샘플명		압축강도 (MPa) (표준편차)				
		1일째	3일째	7일째	14일째	28일째
60℃ 양생	CF	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	5.7 (0.6)	6.2 (0.6)	8.3 (0.7)
	CNF	4.2 (0.6)	23 (1)	31 (2)	35 (4)	36 (1)
23℃ 양생	CF_R	경화안됨	경화안됨	경화안됨	경화안됨	경화안됨
	CNF_R	0 (0.0)	1.6 (0.1)	4.9 (0.1)	8.7 (0.1)	12.4 (0.2)

[0047]

[0048]

상기 표 4 및 도 1에서 보듯이, CNF 결합재가 CF 결합재보다 동일 기간 양생시 3~4배 높은 압축강도를 나타내었다. 또한 상온 양생의 경우에도, 60℃ 양생의 CF 결합재보다 높은 압축강도를 나타내었다.

[0049]

또한, 앞서 제조한 CNF 결합재의 XRD 및 NMR 분석 결과를 도 2에 나타내었다. 이를 보면, CNF 결합재가 석영(quartz), 물라이트(mullite), 방해석(calcite)으로 이루어져 있으며, C-S-H 결합(calcium-silicate-hydrate 결합)이 강도를 유지시켜주는 것으로 확인되었다. 이는 일반 포틀랜드 시멘트에서와 거의 동일한 물질이므로 상용화시 장점으로 작용할 수 있다.

[0050]

또한, CNF 결합재에 대해서 MIP(Mercury Intrusion Porosimetry) 분석을 실시하여 그 결과를 도 3에 나타내었다. 이를 보면, 소량의 Na_2CO_3 첨가가 전체 공극률을 감소시키고, 50 nm의 공극을 미세한 공극(20 nm 이하)으로 바꾸는 효과를 내었음을 알 수 있다.

[0051]

실시예 2: Na_2CO_3 의 양에 따른 압축강도 평가 (I)

[0052]

플라이애쉬 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양을 고정시킨채로 Na_2CO_3 의 배합량을 변화시켜가며, 이에 따른 압축강도를 평가하였다. 구체적으로, 삼천포 화력발전소에서 수득한 플라이애쉬와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 하기 표 5와 같이 이들의 양을 고정하면서 Na_2CO_3 의 첨가량을 변화시켜 각각의 각각의 결합재 샘플을 제조하였다. 이후 물을 배합하고 60℃에서 양생하면서 1일째 및 7일째되는 날에 큐브 사이즈 몰드를 이용한 압축강도시험기(Instron社)에 의해서 압축강도(MPa)를 측정하였다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.

표 5

[0053]

샘플명	결합재 조성 (중량부)			물 (중량부)
	플라이애쉬	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2CO_3	
EXP_A1	60	13.2	0	36
EXP_A2	60	13.2	4.7	37.45
EXP_A3	60	13.2	9.4	51.3

[0054]

표 6

샘플명	압축강도 (MPa)	
	1일째	7일째
EXP_A1	0	10.3
EXP_A2	3.7	43.5
EXP_A3	0.2	15.3

상기 표 6에서 보듯이, Na_2CO_3 를 첨가한 결합재의 압축강도가 우수하였으며, 특히 EXP_A2에 해당하는 배합 조성의 결합재의 압축강도가 가장 우수하였다.

실시예 3: Na_2CO_3 의 양에 따른 압축강도 평가 (II)

플라이애쉬 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양을 고정시킨채로 Na_2CO_3 의 배합량을 변화시켜가며, 이에 따른 압축강도를 평가하였다. 구체적으로, 삼천포 화력발전소에서 수득한 플라이애쉬와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 하기 표 7과 같이 이들의 양을 고정하면서 Na_2CO_3 의 첨가량을 변화시켜 각각의 각각의 결합재 샘플을 제조하였다. 이후 물을 배합하고 60°C 에서 양생하면서 3일째 및 7일째되는 날에 큐브 사이즈 몰드를 이용한 압축강도시험기(Instron社)에 의해서 압축강도(MPa)를 측정하였다. 그 결과를 표 8에 나타내었다.

표 7

샘플명	결합재 조성 (중량부)			물 (중량부)
	플라이애쉬	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2CO_3	
EXP_B1	93.3	22.2	1.5	60
EXP_B2	95.5	22.2	2.3	60
EXP_B3	96.3	22.2	4.5	60

표 8

샘플명	압축강도 (MPa)	
	3일째	7일째
EXP_B1	4.8	6.1
EXP_B2	6.0	8.0
EXP_B3	31.3	44.1

상기 표 8에서 보듯이, Na_2CO_3 첨가량에 따라 결합재의 압축강도가 차이를 나타내었으며, 이 중 EXP_B3에 해당하는 배합 조성의 결합재의 압축강도가 가장 우수하게 나타났다.

실시예 4: Na_2CO_3 의 양에 따른 압축강도 평가 (III)

[0067] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양을 고정시킨채로 Na_2CO_3 및 플라이애쉬의 배합량을 변화시켜가며, 이에 따른 압축강도를 평가하였다. 구체적으로, 태안 화력발전소에서 수득한 플라이애쉬와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 하기 표 9와 같이 이들의 양을 고정하면서 Na_2CO_3 의 첨가량을 변화시켜 각각의 각각의 결합재 샘플을 제조하였다. 이후 물을 배합하고 60℃에서 양생하면서 3일째 및 8일째되는 날에 큐브 사이즈 몰드를 이용한 압축강도시험기(Instron社)에 의해서 압축강도(MPa)를 측정하였다. 그 결과를 표 10에 나타내었다.

표 9

샘플명	결합재 조성 (중량부)			물 (중량부)
	플라이애쉬	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2CO_3	
EXP_C1	129.2	29.6	0	80.0
EXP_C2	127.0	29.6	6.1	80.0
EXP_C3	125.4	29.6	7.1	80.0
EXP_C4	124.4	29.6	8.5	80.0
EXP_C5	117.8	29.6	10.6	80.0

[0069]

표 10

샘플명	압축강도 (MPa)	
	3일째	8일째
EXP_C1	5.6	7.7
EXP_C2	34.7	45.9
EXP_C3	31.3	54.6
EXP_C4	38.2	61.1
EXP_C5	39.4	44.7

[0071]

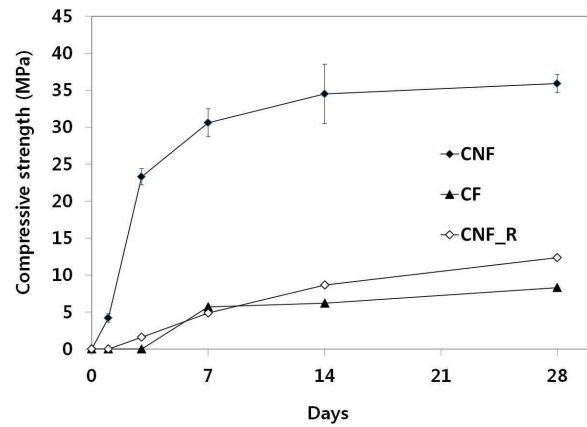
[0072] 상기 표 10에서 보듯이, Na_2CO_3 를 첨가한 결합재의 압축강도가 우수하였으며, 특히 EXP_C4에 해당하는 배합 조성의 결합재의 압축강도가 가장 우수하였다.

산업상 이용가능성

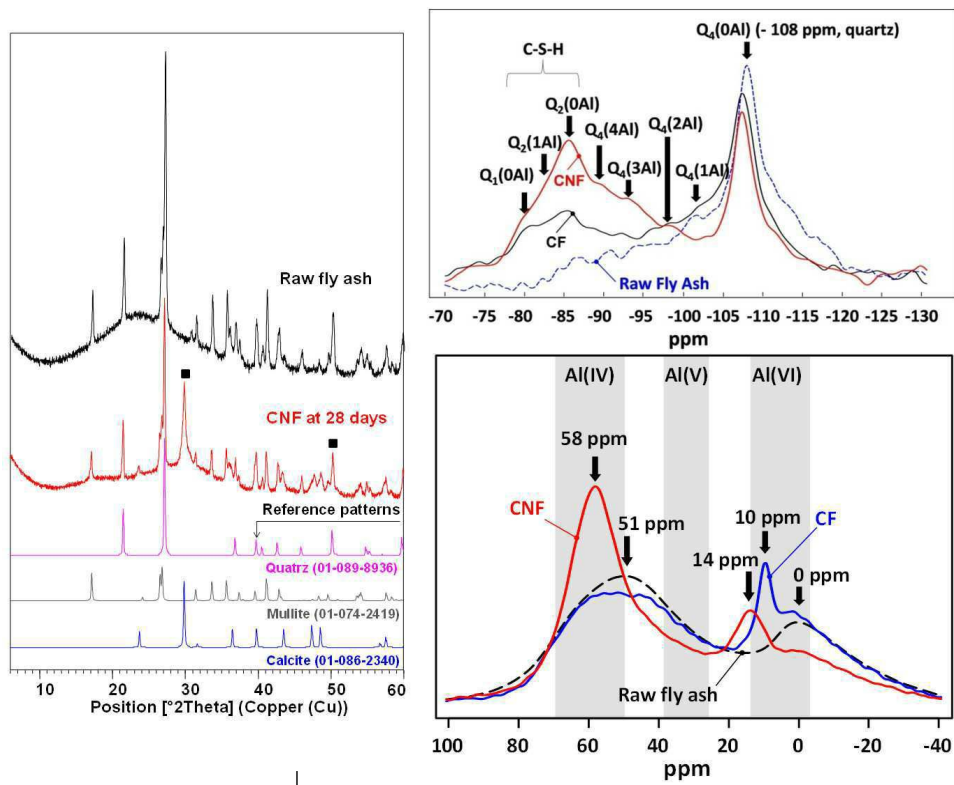
[0073] 본 발명의 무시멘트 결합재는 일반 토목분야, 건축 재료, 경량 골재, 농수산 분야 등에서 시멘트 대체 재료로서 활용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

