



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0045396
(43) 공개일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 22/14 (2006.01) C04B 22/00 (2006.01)
C04B 111/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C04B 22/143 (2013.01)
C04B 22/0006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0128200
(22) 출원일자 2021년09월28일
심사청구일자 2021년09월28일

(71) 출원인
정찬일
충청남도 천안시 동남구 청당3길 147, 112동 220
1호 (청당동, 행정타운 두산위브더팩트)

(72) 발명자
정찬일
충청남도 천안시 동남구 청당3길 147, 112동 220
1호 (청당동, 행정타운 두산위브더팩트)

(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

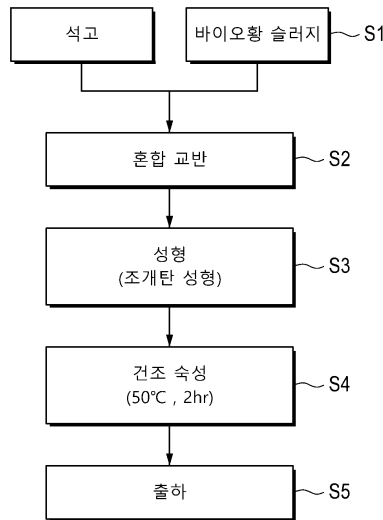
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제, 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제, 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 시멘트 중에 존재하는 6가 크롬을 저감하기 위한 시멘트 6가 크롬 저감제에 있어서, 매립가스 유래 바이오 황 슬러지와, 황이온 교환체를 포함하며, 상기 바이오 황 슬러지 10 ~ 90중량 %; 및 상기 황이온 교환체 10 ~ 90중량 %를 포함하여, 기존 환원제 사용시 환경오염 및 시멘트 유통과정에서의 산화 과정에 의한 6가 크롬 환원제 특성 저감을 억제하고 이로 인해 시멘트 내에 6가 크롬 환원제의 과량첨가에 따른 시멘트 품질저하의 문제점을 해결할 수 있으며, 또한 대규모로 배출되는 매립 가스 유래 바이오 황 슬러지를 기존 유행비료 및 농약 등에서 소량 소비되는 문제를 시멘트 6가 크롬 저감제로 사용함으로써 꾸준히 대량으로 소비할 수 있는, 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제, 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 22/144 (2013.01)

C04B 22/145 (2013.01)

C04B 22/146 (2013.01)

C04B 2111/1081 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

시멘트 중에 존재하는 6가 크롬을 저감하기 위한 시멘트 6가 크롬 저감제에 있어서,
매립가스 유래 바이오 황 슬러지와, 황이온 교환체를 포함하는 것을 특징으로 하는 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 바이오 황 슬러지 10 ~ 90중량 %; 및 상기 황이온 교환체 10 ~ 90중량 %를 포함하는 것을 특징으로 하는 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제.

청구항 3

제 2항에 있어서,
상기 황이온 교환체는, 일반석고 및 유동층 보일러 애쉬 중 적어도 어느 하나를 포함하며,
상기 일반석고는 발전소 배연탈황석고, 인산석고, 폐황산을 재활용한 수처리석고, 보드석고 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 6가 크롬 저감제 1 ~ 2중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 시멘트.

청구항 5

시멘트 중에 존재하는 6가 크롬을 저감하기 위한 시멘트 6가 크롬 저감제의 제조 방법에 있어서,
매립가스 유래 바이오 황 슬러지 10 ~ 90 중량 %와, 일반석고 및 유동층 보일러 애쉬 중 적어도 어느 하나를 포함하는 황이온 교환체 10 ~ 90 중량 %를 혼합 교반하는 단계; 및
20 ~ 100 °C의 온도도 0.5 ~ 2시간 동안 숙성, 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,
상기 시멘트 6가 크롬 저감제는, 액상상태, 농축상태 또는 건조하여 고상상태로 사용되는 것을 특징으로 하는 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제, 및 그 제조방법에 대한 것으로, 일반적인 석고의 특성을 포함하고 있으면서, 시멘트 6가 크롬 저감효과를 효율적으로 증가시키고, 시멘트의 물성에는 영향을 미치지 않는 6가 크롬 저감용 석고에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 크롬은 산업부산물 즉 철질부산물 및 주물사 등에서 시멘트 원료로 혼입되게 되며, 고온소성에서 시멘트 원료중의 3가 크롬이 6가 크롬으로 전환된다.

[0003] 상기 6가 크롬을 감소시키기 위하여 예를 들어 공개특허 10-2006-0036459에 개시된 바와 같은 황산철 화합물은 오래전부터 시멘트 산업에서 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 이와 같은 황산철 화합물을 시멘트 6가 크롬에 사용할 경우에는 문제점이 생긴다. 이것은 주로 황산철 제7수염 등과 같이 수분과다로 보관시 공장주변의 오염, 정량투입 불가 또는 시멘트 유통과정에서 3개월 이상부터는 6가 크롬 환원제가 급격히 산화되기 때문에 6가 크롬 저감 효과가 급속히 저하된다.

[0005] 지속적인 저감 효과를 유지하기 위해서는 6가 크롬 저감제의 양을 증가시키는 방법도 있으나, 시멘트에 첨가되는 6가 크롬 환원제의 첨가량 증가함에 따라서 시멘트가 붉은색으로 변화하는 색상문제, 급격한 압축강도 하락 등의 시멘트 품질이 저하된다.

[0006] 수도권매립지의 매립가스(LFG)에서 고농도로 배출되는 황화수소(H₂S)를 생물학적으로 원소 황(S⁰)으로 전환하는 제거공정을 통해 배출되는 황은 박테리아에 의해 생성되므로 바이오 황(Bio-Sulfur)이라 명명된다.

[0007] 현재 시장에서 사용되고 있는 대부분의 황은 석유정제공정 등에서 만들어진 화학 황(chemical sulfur)으로 물과 친하지 않다. 그러나 바이오 황은 기존의 산업용 황(무기황)과는 달리 물에 대한 용해도가 높고, 입자의 크기가 작고, 중성에 가까우며, 독성이 없으므로 화장품, 의약품, 살균제, 비료, 농약 등에 사용이 가능하며, 산업적으로 다양한 수요가 발생하고 있다.

[0008] 또한 쓰레기 매립지에서 발생하는 황화수소를 원소 황(S)으로 전환하여야 하는데, 높은 황부하량(Sload)을 처리하여야 함에 따라 대규모 설비가 필요하며, 황부하량 증가에 따른 바이오황 발생량 역시 증가하게 된다. 이러한 시설에서 발생하는 황 부산물이 적절하게 처리되지 않을 경우, 매립가스를 원료로 한 발전설비를 가동하는 것에 어려움이고,

[0009] 바이오 황을 폐기물로 처분하기 위해서는 추가로 많은 운영비가 투입되어 큰 문제가 되고 있어, 대량으로 발생하는 황화수소 부산물을 활용목적에 맞게 대량으로 제품화하는 기술의 확보가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2019-0112617
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-2213892
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 10-0849395
- (특허문헌 0004) 대한민국 등록특허 10-1865882
- (특허문헌 0005) 대한민국 공개특허 10-2006-0036459

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 실시예에 따르면, 시멘트 중에 존재하는 6가 크롬 저감용 석고에 관한 것으로, 매립가스 유래 바이오 황 슬러지를 10-90 중량%;

및 석고 90~10 중량%를 포함하여, 기존 환원제 사용시 환경오염 및 시멘트 유통과정에서의 산화 과정에 의한 6가 크롬 환원제 특성 저감을 억제하고 이로 인해 시멘트 내에 6가 크롬 환원제의 과량첨가에 따른 시멘트 품질 저하의 문제점을 해결할 수 있는, 시멘트용 6가 크롬 저감제를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0012] 또한 본 발명의 실시예에 따르면, 대규모로 배출되는 매립 가스 유래 바이오 황 슬러지를 기존 유향비료 및 농약 등에서 소량 소비되는 문제를 시멘트 6가 크롬 저감제로 사용함으로써 꾸준히 대량으로 소비할 수 있는, 시멘트용 6가 크롬 저감제를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 그리고 본 발명의 실시예에 따르면, 일반적인 석고의 특성을 포함하고 있으면서, 시멘트 6가 크롬 저감효과를 효율적으로 증가시키고, 시멘트의 물성에는 영향을 미치지 않는 6가 크롬 저감용 석고를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0014] 또한 본 발명의 실시예에 따르면, 일반석고의 기본 특성에 6가 크롬 저감성을 첨가하여 시멘트 제조과정에서 별도의 6가 크롬 환원제를 사용하지 않고도 석고만을 사용하더라도 시멘트 6가 크롬을 저감시킬 수 있는 석고를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 그리고 본 발명의 실시예에 따르면, 바이오 황 슬러지가 함유된 6가 크롬 저감용 석고를 단독으로 혹은 기존 석고와 혼합 사용하여 시멘트 제조공정에 사용하면 별도의 6가 크롬 환원제 투입 없이, 시멘트 제조 및 유통과정에서의 산화 과정에 의한 6가 크롬 저감제 특성저감 및 이로 인해 시멘트 내에 6가 크롬 환원제의 과량첨가에 의한 시멘트 품질저하의 문제점을 근본적으로 해결할 수 있는, 시멘트용 6가 크롬 저감제를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0016] 폐기물은 매립장에서 썩으면서 매립가스가 나오며, 이러한 매립가스는 발전소 전기를 생산하는 데 쓰이는데, 가스를 바로 쓰지는 못하고 가스 중 황화수소를 제거한 뒤 사용할 수 있다. 생물학적 처리로 황화수소를 제거하는데, 이때 황 슬러지(공정 부산물)가 발생하며, 이 슬러지를 본 발명의 실시예에 따라 시멘트 제조용 석고로 사용하면 기존의 석고 특성을 유지할뿐만 아니라 시멘트중의 6가 크롬도 저감되는 효과가 있고, 또한 황 슬러지를 대량으로 안전하게 시멘트 제조시 사용할 있어 매립가스 발전 운영에 큰 영향을 미칠 수 있는, 시멘트용 6가 크롬 저감제를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0017] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 제1목적은 시멘트 중에 존재하는 6가 크롬을 저감하기 위한 시멘트 6가 크롬 저감제에 있어서, 매립 가스 유래 바이오 황 슬러지와, 황이온 교환체를 포함하는 것을 특징으로 하는 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제로서 달성될 수 있다.

[0019] 그리고 상기 바이오 황 슬러지 10 ~ 90중량 %; 및 상기 황이온 교환체 10 ~ 90중량 %를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 또한 상기 황이온 교환체는, 일반석고 및 유동층 보일러 애쉬 중 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 일반석고는 발전소 배연탈황석고, 인산석고, 폐황산을 재활용한 수처리석고, 보드석고 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 본 발명의 제2목적은 앞서 언급한 제1목적에 따른 6가 크롬 저감제 1 ~ 2중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 시멘트로서 달성될 수 있다.

[0022] 본 발명의 제3목적은, 시멘트 중에 존재하는 6가 크롬을 저감하기 위한 시멘트 6가 크롬 저감제의 제조 방법에 있어서, 매립가스 유래 바이오 황 슬러지 10 ~ 90 중량 %와, 일반석고 및 유동층 보일러 애쉬 중 적어도 어느 하나를 포함하는 황이온 교환체 10 ~ 90 중량 %를 혼합 교반하는 단계; 및 20 ~ 100 °C의 온도도 0.5 ~ 2시간 동안 숙성, 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제의 제조방법으로서 달성될 수 있다.

[0023] 그리고 상기 시멘트 6가 크롬 저감제는, 액상상태, 농축상태 또는 건조하여 고상상태로 사용되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 시멘트용 6가 크롬 저감제에 따르면, 시멘트 중에 존재하는 6가 크롬 저감용 석고에 관한 것으로, 매립가스 유래 바이오 황 슬러지를 10~90 중량%; 및 석고 90~10 중량%를 포함하여, 기존 환원제 사용시 환경오염 및 시멘트 유통과정에서의 산화 과정에 의한 6가 크롬 환원제 특성 저감을 억제하고 이로 인해 시멘트 내에 6가 크롬 환원제의 과량첨가에 따른 시멘트 품질저하의 문제점을 해결할 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명의 실시예에 따른 시멘트용 6가 크롬 저감제에 따르면, 대규모로 배출되는 매립 가스 유래 바이오 황 슬러지를 기존 유탄비료 및 농약 등에서 소량 소비되는 문제를 시멘트 6가 크롬 저감제로 사용함으로써 꾸준하게 대량으로 소비할 수 있는 장점이 있다.
- [0026] 그리고 본 발명의 실시예에 따른 시멘트용 6가 크롬 저감제에 따르면, 일반적인 석고의 특성을 포함하고 있으면서, 시멘트 6가 크롬 저감효과를 효율적으로 증가시키고, 시멘트의 물성에는 영향을 미치지 않는 6가 크롬 저감용 석고를 제공할 수 있다.
- [0027] 또한 본 발명의 실시예에 따른 시멘트용 6가 크롬 저감제에 따르면, 일반석고의 기본 특성에 6가 크롬 저감성을 첨가하여 시멘트 제조과정에서 별도의 6가 크롬 환원제를 사용하지 않고도 석고만을 사용하더라도 시멘트 6가 크롬을 저감시킬 수 있는 효과를 갖는다.
- [0028] 그리고 본 발명의 실시예에 따른 시멘트용 6가 크롬 저감제에 따르면, 바이오 황 슬러지가 함유된 6가 크롬 저감용 석고를 단독으로 혹은 기존 석고와 혼합 사용하여 시멘트 제조공정에 사용하면 별도의 6가 크롬 환원제 투입 없이, 시멘트 제조 및 유통과정에서의 산화 과정에 의한 6가 크롬 저감제 특성저감 및 이로 인해 시멘트 내에 6가 크롬 환원제의 과량첨가에 의한 시멘트 품질저하의 문제점을 근본적으로 해결할 수 있다.
- [0029] 폐기물은 매립장에서 썩으면서 매립가스가 나오며, 이러한 매립가스는 발전소 전기를 생산하는 데 쓰이는데, 가스를 바로 쓰지는 못하고 가스 중 황화수소를 제거한 뒤 사용할 수 있다. 생물학적 처리로 황화수소를 제거하는데, 이때 황 슬러지(공정 부산물)가 발생하며, 이 슬러지를 본 발명의 실시예에 따라 시멘트 제조용 석고로 사용하면 기존의 석고 특성을 유지할뿐만 아니라 시멘트중의 6가 크롬도 저감되는 효과가 있고, 또한 황 슬러지를 대량으로 안전하게 시멘트 제조시 사용할 있어 매립가스 발전 운영에 큰 영향을 미칠 수 있는 장점이 있다.
- [0030] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
 - 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제 제조방법의 흐름도,
 - 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제의 주요 화학성분표,
 - 도 3은 기존 황산철 제7수염과, 본 발명의 실시예에 따른 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제에 대한 비교표를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0033] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한 도면들에 있어

서, 구성요소들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

- [0034] 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 예를 들면, 직각으로 도시된 영역은 라운드지거나 소정 곡률을 가지는 형태일 수 있다. 따라서 도면에서 예시된 영역들은 속성을 가지며, 도면에서 예시된 영역들의 모양은 소자의 영역의 특정 형태를 예시하기 위한 것이며 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서의 다양한 실시예들에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예들은 그것의 상보적인 실시예들도 포함한다.
- [0035] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다 (comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소는 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0036] 아래의 특정 실시예들을 기술하는데 있어서, 여러 가지의 특정적인 내용들은 발명을 더 구체적으로 설명하고 이해를 돕기 위해 작성되었다. 하지만 본 발명을 이해할 수 있을 정도로 이 분야의 지식을 갖고 있는 독자는 이러한 여러 가지의 특정적인 내용들이 없어도 사용될 수 있다는 것을 인지할 수 있다. 어떤 경우에는, 발명을 기술하는 데 있어서 흔히 알려졌으면서 발명과 크게 관련 없는 부분들은 본 발명을 설명하는데 있어 별 이유 없이 혼돈이 오는 것을 막기 위해 기술하지 않음을 미리 언급해 둔다.
- [0038] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제의 구성, 및 그 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- [0040] 본 발명의 실시예에 따른 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제는, 매립가스 유래 황 슬러지와, 황 이온 교환체를 포함한다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 따른 황 이온 교환체는 일반석고 또는 유동층 보일러 애쉬, 또는 일반석고과 유동층 보일러 애쉬의 혼합물일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 실시예에 따른 시멘트 6가 크롬 저감제는, 바이오 황 슬러지 10 ~ 90중량 %; 및 상기 황이온 교환체 10 ~ 90중량 %를 포함할 수 있다.
- [0043] 또한 일반석고는 시멘트 제조공정에서 사용되고 있는 석고를 지칭하며, 유동층 보일러 애쉬는 유동층 보일러에서 부산물로 발생하는 애쉬를 지칭하는 것으로서, 본 발명에서 일반석고, 유동층보일러 애쉬는 황이온(S⁻) 교환체로 작용한다.
- [0044] 본 발명의 실시예에서, 일반석고는 발전소 배연탈황석고, 인산석고, 폐황산을 재활용한 수처리석고, 보드석고 등으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명의 실시예에서 유동층 보일러 애쉬는 삼척발전소 애쉬, 포천발전소 애쉬, 여수열병합발전소 애쉬, 현대오일뱅크 탈황석고 등으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0046] 그리고 본 발명의 실시예에 따른 황이온 교환체는, 이러한 일반석고과 유동층보일러 애쉬의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0047] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 일반석고, 유동층보일러 애쉬는 일반적으로 시멘트 제조공정에서 사용되고 있는 석고 및 유동층 보일러에서 부산물로 발생하는 애쉬를 지칭하는 것으로서, 본 발명의 실시예에서 일반석고, 유동층보일러 애쉬는 황이온(S⁻) 교환체로 작용한다.

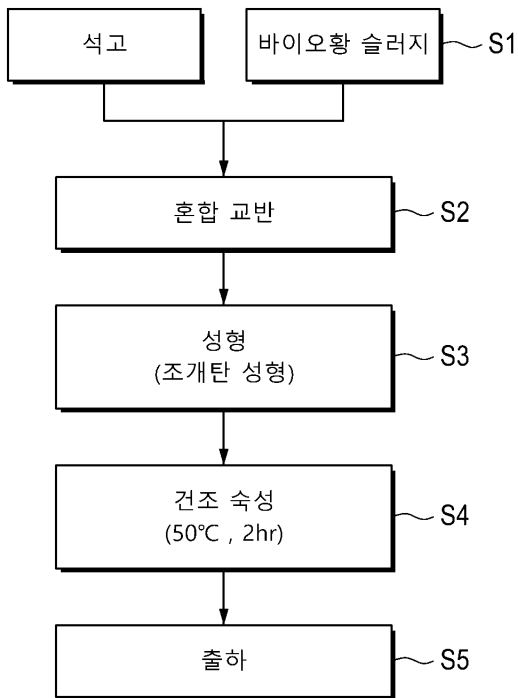
- [0048] 본 발명의 실시예에 따른 일반석고, 유동층보일러 애쉬는 6가 크롬 환원제의 황이온(S⁻) 예컨대 Ca⁺ 이온과 결합하여 시멘트 제조 과정 및 사용 과정에서 황이온(S⁻)을 안정화시키고, 시멘트 시공시 용출되어 Ettringite(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O) 수화물을 형성한다. 용출된 6가 크롬 환원제의 황이온(S⁻)은 시멘트 내의 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원한다.
- [0049] 본 발명의 실시예에 따른 일반석고, 유동층보일러 애쉬는 6가 크롬 환원제 황이온(S⁻)을 안정화시킬 수 있는 다양한 종류의 석고가 사용될 수 있다. 예를 들면 일반석고는 발전소 배연탈황석고, 인산석고, 폐황산을 재활용한 수처리석고, 보드석고 등이 사용될 수 있으며, 유동층 보일러 애쉬는 삼척발전소 애쉬, 포천발전소 애쉬, 여수 열병합발전소 애쉬, 현대오일뱅크 탈황석고 등이 사용될 수 있으며, 일반석고와 유동층보일러 애쉬 2종 이상이 혼합되어 사용될 수도 있다.
- [0050] 본 발명의 실시예에 따른 6가 크롬 저감제는 통상의 시멘트 6가 크롬 환원저감제, 예컨대 일반석고 또는 유동층 보일러 애쉬 등이 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 석고 화합물로서는 일반석고는 발전소 배연탈황석고, 인산석고, 폐황산을 재활용한 수처리석고, 보드석고 등이 사용될 수 있으며, 유동층 보일러 애쉬는 삼척발전소 애쉬, 포천발전소 애쉬, 여수열병합발전소 애쉬, 현대오일뱅크 탈황석고 등이 사용될 수 있다. 물론, 본 발명에서 사용 가능한 석고 화합물은 위에 열거된 것에 한정되지 않는다.
- [0051] 또한 본 발명의 실시예에서 6가 크롬 저감제로 사용 가능한 황 슬러지 화합물로서는 매립 가스 유래 바이오 황 슬러지 화합물이 사용될 수 있다. 여기에 한정되지 않는다. 예컨대 황 슬러지 화합물도 6가 크롬 환원제로서 단독으로도 사용 가능하다.
- [0052] 본 발명의 실시예에서 석고가 바이오 황과 결합하는 메커니즘은 다양하게 설명 가능하다. 예를 들어, 석고가 6가 크롬 환원제인 바이오 황과 반응하여 바이오 황이 석고의 결정 구조 내로 편재될 수도 있으며, 이와 달리 바이오 황이 석고 표면에 흡착 등의 메커니즘에 의해 결합될 수도 있다. 본 발명의 실시예에서 흡착은 화학적 또는 물리적 흡착을 불문한다.
- [0053] 본 발명의 실시예에서 6가 크롬 저감용 석고는 6가 크롬 환원제인 바이오 황슬러지 10~90중량% 및 기본 석고 10~90중량%를 혼합하여 제조할 수 있다. 이 때, 도 1에 도시된 바와 같이, 배합비율로 배합된 6가 크롬 저감제는 바이오 황 슬러지와 석고(S1)를 건식 또는 습식 혼합한 후(S2), 성형 후(S3), 약 20~100℃의 온도 간접열풍으로 바람직하게는 50~70℃ 온도로 가열하여 약 0.5~2시간 동안 건조하면서 숙성 반응(S4)시켜 제조될 수 있다(S5).
- [0054] 본 발명의 실시예에 따른 6가 크롬 저감제는 사용 방법에 따라 액상 상태로 사용하거나 농축하여 사용하거나, 건조하여 고상 상태로 사용할 수도 있다. 또 혼합시 첨가제가 추가로 혼합될 수도 있다.
- [0055] 본 발명의 실시예에서 바이오 황 슬러지는 산화 안정제로 작용한다. 본 발명의 실시예에 따른 6가 크롬 저감용 바이오 황 슬러지는 시멘트 제조과정에서 투입될 수 있으며, 제조된 시멘트의 사용 과정에서 투입될 수도 있다. 본 발명의 바이오 황 슬러지는 사용의 용이성 및 특성 향상을 위하여 고상 또는 액상으로 제공될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 실시예에 따른 6가 크롬 저감제는 시멘트의 분쇄공정에서 액상 혹은 고상으로 투입되거나 시멘트를 물과 함께 페이스트, 몰탈 또는 레미콘으로 사용되는 도중에 액상나 고상으로도 투입될 수 있다.
- [0057] 그리고 본 발명의 실시예에서 6가 크롬 저감제는 시멘트 중량에 대해 1~2% 사용하는 것이 바람직하다.
- [0059] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 매립 가스 유래 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제와, 기존 황산 철 제7수염에 대한 비교 실험예에 대해 설명하도록 한다.
- [0060] 본 발명의 실험예에서는 바이오 황을 함유하는 6가 크롬 저감용 석고를 사용하였다.
- [0061] 본 발명의 실험예에 따른 6가 크롬 저감제는, 바이오 황 슬러지와 석고를 30 : 70의 비율로 혼합하고 황(S⁻) 이온이 석고의 결정내로 치환하도록 50℃ 온도로 2시간 동안 숙성, 건조하여 제조하였다.
- [0062] 본 발명의 실험예와 비교예에서 사용된 시멘트는 보통 포틀랜드 클링커 96wt%에 석고4wt%를 혼합하여 분쇄한 제조된 시멘트를 사용하였다. 본 발명의 실험예에서 사용된 6가 크롬 저감제의 대표적인 화학성분을 도 2에 나타

내었다

- [0063] 본 발명의 실험예에서 6가 크롬 저감제의 함량에 따른 영향을 알아보기 위해 아래 도 3과 같이 6가 크롬 저감제의 함량을 달리하여 시험하였다. 또, 본 발명의 실험예의 6가 크롬 저감제와 종래의 6가 크롬 저감제의 비교를 위해 황산철 제7수염 것과 비교하였다.
- [0064] 이때 시멘트중의 수용성 6가 크롬 정량 방법은, KS L 5221 「시멘트에 함유된 6가 크로뮴의 정량 방법」 중의 「흡광 광도법에 따르는 시멘트중의 수용성 6가 크로뮴 정량 방법」을 이용하여 측정하였다. 도 3은 기존 황산철 제7수염과, 본 발명의 실시예에 따른 바이오 황을 이용한 시멘트 6가 크롬 저감제에 대한 비교표를 나타낸 것이다.
- [0065] 도 3의 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 6가 크롬 저감제로서 기존 황산철을 사용하였을 경우보다 바이오 황 함유 저감제를 사용한 경우 시멘트중의 6가 크롬 저감 효과는 다소 감소하게 나타났다.
- [0066] 시멘트 Cr⁺⁶ 자율규제 함량은 20ppm으로 클링커와 석고만으로 분쇄하여 제조된 시멘트의 Cr⁺⁶ 함량은 22ppm으로 자율규제치를 초과하기 때문에 시멘트 분쇄시에 황산철이라는 저감제를 별도로 투입하고 있다.
- [0067] 그러나 본 발명의 실시예에 의한 바이오 황 함유 6가 크롬 저감제를 사용하였을 경우에는 별도의 6가 크롬 저감제를 사용하지 않고도 6가 크롬을 저감시킬 수 있다. 이는 사전에 석고에 6가 크롬 저감 성능이 있는 바이오 황을 함유하고 있는 석고를 사용하였기 때문이며, 이로 인하여 시멘트 제조공정이 단순해질 수 있으며, 기존 황산철의 소량 투입에 따른 투입불량, 그로 인한 6가 크롬관리 불가 등을 해결할 수 있다.
- [0068] 도 3의 표에서의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 황산철 제7수염을 6가 크롬 저감제로 사용하였을 경우에는 첨가량이 증가할수록 시멘트 페이스트 응결이 지연하며, 압축강도가 급격히 저하되어 시멘트 품질이 저하됨을 알 수 있다.
- [0069] 따라서 일반적인 시멘트 제조공정에서는 6가 크롬 저감효과와 시멘트 품질 등을 종합적으로 고려하여 황산철 투입비를 0.3~0.5% 아주 좁은 범위로 투입하기 때문에 별도의 투입설비와 인력 투입됨에도 불구하고 황산철의 수분과다로 정량투입이 잘 안되는 큰 단점이 있다.
- [0070] 본 발명의 실시예에 따른 바이오 황 함유 6가 크롬 저감용 석고를 사용하였을 경우에는 첨가량이 0.3~4.0% 전 범위에서 응결변화가 거의 없으며, 특히 기존의 황산철 저감제에서 나타나는 투입량이 증가함에도 불구하고 급격한 응결지연 현상 없고, 급격하게 압축강도가 급격하게 하락하는 현상 없이 석고의 전형적인 특성을 잘 나타내면서, 시멘트중의 6가 크롬 저감성능도 잘 나타내고 있다.
- [0071] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 바이오 황 함유 6가 크롬 저감용 석고가 시멘트 품질, 즉 응결, 압축강도 및 색상 등에 미치는 악영향은 없이, 또한 별도의 6가 크롬 환원제 투입 없이도 시멘트중의 6가 크롬 저감 효과가 우수한 것으로 판단된다.
- [0073] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예에 의해 한정되는 것이 아니고 본 발명의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 변형 및 응용이 가능하다. 또한, 상기와 같이 설명된 장치 및 방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법이 한정되게 적용될 수 있는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

도면

도면1



도면2

SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	K2O	SO3
9.02	1.01	0.21	22.72	2.02	0.01	64.75

도면3

저감제	클링 커량 (wt%)	석고 첨가 량 (wt%)	저감제 첨가량 (wt%)	시멘트 Cr ⁺⁶ 함량 (ppm)	응결(분)		압축강도(MPa)			
					초 결	종 결	1일	3일	7일	28일
무첨가	96.0	4.0	0	22	225	285	14.6	34.5	42.8	55.7
기존 황산철 제7수염	95.7	4.0	0.3	13	230	295	14.4	34.3	41.9	54.2
	95.4	4.0	0.6	7	245	315	14.1	34.0	41.2	53.0
	95.0	4.0	1.0	0	275	330	12.2	32.3	39.3	49.5
	94.0	4.0	2.0	0	310	375	10.8	30.2	37.7	47.4
	92.0	4.0	4.0	0	360	425	8.5	26.1	35.3	42.8
본 발명에 의한 바이오 황 함유 저감제	96.0	3.7	0.3	16	225	280	14.7	34.5	42.5	56.0
	96.0	3.4	0.6	5	225	285	14.6	34.6	43.0	55.5
	96.0	3.0	1.0	1	220	275	14.7	34.3	42.3	53.6
	96.0	2.0	2.0	0	225	285	14.4	34.2	42.1	52.4
	96.0	0.0	4.0	0	225	280	14.3	34.0	41.9	51.2