



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월08일  
(11) 등록번호 10-1917017  
(24) 등록일자 2018년11월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C04B 7/345 (2006.01) C04B 7/00 (2006.01)  
C04B 7/32 (2006.01) C04B 7/43 (2006.01)  
C04B 7/48 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C04B 7/3453 (2013.01)  
C04B 7/006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7026463
- (22) 출원일자(국제) 2015년01월09일  
심사청구일자 2016년09월23일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월23일
- (65) 공개번호 10-2016-0124896
- (43) 공개일자 2016년10월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2015/070457
- (87) 국제공개번호 WO 2015/124044  
국제공개일자 2015년08월27일
- (30) 우선권주장  
201410060998.4 2014년02월24일 중국(CN)  
201410416928.8 2014년08월22일 중국(CN)
- (56) 선행기술조사문헌  
CN102249576 A\*  
CN102491655 A\*  
US20130152825 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
탕산 폴라 베어 빌딩 메터리얼즈 컴퍼니 리미티드  
중국 허베이 063705, 탕산 환현, 레이창 쟌, 쟌쑤  
174 자오샹시 로드, 장  
장, 쟌쑤  
중국 허베이 063705, 루양산 탕산, 레이창 쟌,  
174 자오샹시 로드
- (72) 발명자  
장, 쟌쑤  
중국 허베이 063705, 루양산 탕산, 레이창 쟌,  
174 자오샹시 로드
- (74) 대리인  
특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 박은주

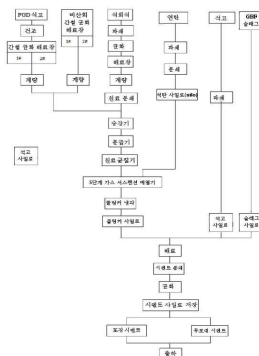
(54) 발명의 명칭 급결 및 급경, 고 벨라이트 설포알루미늄에이트 시멘트 클링커, 이의 응용 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 급결 급경 고 벨라이트 설포알루미늄에이트 시멘트 클링커에 관한 것으로, 일반적으로 급결 급경 고 벨라이트 설포알루미늄에이트 시멘트 클링커 및 상기 클링커의 응용 및 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 클링커는 20 중량% 내지 35 중량%의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub><sup>§</sup>, 3 중량% 내지 9 중량%의 C<sub>4</sub>AF, 37 중량% 내지 47 중량%의 C<sub>2</sub>S, 0.5 중량% 내지

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



4.6 중량%의 f-CaO, 및 14 중량% 내지 26.3 중량%의 CaSO<sub>4</sub>를 포함한다. 클링커의 화학적 조성은 12.9 중량% 내지 16.1 중량%의 SiO<sub>2</sub>, 12 중량% 내지 19 중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 중량% 내지 3 중량%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49 중량% 내지 54 중량%의 CaO, 및 12 중량% 내지 18.43 중량%의 SO<sub>3</sub>이다. 상기 클링커는, 33 중량% 내지 62 중량%의 석회석, 10.5 중량% 내지 28 중량%의 비산화, 및 19 중량% 내지 45 중량%의 FGD 석고를 포함하는 원료(meal)를 로터리 킬른에서 1300 ±50℃의 온도로 하소하여 제조된다. 다양한 강도 등급의 급결 급경 고강도 시멘트 그룹은 26 중량% 내지 97 중량%의 클링커, 3 중량% 내지 19 중량%의 경석고, 및 0 중량% 내지 55 중량%의 수쇄 고로 슬래그(granulated blast furnace slag)를 혼합 및 분쇄하여 제조될 수 있다.

(52) CPC특허분류

**C04B 7/323** (2013.01)

**C04B 7/43** (2013.01)

**C04B 7/48** (2013.01)

**Y02P 40/148** (2015.11)

**Y02W 30/94** (2015.05)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

$C_4A_3^{\bar{S}}$ ,  $C_4AF$ ,  $C_2S$  및  $CaSO_4$ 를 포함하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커로서, 상기 클링커는 20 중량% 내지 35 중량%의  $C_4A_3^{\bar{S}}$  및 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO를 함유하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 클링커는 20 중량% 내지 35 중량%의  $C_4A_3^{\bar{S}}$ , 3 중량% 내지 9 중량%의  $C_4AF$ , 37 중량% 내지 47 중량%의  $C_2S$ , 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO, 및 14 중량% 내지 26.3 중량%의  $CaSO_4$ 를 포함하고, 나머지는 소수의 부가적인 상(minor additional phases)인 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**청구항 3**

제2항에 있어서,  $\leq 7$  중량%의 소수의 부가적인 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**청구항 4**

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 소수의 부가적인 상은  $MgO$ ,  $CaO \cdot TiO_2$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $K_2SO_3$  또는 이들 중 2종 이상의 광물 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**청구항 5**

제2항에 있어서, 상기 클링커는 12.9 중량% 내지 16.1 중량%의  $SiO_2$ , 12 중량% 내지 19 중량%의  $Al_2O_3$ , 1 중량% 내지 3 중량%의  $Fe_2O_3$ , 49 중량% 내지 54 중량%의  $CaO$ , 및 12 중량% 내지 18.43 중량%의  $SO_3$ 의 주성분을 포함하고, 나머지는 소수의 부가적인 성분인 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**청구항 6**

제5항에 있어서,  $\leq 4$  중량%의 소수의 부가적인 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**청구항 7**

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 소수의 부가적인 성분은  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  또는 이들 중 2종 이상의 산화물 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**청구항 8**

다음의 단계를 포함하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 제조방법:

(1) 원료(raw materials, 毛料)의 제조: 제1항의 상기 상(phase) 조성에 따라, 원료의 비율을 계산하는 단계, 여기서, 상기 원료는 33 중량% 내지 62 중량%의 석회석, 10.5 중량% 내지 28 중량%의 비산회, 및 19 중량% 내지 45 중량%의 배연탈황(FGD) 석고를 포함함;

(2) 원료 분말(raw meal, 生料)의 제조: 상기 (1) 단계의 원료를 분쇄하고 균질화하여 규정된 분말도(specified fineness)를 갖는 원료 분말을 얻는 단계; 및

(3) 하소: 상기 클링커는 상기 (2) 단계에서 제조된 원료 분말을 로터리 킬른(rotary kiln)에서  $1300 \pm 50^\circ\text{C}$ 로 하소하여 제조되는 단계.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 (1) 단계의 석회석의 일부 또는 전부는 염소 알칼리 산업(chlor-alkali industry)으로부터의 알칼린 잔여물(alkaline residue), 스틸 슬래그(steel slag), 카바이드 슬래그(carbide slag), 또는 이들 중 2종 또는 3종의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 상기 클링커가 49 중량% 내지 54 중량%의 CaO를 함유하도록 조절되는 것이 요구되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 상기 (1) 단계의 비산회의 일부 또는 전부는 보크사이트(bauxite), 보크사이트 미광(tailing of bauxite), 석탄 맥석(coal gangue), 고령토, 유동층 연소 슬래그(fluidized bed combustion slag), 점토(clay), 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 상기 클링커가 12 중량% 내지 19 중량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 함유하도록 조절되는 것이 요구되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서, 상기 (1) 단계의 FGD 석고는 일부 또는 전부는 경석고, 천연 이수석고, 반수 석고(hemihydrate gypsum), 인산 석고(phosphogypsum), 불소 석고(fluorgypsum), 황산알루미늄(aluminum sulfate),  $\text{CaSO}_4$ 가 풍부한 산업 폐기물, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 상기 클링커가 12 중량% 내지 18.43 중량%의  $\text{SO}_3$ 를 함유하도록 조절되는 것이 요구되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 12**

클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분, 및 보충 시멘트 원료를 혼합 및 분쇄하여 생산되는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커로서, 상기 시멘트는 다음을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커:

(1) 상기 클링커는 제1항의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커이고; 상기 응결 조절과 강도 촉진 성분은 경석고(anhydrite)이며; 상기 보충 시멘트 원료는 수쇄 고로(granulated blast furnace, GBF) 슬래그이고;

(2) 상기 시멘트는 26 중량% 내지 97 중량%의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커, 3 중량% 내지 19 중량%의 경석고, 및 0 중량% 내지 55 중량%의 GBF 슬래그를 혼합 및 분쇄하여 제조되며;

(3) 목적하는 강도 등급에 따라, 클링커의 비율은 26 중량% 내지 97 중량%의 범위 내에서 결정되고; 경석고 및 GBF 슬래그의 비율은 미니 그라인딩 밀 테스트(mini grinding mill tests)의 실험 결과에 상기 시멘트가 다음의 특성을 갖도록 상기 범위 내로 맞춰짐:

초결 시간이 9분 내지 30분, 종결 시간이 11분 내지 40분, 2시간 굽힘 강도(flexural strength)가 1.8 MPa 내지 4.6 MPa, 2시간 압축 강도(compressive strength)가 4.9 MPa 내지 25.6 MPa, 28일 굽힘 강도가 6.3 MPa 내지 11.8 MPa, 28일 압축 강도가 45.1 MPa 내지 92.7 MPa, 28일 자유 팽창이 0.012% 내지 0.078%, 공기 중에서 21일 한정 팽창(restrained expansion)이 0.001% 내지 0.033%이고, 물에서 28일 한정 팽창이 0.009% 내지 0.055%.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 경석고는 일부 또는 전부가 FGD 석고, 천연 이수석고, 반수석고, 인산 석고(phosphogypsum), 불소 석고(fluorgypsum), 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 상기 GBF 슬래그는 일부 또는 전부가 비산회, 스틸 슬래그(steel slag), Fe-미광(tailing of iron ore), 석회석, 백운석, 사암, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있는 것을 특징으로 하는 급결

및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커.

**청구항 15**

다음의 단계를 포함하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 제조방법:

(1) 원료 분말의 제조: 33 중량% 내지 62 중량%의 석회석은 원료 분쇄기에서 분쇄한 후 10.5 중량% 내지 28 중량%의 비산회 및 19 중량% 내지 45 중량%의 FGD 석고와 혼합하고, 상기 원료는 공기 분산(air-separated) 및 균질화하여 원료 분말을 얻는 단계;

(2) 클링커의 제조: 상기 (1) 단계에서 제조된 원료 분말을 로터리 킬른에서  $1300 \pm 50^\circ\text{C}$ 의 온도에서 하소하여 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO를 함유하는 클링커를 생산하는 단계;

(3) 시멘트의 제조: 제12항의 (2) 단계의 비율 및 목적하는 강도 등급에 따라, 상기 시멘트를 제조하기 위해 사용되는 클링커가 선택되고; 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료의 화학적 조성으로, 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료의 비율이 미니 그라인딩 밀 테스트(mini grinding mill tests)로 결정되며; 미니 그라인딩 밀 테스트의 실험 결과 및 경험(experiences)을 바탕으로, 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료의 비율을 결정하고, 상기 시멘트는 구성 성분을 혼합하고  $\geq 450\text{m}^2/\text{kg}$ (블레인 값(Blaine value))의 비표면적을 갖는 분말로 분쇄하여 제조하는 단계.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 (3) 단계의 혼합 및 분쇄 전에 응결 시간을 단축시키고 조기 강도를 개선시키기 위해 0.1 중량% 내지 0.3 중량%의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 상기 시멘트에 첨가되는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 제조방법.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 응결 시간을 연장시키고 말기 강도(later strength)를 개선시키기 위해 0.2 중량% 내지 0.5 중량%의 시트르산을 상기 시멘트에 첨가하는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 제조방법.

**청구항 18**

제16항에 있어서, 상기  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 일부 또는 전부가  $\text{LiOH}$  또는  $\text{LiCl}$ 로 대체될 수 있는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 제조방법.

**청구항 19**

제17항에 있어서, 상기 시트르산은 일부 또는 전부가 시트르산 나트륨(sodium citrate) 또는 글루콘산 나트륨(sodium gluconate)으로 대체될 수 있는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 제조방법.

**청구항 20**

클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료를 혼합 및 분쇄하여 제조되며, 제1항의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커, 경석고, 및 GBF 슬래그의 중량비는 각각 5 중량% 내지 12 중량%, 17 중량% 내지 18 중량%, 및 71 중량% 내지 78 중량%이고;

목적하는 강도 등급을 위해, 클링커의 비율은 5 중량% 내지 12 중량%의 범위 내에서 결정되며, 미니 그라인딩 밀 테스트의 실험 결과를 바탕으로(mini grinding mill tests), 경석고 및 GBF 슬래그의 비율은 상기 시멘트가 다음의 특성을 갖도록 이전 단락에 언급된 상기 범위 내로 맞춰지고: 초결 시간이  $\leq 43$ 분, 종결 시간이  $\leq 53$ 분, 28일 굽힘 강도가 11.9 MPa 내지 12.8 MPa, 28일 압축 강도가 79 MPa 내지 82.5 MPa, 28일 자유 팽창이 0.10% 내지 0.12%, 공기 중에서 21일 한정 팽창이 0.001% 내지 0.002%이고, 물에서 28일 한정 팽창이 0.017% 내지 0.022%인 것을 특징으로 하는, 제12항에 따른 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 상기 클링커는 1.17 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO를 포함하는 것을 특징으로 하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 건축재료 분야에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커 및 상기 클링커의 응용 및 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 수십 년 간, 초조강(high early strength) 및 고 벨라이트의 설포알루미네이트와 결합한 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트는 낮은 에너지 소비, 저탄소 배출 및 고성능의 장점으로 인해 주목받는 연구가 되었다. 많은 대학, 연구원 및 기업은 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트에 대한 수많은 연구를 수행하여 많은 연구 개발을 성취하였다. 그러나, 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 대량생산에 관한 것은 없었다. 연구 자료에 따라, 대부분의 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 약 10 중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 약 20 중량%의 SiO<sub>2</sub>의 전형적인 산화 조성물을 갖는다. 이들 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 통상적인 설포알루미네이트 시멘트 클링커보다 조기 및 말기 압축 강도가 훨씬 낮다. 이는 설포알루미네이트 시멘트 클링커에 대해 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 원료 배합이 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 원료 배합 이론을 그대로 사용하고; 석회 포화 계수 *C<sub>m</sub>*이 1.0으로 설정되며 알루미늄 대 황의 비율 *P<sub>A</sub>*가 3.82로 설정되기 때문이다. 따라서, 고 실리콘 및 저 알루미늄의 저급 원료 분말(raw meal)을 사용하여 고 강도 고 벨라이트 칼슘 설포알루미네이트 시멘트 클링커를 생산하기 어렵다. 중국 산업의 급속한 발전에 따라, 생산된 대량 산업 폐기물이 매립지 또는 연못에 폐기되고, 이는 심각한 환경 문제와 자원 낭비를 초래한다. 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트는 다양한 종류의 산업 폐기물을 대량으로 소비할 수 있으며, 이는 산업 폐기물을 이용하여 새로운 종류의 시멘트를 생산하는 혁신적인 콘셉트이다. 이는 원료의 적합성(adaptability)을 개선시키고 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 분야의 제품 개발에 중요하다.

[0003] 한편, 에너지 절약 및 배출 감소는 중국의 중요한 국가 정책이다. 주택산업화에 대한 시급한 요구가 있으며, 핵심 기술 중 하나는 빔(beams), 슬래브(slabs) 및 컬럼(columns)과 같은 주요 부품의 표준화 설계와 조립식화(prefabrication)이다. 통상적인 조립화 방법은 포틀랜드 시멘트와 증기 양생 콘크리트(steam-cure concrete)를 사용하는 것이다. 이 방법은 고 에너지 소비, 심각한 오염, 고강도의 노동 및 낮은 생산 효율의 몇 가지 단점을 갖는다. 저비용의 급결 및 급경 시멘트를 개발하는 것은 증기 양생, 특히 석탄을 사용한 스팀 보일러를 갖는 증기 양생을 생략하고, 자동화된 생산을 실현하여 생산 효율을 개선시키고, 에너지 절약 및 배출 감소시켜 건축 사업의 지속가능한 개발을 위해 중요하다.

[0004] 설포알루미네이트 시멘트는 중국의 연구원들에 의해 개발된 특별한 시멘트이다. 주성분 상(phases)은 설포알루미네이트(C<sub>4</sub>A<sub>3</sub><sup>S</sup>)와 벨라이트(C<sub>2</sub>S)이고; 전자의 비율은 약 60 중량% 내지 70 중량%이고, 후자의 비율은 20 중량% 내지 30 중량%이다. 설포알루미네이트 시멘트는 급결 및 급경, 고강도, 미팽창, 우수한 내동성(frost resistance), 저투과성, 우수한 내부식성과 같은 많은 장점을 갖기 때문에, 특별한 건축 재료 및 콘크리트 제품 등에 특유의 응용이 있다. 고품질의 천연 석고와 보크사이트(bauxite)는 설포알루미네이트 시멘트를 제조하기 위한 원료이다. 보크사이트가 점점 부족해지고, 설포알루미네이트 시멘트의 원가와 가격이 현저하게 상승함에 따라, 토목 공사에서 시멘트의 사용이 감소되는 결과를 야기하였다. 많은 제조업자들은 운영의 어려움에 직면하였고, 저비용 고성능의 설포알루미네이트 시멘트를 개발하기 위한 요구가 시급하다. 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트는 저에너지 소비와 저탄소 배출의 장점을 가지며, 최근 주목받는 연구 과제 중 하나가 되었다. 게다가, 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 또 다른 장점은 비산화, FGD 석고 및 다른 산업 폐기물을 사용함으로써 생산될 수 있으나, 설포알루미네이트 시멘트의 제조는 고품질의 석고와 보크사이트를 필요로 한다. 중국 산업의 급속한 발전에 따라, 대량의 산업 폐기물이 매립지 또는 연못에 폐기되고, 이는 심각한 환경 문제와 자원 낭비를 초래한다. 이는 산업 폐기물을 사용하여 새로운 종류의 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트를 생산하는 큰 잠재력을 창출한다. 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 개발은 에너지 절약 및 배출 감소에 엄청난 기여를 하며, 시멘트 산업에 새로운 기회를 제공할 것이다.

[0005] 설포알루미네이트 시멘트는 중국 건축재료 아카데미(china building materials academy)의 연구원에 의해 거의

40년 전에 개발되었다. 일반 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 약 30 중량%의  $Al_2O_3$  및 약 10 중량%의  $SiO_2$ 를 함유한다. 중국 건축재료 아카데미의 시멘트 연구부의 실험 결과에 따르면, 설포알루미네이트 시멘트 클링커의  $C_4A_3^{\bar{S}}$  대  $\beta-C_2S$  비율이 80:20에서 60:40으로 감소함에 따라, 시멘트 페이스트(pastes)의 3일 압축 강도가 연속적으로 약 10MPa 감소 시킨다. 이는 클링커에서  $Al_2O_3$  함량의 감소와  $SiO_2$  함량의 증가가 압축 강도의 대규모 감소를 비례하여 초래함을 나타낸다. 고 알루미늄과 저 실리콘의 고품질의 보크사이트를 사용하는 것은 고품질의 설포알루미네이트 시멘트를 제조하는 주된 접근방법이며, 많은 설포알루미네이트 시멘트 공장의 장기적인 생산 데이터는 이런 연구 결과에 부합한다. 저 알루미늄 고 실리콘의 보크사이트를 사용하여 고품질의 설포알루미네이트 시멘트를 생산하는 것은 시멘트 산업에서 주목받는 연구 과제가 되었고, 이는 비교적 높은  $\beta-C_2S$  함량을 가지므로, 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트로 불린다. 연구 자료에 따라, 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 시멘트 페이스트의 조기 및 말기 압축 강도가 통상적인 설포알루미네이트 시멘트보다 훨씬 낮다. 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트는 비교적 포틀랜드 시멘트에 가까운 기계적 특성을 나타내고 통상적인 설포알루미네이트 시멘트로서 급결 급경 특성을 갖지 않는다. 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 원료 분말 배합은 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 원료 분말 배합 이론을 그대로 사용하고; 석회 포화 계수  $C_m$ 이 1.0으로 설정되며 알루미늄 대 황의 비율  $P$ 가 3.82로 설정된다. 따라서, 고 실리콘 및 저 알루미늄의 저급 보크사이트를 사용하여 고강도 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커를 생산하는 것은 어렵다. 잘 정립된 이론이 없기 때문에 이 연구 분야는 제자리걸음을 하였다. 산업 폐기물과 저급 원료를 사용하여 고품질의 설포알루미네이트 시멘트를 생산하기 위해, 클링커 배합의 통상적인 이론은 개선되어야 한다.

[0006] 미국의 P.K. Mehta는 1978년 7월/8월 정기 간행물 “Cement Technology”의 144-160 페이지 및 1980년 5월 정기 간행물 “Cement Technology”의 166-177 페이지에 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커에 대한 연구를 보고하였다. 클링커는 20 중량%의 ye'elinite ( $C_4A_3^{\bar{S}}$ ), 20 중량%의 칼슘 설페이트( $CaSO_4$ ), 45 중량%의 벨라이트( $C_2S$ ), 15 중량%의 테트라칼슘 알루미늄 페라이트( $C_4AF$ ) 및 <0.5 중량%의 f-CaO를 포함한다. Mehta의 클링커와 제3 계열 시멘트(third series cement)로 불리는 중국 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 차이는 전자가 비교적 더 높은 칼슘 설페이트 함량을 갖는다는 것이다. Mehta의 간행물에서 클링커 No. 5는  $CO_2$  방출 감소의 요건을 만족하는 것으로 보이고 포틀랜드 시멘트의 특성과 유사하다. 그러나, Mehta가 개발한 클링커는 시장에서 결코 이용가능하지 않으며, 이의 상용화에 대한 보고도 없었다.

[0007] 프랑스 회사, Lafarge는 중국 특허 CN102745918A호에 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커를 개시하였다. 이 클링커는 5 중량% 내지 25 중량%의  $C_2A_xF_{(1-x)}$ , 15 중량% 내지 35 중량%의  $C_4A_3^{\bar{S}}$ , 40 중량% 내지 75 중량%의  $C_2S$ 의 주성분 상(phases)을 포함한다. 일부 소수 성분은 클링커를 하소할 때 첨가제로서 첨가되어 클링커의 특성을 맞추고  $C_2S$ 의 일부가  $\alpha-C_2S$ 의 형태로 존재하도록 한다. 상기 특허의 실험 데이터에 따르면, 조기 강도는 비교적 낮고 말기 강도도 높지 않다. 클링커의 특성과 고성능의 요건 사이에는 여전히 큰 갭이 존재한다.

[0008] 설포알루미네이트 시멘트는 급결 및 급경의 고강도의 특성을 가지지만, 장기간 강도의 증가는 비교적 작다. 또한, 생산은 대량의 고품질 보크사이트, 석고, 석회석 및 다른 자원을 필요로 한다. 대조적으로, 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 생산에 있어서, 보크사이트, 석회석 및 다른 원료는 고품질일 필요는 없다. 그러나, 현재 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트는 비교적 포틀랜드 시멘트에 가까운 기계적 특성을 가지고 급결 및 급경의 특성을 갖지 않으며 통상적인 설포알루미네이트 시멘트와 같이 높은 조기 및 말기 강도를 갖는다. 시멘트 산업은 고성능 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트를 기다리고 있으며, 이는 대량의 산업 폐기물을 사용하여 제조될 수 있고, 저비용이며, 저에너지 소비 및 낮은  $CO_2$  배출을 나타내고, 설포알루미네이트 시멘트보다 더 빠른 경화(hardening)와 높은 조기 및 말기 강도를 나타낸다. 이는 또한 시멘트 산업의 주요 기술적 장애들 중 하나이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커 및 상기 클링커의 응용 및 제조방법에 관한 것이다. 이는, 설포알루미네이트 시멘트에 대한 통상적인 배합 방법을 넘어서는, 적당량의 f-CaO와  $CaSO_4$ 를

첨가하여 f-CaO,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_2S$  및  $CaSO_4$  사이의 상호작용을 이용하고 서로 간의 반응을 촉진하는 혁신적인 콘셉트이다. 이 기술은, 각각 23.5 MPa, 27.6 MPa 및 73 MPa의 2시간, 4시간 및 28일 압축 강도를 갖는 새로운 종류의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커를 생산한다. 더욱이, 클링커를 이용하여 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 및 이의 제조방법을 개발한다. 본 발명은 고강도 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트를 제조하는 기술을 실현하고, 이는 저비용, 저에너지 소비 및 낮은  $CO_2$  배출을 나타낸다.

[0010] 본 발명은 고반응성의 클링커, 수화과정에서 f-CaO,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_2S$  및  $CaSO_4$  사이의 상호작용 및 첨가된 보충 시멘트 원료의 활성화를 이용하여 고성능 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트를 제조하는 기술을 개시한다. 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트는 고성능의 급결 및 급경, 높은 말기 강도, 우수한 유동성(workability), 우수한 내동성(frost resistance), 우수한 내부식성 및 저투과성을 나타내고, 2시간, 7일 및 28일의 압축 강도가 각각 25.6 MPa, 58.6 MPa 및 92.7 MPa에 이른다.

[0011] 본 발명에서 사용된 구성 성분 상(phases)의 명칭 및 약어는 다음과 같다: 칼슘 설포알루미네이트 ( $C_4A_3\bar{S}$ ), 디칼슘 실리케이트(dicalcium silicate,  $C_2S$ ), 테트라칼슘 알루미늄 페라이트(tetracalcium alumino ferrite,  $C_4AF$ ), 칼슘 티타네이트(calcium titanate, CT), 유리 석회(free lime, f-CaO), 겔레나이트(gehlenite,  $C_2AS$ ), 및 도데카칼슘 헵타-알루미네이트(dodecacalcium hepta-aluminate,  $C_{12}A_7$ ).

[0012] 본 발명의 클링커에서 광물 조성은 다음과 같이 계산될 수 있다:

[0013]  $w(C_4A_3\bar{S}) = 1.99[w(Al_2O_3) - 0.64 w(Fe_2O_3)]$

[0014]  $w(C_2S) = 2.87 w(SiO_2)$

[0015]  $w(C_4AF) = 3.04 w(Fe_2O_3)$

[0016]  $w(CaSO_4) = 1.7 [w(SO_3) - 0.13w(C_4A_3\bar{S})]$

[0017]  $w(CT) = 1.7 w(TiO_2)$

[0018]  $w(f-CaO) = w(CaO) - 0.55[w(Al_2O_3) - 0.64 w(Fe_2O_3)] - 1.87w(SiO_2) - 1.4w(Fe_2O_3) - 0.7[w(TiO_2) + w(SO_3)]$

[0019] 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커를 배합하기 위한 절대값(modulus values)은 다음과 같이 표현될 수 있다:

[0020] 석회 포화 계수: 
$$Cm = \frac{w(CaO) - 0.7[w(TiO_2) + w(SO_3)]}{1.87 w(SiO_2) + 0.55[w(Al_2O_3) - 0.64 w(Fe_2O_3)] + 1.4 w(Fe_2O_3)}$$

[0021] 알루미늄 대 황의 비율: 
$$P = \frac{w(Al_2O_3) - 0.64w(Fe_2O_3)}{w(SO_3)}$$

**과제의 해결 수단**

[0022] 상술한 기술적 문제점을 해결하기 위해, 본 발명에 다음의 방법들을 적용하였다:

[0023] 1. 클링커

[0024] 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 다음의 주성분 상(phases)을 포함한다:  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_4AF$ ,  $C_2S$  및  $CaSO_4$ . 특히, 상기 클링커는 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO를 함유한다.

[0025] 상기 클링커는 20 중량% 내지 35 중량%의  $C_4A_3\bar{S}$ , 3 중량% 내지 9 중량%의  $C_4AF$ , 37 중량% 내지 47 중량%의  $C_2S$ ,



0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO 및 14 중량% 내지 26.3 중량%의 CaSO<sub>4</sub>를 포함한다. 나머지는 소수의 부가적인 상(phases)이다.

- [0026] 상기 클링커는 ≤7 중량%의 소수의 부가적인 상을 포함한다.
- [0027] 상기 클링커의 소수의 부가적인 상은 MgO, CaO·2, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 또는 이들 중 2종 이상의 광물 혼합물을 포함한다.
- [0028] 상기 클링커는 다음의 주성분을 포함한다: 12.9 중량% 내지 16.1 중량%의 SiO<sub>2</sub>, 12 중량% 내지 19 중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 중량% 내지 3 중량%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49 중량% 내지 54 중량%의 CaO 및 12 중량% 내지 18.43 중량%의 SO<sub>3</sub>. 나머지는 소수의 부가적인 성분이다.
- [0029] 상기 클링커는 ≤4 중량%의 소수의 부가적인 성분을 포함한다.
- [0030] 상기 클링커의 소수의 부가적인 성분은 MgO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, 또는 이들 중 2종 이상의 산화물 혼합물을 포함한다.
- [0031] 2. 클링커의 제조방법
- [0032] 상기 제조방법은 다음의 단계를 포함한다:
- [0033] (1) 원료(raw material, 毛料)의 준비: 33 중량% 내지 62 중량%의 석회석, 10.5 중량% 내지 28 중량%의 비산회, 및 19 중량% 내지 45 중량%의 FGD 석고의 비율로 원료를 준비하는 단계;
- [0034] (2) 원료 분말(raw meal, 生料)의 제조: 상기 (1)의 원료를 분쇄하고 균질화하여 규정된 분말도(specified fineness)를 갖는 원료 분말을 얻는 단계;
- [0035] (3) 하소: 상기 클링커는 상기 (2) 단계에서 제조된 원료 분말을 로터리 킬른(rotary kiln)에서 1300±50℃로 하소하여 제조되는 단계.
- [0036] “(1) 단계의 원료의 준비 단계”에서 석회석은 일부 또는 전부가 염소 알칼리 산업(chlor-alkali industry)으로부터의 알칼린 잔여물(alkaline residue), 스틸 슬래그(steel slag), 카바이드 슬래그(carbide slag), 또는 이들 중 2종 또는 3종의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 상기 클링커가 49 중량% 내지 54 중량%의 CaO를 함유하도록 조절되는 것이 요구된다.
- [0037] 상기 “(1) 단계의 원료의 제조”에서 비산회는 일부 또는 전부가 보크사이트(bauxite), 보크사이트 미광(tailing of bauxite), 석탄 맥석(coal gangue), 고령토, 유동층 연소 슬래그(fluidized bed combustion slag), 점토(clay), 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 상기 클링커가 12 중량% 내지 19 중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하도록 조절되는 것이 요구된다.
- [0038] 상기 “(1) 단계의 원료의 제조”에서 FGD 석고는 일부 또는 전부가 경석고, 천연 이수석고, 불소 석고, 반수 석고, 인산 석고, 황산알루미늄, CaSO<sub>4</sub>가 풍부한 산업 폐기물, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 클링커가 12 중량% 내지 18.43 중량%의 SO<sub>3</sub>를 함유하도록 조절되는 것이 필요하다.
- [0039] 3. 클링커로 제조되는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트
- [0040] (1) 상기 시멘트는 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료를 혼합 및 분쇄하여 제조되고, 여기에서,
- [0041] i. 상기 클링커는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커이고; 상기 응결 조절과 강도 촉진 성분은 경석고이며; 상기 보충 시멘트 원료는 GBF 슬래그이고;
- [0042] ii. 상기 시멘트는 26 중량% 내지 97 중량%의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커, 3 중량% 내지 19 중량%의 경석고, 및 0 중량% 내지 55 중량%의 GBF 슬래그를 혼합 및 분쇄하여 제조되며;
- [0043] iii. 상기 조성을 바탕으로, 클링커, 경석고 및 GBF 슬래그의 비율은 미니 그라인딩 밀 테스트(mini grinding mill tests)의 실험 결과에 근거하여 그라운드 시멘트(ground cement)가 다음의 특성을 갖도록 맞춰짐:
- [0044] 초결 시간(initial setting time): 9분 내지 30분, 종결 시간(final setting time): 11분 내지 40분, 2시간 굽힘 강도: 1.8 MPa 내지 4.6 MPa, 2시간 압축 강도: 4.9 MPa 내지 25.6 MPa, 28일 굽힘 강도: 6.3 MPa 내지

11.8 MPa, 28일 입축 강도: 45.1 MPa 내지 92.7 MPa, 28일 자유 팽창: 0.012% 내지 0.078%, 공기 중에서 21일 한정 팽창: 0.001% 내지 0.033%, 및 물에서 28일 한정 팽창: 0.009% 내지 0.055%.

[0045] (2) 상기 시멘트의 클링커는 다음의 성분 상(constituent phases)을 포함한다: 20 중량% 내지 35 중량%의  $C_4A_3^{\bar{5}}$ , 3 중량% 내지 9 중량%의  $C_4AF$ , 37 중량% 내지 47 중량%의  $C_2S$ , 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO 및 14 중량% 내지 26.3 중량%의  $CaSO_4$ .

[0046] (3) 상기 시멘트의 클링커는 다음의 구성 성분을 포함한다: 12.9 중량% 내지 16.1 중량%의  $SiO_2$ , 12 중량% 내지 19 중량%의  $Al_2O_3$ , 1 중량% 내지 3 중량%의  $Fe_2O_3$ , 49중량% 내지 54 중량%의 CaO 및 12 중량% 내지 18.43 중량%의  $SO_3$ .

[0047] (4) 상기 시멘트의 경석고는 일부 또는 전부가 FGD 석고, 천연 이수석고, 반수석고, 인산 석고, 불소 석고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 상기 시멘트의 성능에 대한 이들 물질의 효과가 동일하게 유지되도록 조절이 필요하다.

[0048] (5) 상기 시멘트의 GBF 슬래그는 일부 또는 전부가 비산화, 스틸 슬래그, Fe-미광(tailing of iron ore), 석회석, 백운석, 사암, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있고; 종류 및 대체 비율은 상기 시멘트의 성능에 대한 이들 물질의 효과가 동일하게 유지되도록 조절이 필요하다.

[0049] 4. 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 제조방법

[0050] (1) 상기 제조방법은 다음의 단계를 포함한다:

[0051] i. 원료 분말(raw meal, 生料)의 제조: 33 중량% 내지 62 중량%의 석회석을 분쇄기(raw mill)에서 분쇄한 다음 10.5 중량% 내지 28 중량%의 비산화 및 19 중량% 내지 45 중량%의 FGD 석고와 혼합하고; 원료(raw materials)를 공기 분리하고(air-separated) 균질화하여 원료 분말을 수득하는 단계;

[0052] ii. 클링커의 제조: 상기 (i) 단계에서 수득한 원료 분말을 로터리 킬른에서  $1300 \pm 50^\circ C$ 의 온도로 하소하여 클링커를 제조하는 단계, 여기서, 상기 클링커는 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO를 함유하고;

[0053] iii. 시멘트의 제조: 목적하는 강도 등급에 따라, 시멘트를 제조하기 위해 사용되는 클링커가 선택되고; 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료의 화학적 조성으로, 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료의 비율이 미니 그라인딩 밀 테스트로 결정되고; 미니 그라인딩 밀 테스트의 실험 결과 및 경험을 바탕으로, 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료의 비율이 결정되며; 상기 시멘트는 구성 성분을 혼합하고  $\geq 450m^2/kg$ (블레인 값)의 비표면적을 갖는 분말로 분쇄하여 제조하는 단계.

[0054] (2) 상기 제조방법의 (iii) 단계에서, 혼합 및 분쇄 전에, 응결 시간을 단축시키고 조기 강도를 개선시키기 위해 0.1 중량% 내지 0.3 중량%의  $Li_2CO_3$ 를 시멘트에 첨가한다.

[0055] (3) 상기 제조방법의 (iii) 단계에서, 응결 시간을 연장시키고 말기 강도를 개선시키기 위해 0.2 중량% 내지 0.5 중량%의 시트르산을 상기 시멘트에 첨가한다.

[0056] (4) 상기 시멘트에 첨가된  $Li_2CO_3$ 는 일부 또는 전부가 LiOH 또는 LiCl로 대체될 수 있다.

[0057] (5) 상기 시멘트에 첨가된 시트르산은 일부 또는 전부가 시트르산 나트륨(sodium citrate) 또는 글루콘산 나트륨(sodium gluconate)으로 대체될 수 있다.

[0058] 5. 상기 클링커로 제조되는 높은 말기 강도의 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트

[0059] 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료를 혼합 및 분쇄하여 제조하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 실험 작업에서, 시멘트에서의 클링커 비율이 감소하면 시멘트의 조기 강도와 급결 및 급경 성능이 감소되는 것을 확인하였다. 그러나, 낮은 클링커 함량을 갖는 시멘트는, 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료의 적합한 비율을 가질 때, 상대적으로 높은 말기 강도를 나타낼 수 있다. 이는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커에서 새로운 종류의 성분 상이 높은 반응성을 나타내고, 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분, 및 보충 시멘트 원료의 상호 간 활성화는 중요한 역할을 한다.

- [0060] 따라서, 낮은 클링커 함량을 갖는 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트는, 본 발명의 중요한 발견 중 하나이다.
- [0061] 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 제조에 있어서, 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커, 경석고, 및 GBF 슬래그의 중량비는 각각 5 중량% 내지 12 중량%, 17 중량% 내지 18 중량%, 및 71 중량% 내지 78 중량%이다.
- [0062] 목적하는 강도 등급을 위해, 클링커의 비율은 5 중량% 내지 12 중량%의 범위에서 결정된다. 미니 그라인딩 밀 테스트의 실험 결과를 바탕으로, 경석고와 GBF 슬래그의 비율은 상기 시멘트가 다음의 특성을 갖도록 지정된 범위(predefined range) 내에서 조정된다: 초결 시간이  $\leq 43$ 분, 종결 시간이  $\leq 53$ 분, 28일 급결 강도가 11.9 MPa 내지 12.8 MPa, 28일 압축 강도가 79 MPa 내지 82.5 MPa, 28일 자유 팽창이 0.10% 내지 0.12%, 공기 중에서 21일 한정 팽창이 0.001% 내지 0.002%이고, 물에서 28일 한정 팽창이 0.017% to 0.022%이다.
- [0063] 본 발명의 혁신적인 돌과 기술은 소량의 f-CaO가 필수 성분 상 중 하나로 클링커에 도입되는 것이다. 현재 이론에 따르면, 포틀랜드 시멘트 클링커에서 더 많은 C<sub>3</sub>S를 형성하기 위해서는, f-CaO의 함량이 1.5 중량%를 초과하는 것을 허용하지 않는다. 만약 그렇지 않으면 시멘트의 안정성에 잠재적인 문제를 야기할 수 있다. 설포알루미네이트 시멘트 클링커에서, f-CaO의 함량은 0.2 중량%를 초과하는 것을 허용하지 않는데, 이는 너무 많은 f-CaO가 시멘트 페이스트의 경화에 영향을 미치고 순결을 야기할 수 있기 때문이다. 현재 통상적인 이론은 f-CaO의 존재가 포틀랜드 시멘트와 설포알루미네이트 시멘트의 성능에 유해한 것으로 제시한다. 본 발명의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO를 함유하고, 이는 포틀랜드 시멘트 클링커와 통상적인 설포알루미네이트 시멘트 클링커에 대한 제한치를 훨씬 초과한다. 그러나, 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커에서 f-CaO의 존재는 유익하다는 것을 실험 연구를 통해 입증하였다. 첫 번째로, 충분한 f-CaO는 클링커의 하소 시 칼슘이 부족하여 저 반응성 광물(예를 들어, C<sub>2</sub>AS)의 형성을 감소시킨다. 두 번째로, 시멘트 수화의 초기 단계에서 소량의 f-CaO는 칼슘 설포알루미네이트의 수화를 촉진하고 시멘트 페이스트의 응결 및 경화를 촉진하며, 이는 설포알루미네이트 시멘트 클링커에서 f-CaO의 작용과 동일하다. 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 60 중량% 내지 70 중량% 범위의 많은 양의 고 반응성 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub><sup>S</sup>를 함유하기 때문에 극소량의 f-CaO는 매우 빠른 응결과 유동성(workability)의 빠른 손실을 야기할 수 있다. 그러나, 본 발명의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 20 중량% 내지 35 중량%의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub><sup>S</sup> 및 조기 강도가 나쁜, 37 중량% 내지 47 중량%의 C<sub>2</sub>S를 함유하고, f-CaO의 활성 작용이 급결 및 급경 성능을 갖는 시멘트를 제조하는데 요구된다. 이에 반해, 1300±50°C의 비교적 낮은 하소 온도에서 형성된 본 발명의 클링커의 f-CaO는 더 작은 결정 크기와 다공성 결정 구조를 가지며, 따라서, 반응성이 높다. 상기 클링커에서 소량의 f-CaO는 짧은 시간에 완전히 수화되고 후기 단계에서 부피 안정성 및 안정성의 문제를 야기하지 않는다. 이에 반해, GBF 슬래그, 비산화 및 스틸 슬래그와 같은 보충 시멘트 원료는 클링커와 함께 분쇄된다. 수화 과정에서, 상기 클링커의 f-CaO는 이들 보충 시멘트 원료의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 및 석고의 SO<sub>3</sub>와 반응하여 칼슘 설포알루미네이트 수화물, 알루미늄 하이드록시드 겔 및 칼슘 실리케이트 수화겔(calcium silicate hydrate gel)을 생성한다. 이 반응은 GBF 슬래그, 비산화 또는 스틸 슬래그의 반응성을 증진시키고, 시멘트 페이스트의 조기 강도에 기여하며, f-CaO의 후기 수화로 인한 팽창을 방지한다. 이 실험 연구는 상기 방법에 의해 제조된 시멘트의 부피 변화 데이터를 제공한다: 0.012% 내지 0.078%의 작은 범위에서 변화하는 28일 자유 팽창, 0.005% 내지 0.040%의 물에서의 7일 한정 팽창, 0.009% 내지 0.055%의 물에서의 28일 한정 팽창, 및 0.001% 내지 0.033%의 공기 중에서의 21일 한정 팽창. 팽창 및 수축 값은 모두 매우 작고, 따라서, 물에서의 팽창 및 공기에서 수축 사이의 차이는 작다. 일반적으로, 본 발명의 시멘트는 비교적 작은 부피 변화를 나타내므로, 균열 조절(cracking control) 및 투수성(water permeability)이 우수하다.
- [0064] 시멘트 클링커에 성분 상(phase)으로서 황산칼슘이 도입되는 것은 대량 생산에서 처음으로 시도하는 것으로, 본 발명의 시멘트 클링커는 14 중량% 내지 26.3 중량%의 CaSO<sub>4</sub>를 함유한다. 많은 양의 CaSO<sub>4</sub>는 원료의 소성을 개선시키고 클링커링(clinkering) 온도를 낮춘다. CaSO<sub>4</sub>의 용해는 클링킹 온도(clinking temperature)에서 액체 상(liquid phase)의 양을 증가시키고 액체를 통해 구성 성분의 확산을 촉진하며, 이는 클링커링 반응을 촉진하고 더욱 완전하게 한다. 클링커링 공정에서, C<sub>2</sub>S 및 C<sub>4</sub>AF는 SO<sub>3</sub>에 용해되어 고용체를 형성하고, 따라서, 초기 C<sub>2</sub>S 및 C<sub>4</sub>AF의 반응성은 현저하게 증가한다. 황산칼슘 상(phase) 자체가 수화하여 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 형성하고, 시멘트 페

이스트의 경화에 기여한다. 황산칼슘 상은 또한 설포알루미네이트, 클링커의 다른 주성분 상, 및 물과 반응하여 초기 단계에서 주요 수화산물인 에트링자이트(ettringite)를 형성하고, 이는 응결 및 경화를 촉진한다.

[0065] 상기 방법으로 제조된 시멘트는 450m<sup>2</sup>/kg 내지 520m<sup>2</sup>/kg (블레인 값) 범위의 비표면적을 갖는다. 상기 시멘트의 혼합물의 물리적 특성, 내구성 및 혼화성(compatibility), 및 콘크리트와 모르타르 제품 응용에 대한 종합적인 연구가 수행되었다. 본 발명의 시멘트와 설포알루미네이트 시멘트의 응용은 기본적으로 동일하다. 설포알루미네이트 시멘트와 비교하여, 본 발명의 시멘트는 현저한 급결 및 급경의 특성을 갖는다. 중국 표준 GB 20472-2006 “설포알루미네이트 시멘트(Calcium sulfoaluminate cements)”는 1일 압축 강도를 명시한 반면, 본 발명의 시멘트는 2시간 내 25.6 MPa의 압축 강도를 달성할 수 있다. 본 발명의 시멘트는 적절한 팽창과 적은 수축으로 부피 안정성이 우수하다. 설포알루미네이트 시멘트와 비교하여, 본 발명의 시멘트로 제조된 콘크리트는 응결 및 경화가 더 빠르고 더 나은 유동성 및 개선된 표면 질감을 갖는다.

**발명의 효과**

[0066] 본 발명은 다음의 이점들을 갖는다:

[0067] (1) 본 발명의 혁신은 통상적인 한도를 초과하는 비교적 많은 양의 f-CaO와 CaSO<sub>4</sub>가 본 발명의 클링커에 도입되는 것이고, 이는 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 광물 조성 배합에서 돌과구이며, 고 실리콘과 저 알루미늄의 저급 원료를 사용하여 급결 및 급경의 높은 조기 및 말기 강도의 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커를 제조하는 접근방법을 제공한다;

[0068] (2) 하소 시, 클링커링 온도(clinkering temperature)가 50℃ 낮아지고, 이는 감소된 에너지 소비와 CO<sub>2</sub> 배출 그리고 개선된 생산 환경을 야기한다;

[0069] (3) 수화 과정에서, f-CaO, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub><sup>S</sup>, C<sub>2</sub>S 및 CaSO<sub>4</sub>의 반응이 서로에 의해 가속화 되고, 결과적으로 생성된 시멘트는 다음의 우수한 성능을 갖는다: 급결 및 급경, 높은 조기 및 말기 강도, 적당한 팽창, 저수축, 우수한 내동성, 저투과성 및 해수 부식에 대한 우수한 저항성;

[0070] (4) 대량의 산업 폐기물을 클링커와 시멘트 제조 둘 다에 사용할 수 있고, 원료 내 산업 폐기물의 비율은 30%를 초과한다;

[0071] (5) 원료의 원가가 낮다.

[0072] 지속적인 실험 연구를 통해 클링커의 비율이 감소할수록 시멘트의 조기 강도가 감소하지만, 28일에 79 MPa 내지 82.5 MPa 범위의 높은 압축 강도를 나타냄을 밝혔다. 또한, 시멘트는 저수화열, 해수 부식에 대한 우수한 저항성, 및 적은 부피 변화를 나타내며, 이는 시멘트를 해양환경에서 공정 응용에 매우 적합하게 만들어 큰 시장 잠재력을 갖는다.

[0073] 전술한 제조방법을 이용하면 본 발명의 시멘트를 제조하는데 첨가제가 필요하지 않다. 본 발명의 상기 제조방법에 따라, 본 발명의 클링커, 응결 조절과 강도 촉진 성분 및 보충 시멘트 원료를 혼합 및 분쇄하여 다양한 강도 등급의 고성능 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트가 제조될 수 있다. 본 발명의 제조방법 및 공정 조절은 잘 개발되었기 때문에, 사용된 시설 및 탈황 기술은 친환경적이라는 것이 입증되었다. 클링커링 온도(clinkering temperature)의 현저한 감소는 에너지 소비의 감소를 야기한다. 대량의 산업 폐기물의 사용은 지속가능한 개발의 사회경제적 이익과 생산비용을 절감한다. 따라서, 본 발명은 당해 기술분야의 혁신적인 돌파 기술이다.

**도면의 간단한 설명**

[0074] 도 1은 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 제조 공정의 흐름도이다. 도 1에서, 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 제조 공정은 33 중량% 내지 62 중량%의 석회석, 10.5 중량% 내지 28 중량%의 비산회, 및 19 중량% 내지 45 중량%의 FGD 석고를 사용하여 제조된 클링커의 예시들을 참조하여 도시된 것이고; 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 제조 공정은 26 중량% 내지 97 중량%의 클링커, 3 중량% 내지 19 중량%의 경석고, 및 0 중량% 내지 55 중량%의 GBF 슬래그를 혼합 및 분쇄하여 제조된 시멘트의 예시들을 참조하여 도시된 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0075] 다음에는 도면에 도시한 본 발명의 실시예에 기초하면서 본 발명의 목적이 어떻게 실현하는 것에 대하여 상세하게 살펴보기로 한다.

[0076] 다음의 실시예들은 본 발명의 구현예들을 기재한 것이다.

[0077] **실시예 1 내지 실시예 6**

[0078] 실시예 1 내지 6은 클링커를 제조하기 위한 원료의 비율을 보여준다.

[0079] (1) 원료(raw material)의 제조: 표 1은 원료의 화학적 조성을 보여준다. 석회석, 비산회, 및 FGD 석고는 표 2에 기재된 바와 같이 제조된다. 석회석은 Limestone is ground in a 분쇄기(raw mill)에서 분쇄된 후, 비산회 및 FGD 석고와 함께 공기 분리기(air separator)로 운송된다. 공기 분리 후, 적합한 입자 크기를 갖는 원료는 균질화하여 원료(meal)를 생성하고, 원료의 나머지는 분쇄기에 다시 운송된다. 상기 공정에서, 비산회와 FGD 석고는 공기 분리 전에 분쇄기로 가지 않으므로 원료 분쇄 시스템의 생산량을 대폭 향상시키고, 전력 소비와 밀링 볼(milling balls)의 마모를 감소시킨다.

**표 1**

[0080] 원료의 중량비에 따른 화학적 조성

화학적 성분 원재료 성분	LOSS	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
석회석 (wt. %)	41.57	3.25	1.09	0.69	49.2	3.50	0.00
FGD 석고 (wt. %)	21.10	1.84	0.84	1.42	32.69	2.36	39.00
비산회 (wt. %)	2.31	47.15	34.21	6.21	3.83	1.50	0.95

**표 2**

[0081] 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트를 제조하기 위한 원료의 비율

배료	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
석회석 (wt. %)	62.0	33.0	35.0	55.3	52.0	62.0
비산회 (wt. %)	13.5	24.0	20.0	25.7	28.0	10.5
FGD 석고 (wt. %)	24.5	43.0	45.0	19.0	20.0	27.5

[0082] (2) 클링커의 제조: 상기 (1) 단계에서 제조된 원료(meal)를 예열기를 갖는 로터리 킬른에서 1300±50℃의 온도로 하소하여 클링커를 제조한다. 로터리 킬른에서의 하소는 환원 가스(reductive gas)로 인해 적은 양의 SO<sub>2</sub>를 생성한다. 다른 가스와 함께 SO<sub>2</sub>는 예열기로 보내진 다음 공급된 원료(meal)와 반응하여 SO<sub>2</sub>의 배출을 방지한다. 클링커링 온도와 석탄의 소비가 감소함에 따라, 질소 산화물의 형성과 배출이 감소된다. 이는 환경 보호의 요건에 매우 적합하다.

[0083] (3) 시멘트의 제조: 시멘트는 클링커, 경석고, 및 GBF 슬래그를 적합한 비율로 혼합하고 ≥450m<sup>2</sup>/kg(블레인 값)의 비표면적을 갖는 분말로 분쇄하여 제조된다.

[0084] 제조 공정의 흐름도는 도 1에 도시된 바와 같다.

[0085] 유동성(flowability), 용수 수요량(water demand), 응결 시간 및 클링커의 압축 강도와 굽힘 강도는 중국 표준 GB 20472-2006(Chinese standard GB 20472-2006) “설포알루미네이트 시멘트(Calcium sulfoaluminate cement s)”에 따라 측정된다. 표 3은 실시예 1 내지 6의 클링커에 대한 결과를 나타낸다.

표 3

급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 물리기계적 특성

물리 성능 번호	물/ 시멘트비	유 동 도 (mm)	비표 면적 (m <sup>2</sup> /kg)	표준 조도 용수량 (%)	응결시간 (min)		굽힘강도/압축강도 (MPa)					
					초 결	종 결	2h	4h	1d	3d	7d	28d
실시예1	0.52	171	474	31.00	9	13	2.7/12.8	4.0/17.2	6.5/39.8	6.6/50.7	6.8/51.0	7.0/60.0
실시예2	0.50	168	479	30.00	13	16	2.6/11.3	3.1/15.0	5.4/33.4	5.9/36.5	6.0/38.6	7.1/54.8
실시예3	0.50	167	471	29.80	12	14	1.9/8.2	2.8/13.0	5.4/30.2	6.7/36.6	6.8/39.4	6.7/47.1
실시예4	0.49	171	473	29.60	13	16	4.6/20.5	4.4/23.9	6.5/40.2	6.5/46.0	6.7/48.0	7.0/65.2
실시예5	0.48	169	472	29.20	16	21	4.3/20.3	4.4/23.1	6.1/38.3	6.0/41.6	7.2/51.5	7.3/67.2
실시예6	0.51	166	475	31.00	12	15	1.8/8.7	2.8/13.1	5.3/27.9	5.6/33.8	6.2/38.2	6.4/45.4

[0087] 실시예들의 클링커의 초결 시간은 모두 16분을 초과하지 않고, 종결 시간은 모두 40분을 초과하지 않는다. 2시간에서의 최대 조기 압축 강도는 20.5 MPa에 이른다. 상기 실험 결과는 본 발명의 클링커가 급결 및 급경의 특성을 가지고 설포알루미네이트 시멘트 클링커보다 더 높은 압축 강도와 굽힘 강도를 갖는다.

[0088] 실시예 7 내지 실시예 16

[0089] 실시예 7 내지 16은 클링커의 화학적 조성에 따른 실험 결과를 보여준다.

[0090] 본 발명의 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커는 다음의 주성분 상(phases)을 포함한다: C<sub>4</sub>A<sub>3</sub><sup>§</sup>, C<sub>4</sub>AF, C<sub>2</sub>S 및 CaSO<sub>4</sub>. 상기 클링커는 0.5 중량% 내지 4.6 중량%의 f-CaO를 함유하는 것을 특징으로 한다. 표 4는 클링커의 구성 성분 상(phases)의 비율 및 계수 값(modulus values)을 나타낸다. 표 5는 클링커의 화학적 조성을 나타낸다. 표 6은 클링커의 물리기계적 특성을 나타낸다.

표 4

[0091] 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트 클링커의 구성 성분 상의 비율 및 계수 값

광물종류	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> <sup>§</sup>	35.00	20.53	20.93	27.39	20.29	33.67	22.81	32.94	20.98	33.27
C <sub>4</sub> AF	5.11	8.00	7.05	7.45	<b>9.00</b>	<b>3.00</b>	3.04	4.77	8.06	4.99
C <sub>2</sub> S	43.31	45.52	<b>47.00</b>	<b>37.0</b>	43.68	45.20	44.54	44.20	43.68	42.71
f-CaO	0.60	3.88	3.89	3.69	4.35	1.17	2.74	1.43	<b>4.60</b>	<b>0.50</b>
CaSO <sub>4</sub>	14.55	20.81	20.72	20.62	20.86	14.79	<b>26.30</b>	<b>14.36</b>	20.71	16.29
소수 상 (minor phases)	1.43	1.26	0.41	3.85	1.82	2.17	0.57	2.30	1.97	2.24
클링커비 례계 수	cm	1.02	1.21	1.21	1.22	1.23	1.13	1.18	1.14	1.01
	P	1.34	0.69	0.71	0.88	0.68	1.29	0.62	1.30	0.71

표 5

[0092]

급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커의 화학적 조성

화학성분	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
SiO <sub>2</sub>	15.09	15.86	16.1	12.90	15.22	15.75	15.52	15.40	15.22	14.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.00	12.00	12.00	15.33	12.09	17.56	12.10	17.56	12.24	17.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	2.63	2.32	2.45	3.00	1.00	1.00	1.57	2.65	1.64
CaO	50.01	54.00	53.32	49.78	52.99	49.00	52.35	50.42	52.99	49.54
SO <sub>3</sub>	13.11	14.91	14.91	15.69	14.91	13.08	18.43	12.00	14.91	13.91
소수 산화물 (minor oxide)	1.11	0.60	1.35	3.85	1.79	3.61	0.60	3.05	1.99	2.26
클링커비례계수	cm	1.02	1.21	1.21	1.22	1.23	1.13	1.18	1.14	1.30
	P	1.34	0.69	0.71	0.88	0.68	1.29	0.62	1.30	0.71

표 6

[0093]

급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커의 물리기계적 특성

번호	물 / 시멘트 비	유동도 (mm)	비표면적 (m <sup>2</sup> /kg)	표준 조도 용수량 (%)	응결시간 (min)		급결강도/압축강도 (MPa)					
							초결	종결	2h	4h	1d	3d
실시예7	0.47	167	472	29.00	16	20	4.3/23.5	4.5/27.6	6.4/40.7	6.6/44.6	7.6/55.6	7.8/73.0
실시예8	0.52	172	470	31.00	9	12	1.3/5.5	2.4/11.1	4.5/25.1	4.7/29.6	5.6/38.0	6.2/44.5
실시예9	0.53	167	480	31.20	9	14	1.3/5.0	2.5/11.0	4.4/24.6	4.6/30.2	5.5/37.3	6.2/43.2
실시예10	0.51	175	473	29.20	10	14	3.4/14.2	3.9/19.5	5.8/38.7	5.9/45.4	6.9/51.9	7.1/60.7
실시예11	0.54	171	474	32.00	7	11	1.3/3.9	2.3/10.6	4.4/24.8	4.5/28.9	5.4/37.1	6.0/42.8
실시예12	0.48	168	480	29.20	13	17	4.0/19.1	4.3/25.6	6.2/38.5	6.3/42.8	7.3/53.1	7.5/69.3
실시예13	0.52	165	472	30.20	11	14	1.5/6.2	2.7/12.4	4.9/27.0	5.1/32.4	6.0/36.6	6.3/44.3
실시예14	0.49	170	480	29.80	13	17	3.8/17.0	4.2/21.7	5.8/35.9	6.0/40.2	7.0/48.7	7.0/64.6
실시예15	0.55	167	471	34.00	7	10	1.1/3.7	2.3/10.1	4.2/22.6	4.5/28.6	5.2/34.8	6.0/42.2
실시예16	0.47	173	480	28.60	18	23	4.1/20.7	4.5/25.6	6.3/40.1	6.3/42.8	7.4/52.2	7.7/70.0

[0094]

상기 실시예들의 클링커의 최대 28일 압축 강도는 73 MPa에 이르고, 이는 기존의 다른 저 알루미늄과 고 실리콘의 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트 클링커의 공개된 실험 결과보다 훨씬 높다.

[0095]

실시예 17 내지 35는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 화학적 조성 및 물리기계적 특성을 보여준다. 실시예 17 내지 35에서, 실시예 7의 클링커가 사용되고, 시멘트는 전술한 방법으로 제조된다. 표 7은 CaSO<sub>4</sub> 자원과 보충 시멘트 원료의 화학적 조성을 나타내고, 이는 상기 제조 공정의 (2) 단계에 첨가된다. 표 8 내지 13은 실시예 17 내지 35의 시멘트의 물리기계적 특성 및 시멘트 구성 성분의 비율을 나타낸다. 시멘트의 팽창은 중국 표준 GB 23439-2009 “콘크리트에 대한 팽창제(Expansive agents for concrete)”에 따라 측정하였다.

표 7

경석고와 GBF 슬래그의 화학적 조성 및 이들의 대체물

원료명칭	화학생분								
	Loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	합계
경석고	6.02	0.94	0.30	0.12	38.95	1.55	51.74	/	99.62
FGD석고	19.42	1.07	0.67	1.04	32.80	1.80	42.87		99.67
반수석고	9.17	1.26	1.05	0.17	38.07	4.04	45.88	/	99.64
인산 석고	19.41	2.17	3.60	0.96	32.92	1.24	40.34	/	100.64
불소 석고	3.04	0.52	0.21	0.10	41.93	0.24	53.42	/	99.46
이수 석고	22.31	0.82	0.29	0.15	32.49	3.01	40.25	/	99.32
GBF 슬래그	-1.57	33.35	15.40	1.11	39.27	8.02	/	/	95.58
스틸 슬래그	-0.52	12.39	5.07	26.66	37.02	10.58	/	/	91.20
Fe-미광	2.72	72.73	4.86	12.75	3.30	2.01	/	0.66	99.03
석회석	41.61	3.60	1.23	0.50	49.87	2.51	/	/	99.32
백운석	46.29	0.12	0.53	0.19	30.25	21.63	/	/	99.01
사암	1.53	93.14	2.31	1.10	0.87	0.11	/	/	99.06

표 8

실시예	비율 (%)															물시멘트비	유압도 mm	비표면적 m <sup>2</sup> / kg	표준조도용수량 %	응결시간 (min)		
	클링커	경석고	FGD석고	반수석고	인산석고	불소석고	이수석고	GBF 슬래그	비산회	스틸 슬래그	Fe-미광	석회석	백운석	사암	시트르산					탄산리튬	초결	종결
17	97	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	167	480	34.2	11	14
18	88	0	10	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.48	167	450	31.6	15	18
19	66	15	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	172	480	25.1	50	76
21	66	15	0	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0	0.46	174	485	25.8	20	29
22	66	0	0	0	0	0	15	0	0	0	0	19	0	0	0	0	0.47	175	490	26.8	24	31
23	54	15	0	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0	0	0	0	0.42	174	473	25.2	11	14
25	54	15	0	0	0	0	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0	0.44	168	495	26	14	20
26	54	15	0	0	0	0	0	19	0	12	0	0	0	0	0	0	0.44	175	480	27	12	18
27	54	0	0	0	15	0	0	31	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	175	500	30.6	16	21
28	54	5	0	10	0	0	0	31	0	0	0	0	0	0	0	0	0.47	172	485	30.6	9	11
29	54	0	0	0	0	15	0	31	0	0	0	0	0	0	0	0	0.46	169	500	29.8	12	18
31	34	16	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.41	175	510	25	21	26
32	26	19	0	0	0	0	0	55	0	0	0	0	0	0	0	0	0.41	171	520	24.8	24	31

[0096]

[0097]



표 9

실시예	굽힘강도 압축강도 (MPa)						28일 자유 팽창률 %	한정팽창률 (%)		
	2d	3d	6d	1d	7d	28d		물		공기
								7d	28d	
17	5.4/24.1	6.3/33.1	7.2/34.8	7.9/47	8.1/58.7	8.3/67.9	0.012	0.005	0.009	0
18	5.5/25.6	6.8/33.2	7.7/46.4	7.9/51.2	8.0/55.1	8.2/60.6	0.017	0.006	0.012	0.001
19	2.0/4.3	3.5/15.3	4.8/18.3	5.1/30.2	7.3/58.6	9.3/92.7	0.070	0.025	0.050	0.022
21	2.5/7.3	5.1/19.8	5.2/19.5	5.4/31.1	7.1/55.5	8.3/86.6	0.078	0.040	0.054	0.030
22	2.1/5.9	4.8/18.5	5.1/18.9	5.4/31.0	5.8/37.9	6.9/59.9	0.036	0.022	0.028	0.002
23	3.4/11.4	3.7/16.6	4.3/18.8	4.7/20.8	6.4/42.1	8.7/68.3	0.038	0.022	0.028	0.003
25	2.8/9.0	3.1/11.3	3.7/14.0	4.2/17.4	5.5/33.9	6.9/58.9	0.034	0.021	0.027	0.012
26	4.0/12.0	4.7/18.0	5.0/20.0	6.7/31.0	7.8/47.6	8.0/63.0	0.072	0.040	0.055	0.033
27	2.8/8.1	2.9/10.2	3.5/13.6	4.0/16.5	5.3/32.1	6.3/45.1	0.020	0.010	0.015	0.003
28	4.3/17.6	5.0/19.7	5.6/34.9	7.0/37.6	8.0/50.9	8.3/65.0	0.024	0.015	0.020	0.002
29	3.1/12.0	3.4/13.2	3.9/14.0	4.3/19.2	5.8/36.7	7.3/45.6	0.031	0.017	0.024	0.001
31	2.2/5.9	2.4/9.9	2.9/11.0	3.2/13.2	9.6/62.6	11.8/81.7	0.034	0.018	0.026	0.004
32	1.8/4.9	2.2/8.0	2.6/10.2	3.1/12.3	8.3/58.1	10.9/81.0	0.045	0.016	0.025	0.002

[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

표 8 및 9 은 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 실시예들을 나타내고 첨가제를 함유하는 실시예 20, 24 및 30의 데이터는 표 9에 나타나 있다.

표 10 및 11는 촉진제(accelerator) 및/또는 지연제(retarder)를 포함하는 첨가제를 함유하는 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄네이트 시멘트의 특성을 나타낸다. 첨가제를 포함하는 실시예 20, 24 및 30의 데이터는 표 10 및 11에 나타나 있다. 상기 실험 결과는 첨가제의 추가가 시멘트 특성에 인상적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

추가 연구를 통해 클링커 비율의 감소가 조기 강도에 부정적인 영향을 미치지만, 말기 강도는 현저하게 증가시키는 결과를 야기함을 밝혔다. 이는 본 발명의 혁신적인 기술에 대한 연구를 지속해야할 필요가 있음을 암시한다.

표 10

실시예	비율 (%)															물 시멘트 비	유동도 mm	비표면적 m <sup>2</sup> / kg	표준조도용수량 %	응결 시간 (min)	
	클링커	경석고	F G D 석고	반수석고	인산석고	불소석고	이수석고	G B F 슬래그	비산회	스틸슬래그	F e   미량	석회석	백운석	사암	시트르산					탄산리튬	초결
20	66	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	175	498	26.8	22	28
24	54	15	0	0	0	0	0	18.7	0	0	0	0	0	12	0	0.43	174	478	25.2	8	10
30	54	15	0	0	0	0	0	17.7	10	3	0	0	0	0	0.2	0.43	171	495	26.3	12	18

[0102]

표 11

실시예	굽힘강도/압축강도 (MPa)						28 일 자유 팽창률 %	한정 팽창률 (%)		
	2h	4h	6h	1d	7d	28d		물		공기
								7d	28d	21d
20	2.2/6.1	4.8/18.7	5.0/19.0	5.2/ 30.9	5.9/ 40.0	7.8/63.3	0.035	0.036	0.052	0.028
24	4.6/18.3	5.3/20.6	5.9/36.3	7.3/39.2	7.4/46.7	7.5/47.8	0.020	0.019	0.023	0.002
30	4.2/13.1	4.9/19.2	5.2/23.6	6.9/32.8	7.6/45.7	7.6/56.5	0.020	0.024	0.025	0.003

[0103]

[0104]

표 12 및 13은 고 벨라이트 설포알루미네이트 시멘트의 추가 구현예를 나타낸다. 실시예 33 내지 35에서, 시멘트에서의 클링커 비율이 현저하게 감소되었다. 비록 클링커 함량이 감소되면 급결 및 급경의 초기 단계 특성 (early-stage properties)에 부정적인 영향을 미치지만, 말기 강도는 현저하게 증가한다. 어떠한 첨가제도 추가하지 않고, 28일 굽힘 강도가 11.9 MPa 내지 12.8 MPa까지 도달할 수 있고, 28일 압축 강도는 79.0 MPa 내지 82.5 MPa까지 도달할 수 있다. 한정 팽창 테스트는 시멘트가 여전히 팽창하는 특성을 가짐을 나타낸다. 이는 추가 제품 개발과 응용 탐구에 대한 기회를 제공한다.

표 12

실시예	비율 (%)															물시멘트비	유동도 mm	비표면적 m <sup>2</sup> / kg	표준조도용수량 %	응결 시간 (min)	
	클링커	경석고	FGD 석고	반수석고	인산석고	불소석고	이수석고	GBF 슬래그	비산회	스틸 슬래그	Fe-미광	석회석	백운석	사암	시트르산					탄산리튬	초결
33	12	17	0	0	0	0	0	71	0	0	0	0	0	0	0	0.40	170	490	26.4	33	46
34	8	17	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0	0	0.40	173	495	26.5	38	49
35	5	17	0	0	0	0	0	78	0	0	0	0	0	0	0	0.39	171	500	26.6	43	53

[0105]

표 13

실시예	급팽창도/압축강도 (MPa)						28 일 자유 팽창률 %	한정팽창률 (%)		
	2 h	4h	6h	1d	7d	28d		물		공기
								7d	28d	21d
33	0	0.7/1.2	1.0/2.1	2.2/9.7	9.3/51.3	11.9/79.0	0.11	0.017	0.022	0.002
34	0	0	0.8/1.4	1.8/6.7	9.2/51.6	12.3/81.3	0.12	0.015	0.020	0.002
35	0	0	0.5/0.9	1.3/4.6	8.3/50.6	12.8/82.5	0.10	0.013	0.017	0.001

[0106]

[0107]

이들 실시예에서 경석고는 일부 또는 전부가 FGD 석고, 천연 이수석고, 반수석고(hemihydrate gypsum), 인산 석고(phosphogypsum), 불소 석고(fluorgypsum), 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있다. GBF 슬래그는 일부 또는 전부가 비산회, 스틸 슬래그(steel slag), Fe-미광(tailing of iron ore), 석회석, 백운석, 사암, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 대체될 수 있다. 종류 및 대체 비율은 상기 시멘트의 성능에 대한 이들 원료의 효과가 동일하게 유지되도록 조절이 필요하다. 중요한 문제는 이러한 원료를 선택할 때, 유효성분의 함량이 동등해야 한다는 것이다. 응결 조절과 강도 촉진에 대한 유효성분은 경석고의 대체물에 중요하다. 유효성분은 보충 시멘트 원료에 대해서도 고려되어야 한다. 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄에이트 시멘트에서, ≤0.3 중량%의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 응결 시간을 단축시키고 조기 강도를 개선시키기 위해 첨가될 수 있다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 일부 또는 전부가 LiOH 또는 LiCl로 대체될 수 있다. 급결 및 급경 고 벨라이트 설포알루미늄에이트 시멘트에서, ≤0.5 중량%의 시트르산은 응결 시간을 연장시키고 말기 강도를 개선시키기 위해 첨가될 수 있다. 시트르산은 일부 또는 전부가 시트르산 나트륨 또는 글루콘산 나트륨으로 대체될 수 있다.

도면

도면1

