

# 초임계 이산화탄소에 의한 시멘트 페이스트의 중성화 반응 메커니즘

## Carbonation Mechanism of Hydrated Cement Paste by Supercritical Carbon Dioxide

박 정 원<sup>1</sup>

김 지 현<sup>2</sup>

이 민 희<sup>3</sup>

정 철 우<sup>4\*</sup>

Park, Jeong-Won<sup>1</sup>

Kim, Ji-Hyun<sup>2</sup>

Lee, Min-Hee<sup>3</sup>

Chung, Chul-Woo<sup>4\*</sup>

*Undergraduate Course, Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 48513, Korea <sup>1</sup>*

*Research Professor, Multidisciplinary Infra-technology Research Laboratory, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 48513, Korea <sup>2</sup>*

*Professor, Department of Environmental Sciences, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 48513, Korea <sup>3</sup>*

*Associate Professor, Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 48513, Korea <sup>4</sup>*

### Abstract

Recently, needs for utilization of recycled aggregate have been increasing. However, its utilization has been limited due to its high alkalinity, which mostly came from the unremoved cement paste particles that were attached at the surface of recycled aggregate. Various efforts has been made to reduce its alkalinity by using CO<sub>2</sub>, but currently available methods that uses CO<sub>2</sub> generate the problem with pH recovery. Considering the fact that supercritical CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) can provide more rapid carbonation of cement paste than by normal CO<sub>2</sub>, scCO<sub>2</sub> was utilized in this work. The reaction between scCO<sub>2</sub> and hydrated cement paste has been systematically evaluated. According to the results, it was found that powder type showed higher carbonation compared to that of cube specimens. It seems the carbonation by scCO<sub>2</sub> has occurred only at the surface of the specimen, and therefore still showed some amount of Ca(OH)<sub>2</sub> calcium aluminates after reaction with scCO<sub>2</sub>. With powder type specimen, all Ca(OH)<sub>2</sub> was converted into CaCO<sub>3</sub>. Moreover, additional calcium that came from both calcium aluminate hydrates and calcium silicate hydrates reacted with scCO<sub>2</sub> to form CaCO<sub>3</sub>. After carbonation with scCO<sub>2</sub>, the powder type specimen did not show pH recovery, but cube specimens did show due to the presence of portlandite.

Keywords : supercritical CO<sub>2</sub>, recycled aggregate, cement paste, carbonation, portlandite, calcite, pH

## 1. 서 론

최근 천연골재 수급의 어려움과 더불어 건설폐기물의 발생량이 급증하는 가운데 정부는 폐콘크리트를 재활용하여

생산하는 순환골재의 사용을 권장하고 있다. 건설폐기물의 재활용은 정부에서 재활용정책을 중점적으로 추진한 1997년부터 증가하여 2003년에는 그 비율이 89.0%로 크게 상승하였다. 하지만 재활용의 용도가 성토재 및 복토재와 같은 매립용으로 한정되어 있으며, 도로기층용 및 콘크리트 골재 등과 같은 경제적 가치가 높은 용도로써의 활용은 미비한 실정이다[1,2,3]. 이는 폐콘크리트를 통한 순환골재 생산에 따른 품질관리가 체계적이지 못하다는 제도적 문제와 함께 순환골재로 인해 발생하는 강알칼리성 침출수로 인한 환경

Received : June 5, 2018

Revision received : July 10, 2018

Accepted : August 23, 2018

\* Corresponding author : Chung, Chul-Woo

[Tel: 82-51-629-6084, E-mail: cwchung@pknu.ac.kr]

©2018 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

문제가 대두되고 있기 때문이다[4,5].

순환골재의 강알칼리성은 순환골재 표면에 부착되어 있는 시멘트 모르타르 내부에 존재하는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 것으로 알려져 있으며, 이를 제거하여 순환골재의 침출수로 인한 환경문제를 해결하고 순환골재의 사용을 촉진하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[6,7,8,9]. 일반적으로 순환골재의 알칼리성을 저감하기 위한 방법은  $\text{CO}_2$ (탄산수, 기체상태의  $\text{CO}_2$ )를 이용[10]한 것으로  $\text{CO}_2$ 는 저렴하고 고순도로 생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 불연소성 및 비독성으로 폭발의 위험이 적고 온실 가스인  $\text{CO}_2$ 를 포집하여 이용하므로 환경 친화적이라는 장점이 있다[9]. 그러나 기존의 방법들은  $\text{CO}_2$ 와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  간의 낮은 반응성으로 인해 처리 과정에서 약 12일 정도의 다소 긴 처리 기간이 소요되고  $\text{CO}_2$ 가 순환골재 내부로 충분히 침투하지 못해 처리 후 시간이 지남에 따라 알칼리성이 다시 회복된다는 문제점을 가지고 있다[11]. 이로 인해  $\text{CO}_2$ 를 이용한 순환골재 처리 방법을 실무에 활용하기 위해서는 순환골재의 알칼리성 저감 효율을 극대화 시킨 기술 개발이 요구된다[12].

본 연구에서는 초임계상의 이산화탄소가 암석과도 반응할 정도의 반응성을 가진다는 점에 착안하여, 이를 활용하여 순환골재의 pH를 저감하여 중성화시키고자 하였다[13,14,15]. 초임계 이산화탄소는  $\text{CO}_2$ 의 임계점  $T_c = 31.0^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 73.8 \text{ bar}$ 를 가지며, 기체와 같은 전달특성과 액체와 같은 용매성질을 가진다[16]. 이와 같은 조건에서 초임계 이산화탄소는 기체와 액체의 성질을 모두 가지므로 순환골재 및 폐콘크리트의 내부로 짧은 시간 내에 침투할 수 있으며, 이로 인하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 급격한 반응을 일으켜 순환골재의 알칼리성을 충분히 저감할 수 있을 것으로 판단하였다[17,18]. 특히 순환골재에서 pH 회복의 주된 요인이 될 수 있는 시멘트 페이스트 성분의 존재가능성을 감안하여, 다양한 조건 하에서의 경화된 시멘트 페이스트와 초임계 이산화탄소의 반응 메커니즘을 집중적으로 검토하고자 한다. 이를 통해 차후 초임계 이산화탄소를 이용하여 순환골재의 pH를 저감하기 위한 자료로 활용하고자 한다.

## 2. 실험 개요

### 2.1 초임계 이산화탄소

초임계 이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide, 이하  $\text{scCO}_2$ )는  $\text{CO}_2$ 의 증기압 곡선 Figure 1과 같이 임계점( $T_c$

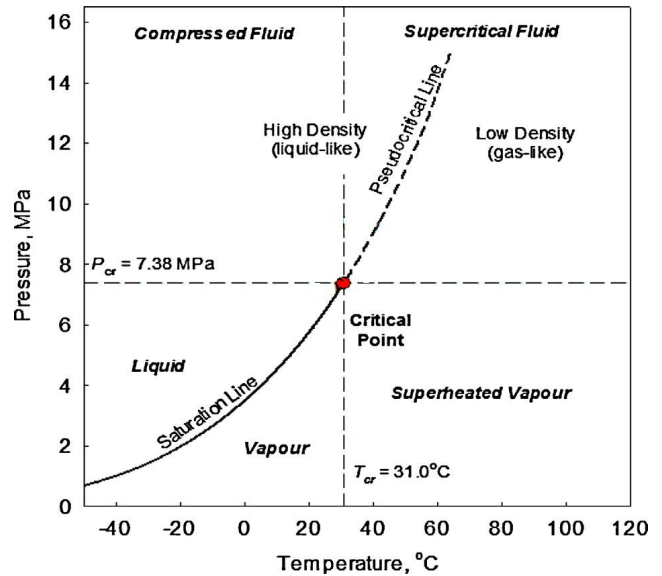
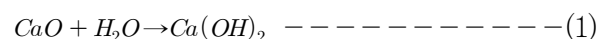


Figure 1. Pressure-temperature diagrams for carbon dioxide

$= 31.0^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 73.8 \text{ bar}$  (7.38MPa) 이상의 영역에 존재할 때의  $\text{CO}_2$  상태를 의미한다[16]. 초임계 상태의  $\text{CO}_2$ 는 무색투명한 액체와 같은 외형을 가진다. 이때 일반적인 기체 및 액체와 다른 점은 등온압축, 등압냉각의 과정을 거쳐도 상변화(액체의 기화나 증기의 응축과 같은 급격한 물성의 변화)가 일어나지 않는다는 것이다. 즉,  $\text{scCO}_2$ 는 초임계 상태에 있는 한 온도나 압력의 변화에도 상변화 없이 단일상으로 존재한다. 또한  $\text{CO}_2$ 가 임계점 이하에 존재할 때와 그 이상에 존재할 때 밀도의 변화는 상이하다. 임계점 이하의  $\text{CO}_2$ 는 액체와 같은 밀도를 가지며 비압축성 유체의 성질을 띠는 반면, 임계점 이상에 존재할 때  $\text{CO}_2$ 는 기체와 액체 밀도 사이에서 변화하며 압축성 유체의 특성을 가진다[19]. 이와 같은 초임계 이산화탄소를 활용하면 상온대비 고온 및 고압을 유지해야한다는 단점을 가지나, 폐기물이 없어 환경 부담이 적다는 장점이 있다.

### 2.2 중성화 메커니즘

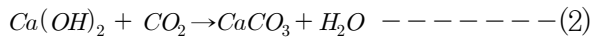
콘크리트의 중성화는 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[20]. 시멘트 물이 반응하여 수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )을 생성하는데 콘크리트의 pH를 높게 유지시키는 주된 요인이다[21].



포화상태의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  수용액은 환경부고시 토양오염공정 시험기준 (ES 07302.1a, 국립환경과학원고시 제2017-22

호, 2017.08)에 의하면 20℃에서 12.63 그리고 25℃에서 12.45의 pH값을 가지며, 콘크리트 내부에서 알칼리성 부동태 피막을 형성하여 철근의 부식을 방지하는 역할을 한다. 뿐만 아니라 콘크리트의 pH를 높게 유지시키는 요인으로 콘크리트의 강도발현 물질인 C-S-H 또한 11 이상의 높은 pH를 가지는 것으로 알려져 있다[22].

시멘트 페이스트에 scCO<sub>2</sub>가 접촉하게 되면, 식 (2)와 같이 우선적으로 Ca(OH)<sub>2</sub>와 반응하여 탄산칼슘을 석출[20]하며, 이후 C-S-H 내부의 Ca이온이 용출되어 탄산칼슘을 생성시킨다. C-S-H 내부로 부터 Ca이온의 용출이 많아지면 최종적으로 hydrous silica로 변이하며, C-S-H 특유의 구조적 성질을 잃어버리게 된다[23].



또한 대부분의 경우 Ca(OH)<sub>2</sub>과 CO<sub>2</sub>는 물에 용해된 상태로 반응을 하므로 순환골재 표면에 부착된 시멘트 페이스트의 강알칼리성이 회복되지 않는 안정적인 상태로 저감시키기 위해서는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 물에 충분히 용해되는 과정과 안정적인 탄산염을 생성하기 위해 강렬한 중성화 반응이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 기체와 액체의 성질을 모두 가지는 scCO<sub>2</sub>를 이용하여 중성화 반응을 촉진시키고자 하였으며, scCO<sub>2</sub>의 용매성능을 상승시키기 위해 보조용매로서 물을 혼입하여 실험을 진행하였다.

### 2.3 시험체 제작

순환골재의 강알칼리성은 순환골재 표면에 부착되어 있는 시멘트 모르타르에 의한 영향이 큰 것이므로 순환골재의 pH를 저감하기 위해서는 근본적으로 시멘트 페이스트의 중성화 반응에 중점을 둘 필요가 존재한다.

따라서 본 연구에서는 scCO<sub>2</sub>와 시멘트 성분 간의 중성화 반응을 집중적으로 관찰하기 위해 시멘트와 물 이외의 다른 첨가물은 사용하지 않은 시멘트 페이스트 시험체를 제작하였다. 시험체의 물시멘트비 (w/c)는 0.4이며, 시험체는 약 380일간 포화수산화칼슘 수용액에서 수중양생 하였다. 포화수산화칼슘 수용액에서의 양생방법을 선택한 이유는 양생 과정에서 시험체의 중성화가 발생하지 않도록 하기 위함이다. 본 연구에 사용된 시험체의 특성 및 형상은 Table 1 및 Figure 2에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of cement paste specimens

Specimen	Size (mm)	Curing time (day)	W/C	pH
Type of powder	≤1.18mm	380	0.4	≈12.5
Type of 10mm	9.52~12.7mm			

Table 2. Chemical compositions of OPC

Specimen	Chemical composition (wt.%)							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Cement	63.42	19.48	4.69	4.08	3.11	3.04	1.32	0.38



(a) Powder specimen

(b) 10mm specimen

Figure 2. Photographic images of cement paste specimens

이때 시멘트는 KS L 5201 「포틀랜드 시멘트」의 규격을 만족하는 국내 S사의 1종 보통 포틀랜드시멘트를 사용하였으며 그 물성은 Table 2와 같다. 약 380일 간의 수중양생 이후 시멘트 페이스트 시험체를 파쇄하여 Powder (≤1.18mm)와 10mm (9.52mm~12.7mm)의 두 가지 입도로 분류하였다. 이 시험체의 pH를 측정할 결과 약 12.5 정도의 값을 가지는 것으로 측정되었다.

### 2.4 scCO<sub>2</sub> 반응 실험

시멘트 페이스트 시험체와 scCO<sub>2</sub>의 반응 과정은 Figure 3에 나타난 바와 같이 두 종류의 시험체를 각각 초순수와 1:2 중량 비율로 고압용기 (pressure vessel)에 넣어 고정 한 후 scCO<sub>2</sub>를 주입하였다. 이때 CO<sub>2</sub>는 실린지 펌프 (260D Syringe pump, TELEDYNE ISCO, USA)를 이용하여 일정한 압력으로 주입하였으며, CO<sub>2</sub>가 주입된 고압용기는 압력 및 기타 물질의 누출이 없도록 고정하였다. 이를 오븐에서 1일 (24hr) 동안 초임계상을 만족하는 온도 및 압력을 유지시키며 반응을 유도하였으며, 온도 및 압력의 반응상세는 Table 3과 같다.

고압용기 내부 시험체에 주입되는 scCO<sub>2</sub> 양의 차이에 따른 중성화 반응 결과를 파악하기 위해 동일한 온도 및 압력 조건에서 시험체의 양을 각각 35g과 10g으로 구분하여 반응하였다. 주입되는 scCO<sub>2</sub>는 35g 시험체의 경우 약 90 ml (시험체 부피의 약 8배), 10g 시험체의 경우 약 150ml (시험체 부피의 약 50배)로 산정된다. 이때 scCO<sub>2</sub>의 초임계 상태 유지를 위해 50°C, 100 bar 조건에서 반응을 유도하였으며, 반응 온도와 scCO<sub>2</sub> 주입 압력 증가에 따른 반응 변화를 측정하기 위해 80°C, 200 bar 조건에서의 반응도 확인하였다.

시멘트 페이스트로 만들어진 powder와 10mm 형태의 두 시험체를 초순수에 침지하여 scCO<sub>2</sub> 환경에 노출한 후, 반응 전/후에 따른 시험체의 변화를 확인하기 위해 XRD (X-Ray diffractometer, Rigaku, Japan, Ultima IV), TG/DTA (Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analyzer, Bruker, Germany, TG-DTA 2020) 및 pH (pH meter, ThermoFisher Scientific, USA, Orion StarA211) 분석을 진행하였다. 이때 시험체의 pH 측정은 토양오염공정시험기준에 따라 반응 완료 후 건조시킨 시험체와 초순수를 1:5의 비율로 혼합하여 용출수 추출한 뒤 측정하였으며, pH의 변화량을 확인하기 위해 10일간 측정하였다.

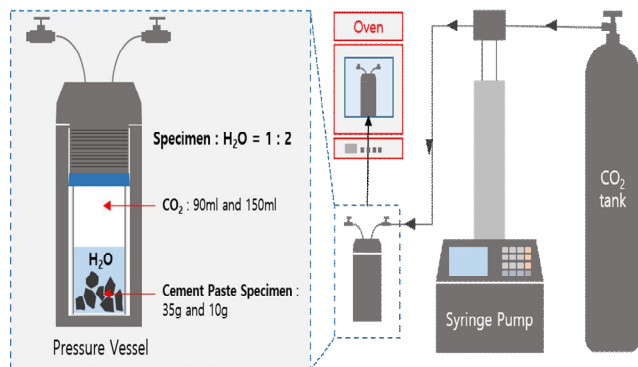


Figure 3. Reaction setup of cement paste and supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>)

Table 3. scCO<sub>2</sub> reaction details of cement paste specimens

Mass of Specimen (g)	Distilled water (g)	Injection Pressure of CO <sub>2</sub> (bar)	Reaction	
			Temp. (°C)	Time (hr)
35	70	100	50	24
10	20	100	50	24
10	20	200	80	24

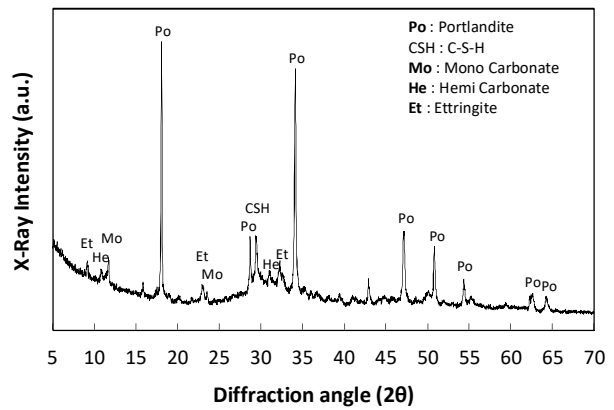


Figure 4. XRD patterns of cement paste specimen without scCO<sub>2</sub> treatment

### 3. 실험 결과

#### 3.1 XRD 분석

##### 3.1.1 scCO<sub>2</sub> 반응 전 시험체

scCO<sub>2</sub>에 의한 시멘트 페이스트의 중성화 반응을 확인하기 위한 대조군으로 scCO<sub>2</sub>에 노출되지 않은 시멘트 페이스트 시험체의 XRD를 확인한 결과 Figure 4와 같이 나타났다. 약 380일간 포화수산화칼슘 수용액에서 양생된 시멘트 페이스트의 XRD 패턴을 분석한 결과, 충분한 양생기간으로 인해 C-S-H의 peak가 관찰되는 것을 확인하였다. Ca(OH)<sub>2</sub> (Portlandite) 및 ettringite, monocarbonate의 존재도 확인할 수 있었다. 현재 생산되는 포틀랜드 시멘트에 일정부분 혼입된 calcite 존재는 C-S-H의 피크와 겹쳐 명확하게 확인되지 않았으나 소량 존재하는 것으로 사료되며, 이는 TG/DTA를 이용한 정량분석을 통해 명확히 검증하고자 한다. 이후 scCO<sub>2</sub>에 노출되지 않은 시멘트 페이스트 시험체의 XRD 패턴을 기준으로 scCO<sub>2</sub>와 반응한 후 시험체의 결정상 분포 및 반응정도를 비교 분석하고자 한다.

##### 3.1.2 scCO<sub>2</sub> 반응 후 시험체

Figure 5는 scCO<sub>2</sub>와의 반응에 따른 시멘트 페이스트의 XRD patterns을 나타낸 것으로써 powder와 10mm 형태의 시멘트 페이스트를 구분하여 나타내었다.

Powder 형태의 시멘트 페이스트 시험체 10g을 scCO<sub>2</sub>와 반응 시킨 결과 (Figure 5 (a)) 온도와 압력이 각각 50°C -100 bar, 80°C-200 bar인 조건에서 hemicarbonate (약

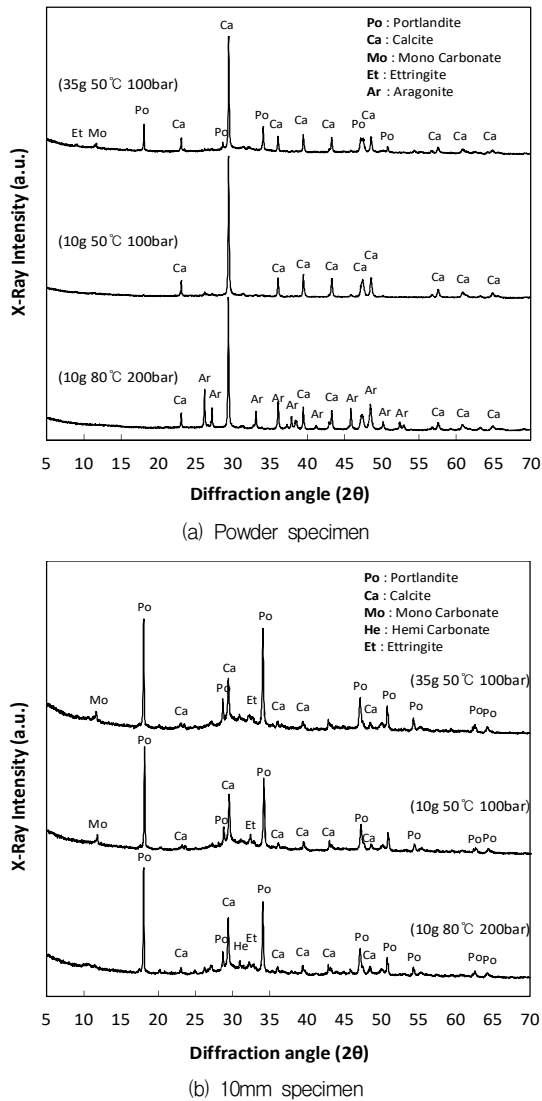


Figure 5. XRD patterns of cement paste specimen with  $scCO_2$  treatment

10.78°), monocarbonate (약 11.67°), ettringite (약 9.09°)와 같은 calcium aluminate 수화물의 peak과 portlandite의 peak가 모두 사라진 것으로 확인되었다. 50°C–100 bar 조건에서는 calcite의 peak만 관찰되었으며, 80°C–200 bar 조건에서는 calcite (약 29.4°)와 탄산칼슘의 또 다른 결정상인 aragonite (약 26.2°)의 peak만 관찰되었다. 또한, 모든 powder 형태의 시멘트 페이스트의 25~35° 영역에서 관찰되었던 amorphous band가  $scCO_2$ 와의 반응 후 사라진 것을 확인할 수 있었다. 이는 높은 결정성을 가지는 calcite의 대량생성에 의한 영향으로 보이나, C-S-H의 반응에 의한 결과일 가능성도 함께 존재하므로

추후 이에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

이와 달리 powder 형태의 시멘트 페이스트 시험체 35g을 50°C–100 bar에서  $scCO_2$ 와 반응시켰을 때에는 반응 후에도 여전히 calcium aluminate와 portlandite의 peak들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 5 (a)). 이는 10 g의 시험체 반응과 비교해볼 때, 반응을 위한  $scCO_2$ 의 주입량이 부족하여 calcium aluminate와 portlandite가 모두 반응하지 못하고 잔존하는 것으로 판단된다. 반면 10mm 형태의 시멘트 페이스트 시험체를  $scCO_2$ 와 반응시켰을 경우에는 (Figure 5 (b)) 온도 및 압력 조건에 관계없이 모두 portlandite peak와 calcium aluminate의 minor peak들이 여전히 존재하는 것으로 나타났다.

이를 바탕으로 판단해볼 때, 수화반응이 잘 진행된 시멘트 페이스트의 경우 수화생성물인 portlandite의 생성량이 많으며 내부 미세구조 또한 치밀하여  $scCO_2$  반응을 통해 내부 portlandite를 모두 소모하기 위해서는 적어도 24시간 이상의 반응시간이 소요될 것으로 판단된다.

### 3.2 TG/DTA 분석

시차열과 열중량 분석(TG/DTA)을 활용하여 온도상승(승온 1°C/min)에 따른 중량 및 열량 변화를 파악하고 시험체 내 portlandite의 중량감소 및 탄산칼슘 (calcite과 aragonite)의 생성량을 정량적으로 확인하고자 하였다. 그림 6, 7, 8은  $scCO_2$  반응 전후에 따른 시멘트 페이스트 시험체의 TG/DTA 시험결과를 나타낸 것이다. 결과에 나타난 비와 같이 450–550°C, 600–800°C 온도 구간에서 중량변화가 일어나는 점을 접선으로 표기하여 중량 변화율을 정량적으로 확인하였다. 450–550°C 온도구간에서는  $H_2O$ 가 증발함에 따라 중량감소가 일어나므로 이를 바탕으로 시멘트 페이스트 내에 존재하는 portlandite의 양을 확인할 수 있다. 또한 600–800°C 온도 구간에서는  $CO_2$ 가 증발함에 따라 나타나는 중량 감소율을 바탕으로 calcite 존재량을 확인할 수 있다. 즉, 각 온도 구간에 따른 시멘트 페이스트의 중량변화율에 따라  $scCO_2$ 와 반응 전후의 portlandite 감소량과 calcite 생성량을 비교분석 할 수 있다.

Figure 6은  $scCO_2$  반응 전 시멘트 페이스트 시험체의 TG/DTA 시험결과를 나타낸 것으로 시험체 내에 portlandite가 존재하며, 이는 450–550°C 온도 구간에서  $H_2O$ 가 증발함에 따라 약 2.98%의 무게변화를 발생시키는 것으로 확인되었다. 600–800°C 온도 구간에서는  $CO_2$ 가 증



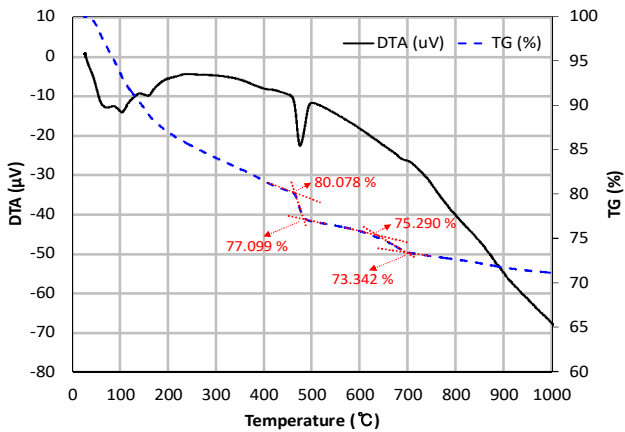


Figure 6. TG/DTA Graph of cement paste without scCO<sub>2</sub> treatment

발합에 따라 약 1.95%의 중량 감소가 발생하였는데, 이는 scCO<sub>2</sub> 반응 전 시멘트 페이스트 시험체 내에 소량의 calcite가 존재하고 있었다는 것을 의미한다. 또한 이때의 중량변화량을 이용하면 calcite 존재량을 보다 정량적으로 파악할 수 있다.

Figure 7과 8은 scCO<sub>2</sub>와의 반응에 따른 powder 및 10mm 형태의 시멘트 페이스트 TG/DTA 분석 결과를 나타낸 것이다. 10mm 형태 시험체의 경우 scCO<sub>2</sub>와 반응 후에도 여전히 450~550°C 온도 구간에서 중량변화가 발생하는 것으로 볼 때, portlandite가 남아있는 것을 알 수 있다. scCO<sub>2</sub>와 반응 조건에 따라 시험체의 중량변화율은 약 2.17~3.38% 범위로 나타났다. 이때의 중량 변화에 따른 감소율 즉, 정성적인 양의 경우 시험체의 공극 및 미세구조에 따른 불균질성(분석용 샘플 채취부분의 차이, 미세균열의 유무 등)으로 인해 발생된 오차로 인한 것으로 판단된다. Powder 형태 시험체의 경우, scCO<sub>2</sub>와 반응 시킨 후 35g 시험체에서는 일부 portlandite가 잔존해 있는 것으로 확인(중량 감소율 약 1.41%)되었다. 반면, 10g 시험체에서는 50°C-100 bar와 80°C-200 bar 두 반응조건 모두 450~550°C의 온도 범위에서 portlandite의 중량감소가 확인되지 않았다. 이는 시멘트 페이스트 내부의 portlandite가 scCO<sub>2</sub>와 모두 반응하여 calcite 형태로 변화된 것으로 판단된다. 시험체 내부의 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub> 증발에 의한 중량 변화율을 이용하여 scCO<sub>2</sub> 반응에 따른 잔존 portlandite 양과 생성된 calcite 양을 계산한 결과값을 Table 4에 나타내었다.

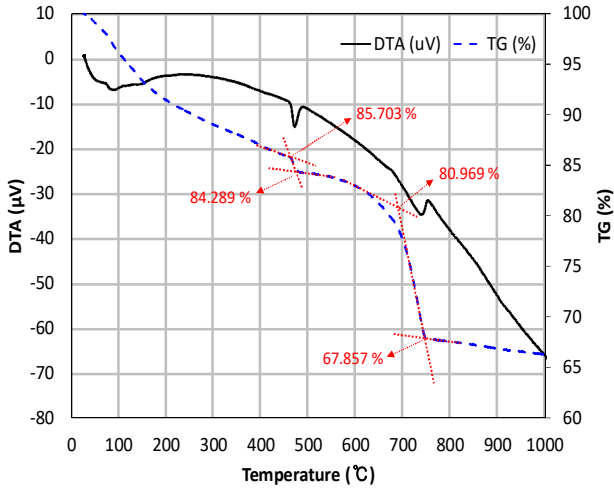
Table 4. The amount of calcium hydroxide and carbonate after reaction with scCO<sub>2</sub>

Type	Treatment condition	Amount of Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	Amount of CaCO <sub>3</sub> (%)
Without scCO <sub>2</sub> treatment		12.25	4.43
Powder	35g-50°C-100bar	5.81	29.83
	10g-50°C-100bar	-	47.59
10mm	10g-80°C-200bar	-	49.09
	35g-50°C-100bar	11.39	11.14
10mm	10g-50°C-100bar	13.91	18.84
	10g-80°C-200bar	8.91	18.18

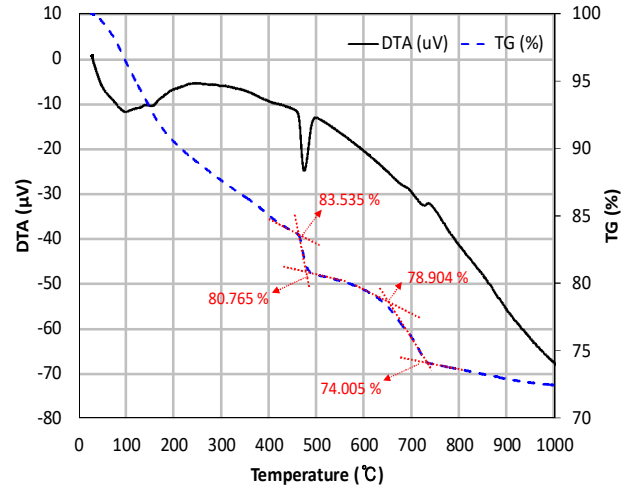
scCO<sub>2</sub>와 반응하지 않은 시험체의 portlandite 존재량은 약 12.25%이며, calcite는 4.43% 존재하는 것으로 확인되었다. 이때 powder 형태의 시험체는 scCO<sub>2</sub> 반응 후에 대부분 calcite 생성량이 현저하게 증가하는 것으로 확인되었다. 특히, 반응을 위해 주입되는 scCO<sub>2</sub> 양을 증가시킨 50°C-100 bar와 80°C-200 bar 조건에서 portlandite 존재량은 거의 확인되지 않았으며, 이때 생성된 calcite는 40%를 상회하는 것으로 나타났다. 기존에 존재하던 portlandite의 양보다 많은 양의 calcite가 생성된 것은 calcium aluminate 수화물 및 C-S-H의 Ca 성분 용출로 인한 추가 반응의 결과로 사료된다. 이에 반해 10mm 형태 시험체의 경우, scCO<sub>2</sub> 반응에 따라 calcite는 10~18% 생성되었으나 내부의 portlandite는 모두 소모되지 못하고 여전히 잔존해 있는 것으로 확인되었다. 이와 같이 시멘트 페이스트 시험체와 scCO<sub>2</sub>의 반응 메커니즘을 판단해 볼 때, scCO<sub>2</sub>를 시험체의 약 50배 이상 주입하여 50°C-100 bar와 80°C-200 bar 조건에 적용하였을 때 중성화 반응의 촉진이 가능할 것으로 나타났으며, 추후 최적의 반응을 이끌어 낼 수 있는 재료/CO<sub>2</sub>의 비율을 도출하게 되면, scCO<sub>2</sub> 중성화처리 공정의 효율성을 도모할 수 있을 것으로 사료된다.

### 3.3 pH 용출 분석

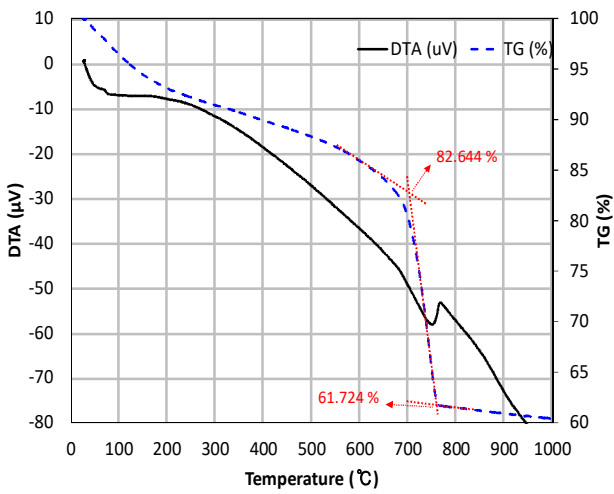
scCO<sub>2</sub> 반응에 따른 시험체의 직접적인 pH 변화를 확인하기 위해 반응완료 후 건조시킨 시험체를 초순수와 1:5 비율로 혼합하여 용출시킨 용출수의 pH를 측정하였으며, 측정은 scCO<sub>2</sub> 반응 직후, 1일 (24 hr), 2일 (48 hr), 3일 (72 hr)과 10일 (240 hr) 후로 구분하여 pH 변화를 측정하였다.



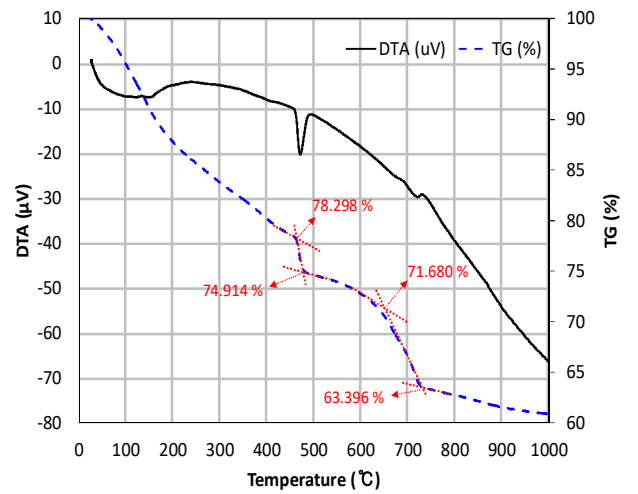
(a) 35g/50°C-100bar



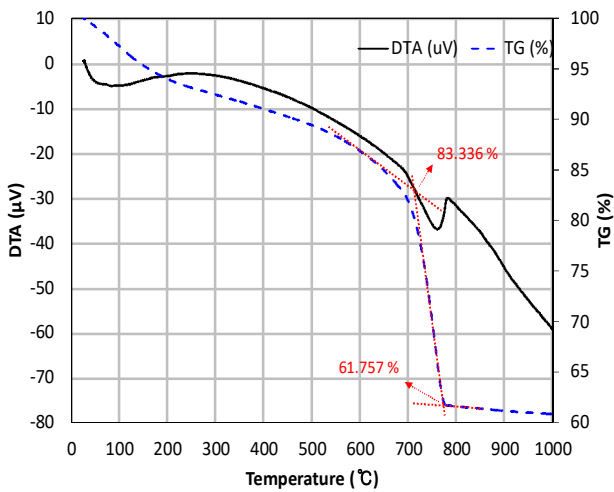
(a) 35g/50°C-100bar



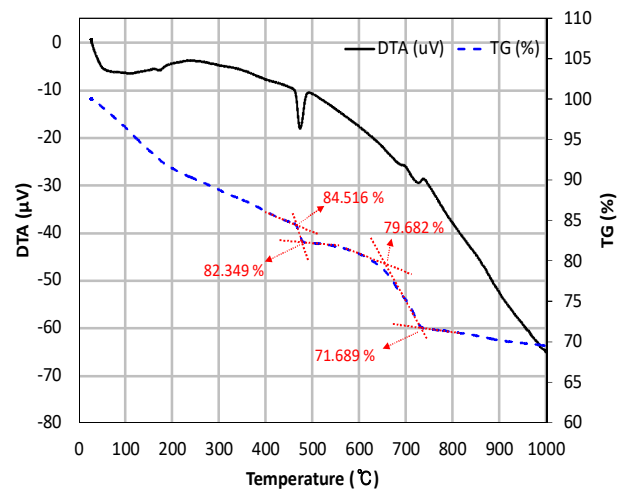
(b) 10g/50°C-100bar



(b) 10g/50°C-100bar



(c) 10g/80°C-200bar



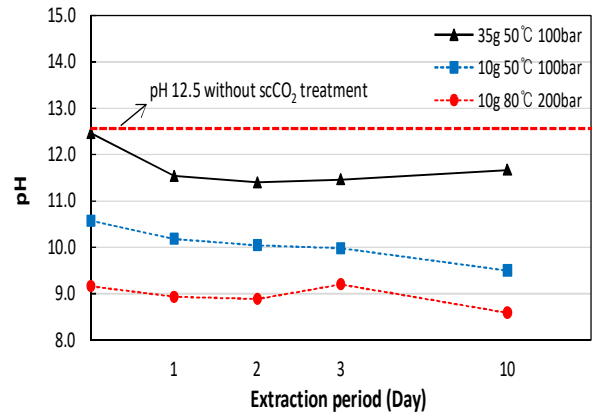
(c) 10g/80°C-200bar

Figure 7. TG/DTA Graphs of powder type cement paste with scCO<sub>2</sub> treatment

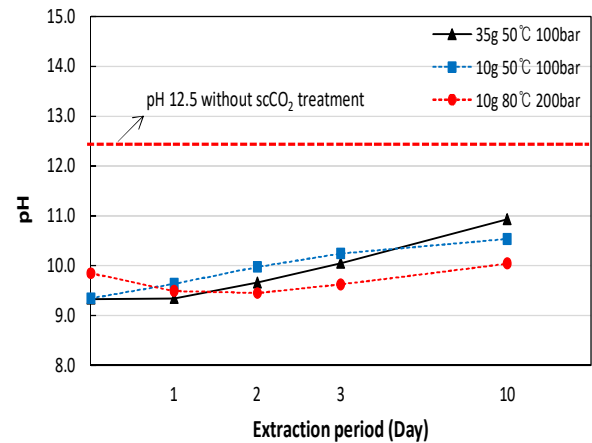
Figure 8. TG/DTA Graphs of 10mm type cement paste with scCO<sub>2</sub> treatment

pH를 측정한 결과는 Figure 9에 나타내었다. Powder 형태의 시험체를 scCO<sub>2</sub>와 반응 시킨 뒤 pH를 측정한 결과, 10일 경과 후 모든 시험체의 pH는 scCO<sub>2</sub>와 반응하지 않은 시험체 pH 12.50 보다 감소하는 것으로 확인되었으며 측정 pH의 추이도 감소하는 경향을 나타내었다. 35 g-50°C-100 bar의 조건에서 반응시킨 시험체의 경우, scCO<sub>2</sub> 반응 직후 pH 12.46으로 측정되었으며 1일 경과 후 11.54로 pH가 다소 낮아지는 경향을 보였으나 시간이 경과함에 따라 pH 11.67로 알칼리성이 일부 회복되는 것으로 확인되었다. 10 g-50°C-100 bar 반응 조건의 시험체는 반응직후, 35 g을 반응시켰을 때 보다 현저히 낮은 pH 10.58로 측정되었다. 이후 pH는 지속적으로 감소하여 10일 경과 후에는 pH 9.50로 측정되어, scCO<sub>2</sub>와 반응하지 않은 시험체의 pH와 비교할 때 24% 저하된 것으로 나타났다.

이와 같이 적극적인 scCO<sub>2</sub> 반응에 따라 portlandite가 모두 소모된 이후에도 불구하고 pH가 10.58~9.50으로 유지되는 것은 시멘트 페이스트 내부에 높은 pH를 유지시키는 다른 성분이 존재하기 때문이다. 10 g-80°C-200 bar 반응 조건의 시험체는 scCO<sub>2</sub> 반응직후 pH가 9.16으로 가장 낮게 측정되었으며, powder 형태의 시험체 중에서 초기 반응이 가장 활발하게 진행된 것으로 판단된다. 이후 2, 3일 경과시 까지 점진적으로 pH가 저하되었으나, 3일 경과 시점에서 pH가 다소 상승되는 것으로 확인되었다. 그러나 10일 경과 시 종래에는 pH 8.59로 9이하의 가장 낮은 pH값을 발현하였다. 50°C-100 bar의 조건에서 보다 80°C-200 bar의 조건에서 pH가 약 1만큼 낮게 측정된 것은 portlandite 이외에 시멘트 페이스트의 pH를 높게 유지시키는 다른 성분이 scCO<sub>2</sub>와의 반응을 통해 소모된 것으로 판단되며 이는 C-S-H일 것으로 예상된다. 10mm 형태의 시험체를 scCO<sub>2</sub>와 반응 시킨 뒤 pH를 측정한 결과, powder 형태의 시험체와 마찬가지로 모든 시험체의 pH는 scCO<sub>2</sub> 반응 전 대비 감소되는 것으로 확인되었다. 하지만 반응 초기의 낮은 pH에 반해 10일 경과 후 pH는 10.04~10.93으로 다소 높게 측정되었다. 이는 초기반응에서 시험체의 표면부분만 급속히 중성화되었다가 시간 경과에 따라 시험체 내부에 존재하는 중성화되지 않은 portlandite 및 수화물들이 용출되어 점차적으로 pH가 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 pH 증가 추이를 볼 때 10일 이후의 기간이 경과시에는 더 많은 알칼리성을 회복할 것으로 사료된다.



(a) Powder specimen



(b) 10mm specimen

Figure 9. pH value of the cement paste specimens with scCO<sub>2</sub> treatment

#### 4. 결 론

본 연구에서는 순환골재의 pH를 저감하여 그 활용도를 높이기 위해 순환골재의 알칼리성 증대의 주요 요인인 표면에 부착된 시멘트 페이스트와 scCO<sub>2</sub>간의 상호반응을 확인하고자 하였다. scCO<sub>2</sub> 주입량, 온도 및 압력 등의 반응 조건에 따른 시멘트 페이스트 중성화 메커니즘을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시멘트 페이스트와 scCO<sub>2</sub> 반응결과, scCO<sub>2</sub> 주입량이 많을수록 반응은 활발하게 일어났으며, powder 형태의 시멘트 페이스트가 10mm 형태 시멘트 페이스트에 비해 중성화 반응의 양이 큰 것으로 나타났다. 이는 10mm 시멘트 페이스트의 경우 시험체 표면에서 scCO<sub>2</sub>와의 반응으로 급격히 생성된 calcite 결정에 의해 미세공극과 미세균열이 메워져 scCO<sub>2</sub>가 시멘트 페



이스트의 미세구조 내부로 충분히 침투할 수 없었기 때문에 사료된다.

- 2) 시험체 내부의 H<sub>2</sub>O 증발에 의한 증량 변화율을 이용하여 scCO<sub>2</sub> 반응에 따른 잔존 Ca(OH)<sub>2</sub> 양을 추정된 결과, powder 형태의 시험체는 scCO<sub>2</sub> 반응 후에 상당량의 Ca(OH)<sub>2</sub>가 사라지는 것으로 확인되었다. 특히, scCO<sub>2</sub> 양을 증가시킨 50°C-100 bar와 80°C-200 bar 반응조건에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 존재량은 거의 확인되지 않았다.
- 3) 시험체 내부의 CO<sub>2</sub> 증발량에 의한 증량 변화율을 이용하여 scCO<sub>2</sub> 반응에 따른 잔존 CaCO<sub>3</sub> 양을 추정된 결과, powder 형태의 시험체는 scCO<sub>2</sub> 반응 후에 다량의 CaCO<sub>3</sub>가 생성되는 것으로 확인되었다. 특히, powder type의 시멘트 페이스트가 반응 후 생성한 CaCO<sub>3</sub>의 양이 40% 이상이며, 이는 scCO<sub>2</sub>와 반응하기 전의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양의 2.5배 이상인 점을 고려할 때, 상당량의 CaCO<sub>3</sub>는 칼슘 알루미늄 수화물 및 C-S-H로부터의 Ca 용출로 인한 중성화반응의 결과로 판단된다.
- 4) scCO<sub>2</sub> 반응에 따른 시멘트 페이스트 시험체의 pH 변화를 확인한 결과, 모든 시험체의 pH는 반응 전 대비 감소되는 것으로 측정되었다. 특히 powder 형태 시험체의 경우, scCO<sub>2</sub> 주입량을 증가시킨 50°C-100 bar와 80°C-200 bar 조건에서 pH는 9.50, 8.59로 가장 낮게 측정되었으며, 시간 경과에 따른 pH 상승도 없는 것으로 확인되었다. 반면, 10mm 형태 시험체의 경우, 반응 초기의 낮은 pH에 반해 시간경과에 따른 pH 변화 추이를 볼 때 지속적인 알칼리성 회복이 나타날 것으로 판단된다.

추후 보다 세부적인 반응 메커니즘을 분석하기 위해 다양한 범위의 압력과 온도 반응구간에 따른 연구 및 주입되는 scCO<sub>2</sub> 양에 따른 시험체의 pH 저감도를 정량화한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 본 논문에서는 순환골재 표면에 부착되어 있는 시멘트 모르타르 및 페이스트에 의한 pH를 저감하기 위해 근본적으로 시멘트 페이스트의 중성화 반응에 중점을 둔 것으로 실제 순환골재를 scCO<sub>2</sub>와 반응하였을 때 pH 변화에 대한 추가적인 연구가 요구된다. 시멘트 페이스트의 경우, 순환골재 보다 중성화되기 어려운 조건이므로 순환골재를 scCO<sub>2</sub>와 반응한다면 본 연구에서 제시한 결과 보다 pH 저감 효과는 더욱 클 것으로 기대된다.

최근 순환골재의 활용에 관한 필요성이 증대되고 있으나, 순환골재의 강알칼리성으로 인해 다양한 문제들이 발생되고 있다. 순환골재의 강알칼리성은 대부분 골재 표면에 완전히 제거되지 못한 시멘트 페이스트에 의해 발현되는 것으로서 이를 해결하기 위해 이산화탄소를 활용하여 순환골재의 pH를 저감하기 위해 노력이 지속되어왔다. 그러나 기존의 이산화탄소를 이용한 처리 방법에 의해 중성화 처리된 순환골재는 시간이 지남에 따라 pH가 다시 회복된다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 반응성이 뛰어난 초임계이산화탄소의 활용을 제안하며, 이를 위해 초임계상의 이산화탄소와 수화된 시멘트 페이스트간의 반응 메커니즘을 분석하였다. 그 결과 입자 형태 및 scCO<sub>2</sub> 주입량에 따라 중성화 반응정도가 현저하게 달라지는 것으로 나타났다. 특히 powder 형태 시험체에서 scCO<sub>2</sub> 주입량이 많은 고온·고압 상태에서 중성화 반응은 활발하게 이루어졌다. 이때 시멘트의 높은 pH를 주도하는 portlandite가 대부분 calcite와 aragonite의 형태로 변환되었으며, ettringite, hemicarbonat 및 monocarbonat와 같은 calcium aluminate 수화물 또한 안정적으로 존재하지 못하고 분해된 것으로 나타났다. 반면, 10mm 크기의 수화된 시멘트 페이스트는 scCO<sub>2</sub>가 시험체 내부깊이 침투하지 못하고 표면에서만 반응하여, 반응 후에도 내부에 portlandite와 calcium aluminate 수화물이 잔존한다. 이로 인해 시간이 경과할수록 내부의 portlandite가 점차 용출되어 pH가 다시 상승하는 것으로 나타났다.

**키워드** : 초임계 이산화탄소, 순환골재, 시멘트 페이스트, 중성화, 수산화칼슘, 탄산칼슘, pH

### Acknowledgement

This research was supported by a grant(17CTAP-C115166-02) from Technology Advancement Research Program (TARP) funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

### References

1. Gil SW. Long-term master planning for environment-friendly

- process and recycling promotion of Construction Wastes, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 2006 Dec;2(2):8–12.
2. Lee WP, Lee CH, The use of recycled aggregate and recycled products revitalization, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 2014 Dec;9(4):18–28.
  3. Hong SW, Park S, Ahn YS, A research on the efficient way and the analysis of the actual condition for recycling waste concrete discharged as construction waste, *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, 2004 Feb;20(2):97–104.
  4. Hong SR, Kim HS, Kwak EG, Park SG, Kim JM, Characteristics of recycled fine aggregate by sodium carbonated water, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 2011 Jun;6(2):97–102.
  5. Song TH, Lee JC, Lee SH, A study on the pH characteristic of recycle aggregate according to test methods and elapsed time, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 2011 Sep;6(3):61–8.
  6. Choi JG, Lee GC, Study on performance of pH reducing agent applied for wet process of recycled aggregate, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 2015 Dec;3(4):366–73.
  7. Han CG, Han MC, Han SY, Reduction of pH of recycled fine aggregate due to natural and artificial treatment method, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 2011 Mar;6(1):103–10.
  8. Han MC, Han DY, Study on pH reducing method of recycled fine aggregate for embanking or covering, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, 2017 Feb;17(1):23–30.
  9. Chae SC, Jang YN, Ryu KW, Mineral carbonation as a sequestration method of CO<sub>2</sub>, *Journal of the Geological Society of Korea*, 2009 Oct;45(5):527–55.
  10. Han MC, Han DY, Study on pH reducing method of recycled fine aggregate for embanking or covering, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, 2017 Feb;17(1):23–30.
  11. Lee IS, Bok YJ, Hong SR, Kim JM, An experimental study for reduction pH of recycled aggregate, *Proceedings of The Korea Concrete Institute*; 2012 Nov 7–9; Muju, Korea, Seoul (Korea): The Korea Concrete Institute; 2012, p. 819–20.
  12. Kim DM, Kim MJ, Mineral carbonation using industrial waste, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 2015 Jun;32(4):317–28.
  13. Park JY, Baek KB, Lee MH, Chung CW, Wang SK, The use of the surface roughness value to quantify the extent of supercritical CO<sub>2</sub> involved geochemical reaction at a CO<sub>2</sub> sequestration Site, *Applied Science*, 2017 Jun;7(6):572–98.
  14. Kang HM, Baek KB, Wang SK, Park JY, Lee MH, Study on the dissolution of sandstones in gyeongsang basin and the calculation of their dissolution coefficients under CO<sub>2</sub> injection condition, *Economic and Environmental Geology*, 2012 Nov;45(6):661–72.
  15. Park JY, Lee MH, Wang SK, Study on the geochemical weathering process of sandstones and mudstones in pohang basin at CO<sub>2</sub> storage condition, *Economic and Environmental Geology*, 2013 Jun;46(3):221–34.
  16. Gupta S, Saltanov E, Mokry SJ, Piro I, Trevani L, McGillivray D, Developing empirical heat–transfer correlations for supercritical CO<sub>2</sub> flowing in vertical bare tubes, *Nuclear Engineering and Design*, 2013 Aug;261:116–31.
  17. Park ED, Wang SK, Lee MH, Experimental study on the geochemical and mineralogical alterations in a supercritical CO<sub>2</sub>–groundwater–zeolite sample reaction system, *Economic and Environmental Geology*, 2014 Jun;47(4):421–30.
  18. Jung HB, Um WY, Experimental study of potential wellbore cement carbonation by various phases of carbon dioxide during geologic carbon sequestration, *Applied Geochemistry*, 2013 Apr;35:161–72.
  19. Yeo SD, *Supercritical fluid technology*, 1st ed, Daegu: cheongmungag; 2013, 20 p.
  20. Mindess S, Young JF, Darwin D, *Concrete*, 2nd ed, New Jersey: Pearson Education; 2003, 8 p.
  21. Zhang T, Cheeseman CR, Vandepierre LJ, Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH), *Cement and Concrete Research*, 2011 Apr;41(4):139–42.
  22. Baur I, Keller P, Mavrocordatos D, Wehrli B, Johnson CA, Dissolution–precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, 2004 Feb;34(2):341–8.
  23. Taylor HFW, *Cement Chemistry*, 2nd rev. ed, London: Thomas Telford; 1997, 114 p.