



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0111122
(43) 공개일자 2020년09월28일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 28/00 (2006.01) C04B 111/10 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C04B 28/006 (2013.01)
C04B 2111/1037 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0047758(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2020년04월20일
심사청구일자 2020년04월20일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2017-0183349
원출원일자 2017년12월29일
심사청구일자 2017년12월29일</p> | <p>(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)</p> <p>(72) 발명자
김형기
광주광역시 서구 풍암순환로 114 대주3차아파트 306동 105호</p> <p>(74) 대리인
이버드특허법인</p> |
|---|---|

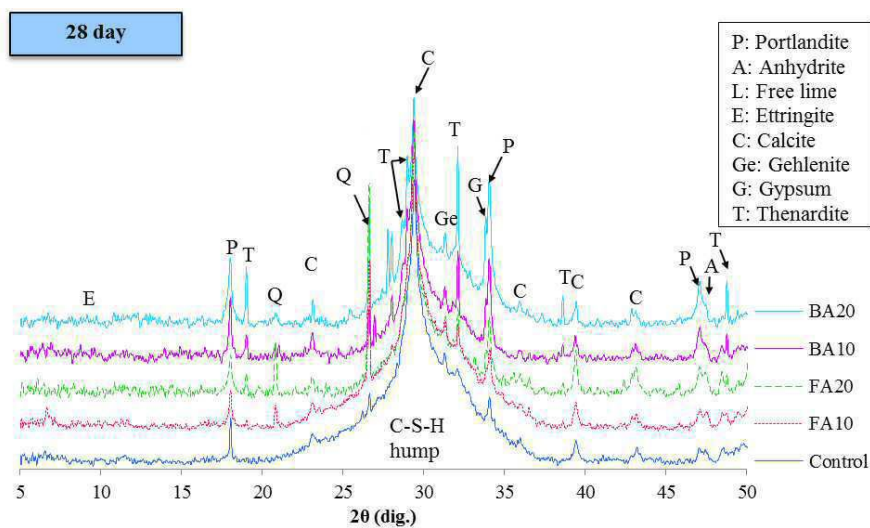
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 순환 유동층 보일러 애쉬를 함유한 저수축 알칼리 활성 결합재

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 저수축 알칼리 활성 결합재는 고로슬래그, 석고 및 자유 산화칼슘을 포함하는 순환 유동층 보일러 애쉬 및 알칼리 활성화제를 포함한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711048690
과제번호	2017R1A1A1A05001175
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구자지원사업(후속연구지원)
연구과제명	시멘트계 구조물의 사용연한 연장을 위한 부산물 활용 내부양생의 효율 개선
기 여 율	1/1
과제수행기관명	조선대학교 산학협력단
연구기간	2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

고로슬래그; 석고 및 자유 산화칼슘을 포함하는 순환 유동층 보일러 애쉬; 및 알칼리 활성화화제를 포함하고, 상기 순환 유동층 보일러 애쉬는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬이며, 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬 총량 대비 상기 순환 유동층 플라이 애쉬의 함량은 5 ~ 25 중량%이며, 상기 알칼리 활성화화제는 규산나트륨(Na_2SiO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 불화나트륨(NaF) 및 수산화칼륨(KOH)에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 저수축 알칼리 활성화 결합제.

청구항 2

고로슬래그; 석고 및 자유 산화칼슘을 포함하는 순환 유동층 보일러 애쉬; 및 알칼리 활성화화제를 포함하고, 상기 순환 유동층 보일러 애쉬는 순환 유동층 보일러 바텀 애쉬이며, 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 바텀 애쉬 총량 대비 상기 순환 유동층 바텀 애쉬의 함량은 5 ~ 15 중량%이며, 상기 알칼리 활성화화제는 규산나트륨(Na_2SiO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 불화나트륨(NaF) 및 수산화칼륨(KOH)에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 저수축 알칼리 활성화 결합제.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 알칼리 활성화화제는 규산나트륨이고, 이 규산나트륨은 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 애쉬의 총량 100중량부 대비 5 ~ 15 중량부 인 것을 특징으로 하는 저수축 알칼리 활성화 결합제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고로 슬래그를 활용한 알칼리 활성화 결합제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 순환 유동층 보일러 애쉬를 혼입하여 수축을 최소화한 알칼리 활성화 결합제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 급속한 경제개발과 산업화로 인하여 전 세계적으로 온실가스로 인한 환경오염이 심각한 상황이다. 특히, 건설 산업에서는 콘크리트 제조과정에서 전체 이산화탄소 배출량의 7%에 해당되는 양이 배출되는 것으로 알려져 있다. 통계에 따르면 시멘트 1 ton을 생산할 때, 약 0.8 ton의 이산화탄소가 발생하는 것으로 나타나 건설 산업에서는 시멘트 사용량 및 생산량을 줄이는 데 노력하고 있다.

[0004] 이산화탄소 발생 저감 대책으로 시멘트를 사용하지 않는 알칼리 활성화 슬래그(AAS) 콘크리트 제조 기술이 주목받고 있다. 고로 슬래그의 경우 시멘트의 대체 재료로 널리 사용되고 있으며 시멘트 질량 대비 30~50%를 치환한 슬래그 시멘트의 시장 점유율 역시 해마다 증가하고 있다. 고로 슬래그를 100% 치환한 AAS 콘크리트는 보통 포틀랜드 시멘트 콘크리트에 비해 탄소배출량을 현저히 줄일 수 있으며 상온에서도 높은 초기 강도와 더불어 50 MPa 이상의 고강도 발현이 가능하고 황산염 등에 대한 화학 저항성이 높은 것으로 보고되고 있다. 그러나, 알칼리 활성화화제의 종류와 첨가량에 따라 콘크리트의 특성 변화가 심해져서 강도 제어가 어렵고 빠른 응결로 인한

급격한 유동성 손실이 단점으로 지적되고 있다. 또한, 보통 포틀랜드 시멘트 콘크리트는 대부분 타설 후 초기 4 주 이내에 자기수축이 종료되는 데 반하여, AAS 콘크리트는 초기뿐 아니라 최대 반년간 자기수축이 지속되는 것으로 알려져 있다. 무엇보다, 보통 콘크리트 시멘트에 비해 AAS 콘크리트는 동일 배합강도 하에서 자기 및 건조 수축량이 3~10배 이상 크다.

[0005] ASS 콘크리트의 자기수축은 보통 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 수축 특성과 달리 알칼리 활성화제의 종류와 첨가량, 슬래그 분말도 그리고 양생조건 등의 다양한 인자의 영향을 받는다. 특히 알칼리 활성화제 중 규산나트륨 혹은 규산나트륨 수용액(물유리)에 의해 생성되는 수화물의 경우 상대적으로 큰 화학수축을 유발할 뿐 아니라, 수축을 방지하는 수화물인 포틀랜드이트(수산화칼슘) 및 에트링가이트(Ettringite)의 발생을 억제하는 특성이 있어 전반적인 수축이 늘어나는 것으로 알려져 있다.

[0006] 특히 고강도 콘크리트와 같이 반응할 수 있는 결합재의 양은 많고 물은 적은 배합에서 수화반응에 의해 물이 소비됨에 따라 발생하는 내부 건조에 의한 자기 수축은 타설 직후 발생하여 균열을 유발하므로 구조체의 내구성 측면에서 더욱 위험할 수 있다.

[0007] 따라서, 이러한 알칼리 활성 결합재를 활용한 모르타르, 콘크리트 제품의 자기수축을 줄일 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다.

[0009] 상기한 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 석고성분과 자유 산화칼슘 성분을 포함하는 순환 유동층 보일러 애쉬를 활용하여 알칼리 활성 슬래그에서 발생할 수 있는 수축을 최소화 할 수 있는 저수축 알칼리 활성 결합재를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 위 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따른 저수축 알칼리 활성 결합재는 고로슬래그, 석고 및 자유 산화칼슘을 포함하는 순환 유동층 보일러 애쉬 및 알칼리 활성화제를 포함하고, 상기 순환 유동층 보일러 애쉬는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬이며, 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬 총량 대비 상기 순환 유동층 플라이 애쉬의 함량은 5 ~ 25 중량%이며, 상기 알칼리 활성화제는 규산나트륨(Na_2SiO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 불화나트륨(NaF) 및 수산화칼륨(KOH)에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 저수축 알칼리 활성 결합재는, 고로슬래그, 석고 및 자유 산화칼슘을 포함하는 순환 유동층 보일러 애쉬 및 알칼리 활성화제를 포함하고, 상기 순환 유동층 보일러 애쉬는 순환 유동층 보일러 바텀 애쉬이며, 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 바텀 애쉬 총량 대비 상기 순환 유동층 바텀 애쉬의 함량은 5 ~ 15 중량%이며, 상기 알칼리 활성화제는 규산나트륨(Na_2SiO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 불화나트륨(NaF) 및 수산화칼륨(KOH)에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 알칼리 활성화제는 규산나트륨이고, 이 규산나트륨은 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 애쉬의 총량 100중량부 대비 5 ~ 15 중량부인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의한 저수축 알칼리 활성 결합재에 따르면 기존의 알칼리 활성 슬래그에서 발생할 수 있는 건조수축

및 자기수축을 최소화하여 강도를 향상시킬 수 있다.

[0018] 또한, 순환 유동층 보일러 애쉬의 성분을 단순 시멘트 재료로 사용하는 것이 아니라, 보조 활성화제로서 사용함으로써 재활용 방법을 다양화할 수 있다.

[0019] 또한, 순환 유동층 보일러 애쉬를 단순히 결합제로 사용하는 것보다, 과도한 팽창을 방지하여 일정한 강도를 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에서 사용되는 플라이 애쉬(fly ash), 바텀 애쉬(bottom ash)의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 시편(28일 재령)의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 시편에 따른 페이스트의 공극률 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 시편에 따른 페이스트의 공극률 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 시편(수중양생)의 압축강도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 시편(밀봉양생)의 압축강도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 시편의 자기 수축 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 시편의 건조 수축 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 시편의 수중 팽창 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 여기서 사용되는 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0023] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 저수축 알칼리 활성화 결합재에 대하여 설명하기로 한다.

[0025] 알칼리 활성화 슬래그는 다양한 원인에 의해 수축이 발생할 수 있다. 슬래그는 비중이 2.8~2.95 사이로, 시멘트의 3.15에 비해 상대적으로 낮다. 이온의 밀도가 시멘트에 비해 슬래그가 낮다는 의미이다. 따라서 동일한 무게의 이온이 반응할 때 시멘트에 비하여 슬래그가 더 많은 부피가 소모될 수 있다. 이로 인해 수화반응시 슬래그 입자 자체의 크기가 감소함에 따라 수축이 발생할 수 있다. 또한, 알칼리 활성화 슬래그의 경우 시멘트와 달리 에트링가이트(ettringite), 모노설페이트(Monosulfate), 포틀랜드아이트(Portlandite)와 같은 수축보상형 수화물(Shrinkage Compensation hydrates)은 발생하지 않는다. 이러한 수화물은 대부분 판상 또는 침상 형태로서 결합재 입자 사이에서 각 입자사이의 거리가 줄어드는 것을 막아 준다. 에트링가이트의 경우 침상 수화물이 성장하면서 입자 사이를 밀어내어 팽창을 유발하기도 한다. 알칼리 활성화 슬래그에서 수축을 저항할 수 있는 수화물의 생성량이 적으므로 수화가 진행되면서 자기 수축이 발생하게 된다.

[0026] 한편, 구형을 띄고 있는 미분탄 연소방식의 석탄재와는 달리 순환 유동층 연소방식에서 발생하는 애쉬(ash)는 부정형 형상을 가지고 있다. 이러한 입형으로 인하여 경화반응이 일어나기 쉽다. 화학조성은 주성분인 SiO₂ 외에 CaO나 CaSO₄에 의해 생성된 석고를 포함하고 있다. 약 50% 가까운 높은 CaO 성분은 간극수의 소화와 함께 포틀

란다이트를 생성하게 되고 자경효과에 의한 초기 강도를 결정짓게 되며 포틀란다이트에서 방출되는 Ca^{2+} 이온은 고로슬래그 등에 포함되어 있는 규산염이나 알루미늄산화물과 반응하여 역시 칼슘실리케이트 수화물 및 칼슘알루미네이트 수화물 등을 생성하게 된다. 이러한 반응은 결국 시멘트를 사용하지 않아도 시멘트와 본질적으로 동일한 수화 메커니즘을 가지게 된다.

- [0027] 순환 유동층 보일러(CFBC) 애쉬는 CaO 함량 및 강열감량이 높고 수화반응시 수화발열과 팽창 특성 때문에 레미 콘용으로 활용은 곤란하지만, 자경성을 가지고 있어 고로슬래그 미분말의 자극제로 활용이 가능하다. 또한 순환 유동층 보일러 애쉬는 다량의 무수석고(anhydrite)가 팽창성 수화물을 제조하게 된다. 일반적으로 무수석고는 슬래그 내 칼슘 알루미늄네이트의 수화반응을 지연시키지만, CFBC 애쉬 내에서는 무수석고 이외에도 반응성이 큰 자유 산화칼슘(free lime)이 존재하므로 수화지연 특성을 무마하게 된다. 또한 기존 알칼리 활성 슬래그에서 자극제로 사용되는 나트륨은 쉽게 용탈되어 물에 녹는 반면에 칼슘은 용탈속도가 느려 안정적인 장점이다.
- [0028] 본 발명자는 이러한 순환 유동층 보일러 애쉬의 특성을 활용하여 고로 슬래그의 자극제로 순환 유동층 보일러 애쉬를 보조 자극제로 활용하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0029] 본 발명에 따른 저수축 알칼리 활성 결합제는 고로슬래그, 석고 및 자유 산화칼슘을 포함하는 순환 유동층 보일러 애쉬 및 알칼리 활성화제를 포함한다.
- [0030] 고로슬래그란 제철소 고로에서 선철을 제조하는 과정에서 발생하는 생성물을 말하는 것으로 주원료(철광석)와 부원료(코크스, 석회석)의 회분에 존재하는 SiO_2 와 Al_2O_3 등이 고온에서 석회와 반응하여 생성된다. 구성원소는 일반 암석과 같고, 성분은 시멘트와 유사하며, 냉각방식에 따라 급냉슬래그, 서냉슬래그로 구분된다. 급냉슬래그의 경우 화학성분이 포틀랜드 시멘트와 유사한 수경성으로 슬래그 시멘트의 원료로 사용되며, 비료, 도로 및 토목용 골재 등의 활용을 통한 자원화율 증대로 경제적, 환경적 측면에서 커다란 효용을 창출하는 무한한 환경 친화적 재료이다.
- [0031] 고로슬래그 미분말은 철을 생산하는 용광로 속에서 철광석의 암석성분이 녹아 쇳물 위에 떠 있게 되는데, 이것을 흘러 내리게 하여 물 또는 공기로 급격히 냉각시켜 작은 모래 입자 모양으로 만든 다음 이것을 미분쇄기로 미분말이 되도록 분쇄하여 제조한 것을 말한다. 잠재수경성을 가지고 있으며, 그 자체로는 경화하는 성질은 미약하지만, 알칼리 자극으로 경화한다. 포틀랜드 시멘트와 혼합할 경우, 수산화칼슘이나 황산염의 작용에 의해 경화가 촉진되고, 포틀랜드 시멘트 만으로는 얻을 수 없는 우수한 콘크리트의 특성을 얻을 수 있다.
- [0032] 고로 슬래그 자체는 물과 반응속도가 매우 느리지만 알칼리 활성화제를 혼입하면 슬래그의 알루미늄 실리케이트 유리 피막을 깨어 수화반응을 촉진되고 이후에 경화된다. 보통 포틀랜드 시멘트에 비하여 강도는 유사한 정도이나 수화열이 매우 낮고 황산에 대한 저항성이 큰 특징으로 시멘트 대체가 가능하다.
- [0033] 이러한 알칼리 활성 슬래그의 경우 건조수축 또는 자기수축에 의한 수축이 큰 단점이 있다. 건조수축이란 콘크리트 또는 모르타르가 외부 건조환경에 노출되어 내부에 배합된 수분이 외부로 증발할 때 발생하게 된다. 시멘트 또는 알칼리 활성 슬래그의 수화물(나노미터 크기의 칼슘 실리케이트 수화물) 주변의 물이 표면장력을 통해 수화물을 서로 잡아 끌면서 수축을 일으키는 현상을 말한다. 자기수축이란 고강도 콘크리트와 같이 반응 할 수 있는 시멘트(결합제) 양은 많고 물이 적은 배합비에서 수화반응에 의해 자체적으로 물이 소비됨에 따라 발생하는 내부 건조에 의한 수축을 말한다. 자기수축은 건조수축과는 달리 외부 건조가 없는 경우 또는 타설 직후 발생하므로 건조수축보다 더 위험하다.
- [0034] 알칼리 활성 슬래그의 수축의 원인은 입자밀도의 차이와 수화물 종류의 차이 크게 2가지로 들 수 있다. 슬래그는 비중이 2.8 ~ 2.95 사이로 시멘트 보다 상대적으로 낮은 값을 갖는다. 동일한 무게의 이온이 반응에 참여할 때 슬래그가 시멘트 보다 더 많은 부피가 소모되며, 이로 인해 슬래그 입자 자체의 크기가 줄어들어 따라 수축이 발생하게 된다. 또한, 알칼리 활성 슬래그의 경우 시멘트와는 달리 에트링가이트(ettringite), 모노설페이트(monosulfate), 포틀란다이트(portlandite, 수산화칼슘)와 같은 수축보상형 수화물이 발생하지 않는다. 이러한 수화물의 형상은 판상 또는 침상 형태를 띠어, 결합제 입자 사이에서 각 입자사이의 거리를 줄어드는 것을 막아 준다. 에트링가이트의 경우에는 침상 수화물이 성장함에 따라 입자 사이를 밀어내어 결합제를 팽창시키기도 한다. 알칼리 활성 슬래그에서는 이러한 수화물이 적으므로 수화가 지속될 때 수축이 더 크게 발생한다. 특히, 시멘트 및 알칼리 활성 슬래그와 같은 수화반응성(수경성) 재료의 수축을 유발하는 힘은, 내부 수분건조에 의한 모세관 내 상대습도 감소 및 이로 인한 표면장력의 증가로 알려져 있다. 이 때 모세관 압력의 건조된 부분과 포화된 부분간의 압력차는 라플라스-켈빈 방정식(Laplace-Kelvin equation)을 따른다.

[0036] [식 1]

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

[0037]

[0039] 여기서 p 는 수경성 재료에서 건조가 진행중인 공극 내의 모세관 증기압력, p_0 는 포화조건에서의 모세관 증기압력, γ 는 표면장력, V_m 은 액체의 몰부피, r 은 공극의 반지름, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다.

[0040] 이 식에 따르면 동일한 건조 중인 모세관 내의 증기 압력은 공극의 반지름이 클수록 작아진다는 것을 알 수 있다. 즉, 수경성 재료의 공극이 클수록 수축을 유발하는 힘이 작아진다는 것을 의미한다. 그러나, 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 수축보상형 수화물이 적은 알칼리 활성 슬래그는, 상대적으로 공극의 크기가 작기 때문에 문에 수축을 유발하는 힘이 커서 수축의 크기가 커진다.

[0041] 본 발명에서는 상기 고로슬래그의 일부를 순환 유동층 보일러 애쉬를 치환하여 상기 수축문제를 해결하였다. 순환 유동층 보일러 애쉬는 구형을 띠는 미분탄 연소방식의 석탄재와는 달리 유동층 연소방식에서 발생하는 석탄재는 부정형을 형상을 가지고 있으며, 이러한 입형으로 인해 경화반응이 일어나기 쉬운 것으로 알려져 있다. 화학조성은 주성분의 SiO_2 외에 CaO 나 CaSO_4 에 의해 생성된 석고를 포함하고 있다. 높은 자유 산화칼슘(CaO) 성분은 간극수의 소화와 함께 포틀랜드아이트(Ca(OH)_2)를 생성하게 되고 자경효과에 의한 초기 강도를 결정짓게 되며 포틀랜드아이트에서 방출되는 Ca^{2+} 이온은 고로슬래그에 포함되어 있는 규산염(SiO_2)이나 알루미늄산화물(Al_2O_3)과 반응하여 역시 칼슘실리케이트 수화물(CSH) 및 칼슘알루미네이트 수화물(CAH) 등을 생성하게 된다. 순환 유동층 보일러 애쉬는 CaO 함량 및 강열감량이 높고 수화반응시 수화발열과 팽창 특성 때문에 레미콘용으로 활용은 곤란하지만, 자경성을 지니고 있어 고로슬래그 미분말의 자극제로 활용이 가능하다.

[0042] 특히 순환 유동층 보일러 애쉬의 경우 존재하는 석고성분에 의해 수축보상형 수화물의 형성하게 된다. 일반적으로 무수석고는 슬래그 내 칼슘 알루미늄산화물의 수화반응을 지연시키지만, 순환 유동층 보일러 애쉬 내에서는 무수석고 이외에도 반응성이 큰 자유 산화칼슘(CaO)가 존재하므로 수화지연 특성을 무마할 수 있는 장점도 있다. 무엇보다, 결정크기가 클 뿐 아니라 정확한 결정상을 가지고 있는 포틀랜드아이트 등의 수축보상형 수화물의 형성으로 인해 공극에 크기가 커지게 되므로 상기 식 1의 원리에 의해 수축을 유발하는 모세관 증기압의 크기를 줄여서 수축을 줄이는 효과가 있다.

[0043] 상기 순환 유동층 보일러 애쉬는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬 또는 순환 유동층 보일러 바텀 애쉬일 수 있다. 상기 플라이 애쉬는 순환 유동층 보일러의 연소 중에 발생하는 비산물을 집진하여 수집된 석탄재에 해당한다.

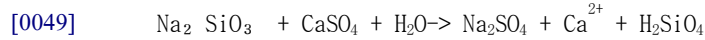
[0044] 상기 플라이 애쉬를 혼합하는 경우 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬 총량 대비 상기 순환 유동층 플라이 애쉬의 함량은 5 ~ 25 중량%인 것이 바람직하다. 함량이 5 중량 % 미만의 경우 건조 수축 방지 효과가 낮을 수 있으며, 함량이 25 중량%를 초과하는 경우 수중 양생시 팽창성 수화물로 인하여 팽창균열이 발생될 수 있으므로 상기 범위로 한정한다.

[0045] 상기 바텀 애쉬를 혼합하는 경우 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 바텀 애쉬 총량 대비 상기 순환 유동층 바텀 애쉬의 함량은 5 ~ 15 중량% 인 것이 바람직하다. 함량이 5 중량 % 미만의 경우 건조 수축 방지 효과가 낮을 수 있으며, 함량이 15 중량%를 초과하는 경우 수중 양생시 팽창성 수화물로 인하여 팽창균열이 발생될 수 있으므로 상기 범위로 한정한다.

[0046] 본 발명에서는 순환 유동층 보일러 애쉬의 수화반응이 부족할 수 있으므로 알칼리 활성화제가 포함된다. 고로슬래그 및 순환 유동층 보일러 애쉬만을 혼합하여 사용하는 경우에는 순환 유동층 보일러 애쉬의 성능 편차가 크므로 강도 등의 성능 편차가 고르지 못한 문제점이 발생할 수 있다. 또한 과도한 에트링가이트 발현으로 인해 수중 팽창이 발생할 수 있으므로 알칼리 활성화제를 추가로 포함함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있다. 상기 알칼리 활성화제는 상기 알칼리 활성화제는 규산나트륨(Na_2SiO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 불화나트륨(NaF) 및 수산화칼륨(KOH)에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 한정된 알칼리 활성화

제의 경우에는 순환 유동층 보일러 애쉬 내에 함유된 석고로 인한 과도한 에트링가이트 염 형성을 제어하는 것이다. 예를 들면 규산나트륨의 경우 하기 식 2과 같은 에트링가이트 반응에 참여하는 무수석고를 황산계 염 중에 하나인 황산나트륨(Thernardite, Na_2SO_4)을 형성하여 과도한 에트링가이트의 발생을 제어할 수 있다.

[0048] [식 2]



[0051] 특히 수증양생 과정에서 과도한 에트링가이트의 발생은 균열을 발생시킬 수 있으므로 강도에 악영향을 주게 된다.

[0052] 상기 규산나트륨을 알칼리 활성화제로 첨가하는 경우 상기 규산나트륨의 함량은 상기 고로슬래그 및 상기 순환 유동층 보일러 애쉬의 총량 100중량부 대비 5 ~ 15 중량부가 바람직하다. 함량이 5중량부 미만의 경우에는 충분한 수화반응성을 확보하지 못하여 굳은 이후 강도가 발현되지 못하며, 동시에 팽창 방지효과가 미미할 수 있으며, 함량이 15 중량부 초과인 경우 유동성이 과도하게 감소하여 배합 자체가 불가능 할 뿐 아니라 급결을 유발하여 시공이 불가능할 수 있으므로 상기 범위로 한정한다.

[0054] 이하 보다 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 국내에서 생산되는 순환 유동층 보일러 플라이 애쉬와 바텀 애쉬를 이용하여 고로슬래그 및 알칼리 활성화제를 혼합하여 이에 대해 유동성, 강도, 화학결정상, 수축특성 등을 실험을 통하여 파악하였다.

[0056] 1. 사용 재료 성분 및 함량

[0057] 군산화력발전처에서 발생한 순환 유동층 보일러 애쉬와 바텀 애쉬를 사용하고, 광양 P 제철소에서 생산된 고로슬래그, 알칼리 활성화제로서 규산 나트륨 분말(Na/Si 몰비 1.0), 일반 모래(비중 2.65, 흡수율 0.27%, 조립률 2.95)을 이용하여 시편을 제조하였다.

[0058] 각 시편의 성분과 함량은 표 1과 같다. 기본적으로 모르타르를 제조하여 실험하였으며, 일부 실험에서는 모래를 뺀 페이스트 상태로 실험을 진행하였다. 페이스트 상태로 실험한 경우 모래가 포함되지 않은 것을 제외하고는 배합비가 동일하다.

표 1

[0060]

구분	물	고로 슬래그	규산나트륨	플라이애쉬	바텀애쉬	모래
Control	5	10	1	0	0	10
FA10	5	9	1	1	0	10
FA20	5	8	1	2	0	10
BA10	5	9	1	0	1	10
BA20	5	8	1	0	2	10

[0061] 각 성분은 중량비이며, 고로슬래그 함량을 기준으로 하여 중량비율로 혼합하여 시편을 제조하였다. 비교예에 해당하는 Control 시편은 고로 슬래그 10 중량부 기준으로 물 5 중량부, 규산나트륨 1 중량부, 모래 10 중량부가 포함되었다. FA10 시편의 경우 Control 시편에서 고로슬래그의 1/10를 플라이 애쉬를 치환한 것이고, FA20 시편의 경우 Control 시편에서 고로슬래그의 2/10를 플라이 애쉬를 치환한 것이다. BA10 시편의 경우 Control 시편에서 고로슬래그의 1/10를 바텀 애쉬를 치환한 것이고, BA20 시편의 경우 Control 시편에서 고로슬래그의 2/10를 바텀 애쉬로 치환한 것이다.

[0063] 2. 성분분석 및 X-선 회절 분석

[0064] 표 2는 본 발명에서 사용되는 CFBC 애쉬 주요성분에 성분분석표이다. 각 함량은 중량%이다.

표 2

[0066]

성분	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Loss on Ignition (강열감량)
CFBC 플라이애쉬	23.2	29.7	13.8	6.6	1.6	6.9	1.5	1	1.1	14.7
CFBC 바텀애쉬	51.1	11	6.8	4.5	1.3	19.9	0.3	0.5	0.9	3.7

[0067] 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명에서 사용되는 CFBC 플라이 애쉬(Fly ash)와 바텀애쉬(bottom ash)는 이수석고(Gypsum, CaSO₄ · 2H₂O) 및 무수석고(Anhydrite, CaSO₄) 성분에서 기인한 황산이온(SO₃)이 다량 발견된다.

[0068] 도 1은 본 발명에서 사용되는 플라이 애쉬(fly ash), 바텀 애쉬(bottom ash)의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 분석결과 플라이 애쉬에 비해 바텀애쉬에서의 이수석고 (G) 및 무수석고 (A) 성분이 더 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, 자유 산화칼슘(free-CaO)(L) 및 수산화칼슘(portlandite, Ca(OH)₂)가 많아 쉽게 수화반응이 가능함을 알 수 있다.

[0070] 3. X선 회절 분석

[0071] 시료내에 형성되어 있는 결정상을 확인하기 위해 모래를 제외한 페이스트 분말 시료를 대상으로 하여 X선 회절 분석을 하였다. 도 2는 본 발명에 따른 시편(28일 재령)의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 분석결과 CFBC 애쉬 내 무수석고가 황산계 염 중 하나인 황산나트륨(Thernardite, Na₂SO₄)를 생성하는 것을 확인할 수 있다. 또한 CFBC 애쉬의 자유 산화칼슘이 포틀란다이트(portlandite, 수산화칼슘)를 생성함을 확인할 수 있다.

[0073] 4. 공극률 분석

[0074] 시료내에 형성된 공극의 크기 및 공극량을 측정하기 위해 수은압입법(Mercury intrusion porosimetry, MIP)을 이용하여 모래를 제외한 페이스트의 공극률 분석을 수행하였다. 도 3은 본 발명에 따른 시편에 따른 페이스트의 공극률 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 4는 본 발명에 따른 시편에 따른 페이스트의 공극률 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같이, 공극의 크기 자체도 커졌으며, 공극량이 증가한 것을 알 수 있다. 공극의 크기가 커짐에 따라 표면장력이 줄어들어 수축이 줄어들 수 있게 된다.

[0076] 5. 압축강도 측정

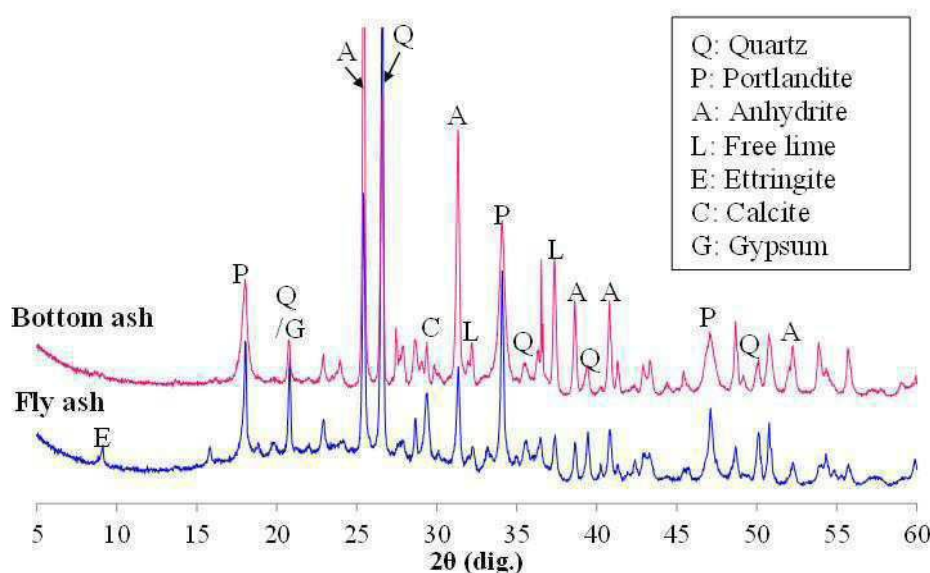
[0077] 50 mm 정육면체 형태로 모르타르로 시편을 준비하고 ASTM C109 기준에 준하여 측정하였다. 밀봉양생 및 수중양생, 3, 28, 91일 시료 사용하였다. 도 5는 본 발명에 따른 시편(수중양생)의 압축강도를 나타낸 그래프이다. 도 6는 본 발명에 따른 시편(밀봉양생)의 압축강도를 나타낸 그래프이다. 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이, 수중양생시 강도가 순환 유동층 보일러 애쉬를 사용함으로써 약 20% 정도 감소하였다. 밀봉 양생시에는 약 10~20% 증가하게 돈다. 다만, 품질관리를 위해서는 수중/밀봉시 강도 차이가 없어야 한다. 비교예인 Control 시편의 경우 최대 50%까지 압축강도 편차가 발생하는 반면에 FA20, BA10, BA20 시편의 경우 강도 편차가 작아 사용성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0079] 6. 부피안정성 측정(수축 및 팽창 평가)

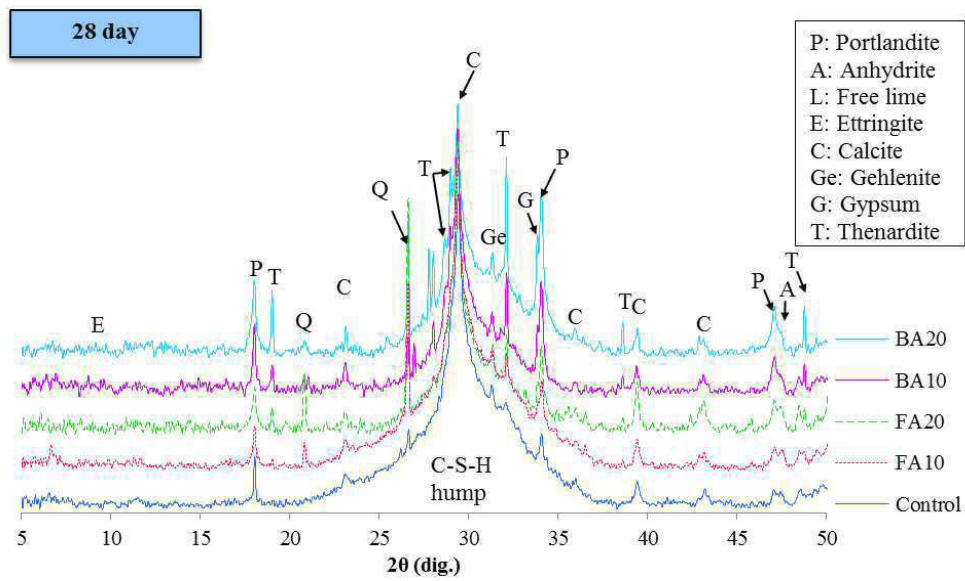
- [0080] 모르타르로 시편을 준비하고 길이변화측정기(DEMEC GAUGE)를 이용하여 수축 및 팽창 정도를 측정하였다. 자기수축은 양생 1일 후부터 비닐시트로 밀봉 후 수축정도를 측정하였으며, 건조수축은 양생 7일까지 밀봉후 8일차에 노출하여 수축정도를 측정하였다. 이때 온도는 약 20도, 상대습도 약 50%정도로 유지하였다. 수중팽창은 양생 7일까지 밀봉 후 8일차에 수중에 담근 후 온도를 약 20도로 유지하여 팽창정도를 측정하였다.
- [0081] 도 7은 본 발명에 따른 시편의 자기 수축 결과를 나타낸 그래프이다. 순환 유동층 보일러 애쉬의 함량이 증가함에 따라 자기수축이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 바텀애쉬의 자기 수축 감소효과가 큰 것을 알 수 있다.
- [0082] 도 8은 본 발명에 따른 시편의 건조 수축 결과를 나타낸 그래프이다. 순환 유동층 보일러 애쉬의 함량이 증가함에 따라 건조수축이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 플라이애쉬의 건조 수축 감소효과가 큰 것을 알 수 있다. Control 시편의 경우 40일 후 자체적으로 건조 균열이 발생하여 파괴되었다.
- [0083] 도 9는 본 발명에 따른 시편의 수중 팽창 결과를 나타낸 그래프이다. 수중양생시 순환 유동층 보일러 애쉬 내 석고가 황산계 팽창성 염인 에트링가이트를 생성하여 지속적인 팽창으로 인하여 균열이 발생할 가능성이 있다. 실험결과 BA20을 제외하고는 팽창이 지속적으로 발생하지 않는 것을 알 수 있다. BA20 시편의 경우 바텀 애쉬의 함량이 많아 팽창성 염의 발생량이 많고 지속적인 팽창이 일어나 팽창균열이 발생될 수 있다.
- [0085] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0086] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

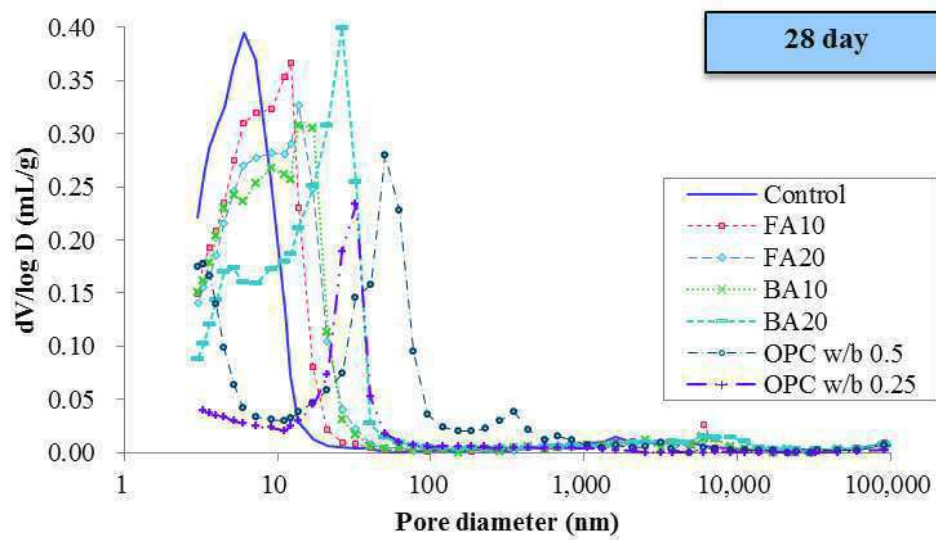
도면1



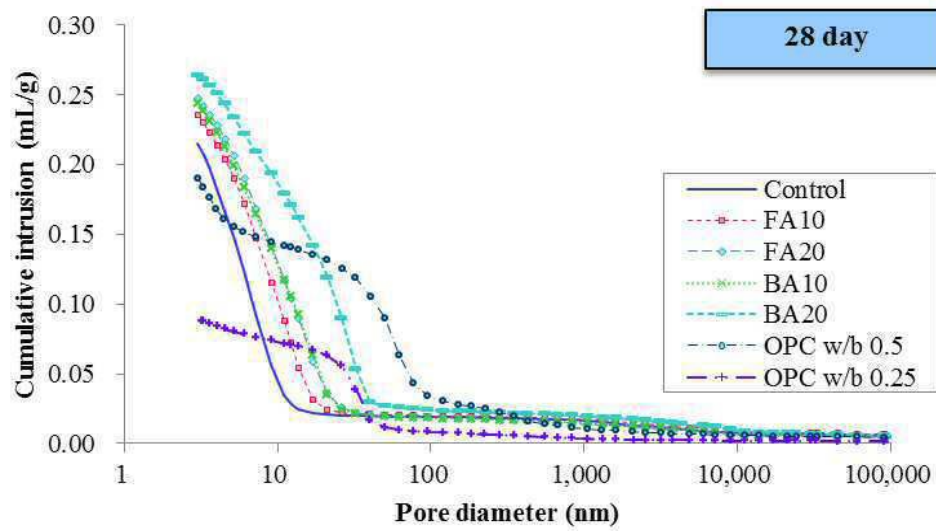
도면2



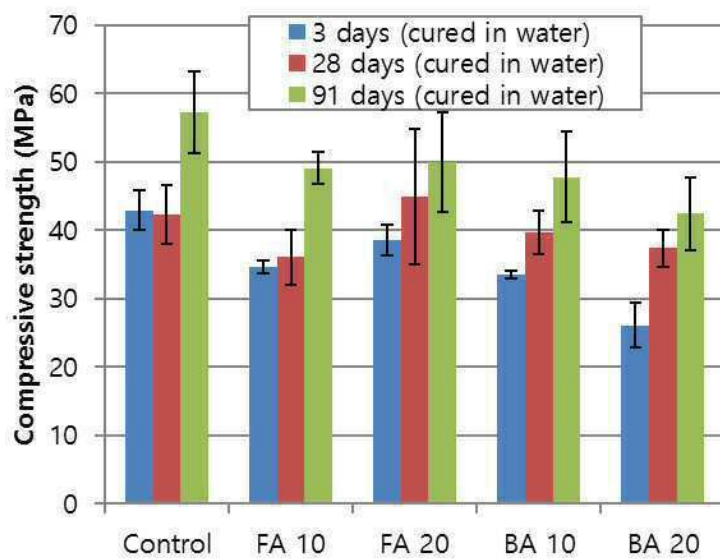
도면3



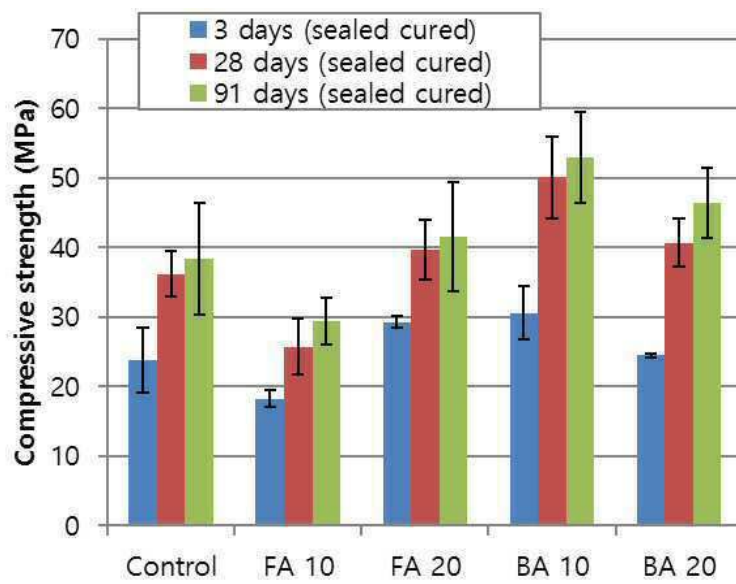
도면4



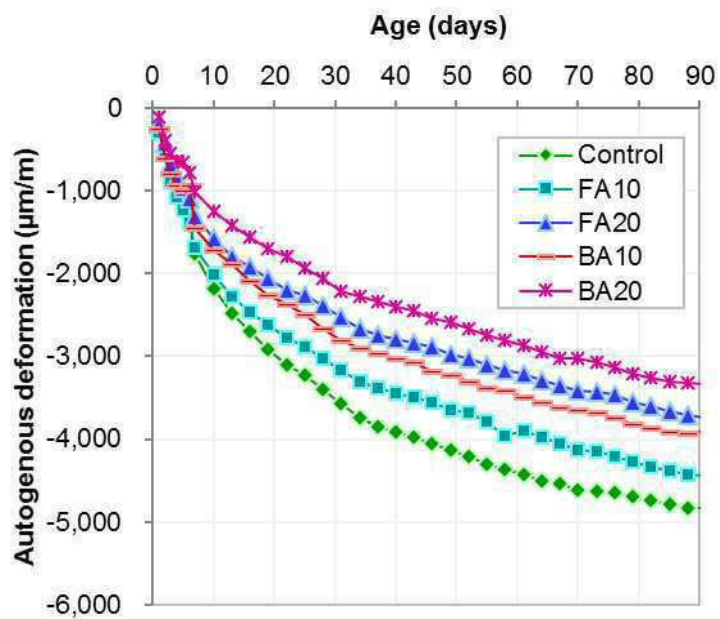
도면5



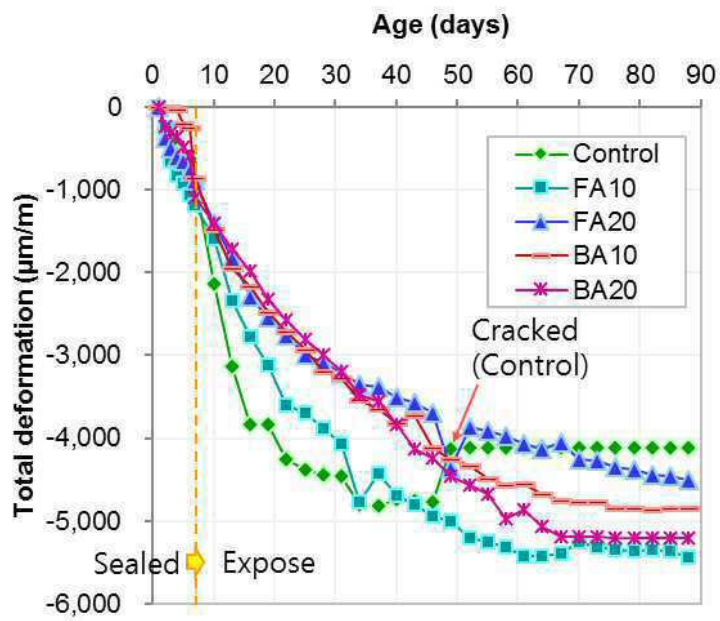
도면6



도면7



도면8



도면9

