



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년09월04일  
 (11) 등록번호 10-1773961  
 (24) 등록일자 2017년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C04B 18/08 (2006.01) C04B 22/06 (2006.01)  
 C04B 22/12 (2006.01) C04B 111/10 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C04B 18/08 (2013.01)  
 C04B 22/06 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0003160  
 (22) 출원일자 2016년01월11일  
 심사청구일자 2016년01월11일  
 (65) 공개번호 10-2017-0083818  
 (43) 공개일자 2017년07월19일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR101296159 B1\*  
 KR101366003 B1\*  
 KR1020160001348 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 울산과학기술원  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
 (72) 발명자  
 오재은  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
 전동호  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
 (74) 대리인  
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

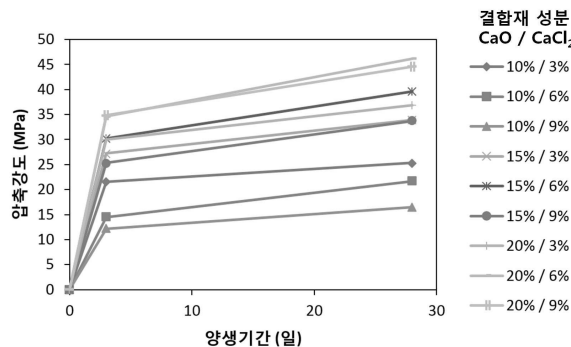
심사관 : 문영준

**(54) 발명의 명칭 무시멘트 결합재 및 이의 응용**

**(57) 요약**

본 발명은 무시멘트 결합재 및 이의 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라이애시, 산화칼슘 및 염화칼슘을 특정 조성으로 포함하는 친환경 무시멘트 결합재를 제공하며, 이를 이용하여 저비용이면서 고강도, 경량화, 중금속 흡착 및 흡음 성능을 갖는 모르타르 및 콘크리트로 응용할 수 있어, 경제적으로 큰 효과를 가져올 수 있다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*C04B 22/124* (2013.01)

*C04B 2111/1037* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 N020100072

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 산업기술혁신사업(글로벌 동반성장 R&BD)

연구과제명 방글라데시 주택건설시장 진출 개척을 위한 방글라데시 현지 산업부산물 활용

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 석탄을 태운 뒤 발생하는 회분(coal fly ash)으로서  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO 및 MgO를 28.5~66.0 : 12.5~55.0 : 1.1~25.5 : 1.4~22.4 : 0.1~4.8의 중량비로 포함하는 플라이애시 70~85 중량%;

(b) 산화칼슘(CaO) 12~27 중량%; 및

(c) 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ ) 3~10 중량%를 포함하고,

28일간 양생 시에 30~50 MPa의 압축강도 및 0.85~1.2 g/cm<sup>3</sup>의 절건밀도를 갖는, 무시멘트 결합재.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 무시멘트 결합재가 상기 플라이애시 72~76 중량%, 상기 산화칼슘 18~22 중량% 및 상기 염화칼슘 6~8 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 플라이애시가  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO 및 MgO를 48.8~66.0 : 17.0~27.8 : 1.1~13.9 : 3.1~10.1 : 0.3~2.0의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 무시멘트 결합재가 12.5 내지 14의 수소이온농도(pH)를 갖는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

#### 청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 무시멘트 결합재가 28일간 양생 시에 40~50 MPa의 압축강도를 갖는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재.

#### 청구항 7

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 무시멘트 결합재를 포함하는 무시멘트 모르타르.

**청구항 8**

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 무시멘트 결합재를 포함하는 무시멘트 콘크리트.

**청구항 9**

제 8 항에 따른 무시멘트 콘크리트를 포함하는 무시멘트 콘크리트 제품.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 콘크리트 제품이 콘크리트 파일, 벽돌, 블록, 타일, 경계석, 하수관, 프리스트레스트 콘크리트, 콘크리트 패널, 콘크리트 관, 기포 콘크리트, 맨홀, 아스팔트 콘크리트, 철근 콘크리트, 및 콘크리트 구조물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 콘크리트 제품.

**청구항 11**

(A) (a) 석탄을 태운 뒤 발생하는 회분으로서  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO 및 MgO를 28.5~66.0 : 12.5~55.0 : 1.1~25.5 : 1.4~22.4 : 0.1~4.8의 중량비로 포함하는 플라이애시 70~85 중량%, (b) 산화칼슘(CaO) 12~27 중량%, 및 (c) 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ ) 3~10 중량%가 혼합된 건조 혼합 분말을 제조하는 단계; 및

(B) 상기 제조된 건조 혼합 분말에 물을 혼합하여 페이스트를 생성하는 단계를 포함하고, 이때 상기 페이스트를 28일간 양생 시에 30~50 MPa의 압축강도 및 0.85~1.2 g/cm<sup>3</sup>의 절건밀도를 갖는, 무시멘트 결합재 페이스트의 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

제 11 항에 있어서,

상기 단계 (B)에서, 상기 건조 혼합 분말 100 중량부에 대하여 물 40~70 중량부가 혼합되는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재 페이스트의 제조방법.

**청구항 14**

제 11 항에 있어서,

단계 (A)에서, 상기 건조 혼합 분말이 상기 플라이애시 72~76 중량%, 상기 산화칼슘 18~22 중량% 및 상기 염화칼슘 6~8 중량%를 혼합하여 제조되고;

단계 (B)에서, 상기 건조 혼합 분말 100 중량부에 대하여 물 40~50 중량부가 혼합되는 것을 특징으로 하는, 무시멘트 결합재 페이스트의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 무시멘트 결합재 및 이의 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라이애시 및 화학적 활성제를 포함하는 무시멘트 결합재 조성물을 제조하고, 이를 모르타르 및 콘크리트에 응용하는 기술에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 세계적으로 지구온난화 문제가 중대한 화두가 됨에 따라 탄소중심의 환경정책이 시행되고 있어, 건설 산업에서도 이산화탄소를 줄이기 위한 다양한 노력이 시도되고 있다. 현재 건설 산업에서 가장 널리 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트는 석회질 원료와 점토질 원료를 적당한 비율로 혼합해 분쇄한 것으로서, 그 제조과정 중에 지구 온난화의 주범인 CO<sub>2</sub>를 다량 배출하여 자연환경에 대한 부정적인 재료로 인식되고 있다.

[0003] 이에 따라 기존 시멘트를 대체하기 위한 저탄소 무시멘트 결합재에 대한 연구가 진행되어 왔고, 최근에는 국내를 비롯하여 호주, 미국, 일본 및 유럽 등에서 알루미늄규산염(aluminosilicate)계 광물을 함유하는 다양한 산업부산물을 시멘트 대신 활용하는 모르타르 및 콘크리트가 개발되고 있다. 예를 들어, 제지공장에서 부산물로 발생하는 제지슬러지를 소각 처리한 후 폐기되는 제지에서시, 또는 용광로에서 철광석으로부터 선철을 만들 때 생기는 불순물을 수집하여 얻은 고로슬래그에, 알칼리 활성제로 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 등을 첨가하여 강도를 발현하는 기술 등이 알려져 있다.

[0004] 그러나 종래의 무시멘트 결합재 기술들은 대부분 포틀랜드 시멘트의 압축 강도를 재현하지 못하거나 높은 제조단가를 필요로 하였고, 또는 수소이온농도(pH)가 최고 수치인 14를 넘는 고부식성 용액을 사용해 취급이 어려운 문제가 있었다. 또한, 최근 경제적인 측면에서 모르타르 및 콘크리트의 혼화재로서 플라이애시를 일부 도입하고 있지만, 주로 활성도가 낮은 저칼슘 플라이애시를 사용함으로써 압축강도 등의 물성을 충분히 달성하기 어렵고, 대부분 배합설계 시스템에 의한 체계적인 배합선정이 이루어지지 않은채 단지 일부 시멘트 성분을 플라이애시로 대체 사용하고 있는 수준이다. 이에 따라, 최근에는 많은 양의 플라이애시를 포함하면서도 시멘트 재료로서의 중요한 물리적 특성인 압축강도, 유동성, 열전도도 등을 향상시키기 위한 연구가 확대되고 있다.

[0005] 이에 본 발명자들이 연구한 결과, 플라이애시에 화학적 활성제를 특정 조성으로 배합하여 압축강도가 우수한 무시멘트 결합재를 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 저비용이면서, 고강도, 경량화, 중금속 흡착 및 흡음 성능을 갖는 모르타르 및 콘크리트를 제공할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 공보 제10-1524298호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 플라이애시 및 화학적 활성제를 포함하는 무시멘트 결합재를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 무시멘트 결합재를 이용하여 저비용이면서, 고강도, 경량화, 중금속 흡착 및 흡음 성능을 갖는 모르타르 및 콘크리트를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 무시멘트 결합재를 이용하여 무시멘트 결합재 페이스트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 플라이애시 60~87 중량%, 산화칼슘(CaO) 10~35 중량% 및 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>) 1~15 중량%를 포함하는 무시멘트 결합재가 제공된다.

[0011] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 무시멘트 결합재를 포함하는 무시멘트 모르타르가 제공된다.

- [0012] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 무시멘트 결합재를 포함하는 무시멘트 콘크리트가 제공된다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 무시멘트 콘크리트를 포함하는 무시멘트 콘크리트 제품이 제공된다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (A) 플라이애시 60~87 중량%, 산화칼슘(CaO) 10~35 중량% 및 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>) 1~15 중량%가 혼합된 건조 혼합 분말을 제조하는 단계; 및 (B) 상기 제조된 건조 혼합 분말에 물을 혼합하여 페이스트를 생성하는 단계를 포함하는, 무시멘트 결합재 페이스트의 제조방법이 제공된다.

**발명의 효과**

- [0015] 상기 무시멘트 결합재는 산업부산물을 재활용하여 제조되므로 친환경적이면서 양생 후 압축강도와 절건밀도 및 중금속 흡착 성능이 우수하다. 이에 따라 상기 무시멘트 결합재 조성물을 이용하여 저비용이면서 고강도, 경량화, 중금속 흡착 및 흡음 성능이 뛰어난 모르타르 및 콘크리트를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0016] 도 1은 실시예 1로부터 제조된 무시멘트 결합재(9종)의 양생기간(일)에 따른 압축강도(MPa)를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 실시예 2 및 비교예 1로부터 제조된 무시멘트 결합재(6종)의 양생기간(일)에 따른 압축강도(MPa)를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 실시예 2 및 비교예 1로부터 제조된 무시멘트 결합재(6종)를 28일간 양생시킨 후 절건밀도를 측정한 결과 그래프이다.
- 도 4는 제조예 2에 따라 블록 형태로 경화된 CF\_0.7, CCF\_0.4 및 CCF\_0.7과, 분말 형태인 CCF\_분말의 중금속(크롬) 흡착기능을 측정한 결과 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 이하에서, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 플라이애시 60~87 중량%, 산화칼슘(CaO) 10~35 중량% 및 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>) 1~15 중량%를 포함하는 무시멘트 결합재가 제공된다.
- [0019] 상기 플라이애시는, 구체적으로, 석탄을 태운 뒤 발생하는 회분(즉 coal fly ash)이라 할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라이애시는 미분탄을 연소하는 보일러의 연도가스로부터 집진기로 채취한 석탄재를 의미한다. 이에 따라, 상기 플라이애시는 제지공장에서 부산물로 발생하는 제지슬러지를 소각 처리한 후 폐기되는 제지에서, 용광로에서 철광석으로부터 선철을 만들 때 생기는 불순물을 수집하여 얻은 고로슬래그, 또는 일반적인 쓰레기를 소각하여 발생하는 폐기물과는 다른 물질이다.
- [0020] 바람직하게는, 상기 플라이애시는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 및 MgO를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 플라이애시는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 및 MgO를 28.5~66.0 : 12.5~55.0 : 1.1~25.5 : 1.4~22.4 : 0.1~4.8의 중량비로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 플라이애시는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 및 MgO를 48.8~66.0 : 17.0~27.8 : 1.1~13.9 : 3.1~10.1 : 0.3~2.0의 중량비로 포함할 수 있다. 또한, 상기 플라이애시는 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, 및 SO<sub>3</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0021] 구체적인 예로서, 상기 플라이애시는 하기 표 1의 조성예 1 내지 6에 기재된 성분들을 각각의 중량부로 포함할 수 있다.

**표 1**

구 분	플라이애시의 구성 성분 (중량부)					
	조성예 1	조성예 2	조성예 3	조성예 4	조성예 5	조성예 6

SiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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	1.4~22.4
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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	0.1~12.7	0.1~2.1	1.0~2.9	-	0.1~0.6	0~12.7

[0023]

[0024]

상기 조성의 플라이애시를 포함함으로써, 무시멘트 결합재 제조 시 가공성이 개선되며, 경화열이 완화됨과 더불어 장기적인 강도가 향상되고, 높은 물/결합재(W/B) 비율에서도 결합재-물 간의 재료 분리가 적게 일어나며 경제적이 수 있다.

[0025]

상기 산화칼슘은 강도를 발현하기 위한 화학적 활성제로 작용하는데, 플라이애시 및 산화칼슘만으로는 강도의 발현이 어렵고, 특이하게도 염화칼슘을 추가로 포함시키면 염화칼슘이 강도의 발현속도를 가속시키는 화학적 활성제로서 작용하여 압축강도가 상당히 향상되는 것이 확인되었다.

[0026]

즉 상기 무시멘트 결합재를 양생시에 성분들의 반응에 따른 내부의 C-S-H(calcium-silicate-hydrate) 비율이 증가하여 강도가 우수해질 수 있다. 또한, 상기 염화칼슘은 양생 과정에서 다른 성분과 반응하여 하이드로칼루마이트(hydrocalumite)를 생성함으로써 중금속 흡착 능력을 향상시킬 수 있다.

[0027]

상기 플라이애시는 무시멘트 결합재의 중량 대비 60~87 중량%로 포함된다. 플라이애시의 함량이 상기 범위 내일 때, 제조시의 가공성이 개선되며 경화열이 완화됨과 더불어 강도가 향상되고 높은 물/결합재(W/B) 비율에서도 결합재-물 간의 재료 분리가 보다 적게 일어날 수 있다.

[0028]

상기 산화칼슘은 무시멘트 결합재의 중량을 기준으로 10~35 중량%로 포함된다. 상기 산화칼슘은 무시멘트 결합재의 중량 대비 10 중량% 미만인 경우에는 강도가 발현되기 어려우며, 35 중량%를 초과하는 경우에는 플라이애시, 산화칼슘, 염화칼슘 및 물을 혼합한 페이스트의 성형이 불가능하게 된다.

[0029]

상기 염화칼슘은 무시멘트 결합재의 중량을 기준으로 1~15 중량%로 포함된다. 염화칼슘의 함량이 상기 범위를 벗어나게 되면 양생 후의 강도가 상당히 저하된다.

[0030]

바람직한 일례로서, 상기 무시멘트 결합재는 이의 중량 대비 플라이애시 70~85 중량%, 산화칼슘 12~27 중량%, 및 염화칼슘 3~10 중량%를 포함할 수 있다. 또는, 상기 무시멘트 결합재는 플라이애시 70~78중량%, 산화칼슘 16~24 중량%, 및 염화칼슘 6~10 중량%를 포함할 수 있다. 또는, 상기 무시멘트 결합재는 플라이애시 72~76 중량%, 산화칼슘 18~22 중량% 및 염화칼슘 6~8 중량%를 포함할 수 있다.

[0031]

바람직한 다른 예로서, 상기 무시멘트 결합재는 플라이애시 100 중량부에 대하여 산화칼슘 13~50 중량부 및 염화칼슘 1~17 중량부가 혼합된 것일 수 있다. 이때 상기 각 성분별 중량비는 무시멘트 결합재 내의 함량이 플라이애시 60~87 중량%, 산화칼슘 10~35 중량% 및 염화칼슘 1~15 중량%를 벗어나지 않는 범위 내에서 조절될 수 있다. 또는, 상기 플라이애시 100 중량부에 대해서 상기 수산화칼슘이 17~40 중량부, 보다 바람직하게는 3~15 중량부의 양으로 혼합될 수 있다. 또는, 상기 플라이애시 100 중량부에 대해서 상기 수산화칼슘이 25~30 중량부, 보다 바람직하게는 7~9 중량부의 양으로 혼합될 수 있다.

- [0032] 상기 무시멘트 결합재는 28일간 양생 시의 압축강도가 15 MPa 이상, 바람직하게는 20 MPa 이상, 30 MPa 이상, 40 MPa 이상, 또는 45 MPa 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 결합재는 28일간 양생 시의 압축강도가 15~50 MPa, 20~50 MPa, 30~50 MPa, 40~50 MPa, 또는 45~50 MPa일 수 있다. 일반적으로 결합재의 압축강도는 28일 양생 후를 기준으로 측정되는데, 본 발명에 따른 무시멘트 결합재의 경우 40~50 MPa까지 측정되는 것을 확인하였으며, 이는 아파트 건축에 사용되는 콘크리트의 압축강도가 20 MPa인 것을 고려하면 상당히 높은 수치에 해당한다.
- [0033] 또한 상기 결합재는 28일간 양생 시 절건밀도가 0.85~1.2 g/cm<sup>3</sup>일 수 있다. 상기 절건밀도는, 경화된 결합재를 100~110℃에서 무게 변동이 없을 때까지 건조하여, 경화된 결합재에 들어있는 수분이 전혀 없는 상태로 하였을 때의 경화된 결합재의 밀도를 의미한다.
- [0034] 상기 무시멘트 결합재는 수소이온농도(pH) 범위가 12.5 내지 14일 수 있다. 무시멘트 결합재의 pH가 상기 바람직한 범위 내일 때, 철근 등의 금속 부식을 방지하여 안전성이 높으면서도 포틀랜드 시멘트처럼 분말 형태로 포대에 담아 판매가 가능하고 인체에 해가 적어 취급성이 높을 수 있다.
- [0035] 상기 무시멘트 결합재는 분말 형태를 가짐으로써, 상기 무시멘트 결합재는 다른 재료들과 혼합되어 건축 또는 토목 현장에 사용될 수 있다.
- [0036] 이와 같이 상기 무시멘트 결합재는 플라이애시를 고함량으로 사용하여 이산화탄소 발생량을 기존 시멘트보다 획기적으로 줄일 수 있고, 저가의 성분들을 사용하여 제품 단가를 획기적으로 낮추면서도, 종래 시멘트와 비교하여 동등 이상의 압축 강도 등의 물성을 발휘할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 무시멘트 결합재는 양생 이후의 절건밀도가 낮으면서도 강도가 높아서, 천연 경량 결합재의 취약점인 낮은 강도를 보완한, 고강도 및 경량화 기능을 발휘할 수 있다. 그 외에도 상기 무시멘트 결합재는 양생 이후 중금속 흡착성 등의 면에서도 우수한 물성을 발휘한다.
- [0038] 아울러, 상기 무시멘트 결합재는 기존 유기 단열재와 달리 불에 타지 않고, 유독가스 배출이 없는 재료로 이루어져 있기 때문에 내연성 및 불연성의 단열재 및 흡음재료로 사용할 수 있다. 또한, 본 재료는 양생 조건을 달리하여도 내연성 및 불연성은 그대로 유지될 수 있으므로 다양한 건축 또는 토목 현장에서 활용될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 무시멘트 결합재를 포함하는 무시멘트 모르타르, 무시멘트 콘크리트, 및 무시멘트 콘크리트 제품이 제공된다.
- [0040] 일 구현예에 따르면, 상기 무시멘트 콘크리트 제품은 콘크리트 파일, 벽돌, 블록, 타일, 경계석, 하수관, 프리스트레스트 콘크리트, 콘크리트 패널, 콘크리트 관, 기포 콘크리트, 맨홀, 아스팔트 콘크리트, 철근 콘크리트, 및 콘크리트 구조물을 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (A) 플라이애시 60~87 중량%, 산화칼슘(CaO) 10~35 중량% 및 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>) 1~15 중량%가 혼합된 건조 혼합 분말을 제조하는 단계; 및 (B) 상기 제조된 건조 혼합 분말에 물을 혼합하여 페이스트를 생성하는 단계를 포함하는 무시멘트 결합재 페이스트의 제조방법이 개시된다.
- [0042] 상기 단계 (A)에서, 바람직하게는 상기 플라이애시 100 중량부에 대하여 상기 산화칼슘 17~40 중량부 및 상기 염화칼슘 3~15 중량부가 혼합될 수 있다. 이때 상기 각 성분별 혼합비는 건조 혼합 분말 내의 함량이 플라이애시 60~87 중량%, 산화칼슘 10~35 중량% 및 염화칼슘 1~15 중량%를 벗어나지 않는 범위 내에서 조절될 수 있다.
- [0043] 상기 단계 (B)에서, 상기 건조 혼합 분말 100 중량부에 대하여 물 40~70 중량부가 혼합될 수 있다. 특히, 상기 건조 혼합 분말 100 중량부에 대하여 물이 40 중량부 미만으로 혼합되는 경우에는 반죽 등의 시공성(workability)이 크게 떨어질 수 있으며, 70 중량부 초과로 혼합되는 경우에는 경화시간이 상당히 길어지면서 강도가 급격히 저하될 수 있다. 상기 수치범위로 물을 혼합하여 제조한 본 발명에 따른 무시멘트 결합재 페이스트는 양생(경화) 이후에 다량의 내부 공극이 존재할 수 있고, 이에 따라 향상된 흡음 효과, 단열 효과, 및 중금속 흡착 능력을 가질 수 있다.
- [0044] 일례로서, 단계 (B)에서 상기 건조 혼합 분말 100 중량부에 대하여 물 40~50 중량부로 혼합될 수 있는데, 상기

배합비율 내일 때 무시멘트 결합재 페이스트가 양생 후에 높은 압축강도를 발휘하는데 보다 유리할 수 있다. 다른 예로서, 단계 (B)에서 상기 건조 혼합 분말 100 중량부에 대하여 물 60~70 중량부로 혼합될 수 있는데, 상기 배합비율 내일 때 무시멘트 결합재 페이스트가 양생 및 건조 후에 높은 경량성, 흡음성 및 단열성을 발휘하는데 보다 유리할 수 있다.

[0045] 일 구현예에 따르면, 단계 (A)에서, 상기 건조 혼합 분말이 플라이애시 70~85 중량%, 산화칼슘 12~27 중량% 및 염화칼슘 3~10 중량%를 혼합하여 제조되고; 단계 (B)에서, 상기 건조 혼합 분말 100 중량부에 대하여 물 40~50 중량부가 혼합될 수 있다. 상기 일 구현예에 따르면, 결합재-물 간의 재료 분리가 줄어들고 시공성이 향상되며 초기균열없고 장기 강도가 우수하면서 상태가 균질해질 수 있다.

[0046] 이와 같이 제조된 무시멘트 결합재 페이스트는 양생을 거쳐 경화시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 무시멘트 결합재 페이스트를 50~70℃ 및 상대습도 70~100% 범위의 항온항습 조건에서 양생할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 양생은 55~60℃ 및 상대습도 95~100%의 항온항습 조건에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 양생은 3일 내지 30일간 수행될 수 있으며, 또는 20일 내지 30일간 수행될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 양생시에는 상기 무시멘트 결합재 페이스트에 다양한 건축 재료가 첨가될 수 있다. 상기 추가로 첨가되는 건축 재료로는 건축이나 토목 분야에서 통상적으로 사용되는 골재, 섬유, 결합재, 첨가제들이 가능하다.

[0048] 상기 무시멘트 결합재 페이스트가 몰드에서 양생될 경우 블록 형태 등으로 경화될 수 있다. 또는, 상기 무시멘트 결합재 페이스트는 경화 이후 분쇄되어 분말 형태로 가공될 수 있다. 특히, 경화 이후 분말화된 무시멘트 결합재는 증금속 흡착 능력이 현저히 향상될 수 있다. 일례로서, 플라이애시 70~85 중량%, 산화칼슘(CaO) 12~27 중량% 및 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>) 3~10 중량%가 혼합된 건조 혼합 분말 100 중량부에 물 60~70 중량부를 혼합하여 생성된 페이스트를 양생 및 분쇄하여 얻은 분말은 경량성 및 증금속 흡착 능력이 매우 우수할 수 있다.

[0049] 또한 상기 무시멘트 결합재 페이스트는 콘크리트 제품, 예를 들어 콘크리트 파이프, 벽돌, 블록, 타일, 경계석, 하수관, 프리스트레스트 콘크리트, 콘크리트 패널, 콘크리트 관, 기포 콘크리트, 맨홀, 아스팔트 콘크리트, 철근 콘크리트, 및 콘크리트 구조물 형태로 경화될 수 있다. 또는 상기 무시멘트 결합재 페이스트는 콘크리트 시공 등의 건설 현장에 적용되어 건축물의 일부의 형태로 경화될 수 있다.

[0050] 또한, 상기 무시멘트 결합재 페이스트는 경화된 이후 절대건조를 거쳐 다량의 내부 공극이 형성될 수 있다. 상기 절대건조는 80℃ 내지 120℃, 보다 구체적으로는 90℃ 내지 120℃, 예를 들어 100℃의 온도 조건으로 수행될 수 있다. 또한, 상기 절대건조는 12 내지 36 시간, 보다 구체적으로는 24 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다. 그 결과 절건밀도가 0.85~1.2 g/cm<sup>3</sup>, 또는 0.85~1.0 g/cm<sup>3</sup>로 조절될 수 있다.

[0051] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0052] 이하의 실시예에서는 하동 화력발전소에서 수득한 플라이애시를 사용하였으며, 이의 구체적인 조성을 XRF를 통해 분석한 결과는 다음과 같다.

표 2

[0053]

플라이애시 조성(하동 화력발전소)	
성분	중량부
SiO <sub>2</sub>	62.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0
CaO	3.1
K <sub>2</sub> O	1.6
TiO <sub>2</sub>	1.3
MgO	1.0
Na <sub>2</sub> O	0.6

SO <sub>3</sub>	0.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3
BaO	0.1
SrO	0.1
ZrO <sub>2</sub>	0.1

[0054]

[0055] 실시예 1: 무시멘트 결합재의 제조

[0056] 플라이애시, 산화칼슘 및 염화칼슘을 하기 표 3과 같은 중량비율로 혼합하여 총 9종의 건조 혼합 분말(무시멘트 결합재)을 제조하였다.

표 3

[0057]

샘플	플라이애시(중량%)	산화칼슘(중량%)	염화칼슘(중량%)
1	87	10	3
2	82	15	3
3	77	20	3
4	84	10	6
5	79	15	6
6	74	20	6
7	81	10	9
8	76	15	9
9	71	20	9

[0058]

[0059] 실시예 2: 무시멘트 결합재의 제조

[0060] 플라이애시, 산화칼슘 및 염화칼슘을 하기 표 4와 같은 중량비율로 혼합하여 총 4종의 건조 혼합 분말(무시멘트 결합재)을 제조하였다.

표 4

[0061]

샘플	플라이애시(중량%)	산화칼슘(중량%)	염화칼슘(중량%)
1	75	20	5
2	65	30	5
3	70	20	10
4	60	30	10

[0062]

[0063] 비교예 1: 무시멘트 결합재의 제조

[0064] 플라이애시, 산화칼슘 및 염화칼슘을 하기 표 5와 같은 중량비율로 혼합하여, 총 5종의 건조 혼합 분말(무시멘트 결합재)을 제조하였다.

표 5

[0065]

샘플	플라이애시(중량%)	산화칼슘(중량%)	염화칼슘(중량%)
1	80	20	0
2	70	30	0
3	60	40	0
4	55	40	5
5	50	40	10

[0066]

[0067] 제조예 1: 무시멘트 결합재 페이스트의 제조

[0068] 상기 실시예 1 및 2, 및 비교예 1에서 제조한 다양한 조성의 건조 혼합 분말(무시멘트 결합재)에 물을 첨가하여 페이스트를 각각 생성하였다. 이때, 상기 실시예 1에서 제조된 건조 혼합 분말 100 중량부에 대해 물 40 중량부가 첨가되었고, 상기 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 건조 혼합 분말 100 중량부에 대해 물 70 중량부가 첨가되었다.

[0069] 제조예 2: 무시멘트 결합재 페이스트의 양생(경화)

[0070] 앞서 제조예 1에서 제조한 무시멘트 결합재 페이스트를 가로, 세로 및 높이가 각각 50mm 인 입방면체 몰드에서 60℃ 및 상대습도 70~100%로 유지하면서 28일간 양생하여 경화 블록을 제조하였다.

[0071] 시험예 1: 압축강도 평가

[0072] 상기 제조예 1 및 2의 절차대로, 실시예 1로부터 제조된 무시멘트 결합재(총 9 가지) 100 중량부에 대해 물 40 중량부를 첨가하여 얻은 페이스트를 가로, 세로 및 높이가 각각 50mm인 입방면체 몰드에서 60℃ 및 상대습도 100%로 양생하면서 3일째 및 28일째의 압축강도를 측정하였다. 압축강도는 KS L 5105 혹은 JIS R 5201에서 기술된 시멘트 모르타르의 압축강도 시험법에 준하여 측정하였고, 샘플별로 3개 시편의 압축강도의 평균을 취하여, 하기 표 6 및 7, 및 도 1에 나타내었다.

표 6

[0073]

3일 압축강도(MPa)		산화칼슘 중량비율		
		10 중량%	15 중량%	20 중량%
염화칼슘 중량비율	3 중량%	21.5	27.2	30.0
	6 중량%	14.5	30.2	34.6
	9 중량%	12.2	25.3	34.8

표 7

[0074]

28일 압축강도(MPa)		산화칼슘 중량비율		
		10 중량%	15 중량%	20 중량%
염화칼슘 중량비율	3 중량%	25.3	33.9	36.9
	6 중량%	21.7	39.6	46.2
	9 중량%	16.5	33.7	44.6

[0075]

[0076] 상기 표 6 및 7에서 보듯이, 양생기간 28일의 산화칼슘 20 중량% 및 염화칼슘 6 중량% (플라이애시 74 중량%)의 배합에서 최고 강도를 나타내었다.

[0077]

또한 상기 제조예 1 및 2의 절차대로, 실시예 2 및 비교예 1로부터 제조된 무시멘트 결합재(총 6 가지) 100 중량부에 대해 물 70 중량부를 첨가하여 얻은 페이스트를 가로, 세로 및 높이가 각각 50mm인 입방면체 몰드에서 60℃ 및 상대습도 100%로 양생하면서 3일째 및 28일째의 압축강도를 측정하였다. 압축강도는 KS L 5105 혹은 JIS R 5201에서 기술된 시멘트 모르타르의 압축강도 시험법에 준하여 측정하였고, 샘플별로 3개 시편의 압축강도의 평균을 취하여, 하기 표 8 및 9에 나타내었다.

표 8

[0078]

3일 압축강도(MPa)		산화칼슘 중량비율		
		20 중량%	30 중량%	40 중량%
염화칼슘 중량비율	0 중량%	2.2	3.4	성형불가
	5 중량%	8.7	11.9	성형불가
	10 중량%	17	20.6	성형불가

표 9

[0079]

28일 압축강도(MPa)		산화칼슘 중량비율		
		20 중량%	30 중량%	40 중량%
염화칼슘 중량비율	0 중량%	6.3	8.5	성형불가
	5 중량%	18.9	27	성형불가
	10 중량%	24.4	31.1	성형불가

[0080]

[0081]

상기 표 8 및 9에서 보듯이, 양생기간 28일의 산화칼슘 30 중량% 및 염화칼슘 10 중량% (플라이애시 60 중량%)의 배합에서 최고강도를 나타내었다. 또한, 산화칼슘의 함량이 30 중량% 초과(플라이애시 100 중량부에 대하여 50 중량부 초과)인 경우에는 페이스트의 성형 자체가 불가능하였다.

[0082]

시험예 2: 절건밀도 측정

[0083]

상기 제조예 1 및 2의 절차대로, 실시예 2 및 비교예 1로부터 제조된 무시멘트 결합재(총 6가지) 100 중량부에 대해 물 70 중량부를 첨가하여 얻은 페이스트를 가로, 세로 및 높이가 각각 50mm인 입방면체 몰드에서 60℃ 및 상대습도 100%로 28일간 양생시켰다. 이를 100℃에서 하루 동안 건조시켜 측정된 절건밀도를 도 3에 나타내었다.

[0084]

도 3과 상기 표 6 내지 9를 통하여, 본 발명에 따른 무시멘트 결합재는 양생(경화) 이후에 절건밀도가 낮아 경량이면서도, 압축강도가 아파트 건축에 사용되는 콘크리트의 압축강도 조건인 20 MPa보다 높은 고강도를 발휘하므로, 상용의 시멘트를 대체할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0085]

시험예 3: 중금속(크롬) 흡착기능 평가

[0086]

실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 무시멘트 결합재(건조 혼합 분말)에 물을 첨가하여 얻은 페이스트를 가로, 세로 및 높이가 각각 50mm인 입방면체 몰드에서 60℃ 및 상대습도 70~100%로 유지하면서 3일간 양생하여 각각의 경화 블록 샘플을 제조하였다. 또한, 일부 경화 블록 샘플을 분쇄하여 경화 분말 샘플을 얻었다. 이들 각각의 경화 블록 및 경화 분말 샘플의 결합재 조성, 물과의 혼합 비율 및 분쇄 여부를 하기 표 1에 정리하였다. 또한 경화 블록 샘플들의 절건밀도를 측정하여 표 1에 함께 정리하였다.

표 10

[0087]

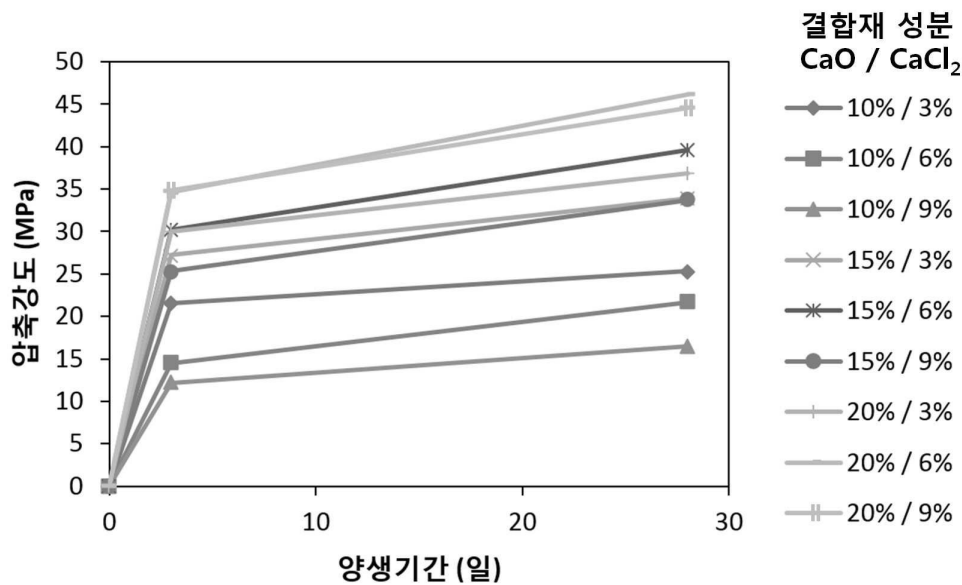
샘플 종류	무시멘트 결합재 (중량%)			물 (중량부) (무시멘트 결합재 100중량부당)	분쇄 여부	절건 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )
	플라이애시	산화칼슘	염화칼슘			
CF_0.7	80	20	0	70	-	0.95
CCF_0.4	70	20	10	40	-	1.2
CCF_0.7	70	20	10	70	-	0.94
CCF_분말	70	20	10	70	분쇄	-

[0088]

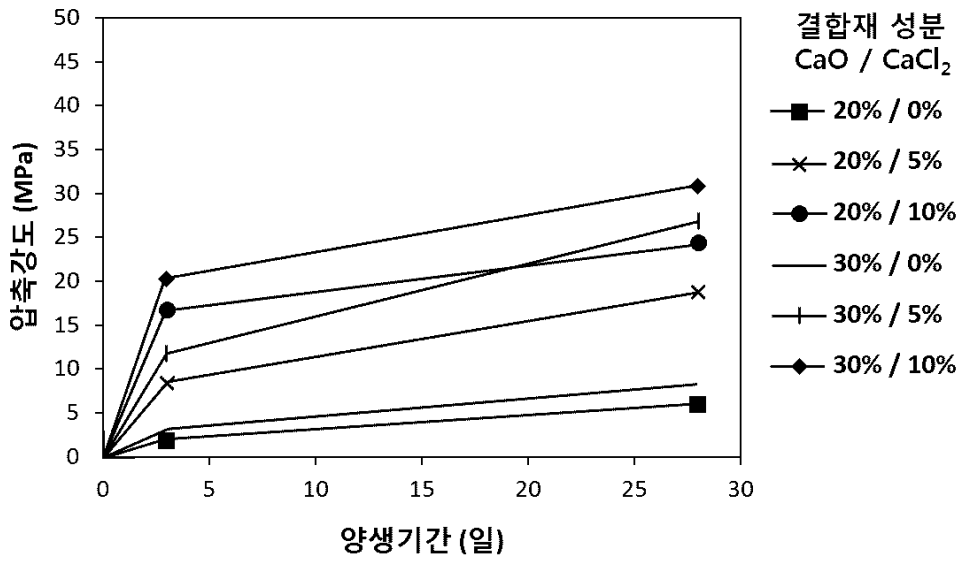
- [0089] 상기 샘플들을 415.5 mg/L 농도의 크롬 용액에 2일간 침지하여 크롬을 흡착시키고, ICP-OES 장비를 이용하여 크롬 수용액의 크롬 농도(흡착 전/후)를 측정하여 도 4에 나타내었다.
- [0090] 상기 표 10을 보면 CCF\_0.7은 CCF\_0.4보다 절건밀도가 낮은 반면, 도 4를 보면 중금속(크롬) 흡착 능력이 CCF\_0.4보다 상대적으로 높았으며, 이는 절건밀도가 낮을수록 공극이 많이 형성된 형태로서 중금속의 흡착이 더욱 용이하게 수행될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0091] 또한, 표 10을 보면 비교예에 따른 CF\_0.7는 실시예에 따른 CCF\_0.7과 절건밀도와 비슷하지만, 도 4를 보면 중금속(크롬) 흡착 능력이 CCF\_0.7보다 매우 낮게 평가되었다. 이는 CF\_0.7에 염화칼슘이 포함되지 않아 반응생성물인 하이드로칼루마이트(hydrocalumite)가 생성되지 않았기 때문인 것으로 해석된다.
- [0092] 또한, 경화 블록을 분쇄하여 얻은 CCF\_분말의 경우, 크롬 용액에 침지할 경우 표면적 향상으로 인하여 2일 후의 크롬 농도가 초기 크롬 농도 대비 62.5%까지 현저히 감소된 것을 확인할 수 있었다.
- [0093] 그러므로 도 4를 통해, 결합재 및 물의 혼합 비율 뿐만 아니라 염화칼슘의 포함여부 또한 중금속 흡착기능에 기여한다는 것을 확인할 수 있으며, 또한 경화 블록을 분말로 분쇄하여 사용할 경우, 블록 상태로 사용하는 경우보다 중금속 흡착 능력이 향상된다는 것을 확인할 수 있었다.

**도면**

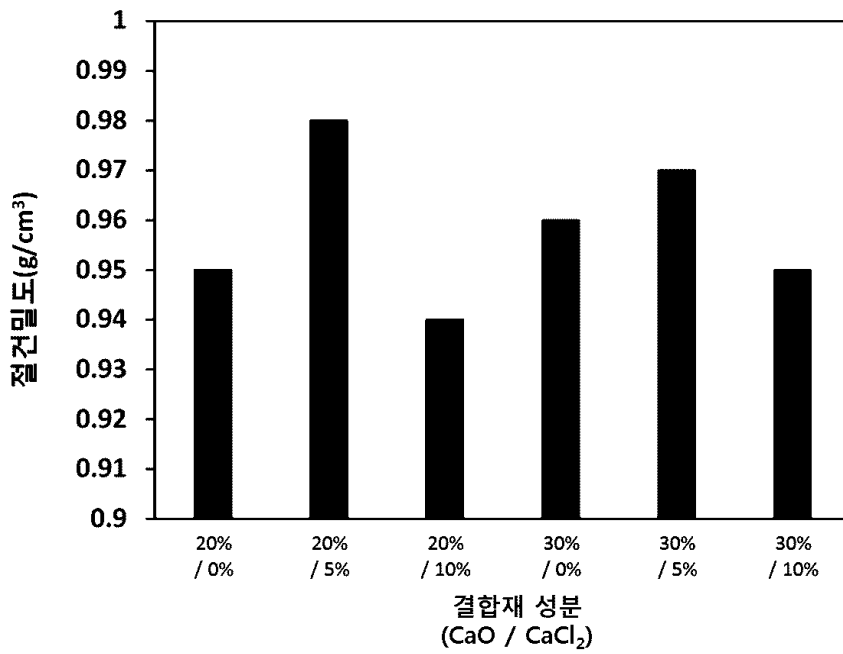
**도면1**



도면2



도면3



도면4

