

시멘트계 재료의 탄소포집 건설재료로 활용연구 - 탄산화 양생에 의한 미세구조 변화

문은진¹, 김상준², 박홍기², 최영철^{3*}

A Study on the Cementitious Materials as Carbon Capture Materials- Micro-Structure Change by Carbonation Curing

Eun-Jin Moon¹, Sang Jun Kim², Hong Gi Park², Young Cheol Choi^{3*}

Abstract : Recently, there has been a growing interest in the study of treatment of CO₂ generated by industrial activities and resource recycling of industrial byproducts. The aim of this study is to investigate the applicability of industrial byproducts that can be used as concrete mixed materials by carbonation curing. For this purpose, the physical and chemical changes of the pastes with research cement(RC), blast furnace slag powder (GGBFS) and circulating fluidized bed combustion ashes (CFBC) were evaluated by carbonation curing. XRD and SEM analyzes were performed to investigate micro-structural changes. As a result, it was confirmed that calcium carbonate, which is a reaction product produced by carbonation curing, filled the space inside the paste and formed a dense micro-structure. Also, as the CO₂ curing time increased, it was confirmed that calcium carbonate crystals were grown together to form a dense micro-structure.

Keywords: Carbon capture, GGBFS, CFBC, Micro-structure

1. 서 론

전 세계적으로 철강 및 시멘트에 대한 수요가 증가하면서 온실가스 방출량이 증가하고 있으며, 더불어 관련 산업부산물도 함께 증가하고 있다(Chen et al., 2016). 일반적으로 산업 활동에서 배출되는 CO₂는 지구온난화에 큰 영향을 미친다. 또한 산업에서 발생하는 부산물은 대부분 매립 처분되고 있는 실정이며, 산업부산물 처리를 위한 막대한 비용에 따른 경제적 손실과 매립장 한계 등의 문제가 대두되고 있다. 이를 해결하기 위해 산업 활동에 의해 발생하는 CO₂와 산업부산물에 대한 유효처리 및 자원화 방안이 시급히 요구되고 있다.

온실가스에 대한 대책으로 이산화탄소 포집 및 저장기술(carbon capture & storage, CCS)에 대한 관심이 증대되고 있다. 이산화탄소 포집 및 저장기술은 산업 장에서 발생하는 CO₂를 분리, 포집, 압축, 수송하여 지중 또는 해저의 지층에 대규모로 저장시키는 기술이다. CCS의 방법으로는 일반적으

로 지중저장법, 해저면 처분법, 광물탄산화법 등이 있다. 이중 광물탄산화 기술은 화력발전소, 제철소 등에서 배출하는 CO₂를 무기계 산업부산물과 반응시켜 열적으로 안정되고 불용성 부산물을 형성하는 기술을 일컫는다(Pan et al., 2014). 탄산화 과정은 거의 영구적으로 CO₂를 고정할 뿐만 아니라 대상되는 재료의 물리·화학적 특성을 변화시킨다.

최근에는 탄소포집 및 활용(carbon capture utilization, CCU) 기술의 개념이 등장하면서 고체 폐기물을 탄산화하여 이산화탄소를 포집하는데 그치지 않고, 이를 활용하고자 하는 노력이 증가하고 있다. 특히 건설재료로의 활용에 대한 연구는 온실가스 저감과 동시에 산업 부산물을 재활용 할 수 있는 방법으로 관심이 증대되면서 활발히 수행되고 있다.

무기계 산업 부산물은 제철소, 발전소 및 산업체 부근에서 저가로 다량 이용할 수 있다는 점 때문에 경제적으로 유리하다. 산업 고형 폐기물은 풍부한 알칼리 성분을 함유하고 있기 때문에 CO₂ 고정화를 위한 재료로 사용 가능하다(Zhang and Huisigh, 2017).

광물탄산화를 통해 건설재료로의 활용이 가능한 무기계 부산물로는 도시 고형 폐기물, 화력발전에서 발생하는 석탄재, 제강산업으로부터 배출되는 슬래그 등이 있다(Dijkstra et al., 2006; Eloneva et al., 2010; Huntzinger et al., 2009; Thiery et al., 2013; Ukwattage et al., 2015). 무기계 부산물의 경우 탄산화를 통해 반응생성물인 CaCO₃가 형성된다. 생성된 CaCO₃

¹정회원, 한국건설생활환경시험연구원 주임연구원

²정회원, 가천대학교 토목환경공학과, 교수

³정회원, 가천대학교 토목환경공학과 부교수

*Corresponding author: zerofe@gachon.ac.kr

Department of Civil and Environmental Engineering, Gachon University, 1342 Seongnamdaero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13120, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2018년 12월 1일까지 학회로 보내주시면 2019년 1월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

는 수화생성물의 핵 형성 및 성장에 유리한 표면을 제공하는 역할을 한다(Chen et al., 2016). 또한 건설재료 활용에 있어, 수화반응 촉진 및 강도 증진 등에 긍정적인 영향을 줄 수 있다.

최근 촉진 광물탄산화(accelerated mineral carbonation) 반응 과정을 이용한 탄소포집 건설재료 및 제품에 대한 연구가 일부 수행되었다(Thiery et al., 2013; Zhan et al., 2013; Xuan et al., 2016). 이는 기존의 수화반응 이외에 특정 압력 하에서 시멘트의 성분과 CO₂를 촉진 반응시키는 양생과정이다. 촉진 탄산화 과정을 통해 콘크리트 제품은 표면 투과성, 동결융해, 황산염 침투에 대한 저항성이 강화되어 요구되는 강도가 빠르게 발현되는 결과가 확인되었다(EI-Hassan and Shao, 2014).

Zhan et al. (2016)은 23 ± 1 °C, 60 ± 10 %, 압력 0.1 bar 조건에서 2시간동안 CO₂ 양생한 콘크리트 블록의 강도가 약 24Mpa 이상 발현되었고, 28일 습윤 양생 한 콘크리트 블록의 강도와 유사함을 확인하였다. EI-Hassan and Shao (2014)는 경량 콘크리트의 초기 탄산화 양생을 통해 탄산화 양생 4시간 만에 콘크리트 블록이 시멘트 질량대비 22% ~ 24%의 CO₂를 포집 할 수 있음을 보고하였다.

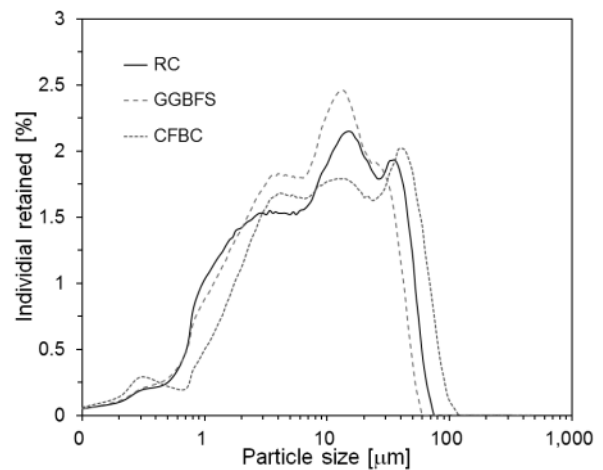
본 연구는 콘크리트 혼합재료로 활용이 가능한 산업부산물을 대상으로 탄산화 양생에 의한 건설재료로의 적용성 평가를 목적으로 한다. 이러한 목적을 위해 연구용 시멘트(research cement, RC), 고로슬래그 미분말(GGBFS) 및 유동층 보일러 애시(CFBC)를 대상으로 탄산화 양생에 의한 물리·화학적 변화를 비교 검토하였다. 페이스트 내부의 미세조직 변화를 살펴보기 위해 XRD, SEM 분석을 수행하였다.

2. 재료 및 실험변수

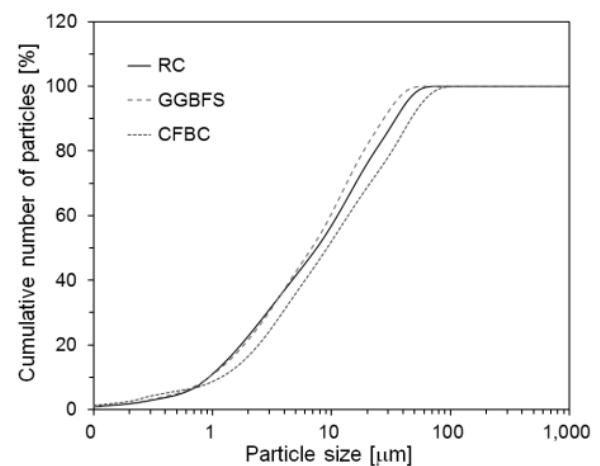
2.1 재료

본 연구에서는 원재료로 연구용 시멘트(Research Cement, RC), 고로슬래그(Ground Granulated Blast Furnace Slag, GGBFS), 유동층 보일러 애시(Circulating Fluidized Bed Combustion ashes, CFBC)를 사용하였다. 연구용 시멘트 제조를 위해 포틀랜드 시멘트 클링커(95 wt. %) 및 무수석고(5 wt. %)가 사용되었다. CFBC는 공기와 석회를 동시에 주입시켜 순환 연소시킴으로써 질소 산화물, 황산화물 등 오염물질 배출을 크게 줄이는 유동층 보일러 발전소에서 발생하는 플라야시로 CaO 함량이 높은 발전소 부산물이다.

Fig. 1은 사용한 원재료의 입도분포를 나타내고 있다. 원재료 모두 단일분포를 나타내지 않고 있으며, 유사한 경향을 보이는 것으로 확인되었다.



(a) Particle size distribution



(b) Cumulative volume

Fig. 1 Particle size distributions of raw materials.

Table 1 Chemical compositions and physical properties of raw materials

	Chemical Compositions(%)		
	RC	GGBFS	CFBC
CaO	66.50	47.00	60.00
SiO ₂	18.00	30.70	27.40
MgO	3.48	3.93	7.96
Al ₂ O ₃	3.41	12.70	2.21
SO ₃	3.16	3.43	0.46
Fe ₂ O ₃	4.02	0.43	0.30
SrO	0.09	0.07	0.28
Free-CaO	0.5	0.53	11.82
Physical properties			
Density (cm ² /g)	3.17	3.02	2.89
Blaine (g/mm ³)	3847.6	4523.9	3405.5

각 원재료의 기초 물성과 XRF 분석을 통한 화학 조성 결과를 Table 1에 나타내었다. RC의 경우 CaO, SiO₂가 각각 66.5%, 18.0%를 이루고 있었다. GGBFS의 경우 주로 CaO, SiO₂,

Al₂O₃로 구성되어 있었고, 각각 47.0%, 30.7%, 12.7%로 나타났다. CFBC의 경우 CaO, SiO₂가 각각 60.0%, 27.4%로 큰 비중을 차지하고 있었다. free-CaO 함유량은 3가지 원재료 중 CFBC에서 11.82%로 가장 높게 나타났으며, 나머지 원재료는 미량이 포함되어 있었다.

원재료의 분말도는 GGBFS가 4523.9 cm²/g로 가장 높게 나타났다. 밀도의 경우 RC가 3.17 g/mm³로 가장 높게 나타났고 그 다음 GGBFS, CFBC 순서로 높게 나타났다.

2.2 배합 및 실험방법

탄산화 반응은 양생 온도 및 습도, CO₂농도, 압력, 양생시간 등 여러 가지 변수에 의해 그 결과가 달라진다. 본 연구에서는 탄산화 양생 시간에 따른 각 재료의 탄산화 반응 생성물을 분석하였다. 3가지 재료 모두 중량을 기준으로 물과 바인더를 0.15 비율로 배합하였다.

탄산화 양생 기간에 따른 페이스트 내부 매트릭스 조직의 변화를 살펴보기 위해, Fig. 2와 같이 탄산화 양생 기간을 달리 하여 0.5h, 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 32h, 48h, 72h, 96h, 120h, 148h 마다 샘플링 하였다. 항온항습 챔버 내부 조건은 20 ± 1°C, 60 ± 10%로 일정하게 고정하였다. 5% 농도의 CO₂를 지속적으로 주입하였으며 대기압을 유지하였다. 각 시료는 샘플링 후 진공건조기를 이용하여 40°C에서 건조시켰다.

탄산화 정도에 따른 각 페이스트의 성분 확인을 위하여 XRD 분석을 수행하였다. 측정은 5° ~ 75° 범위로 step-scan 방식을 사용하였다. 주사시간은 1시간으로 수행되었으며, XRD-Rietveld법을 사용하여 광물 및 Amorphous를 정량 분석하였다. 또한, 탄산화 양생에 의한 RC, GGBFS, CFBC의 생성물 확인은 SEM-EDS를 통해 관찰하였다.

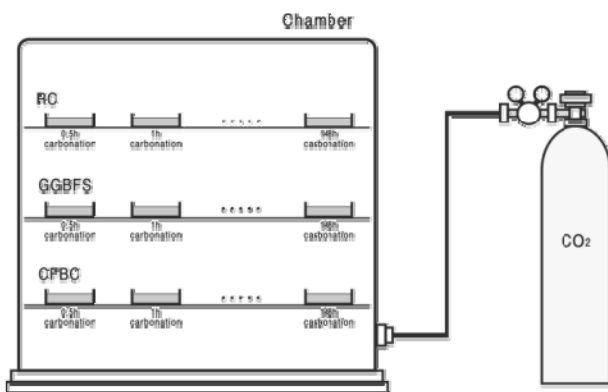


Fig. 2 CO₂ control chamber

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석결과

Fig. 3~4는 3가지 원재료 및 각각의 페이스트의 CO₂양생 시간에 따른 XRD 분석결과이다.

RC에서는 C₃S (3CaO·SiO₂)의 양이 가장 많이 관찰되었고, 그 다음 C₃A (3CaO·Al₂O₃), β-C₂S (2CaO·SiO₂), 브라운밀레라이트 (2CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃), Gypsum (CaSO₄·2H₂O)이 주로 관찰되었다. 탄산화가 진행되면서 브라운밀레라이트는 탄산화 반응이 빠르게 일어나 CO₂ 양생 2시간 만에 모두 소멸하였다. C₃S, C₃A, Gypsum은 CO₂ 양생 초기에 많은 양이 감소되었으며 탄산화가 진행된 후에도 일부 남아 있는 것으로 관찰되었다. CO₂ 양생이 진행될수록 Calcite (CaCO₃)의 양이 점차 증가하였는데, 이는 탄산화 반응에 따른 새로운 생성물로 판단된다. 반면 ferrite(2CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃), 비정질의 양은 CO₂ 양생 초기에 대부분 형성된 것으로 나타났다. 탄산화 양생 이후 비정질 상이 급격히 증가한 이유는 탄산화 과정을 통해 Calcite와 함께 비정질 실리카겔이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다.

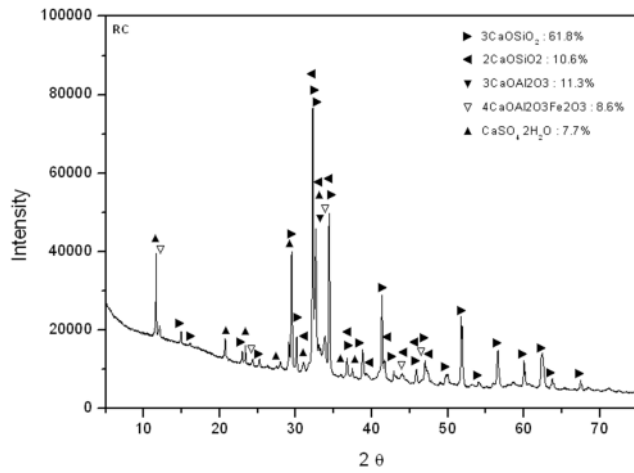
GGBFS의 경우 원재료는 대부분 결정질이 아닌 비정질로 구성되어 있으며 일부 석영(SiO₂), 무수석고(CaSO₄)가 관찰되었다. 비정질과 무수석고는 탄산화 전후 양에 큰 차이가 없었다. 이는 탄산화 반응 생성물인 탄산칼슘(CaCO₃)의 양이 양생 초기에 대부분 형성되고 양생 시간에 따라 큰 차이가 없는 결과와 일치한다. 결정상이 아닌 비정질 또는 반정질 구조를 가진 물질은 XRD를 통해 그 존재와 양을 식별하기가 어렵다. 따라서 자연 상태에서 반 결정체 형태인 CSH는 XRD 분석을 통해 정확히 식별하기가 불가능 하며, XRD 분석 결과만으로는 탄산화에 따른 CSH의 증감을 판단하기 어렵다.

CFBC의 원재료는 석회(CaO), 석영(SiO₂), 무수석고(CaSO₄), 헤머타이트(Fe₂O₃), 브라운밀레라이트(Ca₂Fe₂O₅)로 주로 구성되어 있었다. CO₂ 양생 과정 이후, Lime의 양이 급격히 감소하였으며 브라운밀레라이트는 완전 소멸된 것을 확인하였다. 또한 무수석고와 헤머타이트는 일부 탄산화 반응에 관여하여 그 양이 감소한 것을 확인하였다. 탄산화 생성물로는 주로 탄산칼슘(CaCO₃), 비정질이 생성되었다.

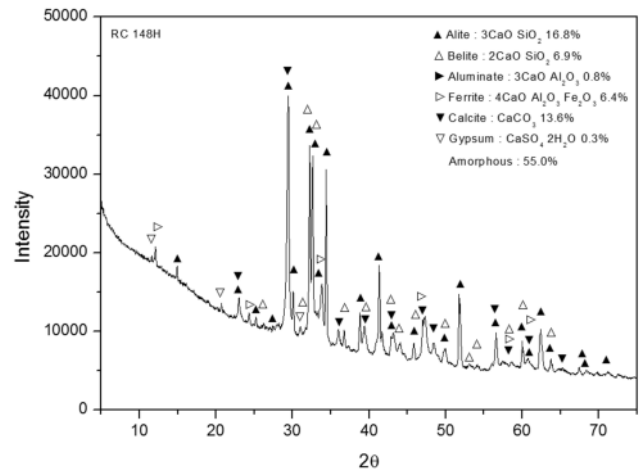
RC의 탄산화 양생 결과와 같이, 양생 이후 Amorphous가 급격히 증가한 것은 탄산화 과정을 통해 비정질 실리카겔이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다. 브라운밀레라이트(2CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃), 포트란다이트(Ca(OH)₂), 칼리시나이트(K(HCO₃))도 일부 생성되었다.

3.2 SEM 분석결과

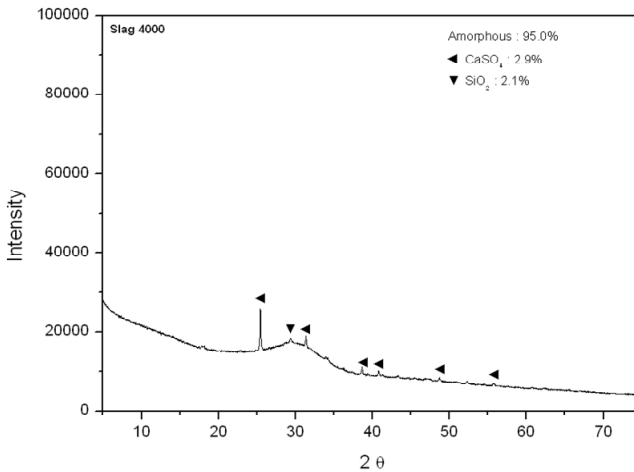
Fig.5에 RC, GGBFS, CFBC 원재료 및 페이스트의 CO₂ 양



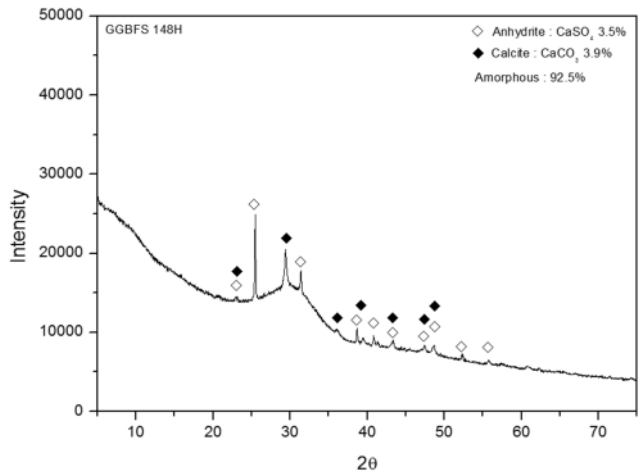
(a) RC - raw material



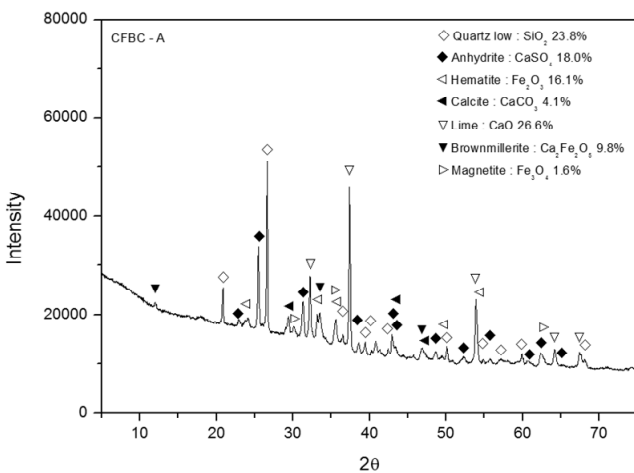
(b) RC - 148h CO₂ curing



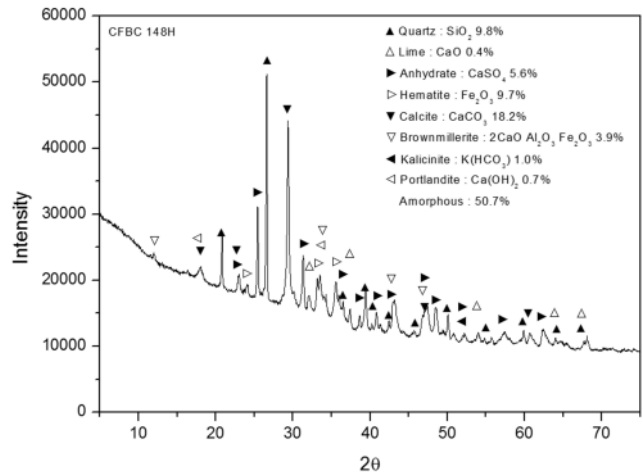
(c) GGBFS - raw material



(d) GGBFS - 148h CO₂ curing



(e) CFBC - raw material



(f) CFBC - 148h CO₂ curing

Fig. 3 XRD results of raw materials and 3 pastes

생 0.5h, 148h 후 SEM 이미지를 나타내었다. 원재료의 경우 RC와 GGBFS는 각진 형태의 입자와 일부 비정형(irregular type)의 거친 입자로 구성되어 있었다. CFBC는 비정형의 거친 입자와 일부 구형의 입자로 구성되어 있었다.

탄산화 양생 이후 3개의 페이스트에서 모두 탄산화 전과 다른 형상의 결정이 확인되었다. 탄산화가 진행되면서 조직 사이사이에 각주형과 중유석 모양의 탄산칼슘이 다량 생성되었다. 모든 사진에서 CO₂ 양생시간이 길어짐에 따라 탄산칼슘

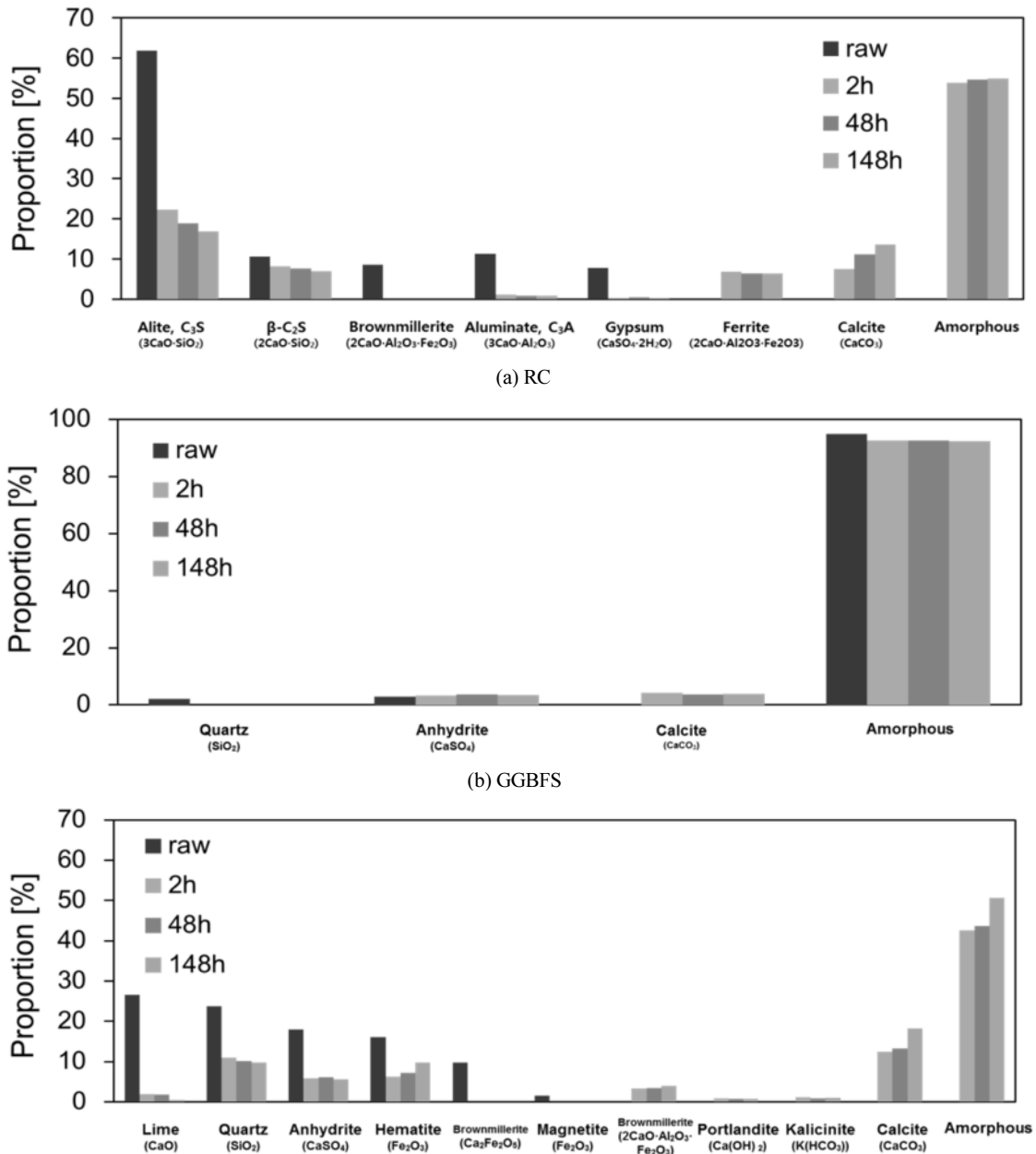


Fig. 4 XRD patterns of raw materials and 3 pastes.

결정이 함께 성장한 것을 알 수 있다. 탄산화 반응에 의해 새롭게 생성된 탄산칼슘은 부피가 증가하는 생성물이기 때문에 CO₂ 양생에 따라 밀실한 미세구조를 이루는 것을 확인할 수 있었다. 탄산화 양생에 따라 페이스트의 공극을 탄산칼슘이 채우는 효과가 있어, 미세조직이 치밀해지며, 이는 압축강도 증진뿐만 아니라 내구성능 향상에도 기여한다.

4. 결론

본 연구에서는 탄산화 양생에 따른 RC, GGBFS, CFBC 페이스트의 반응 생성물 및 내부 매트릭스 조직의 변화를 파악하기 위해, 탄산화 양생 기간을 달리하여(0.5h, 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 32h, 48h, 72h, 96h, 120h, 148h) 실험을 수행하였으며 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) XRD를 이용하여 탄산화 반응 생성물을 분석한 결과 CO₂ 양생 이후 3개의 페이스트 모두 공통적으로 Calcite가 발

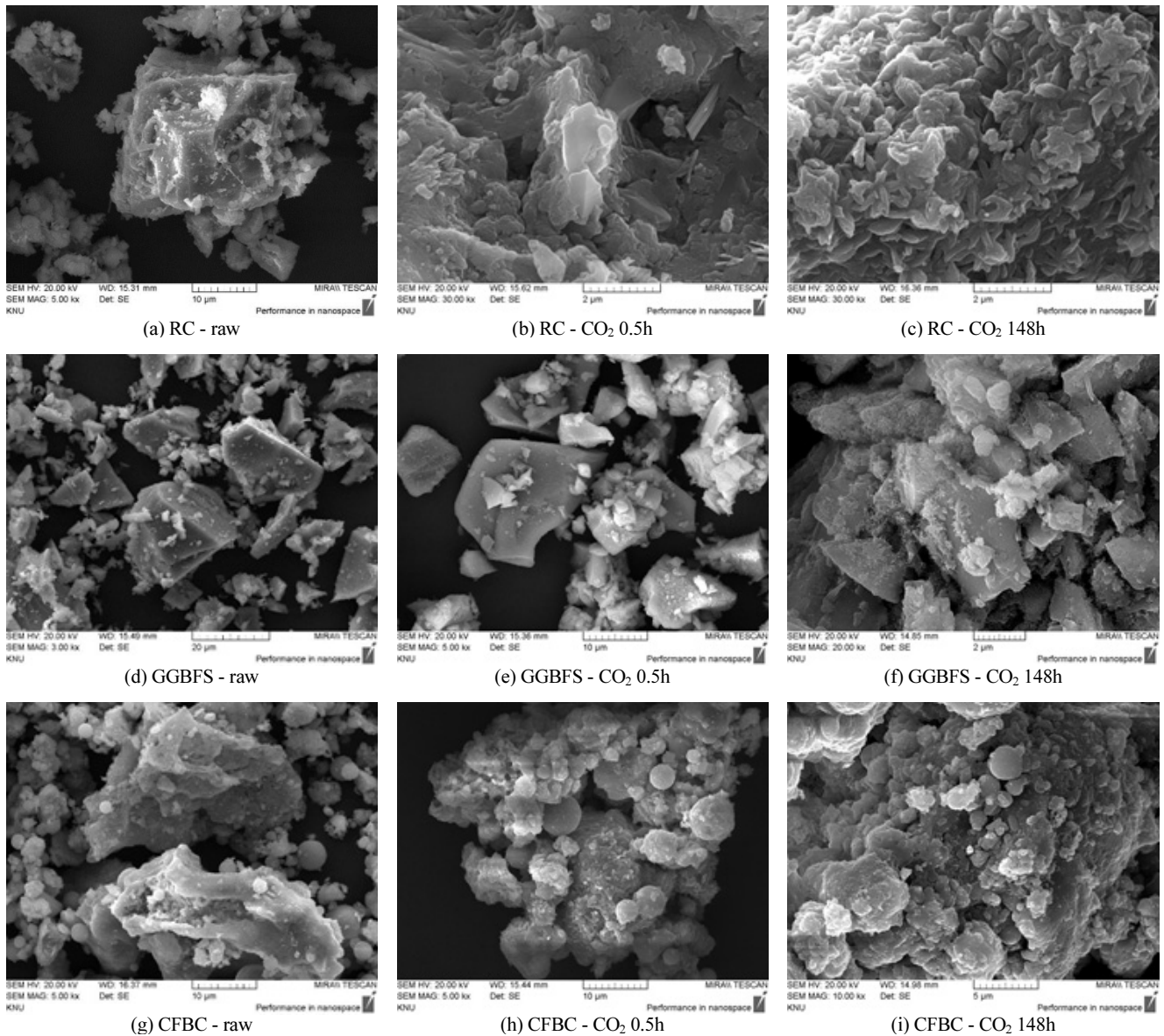


Fig. 5 SEM images.

견되었다. RC와 CFBC의 경우 탄산화 양생 이후 Amorphous가 급격히 증가한 이유는 탄산화 과정을 통해 Calcite와 함께 비정질 실리카겔이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다.

(2) SEM 이미지 분석을 통한 미세구조 확인 결과 CO₂양생 후 Calcite 결정이 확인되었다. CO₂ 양생을 통해 생성된 반응 생성물인 Calcite는 페이스트 내부 공간을 채우며 밀도가 높은 미세 구조를 형성함을 확인할 수 있었다. 또한, CO₂ 양생시간이 길어짐에 따라 Calcite 결정이 함께 성장하여 밀실한 미세구조를 이루는 것을 확인할 수 있었다.

(3) 시멘트계 재료의 경우 촉진 탄산화 양생에 의해 이산화

탄소를 포집할 뿐만 아니라 반응 생성물로 탄산칼슘 등을 형성하여 강도를 증진시킨다. 이에 따라 건설재료로서의 활용가치가 높다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20181110200070).

References

- Chen, K.-W., Pan S.-Y., Chen, C.-T., Chen, Y.-H., and Chiang, P.-C. (2016), High-gravity carbonation of basic oxygen furnace slag for CO₂ fixation and utilization in blended cement, *Journal of Cleaner Production*, 124, 350-360.
- Pan, S.-Y., Chiang, P.-C., Chen, Y.-H., Tan, C.-S., and Chang, E.-E. (2014), Kinetics of carbonation reaction of basic oxygen furnace slags in a rotating packed bed using the surface coverage model: Maximization of carbonation conversion, *Applied Energy*, 113, 267-276.
- Zhihua, Z., and Huisingh, D. (2017) Carbon dioxide storage schemes: Technology, assessment and deployment, *Journal of Cleaner Production*, 142, 1055-1064.
- Dijkstra, J. J., Van Zomeren, A., Meeussen, J. C. L., and Comans, R. N. J. (2006), Effect of accelerated aging of MSWI bottom ash on the leaching mechanisms of copper and molybdenum, *Environmental Science & Technology*, 40, 4481-4487.
- Eloneva, S., Puheloinen, E.M., Kanerva, J., Ekroos, A., Zevenhoven, R., and Fogelholm, C.J. (2010), Co-utilisation of CO₂ and steelmaking slags for production of pure CaCO₃ - legislative issues, *Journal of Cleaner Production*, 18, 1833-1839.
- Huntzinger, D. N., Gierke, J. S., Kawatra, S. K., Eisele, T. C., and Sutter, L. L. (2009), Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation, *Environmental Science & Technology*, 43, 1986-1992.
- Thiery, M., Dangla, P., Belin, P., Habert, G., and Roussel, N. (2013), Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: a laboratory study on model materials, *Cement and Concrete Research*, 46, 50-65.
- Ukwattage, N. L., Ranjith, P. G., Yellishetty, M., Bui, H. H., and Xu, T. (2015), A laboratory scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration, *Journal of Cleaner Production*, 103, 665-674.
- Zhan, B. J., Poon, C. S., and Shi, C. J. (2013), CO₂ curing for improving the properties of concrete blocks containing recycled aggregates, *Cement & Concrete Composites*, 42, 1-8.
- Xuan, D., Zhan, B., and Poon, C. S. (2016), Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation, *Journal of Cleaner Production*, 133, 1235-1241.
- El-Hassan, H., and Shao, Y. X. (2014), Carbon storage through concrete block carbonation curing, *Journal of Clean Energy Technologies*, 2(3), 287-291.
- Zhan, B. J., Xuan, D. X., Poon, C. S., and Shi, C. J. (2016), Effect of curing parameters on CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates, *Cement & Concrete Composites*, 71, 122-130.

Received : 09/05/2018

Revised : 09/17/2018

Accepted : 10/11/2018

요 지 : 최근 산업 활동에 의해 발생하는 CO₂에 대한 처리와 산업부산물에 대한 유효처리 및 자원화 방안이 시급히 요구되고 있다. 본 연구는 콘크리트 혼합재료로 활용이 가능한 산업부산물을 대상으로 탄산화 양생에 의한 건설재료로서의 적용성 평가를 목적으로 한다. 이러한 목적을 위해 연구용 시멘트(research cement, RC), 고로슬래그 미분말(GGBFS) 및 유동층 보일러 애시(CFBC)를 대상으로 탄산화 양생에 의한 물리·화학적 변화를 비교 검토하였다. 페이스트 내부의 미세조직 변화를 살펴보기 위해 XRD, SEM 분석을 수행하였다. 실험결과 탄산화 양생을 통해 생성된 반응 생성물인 탄산칼슘은 페이스트 내부의 공간을 채우며 밀도가 높은 미세 구조를 형성함을 확인하였다. 또한, CO₂ 양생시간이 길어짐에 따라 탄산칼슘 결정이 함께 성장하여 밀실한 미세구조를 이루는 것을 확인하였다.

핵심용어 : 탄소포집, 고로슬래그 미분말, 유동층보일러애시, 미세구조
