보안과제( ), 일반과제(○)/ 공개(○),비공개( )발간등록번호( )
국토교통기술촉진연구사업 제2차 연도 최종 보고서

R&D / 20CTAP-C151965-02

포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 영구 광물화 반응 기제를 활용한 제강슬래그 골재 안정화 (수침팽창율 0.1% 이하) 기술 개발 최종보고서

2021. 01. 12.

주관연구기관 / 부경대학교 산학협력단

국토교통부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원 귀하

'포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 영구 광물화 반응 기제를 활용한 제강슬래그 골재 안정화 (수침 팽창율 0.1% 이하) 기술 개발' (연구개발 기간 : 2019. 04. 15. ~ 2020. 12. 31.) 과제의 최종보고서 1부를 제출합니다.

2021. 01. 12.

주관연구기관명 : 부경대학교 산학협력단 (대표자) 오 정 환 (인)

주관연구기관책임자: 정 철 우 (인)

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	20CTAP-C151965-02	해당 단계 연구 기간	2020.01.01. ~ 2020.12.31.	단계구분	2/2 (해당단계)/(총단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	기초원천			
연구과제명	대과제명	대과제가 있을 경우 기재합니다(단위과제일 경우에는 아래에 기재합니다)			
	세부과제명	포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 영구 광물화 반응 기제를 활용한 제강슬래그 골재 안정화 (수침 팽창율 0.1% 이하) 기술 개발			
연구책임자	정 철 우	해당단계 참여연구원 수	총: 15명 내부: 15명 외부: 0명	해당단계 연구비	정부:206,000천원 민간: -천원 정부외: -천원 상대국: -천원 계:206,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 25명 내부: 25명 외부: 0명	총 연구비	정부:370,000천원 민간: -천원 정부외: -천원 상대국: -천원 계:370,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	부경대학교 산학협력단			참여기업명: -	
국제공동연구	상대국명: -			상대국 연구기관명: -	
위탁연구	연구기관명: -			연구책임자: -	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 갈음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	▪ 보안등급 : 일반

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설·장비	기술요약 정보	소프트웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기탁번호	4	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-

국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설·장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호
-	-	-	-	-	-	-	-	-

- 본 연구는 포집된 CO_2를 SCD의 형태로 순환골재의 중성화에 활용해, 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 8.5 이하로 낮추는 순환골재 생산 기술을 확보
- 순환골재의 환경문제 해결, 고품질화, 적용성 증대를 통해 자원순환과 이산화탄소저감 및 환경문제 해결의 효과도 동시에 확보
- 환경적으로 문제가 되는 이산화탄소(CO_2)를 포집하여 순환골재 및 폐콘크리트 재활용 반응제로 활용함으로써 일정량을 소모하여 자원 선순환 도모
- 이산화탄소가 폐콘크리트 및 순환골재의 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)과 반응하여 탄산칼슘($CaCO_3$)의 형태로 영구적 결정화되어 대기중으로 유출될 우려 없음
- 본 기술은 순환골재 및 폐콘크리트의 pH를 9.8 이하로 저감시키는 기존의 다양한 중성화 공법과는 달리 초임계 유체 형태의 이산화탄소를 활용한 공법(pH 8.5이하로 저감)이며, 일정기간 경과 후 골재의 pH 재상승 변화가 없음

보고서 면수 : 140면

< 요약문 >

연구의 목적 및 내용

[연구 목적]

□본 연구는 포집 이산화탄소를 활용하여 폐콘크리트 및 제강슬래그의 영구적 탄산화반응을 촉진시켜 처리된 광물상의 안정성을 높이고, 유해물질의 유출을 억제하여 환경오염 부하를 감소시킬 수 있는 원천 기술임

□이는 포집 이산화탄소를 영구적 광물화를 통해 소비하여 환경 부하를 억제하고, 산업폐자원의 안정화를 통해 주변 환경오염원을 제거하여, 현재까지 재활용률이 낮은 산업폐자원을 폐기하지 않고 재활용할 수 있다는 측면에서 1석 3조의 친환경적인 기술임

[연구 내용]

□액상 및 초임계상의 포집 이산화탄소를 활용한 폐콘크리트의 촉진 중성화반응에 최적화된 온도·압력 조건 도출: 초임계상 이산화탄소를 활용한 중성화 기술 개발

-폐콘크리트 촉진 중성화 처리공정 제안

-TCLP (EPA 1311), SPLP (EPA 1312), 및 pH 시험에 의한 유출도 특성 평가

-영구적 광물화에 의한 폐콘크리트의 이산화탄소 저감량 평가

□포집 이산화탄소를 활용한 촉진 중성화공정이 제강슬래그의 안정화에 미치는 영향 평가

-TCLP (EPA 1311), SPLP (EPA 1312), 및 pH 시험에 의한 유출도 특성 평가

-80°C에서 모르타르 수침팽창시험 진행 (28일 침지 팽창률 0.1% 이하)

-ASTM C 1260법에 의한 제강슬래그의 알칼리골재 반응성 시험

-영구적 광물화에 의한 제강슬래그의 이산화탄소 저감량 평가

연구개발성과

□포집 이산화탄소와 산업부산물 사이의 급속 중성화반응을 이용한 산업부산물 안정화 기술 개발

-포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 급속 중성화 반응을 통한 이산화탄소의 영구 광물화 및 주변 환경부하 저감 (유해물질 용출 저감) 효과 검증

-제강슬래그의 안정화, 주변 환경부하, 및 이산화탄소 저감을 위한 포집 이산화탄소의 처리공정 제안

<연구개발성과 유형>

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설・장비	기술요약 정보	소프트웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
예상성과 (N/Y)	Y(4)	N	Y(1)	N	N	N	N	N	N	N	N

연구개발성과의 활용계획 (기대효과)

□학문적 기대성과

-실리케이트 재료와 포집 이산화탄소 반응에 대한 기초적 연구자료 확보

□인력 양성적 기대성과

-환경공학 및 건설재료 분야의 융복합 연구 경험을 가진 전문가 양성

□기술적 기대효과

-포집 이산화탄소의 활용을 통한 적극적인 지구 온난화 대응

-유해물질 유출도 및 유해반응 억제효과를 통한 건설용 자재로서 활용기술 확보

□경제·산업적 기대효과

-이산화탄소 저감을 통한 탄소세 부담 감소

-재생자원의 재활용과 연관된 새로운 건설시장 개척 및 국가경제발전 기여

국문핵심어 (5개 이내)	포집 CO_2	중성화	제강슬래그	폐자원 재활용	환경친화
영문핵심어 (5개 이내)	captured CO_2	carbonation	steel slag	waste recycling	environmentally friendly

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요 ····· 1

2. 국내외 기술 개발 현황 ····· 11

3. 연구수행 내용 및 성과 ····· 25

4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 ····· 97

5. 연구개발성과의 활용 계획 ····· 104

6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보 ····· 106

7. 연구개발성과의 보안등급 ····· 116

8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설 · 장비 현황 ····· 117

9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적 ····· 118

10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적 ····· 122

11. 기타 사항 ····· 123

12. 참고 문헌 ····· 124

[붙임 1] ····· 127
[붙임 2] ····· 128
[붙임 3] ····· 129
[붙임 4] ····· 130
[붙임 5] ····· 131
[붙임 6] ····· 132
[붙임 7] ····· 133
[붙임 8] ····· 134
[붙임 9] ····· 135
[붙임 10] ····· 136
[붙임 11] ····· 137
[붙임 12] ····· 138
[붙임 13] ····· 139
[붙임 14] ····· 140

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적 및 필요성

(1) 연구의 배경

○ 현재 지구·환경적 측면에서 이산화탄소의 배출과 관련된 지구온난화의 문제의 해결을 위하여 다양한 형태의 탄소저감 노력이 진행 중임. 그러나 세계적으로 증가하는 인구 비율과 더불어 에너지 사용량이 증대되면서 화석 연료를 이용한 화력발전의 양이 점차 증가하고 있음. 이로 인해 발생하는 이산화탄소 배출량 또한 매년 꾸준히 증가하고 있어 이에 대한 해결책 마련이 시급한 상황임

○ 이를 해결하기 위해 활용되는 기술인 CCS (Carbon Dioxide Capture & Storage)는 CO_2를 완벽히 포집하고 저장하는 기술로서 발전소, 철강, 시멘트 공장 등 대량 배출원으로 부터 이산화탄소를 포집하여 대기 중으로부터 격리시킴. CCS 기술 중 이산화탄소 포집 기술은 전체 비용의 70~80 %를 차지하는 핵심기술로써 연소 후 포집기술 (Post-combustion technology), 연소 전 포집기술 (Pre-combustion technology) 및 산소 연소기술 (Oxy-fuel combustion technology)로 구분됨

○ 포집된 상태의 이산화탄소는 초임계 상태의 형태로 변환되어 지중의 안정적인 지층대에 영구적으로 격리되는 과정을 거치게 됨 (CO_2 sequestration). 격리에 활용될 공간에 대한 적극적인 대안 중의 하나는 폐기된 유정에 포집된 이산화탄소를 저장하고, 이를 완전히 밀봉하여 외부로의 유출을 차단하는 것임. 유정과 같은 장소는 오랜 기간 동안 천연가스 및 원유를 유출 없이 잘 저장한 암반지대의 저장고이므로 포집된 이산화탄소를 농축하여 보관하더라도 안정적인 상태를 유지할 수 있기 때문에 많은 나라에서 이러한 지층을 이산화탄소 격리를 위한 후보지로 선택하고 있음

○ 그러나 한반도는 지질 구조적 측면에서 대규모 석유나 천연가스 저장시설을 갖추고 있지 않음. CCS 2020의 연구결과에 따르면, 국내에서 최적으로 판단되는 CO_2 지중저장 후보지는 경북 포항의 내해에 위치한 퇴적 분지의 대수층이 가장 적합한 것으로 제시됨. 다년간의 CCS 2020 프로젝트의 진행으로 인하여, 현재 국내에서는 이미 상당한 수준의 CO_2 포집기술을 가지고 있으므로 격리공간에 이산화탄소를 저장하기 시작하면 CO_2 배출로 인한 환경 부담을 줄일 수 있는 상황에 도달하였음. 그러나 최근 포항 인근에서 발생한 지진의 영향으로 이산화탄소 포집 이후 진행되어야 할 격리과정의 연구 개발 진행이 일시적으로 중단된 상태임. 이에 따라 현재 발전소 등에서 포집된 이산화탄소는 지중 저장할 공간이 없어 다시 대기 중으로 배출해야 하는 상황에 도달함

○ 이산화탄소의 지중 저장이 일시적으로 불가능한 현재 국내의 상황을 고려한다면, 이산화탄소의 배출에 의한 환경 부담을 조금이나마 감소시키기 위해서는 이산화탄소를 적극적으로 광물화시킬 수 있는 기술의 개발을 통하여 이산화탄소의 대기 배출량 자체를 감소시켜야 할 필요성이 있음. 이러한 일련의 노력을 통한 관련 기술의 개발은 궁극적으로 화력발전소, 철강 산업 및

시멘트 산업에서 발생하는 이산화탄소 배출권과 관련된 비용 부담을 줄일 수 있게 되므로, 환경 보존의 측면뿐만 아니라 경제적 효과의 측면에서도 충분한 공헌도가 발생하게 됨

(2) 개발 기술의 목표

○ 본 연구의 선행연구인 "**초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide)를 활용한 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발**"에서는 이산화탄소를 초임계상의 형태로 변환시키면 콘크리트 내부에 존재하는 수산화칼슘을 완전히 반응시키고, C-S-H 내부에 존재하는 칼슘이온마저 용출시켜 탄산칼슘을 형성시키는 것을 (일반적으로 12~15 % 내외에 해당되는 수산화칼슘의 중성화는 완료되는 동시에 추가적으로 C-S-H 내부의 칼슘이 용출되어, 최종적으로 시멘트 페이스트 성분의 약 50 %까지 탄산칼슘으로 전이됨) 확인하였음 (아래의 표 <초임계상 이산화탄소와의 반응 전 후 수산화칼슘 및 탄산칼슘의 양> 참조). 이러한 기술을 활용한다면, 상당량의 칼슘실리케이트를 함유하고 있는 제강슬래그로부터 칼슘의 용출이 충분히 가능하며, 이를 통해 이산화탄소 영구 고정화를 달성할 수 있음

○ 초임계상의 이산화탄소를 활용하면 중성화 효과는 액상의 이산화탄소를 활용한 경우보다 뛰어나지만, 이산화탄소를 초임계상을 유지하기 위한 온도 및 압력 조건을 충족해야 함. 이는 액상의 이산화탄소를 활용하는 경우보다 다소 경제성이 부족하므로 이에 의한 경제적 부담 완화를 고려하면 액상의 이산화탄소의 활용 또한 충분한 가능성이 있음을 의미함. 따라서 선행연구에서 활용하였던 초임계상의 이산화탄소 이외에 액상의 이산화탄소와의 반응성 또한 면밀하게 검증할 필요성이 발생하게 됨. 그러나 선행 연구과제에서는 액상의 이산화탄소와 폐콘크리트간의 반응성을 초임계상의 이산화탄소와의 반응성과 비교·검토하는 정도로 그쳤으며, 다양한 처리 방법을 활용하여 액상의 이산화탄소를 폐콘크리트와 급속 반응을 유도하는 정도까지 연구를 진행하지 못하였음

○ 이에 본 연구과제에서는 액상의 이산화탄소와 폐콘크리트간의 반응성 또한 정량적으로 평가한 후, 초임계상의 이산화탄소의 활용에 따른 경제성 (액상보다 다소간의 비용 상승이 예측됨) 및 이산화탄소 저감효과와 액상의 이산화탄소 활용에 따른 경제성 (초임계 이산화탄소 처리 공정에 대비 상대적으로 저렴함) 및 이산화탄소 저감 효과를 비교 분석하여, 보다 효율적인 처리 방법을 제안하고자 함

< 초임계상 이산화탄소와의 반응 전 후 수산화칼슘 및 탄산칼슘의 양 >
(TGA 분석을 통해 정량 측정됨)

Type	Treatment condition	Amount of $Ca(OH)_2$ (%)	Amount of $CaCO_3$ (%)
Without $scCO_2$ treatment		12.25	4.43
Powder	10g-50℃-100bar	-	**47.59**
	10g-80℃-200bar	-	**49.09**

○ 또한 선행 연구에서는 순수한 형태의 이산화탄소를 초임계상 및 액상으로 변환하여 실험을

진행하였으며, 짧은 연구기간의 한계로 인해 실제로 포집된 이산화탄소를 활용하는 부분에 대한 연구는 전혀 진행하지 못하였음. 일반적으로 포집된 이산화탄소의 경우 포집 과정에서 다양한 형태의 불순물이 함께 존재하게 되며, 통상 이산화탄소 내부에 존재하는 이러한 불순물은 이산화탄소와 폐콘크리트 사이의 중성화 반응을 더욱 촉진시킬 가능성이 존재함. 이러한 부분에 관해 선행 연구의 종료 후, 포집된 이산화탄소의 활용 대한 효과를 정량적으로 검증할 필요성이 있다는 평가를 받음. 따라서 본 연구에서는 순수한 이산화탄소를 활용하는 경우에 대비하여 포집된 이산화탄소에 의한 반응성 차이 또한 정량적으로 검증하여, 이전 연구의 부족한 면을 보완하고자 함

○ 통상 포집된 이산화탄소는 액상의 형태로 운반되며, 지중 저장시에는 초임계상의 형태로 변환되어 저장됨. 따라서 본 연구에서는 **포집된 이산화탄소를 액상 및 초임계상의 형태로 직접 활용**하여, **경제적 비용 발생에 따른 광물화 효과를 직접적으로 비교 검토** 하고자 함

○ 이를 위해 본 연구에서는 선행 연구결과를 바탕으로 포집된 이산화탄소와 폐콘크리트 사이의 반응을 더욱 효율적으로 진행할 수 있는 온도·압력 조건을 확인하고, 이의 반응을 촉진시킬 수 있는 반응장치를 제안 하고자 함. 또한, 반응 이후 발생하는 효과 (① 포집된 이산화탄소 및 일반 이산화탄소간의 반응성 차이, ② 중성화반응에 의해 발생하는 이산화탄소 소모량 분석 ③ 폐콘크리트에서 생성될 수 있는 최대 $CaCO_3$의 량)를 정량적으로 검증하여, 이산화탄소 저감 효과를 평가할 계획임

○ **초임계상의 이산화탄소가 폐콘크리트 내부의 C-S-H에서 칼슘을 적극적으로 용출**시킬 수 있다는 선행 연구의 결과를 고려하면, **C-S-H 보다 낮은 화학적 안정성을 가지는 다른 형태의 실리케이트 광물 (본 연구에서는 제강슬래그 활용)에서 광물의 안정화를 담당하고 있는 금속 양이온의 용출은 더욱 용이할 것으로 판단**됨

○ 본 연구에서는 순환골재의 SCD 처리시 활용되는 공정이 제강슬래그에도 충분히 적용 가능하다고 판단하였음. 따라서 순환골재의 처리에 최적화된 공정에 제강슬래그를 반응시켜 CO_2 배출량 저감에 공헌하는 동시에, 제강슬래그를 안정화시켜 제강슬래그에서 발생할 수 있는 유해한 팽창반응을 억제하여 환경친화적 매립재 혹은 콘크리트용 골재로서의 사용성을 검증하고자 함

(3) 개발 기술의 특징

○ 제강슬래그의 화학적 성분 및 광물학적 성상은 제련과정의 차이에 따라 다양하게 구성될 수 있음. 그 중 하나의 시료에서 얻은 화학 성분비를 다음의 표에 나타내었으며, 동일 화학성분을 가지는 제강슬래그의 광물학적 조성을 그림으로 나타내었음. 유의할 것은 현재의 제강슬래그는 급랭과정을 통해 생산되고 있으므로 제련과정 중에 슬래그 내부에 존재하게 되는 Ca나 Mg 등의 양이온이 silicate 구조체 내부에 안정적으로 위치할 시간적 여유가 부족함. 따라서 이러한 성분들은 free CaO 및 MgO의 형태로 존재하게 되고, 이는 이후 콘크리트용 골재로 사용되게 되었을 시, 다음과 같은 유해한 팽창반응을 일으키는 원인이 됨

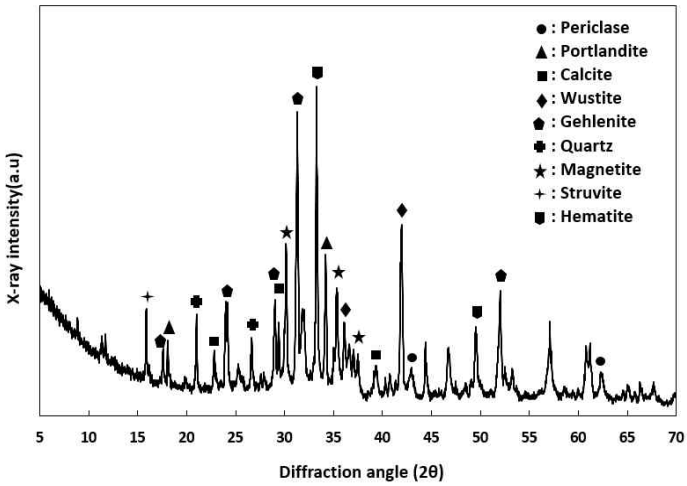
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad \text{식(1)}$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad \text{식(2)}$$

○ 제강슬래그의 광물상은 대부분 산화철의 형태로 존재 (magnetite, hematite, 혹은 wustite)하며, 상당량의 calcite 및 portlandite가 존재 (아래의 그림에서 CaO는 이미 약 3개월간의 aging을 통해 CaO의 수화반응이 진행되어 $Ca(OH)_2$: portlandite로 전이된 상황) 한다는 것을 알 수 있음. 또한 대부분의 마그네슘은 periclase의 형태로 존재하는 것이 확인됨. 그러나 이러한 제강슬래그를 혼입한 모르타르 바를 제작한 후 80 °C의 물에 침지시켜 수침팽창 (ASTM C 1260 기준)을 테스트 한 결과, 14일 기준 0.08 % 정도의 팽창률을 보였으며, 28일 기준으로 0.2 %의 팽창을 초과하여 모르타르 바의 완전 파괴가 발생함

< 제강슬래그의 화학적 조성 >

Chemical Component	Steelmaking slag (wt %)
CaO	52.15
Fe_2O_3	16.85
SiO_2	14.54
MgO	7.71
P_2O_5	3.72
Al_2O_3	2.44
MnO	1.40



< Aging(약 3개월) 후 제강슬래그의 XRD patterns >



< 제강슬래그를 혼입한 모르타르 바의 파괴 형태 >

○ 제강슬래그는 포집 이산화탄소와 액상 혹은 초임계상의 형태로 반응시 자철광 (magnetite)이나 적철광 (hematite), 혹은 wustite는 반응이 거의 진행되지 않을 것으로 예상되나, 급랭이 진행되는 생성공정의 특성상 반드시 비정질의 실리케이트 (주로 칼슘 실리케이트) 광물이 존재하게 됨. 결정화된 광물 중 칼슘 실리케이트 계열은 gehlenite (칼슘 알루미노 실리케이트 광물)만 관찰되었으나, 위의 표에 나타난 제강슬래그 내부의 칼슘량이 약 전체 중량의 약 52 %에 해당되는 것을 고려할 때, 상당량이 CaO, $Ca(OH)_2$ 및 $CaCO_3$로 구성된 것을 감안하더라도, 상당량의 칼슘이 비결정질의 칼슘 실리케이트의 형태로 존재함을 쉽게 추정할 수 있음

○ 이러한 칼슘 실리케이트 구조체에 초임계상 혹은 액상의 포집 이산화탄소를 접하는 경우 구조 자체의 불안정성으로 인해 내부에 존재하는 칼슘이 양이온 형태로 용출되어, 급속하게 탄산화가 진행될 수 있음 (선행 연구에서 확인한 결과 폐콘크리트를 구성하는 대부분의 성분인 칼슘실리케이트 성분에서 칼슘이 용출된 증거를 확인함). 이로 인한 결과로 제강슬래그에서도 내부의

칼슘실리케이트 구조에 존재하는 Ca가 이온의 형태로 용출되어 다량의 $CaCO_3$가 생성될 수 있음. 또한 제강슬래그 내부에 존재하는 철 성분의 반응 및 기타 산화철 계열의 성분과의 반응으로 인한 $FeCO_3$ 석출 가능성 또한 존재함. 유사한 메커니즘으로 이러한 반응이 진행될 때 이온의 형태로 실리케이트 구조에 흡착되어 존재하던 미량의 광물상 (주로 유해금속 원소) 또한 이산화탄소와의 반응이 진행되어 안정화가 가능함. 이러한 형태의 기술은 현재 광물 폐기물 등의 안정화에 활용되고 있는 것으로 알려져 있으나, 제강슬래그와 같이 재활용이 까다로운 산업부산물 재료에 적용시켜 안정적인 형태로 건설재료로서 활용하고자 하는 시도는 국내·외의 건설산업의 현황을 확인하였을 때 전혀 찾아볼 수 없었음. 이는 해당 기술의 독창성을 명확하게 보여주는 사례임

○ 제강슬래그 내부에 존재하는 유해 금속원소의 안정화 (고정화) 메커니즘은 칼슘 이온이 이산화탄소와 반응하여 calcite 혹은 aragonite의 형태로 침전반응이 진행될 시, Ca이온이 위치하는 자리에 Cr, Zn, Ni, Cd 등이 대신 위치하는 형태로 결정화되는 방법으로 진행될 것으로 예측함. 이는 이전의 연구 (Paquette and Reeder, 1995; Reeder, 1996; Temmam et al., 2000; Elzinga and Reeder, 2002)에서 밝혀진 바와 같이 Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}등 2가의 양이온을 가지는 금속 이온들이 여러 가지의 다른 경로의 반응을 통하여 탄산칼슘 (calcite)의 표면부 Ca위치를 구조적으로 대체할 수 있다는 연구 결과에 의한 것임. 또한 Tang et al. (2007)의 연구에 따르면, 6가 Cr의 경우 CrO_4^{2-}의 음이온 형태로 calcite 결정 석출시 탄산염의 위치에 공침이 일어날 수 있음도 증명됨. 유사한 원리로 2가의 금속 양이온들은 포집이산화탄소와의 반응 과정에서 용출된 다량의 Fe이온과도 반응하여 Ni와 같은 금속의 공침을 유도하여 안정적인 화합물을 형성할 수 있으므로 포집 이산화탄소와의 급속반응을 통한 안정화기술은 산업부산물로부터 효율적으로 중금속 유출을 방지할 수 있는 우수한 기술이 될 수 있을 것으로 사료됨

○ 또한 금속 양이온의 용출로 인하여 발생한 공극을 통해 내부에 수분 및 이산화탄소 성분이 주입되게 되면, 미반응 상태로 존재하는 free CaO (lime) 및 MgO (periclase)의 급격한 반응을 유도하여, 이후 팽창의 원인이 되는 식(1) 및 식(2) 의 반응을 촉진시키고, 최종적으로 이산화탄소와의 반응을 통해 $CaCO_3$ 및 $MgCO_3$로의 전이를 발생시킬 수 있음. 또한 식(1) 및 식(2) 반응의 발생과정에서도 유해금속원소의 공침이 충분히 발생할 수 있음을 인지할 필요성이 있음

○ 이는 **제강슬래그가 콘크리트용 골재로 활용되기 위한 필수 요건인 CaO 및 MgO의 수화반응을 선행유도** (콘크리트 내부에서 경화 후 발생하지 않고, 보관 중 먼저 발생하여 이후 콘크리트용 골재로서 활용되었을 경우 CaO 및 MgO의 수화반응에 의한 팽창균열을 제거) **시키기 위한 현행 약 3~6개월간의 aging 기간**이 **포집 이산화탄소와의 반응으로 1~2일 정도의 수준으로 획기적으로 단축될 수 있다는 것을 의미**함. 현행 장기간의 aging 처리법은 넓은 적치 장소, 오랜 처리 기간과 이를 진행하기 위한 노동력이 추가로 필요하기 때문에 다양한 경제적 비용이 발생할 수 있음. 또한 에이징 기간에 발생하는 자연 강우 시 제강슬래그 내부에 존재하는 유해원소의 용출 등 문제가 발생할 수 있음. 이로 인해 적치 장소 주변에 대한 환경적인 부담이 발생할 가능성이 높음. 따라서 포집 이산화탄소와의 급속 광물화 반응 (이후 안정화로 통칭)을 성공적으로 활용하여 반응 시간을 1~2일 정도로 획기적으로 줄이는 동시에 경제성을 확

보하여 콘크리트용 골재로서 활용에 애로사항이 있는 제강슬래그의 활발한 재활용을 도모할 수 있음

○ 제강슬래그의 단면 형상을 확인하면 우측의 그림과 같이 많은 양의 공극을 가지고 있는 것을 알 수 있음. 이는 제강슬래그가 이미 급속 중성화반응이 촉진될 수 있는 기본 조건 (다공성)을 충족하고 있다는 것을 의미함



< 제강슬래그 단면 >

○ 본 연구에서 제안하고자 하는 기술은 **포집된 이산화탄소를 영구적으로 광물화시키는 탄산화 반응이 폐콘크리트의 안정화에 큰 영향을 미친다는 결과**를 바탕으로, 이를 확대 적용시켜 **제강슬래그를 비롯한 다양한 형태의 산업폐자원의 안정화에 도움이 될 수 있다는 사실을 증명**하고자 함

○ 또한 지구 온난화에 대한 제강슬래그의 CO_2 흡수능력을 정량적 평가하여 관련 산업에서의 CO_2 포집, 운송, 저장에 관련된 환경적 기여도를 평가하고자 함

○ 이에 따라 본 연구에서는 연구기간의 한계로 안정화를 시키고자 하는 산업폐자원을 폐콘크리트 및 제강슬래그로 한정시켜 적용하고자 함

(4) 기대 효과

○ **안정화 반응에 활용되는 환경은 액상 혹은 초임계상의 이산화탄소 공정으로 매우 반응이 격렬**하기 때문에, 대부분의 물질이 용출되어 탄산염의 형태로 침전되거나 다른 용출물질 (Si 혹인 Al 등)과 결합하여 결정성 구조물을 생성할 확률이 매우 높음. 따라서 **안정화 반응 후의 재료는 지반의 성토재, 채움재 등으로 활용되어도 주변 환경의 오염 (중금속 용출 및 pH 상승 등) 문제로부터 자유로운 친환경적인 재료**로 활용될 수 있음. 따라서 **단순 매립이 법적으로 제한을 받는 현재의 상황을 고려하면 매우 높은 중요성**을 가짐

○ 또한 현재 **우리나라에서 발생하는 골재 수급의 문제를 고려하면, 산업폐자원의 골재 활용을 위한 안정화 기술 개발이 필수적인 상황**임. 따라서 제강슬래그를 포함한 다양한 형태의 산업폐자원의 안정화 기술 개발을 통해 골재 수급의 문제를 해결할 필요성이 있음

○ 일차적으로 포집 이산화탄소와 폐콘크리트 및 제강슬래그 사이의 상호반응을 이용하여 calcium carbonate, iron carbonate, magnesium carbonate 등의 석출을 유도하고자 함. 이를 통해 이산화탄소를 영구적 광물상으로 변환시켜 이산화탄소의 배출로부터 발생하는 환경 부담을 완화시키고, 제강슬래그의 콘크리트용 골재 및 지반 채움재로서의 활용성을 더욱 증대시키고자 함. 이는 지구 온난화 및 지반의 오염 방지 측면에서 볼 때 환경 친화적인 기술에도 해당되므로 세계적인 선도 기술로써의 연구개발 가치가 충분하다고 판단됨

○ 최종적으로 정리하면, 본 연구는 다음과 같이 두 가지 항목으로 구성됨

(1) **포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 영구 광물화 반응 극대화**를 위한 반응 조건 연구

(2) 폐콘크리트에 적용되는 포집 이산화탄소와의 **최적 반응 조건**이 **제강슬래그의 안정화 및 이산화탄소 광물화에 미치는 영향 검증**

2. 연구개발 범위

가. 연구개발 최종 목표

○ 연구개발 목표

- 포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 사이의 최대 반응량 확인을 통한 이산화탄소 저감 효과 검증
- 실험을 통해 다른 형태의 산업폐자원 (특히 제강슬래그)에서 본 기술의 적용 가능성 검토
- 최종적으로 본 연구에서 개발된 급속 중성화 반응 장치를 통해 다양한 산업폐자원의 안정화에 확대 적용될 수 있는 기술 제안
- 이때, 제강슬래그의 안정화 정도를 모르타르 바의 수침팽창시험 및 대형컬럼 용출실험을 진행하여 확인하고 실제 반응에 소모된 이산화탄소의 양을 정량적으로 분석하여, 이산화탄소의 광물화를 통한 대기 배출량 저감 효과를 검증하고자 함

○ 최종성과물

- **폐콘크리트 및 제강슬래그의 안정화 및 이산화탄소의 영구광물화를 극대화시킬** 수 있는 **포집 이산화탄소의 최적 온도·압력 반응 조건 및 처리공정 확보**

< 연구개발 최종 목표 및 세부목표 >

구분	내용 및 설정근거
최종 목표	□포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 광물화 반응을 최대화시킬 수 있는 반응 온도·압력 조건을 연구 □이러한 반응 기제를 활용하여 제강슬래그의 급속 중성화 반응을 통한 이산화탄소 저감 및 골재의 안정화 기술을 확보
세부 목표	○ **본 연구의 최종 목표** (액상 및 초임계상의 포집 이산화탄소 이용 조건) (1) 폐콘크리트의 촉진 중성화반응을 최대한 진행시킬 수 있는 **최적 온도 및 압력 조건 제시** (2) 폐콘크리트의 **촉진 중성화반응 처리공정 제안** (3) 중성화반응 처리공정을 활용한 **제강슬래그 급속 안정화 기술을 확보** (콘크리트용 골재로서의 활용 가능한 수준 만족) (4) **이산화탄소의 영구적 광물화 유도** -용출시험을 진행하여 유해물질의 용출량을 검증 -광물화된 이산화탄소량을 정량 평가하여 배출탄소량 감소에 대한 기여도 평가 (5) 다양한 산업부산물 재료의 안정화에 활용 될 수 있는 기술 개발 ○ 성토재 및 지반채움재로 활용하기 위한 제강슬래그의 안정화 수준은 TCLP (EPA 1311) 및 SPLP (EPA 1312) 시험에 의한 유출도가 규준 이하일 때 만족 ○ 콘크리트용 골재로 활용하기 위해 제강슬래그 안정화 수준은 **모르타르 바의 수침팽창율 시험을 진행하여, 28일 침지시험 기준** 팽창율 0.1% 이하를 만족 (ASTM C 1260) ○ 본 연구는 이산화탄소를 소비하고 저감하는데 기여하며, 산업폐자원의 안정화를 통해 주변 환경오염원을 제거하여 현재까지 재활용률이 낮은 산업폐자원을 폐기하지 않고 재활용할 수 있다는 측면에서 1석 3조의 친환경적인 기술임

나. 연차별 연구개발 목표 및 내용

○ 1차 연도

① 개발 목표

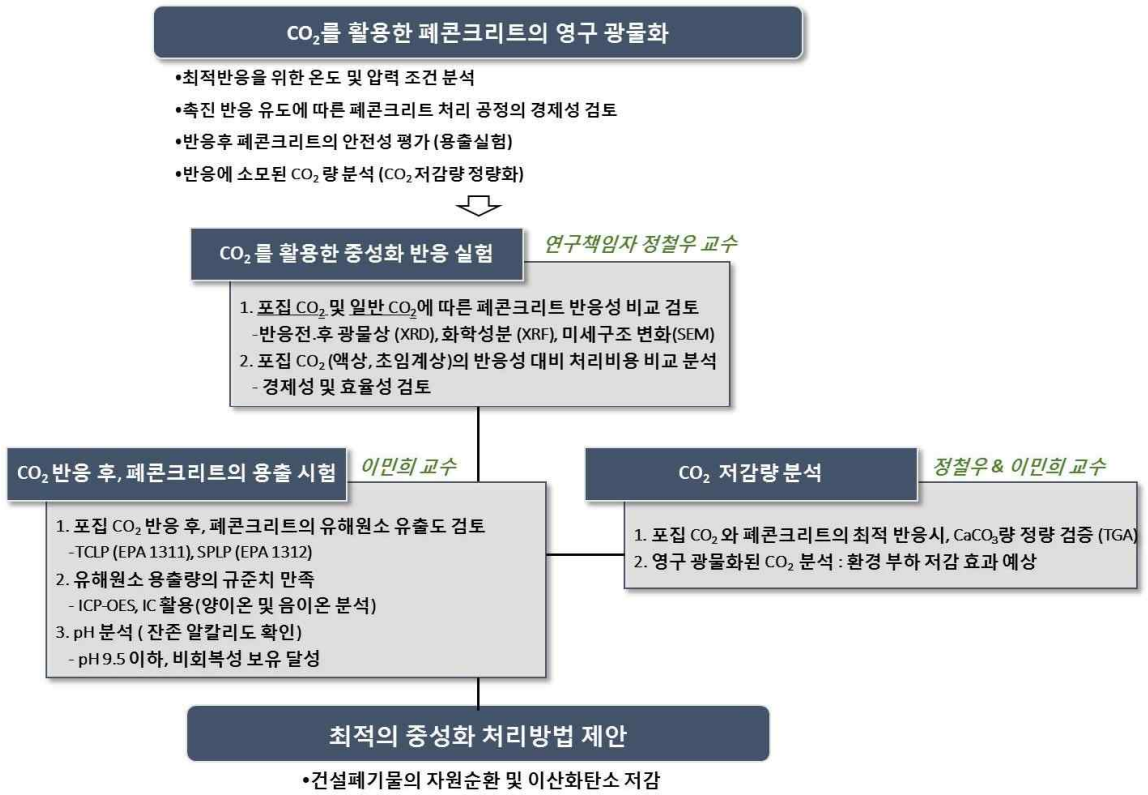
- 주관연구기관(부경대학교 산학협력단): 연구책임자 정철우/공동연구자 이민희
- 포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 급속 중성화 반응에 의한 이산화탄소의 영구 광물화 및 주변 환경부하 저감

< 1차년도 연구개발 목표 및 내용 >

연차	연구목표	주요연구내용
1차 년도 (9개월)	□포집 이산화탄소와 폐콘크리트 사이의 반응을 위한 최적 온도·압력 조건 연구	-순수한 이산화탄소와 모사 포집 이산화탄소와의 반응정도의 차이를 다양한 조건에서 실험 (액상 및 초임계상)한 후 반응성 차이 검증 -반응 전·후의 광물상 (XRD), 화학성분 변화 (XRF), 미세구조 변화 연구 (SEM)
	□포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 반응 촉진을 위한 경제적 처리 공정 연구	-각 온도·압력 조건에서의 액상 및 초임계상의 포집 이산화탄소의 반응성 대비 처리비용 비교 분석 -경제성 및 효율성을 만족하는 폐콘크리트의 중성화 처리 공정 제시
	□중성화반응이 완료된 폐콘크리트의 용출 실험 진행	-포집 이산화탄소와의 반응 전·후의 폐콘크리트의 유해원소 유출정도를 TCLP (EPA 1311) 및 SPLP (EPA 1312) 방법에 의해 검증 -ICP-OES, IC를 활용한 유출수 내부의 양이온, 음이온 분석 (유해원소 용출량 규준치 이하 목표) -pH 분석을 통한 잔존 알칼리도 확인 (pH 9.5 이하, 비회복성 목표)
	□이산화탄소 저감량 분석	-중성화 반응이 극대화되는 온도·압력 조건에서 반응한 폐콘크리트의 탄산칼슘 석출량 정량 검증 (TGA) -영구적으로 광물화된 이산화탄소 량을 파악하여, 실제 환경부하의 저감효과 확인

② 개발 내용 및 범위

– 주관연구기관(부경대학교 산학협력단): 연구책임자 정철우/공동연구자 이민희



< 1차년도 연구개발 내용 및 범위 >

○ 2차 연도 기재

① 개발 목표

– 주관연구기관(부경대학교 산학협력단): 연구책임자 정철우/공동연구자 이민희

– 제강슬래그의 안정화, 주변 환경부하 및 이산화탄소 저감을 위한 포집 이산화탄소의 처리공정 제안

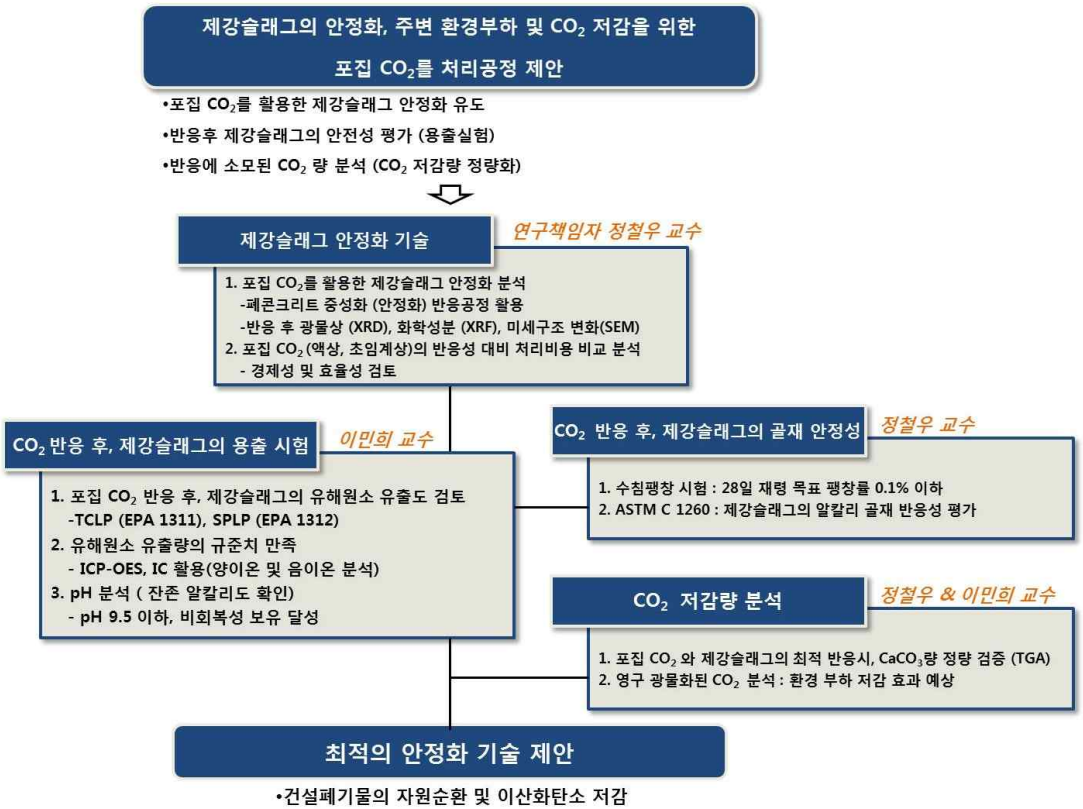
< 2차년도 연구개발 목표 및 내용 >

연차	연구목표	주요연구내용
2차 년도 (12개월)	□제강슬래그 안정화 시험 진행	–포집 이산화탄소를 활용한 폐콘크리트의 중성화 (안정화) 반응 공정이 제강슬래그의 안정화에 미치는 영향 비교 분석 –반응 전·후의 제강슬래그의 광물상 (XRD), 화학성분 (XRF), 및 미세구조 변화 연구 (SEM)
	□안정화가 완료된 제강슬래그의 용출 실험 진행	–포집 이산화탄소와의 반응 전·후의 제강슬래그의 유해원소 유출정도를 TCLP (EPA 1311) 및 SPLP (EPA 1312) 방법에 의해 검증 –ICP-OES, IC를 활용한 유출수 내부의 양이온, 음이온 분석 (유해원소 용출량 규준치 이하 목표) –pH 분석을 통한 잔존 알칼리도 확인 (pH 9.5이하, 비회복성 목표)

2차 년도 (12개월)	□안정화가 완료된 제강슬래그의 콘크리트용 골재 안정성 시험	-80°C 온도에서의 수침 팽창 시험을 통한 포집 이산화탄소와의 반응이 완료된 제강슬래그 골재의 안정성 비교 분석 **28일 재령 목표 팽창률 0.1% 이하)** -ASTM C 1260 시험법에 의한 반응 완료후의 제강슬래그 골재의 알칼리 골재 반응성 평가
	□제강슬래그 골재의 물리적 특성 시험	-반응 전·후 제강슬래그 골재의 흡수율 및 겉보기 비중의 측정을 통한 골재 물성 비교 평가 (일반적인 순환잔골재의 물성 대비 비교) -포집 이산화탄소 반응 전·후의 제강슬래그를 골재로 활용한 시멘트 모르타르를 제작하고, 이의 강도시험을 통해 역학적 성능을 검증
	□이산화탄소 저감량 분석	-중성화 반응이 극대화되는 온도·압력 조건에서 반응한 제강슬래그의 금속탄산염의 (탄산칼슘 및 기타 금속 탄산염 포함) 석출량 정량 검증 (TGA) -영구적으로 광물화된 이산화탄소 량을 파악하여, 실제 환경부하의 저감효과 확인
	□최적의 안정화 기술 제안	-산업부산물 재활용 관련 환경기준 및 법규 조사 정리 -현존하는 타 기술과의 차이점 및 효율성 비교 검토 -경제성 분석, 처리공정, 및 반응 후 재료특성 등을 종합적으로 고려한 최적의 안정화 기술 제안 -제강슬래그 골재의 재활용이 가능한 처리 공정 가이드라인(안) 제시 -1, 2차년도 연구내용 총 정리, 최종보고서 제출

② 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(부경대학교 산학협력단): 연구책임자 정철우/공동연구자 이민희



< 2차년도 연구개발 내용 및 범위 >

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 이산화탄소 포집 및 처리기술 현황 분석

○ 현재 지구 · 환경적 측면에서 이산화탄소의 배출과 관련된 지구온난화의 문제의 해결을 위하여 다양한 형태의 탄소저감 노력이 진행 중임. 그러나 세계적으로 증가하는 인구 비율과 더불어 에너지 사용량이 증대되면서 화석 연료를 이용한 화력발전의 양이 점차 증가하고 있음. 이로 인해 발생하는 이산화탄소 배출량 또한 매년 꾸준히 증가하고 있어 이에 대한 해결책 마련이 시급한 상황임

○ 미국의 PNNL 보고서[1)2)]에 의하면 인류가 현재와 같은 지구환경을 유지하기 위해서는 대기 이산화탄소 농도가 550 ppm을 유지하여야 한다고 보고하고 있음. 이 조건을 충족하기 위해서는 2030년 이후 대기 중으로 배출되는 이산화탄소를 감소시켜야 함

○ 2000년 기준으로 대기 중 이산화탄소 농도는 365 ppm이며, 연간 6.2 GtC (기가탄소톤)을 대기 중으로 배출하고 있음. 만약 대기 중 이산화탄소 농도를 550 ppm으로 유지하려면, 2030년 (11.4 GtC 배출/년)에는 현재보다 약 2배의 이산화탄소 배출을 정점으로 급격히 배출량을 감소시켜야 함[3)]

○ 이를 해결하기 위해 활용되는 기술인 CCS (Carbon Dioxide Capture & Storage)는 CO_2를 완벽히 포집하고 저장하는 기술로서 발전소, 철강, 시멘트 공장 등 대량 배출원으로 부터 이산화탄소를 포집하여 대기 중으로부터 격리시킴. CCS 기술 중 이산화탄소 포집 기술은 전체 비용의 70~80 %를 차지하는 핵심기술로써 연소 후 포집기술 (Post-combustion technology), 연소 전 포집기술 (Pre-combustion technology) 및 산소 연소기술 (Oxy-fuel combustion technology)로 구분됨[2)]

○ 연소 후 포집기술 (Post-combustion technology)

- 연소공정을 거친 후 발생한 배가스 내에 포함되어 있는 이산화탄소와 질소를 분리하는 기술임
- 연소 후 포집은 대기압, 저온에서 운전이 가능하여 상대적으로 사용화 가능성이 높다는 장점이 있으나, 포집전 불순물인 입자상물질, SO_x, NO_x 등을 제거해야하며 에너지 소요 비용이 크다는 단점이 있음

○ 연소 전 포집기술 (Pre-combustion technology)

- 화석연료로부터 수소와 일산화탄소 등의 합성가스를 제조한 후 수소의 수율을 높이고자 일산화탄소와 수증기를 이용한 수성변위반응 (Water-Gas Shift Reaction)을 거치는 과정에서 발생한 이산화탄소를 분리하는 기술임
- 이 단계에서 이산화탄소의 농도는 20~40 %이며, 압력은 2~7 MPa임
- 본 기술은 고온 및 고압 운전조건에서 이루어지므로 설비 규모를 줄일 수 있다는 장점을 가지고

1) Kim, S. H., Edmonds, J. A. Potential for Advanced Carbon Capture and Sequestration Technologies in a Climate Constrained World, PNNL-13095, 2000
2) IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005
3) CCS 교재 편찬위원회, Carbon Dioxide Capture, Storage and Conversion Technology 2nd (chapter 2). 2013.08

있으며, 수소 에너지를 활용하기 위한 IGCC (석탄가스화 복합발전), IGFC (IGFC+연료전지), NGCC (천연가스 이용 복합발전)의 공정기술과 함께 응용 가능한 기술임

○ 산소 연소기술 (Oxy-fuel combustion technology)

- 연소에 필요한 공기로부터 고순도 산소를 분리하여 연소기에 공급함으로써 연소효율 향상 및 연소과정 후 배출되는 가스 중 이산화탄소의 농도를 높여 분리가 용이하도록 한 기술임
- 연소효율 상승과 함께 배기가스 내 이산화탄소의 농도는 90 % 이상으로 별도의 분리기술 적용 없이 수송 및 저장이 가능함
- 하지만 경제성 있는 산소를 제조하는 기술, 배가스의 재순환 등 기술적 해결이 요구되는 문제가 존재함

○ 통상 포집된 이산화탄소는 액상의 형태로 운반되며, 지중 저장시에는 초임계상의 형태로 변환되어 저장됨. 따라서 본 연구에서는 포집된 이산화탄소를 액상 및 초임계상의 형태로 직접 활용하여, 경제적 비용 발생에 따른 광물화 효과를 직접적으로 비교 검토 하고자 함

○ IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change)의 Carbon Dioxide Capture and Storage IPCC Special Report [4)5)] 및 Global CCS Institute의 Effects of Impurities on Geological Storage of CO_2 [6)7)8)]에 따르면 포집된 이산화탄소 내의 성분은 다음 표와 같음

○ 포집 이산화탄소의 주요 불순물은 연소 전/후에 따라 약간 다르게 나타나나 일반적으로 H_2S, CO, CH_4, H_2 등이며, 선행 연구들에 의하면 이 중에서 폐콘크리트 중성화 반응에 영향을 줄 것으로 예상되는 주요 성분은 pH 변화와 2차광물화 형성에 관여할 H_2S, CO일 것으로 예상됨

○ 따라서 본 연구에서는 포집된 이산화탄소 내에서 주요한 불순물로 존재하는 H_2S 및 CO 성분을 포함하는 모사 포집 이산화탄소를 설정하여 광물화 효과를 검증하고자 함

4) Intergovernmental Panel of Climate Change(IPCC). Carbon Dioxide Capture and Storage IPCC Special Report, Cambridge University Press, New York, p.431, 2005
5) Wang, J. S., Ryan, D., Anthony, E. J. and Wigston, A. Effects of Impurities on Geological Storage of CO_2, IEACHG, p.63, 2011
6) Global CCS Institute. Effects of Impurities on Geological Storage of CO_2, Global CCS Institute Report April 2011, p.3, 2011
7) IEA GHG. Corrosion and materials selection in CCS systems. Report 2010.03
8) Ksther, A. Presented at 2nd Working Group Meeting on CO_2 Quality and Other Relevant Issues, Cottbus, Germany, 2009.09

< Impurities concentrations in dried CO_2 (after IPCC, 2005) >

단위: vol.%

구분 / 성분	Coal fired plants			Gas fired plants		
	Post-combustion	Pre-combustion	Oxy-fuel	Post-combustion	Pre-combustion	Oxy-fuel
SO_2	< 0.01	0	0.5	< 0.01	0	< 0.01
NO	< 0.01	0	0.01	< 0.01	0	< 0.01
H_2S	0	0.01 - 0.6	0	0	< 0.01	0
H_2	0	0.8 - 2.0	0	0	1	0
CO	0	0.03 - 0.4	0	0	0.01	0
CH_4	0	0.04	0	0	2	0
$N_2/Ar/O_2$	0.01	0.03 - 0.6	3.7	0.01	1.3	4.1
Total	0.01	2.1 - 2.1	4.2	0.01	4.4	4.1

< Composition of CO_2 Streams >

구분 / 성분	Pre-combustion		Post-combustion			Oxy fuel		
	Selexol	Rextisol	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Comp.1	Comp.2	Comp.3
CO_2 (vol.%)	97.95	99.7	99.93	99.92	99.81	85.0	98.0	99.94
O_2 (vol.%)	-	-	0.012	0.015	0.03	4.70	0.67	0.01
N_2 (vol.%)	0.9	0.21	0.045	0.045	0.09	5.80	0.71	0.01
Ar (vol.%)	0.03	0.15				4.47	0.59	0.01
H_2O (ppm)	600	10	100	100	600	100	100	100
NO_x (ppm)	-	-	20	20	20	100	100	100
SO_2 (ppm)	-	-	10	10	20	50	50	50
SO_3 (ppm)	-	-				20	20	20
CO (ppm)	400	400	10	10	20	50	50	50
H_2S+COS (ppm)	100	100	-	-	-	-	-	-
H_2	1 vol.%	20 ppm	-	-	-	-	-	-
CH_4 (ppm)	100	100	-	-	-	-	-	-
NH_3 (ppm)	-	-	-	50	-	-	-	-
CH_3OH (ppm)	-	200	-	-	-	-	-	-

□Scenario 1 : Low purity option(CO_2 purity between 85-90%)

□Scenario 2 : Medium purity option(CO_2 purity between 95-97%)

□Scenario 3 : High purity option(CO_2 purity greater than 99%)

○ 위와 같이 다양한 방법으로 포집된 이산화탄소는 이산화탄소의 배출에 의한 환경 부담을 조금이나마 감소시키기 위해 적극적으로 광물화시킬 수 있는 기술의 개발이 요구됨. 이를 통해 대기로 방출되는 이산화탄소를 활용하고 자원을 선순환 할 노력이 필요함. 이러한 일련의 노력을 통한 관련 기술의 개발은 궁극적으로 화력발전소, 철강 산업 및 시멘트 산업에서 발생하는 이산화탄소 배출권과 관련된 비용 부담을 줄일 수 있게 되므로 환경 보존의 측면뿐만 아니라 경제적 효과의 측면에서도 충분한 공헌도가 발생하게 됨

2. 산업부산물 재활용 관련 환경기준 및 관련기준(법규 및 시행령 등)

가. 제강슬래그의 발생 및 재활용 현황

○ 2013년에 보고된 한국철강협회의[9] 자료에 의하면, 우리나라는 2012년에 6,900만톤의 철을 생산한 세계 6위의 조강 생산국이며, 이에 따라 부산되는 철강슬래그의 양은 2,400만톤을 상회하고 있음. 그 발생량 또한 지속적으로 증가추세를 보임

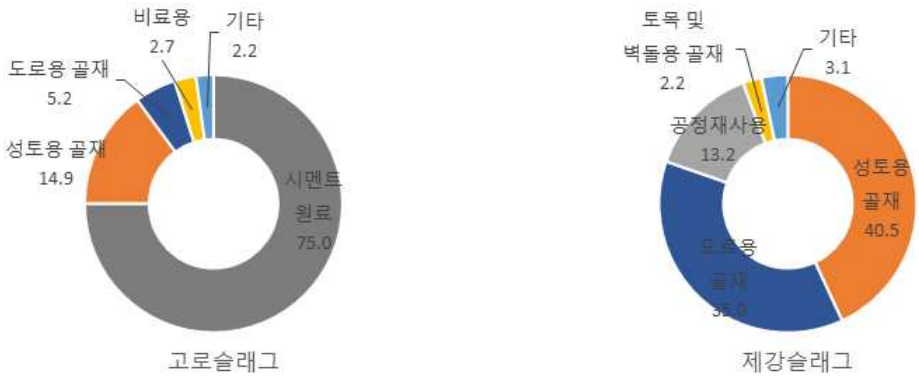


< 2012년도 국가별 조강 생산량 >
(한국철강협회, 2013)



< 국내 철강슬래그 발생량 >
(한국철강협회, 2013)

○ 2012년에 개정된 환경부, 산업자원부, 지식경제부의 '철강슬래그 배출 사업자의 재활용 지침'[10]에 따르면 발생된 철강슬래그의 재활용 목표율은 95 %로 설정되어 있음. 그러나 철강슬래그의 종류별 재활용 용도를 자세히 살펴보면, 활용 가치적 측면에서 큰 차이를 보임. 철강협회에서 보고된 2012년도에 발생한 철강슬래그의 슬래그 종류별 각각의 재활용 용도는 고로슬래그의 경우, 대다수가 시멘트용 원료 및 혼화재로 사용되는 반면, 제강슬래그는 토목용 골재로서 제한적인 용도로만 사용되고 있음



< 철강슬래그의 재활용 용도 >

○ 제강슬래그의 경우는 거의 전량이 성토용 또는 도로용 골재 등의 단순 매립재로 사용되고

9) www.kosa.or.kr, 한국철강협회, 2013
10) 환경부, 철강슬래그 배출 사업자의 재활용 지침, 2012

있음. 그 이유는 다음 표에서와 같이 제강슬래그의 화학조성이 고로슬래그와는 크게 달리 시멘트로의 응용이 불가능하며, 제강 슬래그에 포함된 높은 유리석회로 인하여 콘크리트 골재로의 사용이 제한되기 때문임. 따라서 재활용에 대한 국내외의 연구는 주로 제강슬래그에 집중되고 있음

< 철강 슬래그의 화학조성 >

(단위 : %)

구분 / 성분	고로 슬래그	제강 슬래그		
		전로 슬래그	전기로 슬래그	
			산화슬래그	환원슬래그
SiO_2	33.8	13.8	17.7	27.0
CaO	42.0	44.3	26.2	51.0
Al_2O_3	14.4	1.5	12.2	9.0
Total Fe	0.3	17.5	21.2	1.5
MgO	6.7	6.4	5.3	7.0
S	0.84	0.07	0.09	0.5
MnO	0.3	5.3	7.9	1.0
TiO_2	1.0	1.5	0.7	0.7

*제강슬래그의 유리석회 (Free CaO) : 0.1~20 %

나. 제강슬래그 재활용의 문제점

○ 제강슬래그 중의 전로 슬래그는 포항제철의 포항제철소와 광양제철소에서만 생성되고 그 외의 공장에서는 대부분 제강슬래그 중 전기로 슬래그가 생성됨. 제강슬래그의 일부는 철을 회수하여 사용하고 그 외에는 야적장에서 장기 숙성시킨 후 골재로도 이용되나 대부분의 많은 양이 매립 처분되고 있음. 재활용에 따른 문제점들은 아래와 같음

- 양이 많은 슬래그를 매립하므로 매립지 부족난을 가중시킴
- 국내의 경우 새로운 용도개발이나 제품의 개발을 위한 연구나 투자가 부족함
- 현재 저가의 성토용 도로용 골재로 재활용 되고 있음
- 재활용 용도가 토목용 골재이기 때문에 계절적 영향을 많이 받음
- 중량물이고 교통수단의 제한에 의해 수송비가 상승됨

○ 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 최근 철강 회사는 공정 개선을 통한 제강 슬래그의 산출량 저감 및 재활용을 통한 환경 보전 및 보존 자원의 효용성 증대를 위한 연구와 투자를 적극적으로 추진하고 있음

다. 철강슬래그 및 석탄재 재활용 기준

○ 철강슬래그와 석탄재는 지정부산물로 관리되고 있는 품목이며, 이들의 재활용에 관한 사항은 폐기물관리법 본문이나, 동법 시행규칙 별표5의3 폐기물의 재활용 기준에서도 찾아볼 수 있으며, 철강슬래그 및 석탄재 배출업자의 재활용지침(고시 제2016-217호)에서도 슬래그와 석탄재에 대한 재활용 방법 및 용도 등에 관한 사항이 규정되어 있음[11)]

< 철강슬래그 및 석탄재 재활용 기준 >

	철강슬래그	석탄재
재활용 방 법	-슬래그 종류별로 구분 -최대직경 100㎜ 이하로 분리·파쇄	-유·무연탄재 및 비산재·바닥재로 구분하여 위탁
재활용 용 도	◦시멘트원료 (KS L 5210 또는 KSL 5201) ◦콘크리트용 혼화재 (KS F 2563) ◦규산질 비료원료 ◦벽돌용콘크리트용 골재 (KS F2544) ◦성토용 골재 ◦복토용 골재 ◦호안공사용 골재 ◦공유수면매립지 뒷채움재 ◦도로용아스콘용 골재 (KS F 2535 또는 도로공사 표준시방서) ◦요업용 골재 및 재료 (생산되는 제품과 관련된 규격 및 설계시공 지침) ◦배수층 골재(고로슬래그에 한함) ◦미끄럼방지용 골재 (KS F 2532) ◦옹벽 및 뒷채움재 ◦기초 잡석용 ◦암면 원료 (KS L 9102) ◦제철 원료	◦레미콘 등 콘크리트 혼화재 (KS L5405) ◦시멘트 원료 (KS L 2511 플라이애쉬) ◦경량골재 ◦시멘트 2차제품 원료 ◦성토용골재 (인허가된 설계시공 지침) ◦복토용골재 (인허가된 설계시공 지침) ◦도로용골재 (도로공사표준시방서) ◦목재 접착재 원료 ◦시멘트클링커 제조원료 대체용 (KSL 5201) ◦배수층 골재 (인허가된 설계시공 지침) ◦요업용 재료 (GR F 4014, KS L4201) ◦고무·플라스틱 충전재 ◦도료·연마재·단열재 원료 ◦제철제강 원료(금속회수) ◦상토비료원료(바닥재에 한함) (비료관리법 제4조의 보통비료의 공정규격 또는 부산물비료의 규격)

라. 철강 슬래그 및 폐기물 항목별 재활용의 유해성 기준

○ 재활용 대상 폐기물은 510401 고로슬래그, 510402 제강슬래그, 510403 비철금속제련공정광재, 510404 선광공정광재, 510499 그밖의광재류이며, R-7-1,2,3,6 유형으로 재활용됨

○ 광재 중 고로슬래그와 제강슬래그는 철강슬래그로 분류되어 자원의절약과재활용촉진에관한법률에 의하여 지정부산물로 관리되어야 함. 따라서 원료기준은 지정폐기물이 아니면 되는 것만 있으며, R-7로 재활용할 경우의 제품기준은 pH, 혼합비율, 이물질함량 등이 규정되었으며, 수분함량 규정은 별도로 설정하지 않았음

11) 환경부, 폐기물 재활용 원료 및 제품 유해성 기준 설정 연구, 2017

원료기준	◦ 폐기물에 관한 공정시험기준에 따라 시험한 결과, 재활용 대상 폐기물에 함유된 유해물질이 폐기물관리법 시행규칙 별표 1의 유해물질 함유기준 이내여야 한다. 즉, 지정폐기물에 해당되지 않은 폐기물만을 재활용해야 한다.
제품 기준	【인·허가받은 토목·건축공사의 성토재·보조기층재·복토재·도로기층재 (R-7-1)】 ◦ 철강슬래그는 자원의절약과재활용촉진에관한법률 제25조제1항에 따른 지침을 준수하여 사용하여야 한다. ◦ 건설용 골재로 재활용하는 경우에는 건설폐기물의재활용촉진에관한 법률 제35조에 따른 순환골재의 품질기준을 준수하여야 한다. ◦ 수소이온농도(pH)는 7.0 이상 10.0 이하가 되도록 중화한다. ◦ 이물질함량은 건조중량으로 1% 이하여야 한다. ◦ 금속 또는 비금속 제련과정에서 발생하는 슬래그를 콘크리트 골재 등의 용도로 사용하기 위해 급냉, 수쇄·풍쇄 등을 통한 파쇄공정을 거쳐 입자상 또는 분말상으로 만드는 경우에는 다음의 기준을 준수하여야 한다. - 콘크리트용 골재 등으로 공급하는 경우에는 한국산업표준에 따른 용도별 규격 또는 품질에 적합해야 한다. 다만, 입도는 그러하지 아니하며, 한국산업표준이 설정되어 있지 않은 경우에는 같은 용도에 대한 한국산업표준을 준용할 수 있다.
제품 기준	【공유수면의 매립면허를 받은 지역의 성토재 (R-7-2)】 ◦ R-7-1 유형의 재활용 기준을 준수하여 재활용하여야 한다. ◦ 수소이온농도(pH)는 7.0 이상 10.0 이하가 되도록 중화한다. ◦ 이물질함량은 건조중량으로 1% 이하여야 한다.
제품 기준	【농경지의 성토재 (R-7-6)】 ◦ R-7-1 에 따른 기준을 준수하여 재활용하여야 한다. ◦ 수소이온농도(pH)는 7.0 이상 10.0 이하가 되도록 중화한다. ◦ 이물질함량은 건조중량으로 1% 이하여야 한다.

원료기준	◦ 폐기물에 관한 공정시험기준에 따라 시험한 결과, 재활용 대상 폐기물에 함유된 유해물질이 폐기물관리법 시행규칙 별표 1의 유해물질 함유기준 이내여야 한다. 즉, 지정폐기물에 해당되지 않은 폐기물만을 재활용해야 한다. ◦ 재활용 대상 폐기물 또는 일반토사와 혼합한 폐기물은 토양환경보전법시행규칙 별표3에 따른 토양오염우려기준 중 2지역의 기준을 충족하여야 한다.
제품 기준	【폐기물매립시설의 복토재 (R-7-3)】 ◦ R-7-1 유형의 재활용 기준을 준수하여 재활용하여야 한다. ◦ 재활용 대상 폐기물 또는 일반토사와 혼합한 폐기물은 토양환경보전법시행규칙 별표3에 따른 토양오염우려기준 중 2지역의 기준을 충족하여야 한다. ◦ 수소이온농도(pH)는 12.4 이하가 되도록 한다.

마. 철강슬래그 및 폐기물 항목별 재활용의 기준

○ 재활용 대상 폐기물 및 재활용 유형 : 고로슬래그, 제강슬래그, 비철금속제련공정광재, 선광공정광재, 그 밖의 광재류) ⇒ [R-7-1,2,3,6] 유형으로 재활용

현행					추가 유해성 기준 (안)					
	구분	내용			구분	내용	R-7-1	R-7-2	R-7-3	R-7-6
지정폐기물에 함유된 유해물질 기준 (폐기물관리법 시행규칙 별표1)	As(㎎/L)	1.5 미만		▶	pH	7.0 이상 10.0 이하	○	○		○
	Cd(㎎/L)	0.3 미만								
	CN^- (㎎/L)	1 미만								
	Cr^{+6}(㎎/L)	1.5 미만								
	Cu(㎎/L)	3 미만								
	Hg(㎎/L)	0.005 미만								
	Pb(㎎/L)	3 미만								
	org.-P(㎎/L)	1 미만				12.4 이하			○	
	TCE(㎎/L)	0.3 미만								
	TeCE(㎎/L)	0.1 미만								
	기름성분	5% 미만								
순환골재 품질기준	최대치수(㎜)	100 이하	100 이하		이물질 함량	1 % 이하(건조중량 기준)	○	○		○
	수정 CBR(시방다짐)	10 이상	2.5 이상							
	5㎜ 체 통과율(%)	25~100	-							
	0.08㎜ 체통과율(%)	0~25	-							
	소성지수	10 이하	-							
	다짐후건조밀도(t/㎥)	-	1.5 이상							
	이물질 함유량(%) (유기이물질)	1.0 이하(용적)								
	토양오염우려기준									

바. 제강슬래그 중 전기로 슬래그의 규정

○ 한국의 경우, 2007년도에 콘크리트용 전기로 산화슬래그 잔골재로 KS규격으로 제정되었으며, 2012년도 굵은 골재에 대한 규정이 추가되면서 현재의 KS규격이 만들어졌으나, 국내에서는 아직 활용성에 문제가 있다고 판정하고 있어서, 사용성은 전무한 실정임

○ KS규격이 제정 및 개정이 되었음에도 신뢰성에 문제가 있다고 판정하고 있으며, 지역적으로 생산되는 곳이 한정되어 있으며, 높은 비중으로 인한 운송비의 문제가 있는 실정임

○ 아래의 표와 같이 현재 KS규격 내에는 품질관리 기준[12]으로서 산화칼슘 및 산화마그네슘, 전철, 염기도 이상 4가지 항목에 대해서 화학 성분을 규정하고 있으며, 특히 산화칼슘(CaO)에 대한 규정은 최대 40 % 이하로 관리 규정되어 있음. 하지만, KS F 4571에서는 free-CaO 함유량이 미소량이고, 실험 방법이 복잡하다는 이유로 한계치를 규정하고 있지 않음[13]

< 전기로 산화슬래그의 품질기준 (KS F 2527) >

(단위 : %)

항목	전기로 산화슬래그	
	N	H
CaO	40.0 이하	
MgO	10.0 이하	
FeO	50.0 이하	
염기도(CaO/SiO_2)	2.0 이하	

○ 일본의 경우, 전기로 공장이 약 70개로 전기로 산화슬래그의 물리적, 화학적 성질 차이가 크지 않음에 따라 JIS A 5011-4[14]에 대한 규정을 제정하였음. JIS A 5011-4 해설서에는 전기로 산화슬래그 골재가 칼슘 실리케이트상의 안정적인 미네랄 성분으로 이루어져 있으며, 실리카 함량이 적고, 팽창 붕괴를 일으키는 Free CaO, MgO가 적어 콘크리트에 유해하지 않아 팽창 균열이 발생하지 않는다고 나타나 있음

○ 또한, 전기로 산화슬래그는 알칼리 실리카 반응성에 대한 우려가 되지 않으며, 내구성능은 일반골재 콘크리트와 동등하다고 나타나 있음. 전기로 산화슬래그 골재의 대체율은 30~ 50 % 이내로 설정하고 있음. 대체율 30 % 이내에서는 일반골재와 동일하게 취급이 가능하지만, 50 % 이상에서는 단위용적질량이 증가하고 시공성을 확인하여야 함

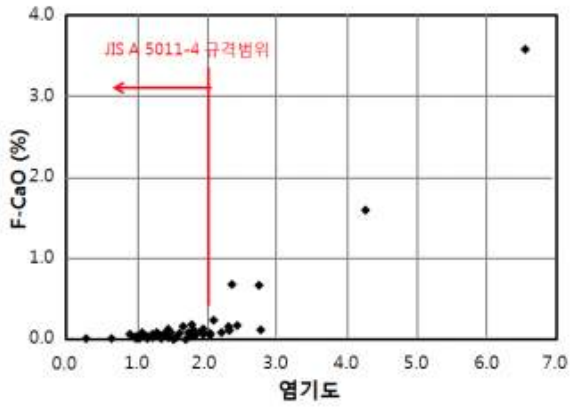
○ 단, 전기로 산화슬래그 잔골재와 전기로 산화슬래그 굵은 골재를 각각 단독으로 이용한 경우, 콘크리트의 단위용적질량은 보통골재콘크리트 보다 약 700 kg/m^3 크게 됨에 따라, 방파제 콘크리트블록, 앵커리지, 사방댐, 중력식옹벽, 방사선 차폐 콘크리트 등에 유리할 것으로 판

12) 산업통상자원부, KS F 2527 콘크리트용 골재, 2018
13) Min, T. B., Kim, H. Y.. Lim, H. S., Characteristics of Electric Arc Furnace Oxidized Slag and Domestic and International Research Trend, Magazine of RCR, v. 14, p. 40-47, 2019
14) JIS A 5011-4, Electric arc furnace slag aggregate for concrete, 2013

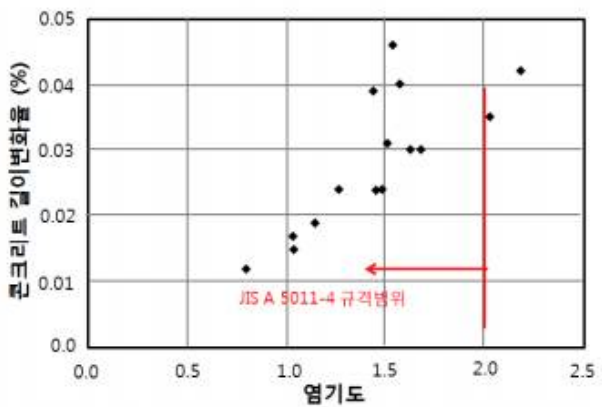
단됨. 하지만, 전기로 환원슬래그는 Free CaO, MgO가 다량 함유함에 따라 팽창 파괴의 우려가 있어 일부 혼입이 되더라도 콘크리트에 팽창에 우려가 있다고 함

○ 또한 아래의 그림은 염기도와 Free CaO의 함량관계를 나타낸 것으로, JIS A 5011-4에 따르면 염기도가 2.0 이하일 경우 전기로 산화슬래그 골재 내의 Free-CaO의 양이 감소하는 것을 알 수 있음. 그림에 나타난 바와 같이 염기도가 JIS A 5011-4 규격 범위 내일 때 콘크리트의 길이변화율이 점점 감소하는 것을 알 수 있음

○ 따라서 염기도를 2.0 이하로 하는 것에 의해 유리석회의 함유량을 미량으로 하여 콘크리트의 길이 변화율도 0.05 % 이하로 하는 것이 가능하며, 염기도가 2.0 이상일 경우 콘크리트가 팽창하여 콘크리트용 골재로 활용할 수 없음을 알 수 있음



< JIS 기준 염기도와 Free-CaO 함량 관계 >



< JIS 기준 염기도와 콘크리트 길이변화율과의 관계 >

사. 시멘트 산업 폐기물 재활용 관련 법규 및 기준

○ 폐기물 재활용 관련 법규

- 시멘트 산업에서의 폐기물 재활용 관련 규정은 “폐기물관리법”으로 폐기물관리법 제 25조 5항에 근거하여 폐기물을 재활용

- 인허가 사항

· 업 종 : 폐기물 종합재활용업

· 재활용 시설 : 시멘트 소성로

· 재활용 용도 : 대체원료 – 석탄재, 폐주물사, 슬러지(오니) 등

보조원료 – 폐타이어, 폐합성수지, 폐목재 등

○ 시멘트 산업 폐기물 재활용 기준 (폐기물관리법 시행규칙 별표 5의 2)

< 시멘트 산업 사용 폐기물에 대한 중금속 등의 함량 기준 >

(단위 : ㎎/㎏)

구 분		납 (Pb)	구리 (Cu)	카드뮴 (Cd)	비소 (As)	수은 (Hg)	염소 (Cl)	저위발열량
대체 원료	철질	1,000 이하	3,000 이하	60 이하	500 이하	2 이하	–	–
	기타 (석탄재 등)	150 이하	800 이하	50 이하	50 이하	2 이하	–	–
대체연료		200 이하	800 이하	9 이하	13 이하	1.2 이하	2% 이하	4,500 ㎉/㎏ 이상

3. 기술 개발 현황

가. 국내 현황

○ 본 기술과 관련하여 '국가과학기술지식정보서비스 (www.ntis.go.kr)를 통한 유사과제 검색결과는 아래와 같은 것으로 조사됨

○ 아래의 7 가지 연구과제는 모두 순수한 형태의 CO_2를 이용하여 중성화처리를 하는 것과 관련 있으며, 어떠한 연구과제도 포집된 이산화탄소나 포집된 이산화탄소의 성분비에 맞추어 불순물을 함유한 모사 포집 이산화탄소를 제조하고 실험을 진행하지 않음. 또한 과제 (1)~(6)은 본 연구에서 진행하고자 하는 초임계상 및 액상의 이산화탄소 활용과 전혀 관계가 없음. 과제 (7)은 본 연구의 선행 연구과제로서 과제 (7)에서 얻은 선행 연구결과를 기반으로, 포집된 이산화탄소를 활용하여 본 연구에 확대 적용시키는 것이기 때문에 이전의 연구와는 충분한 차별성 및 독창성을 지니는 것으로 판단됨. 또한 본 연구과제의 추가 목표인 제강슬래그의 안정화 기술에 적용하는 연구는 전혀 진행된 바가 없어, 현존하는 기술과의 충분한 차별성을 가지고 있음

○ **본 기술 개발은 SCD 분사 과정에 의한 미세기포 (micro bubble)의 형성에 의해 용해 반응 및 광물화 반응을 촉진함으로서 순환골재의 중성화 시간을 크게 단축시킬 수 있다는 개념 모델로부터 착안되었으며, 국내외에서 아직 시도된 적이 없는 최초 기술임**

(1) 산업부산물을 활용한 습식 순환골재 표면개질(pH 8 및 흡수율 5% 이하)과 콘크리트 적용기술 개발 (1615007873)/2015/국토교통기술촉진연구/박원준/강원대학교 산학협력단 삼척캠퍼스분단

(2) 순환골재의 환경관리를 위한 pH 저감장치 및 공정기술 개발(1425067622)/2011/산학연협력기술개발/유명열/대길환경산업주식회사

(3) pH 저감 건식 순환골재의 대량생산 공정 실증화 및 순환골재 현장적용 독성평가(1485012361)/2014/미래유망녹색환경기술산업화촉진/기형호/삼영플랜트(주)

(4) 건설폐기물 및 산업부산물에 액상 촉진탄산화 기술을 적용한 pH 저감형 건설자재 개발 (1615007125)/ 2014/건설기술연구/최창식/고등기술연구원연구조합

(5) 순환골재의 pH 저감기술 실증화(1485008555)/2010/차세대핵심환경기술개발/김종복/삼영플랜트(주)

(6) 순환골재의 pH저감 기술 개발(1425095277)/2015/산학연협력기술개발/김환기/건국대학교글로벌산학협력단술개발/유명열/대길환경산업주식회사

(7) 초임계이산화탄소를 활용한 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발/2016/국토교통촉진기술/정철우, 이민희/부경대학교 산학협력단

나. 국외 현황

○ 이산화탄소의 지중저장을 위해 콘크리트를 활용하는 연구는 일부 현재 진행 중인 것으로 알려져 있음

○ 대부분 보통 콘크리트를 활용한 경우 초임계상의 이산화탄소와 접촉하는 콘크리트 면의 열화과정

을 연구하는 쪽에 집중되어져 있음. 현재까지의 연구 결과로는 초임계상의 이산화탄소와 접촉한 경우 연구자마다 다소 상이한 결과를 보이는 것으로 나타났으나 (심한균열이 발생한다 vs. 항상 그러한 것은 아니다), 일반 포틀랜드 시멘트 콘크리트가 초임계 이산화탄소 환경에 노출되면 급속한 중성화를 초래할 수 있는 부분에 대해서는 동일한 견해를 보임. 이는 본 연구의 선행연구인 7)번 문헌 “초임계 이산화탄소를 활용한 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발”에서도 명확하게 확인됨

○ 매우 공격적인 이산화탄소에 노출된 칼슘 실리케이트 계열의 재료에도 탄산화가 발생된다고 하는 몇몇 연구 문헌들이 존재하며, 이 또한 본 연구의 선행연구에서 증명됨. 해당 문헌은 지금 본 연구의 제안 팀에서 논문을 작성중이며, 여전히 해당 부분에 대한 내용은 다른 연구그룹에서 명확히 증명한 결과는 없는 것으로 알고 있음. 여기서 언급된 매우 공격적인 이산화탄소 환경이란 초임계상의 이산화탄소 환경만을 의미하는 것은 아니고, 매우 높은 농도의 이산화탄소에 접촉된 칼슘 실리케이트에 대한 내용도 함께 포함하고 있음

○ 이산화탄소와 콘크리트 사이의 접촉 방식도 중요한 하나의 요소이며, 일반적인 공기 상태에서의 접촉은 이산화탄소가 단지 일정량의 수분에 녹은 탄산의 형태로 산-염기 중화반응을 일으키기 때문에 반응양이 크지 않다는 것이 정설이며, 수분이나 simulated ground water에 녹아들어간 이산화탄소의 형태로 공격받는 것이 더욱 큰 반응량을 가짐

○ 초임계상의 이산화탄소를 이용하거나, 포집된 이산화탄소를 활용하여 산업부산물 (특히 제강슬래그)의 안정화 및 이산화탄소의 영구적 광물화를 도모한 연구는 거의 전무한 것으로 파악되었음

○ 국내외의 연구문헌을 확인한 결과 본 연구는 충분한 독창성을 가지며, 연구의 성공 시 학술적·기술적 파급효과가 매우 클 것으로 사료됨

제3장. 연구수행 내용 및 성과

□ 1차년도 연구내용 및 성과

1. SCD를 이용한 모르타르의 pH 저감 실험

가. 실험개요

○ SCD를 이용한 순환골재 중성화를 위해 SCD-순환골재-물 반응을 유도하여 순환골재의 pH를 낮추는 실내 실험을 수행하였으며, 특히 **현장에서 다량의 폐콘트리트 중성화를 위해 처리 시간을 수 시간 이내로 단축할 수 있는 추가 SCD 처리 기술을 개발하고자 함**

○ 본 연구진이 지난 2년간 수행한 선행 연구 결과에 의하면 SCD-물-폐콘크리트 반응은 폐콘크리트 중성화에 효과가 있으나, 중성화 반응 시간이 30-50일이 소요되며, 반응을 촉진하도록 온도와 압력을 조정하여도 수일 이상 걸리는 것으로 나타남. 이러한 중성화 반응 시간은 결국 현장에서 다량의 순환골재를 중성화 하는데 가장 심각한 제한 사항임

○ 따라서 순환골재 중성화 시간을 최소화하여 현장에서 적용 가능한 추가 중성화 촉진 기술이 필요함

○ **본 기술 개발은 SCD 분사 과정에 의한 미세기포 (micro bubble)의 형성에 의해 용해 반응 및 광물화 반응을 촉진함으로서 순환골재의 중성화 시간을 크게 단축시킬 수 있다는 개념 모델로부터 착안되었으며, 국내외에서 아직 시도된 적이 없는 최초 기술임**

○ SCD 반응에 의한 순환골재의 중성화 효과를 검증하기 위해, 평형상태에서 진행시킨 SCD-순환골재-물 반응 실험(이하 “용존반응 실험”으로 표기함)과 SCD를 분사하여 미세기포 생성과 반응을 유도한 SCD-순환골재-물 반응 실험(이하 “분사반응 실험”으로 표기함)을 각각 수행하여 중성화된 순환골재를 대상으로 용출 시간에 따른 pH 변화를 측정함

○ SCD로 처리하는 각 반응의 중성화 처리 후 순환골재의 pH 변화를 정량적으로 비교함으로써, 분사반응에 의해 용존반응 대비 순환골재 중성화 처리시간을 얼마나 단축 할 수 있는지를 검증하고자 하였음

○ SCD 분사반응에 의해서 중성화된 순환골재가 법적 기준치인 pH가 9.8 이하로 유지되는 지를 실내 실험을 통하여 검증하였음

○ 순환골재보다 pH가 높은 모르타르를 본 실험에 사용함으로서, 본 모르타르 반응 실험에서 중성화 효과가 있는 경우 본 실험 조건을 대부분의 순환골재에 적용 가능할 것으로 판단됨

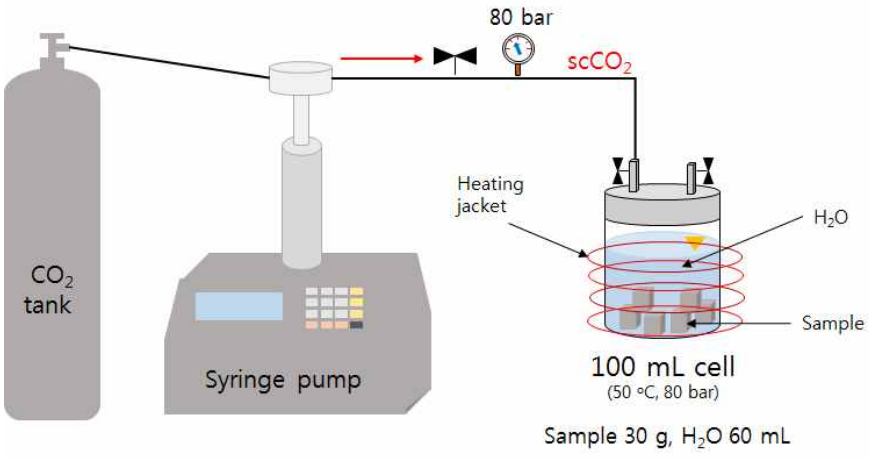


< SCD 반응용 모르타르 시료 >

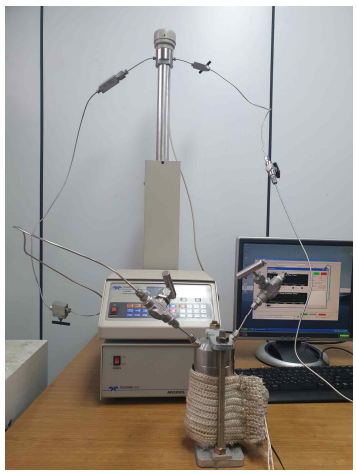
나. 실험방법

○ SCD 용존반응에 의한 중성화 처리 실험

- 고온/고압 상태 (50 ℃, 80 bar)에서 teflon 용기가 내벽에 결합된 스테인레스 강철 셀 내부에 SCD+물+모르타르를 3시간 동안 반응시킴 (SCD를 셀 내부에 주입 후, 3시간 동안 정치)
- 셀 내부에 주입된 SCD가 물로 용해되는 과정에서 물의 pH를 낮추고, 이에 의해 모르타르 내 $Ca(OH)_2$의 용해도 증가와 탄산칼슘 ($CaCO_3$) 침전 증가를 유도함
- 모르타르 시료 30 g과 물 60 ml (시료:물 = 1:2)를 teflon 비이커 (100 ml 용량)에 넣고, 고압 용기 (스테인레스강철 반응 셀) 내부에 고정시킨 후 SCD를 80 bar로 주입하고 50 °C 오븐에서 3시간 동안 반응시킴



< 순환골재 시험체의 SCD 반응(용존반응) 모식도 >



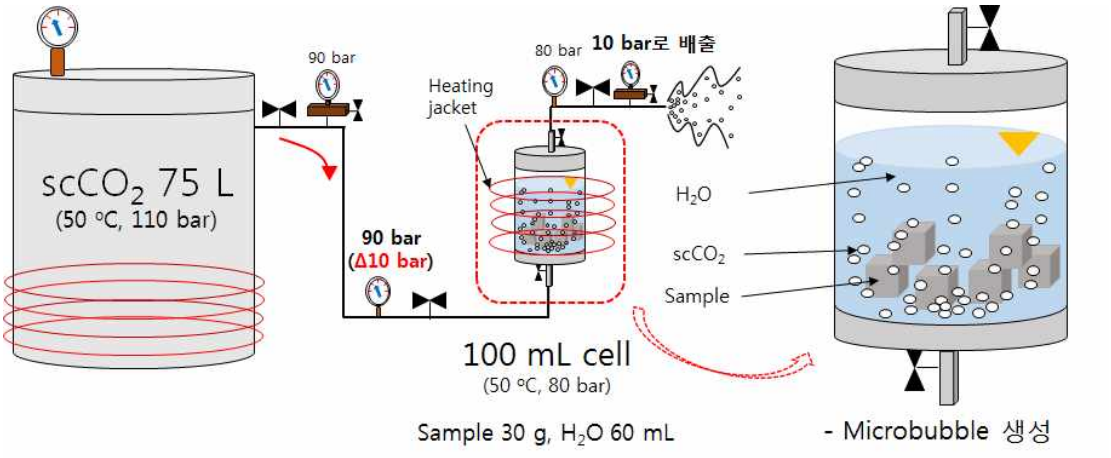
< 용존반응 과정 >

○ 분사반응에 의한 중성화 처리 실험

- 고온/고압 상태의 스테인레스 강철 셀 내부에 물+모르타르를 주입하고, 여기에 SCD를 압력차이 10 bar (Δp = 10 bar)로 셀 내부의 수용액에 1시간 동안 분사한 후, 2시간 동안 정치 (총 3시간 반응)함으로써, ① SCD 분사에 의해 미세기포들이 모르타르 내부로 더 침투하고, 반응면적의

증가에 의한 용해반응도를 높이고 (실제로 과포화 상태 가능), ② 2시간 정치에 의해 과포화 된 Ca성분들이 다량으로 탄산칼슘으로 침전될 수 있도록 유도함

- 모르타르 시료 30 g과 물 60 ml (시료:물 = 1:2)를 teflon 비이커 (100 ml 용량)에 넣고, 고압용기 (스테인레스 강철 반응 셀, 내부는 tefron 비커) 내부에 고정시킴
- 1시간 동안 SCD를 90 bar로 주입하면서 10 bar의 압력으로 배출하여 충분한 용해반응을 유도함. 이때 고압용기 반응셀의 내부 압력은 80 bar, 온도는 50 ℃를 유지하여 주입압력과 셀 내부 압력차이가 10 bar (Δp= 10 bar)가 되도록 유지함
- 이후 안정적인 중성화반응 (탄산칼슘 침전)을 유도하기 위해 2시간의 정치과정 (내부 압력 80 bar, 온도 50 ℃)을 거침



< 모르타르 시험체의 SCD 반응(분사반응) 모식도 >



<분사 반응에 사용한 대형 스테인레스 강철 고압탱크와 고압셀>



< SCD 분사반응 실험 장비 사진 >

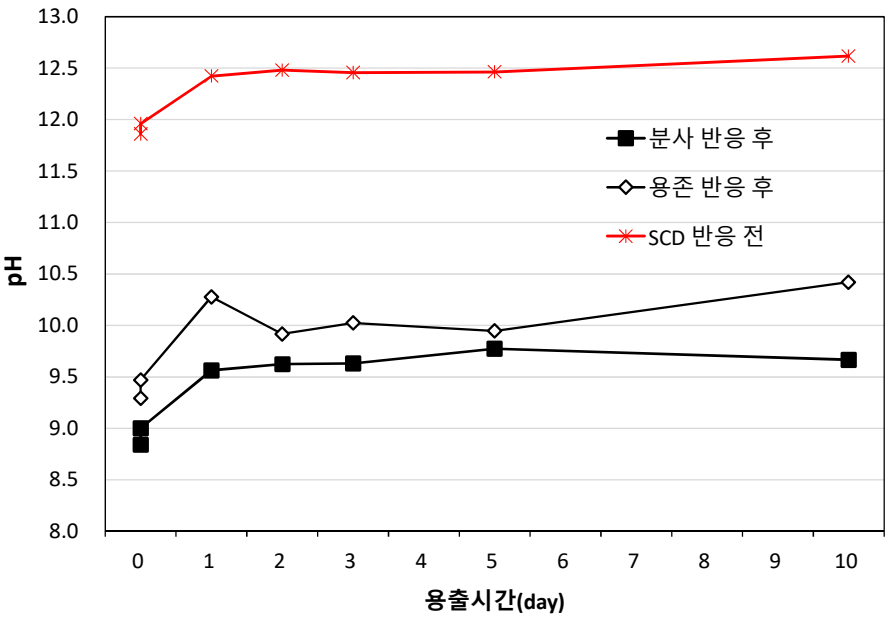
○ SCD 처리한 모르타르의 pH 변화 분석

- SCD 용존반응과 분사반응에 의해 3시간 동안 중성화 처리된 모르타르의 pH 변화를 용출 시간별로 측정하여 각 처리방법의 중성화 효과를 비교하였음
- 분석조건 : 총 3시간 SCD 반응 후, 모르타르 시료를 고압용기로부터 분리하여 3일 간 50 ℃ 오븐에서 건조함. 건조된 시료는 시료 10 g + 증류수 50 ml의 비율 (1:5 비율)로 혼합한 후 10분 동안 150 rpm으로 교반한 후 정치시키고, 정치한 시간 (용출시간) 별로 용출수의 pH를 측정함
- pH 측정구간 : SCD 반응 직후, 1일 (24hr), 2일 (48hr), 3일 (72hr), 5일 (120hr)과 10일 (240hr) 후로 구분하여 용출 시간에 따른 pH를 비교하였으며, 중성화 처리한 모르타르의 pH가 기준치인 9.8 이하를 나타내는지 확인함
- 페놀프탈레인 용액을 이용한 모르타르 탄산화 측정 : 페놀프탈레인 용액은 산성과 중성에서는 무색을 띠며 알칼리성에서 자주색을 띠는 것으로 알려져 있음. SCD 분사반응에 의한 중성화 전/후 모르타르 표면과 내부에 대하여 페놀프탈레인 용액 색깔 변화를 비교함으로서, SCD 분사반응에 의한 중성화에 의해 모르타르 표면과 내부에 pH 변화를 확인하였음
- 에탄올 (94 %) 100 mL와 페놀프탈레인 1 g으로 만들어진 1 % 페놀프탈레인 용액을 pH 지시약으로 사용하여 SCD 분사반응 전·후 모르타르 샘플의 탄산화 깊이를 측정하였음. 페놀프탈레인 지시약은 보통 pH 9.0 이상에서 자주색으로 발색되므로, SCD 중성화 처리에 의한 모르타르의 pH 변화 (pH 9.0 이상과 이하로 구분)를 쉽게 판단할 수 있음

다. 실험결과

○ SCD 처리에 의한 모르타르의 pH 저감 결과

- SCD 용존반응과 분사반응 처리한 모르타르를 대상으로 용출액의 pH를 용출 시간별로 비교하여, 처리하지 않은 모르타르의 용출액 pH와 함께 아래 그림에 도시하였음
- SCD 반응 전 모르타르의 pH는 측정기간 동안 평균 12.49로 확인 되었으며, 11.9~12.6의 범위내로 측정되었음. 이와 비교하여 SCD 반응에 따른 pH 변화를 확인한 결과, 용존반응 후에는 pH가 9.4~10.6 범위 (평균 pH 10.12)로 저감되었으며, 분사반응 후에는 8.9~9.8 범위 (평균 pH 9.65)로 저감되었음. 이러한 결과로부터 SCD 분사반응의 경우 모르타르의 pH 저감 효과가 크며, 시간경과에 따른 pH 회복도도 낮게 나타남
- SCD 분사반응을 활용하여 건설폐기물의 pH를 저감하고자 한다면, 현재 건설폐기물 재활용 촉진에 관한 법률 시행령 개정안 (2013.12.13., 대통령령 제 24996호)[15]에서 요구하는 pH 9.8 이하의 규준을 만족할 수 있을 것으로 판단됨
- 위 결과로부터 SCD 분사반응에 의한 순환골재의 pH 저감은 모르타르보다 좋을 것으로 판단되어, SCD 분사반응을 이용한 폐콘크리트의 중성화 효율은 높은 것으로 밝혀짐



< SCD 반응에 따른 모르타르의 pH 변화 >

- SCD 분사실험 전·후 모르타르 시료 표면에 대하여 페놀프탈레인 용액으로 반응시킨 결과, 중성화 처리 전 시료 표면 전체가 자주색을 나타내어 예상대로 알칼리성임을 알 수 있으나, SCD 분사실험 후의 모르타르 시료 표면에서는 무색을 나타내어 모르타르 표면이 SCD 분사반응에 의해 중성에 가깝게 (pH 9 이하) 중성화 처리된 것으로 밝혀짐

15) 배수층(排水層) 설치 용도 순환골재의 재활용 제한(제4조제2항 신설): 대부분의 순환골재는 그 원료가 되는 폐콘크리트에 함유된 시멘트 성분으로 인하여 강한 염기성(鹽基性)을 띠기 때문에 순환골재를 배수층 설치 용도로 사용하면 이를 통과한 물 또한 강염기성을 띠게 되어 수생태계에 악영향을 미치므로, 배수로나 집수정 등 배출수로 인한 환경오염을 방지하기 위한 시설을 설치하는 경우를 제외하고는 수소이온농도지수(pH)가 9.8 이하인 순환골재만 배수층 설치용도로 재활용할 수 있도록 함

- SCD 분사실험 전·후 모르타르 시료의 중심면을 절반으로 절단하여 (깊이 0.5 mm), 절단면을 페놀프탈레인 용액으로 반응시킨 결과를 아래 그림에 나타내었음 (아래 그림 참조). 실험 결과 3시간 SCD 분사반응에 의한 탄산화는 모르타르 표면으로부터 약 5 mm 깊이에서도 부분적으로 진행되었음을 확인하였음
- 실제 중간처리업체에서 생산되는 순환골재는 pH를 높이는 모르타르 성분이 골재 표면에 결합되어 있거나 분말 형태로 얇게 층을 형성하면서 존재하므로 순환골재의 경우 SCD 처리에 의한 표면 탄산화는 처리 후에도 내부에 일부 존재할 수 있는 $Ca(OH)_2$의 추가 용출에 대하여 dissolution barrier 역할을 함으로써 추가 pH 증가를 막을 수 있음. 따라서 모르타르 표면에서 진행된 탄산화 과정에 의해 $CaCO_3$가 많이 침전될수록 시료 표면의 pH 저감 뿐 아니라, 내부에 잔존하는 $Ca(OH)_2$ 용출에 의한 pH 증가를 침전된 $CaCO_3$의 재용해로서 저항할 수 있을 것으로 판단됨



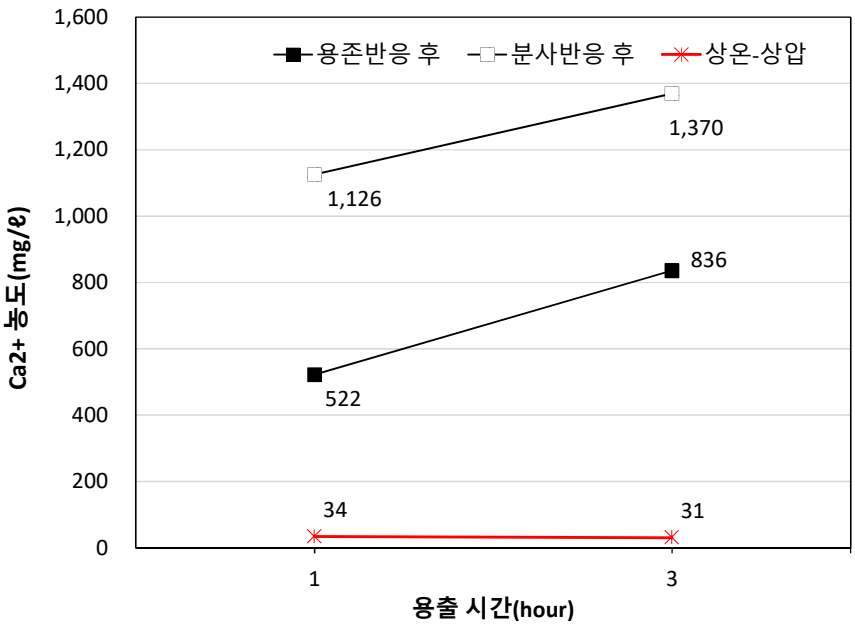
<SCD 분사실험 전·후 모르타르 샘플 표면의 페놀프탈레인 용액 반응 결과>



<SCD 분사실험 전·후 모르타르 샘플 절단면의 페놀프탈레인 용액 시험 결과>

○ 칼슘이온 (Ca^{2+}) 농도 분석

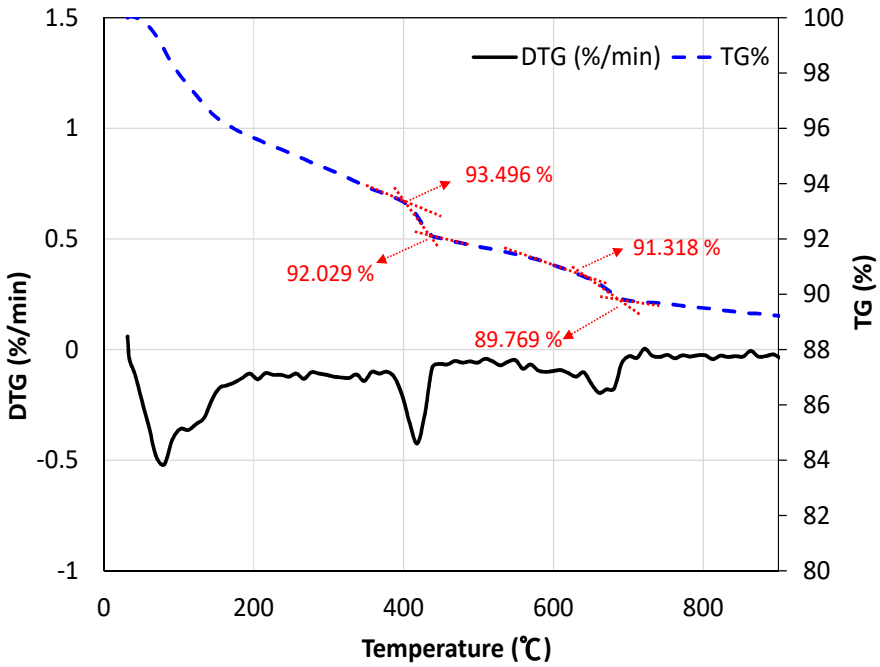
- 측정구간 : SCD 반응과정에서 분사 1시간 후와, 분사 1시간 후 2시간 정치 후 (총 3시간)로 구분하여 셀 내 수용액의 Ca-이온 농도와 SCD 용존반응 후 1시간, 3시간 후 수용액의 Ca-이온 농도를 측정하였음
- 상온-상압 (1기압)에서 모르타르+물 반응 1시간 후, 3시간 후 물의 Ca-이온 농도 값을 위 결과 값들과 비교하여 아래 그림에 나타내었음
- Ca-이온 농도 분석 결과, 상온-상압 조건에서의 반응 1시간과 3시간 후 Ca-이온 농도는 각각 34.11, 30.89 ppm으로 나타났으며, SCD 용존반응 실험의 경우 522.2 ppm, 835.9 ppm, 그리고 분사반응 실험의 경우에는 1,126 ppm, 1,369.7ppm으로 가장 높게 나타남. 이는 SCD 분사반응의 높은 중성화 효율은 모르타르에 존재하는 시멘트 성분의 용해가 주원인임을 의미함 ($CaCO_3$의 침전과 재용해 또한 원인 중 하나임)
- 이는 1시간의 SCD 분사과정에 의해 모르타르 시료의 높은 pH의 주요인이 되는 $Ca(OH)_2$ 상당량이 용해되었음을 의미함. 1시간의 SCD 분사과정으로 모르타르 시료의 $Ca(OH)_2$ 용해를 유도한 후, 2시간의 안정화 시간 동안 용해된 칼슘이온이 수용액에 녹은 탄산이온과 반응하여 탄산칼슘으로 침전되는 과정이 함께 일어남을 의미함. 분사 후 3시간일 때에도 Ca-이온 농도가 증가하는 것은 모르타르 시료 내 잔류하는 $Ca(OH)_2$의 추가 용해에 의한 것으로 판단됨



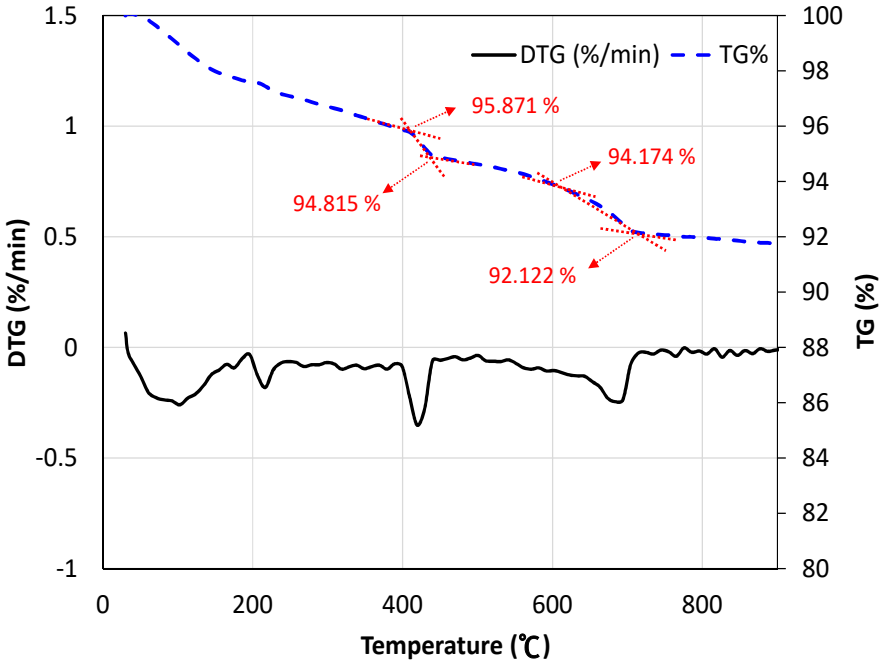
< SCD 반응에 따른 칼슘이온 용출 농도 변화 분석 >

○ 중성화 처리한 모르타르의 TG/DTG 분석 결과

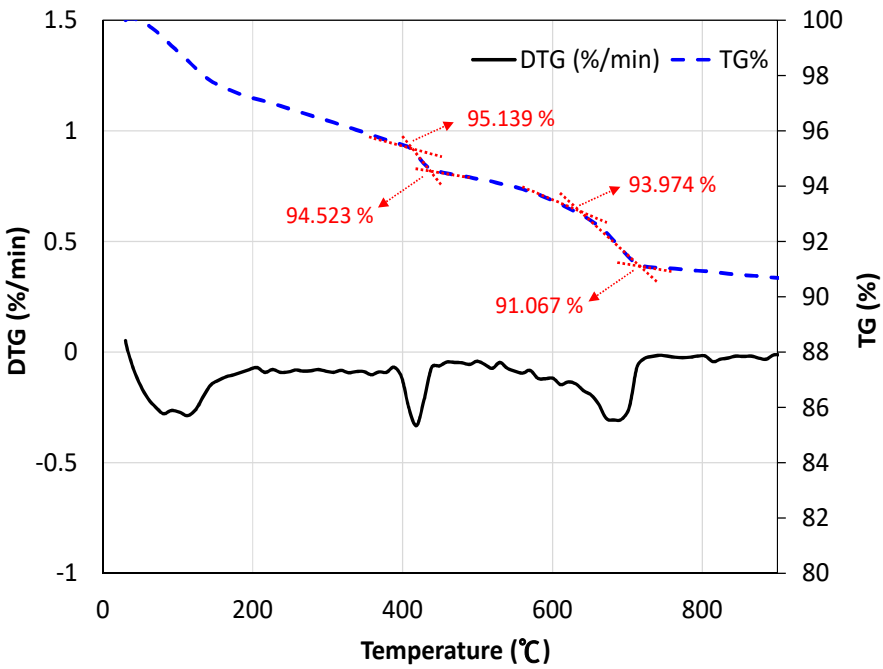
- SCD 반응 전후 모르타르 시료의 시차열과 열중량 분석 (TG/DTG)을 활용하여, 온도상승에 따른 시료의 중량 및 열량 변화를 파악하고 시료 내 portlandite의 중량감소 및 탄산칼슘 (calcite와 aragonite)의 생성량을 정량적으로 확인하고자 하였으며, 분석 결과를 아래 그림에 나타냄
- 모르타르 시료의 SCD 반응 (용존반응 및 분사반응) 후에도 여전히 450-550 ℃ 온도 구간에서 중량 변화가 발생하는 것으로 볼 때 portlandite가 일부 남아있는 것을 알 수 있으며, 시험체 중량변화율은 약 2.532~4.341 % 범위로 확인됨. 하지만 SCD 반응 전의 시료에 비해 용존반응 및 분사반응 후에 portlandite의 잔존량이 28~58 % 정도 감소된 것을 확인할 수 있음
- 특히 SCD의 용존반응 및 분사반응 후에 calcite의 생성량이 반응 전 대비 증대되는 것을 확인할 수 있음. 이중에서도 분사반응 후 모르타르 시료의 경우, 반응 전 대비 약 1.8배의 calcite 생성량을 확인할 수 있었음. 기존에 존재하던 portlandite의 양보다 많은 양의 calcite가 생성된 것은 calcium aluminate 수화물 및 C-S-H의 Ca 성분 용출로 인한 추가 반응의 결과로 사료됨. 이로써 모르타르의 SCD 분사반응 방법이 탄산화에 의한 calcite의 침전을 촉진시키면서 반응을 가속화시키는 것으로 나타남
- 이는 SCD 반응을 이용한 순환골재의 중성화 방법이 ① 다량의 포집 이산화탄소를 이용하여 순환골재의 pH를 저감시킬 수 있을 뿐 아니라, ② 중성화 과정에서 2차 광물로 보다 안정적인 탄산염광물이 침전되기 때문에 현재 환경적 이슈가 되고 있는 배출 이산화탄소를 상당량 저감시킬 수 있음을 의미함



< SCD 반응 전 모르타르의 TG/DTG 그래프 >



< 용존반응 후 모르타르의 TG/DTG 그래프 >



< 분사반응 후 모르타르의 TG/DTG 그래프 >

- 시험체 내부의 H_2O 및 CO_2 증발에 의한 중량 변화율을 이용하여 SCD 반응에 따른 잔존 portlandite 양과 생성된 calcite 양을 계산한 결과 값은 다음 표와 같음

< SCD 반응에 따른 모르타르의 Calcium hydroxide 존재량 및 Calcium carbonate 생성량 >

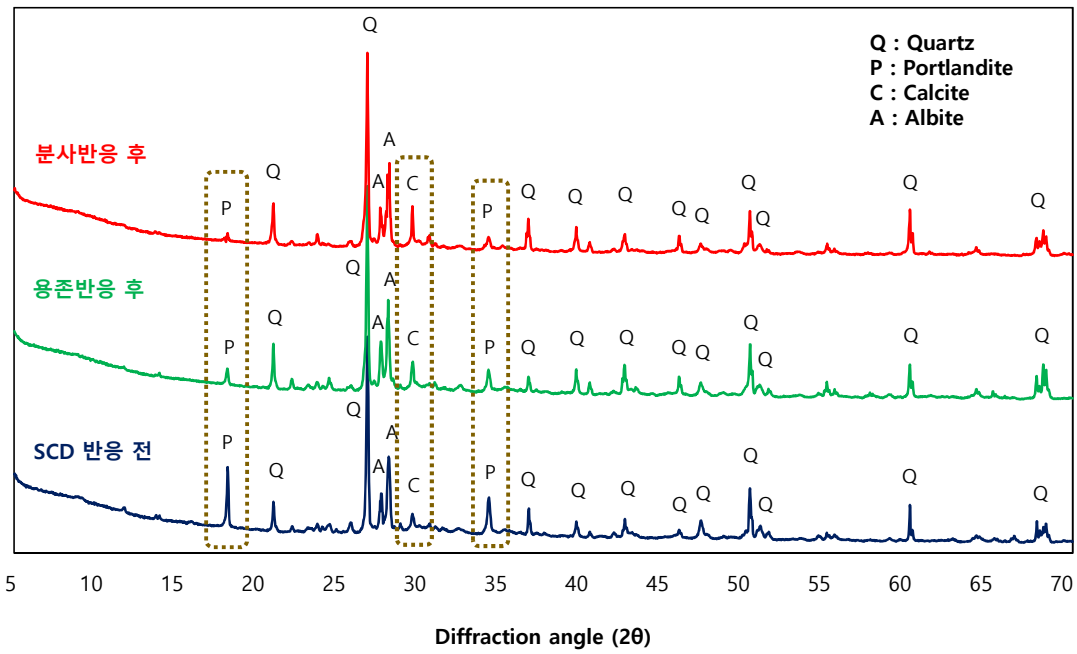
Type	Type of SCD reaction	Weight reduction (%)		Amount of Calcium hydroxide (%)	Amount of Calcium carbonate (%)
		at 450-550℃	at 600-800℃		
Without SCD treatment		1.467	1.549	6.031	3.524
Mortar	용존반응	1.056	2.052	4.341	4.668
	분사반응	0.616	2.907	2.532	6.613

* 400-550 ℃ : $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ (gas)
* 550-800 ℃ : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (gas)
* 모르타르 내부에 존재하는 잔골재의 양이 시료마다 상이할 수 있어, 완벽한 정량적 데이터로 신뢰하기는 어려움. 하지만 반응방법의 차이에 의한 탄산칼슘 석출량 차이는 명백하게 확인 가능함. 이를 통해 상대적 비교 가능함

○ SCD 반응 전후 모르타르 시료의 XRD 분석 결과

- 모르타르 시료의 SCD 반응 (용존반응 및 분사반응) 전·후의 XRD 분석 결과에 따르면, 반응 전 portlandite peak의 intensity가 높았으나, 반응 후 상당히 감소하는 것을 확인할 수 있음. 이로 인한 결과로 calcite peak의 intensity 또한 반응 이후 증가하였으며, 분사반응 (분사 이후 정치반응을 진행하는 경우) 처리된 모르타르의 경우에는 더욱 calcite 생성효과가 큰 것으로 나타남. 이는 TGA 분석에서 나타난 결과와도 일치함
- 그러나 TGA 분석 결과 및 XRD 분석 결과에 따르면, 분사반응이 진행된 후에도 일정 수준의 portlandite가 여전히 잔존하는 것으로 나타났음. 통상 portlandite가 존재하면 이의 용해로 인해 용출수의 pH가 12를 다소 상회하는 것으로 측정되는데, 이는 앞서 측정된 pH 값의 변화 (8.9~9.8 범위; 평균 pH 9.65)와는 다소 상이한 결과임
- 본 연구자들은 이러한 현상이 발생하게 된 원인을 아래와 같이 추정하고 있음:
  1) 모르타르 시편 내부 깊숙한 곳에 존재하는 수산화칼슘이 용출되자마자 탄산칼슘이 침전됨
  2) 탄산칼슘이 미용해된 수산화칼슘의 표면에 침전됨 (calcite의 nucleation site 제공)
  3) 침전된 calcite 결정 주위로 추가적인 탄산칼슘의 침전됨
  4) 미용해된 수산화칼슘 결정을 탄산칼슘 결정이 둘러쌈
  5) 용출 시험 시 불용성의 탄산칼슘 층이 dissolution barrier의 역할을 하여 내부의 수산화칼슘의 용출을 억제하고 pH 상승을 제어함
- 초임계상의 이산화탄소 반응에서는 calcite 조차도 buffering 재료로 이용되어, 칼슘을 용출시키고 반응을 가속화시키기 때문에 해당 상황이 지속적으로 유지된다면 잔존하는 모든 수산화칼슘의 반응은 반드시 반응하게 되어 있음
- 본 연구의 목적 중 하나인 이산화탄소 광물화의 극대화 및 재료의 화학적 안정성 확보 측면에서 볼 때, 초임계상의 이산화탄소가 미용해 수산화칼슘을 더욱 공격적으로 녹여내고, 용해된 Ca-이온을 calcite로 침전시켜 소모하고 pH를 낮게 유지할 수 있는 최적의 반응 조건 (시간, 압력조건, 추가 성분 영향 등)에 대한 추가 연구가 진행되어야 할 것으로 판단됨. 이는 환경요건인 pH 9.8 이하를 만족하므로 성토용 재료로 활용되기에는 부족함이 없음

- 현재 본 연구는 순수 초임계이산화탄소 이외에 포집 이산화탄소 성분을 가정하여 불순물인 H_2S, CO 등에 의한 탄산화 영향을 규명하는 실험을 진행 중임

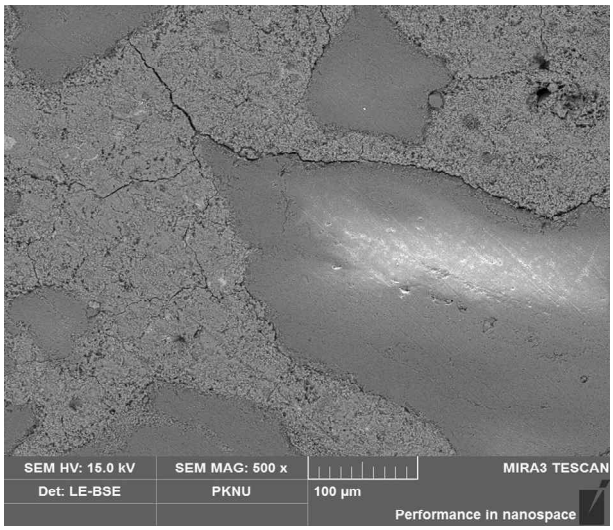
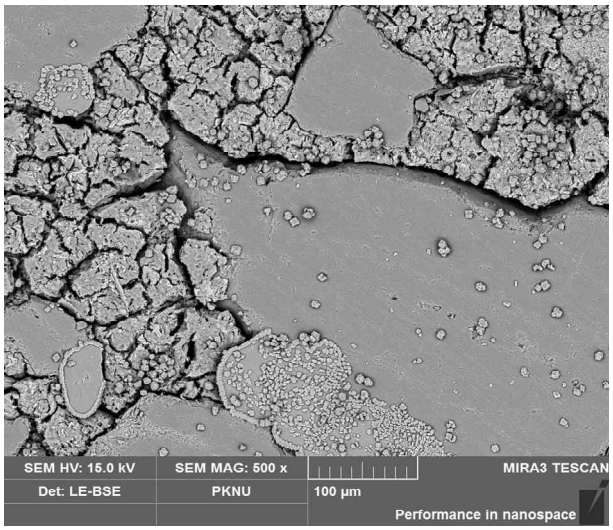
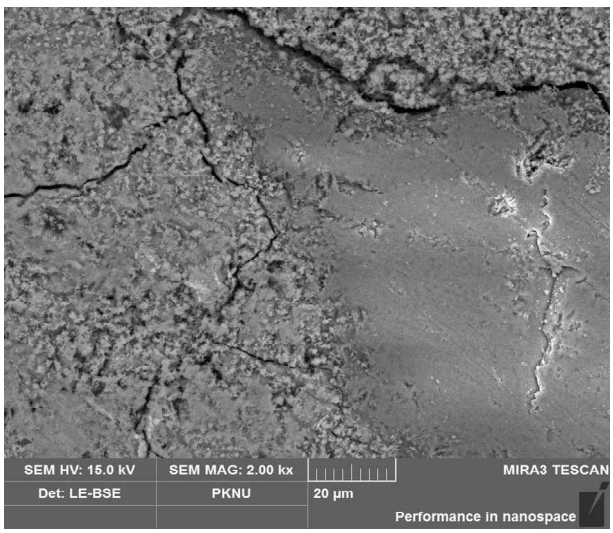
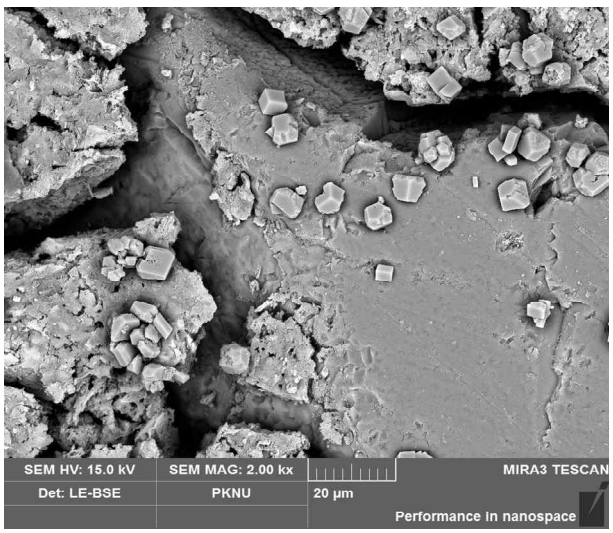


< SCD 반응에 따른 모르타르의 XRD patterns >

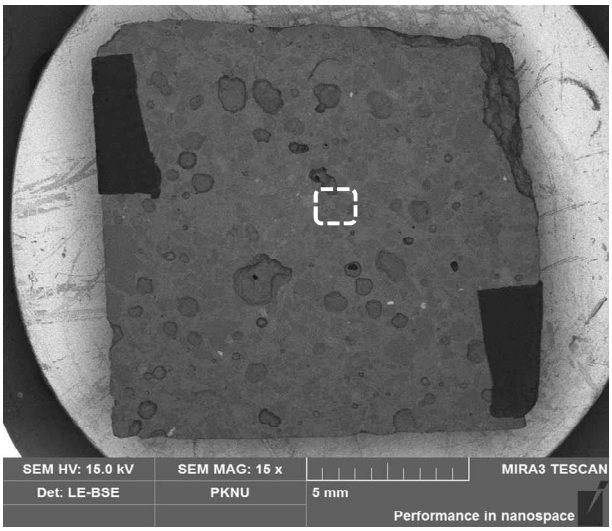
○ 중성화 처리 전후 모르타르 시료의 SEM 및 EDS 분석 결과

- SCD 반응에 따른 모르타르 시험체의 미세구조를 SEM과 EDS로 분석한 결과, SCD 분사반응 후 모르타르 시료 표면에 다량의 탄산칼슘 결정이 생성되었음을 확인하였음 (아래 그림 참조)

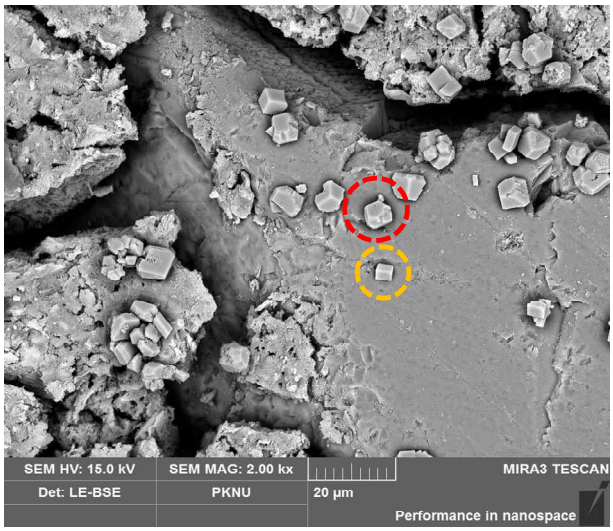
- SCD 분사반응에 의한 중성화 과정에서 모르타르 시료의 용해로 인해 표면에는 미세한 균열들이 생성되었으며, 2차 광물로 다량의 탄산칼슘이 형성되었음. $CaCO_3$는 상온보다 고온/고압에서 높은 침전율과 결정 성장률을 나타내므로 실온/대기압 조건보다 고온/고압의 조건에서 초임계 이산화탄소를 반응시킴으로써 보다 많은 양의 $CaCO_3$ 침전을 유도함. 이를 통해 지속적인 $Ca(OH)_2$ 소모와 pH 저감을 유도하며 최종적으로 배출 이산화탄소의 저감량을 높일 수 있을 것으로 기대함

SCD 반응 전	분사반응 후
	
	

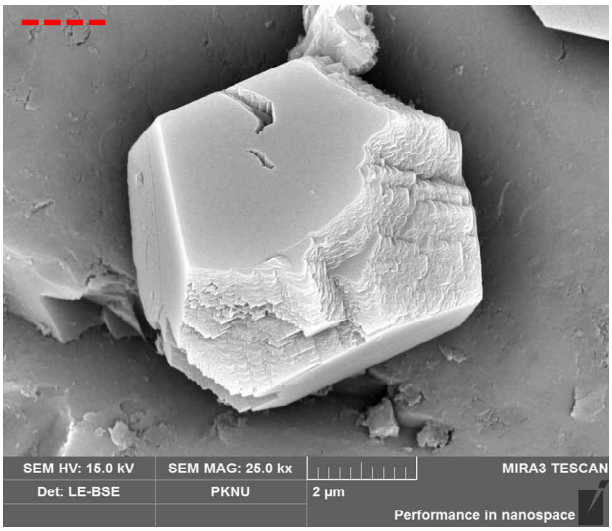
< SCD 분사반응 후 모르타르의 미세구조 변화 SEM 사진 (반응 전: 왼쪽, 반응 후: 오른쪽) >

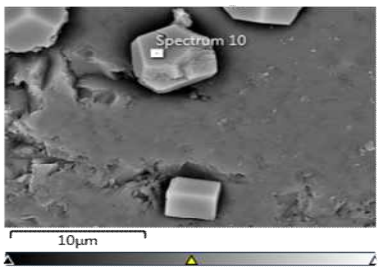


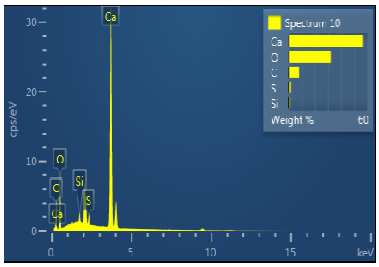
(a) 반응 전 모르타르 원시료 표면 사진

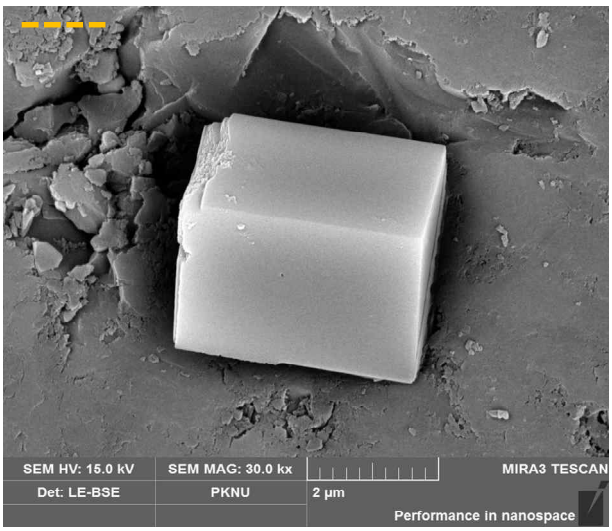


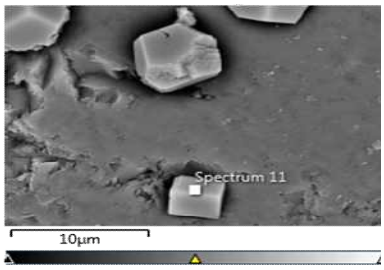
(b) 반응 후 모르타르 시료 표면 사진 (×2,000)

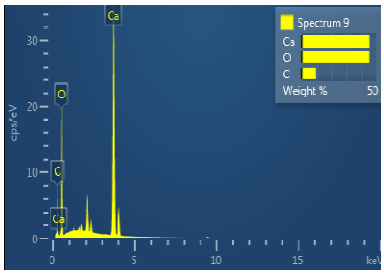












< SCD 분사반응 후 모르타르의 표면 및 침전된 $CaCO_3$의 SEM-EDS 분석 결과 >

라. 결 론

○ 현재까지 연구되어 온 이산화탄소를 이용한 순환골재의 중성화 실험들은 pH를 법적 기준인 9.8 이하로 낮추기 위해 반응 시간이 24시간에서 최대 30일이 요구되는 제약이 있었으나, 본 연구에서 수행한 초임계 이산화탄소의 분사방식을 통해 모르타르를 중성화하는 반응 시간 (pH 9.8 이하 유지)을 3시간까지 줄일 수 있었음

○ 순환골재보다 pH가 높은 모르타르를 용존반응 및 분사반응 방식으로 구분하여 SCD 처리한 후, 모르타르의 pH 변화, $Ca(OH)_2$ 잔류량 및 $CaCO_3$ 생성량, Ca^{2+} 이온 용출량 등을 종합적으로 고려한 결과, SCD를 이용한 분사반응을 이용하여 순환골재를 중성화 처리하는 경우 짧은 처리 시간에도 pH 저감 효과가 큰 것으로 확인되었음

○ SCD 분사반응 후 모르타르의 pH가 효과적으로 저감되고, 2차 광물로 많은 양의 $CaCO_3$ 이 침전되어 이산화탄소를 영구 광물화 시킬 수 있으며, 침전된 $CaCO_3$가 물에 재용해되는 경우, 반응 후 시료 내에 잔류하는 $Ca(OH)_2$의 용해에 의한 지나친 pH 증가를 막는 버퍼링 역할을 할 수 있을 것으로 판단됨

○ 본 SCD 분사반응은 이제까지 폐콘크리트 중성화에 적용된 적이 없는 신기술로 향 후 현장에서 다량의 순환골재를 중성화하는데 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 기대함

2. SCD 분사반응에 의해 중성화된 순환잔골재의 pH 저감을 규명하기 위한 연속 칼럼 실험

가. 실험개요

○ SCD 분사반응을 이용하여 실제 현장에서 생산되는 순환잔골재의 중성화 실험을 수행하였음. 실험 방법은 'SCD 분사반응을 이용한 모르타르의 pH 저감 실험'에서 수행한 SCD 분사반응 실험과 동일하며, 중성화 대상은 순환골재 중에서 가장 시멘트 함량이 많다고 알려진 5 mm 이하의 순환잔골재를 사용하였음

○ SCD 분사반응 실험을 마친 순환잔골재 시료는 오븐에서 50 ℃로 3일 동안 충분히 건조시킨 후 '토양오염공정시험기준'에 따라 pH 용출 시험을 수행하였음

○ SCD 분사반응에 의한 중성화 과정 전·후 순환잔골재를 실제 현장 환경과 유사한 비평형(non-equilibrium)상태로 용출 칼럼시험을 수행하여, 배치시험 (equilibrium)에서 입증된 SCD 분사반응의 순환잔골재 pH저감 효과가 비평형 상태에서도 동일하게 나타나는지를 검증하고자 하였음



< SCD 반응용 순환잔골재 시료 >

○ SCD 분사반응 실험

- 시료가 순환잔골재임을 제외하면 분사반응 실험 방법은 모르타르 시료의 분사반응 실험과 동일함

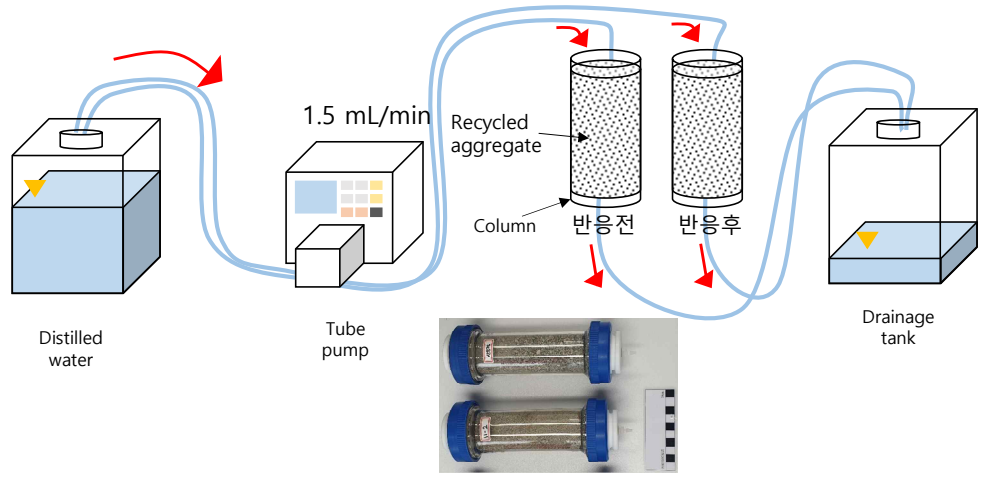
○ SCD 분사반응 후 순환잔골재의 pH 변화 분석

- 분석조건 : SCD 분사반응 후, 순환잔골재 시료를 고압용기로 부터 분리하여 3일 간 50 ℃ 오븐에서 건조함. 건조된 시료는 시료 10 g + 증류수 50 ml의 비율 (1:5 비율)로 혼합한 후 1시간 동안 150 rpm으로 교반한 후 정치시키고, 정치한 시간 (용출시간) 별로 용출수의 pH를 측정함

○ 컬럼반응 실험

- 본 실험은 실제 SCD 처리 현장 조건과 유사한 비평형 (non-equilibrium) 조건에서 kinetic 효과를 고려한 대형 연속 칼럼 용출실험임. SCD로 분사반응을 통한 중성화 처리된 순환잔골재의 pH 저감효과를 실제 현장의 수계 (강우 포함) 용출 환경과 유사한 조건에서 규명함

- 중성화 반응전·후 순환잔골재를 각각 유리 컬럼 (2.4 x 2.4 x 15 cm)에 300 g씩 충진 하였으며, 대한민국 연평균 강우량 약 1,200 mm (KMA, 2018 기상청 자료)를 고려하여 1일에 1년 치의 강우가 칼럼에 흐를 수 있도록 계산하여 분당 1.5 mL의 속도로 증류수를 컬럼 상부에서 하향식으로 주입하였음. 유출 시간별로 칼럼 하부에서 배출용액을 채취하여 pH와 Ca^{2+} 농도를 pH 전극과 ICP-OES를 이용하여 측정하였음
- 유리 칼럼 상부에는 용액을 균등하게 주입하기 위한 스프레이 주입부가 설치되어 있으며, 칼럼 하부에는 용액 시료 채취가 가능하도록 튜브가 연결되어 용출액을 저장하는 저장조로 연결됨
- 칼럼(우) : SCD 반응하지 않은 순환잔골재로 충진
- 칼럼(좌) : SCD 분사반응에 의해 중성화 처리한 순환잔골재로 충진



< SCD 분사반응 처리한 순환잔골재 시료와 처리하지 않은 순환잔골재 시료를 이용한 칼럼 용출실험 모식도 >

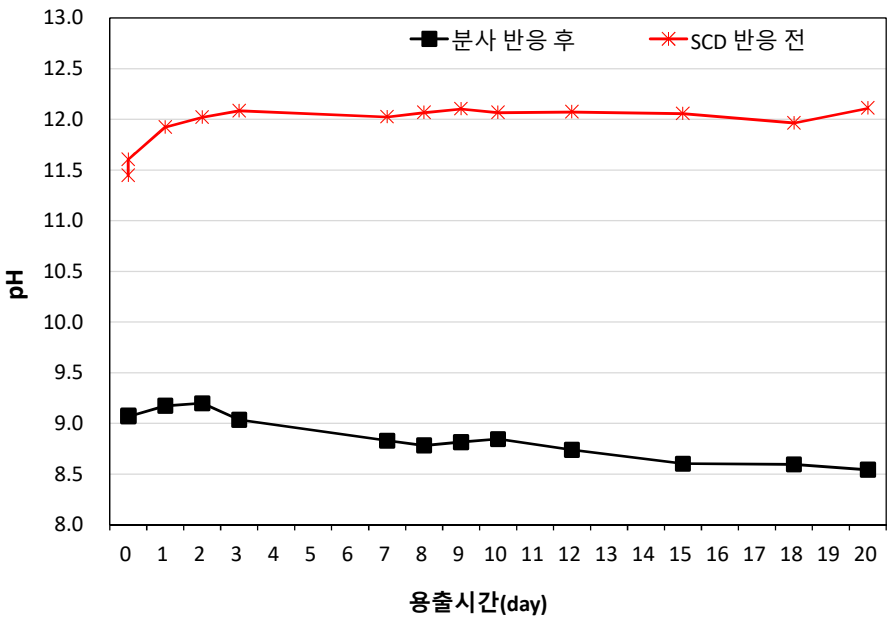


< 순환골재 시험체의 연속 칼럼 실험 과정 사진 >

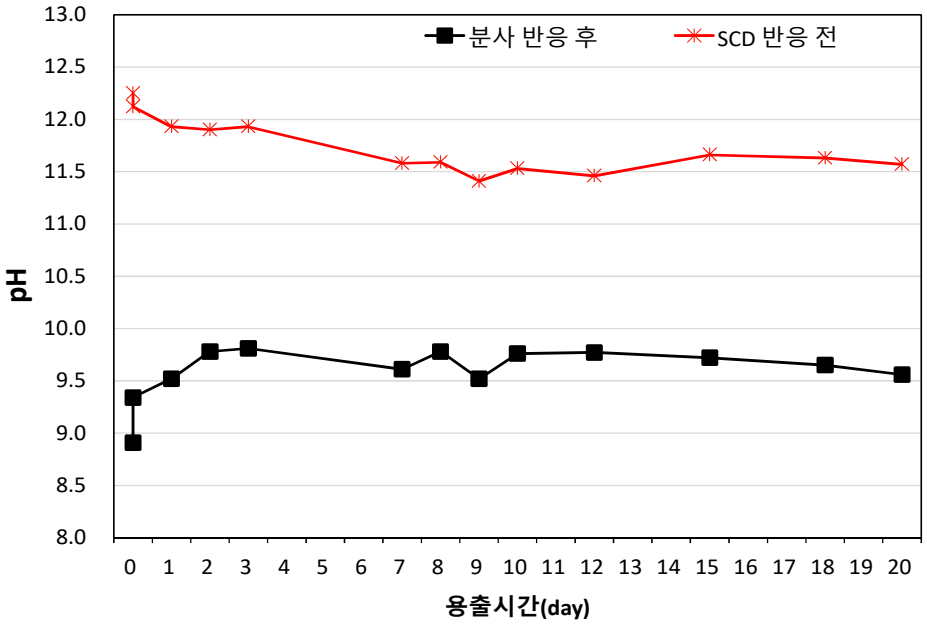
나. 실험결과

○ SCD 분사반응 후 순환잔골재의 pH 변화 분석 결과 (배치 실험 및 칼럼 실험 결과)

- SCD 분사반응 전·후 순환잔골재 시료를 대상으로 20일 동안 pH 용출 배치시험을 수행하여, 중성화 처리 후 순환잔골재의 지속적인 pH 감소효과를 확인하였음 (아래 그림 참조). 순환잔골재의 pH 측정 결과, 중성화 처리하지 않은 순환잔골재의 경우 평균 pH는 12.04로 모르타르 평균 pH인 12.49 보다 약간 낮게 나타남
- 분사반응 후 순환잔골재 용출액의 pH는 초기에는 9.0을 약간 상회하였으나, 3일 이후부터는 9.0 이하를 유지하였으며 (평균 pH 8.83), 용출 시간 20일 이후에는 8.5를 나타냄
- 중성화 처리한 모르타르에서는 처리 후에도 시료 내에 잔류하는 $Ca(OH)_2$ 영향에 의해 용출 시간이 지남에 따라 pH가 약간 재상승하는 경향을 보였으나, 순환잔골재의 경우에는 용출 시간에 따라 pH가 재상승하는 경향을 보이지 않음. 이러한 결과는 모르타르와는 달리 순환잔골재에서는 3 시간의 SCD 분사반응에 의해 충분한 중성화가 이루어졌음을 의미함 (아래 그림 참조)
- SCD 분사실험 전·후 순환잔골재의 연속 컬럼 용출시험을 수행하여, 배출수의 pH를 측정하여 비교한 결과는 아래 그림에 나타내었음. 칼럼 배출수의 pH 측정 결과, 중성화 처리하지 않은 순환잔골재의 평균 pH는 11.65이고, SCD 분사반응시킨 순환잔골재의 pH는 9.68로 나타나, 비평형 (non-equilibrium) 조건에서도 SCD 분사반응으로 중성화시킨 순환잔골재의 pH는 9.8 이하를 유지하는 것으로 밝혀짐
- 칼럼 실험에서도 SCD로 중성화 처리한 순환잔골재는 용출 시간에 따른 pH 재상승 없이 pH 9.5~9.8 범위를 나타내어 pH 저감 효율이 지속적으로 유지됨을 알 수 있음



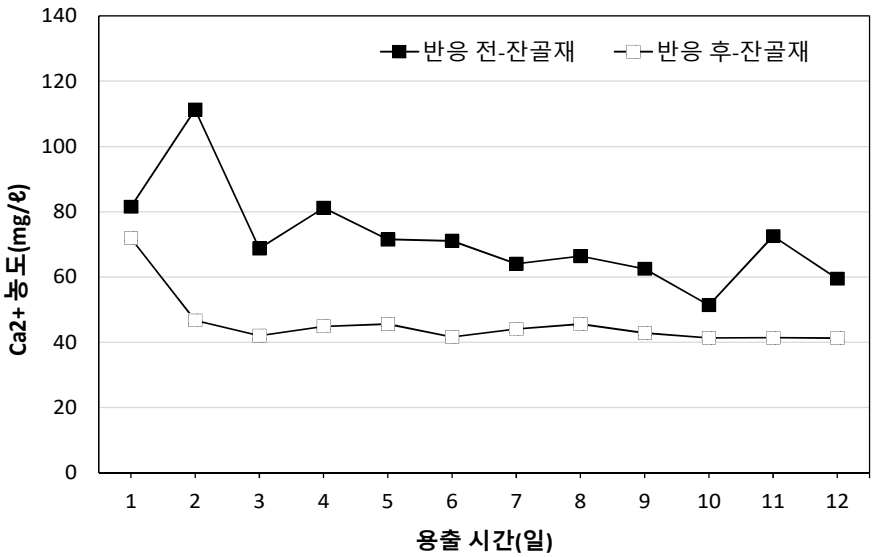
< SCD 분사반응에 따른 순환잔골재의 pH 변화 >



< SCD 칼럼반응에 따른 순환잔골재의 pH 변화 >

○ SCD 분사반응시킨 순환잔골재로 충진한 칼럼 용출액의 칼슘이온 (Ca^{2+}) 농도 분석 결과

- 측정구간 : 칼럼 용출 후 12일 동안 용출액의 Ca^{2+} 농도를 측정하여, 아래 그림에 나타내었음
- 반응시키니 않은 순환잔골재의 경우 용출 초기를 제외하고, 용출액의 Ca^{2+} 농도는 80~50 mg/L 범위를 유지하였으나, SCD 분사반응시킨 순환잔골재는 용출액의 Ca^{2+} 농도가 40~45 mg/L 범위를 유지하며 비교적 낮게 유지가 되었음



< SCD 분사반응시킨 순환잔골재의 칼럼 용출액의 칼슘이온 농도 변화 >

- 이러한 결과는 분사반응 전·후 잔골재의 calcite와 portlandite의 함량차이에 의한 것으로 판단되며, 실제 calcite의 용해도 (Ksp: 8.7 x 10^{-9}, 9.33 x 10^{-5} M)가 portlandite의 용해도 (Ksp: 6 x 10^{-6}, 0.011 M)에 비해 매우 낮은 것으로 알려져 있으므로 (Sillen *et al.*, 1964), SCD 분사

반응에 의해 상대적으로 calcite의 함량이 증가하고 portlandite의 함량은 줄어든 순환잔골재의 Ca^{2+} 농도가 낮게 나타난 것으로 판단됨

다. 결 론

○ SCD 분사반응으로 중성화시킨 순환잔골재를 대상으로 용출 배치실험과 연속 컬럼 용출 실험을 수행한 결과, 중성화 처리한 순환잔골재의 pH가 지속적으로 9.8 이하로 유지되었음

○ 연속 칼럼 용출 실험을 수행하여, 현장조건과 유사한 비평형상태 (non-equilibrium)에서도 SCD로 중성화 처리한 순환잔골재의 pH 저감이 효과적으로 이루어짐을 입증하였음

○ 이러한 연구 결과들은 실제 현장에서 순환골재를 초임계 이산화탄소를 분사시켜 중성화 처리한 후 재활용 할 수 있음을 의미함

3. SCD 분사반응으로 처리한 모르타르와 순환잔골재의 유해원소 유출도 분석

가. 실험개요

○ 중성화 처리한 순환골재로부터 유해물질이 용출되는 지를 측정하여, pH 중성화외 유해물질 용출에 대한 안전성을 확보하고자 반응 전후 시료를 대상으로 대표적인 중금속 용출시험을 수행하였음

○ SCD 분사반응 전후의 폐콘크리트 (모르타르와 순환골재)의 유해원소 유출정도를 TCLP (EPA 1311, Toxicity characteristic leaching procedure: 독성용출시험)와 SPLP (EPA 1312, Synthetic precipitation leaching procedure: 인공강우용출시험) 방법을 수행하여 용출 안전성을 검증함

○ TCLP는 초산추출용액을 사용하여 도시 고형폐기물매립장 내의 폐기물에서 중금속 용출을 모사하기 위한 방법이며, SPLP는 TCLP 보다 완만한 pH 조건에서 묽은 질산과 황산 혼합용액을 사용하여 산성강우조건에서 중금속의 용출정도를 알아보기 위해 방법임

○ 이러한 용출시험은 지정폐기물의 판정기준과 처리기준을 평가하는데 이용되는 시험방법이며 특히 매립처분과 관련된 산업폐기물의 유해물질 용출정도를 평가하는 시험방법임. 또한, 용출시험은 폐기물의 분류나 침출수의 수질을 예견하는데 사용할 수 있음

○ 폐기물에 의한 환경오염을 미연에 방지하기 위한 용출시험은 미국에서 1971년에 칼럼식(Column)이 최초로 적용된 이래 여러 차례에 걸쳐 용출시험방법의 개정이 있었음. 용출독성 폐기물의 판정에는 EP (Extraction Procedure) 방법을 주로 이용하다가 최근에는 Zero Headspace Extraction (ZHE) 용기를 이용하여 휘발성 및 반휘발성 유기물의 용출이 가능한 TCLP 방법으로 전환되고 있는 추세임

○ 일본에서는 1973년에 “산업폐기물에 함유되는 금속 등의 검정방법” 이라는 용출시험이 고시된 이래 수회에 걸쳐 개정되어 현재에 이르고 있으며, 용출용기에 대한 규정이 없다는 것 이외에는 우리나라 용출시험방법과 유사함. 우리나라에서는 1991년에 용출시험방법이 고시되어 더욱 명확하고 재현성 있는 실험을 위한 연구가 계속되어 1994년에 일부 개정 (폐기물의 국가간 이동 및 그 처리에 관한 법률, 1994) 하여 현재에 이르고 있음. 또한 대부분의 나라에서는 표준화된 시험방법을 규정해서 실험결과의 재현성 확보를 위한 노력을 하고 있음

○ 국내 및 국외의 용출시험방법은 다음의 표와 같이 정의하고 있으며, 유해 폐기물에 대한 국제적 이동의 통제와 규제를 목적으로 하는 바젤협약 (Basel Convention, 1992) 등 대부분의 선진국에서 제시하고 있는 용출시험방법의 기준은 미국의 시험법을 따르고 있음

< 국내외 용출시험방법 비교 >

구 분		한 국	일 본		미 국	
			육상매립	해면매립	TCLP	EP
시 료	입경	0.5~5.0 mm	0.5~5.0 mm	0.5~5.0 mm		
	시료량(g)	100	50	50		
용 출 기 구	진탕기	수평진탕기	수평진탕기	수평진탕기	회전진탕기	Stirrer
	용기종류	삼각플라스크	-	-		
	용기용량	2 L	-	-		
용 매	pH	5.8~6.3 (HCl)	5.8~6.3 (HCl, NaOH)	7.8~8.3 (HCl, NaOH)		
	용매량	1:10	1:10	1:10	1:20	1:16, 1:20
용 출 조 건	온도(℃)	상온 (15~25 ℃)	상온 (약 20 ℃)	상온	23±2 ℃	-
	시간(hr)	6	6	6	18±2	24
	진탕방법	200 회/분	200 회/분	200 회/분	30±2 회/분	-
	진탕폭	4~5 cm	4~5 cm	4~5 cm	회전	-
여과지	종류	GFF	GFF	GFF	GFF	GFF
	Pore 직경	1 ㎛	1 ㎛	0.45 ㎛	0.6~0.8 ㎛	0.45 ㎛
시 료	수분농도	보정	보정	-	보정	-

나. 실험방법

○ TCLP (EPA 1311)

- TCLP법의 용매 pH는 용출 전 pH 측정하여 5 미만이면 fluid 1, 5 이상이면 fluid 2로 두 가지 방법이 있음. 폐콘크리트의 경우 pH 5 이상으로 fluid 2의 방법을 이용함
- 5.7 mL 아세트산에 증류수를 첨가한 1,000 mL 용출액을 사용하며, 9.5 mm 이하의 입자 크기로 제조된 폐콘크리트 5 g 과 용출액 100 mL (초산을 이용하여 pH 2.88±0.05로 적정한 수용액)을 반응시킴. 이 때 시료와 용매의 비율 1:20 W/V 이며, 상온 (약 22±3 ℃), 상압의 조건에서 회전진탕기를 사용하여 30±2 rpm의 교반속도로 약 18시간 동안 용출시킴. 이 후 용출액을 여과지 (0.6~0.8 ㎛)로 여과한 후, ICP-OES를 이용하여 As, Cu, Cd, Pb, Cr^{6+} 을 분석함

○ SPLP (EPA 1312)

- 폐콘크리트를 25 ℃에서 건조한 후 표준체 (직경 4.75 ㎜)를 통과한 시료와 용출액 (extraction fluid)을 1 : 20 (W/V)의 비율 (폐콘크리트 시료 5 g vs 용출액 100 mL)로 하여 250 mL 반응용기에 혼합함
- 이 때 용출액은 증류수 100 mL에 H_2SO_4/HNO_3 (60 : 40 wt %) 용액을 이용하여 증류수의 pH를 4.2±0.05로 조절한 후 사용하였으며, 회전속도가 30 rpm인 회전 장치에 장착하여 18시간 동안 용출시킴. 이후 용액을 Whatman No. 40 여과지를 이용하여 액상과 고상을 분리하고, 분리된 액상시료는 ICP-OES를 이용하여 As, Cu, Cd, Pb, Cr^{6+} 분석함

다. 실험결과

○ 미국의 폐기물 관리기준과 이산화탄소와 폐콘크리트와의 반응 후의 재활용방법에 대한 부합여부를 확인하기 위해 미국의 용출시험방법인 TCLP와 SPLP 방법을 준용하여 분석을 수행함

○ TCLP

- 반응전과 반응 후의 모르타르 시료와 순환잔골재 시료 모두 TCLP의 용출기준치에 만족하는 것으로 나타났음. 비소는 반응전과 반응 후의 모르타르 시료와 순환잔골재 시료 모두 불검출 됨
- 카드뮴의 경우 모르타르 시료에서는 반응전과 반응 후에 모든 경우에 불검출 되었으나, 순환잔골재의 경우 반응 전 0.004 ppm, 분사실험 후 0.004 ppm으로 용출되었음. 일부 농도의 변화는 존재하나 TCLP기준치인 1 ppm을 만족하였음
- 구리의 경우 TCLP기준치가 설정되어있지 않으나, 반응 전 모르타르에서는 검출되지 않았고 분사실험과 용존실험 후 각각 0.001 ppm의 용출농도로 측정됨. 순환잔골재의 경우 반응 전 0.099 ppm과 분사실험 후 0.123 ppm이 용출되었음
- 납의 경우 반응전과 반응 후의 모르타르 시료에서는 검출되지 않았으며, 순환잔골재에서는 반응 전 0.014 ppm과 분사실험 후 0.011 ppm의 용출량을 보이며, TCLP 기준치인 5.0 mg/L을 만족하였음
- 아연의 경우에도 구리와 마찬가지로 TCLP 기준치가 없으나, 반응 전과 반응 후의 모르타르시료에서 불검출 되었고, 순화잔골재의 경우 반응전 1.615 ppm과 분사실험 후 1.592 ppm 용출되었음
- 6가 크롬의 경우 반응 전 모르타르 시료에서 0.024 ppm이 용출되고, 분사실험 후 모르타르 시료에서는 불검출 되었으며, 용존실험 후 모르타르 시료에서 0.109 ppm이 용출되었음. 또한 반응 전 순환잔골재 시료에서는 0.043ppm 용출 되었으나, 분사실험 후 순환잔골재에서는 불검출 되었음. 하지만 이는 TCLP 기준치인 5 ppm을 만족하였음
- 분석결과, 대부분의 중금속들이 모르타르 시료보다는 순환잔골재 시료에서 검출되었음. 특히, 구리, 카드뮴, 납, 아연이 검출되었고 용출 농도는 SCD 분사반응 전 후와는 연관성이 거의 없는 것으로 나타남

< TCLP 용출실험에 따른 유해원소 유출도 >

단위: mg/L

분석항목	TCLP 기준	모르타르			순환잔골재	
		반응 전	용존실험 후	분사실험 후	반응 전	분사실험 후
비소(As)	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
구리(Cu)	-	n.d.	0.001	0.001	0.099	0.123
카드뮴(Cd)	1.0	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.004
납(Pb)	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	0.014	0.011
아연(Zn)	-	n.d.	n.d.	n.d.	1.615	1.592
6가 크롬(Cr^{6+})	5.0	0.024	0.109	n.d.	0.0427	n.d

* n.d : 불검출

○ SPLP

- SPLP 분석결과, 반응 전 모르타르 시료, 분사실험 후 모르타르 시료와 반응전 순환잔골재 시료에서는 비소, 구리, 카드뮴, 납. 아연, 6가 크롬이 불검출됨. 용존실험 후 모르타르 시료에서는 6가 크롬이 0.045 ppm 검출되고, 분사실험 후 잔골재 시료에서는 구리 0.002 ppm과 납 0.01 ppm이 검출되었으나, TCLP 기준인 6가 크롬 (5.0 ppm), 납 (5.0 ppm)에 만족함
- TCLP 분석결과와 비교해 볼 때, SPLP의 용출농도가 현저히 낮게 나타남. 이는 용출액의 pH와 관련이 있으며, SPLP 용출액 (pH 4.2±0.05)보다 pH가 낮은 TCLP 용출액 (pH 2.88±0.05)에서 높게 검출됨

< SPLP 용출실험에 따른 유해원소 유출도 >

단위: mg/L

분석항목	TCLP 기준	모르타르			순환잔골재	
		반응 전	용존실험 후	분사실험 후	반응 전	분사실험 후
비소(As)	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
구리(Cu)	-	n.d.	n.d.	n.d.	0.006	0.002
카드뮴(Cd)	1.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
납(Pb)	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001
아연(Zn)	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6가 크롬(Cr^{6+})	5.0	n.d.	0.045	n.d.	n.d.	n.d.

* n.d : 불검출

□ 2차년도 연구내용 및 성과

1. 온도-압력별 시멘트 페이스트 반응성

가. 실험개요

○ 순환잔골재-SCD간의 반응량을 정량화시키는 것은 각 순환잔골재에 함유된 시멘트 페이스트의 량이 각각 상이하여 매우 어려움. 순환잔골재는 골재 광물상의 일부를 제외하고는 SCD와의 반응성이 낮기 때문에, 대부분의 반응이 순환잔골재에 부착된 old cement paste 영역에서 발생하게 되는데, 따라서 순환잔골재-SCD간의 반응성을 정량화시키기 위해서는 시멘트 페이스트-SCD의 반응을 직접적으로 확인하고, 포틀랜드 시멘트 정량 당 어느 정도의 CO_2를 흡수할 수 있는지를 명확하게 확인할 필요성이 있음

○ SCD를 물에 용존시켜 반응하는 경우, 온도가 상승하면 기체의 용해도가 떨어지므로 수중에서의 용존 CO_2량이 감소하여, 이산화탄소와의 반응량이 줄어들 수 있음. 그러나 시멘트 페이스트의 탄산화 반응은 온도가 올라갈수록 상승하는 경향이 대부분이라, 실제 온도상승에 따른 반응성은 서로 상쇄될 가능성이 있음. 압력이 상승하는 경우 기체의 용해도가 상승하므로 수중에서의 용존 CO_2량이 증가하며, 이산화탄소와 수화 시멘트 페이스트간의 반응성도 함께 증가할 가능성이 높음

○ 본 연구에서는 각 온도-압력 구간별 SCD와 시멘트 페이스트간의 반응성을 비교 검토하고, 이를 통해 반응이 최적화되는 온도 압력 구간을 산정하여 이를 제강슬래그의 반응에 활용하고자 함. 또한 최적 반응시 시멘트가 흡수할 수 있는 최대 CO_2량을 산정하여, 관련 반응으로 인한 이산화탄소 저감에 대한 기여도를 정량적으로 평가하고자 함

나. 실험과정

○ 실험재료

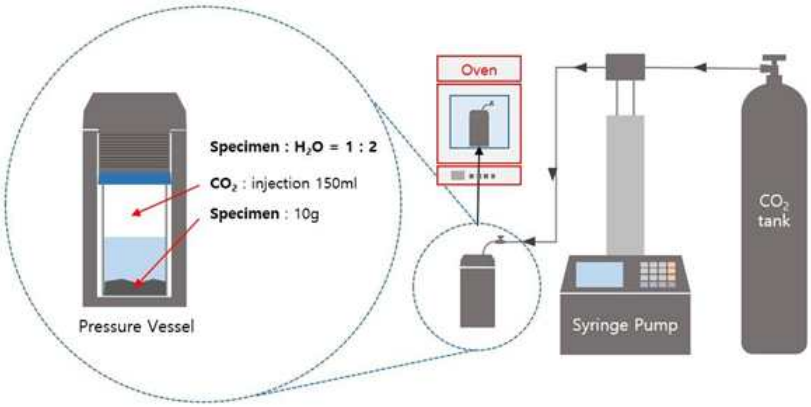
- 물시멘트비(w/c) 0.4, 보통 1종 보통 포틀랜드 시멘트로 제조된 재령 1년의 시멘트 페이스트를 파쇄 및 분쇄한 후 이를 150 μm 체로 걸러내어 통과된 재료를 SCD와의 반응에 활용하였음. 시멘트 페이스트는 재령 1년 동안 포화수산화칼슘 수용액에 침지된 것을 활용하였는데, 이는 포틀랜드 시멘트가 도달할 수 있는 최대한의 수화도를 달성하고, 보다 어려운 조건에서의 반응을 시험하기 위한 목적임. 보통 1종 보통 포틀랜드 시멘트의 화학적 조성은 아래의 표와 같음

< chemical compositions of portland cement (type I) >

Specimen	Chemical composition (wt.%)							
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	MgO	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2
Cement	63.42	19.48	4.69	4.08	3.11	3.04	1.32	0.38

○ 실험재료

- SCD-시멘트 페이스트의 반응은 아래의 모식도와 같이 10 g의 시멘트 페이스트를 테플론 코팅재를 얹은 190 ml의 압력용기에 넣고 물 20 g을 부어넣은 후 용기를 밀봉하였음. 이 때 기체가 들어찰 수 있는 부피는 150 ml로 추정됨
- 압력용기에 CO_2를 목표하는 압력지점 (100, 150, 200 bar)까지 주입 후 주입관 밀봉
- 압력용기를 목표하는 온도지점 (50, 65, 80 ℃)으로 설정된 오븐에 넣은 후, 24시간동안 SCD-시멘트 페이스트 반응이 진행되도록 함



< 시멘트 페이스트와 SCD의 반응을 위한 실험 셋업 모식도 >

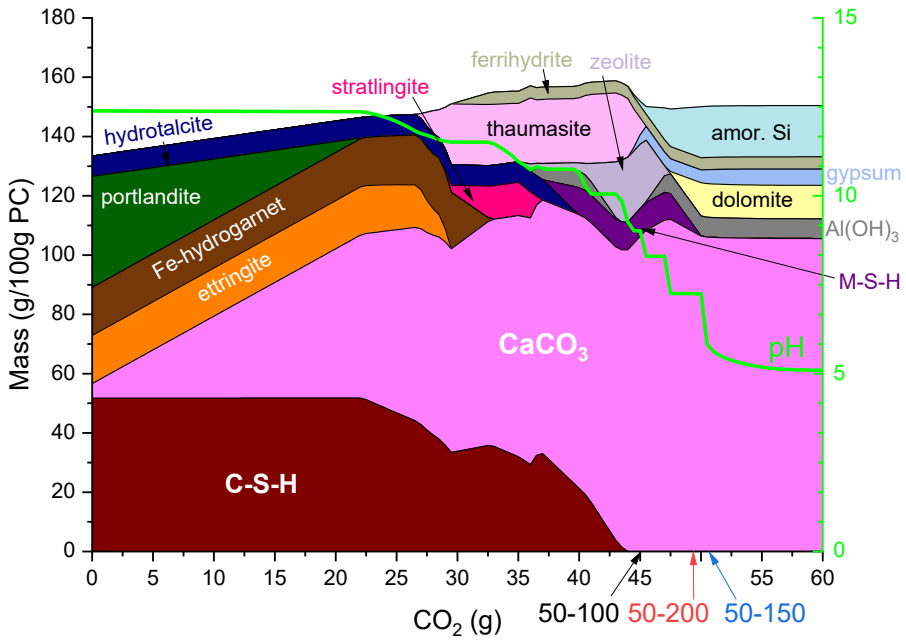
○ 분석 방법

- SCD-시멘트 페이스트 반응 이후 광물학적 성상의 변화를 정량적으로 관찰하기 위해, XRD 정량분석을 사용함. X'Pert3-Powder instrument (PANalytical) 장비 (Cu-Kα)를 사용하였으며, 사용전압은 40kV, 사용전류는 30mA로 설정하였음. Rietveld 정량분석은 HighScore Plus v.4.8 (PANalytical) 프로그램을 사용하여 진행하였음. 정량분석을 위한 외부 reference standard는 CeO_2 (SRM 674b, NIST)를 활용함
- 반응 후 유출수의 pH 변화를 측정하기 위해 pH 미터 (Orion Star A211, Thermo Fisher Scientific, USA)를 활용함. 이를 위해 반응이 종료된 시료 5 g을 50 ml의 비이커에 넣고 물 25 g을 더하여 시료:물의 비율을 1:5로 유지시킴. 용출수의 pH 측정은 10일 동안 이루어졌음. 측정이 끝난 용기의 윗부분은 자연적인 증발 및 탄산화를 막기 위해 parafilm으로 덮어두었음
- 수산화칼슘 및 탄산칼슘의 정량적 분해량을 확인하기 위해 TGA 분석을 활용함. 상온에서 1,000 °C까지 분당 10 °C의 비율로 온도를 상승시켰음. 탄산칼슘의 석출량은 tangential 방법을 활용하여 구하였는데, 이는 탄산칼슘의 분해와 상응하는 DTG curve의 중량손실이 발생한 영역을 적분한 값을 활용하였음
- 시멘트에 의한 SCD 흡수량 산정은 위와 마찬가지로 TGA 그래프를 미분한 DTG 그래프에서 샘플에 따라 빠르면 400 °C부터 (보통은 500-600 °C 부근부터 시작) 보이는 single or convoluted decarbonation 피크의 면적을 적분하여 구한 다음에 최종 잔류중량 (residual mass)으로 나눠서 renormalize 하여 단위를 g/100g cement로 환산하였음

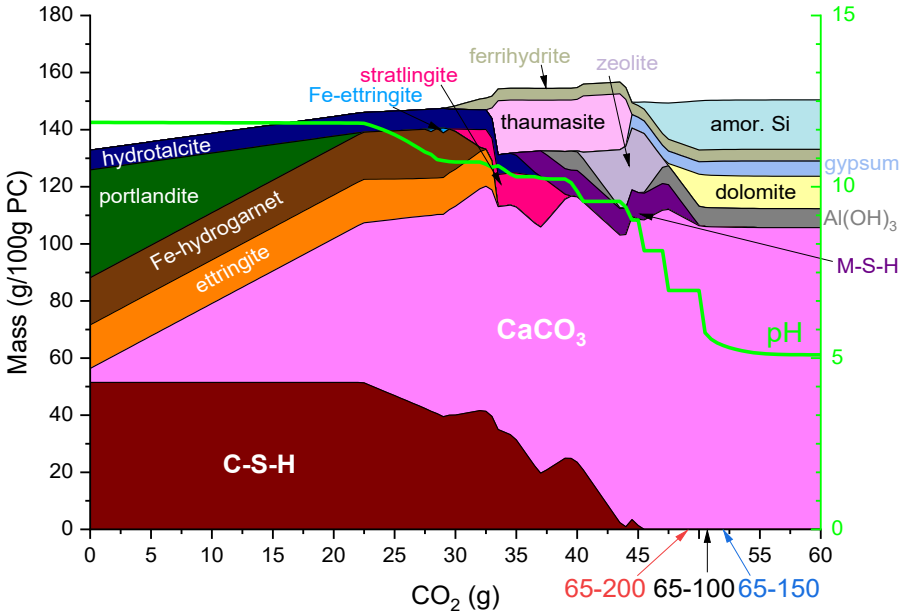
- SCD와의 반응 후 시멘트 상의 변화를 확인하고자, 열동역학 모델링 기법을 사용하였음. 모델링을 위하여 Gibbs free energy 최소화 기법을 사용한 프로그램인 GEM-Selektor v3.5 및 Cemdata18의 데이터를 활용함. 시멘트 페이스트가 최대수화도에 도달한 상태로 가정하고 모델링을 진행함 (재령 1년이며, XRD 정량분석상 미반응 시멘트 상의 양이 상당히 적기 때문). 온도 및 압력을 상승시키면서, SCD 반응중량을 늘려나가면서 수화시멘트 페이스트와의 반응 시뮬레이션을 진행함

○ 실험 결과

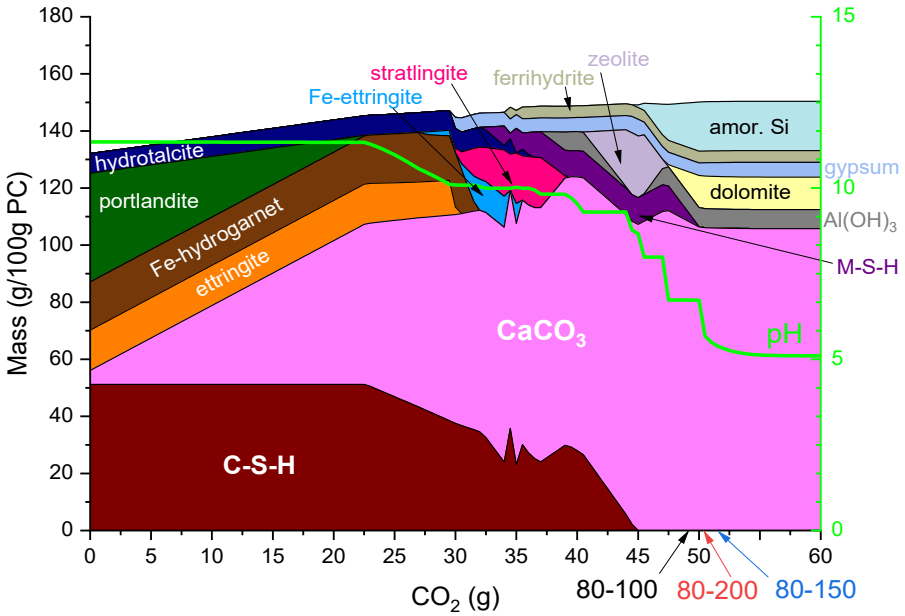
- 열동역학 해석 결과에 따르면, 목표 압력 영역대 (100~200 bar)에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타남. 따라서 아래의 그림에는 온도 차이에 의한 데이터만 나타냄
- 아래 그림의 (a)의 50 °C 100 bar 데이터에 따르면, 본 실험에서 사용된 온도 영역대에서는 반응 초기에 안정적인 광물상은 C-S-H, ettringite, Fe-hydrogarnet, hydrotalcite and $CaCO_3$ 로 나타남



(a) 50℃



(b) 65℃

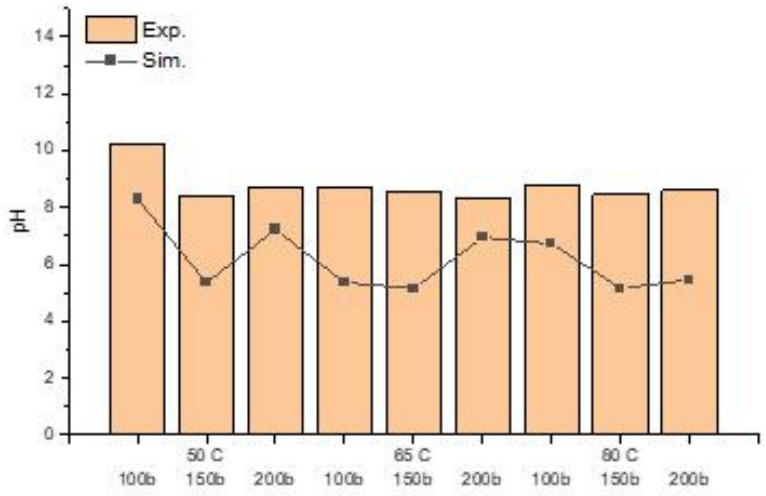


(c) 80℃

< 열동역학 반응 후 예상되는 상의 조합 (a) 50℃, (b) 65℃, (c) 80℃ >

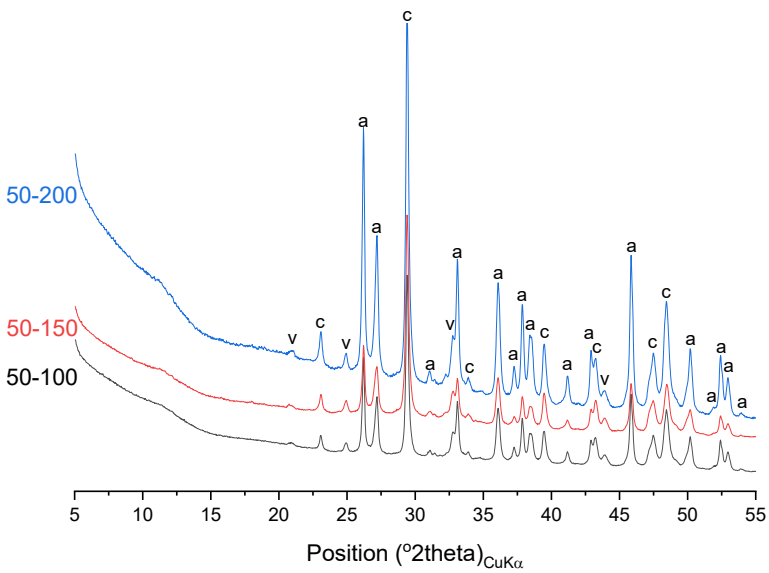
- SCD의 양을 점점 증가시키게 되면, 수산화칼슘이 calcite로의 전이가 발생하며 pH를 낮추기 시작하는 것이 확인됨. 이때 C-S-H의 안정성이 일부 손상되기 시작하며, ettringite and Fe-hydrogarnet은 완전히 안정성을 잃고 stratlingite 및 thaumasite (50 및 65 ℃)로 전이되거나 stratlingite 및 Fe-ettringite로 전이가 발생함. 여기에서 더 탄산화가 진행되면, C-S-H는 완전히 안정성을 잃고 탄산칼슘, $Al(OH)_3$, ferrihydrate 및 비결정질의 실리카만이 존재하는 상태로 전이하게 됨
- 아래의 그림에 열동역학 모델링으로부터 얻은 pH 값과 실제 측정한 pH 값의 차이를 정리하였

음. 실험값은 pH값이 50℃ 100 bar의 경우만 제외하고는 8.3~8.7의 값을 보이는 것으로 나타남. TGA 및 XRD 정량분석을 통한 SCD 흡수량을 기준으로 아래의 그림에서 산정한 pH 값은 훨씬 낮은 값을 보임. 이는 모델링에서 모든 CO_2가 용액속에 녹은 것으로 가정하였지만, 실제로는 그렇지 않으며 모델링의 경우 calcite가 calcium bicarbonate로 전환되면서 발생하는 buffering 효과를 다소 과대평가한 것으로 추정하고 있음

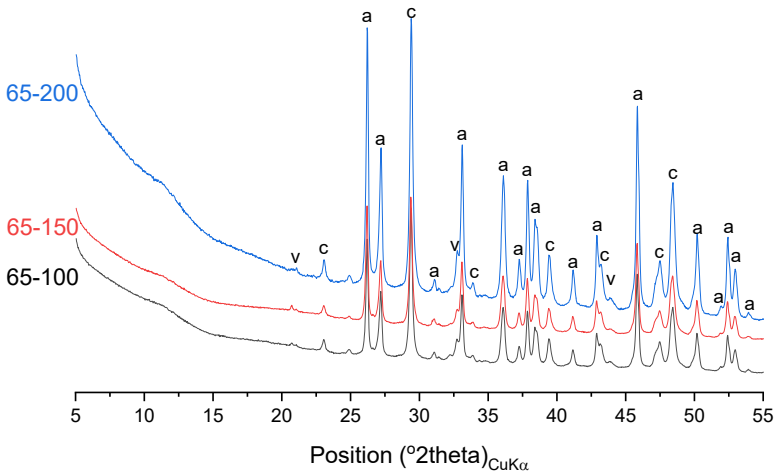


< 실험 및 열동역학 시뮬레이션으로 얻은 pH 값의 비교 >

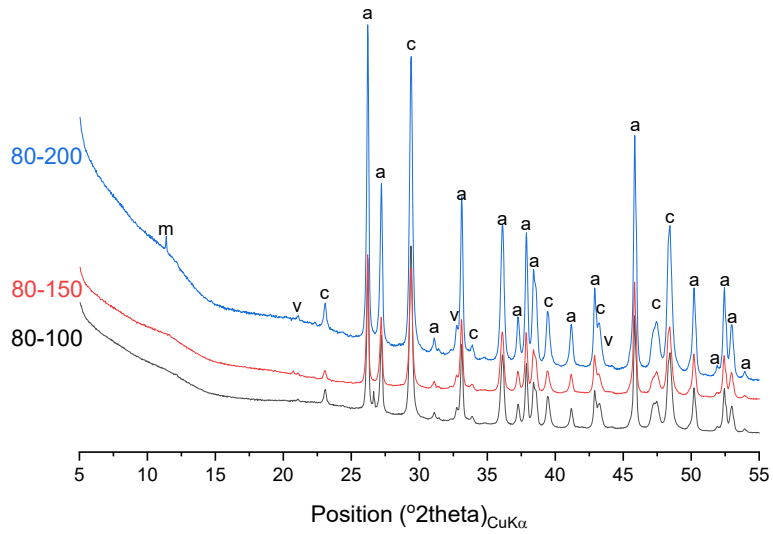
- XRD 패턴에 따르면 SCD와 시멘트 페이스트의 반응 후 생성된 주 생성물은 탄산칼슘계열의 광물상으로 나타남. Calcite, aragonite, 및 vaterite가 모두 생성되는 것이 확인되었음. Rietveld 정량분석으로 해당 광물상의 존재량을 분석하였으며, 이를 다음 표에 정리함



(a) 50℃



(b) 65℃



(c) 80℃

< SCD 반응 이후 수화 시멘트 페이스트의 XRD patterns (a) 50℃, (b) 65℃, (c) 80℃ >

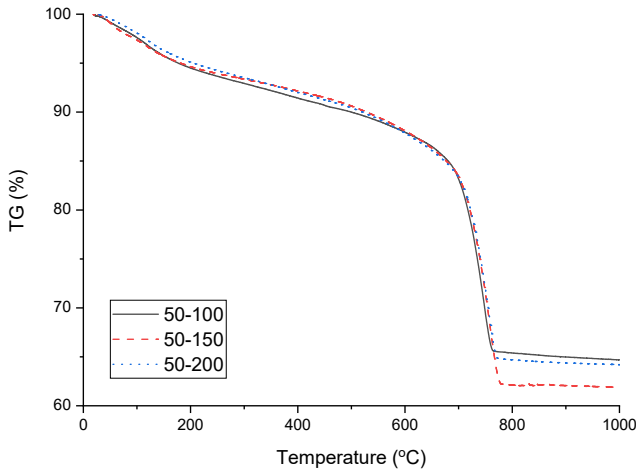
(여기서, a-aragonite, c-calcite, v-vaterite, m-monocarbonate)

< Rietveld refinement-based quantification results (g/100g cement) >

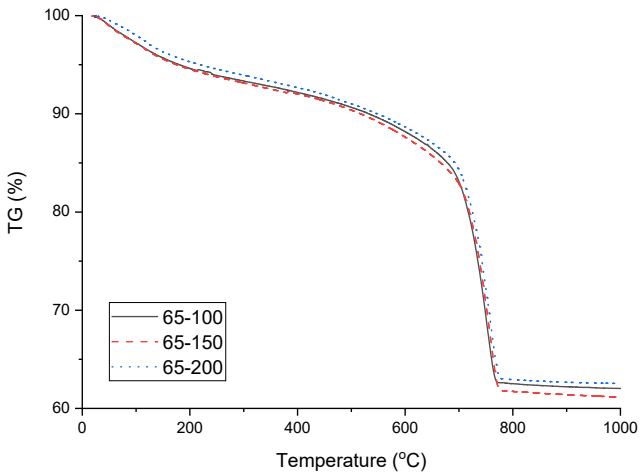
Samples	50-100	50-150	50-200	65-100	65-150	65-200	80-100	80-150	80-200
aragonite	53.6	40.3	56.7	61.7	61.7	69.3	73.6	69.9	78.3
calcite	35.8	42.9	38.8	32.9	28.9	31.1	38.8	28.2	34.7
vaterite	13.7	19.0	17.7	10.5	7.8	9.0	2.6	2.4	3.0
C_3S	0.2	0.6	0.0	0.3	0.6	0.2	0.2	0.8	1.8
C_2S	0.2	1.0	0.3	0.3	1.1	0.6	1.2	0.5	0.8
C_3A	0.5	1.9	1.5	1.0	1.5	1.4	0.0	0.3	0.5
C_4AF	1.2	1.6	0.8	1.1	1.3	1.3	1.7	1.4	1.4
gypsum	0.2	1.3	0.3	5.6	0.6	0.0	0.0	0.2	0.2
hemihydrate	1.4	2.9	1.5	0.0	0.8	0.3	0.5	1.6	4.0
monocarbonate	–	–	–	–	–	–	–	–	0.6
amorphous*	45.7	49.0	36.5	46.1	57.0	45.3	36.0	55.0	36.1

* indicates phases not identified by XRD

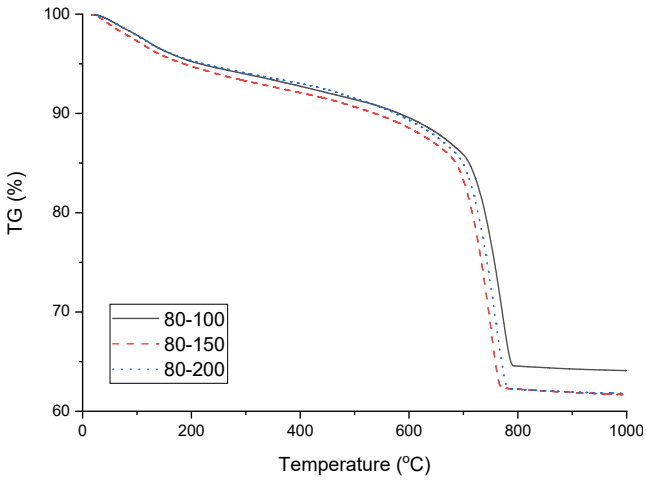
- XRD 데이터와 TGA 데이터를 보면, portlandite가 존재하지 않음이 확인됨. 수산화칼슘은 SCD 와의 반응 시 가장 먼저 반응하는 광물상으로 판단됨



(a) 50℃



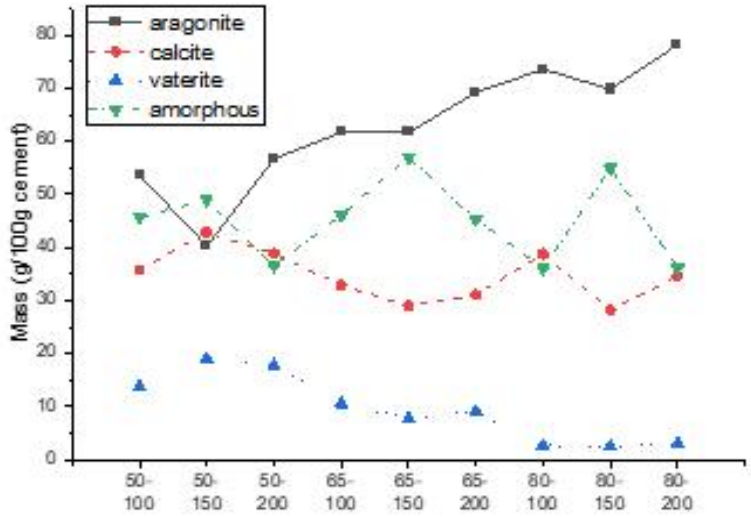
(b) 65℃



(c) 85℃

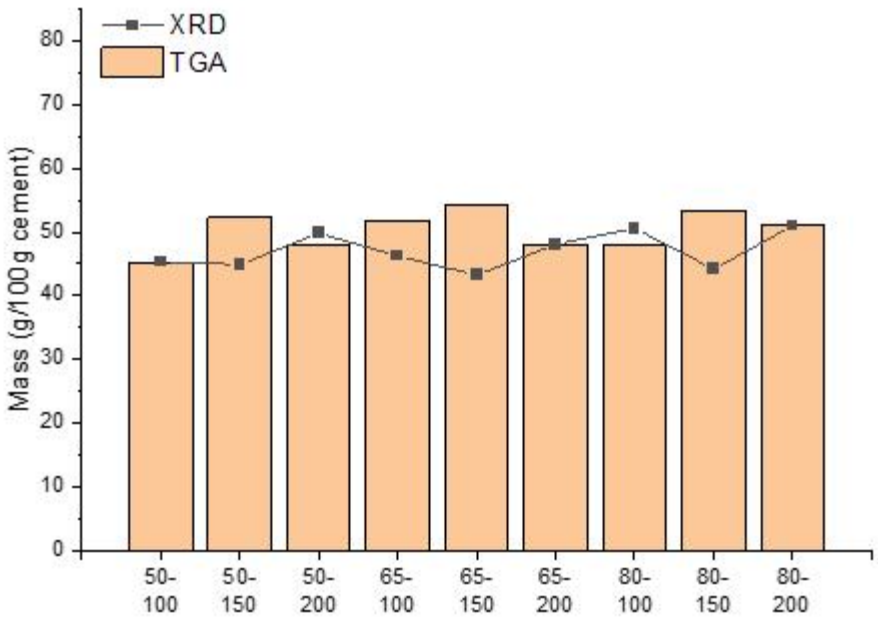
< SCD 반응 후 수화 시멘트 페이스트의 TGA 데이터 (a) 50 ℃, (b) 65 ℃, (c) 80 ℃ >

- TGA 데이터로는 각각의 탄산칼슘 광물상의 생성량을 정량 분석할 수 없으므로, XRD 정량분석을 통해 이를 확인하였으며, 그 결과를 다음의 그림으로 정리함. 온도가 상승할수록 aragonite의 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 반대로 vaterite의 량은 온도가 상승할수록 감소하는 것이 확인됨. aragonite의 경우 압력이 상승하여도 대체적으로 생성량이 증가하는 경향을 보임. calcite 및 비결정질의 실리카 성분은 온도 및 압력 변화에 대한 상관관계를 보이지 않음



< SCD 반응 후 수화 시멘트 페이스트에 잔존하는 광물상의 정량 >

- 마지막으로 이산화탄소 흡수량을 아래의 그림에 나타냄. XRD와 TGA로 산출한 값들은 적절한 경향성을 보이는 것으로 나타났으며, CO_2 흡수량은 100 g 포틀랜드 시멘트 당 45-54 g의 CO_2를 흡수할 수 있는 것으로 나타남. 문헌에서 알려진 최대 탄산화의 양이 50 g/100 g 시멘트[16]인 점을 고려하면, 수화시멘트 페이스트는 24시간의 반응시간 동안 시멘트 페이스트에서 겪을 수 있는 최대한의 탄산화가 진행된 것으로 볼 수 있음



< SCD 반응 후 수화 시멘트 페이스트에 흡수된 이산화탄소 총 중량 >

16) C.W. Harris, B. Lothenbach, C. J. Muller, F. Winnefeld, Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars, cement concrete and composites, 80, 2017, 123-134

2. 순수 SCD와 모사 포집 SCD의 반응성 비교분석

가. 실험개요

○ 실험에 사용된 SCD 구분

- 본 연구의 주목적은 포집된 SCD에 의한 폐콘크리트 및 제강슬래그의 탄산화과정을 유도하여 pH를 저감하는 기작을 검증하는 것으로 SCD에 의한 탄산화과정에 초점을 맞추어 분석학적으로 규명하고자 함. 따라서 본 연구에서는 순수한 SCD와 모사 포집된 SCD를 탄산화 반응 실험에 적용하여 광물화 반응을 상호 비교하고, 이를 통해 폐콘크리트 및 제강슬래그의 급속 중성화 반응을 유도하여 골재의 안정화 기술을 확보 하고자 함
- 순수 SCD : 순수한 이산화탄소 (CO_2 100 %) 기체를 일정 압력 및 온도 (31.3 ℃, 73.8 bar) 이상으로 유지시켜 초임계상으로 변화시킨 것이며, 불순물을 포함하고 있지 않음
- 모사 포집 SCD : 순수한 이산화탄소 (CO_2 99.99 %) 기체에 H_2S 성분 0.01 % (100 ppm)을 혼합하여 초임계상으로 변화시킨 것. 모사 포집 SCD의 경우 CO, SO_x 및 NO_x를 함께 혼입한 혼합 가스의 제조가 어려워 미량의 H_2S 성분만 혼입된 혼합 가스를 사용하였음

○ Carbon Capture and Sequestration (CCS) 기술을 이용하여 포집되는 대기 방출 가스는 이산화탄소뿐만 아니라 플랜트의 성격 (화력발전소, 제철소, 혹은 시멘트 킬른, 화학공장 등)에 따라 여러 종류의 불순물을 함유할 수 있음. 대표적인 불순물은 연소 전/후에 따라 약간 다르게 나타나나 일반적으로 H_2S, N_2, CO, NO_x, SO_x 등이며 이산화탄소 생성 기작에 따라 불순물의 형태 및 함량비는 다양하게 나타남. 따라서 실제 대기 중에 방출하는 이산화탄소 방출 가스를 재활용하여 순환잔골재의 탄산화를 유도하는 경우, 불순물의 반응성에 따라 순환잔골재의 pH 저감 효율을 증대시키거나 감소시킬 가능성이 있음

○ H_2S의 경우 시멘트 페이스트와 반응하여 산화과정을 거쳐 급격한 pH 상승을 억제할 수 있는 다양한 황산염광물의 생성을 유도할 뿐 아니라 (buffering) 용출수의 pH를 낮추거나, ettringite 광물을 형성하여 시멘트 구조 내부에 팽창을 유도한다고 알려져 있으므로 탄산화 반응 시 순환잔골재의 pH 저감 활성화를 기대할 수 있음. 다만 이산화탄소가 대부분을 차지하는 방출 가스에서 소량의 H_2S에 의한 이러한 반응이 어느 정도 효과가 있는지에 대해서는 현재까지 구체적으로 연구된 바가 없음. H_2S가 순환잔골재의 탄산화 반응에 미치는 영향은 향후 중요한 연구과제가 될 것으로 기대됨

○ 산소(O_2), NO_x, SO_x 등은 초임계상의 이산화탄소 및 시멘트 페이스트의 알칼리 성분과의 반응에 충분한 영향을 줄 수 있음. 특히 NO_x 및 SO_x의 경우 산성 환경을 제공하여 시멘트 내부의 칼슘 성분 용출을 촉진시킬 수 있기 때문에 시멘트 페이스트와 초임계상의 이산화탄소와의 더욱 많은 반응을 일으키도록 유도할 수 있을 것으로 사료됨. 그러나 현재까지 이를 실증적으로 증명한 연구결과는 존재하지 않으므로 이를 추후 연구에서 정량적으로 비교 분석해 보는 것도 충분한 의미가 있을 것으로 판단됨. CCS 기술로 포집된 이산화탄소 방출 가스의 불순물로 질소가스(N_2)가 존재하는 경우 불활성이므로 탄산화 반응에 거의 관여하지 않을 것으로 예상할 수 있으나, 호기성 환경에서 질산화 과정에 의한 용출수 pH 변화의 가능성이 존재하여 이에 대한 추가 연구도 필요하다고 판단됨

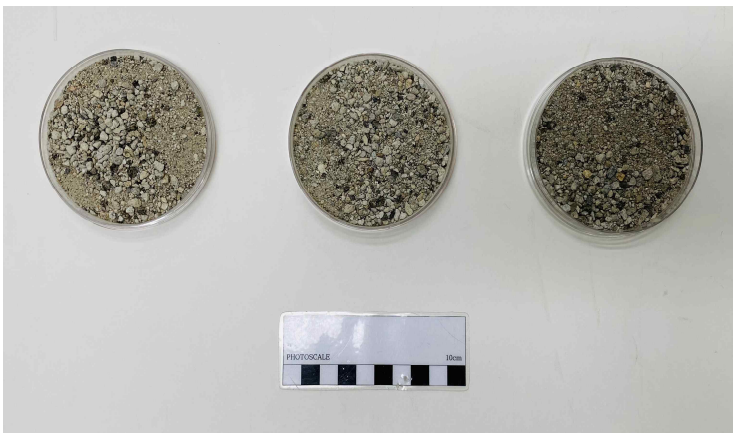
○ SCD-순환잔골재-물 반응을 유도하여 순환잔골재의 pH를 낮추는 실험을 수행하였으며, 중성화된 순환잔골재가 법적 기준치인 pH가 9.8 이하로 유지되는지를 실내 실험을 통하여 검증하였음. 순환골재보다 pH가 높은 순환잔골재를 본 실험에 사용함으로서, 본 순환잔골재 반응실험에서 중성화 효과가 있는 경우 본 실험 조건을 대부분의 순환골재에 적용 가능할 것으로 판단됨. 또한 순수 및 모사 포집 SCD의 중성화 효과가 큰 차이를 보이지 않을 경우, 포집 이산화탄소의 순도를 높이는 별도의 공정이 불필요함으로 경제적인 이점이 있을 것으로 판단됨

나. 실험재료

○ 양호한 입도 (콘크리트 표준시방서의 입도 표준 범위 : 잔골재의 조립률 (F.M. 2,3~3.1))의 시료를 위해 다음 표 (F.M. 3.1)를 참고하여 체가름 함

< 표준입도곡선 내 표준체에 따른 잔골재 중량 >

입자크기 (mm)	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15	0.075
무게 (g)	1.25	2.28	3.02	2.13	1.08	0.24



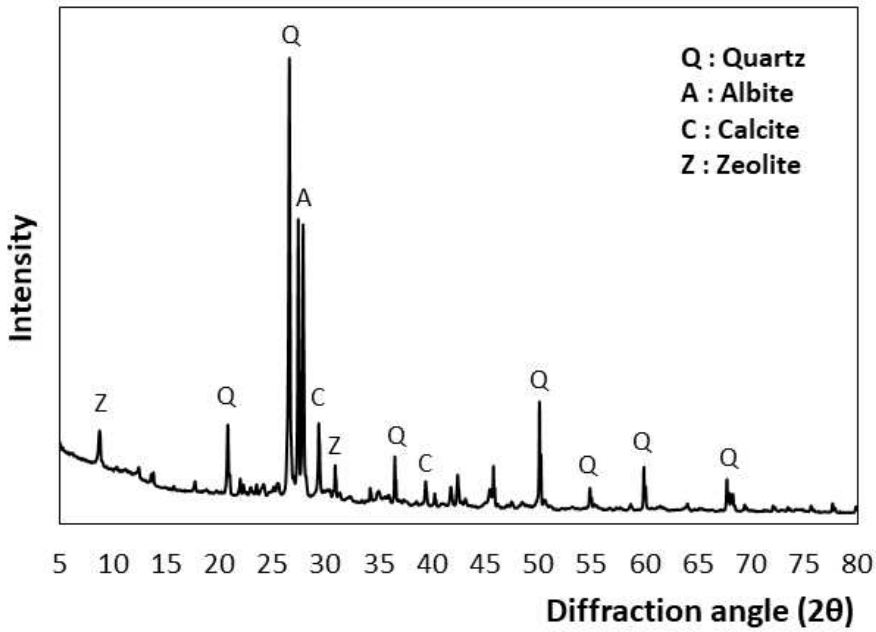
< SCD 반응용 순환잔골재 시료 >

○ 순환잔골재의 기초성분

- 순환잔골재의 SCD 반응 전과 후의 XRD 분석 결과에 따르면 대부분 Quartz와 Albite로 이루어져 있고 소량의 Calcite가 존재함을 확인하였음
- XRF 분석 결과로 순환잔골재가 다량의 SiO_2, CaO, Al_2O_3 성분 조성으로 이루어졌음을 알 수 있었으며 앞선 XRD 결과를 뒷받침함
- 반응 전 순환잔골재의 pH는 11.38로 강알칼리성을 나타냄

< SCD 반응전 순환잔골재의 XRF >

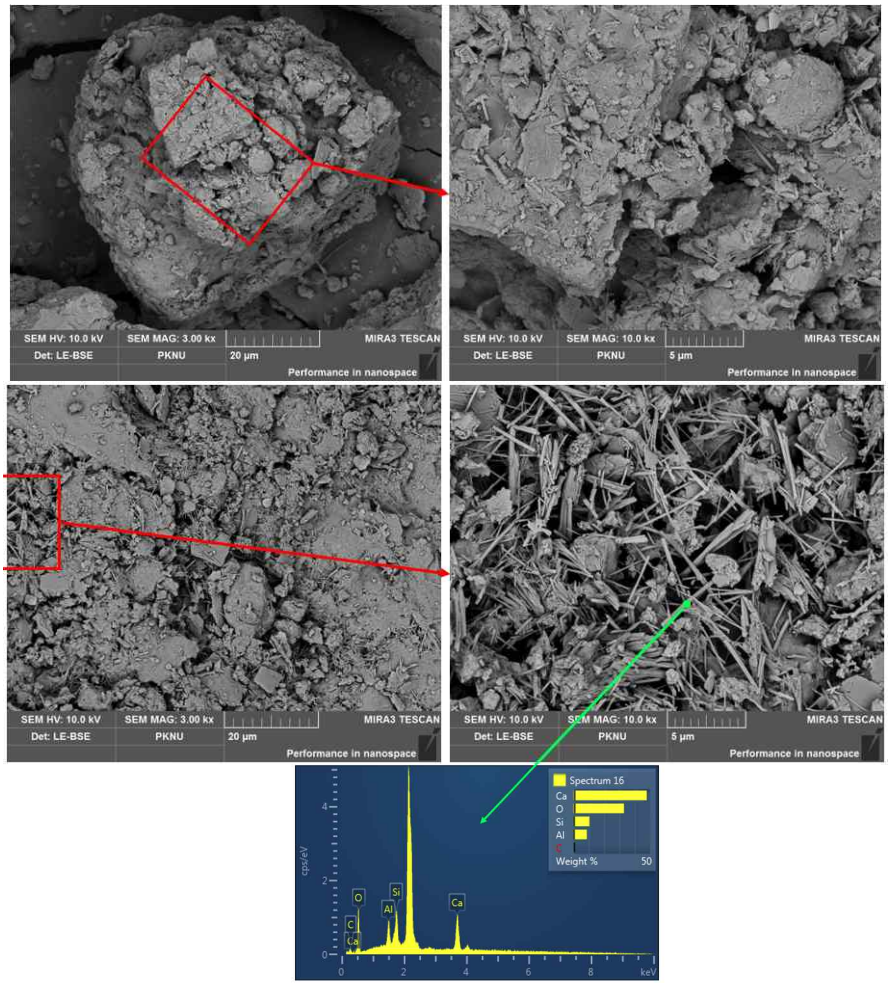
성 분	SiO_2	CaO	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	SO_3	TiO_2	P_2O_5	MnO
함 량 (%)	49.71	21.55	15.74	4.35	3.12	2.36	1.25	1.08	0.59	0.17	0.06



< SCD 반응전 순환잔골재의 XRD patterns >

○ 순환잔골재의 SEM-EDS 분석

- 순환잔골재의 SEM 이미지 촬영 결과, 육면체 구조의 calcite는 관측되지 않았으며, 다량의 침상구조가 발견되었음. 이는 에트링가이트로 판단되며, EDS 분석 결과에서 나타난 Si의 peak는 주변에 생성된 C-S-H 혹은 C-A-S-H에 의한 것으로 추정됨

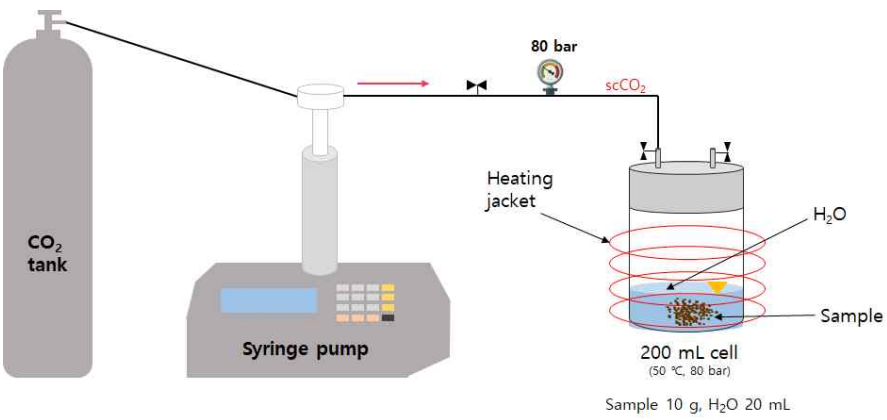


< SCD 반응전 순환잔골재 표면의 SEM 사진 및 EDS peak >

다. 실험방법

(1) SCD-물-순환잔골재 반응을 이용한 순환잔골재의 중성화

○ 순환잔골재 10 g과 2차 증류수 20 ml (시료:물=1:2, W/V)를 테플론 비이커 (100 ml 용량)에 넣고 고압용기 (스테인레스 강철 반응 셀) 내부에 결합시킨 후 SCD를 80 bar로 주입하고 히팅 자켓을 고압 셀 외부에 피복 후 50 ℃를 유지하며 시간 별 (3시간, 24시간)로 반응시킴



< 순환잔골재 SCD 반응 모식도 >

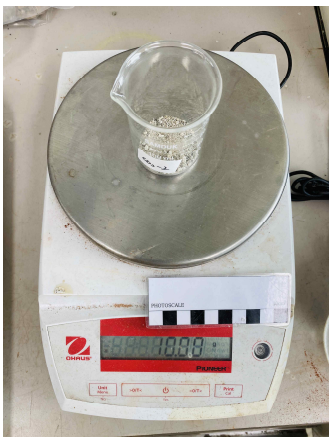


< SCD 반응 과정 >

○ 셀 내부에 주입된 SCD가 물로 용해되는 과정에서 물의 pH를 낮추고, 이에 의해 순환잔골재 내 수산화칼슘 ($Ca(OH)_2$)의 용해도 증가와 탄산칼슘 ($CaCO_3$)의 침전 증가를 유도함

(2) 중성화 처리된 순환잔골재의 pH 변화 분석

○ 순수 및 모사 포집 SCD와 반응에 의해 3시간 및 24시간 동안 중성화 처리된 순환잔골재의 pH 변화를 용출 시간 별로 측정하여 각 반응기체의 중성화 효과를 비교하였음



< pH 분석용 시료 적정 >



< 교반 후 정치 >

○ 분석조건 : 각 반응시간 별로 반응시킨 후, 순환잔골재를 고압 셀로부터 분리하여 3일간 50 ℃ 오븐에서 건조함. 건조된 시료 10 g를 증류수 50 ml와 혼합 (시료:물 = 1:5) 후, 10분 동안 150 rpm으로 교반하여 정치시킴. 이후 일정 시간 간격으로 용출수의 pH를 측정하였으며 정치하는 기간 동안 공기와의 접촉을 차단하기 위해 parafilm을 이용하여 밀봉하여 보관함

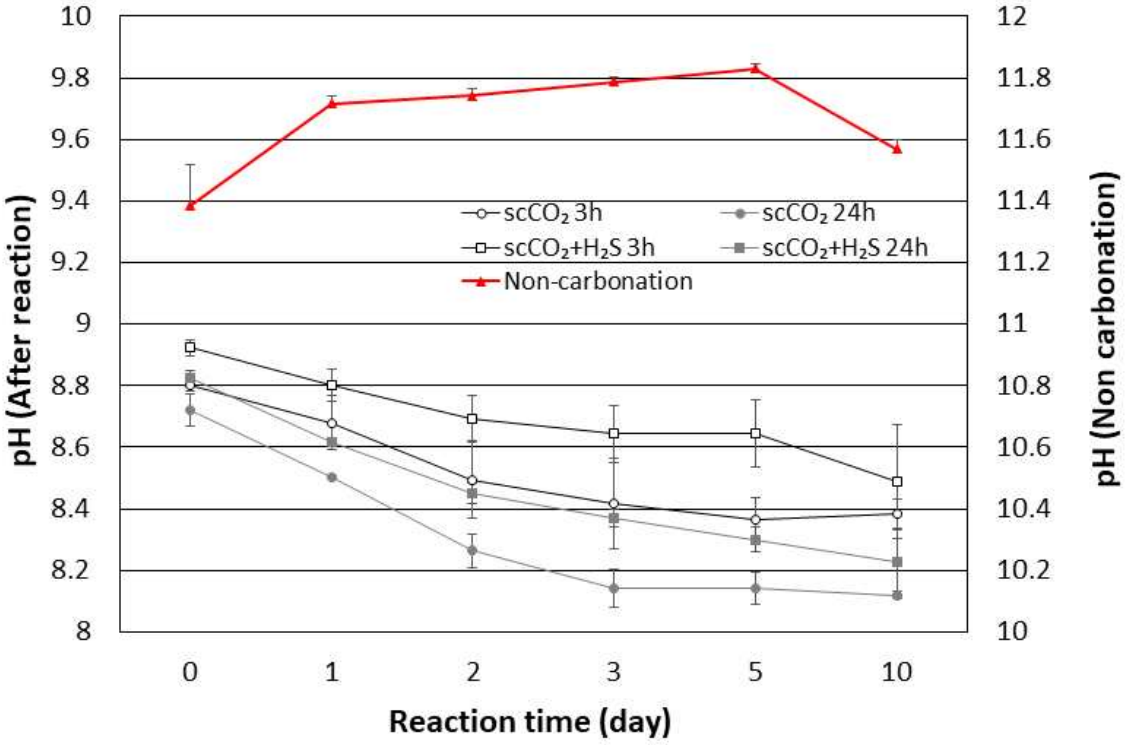
○ pH 측정구간 : 0일 (교반 직후), 1일, 2일, 3일, 5일, 10일 후로 구분하여 용출 시간에 따라 pH를 비교하였으며, 중성화 처리한 순환잔골재의 pH가 기준치인 9.8 이하를 나타내는지 확인함

라. 실험결과

(1) SCD 종류에 따른 성분 변화

○ SCD 반응에 의한 순환잔골재의 pH 저감 결과

- SCD 반응 처리한 순환잔골재를 대상으로 용출액의 pH를 용출 시간별로 비교하여, 반응 전/후 순환잔골재의 용출액 pH와 함께 아래 그림에 도시하였음
- 반응 전 순환잔골재의 pH는 측정기간 평균 11.67로 나타났으며, 11.33~11.83의 범위내로 측정되었음. 반면 순수 SCD 반응에 따른 pH 변화 결과, 3시간 반응 후에는 pH가 8.36~8.80 범위 (평균 8.52)까지 저감되었으며, 24시간 반응 시에는 8.12~8.72 범위 (평균 pH 8.31)까지 저감되었음. 모사 포집 SCD 반응의 경우 3시간 반응 시 pH가 8.49~8.92 범위 (평균 pH 8.70)까지 저감되었으며, 24시간 반응 후에는 8.23~8.82 범위 (평균 pH 8.46)까지 저감되었음



< SCD 반응 처리된 순환잔골재의 용출 시간별 pH 변화 >

- 순환잔골재의 SCD 반응에 있어서 반응시간이 길어짐에 따라 pH 저감 효과가 증가했으며, 순수 SCD가 모사 포집 SCD 보다 큰 pH 저감 효과를 나타냈지만 그 효과는 미미하여 모사 포집 SCD를 이용하여 실제 SCD 처리공정에 활용할 수 있을 것으로 판단됨
- 본 연구의 계획 구성과정에서 H_2S의 존재로 인하여 SCD 반응이 활발하게 이루어 질 것으로 예상하였음. 이는 H_2S가 CO_2보다 물에 용해도가 높으며, S의 경우 시멘트 복합체 내부에서 장기간의 반응이 진행되는 경우 황산칼슘의 생성 및 에트링가이트의 생성을 유도함. 따라서 SCD 내부에 H_2S 불순물이 존재하면 순환잔골재 내부의 균열 발생을 유도하여 반응을 촉진시킬 것으로 예측하였기 때문임
- 그러나 실제 실험을 진행한 결과 반대의 결과를 얻었음. 이는 실험 표본이 적고, H_2S 불순물의 혼입이 암석계열 광물의 반응성에 미치는 영향이 명확하게 밝혀져 있지 않은 상황임. 따라서 명확한 이유를 분석하기는 어려우나 1) H_2S가 물에 먼저 용해되고 별도의 stream을 형성하면서 CO_2와 함께 반응하지 않았거나[17)18)], 2) 최소 3시간~최대 24시간의 반응시간이 H_2S가 시멘트에 공격적인 반응을 일으킬 만큼 충분한 시간이 아니었기 때문으로 추정하고 있음
- SO_x 불순물이 혼입되면 암석계 광물로부터 많은 반응을 이끌어낼 수 있다는 기존 연구결과를[19)] 고려하면 실제 포집된 SCD의 반응성이 순수한 SCD의 반응성과 큰 차이가 없다는 것으로 결론지을 수 있음. 이는 본 연구에서 제안하는 SCD 공정을 위해 순도가 높은 CO_2를

17) Spycher, N., Oldenburg, C. M., 2014. Modeling CO_2-Brine-Rock Interaction Including Mercury and H_2S Impurities in the Context of CO_2 Geologic Storage. LBNL Paper LBNL-6586E http://www.escholarship.org/uc/item/25w794xv, (January, 2015).

18) Zheng, L., Spycher, N., Birkholzer, J., Xu, T., Apps, J., Kharaka, Y., On modeling the potential impacts of CO_2 sequestration on shallow groundwater: Transport of organics and co-injected H_2S by supercritical CO_2 to shallow aquifers, International Journal of Greenhouse Gas Control, v.14, pp.113-127, 2013

19) Pearce, J. K., Dawson, g. K. W., Law, A. C. K., Biddle, D., Golding, S. D., Reactivity of micas and cap-rock in wet supercritical CO_2 with SO_2 and O_2 at CO_2 storage conditions, Applied Geochemistry, v.72, pp.59-76, 2016

활용할 필요가 없음을 의미하므로 충분한 경제적 효과를 가짐

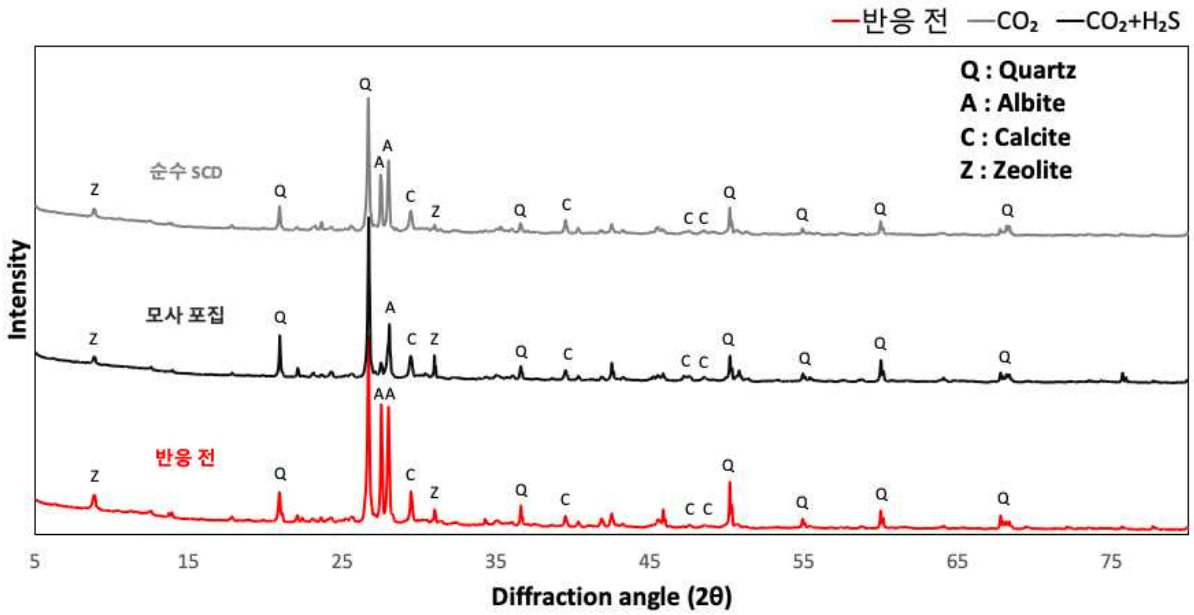
- 상기된 결과를 바탕으로 SCD 반응에 따른 순환잔골재의 pH 저감 효과는 크게 나타나 현재 건설폐기물 재활용 촉진에 관한 법률 시행령 개정안 (2013.12.13., 대통령령 제 24996호)에서 요구하는 pH 9.8 이하의 규준을 만족할 것으로 판단됨. 또한 SCD 반응에 의한 순환굵은골재의 pH 저감은 순환잔골재의 pH 저감보다 더 효과적일 것으로 사료됨
- 실제 순환잔골재는 pH를 높이는 모르타르 성분이 골재 표면에 분말 형태로 얇은 층을 형성하며 존재함. 순환잔골재의 경우 SCD 반응에 의한 급속한 표면 탄산화는 반응 후에도 내부에 잔존할 수 있는 알칼리성 물질의 추가 용출에 대하여 dissolution barrier 역할 및 탄산칼슘의 bicarbonate 반응에 의한 buffering 효과로 추가적인 pH 상승을 방지할 수 있을 것으로 판단됨. 이는 물과 CO_2와 맞닿는 순환골재 표면의 대부분이 $CaCO_3$로 덮여있기 때문에 발생하는 현상임

○ SCD 반응 전/후 순환잔골재 시료의 XRD 및 XRF 분석결과

- 순환잔골재의 SCD 반응 전과 후의 XRD 분석 결과는 아래에 도시하였음
- XRD peak는 SCD 반응 전/후로 큰 차이를 보이지 않음. 이는 광물상의 결정성이 매우 강한 골재의 특성으로 인해 상대적으로 결정성이 미약한 시멘트 수화생성물의 peak가 드러나지 않았기 때문으로 파악됨

< SCD 반응전/후 순환잔골재의 XRF 결과 >

성분 / 함량(%)		SiO_2	CaO	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	SO_3	TiO_2	P_2O_5	MnO
반응 전		49.71	21.55	15.74	4.35	3.12	2.36	1.25	1.08	0.59	0.17	0.06
반응 후	순수 SCD	52.42	20.80	14.50	4.05	2.79	2.45	1.38	0.87	0.52	0.15	0.07
	모사 포집 SCD	52.71	20.98	14.30	4.34	2.68	2.18	1.39	0.77	0.60	0.00	0.06

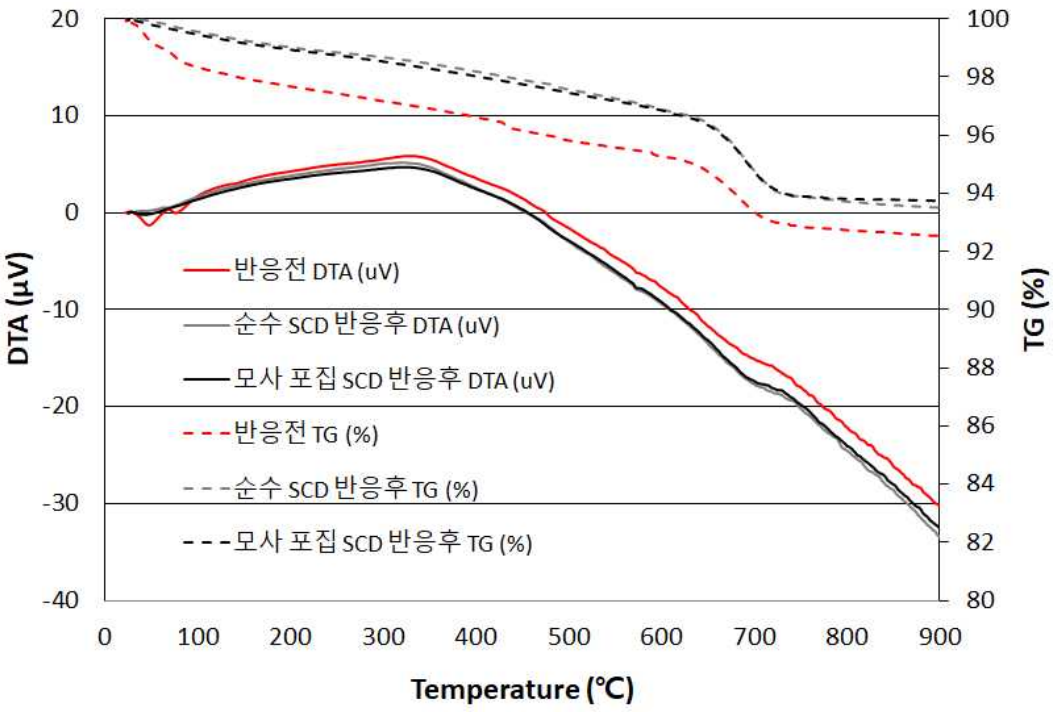


< SCD 반응전/후 순환잔골재의 XRD patterns >

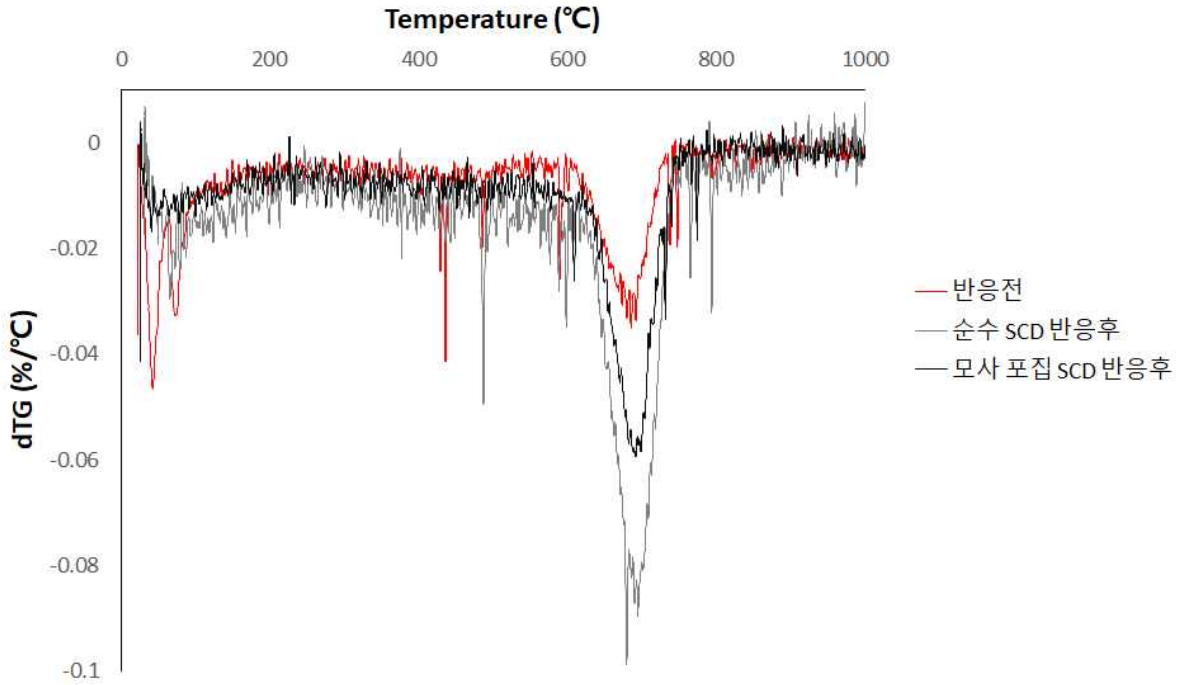
- XRF 분석결과에서 순수 및 모사 포집 SCD 반응 후 CaO 성분의 상대적인 감소를 토대로 SCD 반응 과정에서 Ca 성분의 용해가 발생하였고, 그 중 일부가 결정화되지 못한 것으로 판단됨. 또한 시료 전반에 걸쳐 XRF 결과에서 CaO 조성이 높은 데 비해 XRD 그래프 상에서 Ca 성분광물의 함량이 적게 나타나 순환잔골재에 비결정질의 calcium (-alumina) silicate hydroxide (C-(A)-S-H)가 다량 존재할 것으로 추측됨

○ TG/DTA

- 순환잔골재의 SCD 반응 전과 후 (3시간 반응) 시료의 시차열과 열중량 분석 (TG/DTA)을 이용하여, 온도상승에 따른 시료의 중량 및 열량 변화를 파악하고, 시료내 탄산칼슘 (calcite)의 생성량을 정량적으로 확인하고자 하였으며, 분석 결과를 아래 그림에 나타냄
- DTG 결과의 450-550 °C 온도 구간에서 반응 전/후 시료의 중량변화가 발생하는 것으로 미루어보아 시료 내외부에 수산화칼슘 ($Ca(OH)_2$) 성분이 남아있는 것으로 판단되며, 시험체 중량변화율은 약 2.366~2.620 % 범위로 확인됨
- 하지만 순수 및 모사 포집 SCD 반응 후, calcite 함량이 반응 전 대비 증가하는 모습이 확인됨. 반응 전 시료 대비 순수 SCD의 경우 1.24배, 모사 포집 SCD의 경우 1.20배 증가하는 것으로 나타나 두 반응기체에 따른 탄산화 효율은 큰 차이를 나타내지 않음
- 기존에 존재하던 수산화칼슘 성분 함량의 큰 변화 없이 탄산칼슘의 생성된 것에는 순환잔골재 내 조장석 (albite)과 무정형의 calcium (-alumina) silicate hydroxide (C-(A)-S-H)의 용해로 인한 Ca 유출이 가장 큰 원인으로 사료됨
- 따라서 순수 및 모사 포집 SCD 반응 모두 탄산화 효율에 대해 큰 차이 없이 유사한 양상을 나타내어 모사 포집 SCD의 현장 적용이 용이할 것으로 판단됨



< 순수 및 모사 포집 SCD에 따른 반응전/후 순환잔골재의 TG/DTA >



< 순수 및 모사 포집 SCD에 따른 반응 전/후 순환잔골재의 DTG >

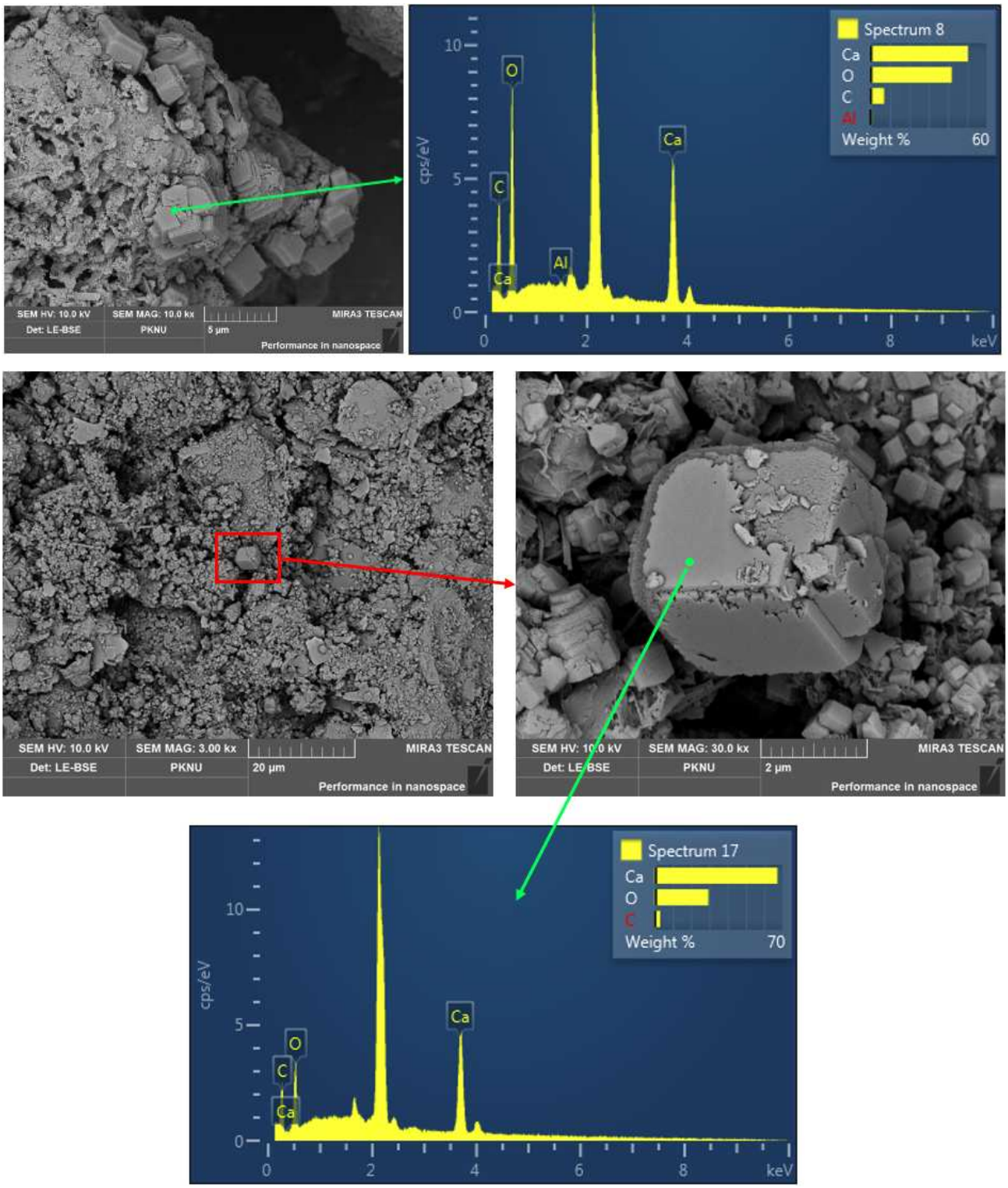
< SCD 반응에 따른 순환잔골재의 Calcium hydroxide 존재량 및 calcium carbonate 생성량 >

Type	Type of SCD reaction	Weight reduction (%)		Amount of Calcium hydroxide (%)	Amount of Calcium carbonate (%)
		at 450-550℃	at 600-800℃		
Without SCD treatment		0.5855	2.544	2.407	5.781
Recycled aggregate	순수 SCD	0.6373	3.165	2.620	7.194
	모사 포집 SCD	0.5755	3.044	2.366	6.918

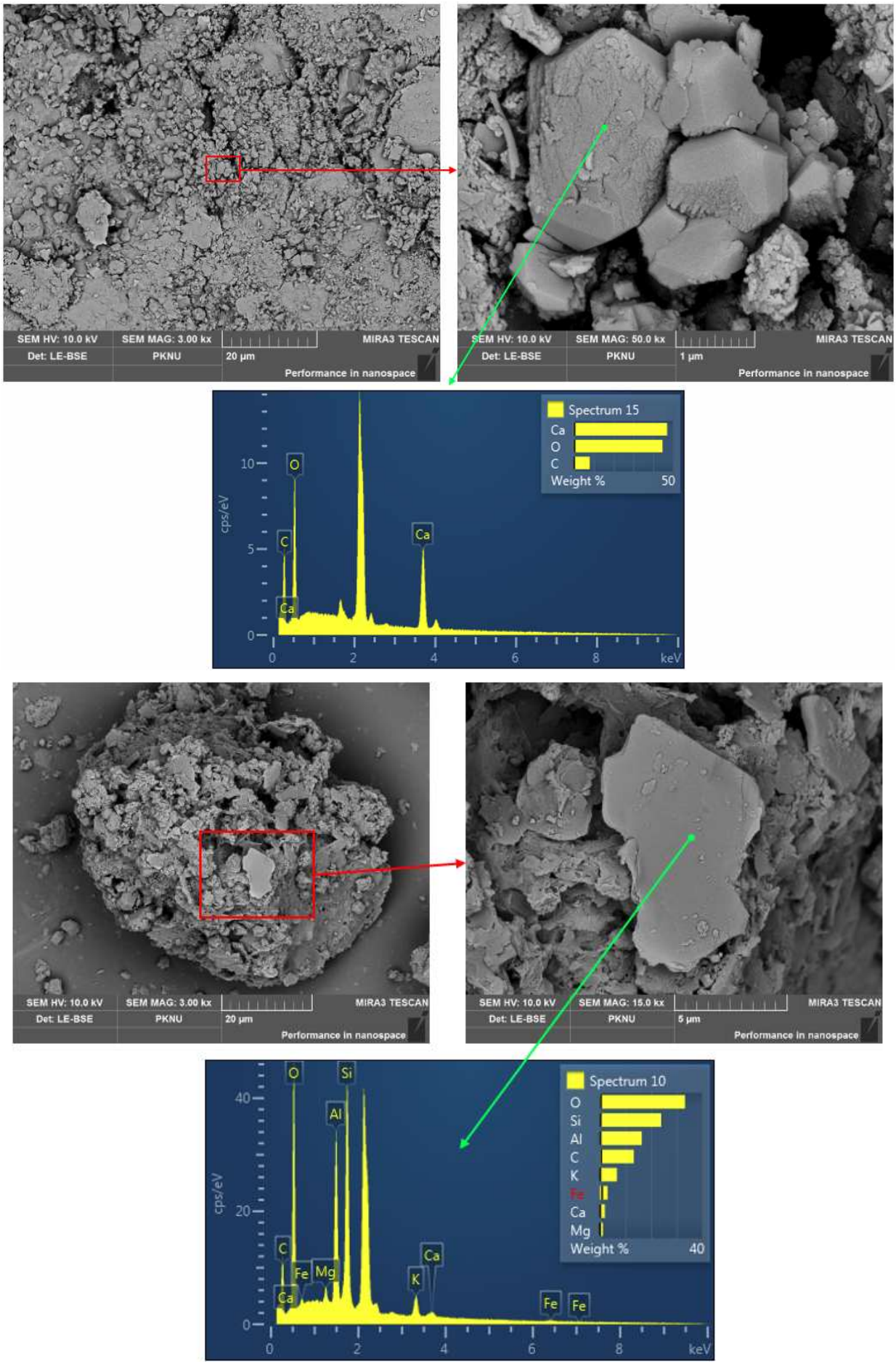
* 400-550 ℃ : $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ (gas)
* 550-800 ℃ : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (gas)
* 모르타르 내부에 존재하는 잔골재의 양이 시료마다 상이할 수 있어, 완벽한 정량적 데이터로 신뢰하기는 어려움. 하지만 반응방법의 차이에 의한 탄산칼슘 석출량 차이는 명백하게 확인 가능함. 이를 통해 상대적 비교 가능함

○ SEM 및 EDS 분석

- 순환 및 모사포집 SCD 반응 후 순환잔골재의 SEM 촬영 이미지를 아래에 나타내었음
- 반응 전 시료와 동일한 배율로 확대하였을 때, 반응 전 시료에서 관측되지 않던 다량의 육면체 구조의 결정이 형성되었음. 이들 결정의 EDS 분석 결과 주 성분은 Ca, C, O로 이루어져 calcite로 판단됨. 또한 SCD 반응 과정에서 반응 전 다량으로 발견된 침상구조가 파괴됨
- 모사 포집 SCD를 이용해 반응한 시료에 대해서도 다량의 calcite가 시료 표면에 형성되었지만, 상대적으로 매끈한 형태를 띠는 표면이 존재한다는 차이점이 있었음. 이러한 형태의 표면은 EDS 분석결과 Ca가 거의 용출되고 남은 hydrous alumino silicate로 추정됨



< 순수 SCD 반응 후 순환잔골재 표면의 SEM 사진 및 EDS peaks >



< 모사 포집 SCD 반응 후 순환잔골재 표면의 SEM 사진 및 EDS peaks >

3. 제강슬래그 안정화

가. 실험개요

○ SCD를 이용한 제강슬래그 중성화를 위해 SCD-제강슬래그-물 반응을 유도하여 제강슬래그의 pH를 저감시키는 실내 실험을 수행하였으며, 특히 현장에서 다량의 제강슬래그 중성화를 위해 처리 시간을 단축시키고 안정화된 제강슬래그를 확보할 수 있는 SCD 처리 기술을 검증하고자 함

○ 본 실험은 SCD 반응 과정에 의한 미세기포의 형성에 의해 용해 반응 및 광물화 반응을 촉진함으로서 제강슬래그의 중성화 시간을 단축시키고 효율을 증대시킬 수 있다는 개념 모델로부터 착안되었음

나. 제강슬래그

○ 원재료의 종류

- SMS-A : 6개월 이상의 에이징을 거친 제강슬래그이며 전로 및 전기로 슬래그가 혼합됨
- SMS-B : 전로 슬래그
- SMS-C : 전기로 슬래그

○ 제강슬래그의 화학적 조성을 파악하기 위해 XRF 분석을 실시하였으며, 이 때 사용된 분석장비는 x-ray fluorescence spectrometer(Shimadzu, Japan, XRF-1700)를 사용함

○ XRF 분석결과 모든 제강슬래그의 CaO 함량이 높은 것으로 나타남. 특히 SMS-B의 경우 CaO 함량이 54 %로 절반 이상을 차지하는 것으로 나타남. Fe_2O_3의 함량은 SMS-A가 26 %, SMS-B는 19 %로 나타났으며, SMS-C는 34 %로 다른 제강슬래그보다 높은 것으로 나타남. 제강슬래그 SMS-B의 SiO_2 함량은 13 % 정도로 구성되어 있는 것으로 나타남

< 제강슬래그의 구성성분 >

(단위: %)

산화물	SMS-A	SMS-B	SMS-C
CaO	42.26	54.11	40.99
Fe_2O_3	26.15	19.55	34.62
SiO_2	16.04	13.20	10.74
MgO	4.42	5.90	4.17
Al_2O_3	3.98	1.55	3.12
MnO	2.93	2.31	3.37
P_2O_5	2.25	2.05	1.05
TiO_2	0.76	0.68	0.55
V_2O_5	0.53	-	-
SO_3	0.41	0.20	0.33
Cr_2O_3	0.26	0.34	0.93

○ KS F 2527 “콘크리트용 골재”에서 규정하는 전기로 산화 슬래그 골재의 CaO 함량은 40 % 이하, FeO 함량은 50 % 이하, MgO 10 % 이하, 염기도 (CaO/SiO_2) 비율 2.0 이하로 규정하고 있음. 전로 슬래그에 대한 규준은 존재하지 않는 상태임. 전로 슬래그가 포함된 SMS-A, SMS-B 및 전로 슬래그인 SMS-C는 모두 CaO 함량 및 염기도 부분에서 규준을 만족하지 못하는 것으로 나타남 (염기도가 모두 2를 넘어서는 것으로 나타남). 따라서 이들 제강슬래그를 별도의 처리과정 없이 콘크리트용 골재로 사용하는 것은 위험할 것으로 사료됨

다. 실험방법

○ 제강슬래그의 초임계 반응 조건은 시멘트 페이스트를 통한 연구[20]에서 도출된 조건을 사용함

○ 시멘트 페이스트 시험에서 가장 좋은 효과 및 변수가 발생하지 않은 80 ℃에서 반응을 진행하였음. 압력조건은 시멘트 페이스트 실험 결과 압력에 따른 결과 차이는 미미하였으므로 100 bar로 설정하였으며 반응 시간은 24시간으로 하였음

○ 제강슬래그와 SCD 반응 후 탄산화 반응을 분석하기 위하여 물리적 특성, 광물학적 상변화, 열중량 분석 및 pH를 측정하여 반응 전·후를 비교 분석함

라. 실험결과

(1) 광물학적 특성 분석

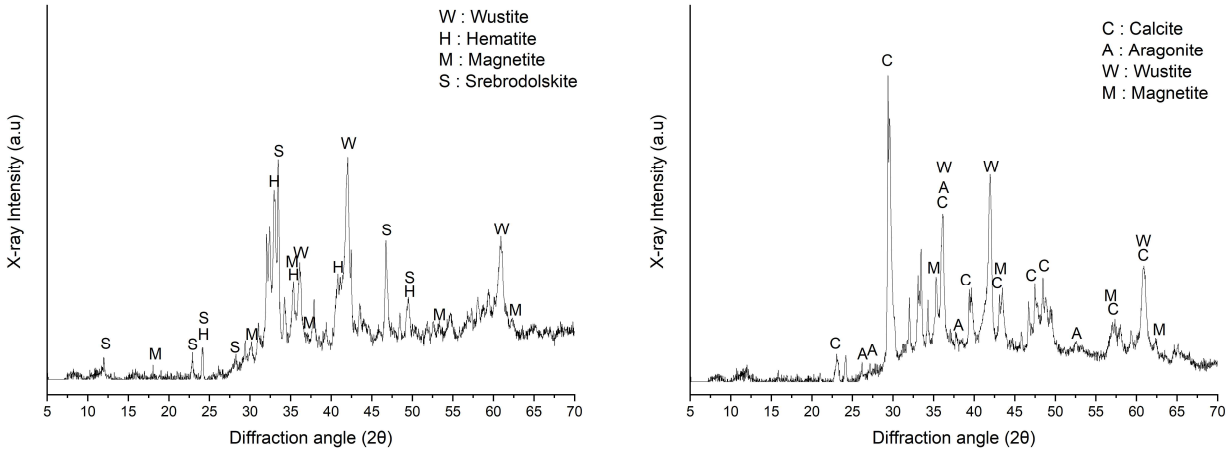
○ SCD와 반응한 제강슬래그의 광물학적 특성을 분석하기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 분석장비는 x-ray diffractometer (Rigaku, Japan, Ultima Ⅳ)를 사용하여 회절각 2θ 5～70° 영역을 스캐닝하여 분석하였음

○ SCD와 반응 전의 SMS-A에서는 Portlandite 및 Lime 관찰되지 않음. 이는 $Ca(OH)_2$가 존재하지 않는 것을 의미하나, Calcite 및 Aragonite 또한 관찰되지 않아 완전히 탄산화 된 것은 아닌 것으로 판단됨. C_4AF (Srebrodolskite), Magnetite, Wustite, Hematite 등 산화철 계열 광물들이 관찰됨. 매우 미량의 Calcite (회절각 29.4°)가 존재하는 것도 확인되었으나, Portlandite의 존재유무는 명확하게 확인되지 않음. SCD와 반응 후의 SMS-A의 XRD 패턴에서는 반응전에는 관찰되지 않았던 Calcite 및 Aragonite가 관찰되었으며, 이는 SCD와 반응 후 탄산화가 된 것을 의미함

○ SMS-B의 XRD 패턴 분석 결과 SMS-A에서는 명확하게 관찰되지 않았던 Portlandite가 관찰됨. 매우 명확한 결정상의 피크를 가지는 것을 확인함. SMS-A의 경우는 충분한 에이징 과정을 거쳐 Portlandite가 명확하게 관찰되지 않았던 것으로 생각되며, SMS-B는 상대적으로 에이징 기간이 짧아 Portlandite가 발견된 것으로 판단됨

○ 반응 전의 시료에서 약한 free lime의 피크가 관찰되었음. 또한 Periclase (MgO)의 피크가 관찰됨. Periclase의 피크는 상당히 선명하게 나타나 상당량이 존재함을 알 수 있음. Lime 및 Periclase는 제강슬래그의 팽창반응을 일으킬 수 있는 물질로 유의해서 관찰할 필요가 있음

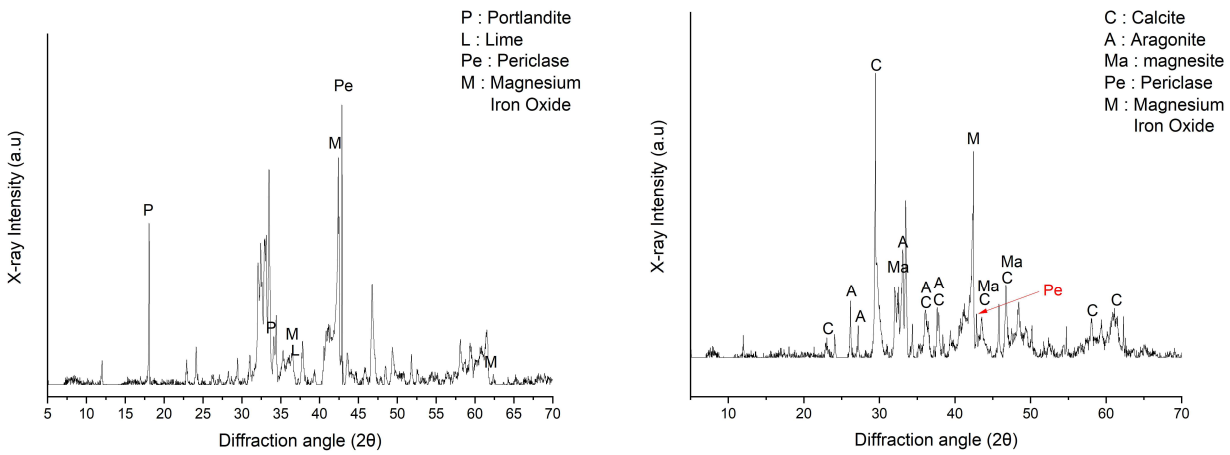
20) Park, J.W., Kim, J. H., Lee, M. H., Chung, C. W., Carbonation Mechanism of Hydrated Cement Paste by Supercritical Carbon Dioxide, Journal of the Korea Institute of Building Construction, v.18 n.5, pp.403-412, 2018.10



(a) SCD 반응 전 (b) SCD 반응 후

< SMS-A의 XRD patterns >

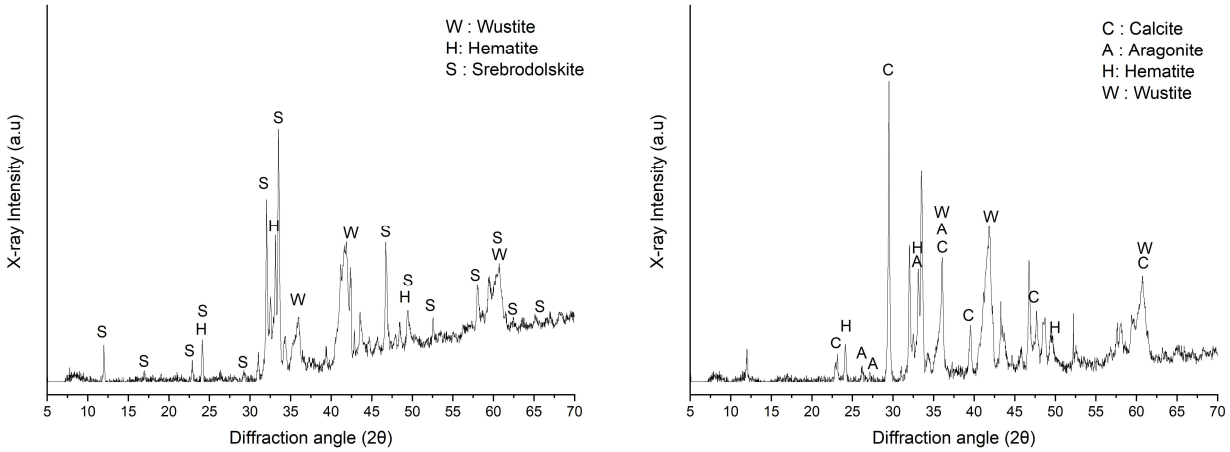
○ SCD와 반응한 후의 SMS-B의 XRD 패턴에서는 free Lime 및 Portlandite의 peak가 사라졌으며, 탄산화반응이 일어나 $CaCO_3$ 광물인 Calcite 및 Aragonite가 관찰됨. 또한 Magnesite ($MgCO_3$)가 형성된 것으로 보이며 이는 Periclase와 SCD간의 반응으로 인한 것으로 사료됨. Dolomite (Ca $Mg(CO_3)_2$)의 형성은 명확하게 확인되지 않았으며, Calcite 옆에 미세한 peak가 생성된 것으로 볼 때, Mg를 함유한 Calcite도 함께 생성된 것으로 판단됨. 또한 일부의 Periclase가 미반응인 상태로 남아 있는 것이 확인됨. SMS-A와 마찬가지로 SMS-B 또한 상당한 수준의 탄산화가 진행된 것으로 보임



(a) SCD 반응 전 (b) SCD 반응 후

< SMS-B의 XRD patterns >

○ SMS-C의 XRD 패턴은 SMS-A와 같이 Portlandite 및 Lime 관찰되지 않음. 그러나 반응 후 Calcite 및 Aragonite peak이 관찰되었으므로, SMS-C 제강슬래그 또한 SCD에 의한 탄산화 반응이 진행된 것으로 판단됨



(a) SCD 반응 전 (b) SCD 반응 후

< SMS-C의 XRD patterns >

○ 제강슬래그와 SCD 반응 전·후 XRD 패턴 분석 결과 반응전에는 Portlandite 및 Lime의 존재 유무와 관계없이 반응 후 Calcite가 형성되는 것으로 나타남. 이는 비결정질의 실리케이트 구조물에 존재하던 칼슘으로부터 추가 용출이 발생하였다는 것을 의미함. 이러한 현상은 6개월 이상의 에이징 과정을 거친 SMS-A에서도 관찰되었으며, 대기 중에서의 에이징 만으로는 충분한 탄산화가 진행되지 않음을 의미함

(2) 기초 성분 변화

○ SCD와 반응한 제강슬래그의 물리적 특성 변화를 분석하기 위해 흡수율, 겉보기 밀도, 진 밀도를 측정함. 흡수율 및 겉보기 밀도는 KS F 2504 “잔골재의 밀도 및 흡수율 시험방법”을 참고하였으며, 진 밀도는 pycnometer (Mircomeritics, USA, AccuPyc II 1340)를 사용하여 측정하였음

< 제강슬래그의 물리적 특성 >

구분 \ 종류	SMS-A		SMS-B		SMS-C	
	반응전	반응후	반응전	반응후	반응전	반응후
흡수율 (%)	1.40	1.76	1.78	2.52	0.82	1.25
겉보기 밀도 (g/cm^3)	3.39	3.33	3.07	3.15	3.65	3.47
진 밀도 (g/cm^3)	3.67	3.50	3.41	3.54	3.92	3.80

○ SMS-A의 흡수율은 1.40 %, 겉보기 밀도는 3.39 g/cm^3, 진 밀도는 3.67 g/cm^{3}로 측정되었음. SCD와 반응한 SMS-A의 흡수율은 1.76 %, 겉보기 밀도 3.33 g/cm^3, 진 밀도는 3.39 g/cm^{3}로 나타남. 진 밀도의 감소는 제강슬래그의 주요 구성 광물 성분보다 밀도가 낮은 Calcite 및 Aragonite의 생성에 의한 것으로 볼 수 있으며, 흡수율의 증가는 팽창반응을 일으킬 수 있는 물

질의 반응으로 인한 미세 균열이 발생하였기 때문으로 판단됨. 겉보기 밀도는 진 밀도의 감소 및 흡수율의 증가에 따라 다소 감소한 것으로 나타남

○ SCD와 반응한 SMS-B의 흡수율은 1.78 %에서 2.52 %로 증가하였으며, 겉보기 밀도는 3.07 g/cm^{3}에서 3.15 g/cm^{3}로 증가하였음. 진 밀도는 3.41 g/cm^{3}에서 3.54 g/cm^{3}로 증가한 것으로 나타남. SCD 반응 후 진 밀도의 증가는 시료 내부에 존재하는 Portlandite가 반응하여 Calcite, Aragonite, Magnesite 등으로 변이된 것에 의한 것이며, 겉보기 밀도의 증가 또한 진 밀도의 증가에 기인한 것으로 판단됨

○ SCD와 반응한 SMS-C의 흡수율은 0.82 %에서 1.25 %로 변함. 겉보기 밀도는 3.65에서 3.47, 진 밀도는 3.92 g/cm^{3}에서 3.80 g/cm^{3}로 측정됨. SCD와의 반응으로 균열이 발생한 것으로 추정됨. SMS-A와 마찬가지로 진 밀도가 감소하면서 겉보기 밀도도 함께 감소하였음

(3) 열중량(TGA) 분석

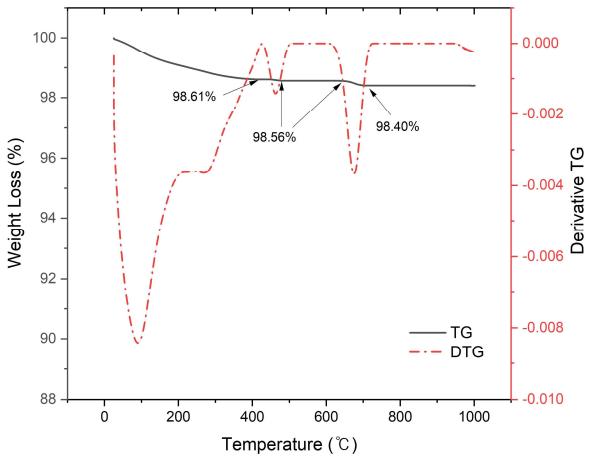
○ SCD와 반응한 제강슬래그의 열분해 특성을 파악하기 위하여 TGA 분석을 실시하였음. TGA 분석은 Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analyzer (Bruker axs, Germany, TG-DTA 2020) 사용함

○ 일반적으로 수산화칼슘은 450～500 °C 영역에서, Calcite는 700～800 °C에서 분해가 일어나는 것으로 알려져 있으므로 이때의 TGA 그래프를 분석할 경우 정량분석이 가능함. CO_2 흡수량 산정은 시멘트 페이스트 실험과 마찬가지로 TGA 그래프를 미분한 DTG 그래프에서 single or convoluted decarbonation 피크의 면적을 계산하여 최종 잔류중량 (residual mass)으로 나눠서 re normalize 하여 단위를 g/100g 로 환산하였음

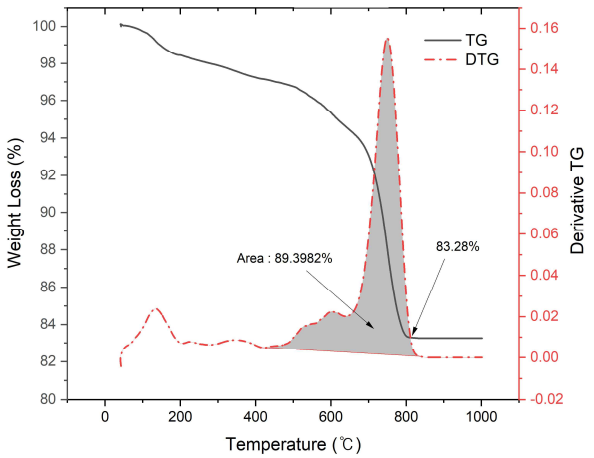
○ 반응이 종료된 제강슬래그의 최종 중량은 수분의 증발, dehydroxylation 및 decarbonation이 모두 종료 된 후의 중량이므로, 제강슬래그 생산 즉시의 중량에 가장 근접하다고 볼 수 있음. 따라서 최종 잔류중량을 기준으로 제강슬래그의 CO_2 흡수량을 계산하면, 제강슬래그 단위중량 당 CO_2의 흡수량을 산정할 수 있음

○ SMS-A의 TGA 분석결과 SCD 반응 전에는 매우 미량의 수산화칼슘 (0.05 %) 및 탄산칼슘이 존재하는 것으로 확인됨

○ SCD 반응 후 TGA 그래프에서는 700～800 °C 영역에서 변곡점이 발생하였으며, 이때의 중량 감소율은 10.36 %로 확인됨. 이는 SMS-A가 SCD와 반응 후 생성된 calcite가 분해되었음을 의미하므로 탄산화가 진행된 것으로 판단됨. SMS-A 제강슬래그의 경우 100 g 당 17.95 g의 CO_2를 흡수할 수 있는 것으로 나타남



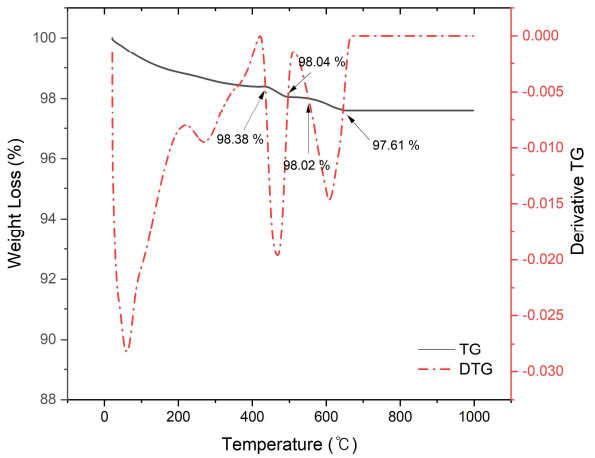
(a) SCD 반응 전



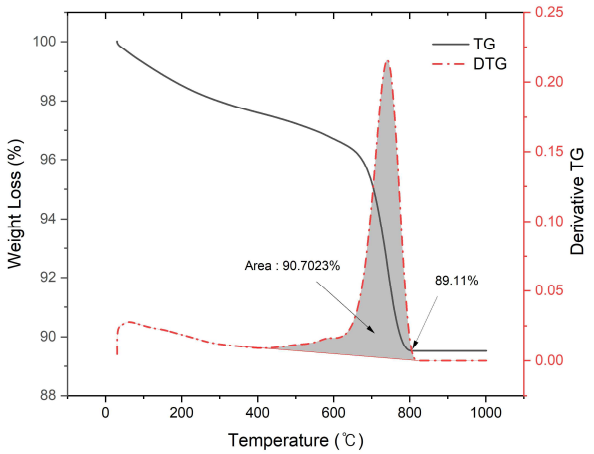
(b) SCD 반응 후

< SMS-A의 TGA 분석결과 >

○ SMS-B의 TGA 분석결과 450 °C 부근에서 중량손실이 발생하였으며, 이때 중량 감소율은 0.34 %로 나타남. 이는 SMS-B에 존재하던 수산화칼슘이 분해되었음을 의미하며, XRD 분석결과 SMS-B에서만 Portlandite가 관찰되었던 것과 동일한 경향을 나타냄. SCD 반응 후의 TGA 분석 결과 반응 전 450 °C 영역에서 나타났던 변곡점이 사라졌으며, 700~800 °C 영역에서 0.41 %의 중량손실이 발생하였음. 이는 SMS-B가 SCD와 반응 후 존재하고 있던 탄산칼슘 계열 결정 (Calcite, Mg-bearing Calcite, Aragonite)들로부터의 탈탄산반응에 의한 것임



(a) SCD 반응 전



(b) SCD 반응 후

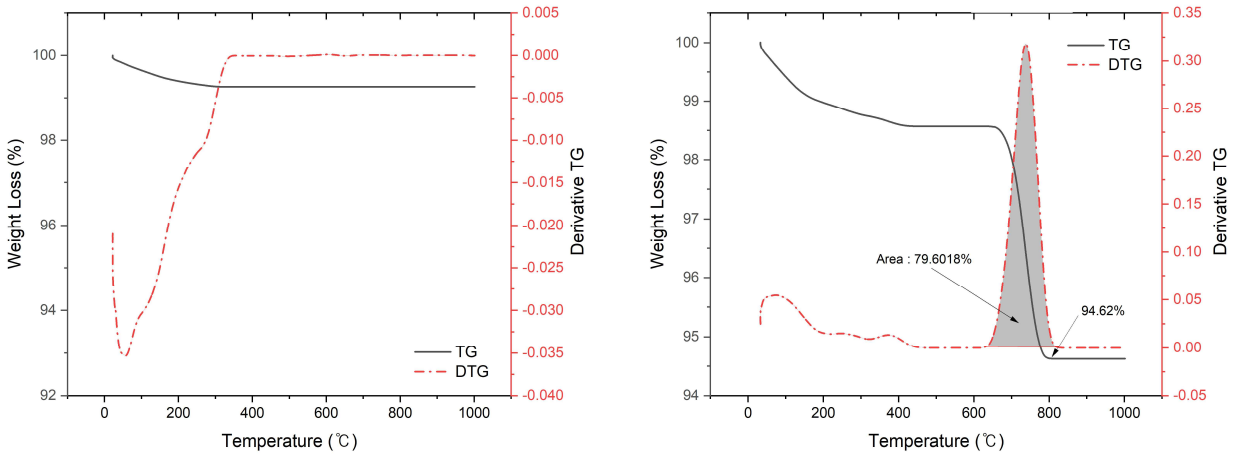
< SMS-B의 TGA 분석결과 >

○ SCD 반응 후 TGA 그래프에서는 700~800 °C 영역에서 변곡점이 발생하였으며, 이때의 중량 감소율은 6.59 %로 확인됨. 이는 SMS-B가 SCD와 반응 후 생성된 calcite가 분해되었음을 의미하므로 탄산화가 진행된 것으로 판단됨

○ TGA 데이터로부터 Magnesite 및 Dolomite의 존재 여부를 확인하기 어려움. Magnesite의 경우 350 °C 영역에서 열분해가 발생하나 명확하게 드러나지 않았으며, Dolomite의 경우 탄산칼슘과

열분해 온도가 유사해 구분이 어려움. 두 광물 모두 CO_2를 함유하므로 SMS-B 제강슬래그의 경우, TGA 데이터를 DTG 데이터로 변환하여 350 °C 에서부터 반응이 완료되는 시점인 약 750 °C 까지의 면적을 산정하여 제강슬래그의 CO_2 흡수 총량을 산정함. SMS-B의 CO_2 흡수량은 100 g 당 11.08 g 으로 계산되었음

○ SMS-C의 TG/DTA 분석결과 구조체 내부에 존재하던 미량의 수분의 증발로 인한 중량손실 이외에는 특정 반응에 의한 중량손실이 발생하지 않은 것으로 확인됨. SCD와 반응 후의 TG/DTA 분석결과 다른 제강슬래그와 동일하게 700～800 °C 영역에서 변곡점이 발생하였으며, 이때 중량감소율은 3.92 %로 확인됨. 그러나 SMS-C의 경우 다른 반응생성물의 확인이 어려워, calcite 계열 광물의 열분해 온도인 600～800 °C 영역을 기준으로 CO_2 흡수량을 산정하였음. 이때의 CO_2 흡수량은 100 g 당 4.53 g 으로 가장 낮은 CO_2 흡수량을 가지는 것으로 나타남



(a) SCD 반응 전 (b) SCD 반응 후

< SMS-C의 TGA 분석결과 >

○ SCD 반응 전·후 제강슬래그의 XRD 및 TG/DTA 분석결과는 거의 유사한 경향을 가지는 것으로 나타남. SMS-A 및 SMS-C에서는 Portlandite, Lime, 및 Periclase 결정상이 관찰되지 않았으며, SCD와 반응 후에는 Calcite가 생성되는 것으로 나타남. 이는 XRD에서 peak 및 TG/DTA 분석에서의 700～800 °C 영역에서의 분해가 발생한 것이 확인되었음. SMS-B에서 유일하게 반응 전 XRD에서 Portlandite가 관찰되었으며, TG/DTA에서 450 °C 부근에서 분해가 관찰되었음. SCD와 반응 후 Calcite 및 Aragonite가 관찰되었으며, 다른 제강 슬래그와 마찬가지로 Calcite의 분해가 확인되었으나, Calcite의 분해율은 SMS-A가 가장 높은 것으로 나타나 탄산화가 가장 많이 진행된 것으로 판단됨

(3) pH 변화

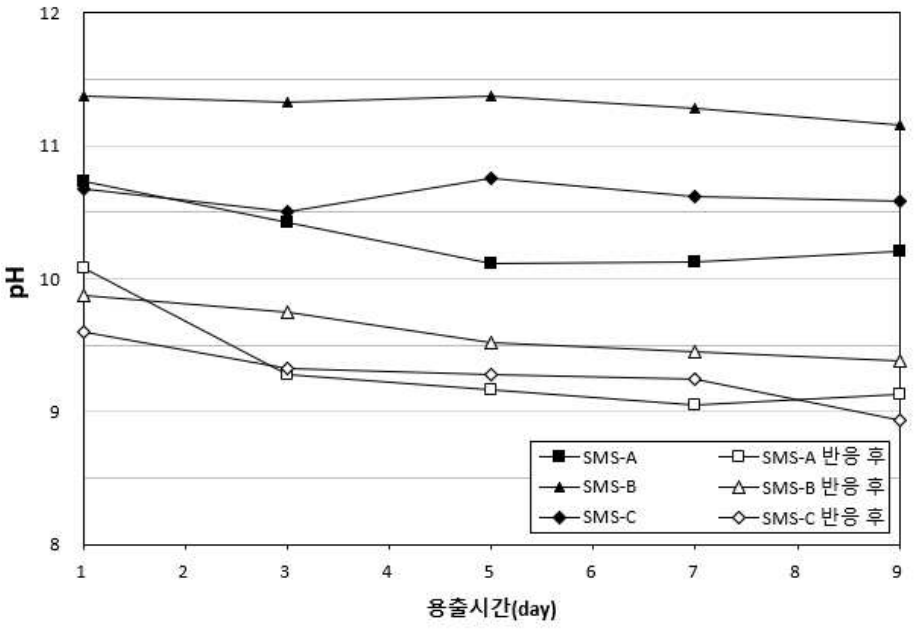
○ SCD 반응에 따른 제강슬래그의 탄산화를 평가하기 위하여 pH를 측정하였으며, 사용된 장비는 pH meter (Thermo Fisher Scientific, USA, Orion Star A211) 임

○ pH 측정은 환경부고시 토양오염공정시험기준 (ES 07302.1a, 국립환경과학원고시 제2017-22호, 2017.08)[21]의 pH 측정법을 준용하여 실시하였으며, 50 ml 비커에 시료:증류수를 1:5 비율로 배합하여 10일간 pH를 측정하였음

○ SCD와 반응 전 제강슬래그의 초기 pH는 SMS-A가 10.73, SMS-B는 11.37, SMS-C는 10.68로 측정되어 10.6 이상의 높은 pH를 가지는 것으로 나타남. 이후 약간의 pH 감소는 관찰되었으나, 10일 이후에도 10.21～11.15 수준의 pH가 계속 유지되는 것으로 나타남

○ SCD와 반응 후의 제강슬래그는 반응 전보다 pH가 감소하는 것으로 나타남. SMS-A의 경우 측정 초기에 최대 10.08로 측정되었으며, SMS-B의 경우 반응 전보다 pH가 1.49 감소하여 가장 큰 감소율을 나타냄. 이후 모든 제강 슬래그의 pH는 지속적으로 감소하여, pH가 감소하지 않고 유지되던 반응 전과는 다른 경향을 가지는 것으로 나타남. 측정 10일차에 SMS-A의 pH는 반응 전후 10.21에서 9.13으로 1.08 감소하였으며, SMS-B는 11.15에서 9.38로 1.77이 감소하였음. SMS-C의 측정 10일차에서의 반응 전·후 pH는 10.58에서 8.94로 1.64 감소하였음

○ pH 측정결과 모든 제강슬래그가 SCD와 반응 후 pH가 8.94～9.38로 감소하였으며, pH 회복 현상은 관찰되지 않는 것으로 나타남



< SCD 반응에 따른 제강슬래그의 pH 변화 >

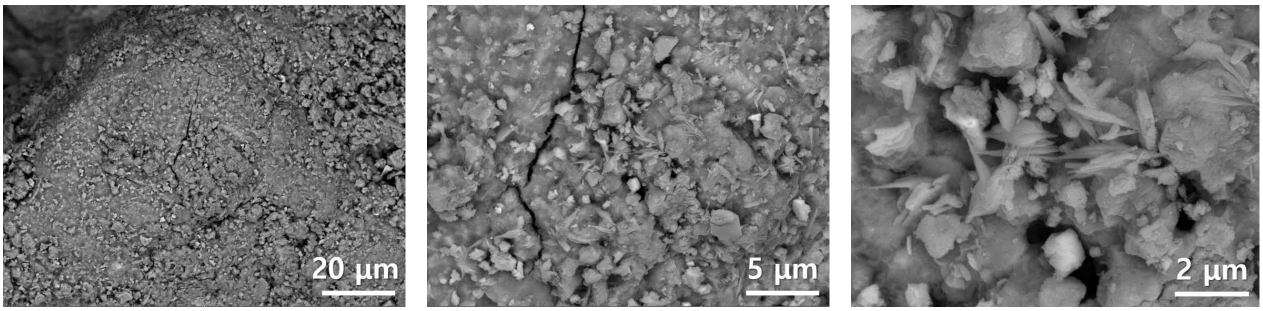
(4) SEM 이미지

○ 비교적 에이징 기간이 짧은 SMS-B 제강슬래그에 대해 SCD 반응 전·후의 미세구조 변화를 Field Emission Scanning Electron Microscope (TESCAN, Czech Republic, MIRA 3 LMH In-Beam

21) 토양오염공정시험기준 (ES 07302.1a, 국립환경과학원고시 제2017-22호, 2017.08)

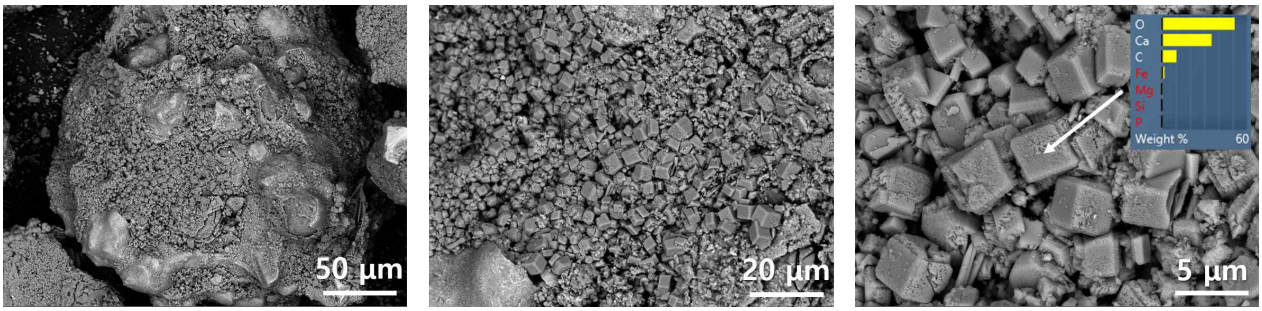
Detector)을 이용하여 측정함

○ SCD 반응 전에는 명확하게 관찰되지 않던 탄산칼슘 결정이 SCD 반응 후 생성된 것이 확인됨. 순환골재의 경우와 마찬가지로, 제강슬래그의 표면에 날카로운 결정면을 가지는 육각형의 결정이 매우 폭넓게 생성된 것이 확인됨



(a) 3.00 kx (b) 10.00 kx (c) 30.00 kx

< SCD 반응 전 제강슬래그 SMS-B의 SEM 이미지 >



(a) 1.00 kx (b) 3.00 kx (c) 10.00 kx

< SCD 반응 후 제강슬래그 SMS-B의 SEM 이미지 >

3. SCD 반응 후 제강슬래그의 유출도 평가

가. 실험개요

○ SCD 반응 처리한 제강슬래그로부터 중금속과 같은 유해물질이 용출되는지를 측정하여, pH 중성화 외에도 유해물질의 용출에 대한 안전성을 확보하고자 SCD 반응 전/후 시료를 대상으로 항목에 해당하는 중금속 용출시험을 수행하였음

○ TCLP (EPA 1311, Toxicity characteristic leaching procedure: 독성용출시험)와 SPLP (EPA 1312, Synthetic precipitation leaching procedure: 인공강우용출시험) 방법을 SCD 반응 전/후 제강슬래그에 적용하여 용출 안전성을 점검함

○ TCLP는 아세트산 용출액을 사용하여 도시 고형폐기물매립장 내의 폐기물에서 중금속 용출을 모사하기 위한 시험법이며, SPLP는 산성비와 비슷한 pH 조건의 용출액을 묽은 질산과 황산을 혼합해 제조하여 중금속 용출정도를 알아보기 위한 시험법임

○ TCLP 및 SPLP 시험은 지정폐기물의 판정기준과 처리기준을 평가하고, 매립처분과 관련된 산업폐기물의 유해물질 용출정도를 평가하는 시험법임

○ 용출시험은 폐기물을 매립 혹은 재사용할 경우, 폐기물 내 함유된 유해물질이 강우나 지하수 등에 의해 용출되어 외부로 유출되는 정도를 단기간 안에 시험하는 방법임. 따라서 본 실험에서는 3종의 제강슬래그에 대하여 아래 '용출시험 검사 항목 및 기준' 표에 해당하는 기준을 충족시키는지 판단하고자 진행함

< 용출시험 검사 항목 및 기준 >

단위 : mg/L

항목	Pb	Cu	As	Hg	Cd	Cr^{+6}	CN	유기인	TCE	PCE	기름성분
검출기준	3	3	1.5	0.005	0.3	1.5	1	1	0.3	0.1	5%

○ 최근 미국에서는 폐기물에 의한 환경오염을 방지하기 위한 용출시험으로 Zero Headspace Extraction (ZHE) 용기를 이용한 휘발성 및 반휘발성 유기물의 용출이 가능한 TCLP 방법이 이용되는 추세임. 일본에서는 1973년, "산업폐기물에 함유되는 금속 등의 검정방법" 이라는 용출시험법이 고시된 이후 지금까지 개정되어옴. 우리나라 용출시험방법과 유사함

○ 우리나라에서는 1991년 용출시험방법이 고시되었으며 1994년에 일부 개정 (폐기물의 국가간 이동 및 그 처리에 관한 법률, 1994)[22]되어 현재에 이르고 있음

22) 법률 제17326호, 폐기물의 국가간 이동 및 그 처리에 관한 법률, 1994

나. 실험방법

(1) TCLP (EPA 1311)[23)]

○ TCLP법의 용매 pH는 용출 전 pH 측정하여 5 미만이면 fluid 1, 5 이상이면 fluid 2로 두 가지 방법이 있음. 제강슬래그의 경우 pH 5 이상으로 fluid 2의 방법을 이용함

○ 5.7 mL 아세트산에 증류수를 첨가한 1,000 mL 용출액을 사용하며, 9.5 mm 이하의 입자 크기로 제조된 제강슬래그 4 g 과 용출액 80 mL (초산을 이용하여 pH 2.88±0.05로 적정한 수용액)을 반응시킴. 이 때 시료와 용매의 비율 1:20 W/V 이며, 상온 (약 22±3 °C), 상압의 조건에서 회전진탕기를 사용하여 30±2 rpm의 교반속도로 약 18시간 동안 용출시킴. 이후 용출액을 여과지 (0.6~0.8 ㎛)로 여과한 후, 각 원소별 분석법에 따라 As, Cu, Cd, Pb, Cr^{6+} 및 Hg을 분석함

(2) SPLP (EPA 1312)[24)]

○ 제강슬래그를 25 ℃에서 건조한 후 표준체 (직경 4.75 mm)를 통과한 시료와 용출액 (extraction fluid)을 1 : 20 (W/V)의 비율 (폐콘크리트 시료 4 g vs 용출액 80 mL)로 하여 250 mL 반응용기에 혼합함

○ 이 때 용출액은 증류수 100 mL에 H_2SO_4/HNO_3 (60 : 40 wt%) 용액을 이용하여 증류수의 pH를 4.2±0.05로 조절한 후 사용하였으며, 회전속도가 30 rpm인 회전 장치에 장착하여 18시간 동안 용출시킴. 이후 용액을 Whatman No. 40 여과지를 이용하여 액상과 고상을 분리하고, 분리된 액상시료는 각 원소별 분석법에 따라 As, Cu, Cd, Pb, Cr^{6+} 및 Hg을 분석함

(3) 시료준비

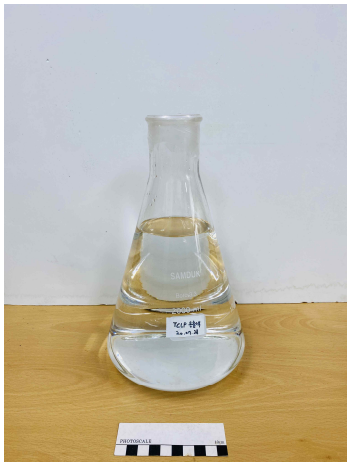
○ 제강슬래그

- 유출도 평가 실험에 3종의 제강슬래그 (SMS-A, SMS-B, SMS-C)를 사용하였음. 선행실험을 통해 최적의 제강슬래그 SCD 반응조건을 도출하였으며 최적의 온도압력조건 (80 °C, 100 bar, 24시간)으로 제강슬래그 SCD 반응을 진행함

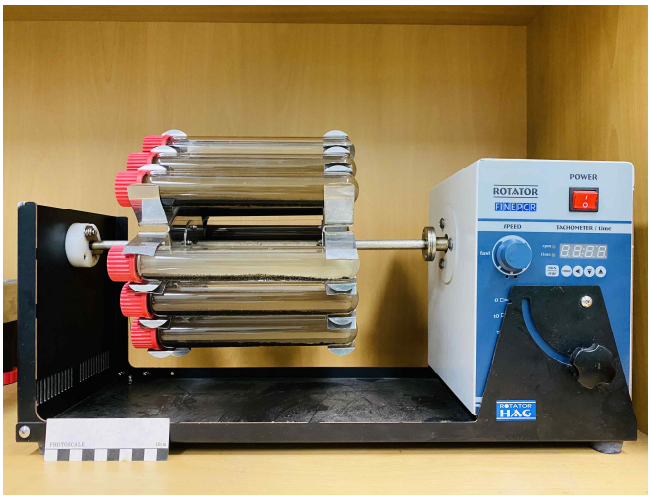
23) Method EPA 1311-Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), US, 1992
24) Method EPA 1312-Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), US, 1994



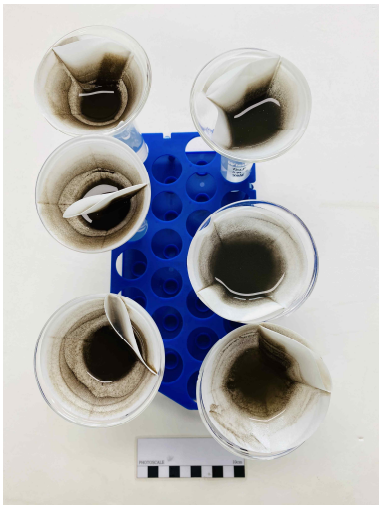
< 제강슬래그 건조 >



< 용출액 제조 >



< 용출액 혼합 및 교반 >



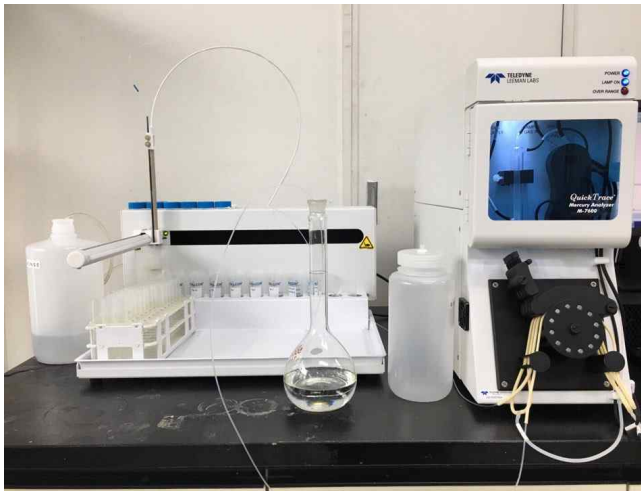
< 용출액 여과 >

○ 분석기기

- 용출액 내 중금속 (Cu, Cd, Hg, As, Pb, Cr^{6+})를 검출하기 위해 아래와 같은 분석기기를 사용함
- 유도 결합 플라즈마 질량분석기 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; Varian 820-Ms, Varian, Austrailia)
- 수은 분석기 (Mercury Analyzer; CETAC M-7600, Parma Company, USA)



< 유도결합 플라즈마 질량분석기 >



< 수은 분석기 >



< TCLP 분석 과정 순서도 >

다. 실험결과

○ TCLP

- 3종의 제강슬래그 모두 반응 전/후 시료가 모든 항목에 대하여 TCLP의 용출기준을 만족하였음
- 구리의 경우 반응 후에 더 낮은 농도로 용출되었으며, 대부분 기준치 보다 매우 낮은 농도를 가지는 것으로 확인됨
- 카드뮴의 경우 SMS-A와 SMS-C 시료에서는 반응 전/후 모두 불검출 되었음. SMS-B의 경우 반응 후 0.001 mg/L를 나타내었지만 기준치인 0.3 mg/L를 만족하였음
- 비소의 경우 상대적으로 다른 항목보다 높은 농도를 나타내었음. 반응 후에 용출 농도가 증가하는 경향을 나타냈지만 기준치인 1.5 mg/L를 만족하였음
- 납의 경우 SMS-A는 반응 전/후 모두 불검출 되었음. SMS-B의 경우 반응 전 0.005 mg/L의 용출농도를 보이며 SMS-C는 반응 후 0.001 mg/L의 용출농도를 보였음
- 수은과 6가 크롬의 경우 반응 전/후 시료 모두에서 불검출 됨

< TCLP 용출실험에 따른 유해원소 유출도 >

단위: mg/L

분석항목	TCLP 기준	SMS-A		SMS-B		SMS-C	
		반응 전	반응 후	반응 전	반응 후	반응 전	반응 후
구리 (Cu)	3	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001
카드뮴 (Cd)	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.001	N.D.	N.D.
비소 (As)	1.5	0.006	0.011	0.009	0.009	0.001	0.009
납 (Pb)	3	N.D.	N.D.	0.005	N.D.	N.D.	0.001
수은 (Hg)	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6가 크롬 (Cr^{6+})	1.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

* N.D.: 불검출

○ SPLP

- SPLP 분석결과, 반응 전/후 제강슬래그 3종 모두에서 구리, 카드뮴, 비소, 납, 수은, 6가 크롬이 불검출 되었음.
- 낮은 pH의 TCLP 용출액 (pH 2.88±0.05)과 비교해 상대적으로 높은 pH를 가지는 SPLP 용출액 (pH 4.2±0.05)으로 인해 SPLP 시험의 용출농도가 상대적으로 낮게 검출됨
- 제강슬래그는 중금속 용출의 측면에서 상당히 안정된 재료인 것으로 확인됨

< SPLP 용출실험에 따른 유해원소 유출도 >

단위: mg/L

분석항목	TCLP 기준	SMS-A		SMS-B		SMS-C	
		반응 전	반응 후	반응 전	반응 후	반응 전	반응 후
구리 (Cu)	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
카드뮴 (Cd)	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
비소 (As)	1.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
납 (Pb)	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
수은 (Hg)	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6가 크롬 (Cr^{6+})	1.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

* N.D.: 불검출

4. SCD 반응 후 제강슬래그의 콘크리트용 골재 안정성 평가

가. 실험개요

○ SCD와 반응 한 제강슬래그의 콘크리트용 골재로서의 안정성을 평가하기 위해 알칼리 골재 반응성 평가를 위해 ASTM C 1260 시험을 선행하여 진행함

○ 이는 80 °C 수침팽창보다 더 열악한 조건으로, ASTM C 1260 시험에서 큰 팽창율이 관찰되지 않을 경우 제강 슬래그가 안정적인 것으로 판단되므로, 수침팽창 시험 및 압축강도 시험은 진행하지 않았음

나. 실험방법

(1) 제강슬래그 알칼리골재 반응성 평가 (ASTM C 1260)[25)]

○ 제강슬래그 내부에 잔존하는 free Cao 및 MgO에 의한 팽창반응 여부를 확인하기 위하여, ASTM C 1260 “Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates”에서 제시한 반응성 골재 확인 방법을 이용하여 평가를 진행함. 이는 관련 방법을 활용하는 경우 free CaO 및 MgO가 반응하기 좋은 고온의 알칼리 환경을 조성하므로, 이들의 반응에 의한 제강슬래그 골재의 팽창반응을 확인할 수 있기 때문임. ASTM C 1260에서는 잔골재의 입도를 아래의 표와 같이 제안하고 있으므로 이에 맞도록 체가름을 실시하여 길이변화 측정용 모르타르 바를 제작하였음

< ASTM C 1260 평가를 위한 제강슬래그의 입도 분포 >

체 크기		질량 백분율 (%)
통과 (크기/번호)	잔류 (크기/번호)	
4.75mm (No.4)	2.36mm (No.8)	10
2.36mm (No.8)	1.18mm (No.16)	25
1.18mm (No.16)	0.6mm (No.30)	25
0.6mm (No.30)	0.3mm (No.50)	25
0.3mm (No.50)	0.15mm (No.100)	10

○ 규준에서 제시하는 물시멘트비 (w/c)는 0.47, 시멘트:잔골재비 (c/s)는 1:2.25로 규정하고 있으나, 이는 높은 밀도를 가지는 중량골재를 위한 규준으로 볼 수 없음. 따라서 이를 표준잔골재로 가정하고 표준잔골재가 모르타르에 차지하는 용적과 동일하도록 제강슬래그의 중량을 조절하여 시험체를 제작하여 평가함

○ 배합된 시험체는 24±2 시간(hr) 동안 몰드에서 양생 후 탈형하여 80±2 °C의 수돗물에서 24시간 초기 양생을 진행한 후 모르타르바의 초기 길이를 측정하였음. 이후 80±2 °C의 1M NaOH

25) ASTM C 1260, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (mortar-bar method), Section 4, pp.676-680, 2007

용액이 담긴 폴리프로필렌 재질의 밀봉 수조에 저장하여 14일간 침지를 진행하였음. 모르타르 바의 길이변화는 매일 측정을 진행함. 이 때 외부의 온습도 영향을 최소화시키기 위해 모르타르 바가 수조에서 꺼내진 15초 이내에 길이변화 측정을 완료하였음

○ 규준에서는 14일 침지 후 측정하게 되어있으나 본 연구에서는 초기 팽창 거동을 관찰하기 위하여 24시간 주기로 매일 측정을 실시하였음

○ 아래의 표는 규준에서 제시하는 팽창율에 따른 알칼리 골재 반응성을 평가한 것으로, 팽창율이 0.10 % 이하일 경우 무해하다고 평가되며 0.20 % 이상일 경우 잠재적으로 유해 평가를 내릴 수 있음. 하지만 팽창율이 0.10~0.20 % 일 경우, 알칼리 골재반응에 무해한 골재 및 유해한 골재 모두를 포함하므로 장기적인 측정이 요구됨

< 팽창율에 따른 알칼리골재 반응성 평가 >

팽창율 / 결과	0~0.10 %	0.10~0.20 %	0.20 % 이상
평가	무해 (innocuous)	지속적인 측정 필요	잠재적 유해 (potentially deleterious)

(2) 80℃ 온도에서의 수침팽창 시험 (KS F 2580)[26)]

○ KS F 2535 “도로용 철강슬래그” 규준에서 제시하는 입도 조정 제강 슬래그의 수침 팽창비는 1.5% 이하로 규정하고 있음

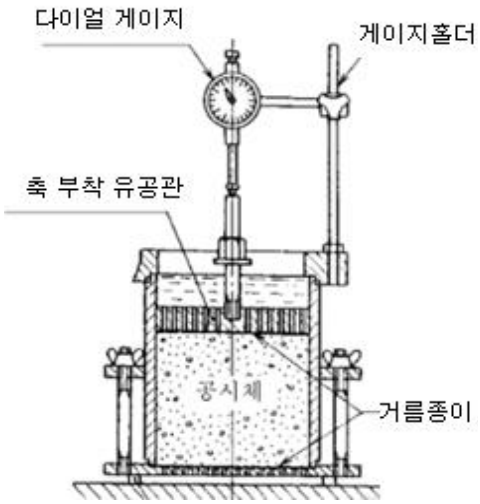
○ 제강슬래그의 수침 팽창 실험은 KS F 2580 “철강 슬래그의 80 °C 수침 팽창 시험방법”에 의거하여 실험을 진행하였음. 제강슬래그는 체가름을 실시하여 아래의 표와 같이 입도를 조절함

< 80 °C 수침 팽창 시험을 위한 철강 슬래그 입도 >

체의 호칭치수 (mm)	30	25	13	5	2.5	0.4	0.08
통과 질량 백분율 (%)	100	97.5	70	47.3	35	20	6

*여기에서 체는 각각 KS A 5101-1dp 규정하는 시험용 망체 31.5mm, 26.5mm, 13.2mm, 4.75mm, 2.36mm, 425㎛ 및 75㎛에 해당함

26) KS F 2580, 철강슬래그의 80℃ 수침 팽창 시험방법, 2017



(a) 수침팽창 시험 모식도



(b) 수침팽창 시험 사진



(c) 수침 사진



(d) 다짐 후 샘플

< 수침 팽창 시험 개요 >

○ 입도 조정된 제강슬래그를 몰드에 다져 넣고 축 부착 유공판을 설치한 후 다이얼 게이지를 설치하여 팽창률을 측정함

○ 양생은 오븐에 넣은 상태로 실시하였으며, 하루에 1회 80±3 °C에서 6시간 유지 후 오븐에서 그대로 상온으로 온도를 낮추었으며, 이러한 방법을 1일 1회, 10일 동안 반복하였음

○ 규준에서는 양생 처음과 마지막의 팽창률을 비교하도록 되어 있으나, 본 연구에서는 1일 1회 팽창률을 측정하여 추이를 비교하였음

(3) 제강슬래그를 활용한 모르타르의 역학적 특성 평가 (압축강도)

○ 압축강도는 KS L 5105[27] “수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법”을 참고하여 진행하였으며, KS L ISO 679를 만족하는 표준사 (SNL Co., Ltd., France, EN196-1)를 비교군으로 하여 SCD 반응 전·후의 제강슬래그의 압축강도를 측정하였음

○ 압축강도 측정용 시험체는 50mm×50mm×50mm 크기의 큐브몰드를 사용하여 제작하였으며, 측정용 장비는 전동식 압축강도 시험기 (S1 industry Co., Korea, S1-1471D)를 사용함

○ 시험체 조건 : 물시멘트비 (w/c) 0.5, 시멘트:잔골재비 (c:s) 1:3, 수중양생 후, 재령 28일 압축강도 측정

< 제강슬래그를 잔골재로 사용한 모르타르 시험체 배합 >

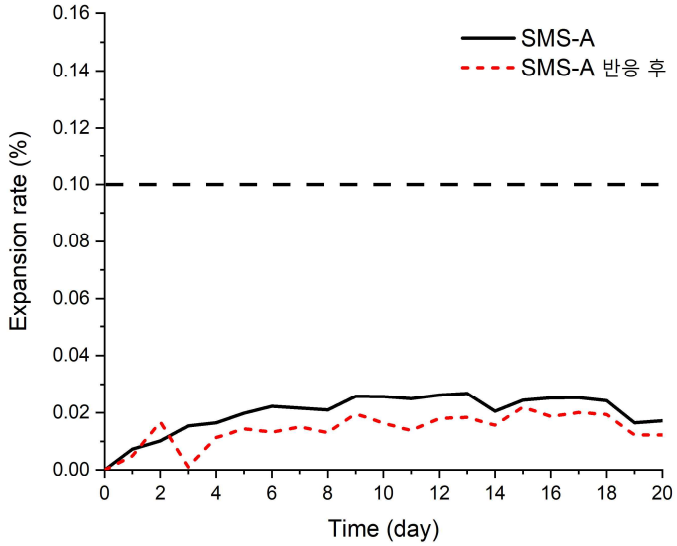
번호	시험체 구분	W/C	C:S	재료량 (g)			
				배합수	시멘트	표준사	제강슬래그
1	Plain	0.5	1:3	228.3	456.6	1,369.7	-
2	SMS					-	1,827.9
3	SMS 반응 후					-	1,901.0

27) KS L 5105, 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법, 2017

다. 실험결과

(1) 제강슬래그 알칼리골재 반응성 평가 (ASTM C 1260)

○ SMS-A 시험체의 반응성 평가결과 팽창률이 0.02 % 수준으로 측정되었으며, 기준 팽창률 0.1 % 보다 낮아 매우 안정적인 것으로 확인됨. 수급된 재료 자체가 상당한 수준의 에이징 (aging)이 진행되어 반응 전의 시료 자체가 유해한 팽창반응을 일으키지 않는 것으로 확인되었음. SCD 반응 후의 제강슬래그의 경우, 반응 전 시험체 보다 시험체의 팽창률이 다소 낮아지는 것으로 측정됨



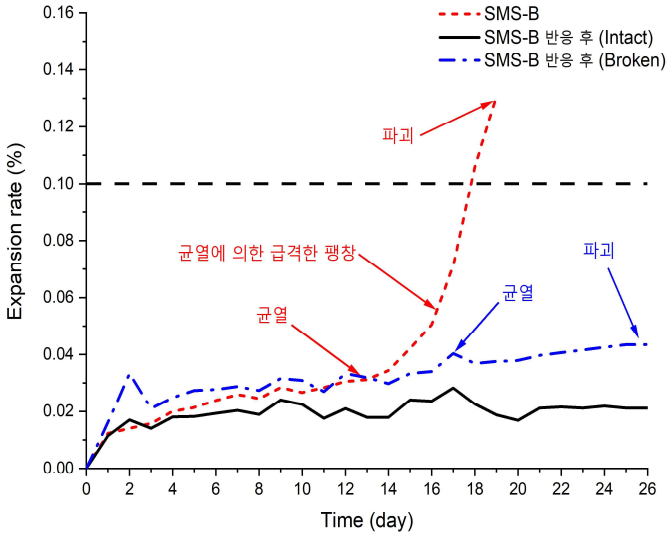
< SMS-A 시험체의 모르타르 바 팽창시험 결과 >

○ SMS-B 시험체의 알칼리 골재 반응 측정결과, 규준에서 제시하는 14일 이내에는 팽창률이 0.1 %를 넘지 않는 것으로 측정됨. 이는 SCD 반응의 유무와 관계없는 것으로 나타남

○ 그러나 측정 12일 차에 SCD 반응 전 시험체에서 표면 균열이 관찰되었으며, 이후 균열이 점차적으로 진행되어 17일차에는 큰 균열 발생 후 시험체가 파괴됨. 파괴시에 관찰된 최종 팽창률은 0.13 %로 나타남

○ SCD 반응 후 시험체의 경우 첫 번째의 균열이 17일 동안 반응한 후 발생하였으며, 측정 26일차에 측정을 위해 양생중이던 수조에서 시험체가 파괴됨. 그러나 이는 측정을 위한 3개의 시편 중 1개의 시편만이 파괴 된 것으로, 나머지 2개의 시편은 표면부에서 일부 박리 현상만 관찰되었으며 26일 이후에도 파괴되지 않음. 또한 파괴시의 최종 팽창률은 0.04 % 수준으로 매우 낮은 것으로 나타남

○ 파괴된 시험체의 팽창률은 크게 증가하지 않고 거의 동일한 수준을 유지하였으나, 26일차에 측정을 위해 양생 중이던 수조에서 그대로 파괴되었음



< SMS-B 시험체의 모르타르 바 팽창시험 결과 >

○ 일반적으로 반응성 골재를 혼입한 모르타르바의 팽창률이 0.2 %가 넘어도 시편의 완전한 파괴가 잘 발생하지 않는다는 점을 고려하면, free CaO (Lime) 및 MgO (Periclase)에 의한 팽창반응은 반응성 골재의 팽창반응과는 상이한 형태로 진행되는 것으로 판단됨

○ 반응성 골재의 경우 대부분 골재의 테두리 부분 (시멘트 페이스트와 맞닿는 부분)에서 알칼리실리카겔이 형성되고 이로 인해 팽창이 진행되므로 상대적으로 작은 양의 균열이 골재를 관통하는 형태로 발생함. 그러나 Lime 및 Periclase에 의한 반응은 이들 광물상이 존재하는 부분에서 국부적인 형태로 진행되며, 이때 발생하는 제강슬래그 골재의 파괴 정도에 의해 모르타르바의 안정성이 결정되는 것으로 사료됨

○ 본 실험의 경우 완전히 반응하지 못하고 일부 잔존한 Periclase에 의한 반응으로 제강슬래그 골재의 일부가 파괴된 것으로 추정됨 (3-3장 제강슬래그 안정화에 있는 SCD 반응 후 XRD 패턴 참조). 모든 시편에서 파괴가 진행되지 않은 점은 Periclase가 존재하는 부분에서 발생한 국부적 팽창반응이 모르타르바의 균열을 일으킨다는 것을 의미함

○ 시험체의 파괴과정을 나타낸 그림에서 흰색의 물질이 파괴가 발생한 제강슬래그의 표면 혹은 모르타르바의 표면에 생성된 것이 확인됨. 매우 미량이므로 직접적인 화학분석이 불가능하였으나, 균열의 양상 (제강슬래그 골재의 관통균열) 및 생성물의 색채 (흰색)로 볼 때, $Mg(OH)_2$의 생성에 의한 파괴가 발생한 것으로 판단됨

○ 반응이 잘 진행된 제강슬래그는 파괴가 발생하지 않음. 3개의 시편 중 하나만 파괴된 것을 고려하면 SCD의 반응이 periclase에 의한 팽창반응을 충분히 제어할 수 있음을 의미함

○ 그러나 매우 미량의 periclase의 존재로 인한 파괴가 발생하였다는 점을 고려하면, 조금이라도 Lime 및 Periclase가 남아 있는 경우 콘크리트의 균열을 일으킬 수 있는 가능성이 있음. 따라서 제강슬래그의 SCD 반응을 진행할 때 시멘트 페이스트보다 더 많은 반응 시간이 필요할 것으로 사료됨

균열 발생		파 괴	
			
(a) 측정 12일차	(b) 측정 17일차	(c) 측정 20일차	(d) 측정 20일차 파괴단면

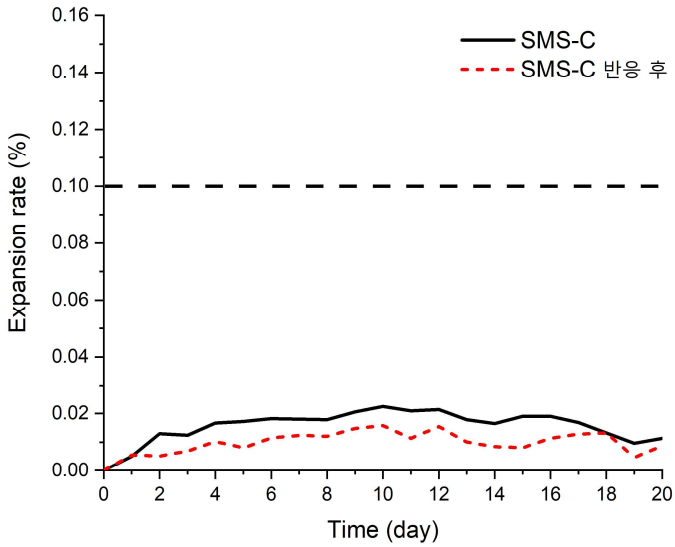
< SCD 반응 전 SMS-B 시험체의 파괴과정 >

균열 발생		파 괴
		
(a) 측정 12일차	(b) 측정 20일차	(C) 측정 26일차

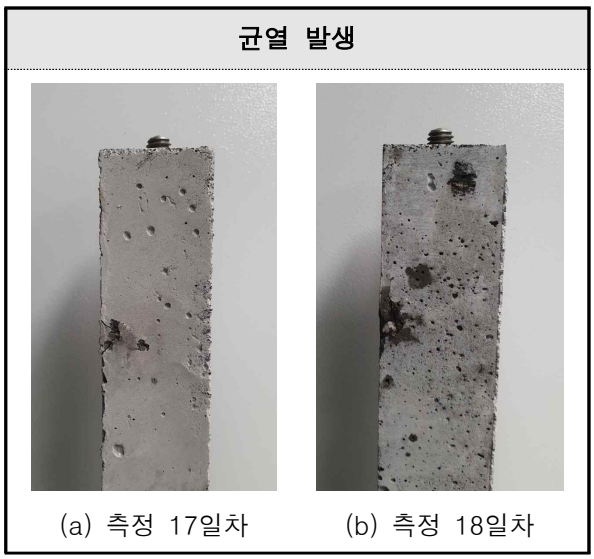
< SCD 반응 후 SMS-B 시험체의 파괴과정 >

○ SMS-C의 알칼리 골재 반응 측정결과, 규준에서 제시하는 14일 이내에는 팽창률이 0.1 %를 넘지 않았으며, SMS-A와 비슷한 수준의 팽창률을 가짐

○ SCD 반응에 따라 SMC-C 시험체의 팽창률은 반응 전 보다 감소하는 것으로 확인되었음. 측정 18일차에 표면부에서 일부 박리 현상이 관찰되었으나, 장기간 측정시에도 유의미한 팽창 및 파괴 현상은 발생되지 않음



< SMS-C 시험체의 모르타르 바 팽창시험 결과 >



< SCD 반응 후 SMS-C 시험체 >

○ 제강슬래그의 모르타르바 팽창시험 평가 결과 모든 시험체에서 ASTM C 1260에서 지정한 수준의 (0.2 % for reactive aggregate criteria) 유해한 팽창은 나타나지 않았음. 모든 경우에서 SCD 반응 후 제강슬래그 시험체의 팽창률이 반응 전 제강슬래그 시험체 보다 다소 감소하는 것으로 나타남. 이는 SCD 반응이 제강슬래그의 안정화에 기여한다는 것으로 볼 수 있음

○ SMS-B의 경우 SCD 반응 후 측정한 시험체 중 하나가 파괴되는 것으로 나타남. 이는 반응 후 미량 잔존한 Periclase에 의한 영향으로 판단됨. 그러나 규준에서 제시하는 14일 이후에 파괴가 발생하였으며, 파괴 전까지 팽창률이 0.1 %를 초과하지 않았음

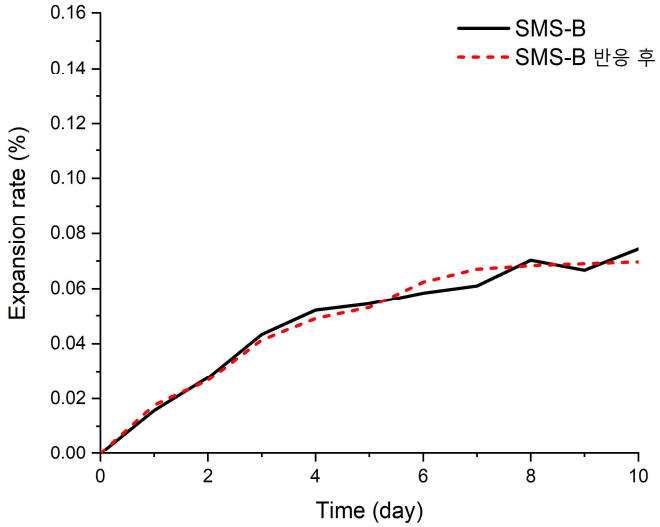
○ SMS-B 시험체의 경우 SCD와 반응 할 경우 파괴 시점이 6일 정도 더 지연되었으며, 최종 팽창률도 훨씬 낮은 값인 0.04 %로 나타남. 나머지 모르타르바 시편 2개의 경우에는 파괴가 발생하지 않았음. 이는 SCD 반응이 제강슬래그의 안정화에 기여하는 것으로 판단할 수 있는 매우 중요한 근거임. 그러나 미량의 periclase 잔존량 및 매우 적은 팽창량을 보였음에도 불구하고 periclase의 반응이 모르타르바의 파괴를 일으킬 수 있다는 점이 함께 확인되었음. 이는 제강슬래그 처리 시 매우 주의가 필요하며, 제강슬래그로부터의 완벽한 반응을 끌어내야만 제강슬래그의 콘크리트용 골재로서의 재활용이 가능하다는 것을 의미함

(2) 80 °C 온도에서의 수침팽창 시험 (KS F 2580)

○ 80 °C 온도에서의 수침팽창 시험은 ASTM C 1260 시험에서 안정적이었던 SMS-A 및 SMS-C는 제외하고 시험체 파괴현상이 관찰되었던 SMS-B를 대상으로 진행함

○ SMS-B의 수침팽창 시험결과 SCD 반응 전·후 모두 팽창율이 0.08 % 수준으로 매우 낮게 측정됨. KS F 2535[28]에서 제시하는 입도 조정 제강슬래그의 팽창률은 1.5 % 이하로 규정하고 있으므로 이를 만족하는 것으로 확인됨

28) KS F 2535, 도로용 철강슬래그, 2019.12

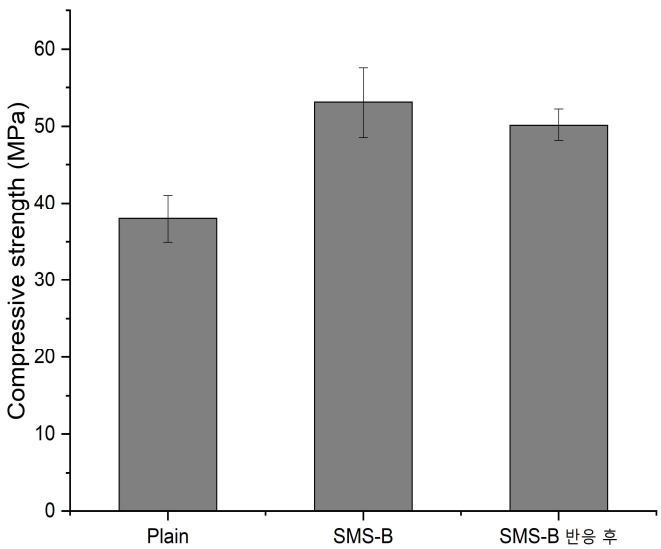


< SMS-B의 80℃ 수침 팽창 결과 >

○ SMS-B의 SCD 반응 전·후의 팽창률 차이는 크게 발생하지 않았음. 이는 KS F 2580에서 제시한 방법의 시험 조건이 ASTM C 1260의 시험 조건보다 덜 가혹하므로, SCD 반응 전·후 명확한 차이를 보이지 않은 것으로 해석할 수 있음. 따라서 추가적인 연구를 통해 KS F 2535 시험방법의 효율성을 재확인할 필요가 있다고 판단됨

(3) 제강슬래그를 활용한 모르타르의 역학적 특성 평가 (압축강도)

○ SCD 반응 전의 제강슬래그 (SMS-B)로 제조된 모르타르 시험체의 28일 재령 압축강도는 53.12 MPa로 나타남. SCD 반응을 거친 SMS-B 모르타르 시험체의 28일 재령 압축강도는 50.16 MPa로 다소 감소하는 것으로 나타남. 이는 초임계상 이산화탄소와의 반응에 의해 발생한 균열로 인한 것으로 판단됨 (제강슬래그 흡수율 증가 데이터 참조)



< SMS-B로 제조된 모르타르의 28일 강도 >

○ ISO 표준사를 이용해서 제조된 모르타르의 경우 28일 재령 압축강도가 37.99 MPa로 제강슬래그로 제조된 모르타르의 압축강도보다 낮게 나타남. 이는 제강슬래그는 경도가 표준사보다 높은 것에 기인하는 것으로 판단됨. 따라서 제강슬래그를 골재로 활용하면 모르타르나 콘크리트의 강도를 상승시킬 수 있음

○ 특히 SCD 반응 후 균열이 발생한 제강슬래그를 잔골재로 사용하여도 ISO 표준사를 사용한 모르타르 시험체보다 30 % 이상 강도가 높은 점을 고려하면, 제강슬래그의 화학적 안정성을 확보할 경우 고강도 콘크리트용 골재로서의 활용 가능성이 충분하다고 판단됨

○ 제강슬래그와 초임계상 이산화탄소와의 반응은 6개월의 에이징 기간을 1일 정도 수준으로 단축할 수 있으므로 매우 효율적으로 제강슬래그의 안정성을 확보 가능한 것으로 확인됨

5. SCD 활용에 따른 경제성 분석 및 종합적 고찰

(1) 1톤의 CO_2 처리시 발생하는 사회적 비용

○ 시멘트 1톤을 처리하기 위한 탄소배출권은 가격 변동이 심한 것으로 확인됨. 1년간의 탄소배출권의 가격은 최소 18,000원에서 최대 40,000원까지 변동한 것으로 나타남. 철강 산업도 탄소배출권제를 사용하는 동안 유사한 형태로 운영되었을 것으로 가정하였음

○ 따라서 변동이 심한 탄소배출권 가격을 기준으로 CO_2에 의해 발생하는 비용을 평가하기에는 무리가 있다는 결론에 도달함. 본 연구에서는 검증된 문헌에서 밝혀진 CO_2 1톤당 사회적 비용을 확인하고, 이를 통해 경제성 분석에 사용될 톤당 CO_2 가격을 산정하였음

○ CO_2 1톤당 사회적 비용은 아래의 표와 같이 3단계로 구분될 수 있음[29]. 사회적 비용은 미래에 대한 가치를 어느 정도로 평가하느냐에 따라 달라지기 때문에, 이에 대한 논란이 충분히 있을 수 있음. 미래에 대한 가치 평가 레벨에 따라 현재를 중요시 한 경우의 11 미국 달러 (USD), 현재와 미래 가치에 큰 차이를 두지 않은 경우의 33 USD 및 미래 가치를 더욱 중요시한 경우의 50 USD (모두 2017년 기준 사회비용 가치)를 CO_2 배출에 필요한 경제적 비용으로 각각 산정함. 본 연구에서는 미래에 대한 가치를 중간 정도의 레벨로 평가하고 1톤의 CO_2 당 33 USD로 일괄 지정하여 경제성 분석을 진행하였음. 이때 2021년 1월 5일 기준 달러-원 환율인 1,083.9원을 적용하여 환율 계산을 하였음

< CO_2 1톤당 사회적 비용 >

(단위 KRW, 원문에서는 USD로 표기되었으나, 달러 환율 1,083.9원으로 적용 후 천원 단위로 조정하였음)

구 분	2017년 (USD/KRW)	2050년 (USD/KRW)
미래에 대한 가치를 낮게 두고 discount rate를 높게 잡은 경우	11/12,000	27/30,000
중간 정도의 가치로 잡은 경우	33/36,000	71/77,000
미래에 대한 가치를 높게 두고 discount rate를 낮게 잡은 경우	50/55,000	98/107,000

○ CO_2 포집은 지구온난화에 따른 환경보전의 일환으로 의무화되었으므로 반드시 발생해야 하는 비용임. 현재 기준으로는 추가적인 비용이 발생하므로 기업체의 경제적 손실에 해당될 수 있으나, OECD 국가에서 의무적으로 시행중인 탄소배출 감소의 이행을 위해 필수적인 사항이므로 CO_2 포집에 필요한 비용은 경제성 평가에서 제외하였음. 참고로 CO_2 포집 비용은 Ruben et al (2015)[30]이 제시한 연구결과에서 확인 할 수 있으며 그 연구에 따르면, 다양한 문헌을 분석한 결과 CO_2 1톤을 포집하는데 필요한 비용은 톤당 47 USD로 지정하는 것이 적절하다고 제시함

○ CO_2 수송에 필요한 비용 또한 Ruben et al (2015)[13]이 제시한 연구결과에 따라 결정함. 내륙지방/

29) Steven Poelhekke, 2019, How expensive should CO_2 be? Fuel for the political debate on optimal climate policy, Heliyon, 5, e02936]

30) Rubin ES, Davison JE, Herzog HJ. The cost of CO_2 capture and storage. Int. J. Greenhouse Gas Control 40, pp.378-400, 2015 (doi:10.1016/j.ijggc.2015.05.018)

해안지방, 수송거리, 저장용량 등에 따라 차이가 발생하는데[31] 미국에서 약 톤당 1.3 USD에서 15.3 USD 정도 필요한 것으로 확인되었음. 본 연구에서는 보수적인 평가를 위해 15.3 USD로 결정함. 그러나 CO_2의 배출원인 시멘트 공장이나 제철소 근처에 처리 시설을 건설할 경우 수송에 들어가는 비용을 절감할 수 있으므로 SCD 처리 시설의 위치 선정에 따라 높은 경제성을 확보할 수 있는 가능성이 존재함

○ 본 연구에서는 포집된 이산화탄소를 반응에 활용하는 공정을 사용하여 영구적 광물화를 달성하였으므로 CO_2를 지중 저장하는데 필요한 비용 (포집 및 수송 비용은 제외)이 사라져 그 만큼의 경제적 이득이 발생하게 됨. 따라서 톤당 CO_2의 저장에 필요한 비용은 경제적 이익으로 포함시켜 평가를 진행하였음

○ Rubin et al.[6]은 내륙의 비어있는 유정에 저장하는 경우 CO_2 1톤당 5 USD로 해안의 비어있는 유정에 저장하는 경우 1톤당 18 USD로 산정하였음. 내부가 비어있지 않은 경우 저장 비용이 더욱 상승할 수 있음. 우리나라의 경우 내륙지방에 저장은 불가능하며, 그나마 저장이 가능하다고 알려진 지역은 포항의 내해에 위치한 퇴적 분지의 대수층이 가장 적합한 것으로 보고되었으나, 최근 포항에서 발생한 지진의 영향으로 인하여 포집된 이산화탄소의 저장에 관련된 작업이 중단된 상황임. 따라서 저장에 관련된 비용은 해당 연구결과에서 제시한 비용인 톤당 18 USD보다도 더 상승할 가능성이 매우 높음

○ 본 연구에서는 저장 비용으로 CO_2 1톤당 18 USD를 적용하여도 충분히 경제성 평가를 진행할 수 있을 것으로 판단하였음

○ 따라서 CO_2 저장에 필요한 18 USD에서 수송에 필요한 비용 15.3 USD를 제하면 2.7 USD가 1톤의 CO_2 처리에서 추가적으로 발생하는 경제적 이익이 됨. 만약 처리시설을 시멘트 공장이나 제철소 근처에 위치시킨다면, 산업부산물의 이동 거리를 줄이는 동시에 포집된 CO_2를 수송하는데 필요한 거리 또한 줄이므로 추가적인 경제적 효과가 발생할 수 있음. 그러나 본 연구에서는 이 부분은 제외하였음

○ 이를 요약하면, 1톤의 CO_2를 이용하여 SCD 공정을 진행하면 발생하는 경제적 이익은 33 + 2.7 = 35.7 USD로 볼 수 있음. 이는 한화 38,700원에 해당됨

(2) 폐콘크리트 및 제강슬래그의 SCD 처리를 통해 발생 가능한 잠재적 이익

○ 본 연구의 실험 결과에서 도출한 순환골재 (폐콘크리트)의 및 제강슬래그의 SCD 반응에 의해 소비되는 이산화탄소의 량을 이용하여 SCD 처리시 발생하는 경제적 이익을 산출하였음

○ 우리나라에서 생산되는 폐 콘크리트 발생량은 매년 10,560만톤이며[32], 이 중 시멘트가 차지하는 중량이 약 15 % 수준임을 고려하면, 1,584만톤의 시멘트가 폐콘크리트 내부에 존재하는 것으로 볼 수 있음. 본 보고서의 3-1절에서 밝혀진 초임계상 이산화탄소와 시멘트 페이스트의 반응 결과 포틀랜드 시멘트 100 g 당 50 g 이상의 CO_2를 포집할 수 있으므로 SCD 반응공정을 통해 792만톤의 CO_2를 충분히 포집할 수 있다는 결론에 도달함. 이는 매년 CO_2 배출로 인해 발생하는 사회적 이용 중 3065억원을 절감할 수 있을 것으로 사료됨

31) Schmelz, W. J., Hochman, G., Miller, K. G. 2020, Total cost of carbon capture and storage implemented at a regional scale: northeastern and midwestern United States. Interface Focus 10: 20190065

32) 한국건설자원협회, 2020년 기준, https://www.koras.org/05/value.jsp

○ 순환골재의 가격은 통상 천연골재의 20~70 % 사이에 위치하는 것으로 보고되어 있으며, 약 1톤당 4,000~6,000원 정도의 가격대를 형성하는 것으로 알려져 있음[33]. SCD 반응을 통해 순환골재의 품질 개선이 가능하므로[34] 저품질의 순환골재를 고품질의 순환골재로 바꿀 수 있다고 보면, 순환골재 1톤당 6,000 - 4,000 = 2,000원의 경제적 이익이 추가로 발생 가능함 (순환골재의 가격 상승이 가능함). 단순 계산으로 폐콘크리트 중량의 90 %정도가 순환골재로 재활용된다고 가정하면, SCD 처리를 통해 매년 1,901억의 경제적 이익이 추가로 발생하게 됨

○ 국토교통부에서는 순환골재를 천연골재 대신 사용할 경우 약 40배의 경제적 효과가 발생한다고 제시함. 본 연구에서는 관련 내용에 대해서는 고려하지 않았음

○ 우리나라에서 생산되는 제강슬래그 발생량은 매년 1,700만톤으로[35], 본 보고서의 3-3절에서 밝혀진 초임계상 이산화탄소와 제강슬래그의 반응에서 제강슬래그는 100 g 당 11 g 수준의 CO_2를 포집할 수 있으므로 (SMS-A, SMS-B, SMS-C 포집량의 평균값), SCD 반응공정을 통해 189만톤의 CO_2를 포집할 수 있다는 결론에 도달함. 이는 매년 CO_2 배출로 인해 발생하는 사회적 비용 중 729억원을 절감할 수 있다는 의미임. 그러나 제강슬래그는 종류 및 에이징 기간에 따라 각기 다른 량의 CO_2를 흡착할 수 있음을 유의해야 함. 본 연구에서는 중간 정도의 CO_2 흡착량을 보인 SMS-B가 팽창반응을 보인 시료이므로, 골재 활용을 위해 SCD 처리가 반드시 필요하다고 가정하여, 이의 CO_2 흡착량을 기준으로 경제성 평가를 수행하였음.

○ Poletini와 Stramazzo의 연구[36]에 따르면, Basic Oxygen Furnace 슬래그의 입도가 작아질수록 많은 량의 CO_2를 흡수할 수 있다고 보고함. 그들에 따르면, 입도차이에 따른 CO_2 흡수량의 차이는 제강슬래그 100 g 당 0.47~46.5 g의 CO_2를 흡수할 수 있음. 그들의 다른 연구[37]에서는 온도 압력 등 조건의 변화에 따라 제강슬래그 100 g 당 6.7~53.6 g의 CO_2를 흡수할 수 있다고도 보고함. 만약 제강슬래그를 골재로 재활용하기 위한 크기로 반응시켜야 한다는 제약이 사라진다면, 제강슬래그의 SCD 반응에 의한 경제적 가치 상승이 최대 4~5배까지 발생할 수 있음을 의미함. 본 연구의 목표는 SCD 반응 후 제강슬래그의 골재 재활용성을 판단하는데 맞추어져 있으므로, 관련 내용을 경제성 평가에 포함시키지는 않았음

○ 제강슬래그 계열 골재의 현재 가격은 톤당 4,000원 정도 수준으로[38], 팽창반응을 제어하면 재료 자체의 높은 강도 특성으로 고품질 순환골재 수준 이상의 성능 확보가 가능함. 따라서 성능 향상으로 인해 가격이 톤당 6,000원 정도 상승할 수 있다고 가정하면, 1톤당 2,000원의 경제적 이익이 발생 가능하다고 볼 수 있음. 따라서 제강슬래그의 재활용으로 340억원의 추가 이익이 발생함

○ 매년 발생하는 폐콘크리트 및 제강슬래그를 모두 SCD 공정으로 처리한다고 가정하면 발생하는 경제적 이익의 총량은 3,065억 + 1,901억 + 729억 + 340억 = 6,035억원에 해당됨. 이는 SCD를 이용한 순환골재 및 제강슬래그 처리 공정시 발생하는 잠재적 이익에 관한 것으로 기타 산업부산물의 SCD 처리가 가능하다고 밝혀지게 되면 가치가 더욱 상승할 것으로 사료됨

---

33) 순환골재 가치, 한국건설자원협회, https://www.koras.org/05/value.jsp
34) 허성욱, 김지현, 정철우, 초임계 탄산화 반응이 순환잔골재의 품질개선에 미치는 영향, 한국건설순환자원학회 논문집, v.9 n.1, 2021.03 (게재예정)
35) 최상원, 국내외 철강슬래그의 발생, 재활용 현황 및 친환경적 이용에 대한 연구 동향, 코너틱리포트
36) Polettni, A., Pomi, R., Stramazzo, A. (2016). Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: Influence of particle size characteristics, Chemical Engineering Journal, 298, 26-35
37) Polettini, A., Pomi R., Stramazzo, A. (2016). CO_2 sequestration through aqueous accelerated carbonation of BOF slag: A factorial study of parameters effects, Journal of Environmental Management, 167, 185-195
38) 슬래그골재 가격, 동서개발주식회사, http://dongseod.com/product/

(3) SCD 반응이 관련 기간산업의 CO_2 배출량 저감 및 경제성에 미치는 잠재적 효과

○ 경제성 분석은 순환골재 및 제강슬래그를 대상으로 하고 있기 때문에, 관련 산업인 시멘트 산업 및 철강산업에서 발생하는 이산화탄소 발생량을 기준으로 사회적 비용을 계산하였음 (각 산업에서 발생하는 CO_2는 각 산업에서 해결해야 한다는 가정 하에 계산을 진행함)

○ 시멘트 1톤당 배출되는 CO_2의 량은 0.8톤이므로[39], 시멘트 1톤 생산시 발생하는 사회적 비용은 아래의 표와 같음. 마찬가지로 철강 1톤 생산시 배출되는 CO_2의 양은 1.83톤이므로[40], 철강 1톤 생산시 발생하는 사회적 비용을 함께 정리함

< 시멘트 1톤 및 철강 1톤 생산시 발생하는 CO_2 배출량의 사회적 비용 >

(단위 : 원)

구 분	시멘트		철강	
	2017년	2050년	2017년	2050년
미래에 대한 가치를 낮게 두고 discount rate를 높게 잡은 경우	9,600	23,500	22,000	54,000
중간 정도의 가치로 잡은 경우	28,700	61,600	66,000	141,000
미래에 대한 가치를 높게 두고 discount rate를 낮게 잡은 경우	43,400	85,000	99,200	195,000

○ 우리나라의 시멘트 생산량은 2015년 5,074만톤, 2016년 5,576만톤, 2017년 5,671만톤으로 증가하였다가, 2018년 5,124만톤, 2019년 4,840만톤, 2020년 4,500만톤으로 점차 감소하고 있는 추세임[41]. 보수적인 평가를 위해 가장 시멘트 생산량이 많았던 2017년 기준으로 평가를 진행함. 이 때 발생한 CO_2에 의한 비용은 총 1조 7,557억원으로 계산됨

○ 매년 순환골재 1억 560만톤을 SCD 처리한다고 가정할 때, 시멘트 생산시 발생하는 CO_2 생산량의 17.5 %를 차감하는 효과를 가지는 것을 알 수 있음. 그러나 이는 플라이애쉬, 고로슬래그 미분말 등 광물혼화제의 혼입에 대한 내용을 고려하지 않아, 실제로는 17.5 % 보다는 낮은 량의 CO_2를 저감하는 효과를 가질 것으로 예상됨. 만약 혼화재 치환율 30 % 수준을 고려하여도 폐콘크리트 전량을 SCD로 처리할 때, 시멘트 생산시 발생하는 CO_2 생산량의 12.3 %를 차감하는 효과를 가짐

○ 우리나라의 철강 생산량은 2015년 6,970만톤이며, 2016년 6,860만톤으로 알려져 있음[42][43]. 2017년에는 7,103만톤, 2018년 7,246만톤, 2019년 7,141만톤의 생산량을 보이는 것이 확인됨[12]. 보수적인 평가를 위해 가장 철강재 생산량이 많았던 2018년 기준으로 평가를 진행함. 이 때 발생한 CO_2에 의한 비용은 총 5조 1,317억원으로 계산됨

○ 매년 발생하는 제강슬래그 전량 7,246만톤을 SCD 처리한다고 가정하면, 매년 철강재 생산시

39) 박영규, 김정인, 시멘트 산업공정에서의 CO_2 배출량 저감을 위한 청정기술 적용에 관한 연구, Clean Technology, v.16 n.3, pp.182-190, 2010
40) 세계철강협회 자료, https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/sustainability/sustainability-indicators.html
41) 이상훈, 2020.01. 서울경제신문, https://www.sedaily.com/NewsVIew/1YXPI072FG
42) 한국철강협회, https://kosa.or.kr/sub/steel_info/sub02_3.jsp
43) https://www.statista.com/statistics/948655/south-korea-crude-steel-production/

발생하는 CO_2에 의한 비용 1.5%의 절감이 가능함. 그러나 철강산업에서 SCD 처리에 의한 CO_2 배출량 저감을 보다 명확하게 판단하기 위해서는 고로슬래그 미분말에 의한 CO_2 포집량을 정확하게 파악한 후, 콘크리트 제조에 활용되고 있는 고로슬래그 미분말의 비율을 이용하여 면밀한 분석을 진행하여야 할 것으로 사료됨

○ 실제 SCD 공정의 운영을 통해 발생하는 경제적 이익은 SCD 공정 운영시 발생하는 비용을 제하여야 확인이 가능함. 본 연구에서는 관련 운영 장비에 대한 운영비용에 관한 정보가 부족하여, SCD 처리로 인해 얻을 수 있는 잠재적 이익에 관해서만 분석을 진행하였음을 보고함

(4) 기존 중성화 처리 공정 대비 SCD 처리공정 운영 비용 효과 분석

○ SCD 공정의 운영에 필요한 비용은 시스템의 설계 및 작동하는 온도 및 압력 조건에 따라 다를 수 있음. 현재 순환골재 및 제강슬래그의 반응용으로 설계된 시스템 디자인이 전혀 없는 상황임. 또한 현재 활용되는 많은 SCD 처리 장비들이 상대적으로 높은 온도조건 (200~700 °C)에서 운영된다는 점을 고려하면, 고온 SCD 처리장치의 운영 비용에 기반한 경제성 평가는 불가능하다고 판단함. 따라서 고온의 설비를 활용하지 않는 food processing 관련 SCD 처리 장비에 관련된 정보를 바탕으로 분석을 진행함

○ Gifford et al.의 연구결과[44]에 따르면 상업용 SCD 공정의 운영에서 발생하는 비용은 매년 6.2 million USD로 (한화 약 67.2억) 발표하였음. 또한 이 공정의 운영에 필요한 CO_2의 주입량은 매년 87 million lb (39,463 ton)이 필요하다고 보고함

○ 본 연구에서는 포집된 CO_2를 활용하므로, CO_2의 구입에 필요한 비용은 제할 수 있는데, 해당 연구에서는 CO_2의 비용으로 1 파운드당 0.07 USD를 적용하였고, 이를 1톤 당으로 환산하면 154.3 USD에 해당됨. 이는 본 연구에서 산정한 톤당 CO_2 가격인 33 USD에 비해 매우 높은 가격임

○ 그들의 연구에 따르면 39,463톤의 CO_2를 구입하는데 들어간 비용은 6.09 million USD로 산정하였으며 이는 전체 운영비의 98.2 %에 해당됨

○ 전체적으로 SCD 운영 공정에서 가장 많은 비용을 차지하는 것은 CO_2의 구입비용으로 드러남. 이를 제하면 110,000 USD의 비용이 남게 되는데, 이는 설비의 운영에 필요한 비용으로, 인건비는 계상하지 않은 것으로 판단됨. 한화 1억 2천만원에 해당됨

○ SCD 설비 운영 관련된 지출이 매우 적으므로, 기존의 기술[45]의 운영 비용과 큰 차이가 없다고 판단하고, 이후의 경제성 분석을 진행함. 초기 시설 투자비용에 대한 정보는 명확하지 않아, 국가 혹은 지자체에서 지원 받는다고 가정하고 무시하였음. 운영에 필요한 인력과 관계된 인건비도 기존 기술에서 요구되는 인건비 수준과 차이없다고 가정하였음. 결론적으로 반응에 관련된 효율성의 차이에 의해 경제성을 평가하는 것으로 결론지음

○ 기존 중성화 처리 설비[26]는 한국건설기술연구원에서 개발된 회전믹서형 및 사일로형 타입이 존

44) Gifford, M., Biancani, E., Kearsley, W., Maluchnik, W., Farrell, S., Savelski, M. J., Hesketh, R. P. Economic Feasibility Study on the Supercritical Fluid Extraction of Edible Oils, (Supercritical Fluid Technologies, Inc., USA, 2001)

45) pH 저감을 위한 순환골재 생산방법
http://ntlo.changhan.kr/data/file/tech/3077288558_bFigzK2q_pHECA080EAB090EC9D84_EC9C84ED959C_EC889CED9998EAB3A8EC9EAC_EC839DEC82B0EBB0A9EBB295.pdf

재하는 것으로 알려져 있음. 그들은 관련 기술의 기술적 효과를 순환골재 pH 저감 및 입도개선, 경제적 효과를 천연골재 대비 46 % 이상 비용 절감으로 명시함

○ 기존의 설비에서는 온도를 최대 100°C, 압력을 8~10기압으로 유지한 채 습식 탄산화 방법을 제안하였음[46]. 본 연구에서 제안한 SCD 처리 장비는 온도를 최대 80 °C, 압력은 100~200 기압으로 유지하는 것으로, 온도 측면에서 비용의 감소 효과가 발생하고, 압력 측면에서는 비용의 상승효과가 있을 것으로 예상됨. 보수적으로 계상하여 온도에 의한 차이는 없다고 가정하였음

○ 압력의 유지에 필요한 추가 비용은 없으나, 높은 압력에 견디기 위해서는 재료의 강도가 상승해야 하므로, 초기 시설투자비가 증가할 수 있음. 본 연구에서 초기시설 투자비는 무시하는 것으로 가정하여, 이에 대한 내용을 고려하지 않음

○ 압력의 유지에 필요한 추가 비용은 없으나, 높은 압력에 견디기 위해서는 재료의 강도가 상승해야 하므로 초기 시설투자비가 증가할 수 있음. 따라서 본 연구에서는 실험 조건에서 가장 낮은 압력인 100 기압을 사용하였음. 압력을 고정한 조건에서 시멘트 페이스트의 CO_2 흡수량을 비교하였을 때, 3가지의 온도 조건의 평균 흡수량은 시멘트 100 g 당 47.86 g으로 계산되었음. 이 때 80 °C에서의 효율은 103.12 %로 가장 우수한 것으로 나타남. 이는 50 °C에서 94.48 %의 효율을 가지므로 온도 80 °C, 압력 100 bar 조건이 가장 경제성이 우수한 것으로 판단됨

○ 기존 설비[26]를 이용할 경우 시멘트에 포함된 모르타르에 존재하는 수산화칼슘의 70 % 이상을 중성화시켰다고 보고하였음. 그들은 3 % 농도의 CO_2를 이용하고, 최대 30분의 설비 운영시간을 가짐. 일반적으로 시멘트 페이스트 내부에 존재하는 수산화칼슘의 부피가 15 % 정도로 보고되어져[47] 있는데, 이를 중량비으로 환산하면, 물시멘트 비 0.4 기준으로 17.2 %에 해당됨. 이의 70 % 수준이면 시멘트 페이스트 중량의 16.9 %에 해당됨. 이는 시멘트 100 g 당 16.9 g의 CO_2를 결합할 수 있는 수준으로 볼 수 있음

○ 기존의 설비에서 최대 30분 이상 반응시간을 두지 않은 것은 그 이상의 시간동안 반응시켜도 효율이 높지 않아서인 것으로 판단됨. 따라서 최대 3시간 정도까지 반응을 시킨다고 하여도 2배 이상 반응량이 증가하지는 않을 것으로 가정하고, 기존의 설비를 3시간 동안 가동시켰을 때 발생하는 시멘트 100 g 당 CO_2의 최대 결합량을 33.8 g 정도의 수준으로 산정함

○ 본 연구의 결과에서는 24시간의 정치 반응 동안 CH는 모두 사라지고, C-S-H 내부에 있는 Ca 성분까지 용출되어 반응이 진행되는 것을 확인하였음. 또한 24시간 동안의 정치반응에서 얻은 결과와, 1시간분사/2시간정치의 과정에서 얻은 결과가 매우 유사하였음. 따라서 3시간의 SCD 반응시간을 기준으로 기존 중성화 처리장치와의 효율성을 비교하여도 무방하다고 판단함. 본 연구에서는 각 온도 및 압력 조건에서, 시멘트 100 g 당 45~55 g의 CO_2의 포집이 가능한 것으로 나타남. 따라서 기존의 설비에 비해 CO_2 포집 효율이 최소 33~최대 63 % 이상 상승한 것으로 결론지을 수 있음

○ 따라서 SCD 처리 기술은 초기 시설 투자비가 기존의 기술보다 높을 수 있지만, 시설의 운영비에서는 큰 차이가 없으며, 초기시설 투자비를 무시하는 경우, 최소 33 % 이상의 경제성을 확보하였다고 판단됨

---

46) 이세현, 송태협, 이종찬, 전찬수, 진보경, 심종우, 촉진탄산화 반응을 이용한 순환골재 제조방법, 국제특허, WO2010110563A2

47) Bache, H. H., Idorn, G. M., Nepper-Christensen, P., Nielsen, J., Morphology of calcium hydroxide in cement paste, In: Special Report 90, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Washington, pp.154-174, 1966

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

가. 연구개발 최종 목표

○ 포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 사이의 최대 반응량 확인을 통한 이산화탄소 저감 효과를 검증

○ 실험을 통해 다른 형태의 산업폐자원 (특히 제강슬래그)에서 본 기술의 적용 가능성 검토

○ 최종적으로 본 연구에서 개발된 급속 중성화 반응 장치를 통해 다양한 산업폐자원의 안정화에 확대 적용될 수 있는 기술 제안

○ 이때, 제강슬래그의 안정화 정도를 모르타르 바의 수침팽창시험 및 대형컬럼 용출실험을 진행하여 확인하고 실제 반응에 소모된 이산화탄소의 량을 정량적으로 분석하여, 이산화탄소의 광물화를 통한 대기 배출량 저감 효과를 검증하고자 함

구분	내용 및 설정근거
최종 목표	□포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 광물화 반응을 최대화시킬 수 있는 반응 온도·압력 조건을 연구 □이러한 반응 기제를 활용하여 제강슬래그의 급속 중성화 반응을 통한 이산화탄소 저감 및 골재의 안정화 기술을 확보
세부 목표	○ **본 연구의 최종 목표** (액상 및 초임계상의 포집 이산화탄소 이용 조건) (1) 폐콘크리트의 촉진 중성화반응을 최대한 진행시킬 수 있는 **최적 온도 및 압력 조건 제시** (2) 폐콘크리트의 **촉진 중성화반응 처리공정 제안** (3) 중성화반응 처리공정을 활용한 **제강슬래그 급속 안정화 기술을 확보** (콘크리트용 골재로서의 활용 가능한 수준 만족) (4) **이산화탄소의 영구적 광물화 유도** -용출시험을 진행하여 유해물질의 용출량을 검증 -광물화된 이산화탄소량을 정량 평가하여 배출탄소량 감소에 대한 기여도 평가 (5) 다양한 산업부산물 재료의 안정화에 활용 될 수 있는 기술 개발 ○ 성토재 및 지반채움재로 활용하기 위한 제강슬래그의 안정화 수준은 TCLP (EPA 1311) 및 SPLP (EPA 1312) 시험에 의한 **유출도가 규준 이하일 때 만족** ○ 콘크리트용 골재로 활용하기 위해 제강슬래그 안정화 수준은 **모르타르 바의 수침팽창율 시험을 진행하여, 28일 침지시험 기준 팽창율 0.1% 이하를 만족** (ASTM C 1260) ○ 본 연구는 이산화탄소를 소비하고 저감하는데 기여하며, 산업폐자원의 안정화를 통해 주변 환경오염원을 제거하여 현재까지 재활용률이 낮은 산업폐자원을 폐기하지 않고 재활용할 수 있다는 측면에서 1석 3조의 친환경적인 기술임

나. 연구개발성과

(1) 성과목표

(단위: 건)

구분		연구 성과 목표		합 계	
		1차년도	2차년도	성과목표	달성실적
국외논문 게재	SCI	1	2	3	2 (심사중2)
	비SCI	-	-	-	-
	계	1	2	3	2 (심사중2)
국내논문 게재	등재지	1	2	3	2
	비등재지	-	-	-	-
	계	1	2	3	2
특허출원	국내	-	1	1	1
	국외	-	-	-	-
	계	-	1	1	1
특허등록	국내	-	1	1	0
	국외	-	-	-	-
	계	-	1	1	0
인력양성	국내	-	-	-	2 (예정1인)
	국외	-	-	-	-
	계	-	-	-	2 (예정1인)

(2) 정량적 연구성과 달성도

○ 2020년 12월 기준 : 국외 학술지 4건 (Scopus 총 3건이나, 2건은 공동사사로 1건으로 계상함) 게재 완료, 국내 일반학술지 1건 게재 완료, 국내 일반학술지 1건 게재 예정 (게재예정증명서 첨부: 2021.03)

○ 2020년 12월 “고압의 초임계 이산화탄소 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법” 특허 출원 완료 (출원번호: 10-2020-0186025)

○ 기타 추가사항 : 국내외 학술발표대회 발표논문 6건

구분	핵심 성과물 (CTE)		단위 성과물		성과점검기준						양적 성과 건수
					질적 성과지표		목표치	달성치	측정 방법	검증 방법	가중치	
주관	A	포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 급속 중성화 반응에 의한 이산화탄소의 영구 광물화 및 주변 환경부하 저감	A-1	포집 이산화탄소와 폐콘크리트 사이의 반응을 위한 최적 온도·압력 조건 연구	①	순수 이산화탄소와 포집 이산화탄소의 중성화 반응정도 차이 비교 분석 (순수 CO_2대비 포집 CO_2 반응량 상승정도)	5%		실험을 통한 성분 및 미세구조 분석 (XRD, XRF, SEM)	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	7	특허 : 출원 건 등록 건 논문(SCI) : 건 논문(비SCI) : 1 건 시제품 : 건 S/W : 건
					②	반응 전·후의 광물상 (XRD), 화학성분 (XRF), 미세구조 변화 분석 (SEM) (시멘트 페이스트 X선 회절분석시 2θ 회절각 29.4° 에서의 탄산칼슘 피크 증가율)	100%		실험을 통한 성분 및 미세구조 분석 (XRD, XRF, SEM)	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	5	
			A-2	중성화 반응이 완료된 폐콘크리트의 용출 실험 진행	①	반응 전·후 폐콘크리트의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): TCLP (EPA 1311) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	5.0 ppm		TCLP (EPA 1311) 및 SPLP (EPA 1312)	보고서 또는 공인시험 성적서	5	특허 : 출원 건 등록 건 논문(SCI) : 1 건 논문(비SCI) : 건 시제품 : 건 S/W : 건
					②	반응 전·후 폐콘크리트의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): SPLP (EPA 1312) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	0.1 ppm		ICP-OES, IC	보고서 또는 공인시험 성적서	5	
					③	pH 분석을 통한 잔존 알칼리도 확인 (용액 내부의 최대 pH값)	9.5		실험을 통한 pH 분석	보고서 또는 공인시험 성적서	3	
			A-3	이산화탄소 저감량 분석	①	탄산칼슘 석출량 정량 검증 (TGA) (반응 전·후의 탄산칼슘량 증가율)	40%		DSC/TGA	보고서 또는 공인시험 성적서	5	국내.외 학술발표대회 : 2 건
					②	광물화된 이산화탄소에 의한 환경부하 저감효과 검증 (폐콘크리트 중량대비 반응후 광물화된 이산화탄소의 최소량)	17.6%		DSC/TGA, 소모된 CO_2량 계산	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	5	
			A-4	포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 반응 촉진을 위한 경제적 처리공정 연구	①	각 온도·압력 조건에서 포집 이산화탄소 처리비용 분석 (처리비용 절감율 3%)	3%		최적반응에 소비된 비목별 비용 산정/계상 및 반응성 비교	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	3	
					②	경제성·효율성을 만족하는 폐콘크리트 중성화 처리공정 제시 (처리비용 절감율 3%)	3%		최적 처리방법 제안	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	4	

주관	B	제강슬래그의 안정화, 주변 환경부하 및 이산화탄소 저감을 위한 포집 이산화탄소의 처리공정 제안	B-1	제강슬래그 안정화 시험 진행	①	포집 이산화탄소를 활용한 폐콘크리트의 중성화 반응 공정이 제강슬래그의 안정화에 미치는 효과 비교 분석 (폐콘크리트의 중성화 반응량 대비 제강슬래그의 최소 중성화 반응량)	40%		실험을 통한 성분 및 미세구조 분석 (XRD, XRF, SEM)	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	5	특허 : 출원 건 등록 건 논문(SCI) : 1 건 논문(비SCI) : 건 시제품 : 건 S/W : 건
					②	반응 전·후의 광물상 (XRD), 화학성분 (XRF), 미세구조 변화 분석 (SEM) (시멘트 페이스트 X선 회절분석시 2θ 회절각 29.4° 에서의 탄산칼슘 피크 증가율)	70%		실험을 통한 성분 및 미세구조 분석 (XRD, XRF, SEM)	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	5	
			B-2	안정화 반응 종료 후의 제강슬래그 용출시험 진행	①	반응 전후 제강슬래그의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): TCLP (EPA 1311) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	5.0 ppm		TCLP (EPA 1311) 및 SPLP (EPA 1312)	보고서 또는 공인시험성적서	8	특허 : 출원 건 등록 건 논문(SCI) : 1 건 논문(비SCI) : 건 시제품 : 건 S/W : 건
					②	반응 전후 제강슬래그의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): SPLP (EPA 1312) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	0.1 ppm		ICP-OES, IC	보고서 또는 공인시험성적서	8	
					③	pH 분석을 통한 잔존 알칼리도 확인 (용액 내부의 최대 pH값)	9.5		실험을 통한 pH 분석	보고서 또는 공인시험성적서	5	
			B-3	안정화 반응 종료 후 제강슬래그의 콘크리트용 골재 안정성 시험	①	80°C 온도에서의 수침팽창 시험 진행 (28일 80° C 수중 침지시험 최대 팽창률)	0.1%		KS F 2580	보고서 또는 공인시험성적서	10	특허 : 출원 1 건 등록 1 건 논문(SCI) : 1 건 논문(비SCI) : 1 건 시제품 : 건 S/W : 건
					②	ASTM C 1260 시험법에 따른 제강슬래그 알칼리골재 반응성 평가 (14일 80° C 1M NaOH 수용액 침지시험 최대 팽창률)	0.1%		ASTM C 1260	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	10	
			B-4	이산화탄소 저감량 분석	①	탄산칼슘 석출량 정량 검증 (TGA) (반응 전·후의 탄산칼슘량 증가율)	25%		DSC/TGA	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	3	국내.외 학술발표대회 : 2 건
					②	광물화된 이산화탄소에 의한 환경부하 저감효과 검증 (제강슬래그 중량대비 반응후 광물화된 이산화탄소의 최소량)	11%		DSC/TGA, 소모된 CO_2량 계산	보고서 (연차실적계획서 및 연구개발 최종 보고서)	4	
계											100	특허 : 출원 1 건 등록 1 건 논문(SCI) : 3 건 논문(비SCI) : 3 건 시제품 : 건 국내.외 학술발표대회 : 4 건

(3) 정성적 연구성과 달성도

○ 1차년도

구분	핵심 성과 (CTE)		단위 성과		연구내용			
					질적 성과지표		목표	달성 결과
주관	A	포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 급속 중성화 반응에 의한 이산화탄소의 영구 광물화 및 주변 환경부하 저감	A-1	포집 이산화탄소와 폐콘크리트 사이의 반응을 위한 최적 온도·압력 조건 연구	①	순수 이산화탄소와 포집 이산화탄소의 중성화 반응정도 차이 비교 분석 (순수 CO_2대비 포집 CO_2 반응량 상승정도)	5%	□ SCD 반응에 따른 폐모르타르와 순환잔골재의 반응성 평가 -시료형태: 폐콘크리트 및 순환골재의 반응성을 극대화하여 평가하기 위해 폐모르타르 및 순환잔골재 적용 -반응형태: 용존반응(SCD주입후 3시간 정치/80bar 50℃유지), 분사반응(SCD 1시간 분사후, 2시간 정치/80bar 50℃유지)으로 구분 -순수 이산화탄소를 이용한 SCD 반응시, 두 반응 모두에서 중성화 반응이 촉진됨 -포집이산화탄소를 활용한 중성화 반응의 결과, 순수한 이산화탄소의 반응성과 큰 차이를 보이지 않음. 포집이산화탄소의 반응성이 높을 것으로 예측하였으나, 100 ppm 수준의 H_2S 불순물로는 큰 영향을 미치지 않는 것이 확인됨
					②	반응 전·후의 광물상 (XRD), 화학성분 (XRF), 미세구조 변화 분석 (SEM) (시멘트 페이스트 X선 회절분석시 2θ 회절각 29.4° 에서의 탄산칼슘 피크 증가율)	100%	□SCD 반응후 폐모르타르의 상변화 및 반응성 평가 -반응형태: 용존반응 및 분사반응 적용 -반응전: pH11.9~12.6 범위, 칼슘이온 용출량은 31~31ppm, 반응전 시료내에 소량(3.52%)의 potlandite가 존재하나 이는 수화반응 과정에서 생성된 것임 -반응후: 용존반응의 경우 pH9.4~10.6, 분사반응의 경우 8.9~9.8 범위로 측정되며, 재상승 변화 없음, 칼슘이온 용출량은 용존반응에서 552~836ppm, 분사반응에서 1,126~1,370ppm으로 측정됨, 두 반응 모두 potlandite 잔존량 감소 및 calcite 생성량 증가됨. 반응후 시료의 내부 및 표면에 탄산칼슘 결정이 생성(이산화탄소 영구 광물화 가능) -반응후 탄산칼슘 (calcite, aragonite, vaterite) 정량이 100% 이상 상승하는 것을 확인함 -최적반응: 분사반응 (SCD 1시간 분사후, 2시간 정치/80bar 50℃ 유지)
								□SCD 반응후 순환잔골재의 상변화 및 반응성 평가 -반응형태: 분사반응 및 컬럼반응 적용 -분사반응의 경우 반응직후 pH 9 범위에서 시간이 경과(용출시간 20일 이후)할수록 pH가 8.5 범위까지 감소되는 경향을 보임(안정화 확보) -컬럼반응 또한 pH 재상승 없이 pH 9.5~9.8범위로 안정적인 경향을 보임
			A-2	중성화 반응이 완료된 폐콘크리트의 용출 실험 진행	①	반응 전·후 폐콘크리트의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): TCLP (EPA 1311) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	5.0 ppm	□TCLP 기준에 따른 SCD 반응전/후의 폐모르타르 및 순환잔골재의 유해원소 유출도 평가 -검출항목(기준치ppm): AS(5.0), Cu(-), Cd(1.0), Pb(5.0), Zn(-), Cr^{6+}(5.0) -폐모르타르 및 순환잔골재의 유출 유해원소는 모두 기준치 이하 검출 및 불검출됨
					②	반응 전·후 폐콘크리트의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): SPLP (EPA 1312) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	0.1 ppm	□SPLP 기준에 따른 SCD 반응전/후의 폐모르타르 및 순환잔골재의 유해원소 유출도 평가 -검출항목(기준치ppm): AS(5.0), Cu(-), Cd(1.0), Pb(5.0), Zn(-), Cr^{6+}(5.0) -폐모르타르 및 순환잔골재의 유출 유해원소는 모두 기준치 이하 검출 및 불검출됨
					③	pH 분석을 통한 잔존 알칼리도 확인 (용액 내부의 최대 pH값)	9.5	□폐모르타르의 pH 변화 분석 -반응전: pH11.9~12.6 범위 -반응후: 용존반응의 경우 pH9.4~10.6, 분사반응의 경우 8.9~9.8 범위로 측정되며, 재상승 변화 없음, 평균 9.1로 목표치 달성 □순환잔골재의 pH 변화 분석 -반응전: pH11.9~12.2 범위 -반응후: 분사반응의 경우 반응직후 pH 9 범위에서 시간이 경과할수록 pH가 8.5 범위(20일 이후)까지 감소되는 경향을 보임(안정화 확보)
			A-3	이산화탄소 저감량 분석	①	탄산칼슘 석출량 정량 검증 (TGA) (반응 전·후의 탄산칼슘량 증가율)	40%	□SCD 반응에 따른 폐모르타르의 탄산칼슘 생성량 -반응전: 반응전 시료내에 소량의 potlandite가 존재하나 이는 수화반응 과정에서 생성된 것임 -용존반응후: 반응전 대비 32.46%(1.32배) 증가 -분사반응후: 반응전 대비 87.66%(1.87배) 증가 -반응후 시료의 내부 및 표면에 탄산칼슘 결정 생성
					②	광물화된 이산화탄소에 의한 환경부하 저감효과 검증 (폐콘크리트 중량대비 반응후 광물화된 이산화탄소의 최소량)	17.6%	□SCD 분사반응시 탄산칼슘생성 과정을 통해 이산화탄소의 영구광물화 및 폐모르타르의 안정화 확보 -칼슘 용출에 의한 탄산칼슘 석출 반응은 시멘트 페이스트에서 발생하는 것으로 데이터 정량화를 위해 잔골재가 없는 페이스트 실험을 진행하였음. 최적의 온도-압력 조건을 도출하기 위하여 시멘트 페이스트를 제조하고 이의 반응성을 검증한 결과, 시멘트가 도달할 수 있는 거의 최대 레벨의 중성화 수준에 도달하여 시멘트 100g 당 약 50g 수준의 CO_2를 흡수하는 것으로 나타남
			A-4	포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 반응 촉진을 위한 경제적 처리공정 연구	①	각 온도·압력 조건에서 포집 이산화탄소 처리비용 분석 (처리비용 절감율 3%)	3%	-모사 포집 SCD를 활용하여, 순환잔골재를 반응시키고, 이의 물성을 검증 -모사 포집 이산화탄소와 순수한 이산화탄소 사이의 반응성 차이는 거의 없는 것으로 나타나, 비용 측면에서 경제적인 포집 SCD를 이용하여도 무방한 것으로 확인됨 -경제성 분석 결과, 기존 탄산화 처리 공정 대비 효율이 30% 이상 높아질 수 있는 것으로 판단되어, 기존 탄산화처리 공정 대비 비용 절감률 3% 이상 달성이 가능함
					②	경제성·효율성을 만족하는 폐콘크리트 중성화 처리공정 제시 (처리비용 절감율 3%)	3%	-현재의 결과로는 80°C 100 bar의 온도압력조건이 반응효율이 좋은 것으로 결론지어짐. 이는 압력의 상승보다는 온도의 상승시 초기투자비용이 상대적으로 적게 들 수 있기 때문이며, 압력조건보다는 온도조건의 변화에서 시멘트 페이스트의 탄산화 거동이 더욱 크게 바뀌는 것으로 나타났기 때문임 -80°C 100 bar의 온도압력조건을 제강슬래그 반응에 활용하기로 결정

○ 2차년도

구분	핵심 성과 (CTE)		단위 성과		연구내용			
					질적 성과지표		목표	달성 결과
주관	B	제강슬래그의 안정화, 주변 환경부하 및 이산화탄소 저감을 위한 포집 이산화탄소의 처리공정 제안	B-1	제강슬래그 안정화 시험 진행	①	포집 이산화탄소를 활용한 폐콘크리트의 중성화 반응 공정이 제강슬래그의 안정화에 미치는 효과 비교 분석 (폐콘크리트의 중성화 반응량 대비 제강슬래그의 최소 중성화 반응량)	40%	□SCD 반응에 따른 제강슬래그의 반응성 평가 -시료형태: 원재료 3종(KS f 2527 기준에 만족하지 못함, 콘크리트용 골재로 사용불가) □SMS-A: 6개월 이상의 aging을 거친 제강슬래그, 전로 및 전기로 혼합 □SMS-B: 전로 슬래그, □SMS-C: 전기로 슬래그 -반응형태: 용존반응(SCD 주입후 24시간 정치/100bar 80℃유지) -SCD 반응에 따른 기초성분 변화 □반응전: CaO 함량이 매우 높음(특히 SMS-B의 경우 54%), Fe_2O_3 함량은 20-34%, MgO의 함량은 4-5%로 확인됨 -제강슬래그의 경우 종류에 따라 CO_2 흡수량에 큰 차이를 보임이 확인됨. SMS-A 제강슬래그의 경우, 제강슬래그 100g 당 17.95g CO_2를 흡수해, 포틀랜드 시멘트에서 가장 적은 값을 보인 100g 당 45g 대비 40% 수준의 CO_2 흡수량을 보일 수 있음이 확인됨
					②	반응 전·후의 광물상 (XRD), 화학성분 (XRF), 미세구조 변화 분석 (SEM) (시멘트 페이스트 X선 회절분석시 2θ 회절각 29.4° 에서의 탄산칼슘 피크 증가율)	70%	□SCD 반응후 제강슬래그의 상변화 및 반응성 평가 -반응형태: 용존반응(SCD 주입후 24시간 정치/100bar 80℃유지) -SMS-A: 반응전 portlandite 및 lime 관찰 안됨, 충분한 aging 완료/반응후 calcite가 관찰됨(탄산화 진행) -SMS-B: 반응전 portlandite 관찰됨/반응후 calcite 및 aragonite가 생성됨 -SMS-C: 반응전 portlandite 및 lime 관찰 안됨/반응후 calcite 및 aragonite가 생성됨 -반응 후 XRD 피크는 모두 70% 이상 상승한 것이 확인됨 -SCD 반응 전·후 제강슬래그의 XRD 및 TG/DTA 분석결과는 거의 유사한 경향을 보임. SMS-A 및 SMS-C에서는 Portlandite 또는 Lime 결정상이 관찰되지 않았으나, SCD와 반응 후에는 Calcite가 생성됨(calcite 생성량: SMS-A 최대)
			B-2	안정화 반응 종료 후의 제강슬래그 용출시험 진행	①	반응 전·후 제강슬래그의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): TCLP (EPA 1311) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	5.0 ppm	□TCLP 기준에 따른 SCD 반응전/후의 제강슬래그의 유해원소 유출도 평가 -검출항목(기준치ppm):Cu(3),Cd(0.3),AS(1.3),Pb(3),Hg(0.005),Cr^{6+}(1.5) -제강슬래그 3종류의 유출 유해원소는 모두 기준치 이하 검출 및 불검출됨 -유해원소 유출도에 관한 안정성 확보
					②	반응 전·후 제강슬래그의 유해원소 유출도 비교분석 (ICP-OES 및 IC 활용): SPLP (EPA 1312) (용액 내부의 Cr(IV) 최대 농도)	0.1 ppm	□SPLP 기준에 따른 SCD 반응전/후의 제강슬래그의 유해원소 유출도 평가 -검출항목(기준치ppm):Cu(3),Cd(0.3),AS(1.3),Pb(3),Hg(0.005),Cr^{6+}(1.5) -제강슬래그 3종류의 유출 유해원소는 모두 기준치 이하 검출 및 불검출됨 -유해원소 유출도에 관한 안정성 확보
					③	pH 분석을 통한 잔존 알칼리도 확인 (용액 내부의 최대 pH값)	9.5	□SCD 반응에 따른 제강슬래그의 pH 변화 분석 -반응형태: 용존반응(SCD 주입후 24시간 정치/100bar 80℃유지) -제강슬래그 3종류의 SCD 반응에 따른 pH 변화 □반응전: 모든 제강슬래그 초기 pH 10.6 이상, 10일후 10.21-11.15수준 □반응후: 모든 제강슬래그 pH 8.94-9.36 수준, pH 회복 없음 (안정화 확보)
			B-3	안정화 반응 종료 후 제강슬래그의 콘크리트용 골재 안정성 시험	①	80°C 온도에서의 수침팽창 시험 진행 (28일 80° C 수중 침지시험 최대 팽창률)	0.1%	-반응시험체: ASTM C 1260 시험에서시험체 파괴현상이 관찰되었던 SMS-B 평가(안정적이었던 SMS-A 및 SMS-C는 제외) -반응전: 수침팽창률 0.08% 수준/팽창 안정성 만족 -반응후: 수침팽창률 0.08% 수준/팽창 안정성 만족 -KS F 2535에서 제시하는 '입도 조정 제강슬래그의 팽창률 1.5% 이하' 기준도 만족
					②	ASTM C 1260 시험법에 따른 제강슬래그 알칼리골재 반응성 평가 (14일 80° C 1M NaOH 수용액 침지시험 최대 팽창률)	0.1%	-제강슬래그의 알칼리 골재반응성 평가 결과 SCD 반응 후 제강슬래그 시험체의 팽창률이 반응 전 제강슬래그 시험체 보다 다소 감소하는 것으로 나타남 -SMS-B의 경우 SCD 반응 후 시험체 중 하나가 파괴되는 것으로 나타남. 파괴는 규준에서 제시하는 14일 이후에 발생하였으며, 최종 파괴시의 팽창률은 0.04%로 파괴 전까지 팽창률이 0.1%를 초과하지 않음. 나머지 시험체는 안정적인 것이 확인됨 -SMS-B 시험체의 경우 SCD 반응후 파괴 시점이 6일 정도 더 지연됨 (SCD 반응이 제강슬래그의 안정화에 일부 기여하는 것으로 판단됨)
			B-4	이산화탄소 저감량 분석	①	탄산칼슘 석출량 정량 검증 (TGA) (반응 전·후의 탄산칼슘량 증가율)	25%	-제강슬래그 모두 반응 전 탄산칼슘의 량이 상당히 적은 것이 확인됨. 반응 후 SMS-A의 경우 석출된 탄산칼슘이 10.36%, SMS-B는 6.59%, SMS-C는 3.92%로 모두 반응 전 대비 25% 이상의 탄산칼슘 석출량 증가를 보임
					②	광물화된 이산화탄소에 의한 환경부하 저감효과 검증 (제강슬래그 중량대비 반응후 광물화된 이산화탄소의 최소량)	11%	-SMS-A의 경우 제강슬래그 100g 당 17.95g의 CO2를 흡착 가능하며, SMS-B는 100g 당 11.08%, SMS-C는 100g 당 4.53g으로 나타남 -제강슬래그는 종류에 따라 CO_2 흡수량에 큰 차이를 보일 수 있음을 유의해야 함 -평균 100g 당 11.19g의 CO_2를 흡착하는 것으로 판명됨

2. 연구실적

가. 특 허

○ 2020년 12월 “고압의 초임계 이산화탄소 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법” 특허 출원 완료 (출원번호: 10-2020-0186025) (붙임 1)

나. 논 문

○ Estimates of scCO2 Storage and Sealing Capacity of the Janggi Basin in Korea Based on Laboratory Scale Experiments, Minerals, v.9 n.9, 2019.08. (붙임 2)

○ Accelerated Carbonation of Recycled Aggregates Using the Pressurized Supercritical Carbon Dioxide Sparging Process, Minerals, v.10 n.6, 2020.05. (붙임 3)

○ Mechanisms at Different pH for Stabilization of Arsenic in Mine Tailings Using Steelmaking Slag, Minerals, v.10 n.10, 2020.10. (붙임 4)

○ 2단계 배합방법이 순환잔골재 혼입 모르타르의 압축강도에 미치는 영향, 한국건설순환자원학회, v.8 n.4, 2020.12. (붙임 5)

○ 초임계 탄산화 반응이 순환잔골재의 품질개선에 미치는 영향, 한국건설순환자원학회 논문집, v.9 n.1, 2021.03 게재예정 (붙임 6)

○ Reaction of hydrated cement paste with supercritical carbon dioxide, Construction and Building Materials, Construction and Building Materials, v.281, 2021.02 (붙임 7)

○ Reaction of converter slag with supercritical carbon dioxide and its potential applicability as aggregate for concrete, Applied Sciences, n.11 v.4, 2021.02 (붙임 8)

다. 학술발표대회 및 기타/학술발표대회 6건

○ 초임계 CO2의 분사방식을 이용한 콘크리트 골재의 중성화 촉진, 2019 한국지하수토양환경학회 추계학술대회논문집, 2019.10.10. (붙임 9)

○ The pH Reduction of the Hydrated Cement Paste by the Supercritical Carbon Dioxide, AGU 100 Fall Meeting, San Francisco, CA, 9-13 December 2019. (붙임 10)

○ 초임계 CO_2와 반응한 시멘트 페이스트의 pH 저감, 한국콘크리트학회 2020 봄 학술대회 논문집, v.32 n.1, pp.217-218, 2020.05.01. (붙임 11)

○ 섬유보강 및 굵은골재 최대치수가 수중불분리 콘크리트에 미치는 영향, 한국구조물진단유지관리공학회 2020년도 여름 학술발표회 논문집, p.201, 2020.07.06.-07.08. (붙임 12)

○ 초임계 CO_2 반응이 순환골재의 중성화에 미치는 영향, 한국콘크리트학회 2020 가을 학술대회 논문집, pp.237-238, 2020.11.03.-11.05. (붙임 13)

○ 배합 방법의 차이가 순환잔골재 혼입 모르타르의 강도에 미치는 영향, 건설순환자원학회 2020 가을 학술발표대회 논문집, pp.49-50, 2020.11.26.-11.27. (붙임 14)

제5장. 연구개발성과의 활용계획

1. 연구 개발 성과의 활용 방안

○ 포집 이산화탄소와의 반응 공정은 지구 온난화에 가장 적극적으로 대응하는 친환경적 기술로써, 산업폐자원 재료 내부 구조에 인위적인 반응을 일으켜 안정화를 유도하는 메커니즘을 가짐

○ 이에 따라 **유해 물질의 용출을 억제할 수 있으므로 주변 자연 환경의 보존에도 매우 필요한 기**술임. 이후 이러한 기술이 **다른 형태의 산업폐자원에 활용될 수 있는 가능성이 매우 크므로 활용성 또한 높은 원천기술로서의 가치**를 충분히 다할 수 있을 것으로 사료됨

○ 이산화탄소 포집량이 많은 곳 (화력발전소, 제철소 등)에서 발생하는 산업부산물의 안정화에 쉽게 적용할 수 있음 (이송거리가 없어 경제성 극대화)

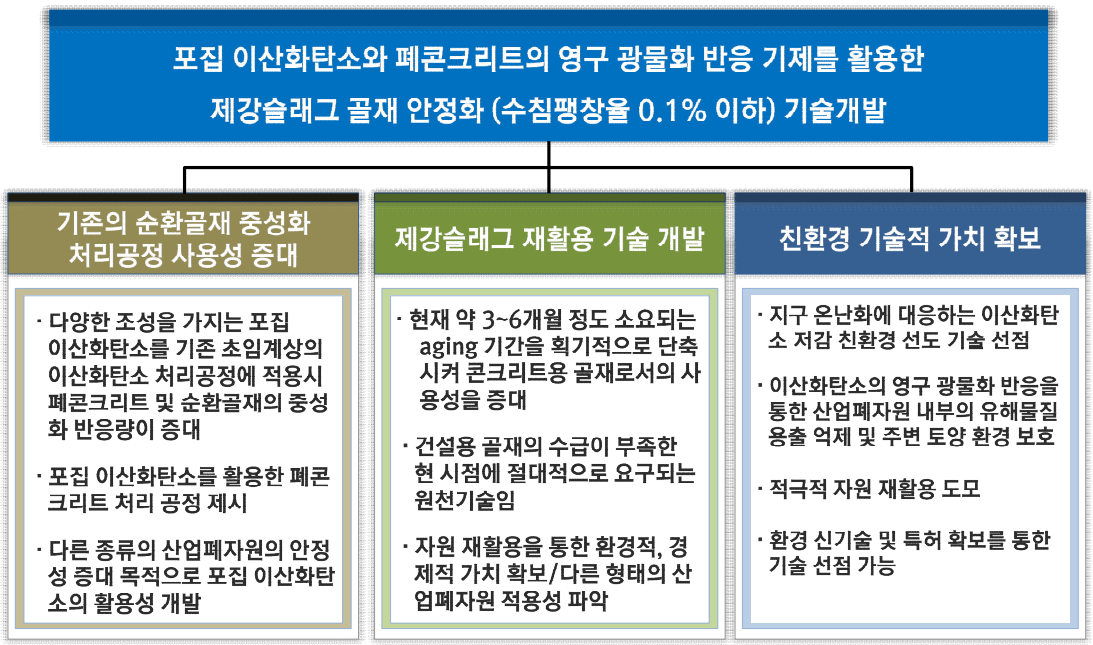
○ 건설 신기술 및 환경 신기술 등의 지정을 통한 친환경 건설 시장의 활성화 도모

○ SCD 반응 후 pH 회복 등의 현상이 발생하지 않아, 안정적인 재활용이 가능함

○ 6개월 정도의 시간이 소요되는 제강슬래그의 처리 시간을 1~2일 정도로 단축시켜, 콘크리트용 골재로서 재활용. 골재의 강도가 높아 고강도용 골재로서 사용이 가능함

○ 본 연구에서 얻은 결과는 소형의 압력용기에서 진행한 실험에 의한 결과로, 실제 구현을 위해 대형의 공장 프로세스를 가동시, 순환골재 및 제강슬래그의 품질적 측면에서 편차가 다소 발생할 가능성이 존재함

○ 후속 연구를 통해 다양한 산업 부산물에 대한 적용성 평가가 완료되고 공장 스케일에서의 적용가능성이 검증된다면 산업폐자원 재활용의 새로운 장을 열 수 있는 가능성을 가짐



2. 연구 개발에 따른 기대효과

○ 학문적 기대성과

- 실리케이트 재료와 포집 이산화탄소의 반응에 대한 기초적인 연구자료 확보
- 폐콘크리트 및 제강슬래그 반응을 통한 타 종류의 산업폐자원 안정화 정도 예측
- 제강슬래그의 콘크리트용 골재 재활용에 대한 학술적 근거 확보
- 연구자료 DB화 구축 및 폭넓은 적용 & 친환경 건설재료 관련 전문가 인력 양성
- 연구 성과를 관련 국내·외 저명학술지에 게재하여 연구력 증진

○ 인력 양성적 기대성과

- 전문의 지식을 겸비한 기술자 양성 & 국내 건설기술의 발전 및 신기술 개발
- 석·박사급 인력양성으로 경쟁력을 갖춘 국제적 수준의 고급 인력 배출
- 건설 분야 및 지질 환경 분야의 융·복합 연구를 수행할 수 있는 전문가 양성

○ 기술적 기대효과

- 포집 이산화탄소의 활용을 통한, 적극적인 지구 온난화 대응, 매년 981만톤 규모의 CO_2 배출량 절감 가능
- 이산화탄소와 산업폐자원의 탄산화 반응을 통한 자원의 안정화 기술 확보
- 유해 물질 유출도 및 유해반응 억제효과를 통한 건설용 자재로서 활용기술 확보
- 폭넓은 산업(철강, 화력, 시멘트, 모래, 레미콘 등)분야와 연계된 기술개발 가능
- 사용재료별 요구 성능에 대응 가능한 친환경 건설재료 제조 가능

○ 경제·산업적 기대효과

- 이산화탄소 저감을 통한 탄소세 부담 감소, 최대 6035억 수준의 잠재적 효과를 가짐
- 연구 성과의 실용화 및 사업화로 효율적 전파
- 재생자원의 재활용과 연관된 새로운 건설시장 개척 & 국가경제발전에 기여
- 자원순환 및 환경부하 저감 기술의 실용화로 재생자원 재활용률 극대화
- 재생자원 관련 기술정보 제공으로 미래선진국형 자원순환사회 건설

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

1. 이산화탄소를 이용한 탄산화

가. 再生骨材の製造方法および再生骨材(特開平05-238792)[48)]

○ 연구목적 : 흡수율이 낮으며 통상의 골재에 고비율로 혼합하여 사용할 수 있는 재생골재 및 그 제조 방법을 제공

○ 구성 : 콘크리트 폐기물을 파쇄/선별하여 폐기물 중의 골재를 채취하고, 채취한 골재를 탄산가스와 접촉시켜 골재의 표면에 부착된 시멘트 수화물을 탄산화하여 재생골재를 생산

○ 특징 : 본 특허는 종래의 기술에 비하여, 탄산화하여 골재의 표면에 부착된 시멘트 수화물을 탄산화하는 것을 특징으로 하는 재생골재 및 그 제조방법임(청구항 1 및 3). 또한 탄산가스로 탄산화 처리 시 그 온도는 30 ℃이상 900 ℃ 이하를 적용하며, 농도는 5용량 % 이상으로 하는 특징을 가짐(청구항 2)

○ 종래의 기술들과 비교하여 파쇄기 등의 1차적인 분쇄기에 의한 차이 또는 특징이 존재하는 것이 아니라 탄산화하여 골재 표면에 부착된 시멘트 수화물, 특히 수산화칼슘을 탄산가스와 접촉시켜 탄산칼슘으로 변환시키는 특징이 차별화됨. 탄산가스 적용 시 온도에 특별히 규정한 바는 없으나 30 ℃도 미만의 경우 탄산가스와 수산화칼슘의 반응에 장시간이 소요되며, 900 ℃를 초과할 경우 수산화칼슘과 탄산가스의 반응으로 생성된 탄산칼슘이 분해되므로 30 ℃ 이상 900 ℃이하의 적용온도가 바람직하다고 서술하고 있음

○ 본 특허에서 재생골재에 부착된 시멘트 수화물을 탈락시키는 것이 아니라 탄산화처리 하여 수산화칼슘을 탄산칼슘으로 만드는 특징이 중요한 이유는 다음과 같음. 종래의 방법으로 생산하는 재생골재는 표면에 부착된 시멘트 수화물로 인하여 일반적인 골재에 비해 높은 흡수율을 가짐. 이로 인해 재생골재를 단독으로 사용하거나 또는 일반 골재와 혼합하여 사용할 경우 저비율로 사용하게 될 수밖에 없음. 그러나 탄산화처리를 적용할 경우에는 수산화칼슘이 탄산칼슘으로 변화하는 과정에서 체적이 약 12% 팽창함과 동시에 시멘트 수화물의 세공(細孔)을 충전하게 되어 결과적으로 흡수율을 크게 낮출 수 있다고 판단함. 또한 압축강도가 종래의 기술로 생산된 재생골재를 사용한 콘크리트에 비해 높은 것으로 판단. 이로 인해 해당 특허에서 생산하는 재생골재는 일반 골재와 혼합하여 사용할 경우에도 고비율로 사용할 수 있을 것으로 판단함

나. コンクリ□ト□材の資源化□理方法(特開平09-168775)[49)]

○ 연구목적 : 콘크리트 폐재로 부터 재생자원을 효율적으로 얻는 방법을 제공하며, 나아가 탄산가스도 유효하게 이용할 수 있는 방법을 제공

○ 구성 : 대기압을 넘는 압력하에서 탄산가스가 용해된 수중에 콘크리트 폐재를 침지시켜 고

48) 再生骨材の製造方法および再生骨材(特開平05-238792)/1993/住友セメント株式□社
49) コンクリ□ト□材の資源化□理方法(特開平09-168775)/1997/荒井 康夫, 安江 任, 株父小野田株式□社

체상, 겔상 및 액체상을 회수함. 고체상은 골재로서 겔상은 규산질원료 및 알루미나질 원료로서 회수, 용액상은 대기압에 노출시켜 생성된 탄산칼슘을 회수하는 것을 특징으로 하는 콘크리트 폐재의 자원화처리방법의 제 1 발명, 그리고 대기압에 노출시키는 용액상의 pH를 9 이상으로 조정하여 생성된 수산화마그네슘을 회수하는 것을 특징으로 하는 제 2 발명을 제공하는 것으로 구성되어 있음

○ 특징 : 종래의 기술들로는 콘크리트 폐재를 파쇄분급하는 것으로 골재를 생산하거나, 시멘트 성분을 재소성하여 재생시멘트로 활용하는 방안이 있음. 또한 탄산가스의 경우에는 그 배출을 억제하는 것에 큰 의미를 두며, 이를 재활용 하는 방안은 전무하며 대부분의 경우 이를 저장하는 것에 한정됨. 그러나 본 발명의 경우 이러한 탄산가스를 활용하는 동시에 막대한 양의 콘크리트 폐재로 부터 가치가 있는 회수물을 얻는 것에 큰 특징이 있음. 본 발명에서는 대기압에 개방된 용액상의 pH를 9 이상으로 조정하여, 생성된 수산화마그네슘을 회수하는 것 (청구항 2)과 콘크리트 폐재를 침지시키는 물의 일부 또는 전부를 회수 하는 특징(청구항 3)을 가짐

○ 여기서 사용되는 콘크리트 폐재는 이에 속하는 것이라면 어떠한 것이라도 좋으며, 그 종류와 크기 등은 한정하지 않음. 다만, 본 발명에서는 수중에 둔 콘크리트 폐재에 포함된 시멘트 수화물이 용해반응을 일으켜, 비용해물과 용해물로 부터 제각각 유가자원을 회수하는 것임. 그러나 괴상물 (큰 덩어리 형태)의 경우에는 그 용해성이 불충분하여 회수물의 순도가 저하되어 버리며, 한편으로는 과도하게 미세화 시킬 경우에는 미세화에 관한 비용이 상승하는 동시에 입경이 큰 조골재의 회수량을 확보할 수 없게 되어 바람직하지 않다고 서술하고 있음. 이에 따라, 수중에 침지하기 전의 콘크리트 폐재의 형태는 요구하고자 하는 재생자원의 형태, 또는 경제성을 기준으로 적절히 설정하는 것이 바람직하며, 일반적인 입경으로는 0.15~50 mm 정도, 특히 5~25 mm 정도가 바람직하다고 서술함

○ 또한, 본 발명에 사용하는 물은 탄산가스가 용해되어 있는 것이라면 특별히 제한하는 것은 없음. 탄산가스를 물에 혼입하는 방법은 다양한 방법이 적용될 수 있으나, 예를 들어 탄산가스를 수중에 가압송입하는 방법, 드라이아이스를 수중에 투입하는 방법 등의 실용적인 방법이 존재함. 사용하는 탄산가스는 기체, 고체 둘 중 어떠한 상태여도 좋으나, 시멘트 공장 또는 화력발전소와 같은 화석연료의 연소로로부터 발생하는 폐탄산가스를 사용한다면 콘크리트 폐재의 자원화 뿐 아니라 폐탄산가스의 회수와 유효이용과 동시에 달성할 수 있으므로 더욱이 바람직함. 본 발명에서 탄산가스의 사용목적은 상기와 같이 콘크리트 폐재의 용해촉진에 있으므로 수중에 탄산가스 용해량은 높으면 높을수록 효과적임. 탄산가스가 물에 녹는 용해량은 압력에 비례하며, 이는 곧 압력이 높으면 높을수록 그 용해량은 증가하므로 가능한 압력이 높은 편이 효율적임

다. Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation[50)]

○ 연구목적 : 현재 산업 수준을 고려하여 경제적인 탄소 저장을 달성하기 위해 느린 탄산화

50) N.L. Ukwattage, P.G. Ranjith, & X. Li (2017). Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation. Measurement, v.97, pp.15-22.

반응 속도를 극복하고, 동시에 관련 비용을 절감

○ 제강슬래그의 이산화탄소 저장 속도와 효율에 대한 세 가지 선택적 변수 (이산화탄소 압력, 온도, 물-고형물비)들의 영향을 시험하였음. 시험 결과 연구에 사용된 제강슬래그는 50-80℃ 구간에서 가장 최적의 탄산화 효율을 나타내었고, 이산화탄소의 압력이 증가함에 따라 빠르게 탄산화 평형에 도달했음. 또한 물-고형물비가 커질수록 Ca의 용출 효율이 증가하여 탄산화 효율이 증가하지만 운전상의 어려움으로 인해 약 2:1~3:1의 적절한 비율이 권장됨

라. Carbonation of steel slag and gypsum for building materials and associated reaction mechanisms[51)]

○ 연구목적 : 건축재를 위한 제강슬래그의 탄산화에서 반응 후 제강슬래그의 강도를 향상시키기 위한 방법으로 석고를 첨가하는 방법을 적용하고 제강슬래그의 압축강도와 이산화탄소 흡수율에 미치는 석고 첨가에 대한 영향이 연구됨

○ 탄산화된 제강슬래그는 반응 당시 석고의 첨가량이 증가함에 따라 압축강도가 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 석고의 함량이 증가함에 따라 주 탄소 고정 역할을 하는 제강슬래그의 양이 감소하기 때문임. 석고/슬래그 비 1:16에서 가장 높은 강도를 가졌음

○ 석고가 첨가된 시료는 양생 14일 이후 압축강도가 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 calcium silicate hydrate gels 와 monocarbonate의 분해로 인한 결과임. 따라서 본 연구는 단기간의 양생에 적합한 시스템임

○ 제강슬래그의 수화반응이 느리고 초기 강도에 거의 기여하지 않으며 탄산화가 제강슬래그의 초기 강도를 촉진하는 핵심적인 역할을 하기 때문에 이산화탄소 흡수량이 압축강도와 양의 상관관계를 가짐

○ 주 수산화물은 calcium silicate hydrate phase와 ettringite이며 주 탄산화물은 calcite와 monocarbonate임. 석고의 첨가는 제강슬래그의 빠른 수화를 촉진하여 이산화탄소와 반응해 monocarbonate 및 calcite를 형성하는 ettringite를 형성함. 석고는 이 시스템에서 촉매 역할을 함

○ 초기단계에서 (1) 먼저 탄산화된 생성물들이 시료 내 공극에 침전되어 공극 크기를 감소시키고, (2) 탄산칼슘 결정이 binder 역할을 하기 때문에 탄산화된 시료의 압축강도는 증가함. 하지만 탄산화 기간이 연장됨에 따라 공극의 확장으로 인해 강도가 감소함

마. Method for fixing carbon dioxide through carbonation using industrial waste[52)]

○ 연구목적 : 시멘트 및 발전소에서 사용이 증가하고 있는 저렴한 가격대의 석유코크스(Petroleum coke)의 부산물인 석유코크스 애쉬를 이용하여 탄산화 반응에 의한 이산화탄소 고정 및 용출수를 재사용함으로써, 폐기물 처리 비용을 절감하고 온실가스를 감축하는데 그 목적이 있음

51) X. Wang, W. Ni, J. Li, S. Zhang, M. Hitch, & R. Pascual (2019). Carbonation of steel slag and gypsum for building materials and associated reaction mechanisms. Cement and Concrete Research, v.125, 105893.

52) 2017, 탄산화 반응에서 산업부산물을 이용한 이산화탄소 고정 방법, 10-0133938

○ 이산화탄소를 포집하고, 탄산화공정에서 사용된 용출수를 고액 분리하여 다시 재사용함으로써, 폐수처리 비용이 절감되며, 온실가스를 감축할 수 있음

○ 기존 탄산화 공정은 탄산염 침전 후 여과액을 이용하여 탄산화 반응을 진행함. 하지만 본 발명은 무기 양이온 용출 반응과 탄산화 반응이 같은 반응기 내에서 이루어져, 혼합된 슬러리 형태의 탄산화 반응을 수행하므로 시간 및 반응 효율이 향상되는 효과가 있음

바. System for manufacturing mineral carbonation material using fine particle of waste concrete[53)]

○ 연구목적 : 폐콘크리트 미분말과 물이 혼합된 슬러리에 산업시설에서 배출되는 배가스를 기포형태로 공급하여 이산화탄소와 폐콘크리트 미분말이 반응되어 광물 탄산화물질을 제조

○ 구성 : 콘크리트 폐기물을 파쇄/선별하여 폐기물 중의 골재를 채취하고, 채취한 골재를 탄산가스와 접촉시켜 골재의 표면에 부착된 시멘트 수화물을 탄산화하여 재생골재를 생산

○ 특징 : 본 특허는 이산화탄소를 포함하는 배가스 공급을 통해 폐콘크리트 미분말과 연속 반응시켜 슬러리가 형성되고 광물 탄산화물질을 제조하는 방법임(청구항 1). 또한 상기 슬러리는 입자가 300~1200 ㎛ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 폐콘크리트 미분말이 5~30 중량%로 함유되는 것을 특징으로 함(청구항 5).

○ 본 발명은 슬러리 탱크에서 폐콘크리트 미분말에 포함된 유효 성분을 추출하고, 슬러리 버블 리액터에 연속 공급하여 반응시키기 때문에 광물 탄산화 물질의 생산량을 증대시킬 수 있고, 연속 운전이 가능하여 안정적으로 이산화탄소를 제거할 수 있도록 하는 폐콘크리트 미분말을 이용한 광물 탄산화물질 제조시스템을 제공하는데 다른 목적이 있음. 산업 시설에서 배출되어 블로워를 통해 공급되는 5 % 이상 농도의 이산화탄소를 포함하는 배가스를 배가스 공급 배관을 통해 하부로 공급받아분산용 타공판을 통과시키면서 기포로 발생시켜 폐콘크리트 미분말과 배가스의 이산화탄소를 연속 반응시켜 광물 탄산화물질을 제조하는데, 상기 슬러리 버블 리액터는 상기 블로워에서 배가스를 0.5~2 cm/sec의 선속도로 연속 공급시키고, 상기 슬러리를 0.4~4.0 h-1의 공간속도 (liquid hourly space velocity, 이하 LHSV)로 연속 공급시켜 슬러리와 이산화탄소를 반응시켜 상기 배가스 배출 배관을 통해 배출되는 배가스의 이산화탄소 농도를 2 % 이하로 유지시킴

○ 상기와 같이 구성되는 본 발명인 폐콘크리트 미분말을 이용한 광물 탄산화물질 제조시스템에 따르면, 폐콘크리트 미분말과 물이 혼합한 슬러리를 슬러리 버블 리액터로 공급하고, 산업 시설에서 배출되는 배가스를 슬러리 버블 리액터 내에서 기포 형태로 공급하여 이산화탄소와 폐콘크리트 미분말이 반응되어 광물 탄산화물질 (탄산칼슘 ($CaCO_3$))을 제조한 다음, 광물 탄산화물질이 포함된 슬러리를 베셀로 공급한 후 베셀에서 광물 탄산화물질을 회수할 수 있음 또한, 슬러리 탱크에서 폐콘크리트 미분말에 포함된 유효 성분을 추출하고, 슬러리 버블 리액터에 연속 공급하여 반응시키기 때문에 광물 탄산화 물질의 생산량을 증대시킬 수 있고, 연속 운전이 가능하여 안정적으로 이산화탄소를 제거할 수 있음

53) 2017, 폐콘크리트 미분말을 이용한 광물 탄산화물질 제조시스템, 10-1777142

사. 그 외 연구

○ Facile and cost-efficient indirect carbonation of blast furnace slag with multiple high value-added products through a completely wet process[54)]

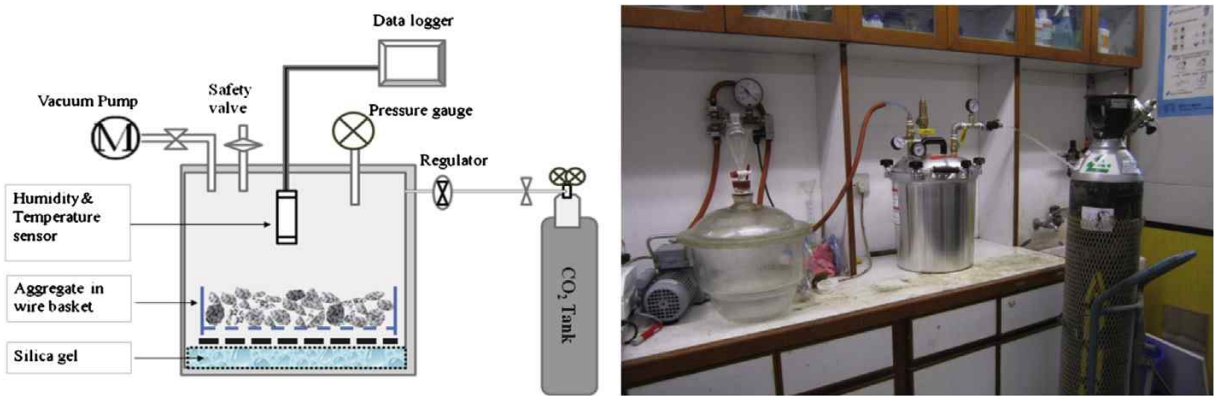
54) Guanrun, C., Chun, L., Weizao, L., Guoquan, Z., Hairong, Y., Bin, L., Ye, Wang, & Dongmei, L. Facilie and cost-efficient indirect carbonation of blast furnace slag with multiple high value-added products through a completely wet process. Energy, v.166, 1314-1322

2. 이산화탄소를 이용한 순환골재 내구성 개선

가. Experimental study on CO_2 curing for enhancement of recycled aggregate properties[55)]

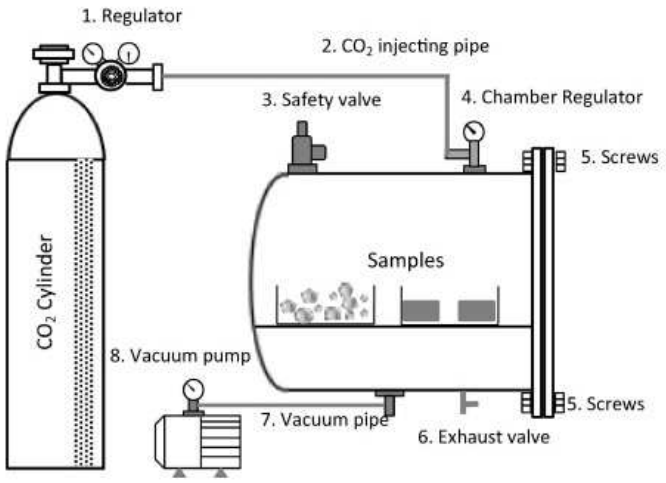
○ 연구목적 : 일반적으로 RCA(Recycled Concrete Aggregates)의 품질은 천연 골재보다 열등한 것으로 알려져 있으므로 RCA를 CO_2에 양생시켜 물성을 개선

○ RCA 표면의 수산화칼슘이 CO_2와 반응하여 calcium carbonate가 생성되며, 이는 고체의 부피를 증가시켜 모르타르의 다공성을 감소시키고 밀도가 증가함. 이로 인해 기질의 다공성 감소로 표면을 강화시키고, 모르타르의 수분 흡수율을 낮출 수 있음



< Experimental setup of CO_2 curing >

나. Effect of carbonated recycled coarse aggregate on the dynamic compressive behavior of recycled aggregate concrete[56)]



< Accelerated carbonation procedure >

55) Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO_2 curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7

56) Li, L., Poon, C. S., Xiao, J., & Xuan, D. (2017). Effect of carbonated recycled coarse aggregate on the dynamic compressive behavior of recycled aggregate concrete. Construction and Building Materials, v.151, pp.52-62

○ 연구목적 : 일반 RCA와 촉진 탄산화과정을 거친 RCA (carbonated RCA)를 사용하여 제작한 콘크리트의 내구성 비교 분석 (압축강도의 동적거동 분석)

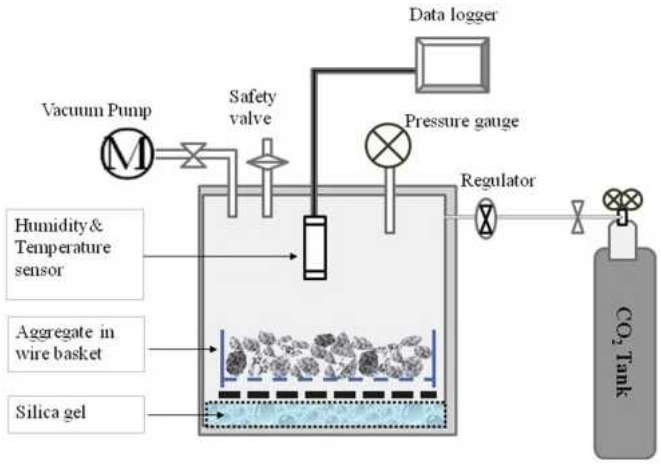
○ RCA 챔버에 투입 후 -0.6 bar로 진공시킴. 그 후 100 % CO_2 농도, 1 bar의 챔버에서 7일간 탄산화 실시. 이러한 처리를 거친 RCA의 물성 평가 결과 최대응력 및 탄성계수의 변형속도 민감도는 CO_2 처리를 거치지 않은 RCA보다 낮게 나타남. 이는 다공성이 낮고 미세균열이 적은 것에 기인함

다. Use of a CO_2 curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates[57)]

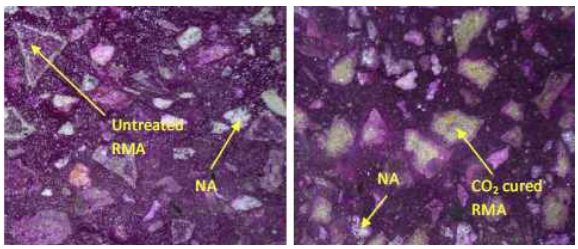
○ 연구목적 : Carbonation을 통해 RMA (Recycled Mortar Aggregate)의 매트릭스의 기공 미세화를 유도하고 이를 통해 표면 경도, 강도 및 내구성을 향상

○ 챔버에 RCA 4kg을 넣은 후 -0.5 bar 로 진공상태 유지한 후 CO_2 주입하고 6, 12, 24, 48, 72시간 동안 0.1bar 유지

○ CO_2 처리된 RCA를 혼입한 콘크리트의 경우 28일 압축강도는 대조 콘크리트 보다 낮았으나, 90일의 장기 강도는 유사한 것으로 나타남. 인장강도의 경우 장기강도는 대조 콘크리트보다 약간 높은 것으로 나타남. 건조 수축률은 약 12 %, 염해저항성은 43 % 증가한 것으로 나타남



< Schematic of CO_2 curing experiment >



(A) (B)

< Comparison of results from phenolphthalein spraying on split concrete at 28 days (A) with untreated RMA; (B) with CI-RMA >

라. CEMENT TREATED WITH HIGH-PRESSURE CO_2[58)]

○ 연구목적 : 고밀도 상 또는 SCD에 시멘트를 가함으로써 시멘트의 내구성을 개선

○ SCD를 물체의 매트릭스 내부로 침투시켜 경화된 포틀랜드, 석회 (lime) 또는 시멘트 페이스트 (pozzolanic cement paste)의 화학적 특성 및 거동을 변화시킬 수 있음. 약 100 기압의 압력 및 2~10 ℃의 SCD 반응조건에서 경화된 시멘트의 균질성 및 강도가 향상됨

57) Kou, S. C., Zhan, B. J., & Poon, C. S. (2014). Use of a CO_2 curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates. Cement and Concrete composites, v.45, pp.22-28

58) Kou, S. C., Zhan, B. J., & Poon, C. S. (2014). Use of a CO_2 curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates. Cement and Concrete composites, v.45, pp.22-28

○ 또한 SCD는 시멘트 페이스트와 반응시 용액 및 현탁액내에 포함된 유기 또는 무기물질 (미분화된 금속 등)을 매트릭스 내부로 운반하여 시멘트 페이스트의 물리적·화학적 특성의 변화를 도모할 수 있음

마. 그 외 유사연구

○ INFLUENCE OF ACID TREATMENT AND CARBONATION ON THE PROPERTIES OF RECYCLED CONCRETE AGGREGATE[59)]

○ Experimental study on CO_2 curing for enhancement of recycled aggregate properties[60)]

○ Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates[61)]

○ Performance enhancement of recycled concrete aggregates through carbonation[62)]

59) Radević, A., Despotović, I., Zakić, D., Orešković, M., & Jevtić, D. INFLUENCE OF ACID TREATMENT AND CARBONATION ON THE PROPERTIES OF RECYCLED CONCRETE AGGREGATE. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, v,24 n.1, pp.23-30

60) Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO_2 curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7

61) Xuan, D., Zhan, B., & Poon, C. S. (2016). Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates. Cement and Concrete Composites, v.65, pp.67-74

62) Zhang, J., Shi, C., Li, Y., Pan, X., Poon, C. S., & Xie, Z. (2015). Performance enhancement of recycled concrete aggregates through carbonation. Journal of Materials in Civil Engineering, v.27 n.11, 04015029

3. 초임계 이산화탄소 적용분야

가. Utilization of the supercritical carbon dioxide extraction technology for the production of deoiled palm kernel cake[63)]

○ 연구목적 : SCD 추출법을 이용하여 팜 커널에서 탈지된 팜 커널 케이크를 생산

○ SCD 추출법을 이용할 경우 탈지된 팜 커널 케이크의 영양소에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 나타남. 따라서 SCD 추출법을 통해 처리된 팜 커널 케이크는 인간 및 동물의 저렴한 단백질 및 섬유 공급원으로 사용될 수 있음

나. Efficient Utilization of Supercritical Carbon Dioxide as Both Reactant and Reaction Medium for Synthetic Applications[64)]

○ SCD는 높은 가스상의 혼화성, 향상된 확산성으로 인한 효율적인 물질전달, 압력 또는 온도의 제어가 용이한 특성을 가짐. 또한 가스의 소실과 같은 독특한 물리 화학적 성질로 인해 반응 매질 및 기질로써의 장점을 가짐

○ 비독성이며 임계점 도달이 쉬운 이산화탄소는 유해한 유기 용제를 대체 가능함. 또한 SCD를 활용함으로써 분리 공정 단순화가 가능

다. New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide[65)]

○ SCD는 용융중합체에 가용성이며 가소제로 작용

○ SCD의 융해는 액체 중합체의 점도, 융점 및 유리 전이 온도를 감소시킴. 이러한 특성은 PGSS (particles from gas saturated solutions)와 같은 여러 입자 생성 공정에서 사용됨

○ 압출 공정의 이론적 근거는 용융된 폴리머를 다이를 통해 강제적으로 형성, 조직화 및 성형하므로 압출 공정에 SCD를 적용할 경우 긍정적인 효과를 기대할 수 있음

라. Biodiesel production: the potential of algal lipids extracted with supercritical carbon dioxide[66)]

○ 녹색 용매인 SCD는 다양한 조류로부터 바이오디젤을 추출할 수 있는 잠재력을 가짐

---

63) Hossain, M. S., Norulaini, N. N., Naim, A. A., Zulkhairi, A. M., Bennama, M. M., and Omar, A. M. (2016). Utilization of the supercritical carbon dioxide extraction technology for the production of deoiled palm kernel cake. Journal of CO_2 Utilization, v.16, pp.121-129

64) Sadjadi, S. (2017). Efficient Utilization of Supercritical Carbon Dioxide as Both Reactant and Reaction Medium for Synthetic Applications. Handbook of Ecomaterials, pp.1-29

65) Sauceau, M., Fages, J., Common, A., Nikitine, C., & Rodier, E. (2011). New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide. Progress in Polymer Science. v.36 n.6, pp.749-766

66) Soh, L., and Zimmerman, J. (2011). Biodiesel production: the potential of algal lipids extracted with supercritical carbon dioxide. Green Chemistry. v.13 n.6, pp.1422-1429

마. 결론

○ 대부분의 국내 연구에서는 SCD가 아닌 기상 상태의 CO_2를 활용하여 폐콘크리트 및 순환골재의 중성화 (탄산화)를 유도하는 것으로 조사되었으며, 연구 범위 또한 폐콘크리트 및 순환골재를 콘크리트의 재료로써 재사용하는 것으로 한정되어 있음. 이에 따라 연구의 방향이 CO_2와의 반응에 따른 내구성 변화를 평가는 분야로 집중되어 있음

○ 폐콘크리트 및 순환골재의 내구성을 증대시켜 콘리크트 재료로 재사용하는 경우, 재료 자체의 높은 pH로 인해 발생되는 유출수에 대한 고려는 큰 의미가 없음. 반면, 이를 성토재 및 복토재와 같은 지반 매립 또는 수변용으로 활용하고자 한다면 유출수로 인한 환경문제를 반드시 검토해야 함. 따라서 콘크리트 재료 분야로의 재사용에 한정된 기존 연구정보와 본 연구에서 제안하는 기술과는 명확한 차이가 있음

○ 또한 본 연구에서 폐콘크리트 및 순환골재의 중성화를 위해 활용한 재료는 SCD로써, 기존 연구에서 대부분 기상 상태의 CO_2를 활용한 것과 차별성을 가짐. SCD는 CO_2에 비해 중성화 반응시 침투력이 뛰어나 반응의 깊이가 깊고 적극적인 반응을 유도하여, 반응시간 단축에 큰 효과가 있음

○ 연구과정에서 수집한 해외 과학기술정보에 따르면, CO_2를 이용하여 순환골재를 촉진 탄산화하고 이를 통해 내구성을 개선 (매트릭스의 기공 미세화를 유도하고 이를 통해 표면 경도, 강도 및 내구성 향상)하고자 하는 연구가 대부분임. 이때 일반 CO_2가 아닌 SCD를 활용한 연구는 전무함

○ 현재 초임계유체를 활용한 다양한 기술이 개발되어 추출, 함침, 결정화, 상분리 분야에서 활발하게 활용되고 있음. 그 중에서 SCD를 활용한 연구기술은 추출분야에 집중된 경향이 있음. 이때 SCD는 목적 성분의 증류, 흡착, 막분리 등과 같은 분리 공정상에서 단순히 용매로 활용됨. SCD를 활용한 선행연구 및 기술에서 건설분야 적용은 전무함

제7장. 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	보 안	일 반
		○
결정 사유		

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호
	해당사항없음							

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

가. 연구실 안전 점검 체계 및 실시 사항

○ 실험실 안전 점검

- 실험실안전관리규정에 의거 실험실의 위험정도에 따라 A, B, C 관리등급을 분류하여, 실험실환경안전 점검을 실시
- 단계별로 안전점검 체계를 구성하여 실험실 안전 점검 실시

< 실험실 관리 위험등급 지정 >

위험등급	점검주기	분 류 기 준
A 등급	분기 1회	가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 생물 및 동물의 취급, 방사성 동위원소, 위험성이 높은 기계장비가 설치된 실험실
B 등급	반기 1회	일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생 실험실
C 등급	연 1회	이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터 관련 실험실

< 실험실 안전 점검 체계 >

단 계	기 관	관 리 자	점 검 기 준
1단계	실 험 실	책임교수	A등급(매일 1회), B등급(매일 1회), C등급(매일 1회)
2단계	소속기관	대 학	A등급(분기 1회), B등급(반기 1회), C등급(매년 1회)
3단계	전담부서	시 설 과	A등급(분기 1회), B등급(반기 1회), C등급(매년 1회)

○ 실험실 정밀안전진단 및 점검 실시

- 년 1회 이상 의무적 실시
- 안전점검의 경우 학내 자체 점검 및 외부 기관 점검 동시 진행
- 실험실의 재해예방과 안전성 확보 등을 위하여 전문기관에 의뢰하여 정밀 안전진단 실시

나. 교육훈련

○ 년 2회(상반기, 하반기) 연구활동종사자 온라인 안전교육 실시

- 온라인 안전교육 홈페이지 활용 : http://labsafe.pknu.ac.kr
- 관련근거 : 연구실 안전환경 조성에 관한 법률 제18조, 동법시행령 제 17조 및 동법실행규칙 제 9조 실험실 안전관리 규정 제 16조(안전교육), 제 17조(안전교육의 관리), 부경

대학교 연구실 안전관리규정 제 15조에 의한 안전정보 제공

- 교육방법 : 온라인교육, 연구실 안전
- 교육이수 : 필수 2차시, 선택 19차시 중 1~4차시
- 법정 의무교육시간 : 정기교육대상자 3~6시간 이수
- 기타교육 : 실험/실습별 수시로 안전교육 실시
- 연구실안전교육훈련 시간

< 실험실 안전교육훈련 대상 및 교육시간 >

과 정	대 상	시 간
정기	연구활동종사자	6시간 이상/반기별
신규채용	신규채용 된 연구활동 종사자(계약직 포함)	8시간 이상
	대학·연구기관 등에서 채용된 자 외의 자로서 신규로 연구개발활동에 참여하는 연구활동종사자(대학생·대학원생 등)	2시간 이상
특별안전	중대 연구실사고 발생 및 연구내용 변경 등의 경우 연구주체의 장이 필요하다고 인정하는 연구활동 종사자	2시간 이상





< 부경대학교 교내 연구실안전교육시스템 >



부경대학교 PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY | 연구실안전교육시스템

안전교육 이수증명서

교육생 정보

성명	김지현	학(사)번	604026	소속	공학연구원

안전교육 이수정보

번호	교육과정	과정명	이수일자	이수시간	이수번호
1	정기	2020년도 후반기 온라인안전교육	2020.10.01	6	부경대학교_20201001_00285
			총 이수시간	6	

위와 같이 안전교육을 이수하였음을 증명합니다.

2020년 10월 29일

부경대학교 안전관리센터장



부경대학교 PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY | 연구실안전교육시스템

안전교육 이수증명서

교육생 정보

성명	김지현	학(사)번	604026	소속	공학연구원

안전교육 이수정보

번호	교육과정	과정명	이수일자	이수시간	이수번호
1	정기	2020년도 전반기 온라인안전교육	2020.04.27	6	부경대학교_20200427_00218
			총 이수시간	6	

위와 같이 안전교육을 이수하였음을 증명합니다.

2020년 10월 29일

부경대학교 안전관리센터장

< 연구실안전교육 이수증명서 >

다. 안전관리 추진현황

○ 실험실 내부 점검 실시 후 실험등급 지정 표찰 부착

○ 온라인 안전 교육 훈련 실시 및 이수

○ 연구 활동 종사자 건강검진 실시

○ 정기적 보험가입 및 갱신처리 지속 이행

○ 실험 실습실 안전수칙 게시판 제작 및 부착

라. 실험실 안전조치 이행계획 및 단계별 안전관리 대책

○ 참여연구원들의 휴먼에러(Human error)를 예방하고 실험실의 안전을 확보하기 위해서 예방적 차원의 조치들의 순서를 다음 순서와 같이 진행함. 참여연구원들에게 안전 확보를 위해 고려해야 하는 조처들은 다음과 같은 순서를 따르게 하고 초기단계일수록 안전에 기여하는 정도가 크기 때문에 설계 단계에서부터 근원적으로 사고를 예방하는 것이 가장 효과적임

- 본 재료 실험실의 안전점검 및 정밀안전진단을 실시
- 참여연구원들의 교육훈련 및 건강검진을 실시
- 참여연구원들의 산재보험가입 (교내 자체 보험)
- 실험실의 위험 요소 자체를 근본적으로 없애기 위한 노력을 기울임
- 현실적으로 위험 요소 자체를 100% 없애거나 어려운 경우, 이를 완화할 수 있는 방법을 강구함
- 심리적 갈등이나 휴먼에러 등이 발생해도 사고로 이어지지 않게 하는 방호장치 (안전장치)를 부착
- 사고가 발생할 가능성이 있거나 사고가 발생하는 경우 조처를 위한 경보장치를 부착
- 위험요소에 노출을 막기 위한 개인보호구를 구비
- 참여연구원 심리적으로 안정된 환경유지로 안전 규칙 등을 준수할 수 있도록 권고

마. 실험실 안전확보

○ 근원적으로 에러를 100 % 막는다는 것은 실제로 매우 어려울 수 있으며, 경제성 때문에 그렇게 할 수 없는 경우가 많음. 이런 경우에는 가능한 에러 발생 확률을 최대한 낮추어 줄 수 있는 심리적 안전 환경유지, 재료나 기계·설비 등을 사용

○ 본 재료 실험실에서는 가구·기계·설비 등의 모서리의 각을 완화시켜 충돌 시 다치는 것을 방지하고자 함. 또한, 강화 유리를 사용한 실험 도구 등을 사용하여 파열 등의 사고를 완화시키는 한편 다음과 같은 연구실안전 확보 계획을 준수하도록 함

- 방호장치 (안전장치) 활용 : 방호장치 혹은 안전장치는 실험실에서 사용하는 기구·기구·설비 등에 사고를 예방하기 위한 장치로 콘크리트 믹서기와 같은 기계의 위험한 구역에 심적 현상인 무의식적으로 손을 넣을 경우 광센서에 의해 자동으로 기계를 멈추게 하는 등 본 실험실에 이미 이와 같은 방호장치가 구비되어 있는 관계로 이를 적절히 활용
- 경보장치 활용 : 경보장치는 사고가 발생하려는 징후가 있거나, 사고가 발생한 경우에 이를 알려주는 장치로 화재 경보기나 실험 설비 등에 이상이 있을 때 경보를 알려줄 수 있도록 하는 것으로 본 재료 실험실에 경보장치가 설치되어 있어 이러한 경보시스템 또는 안전 표지판 등을 이용
- 개인보호구 이용 : 사고가 나거나, 위험 요인에 노출될 때를 대비해 연구원들에게 보안경, 보호 글러브 등을 착용하도록 권고
- 참여연구원들의 규칙 준수 : 위에 언급한 조치들에 의해 위험요소가 완화되거나 각종 방호장치, 경보장치, 개인보호구가 갖추어지더라도 최종적으로 안전에 대해서도 각 참여연구원이 안전 규칙을 준수해 행동하도록 주지시킴. 이렇게 할 때에 사고를 사전에 예방하거나, 사고가 나더라도 그 피해를 최소화할 수 있음

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/특허/기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/특허 등록국가	영향력 지수	논문 게재일/특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	Estimates of scCO2 Storage and Sealing Capacity of the Janggi Basin in Korea Based on Laboratory Scale Experiments	부경대학교	CA	Minerals /Switzerland	0.606	2019.08	중복사사	
2	논문	Accelerated Carbonation of Recycled Aggregates Using the Pressurized Supercritical Carbon Dioxide Sparging Process	부경대학교	CA	Minerals /Switzerland	0.606	2020.05	중복사사	
3	논문	Mechanisms at Different pH for Stabilization of Arsenic in Mine Tailings Using Steelmaking Slag	부경대학교	CA	Minerals /Switzerland	0.606	2020.10	단독사사	
4	논문	2단계 배합방법이 순환잔골재 혼입 모르타르의 압축강도에 미치는 영향	부경대학교	FA CA	한국건설순환자원학회/대한민국		2020.12	단독사사	
5	논문	초임계 탄산화 반응이 순환잔골재의 품질개선에 미치는 영향	부경대학교	FA CA	한국건설순환자원학회/대한민국		2021.03	단독사사	
6	논문	Reaction of hydrated cement paste with supercritical carbon dioxide	부경대학교	FA CA	Construction and Building Materials/영국		2021.02	단독사사	
7	논문	Reaction of converter slag with supercritical carbon dioxide and its potential applicability as aggregate for concrete	부경대학교	FA CA	Applied sciences (Special Issue) /Switzerland	2.474	2021.02	단독사사	
8	기타 (학술발표)	초임계 CO2의 분사방식을 이용한 콘크리트 골재의 중성화 촉진	부경대학교	CA	한국지하수토양환경학회/대한민국		2019.10	단독사사	
9	기타 (학술발표)	The pH Reduction of the Hydrated Cement Paste by the Supercritical Carbon Dioxide	부경대학교	FA CA	AGU 100 Fall Meeting/USA		2019.12	단독사사	
10	기타 (학술발표)	초임계 CO_2와 반응한 시멘트 페이스트의 pH 저감	부경대학교	FA CA	한국콘크리트학회/대한민국		2020.05	단독사사	
11	기타 (학술발표)	섬유보강 및 굵은골재 최대치수가 수중불분리 콘크리트에 미치는 영향	부경대학교	FA CA	한국구조물진단유지관리공학회/대한민국		2020.07	단독사사	
12	기타 (학술발표)	초임계 CO_2를 이용한 순환골재의 중성화 반응 평가	부경대학교	FA CA	한국콘크리트학회/대한민국		2020.11	단독사사	
13	기타 (학술발표)	배합 방법의 차이가 순환잔골재 혼입 모르타르의 강도에 미치는 영향	부경대학교	FA CA	한국건설순환자원학회/대한민국		2020.11	단독사사	

제11장. 기타 사항

해당사항 없음.

제12장. 참고문헌

1. Kim, S. H., Edmonds, J. A. Potential for Advanced Carbon Capture and Sequestration Technologies in a Climate Constrained World, PNNL-13095, 2000
2. IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005
3. CCS 교재 편찬위원회, Carbon Dioxide Capture, Storage and Conversion Technology 2nd (chapter 2). 2013.08
4. Intergovernmental Panel of Climate Change(IPCC). Carbon Dioxide Capture and Storage IPCC Special Report, Cambridge University Press, New York, p.431, 2005
5. Wang, J. S., Ryan, D., Anthony, E. J. and Wigston, A. Effects of Impurities on Geological Storage of CO_2, IEACHG, p.63, 2011
6. Global CCS Institute. Effects of Impurities on Geological Storage of CO2, Global CCS Institute Report April 2011, p.3, 2011
7. IEA GHG. Corrosion and materials selection in CCS systems. Report 2010.03
8. 환경부, 철강슬래그 배출 사업자의 재활용 지침, 2012
9. 환경부, 폐기물 재활용 원료 및 제품 유해성 기준 설정 연구, 2017
10. 산업통상자원부, KS F 2527 콘크리트용 골재, 2018
11. Min, T. B., Kim, H. Y.. Lim, H. S., Characteristics of Electric Arc Furnace Oxidized Slag and Domestic and International Research Trend, Magazine of RCR, v. 14, p. 40-47, 2019
12. JIS A 5011-4, Electric arc furnace slag aggregate for concrete, 2013
13. C.W. Harris, B. Lothenbach, C. J. Muller, F. Winnefeld, Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars, cement concrete and composites, 80, 2017, 123-134
13. Park, J.W., Kim, J. H., Lee, M. H., Chung, C. W., Carbonation Mechanism of Hydrated Cement Paste by Supercritical Carbon Dioxide, Journal of the Korea Institute of Building Construction, v.18 n.5, pp.403-412, 2018.10
14. 토양오염공정시험기준(ES 07302.1a, 국립환경과학원고시 제2017-22호, 2017.08)
15. 법률 제17326호, 폐기물의 국가간 이동 및 그 처리에 관한 법률, 1994
16. Method EPA 1311-Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), US, 1992
17. Method EPA 1312-Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), US, 1994
18. ASTM C 1260, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (mortar-bar method), Section 4, pp.676-680, 2007
19. KS F 2580, 철강슬래그의 80℃ 수침 팽창 시험방법, 2017
20. KS L 5105, 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법, 2017
21. KS F 2535, 도로용 철강슬래그, 2019
22. 再生骨材の製造方法および再生骨材(特開平05-238792)/1993/住友セメント株式□社
23. コンクリ□ト□材の資源化□理方法(特開平09-168775)/1997/荒井 康夫, 安江 任, 株父小野田株式□社
24. N.L. Ukwattage, P.G. Ranjith, & X. Li (2017). Steel-making slag for mineral sequestration of

carbon dioxide by accelerated carbonation. Measurement, v.97, pp.15-22
25. X. Wang, W. Ni, J. Li, S. Zhang, M. Hitch, & R. Pascual (2019). Carbonation of steel slag and gypsum for building materials and associated reaction mechanisms. Cement and Concrete Research, v.125, 105893
26. 2017, 탄산화 반응에서 산업부산물을 이용한 이산화탄소 고정 방법, 10-0133938
27. 2017, 폐콘크리트 미분말을 이용한 광물 탄산화물질 제조시스템, 10-1777142
28. Guanrun, C., Chun, L., Weizao, L., Guoquan, Z., Hairong, Y., Bin, L., Ye, Wang, & Dongmei, L. Facilie and cost-efficient indirect carbonation of blast furnace slag with multiple high value-added products through a completely wet process. Energy, v.166, 1314-1322
29. Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO_2 curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7
30. Li, L., Poon, C. S., Xiao, J., & Xuan, D. (2017). Effect of carbonated recycled coarse aggregate on the dynamic compressive behavior of recycled aggregate concrete. Construction and Building Materials, v.151, pp.52-62
31. Kou, S. C., Zhan, B. J., & Poon, C. S. (2014). Use of a CO_2 curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates. Cement and Concrete composites, v.45, pp.22-28
32. Kou, S. C., Zhan, B. J., & Poon, C. S. (2014). Use of a CO_2 curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates. Cement and Concrete composites, v.45, pp.22-28
33. Radević, A., Despotović, I., Zakić, D., Orešković, M., & Jevtić, D. INFLUENCE OF ACID TREATMENT AND CARBONATION ON THE PROPERTIES OF RECYCLED CONCRETE AGGREGATE. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, v,24 n.1, pp.23-30
34. Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO_2 curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7
35. Xuan, D., Zhan, B., & Poon, C. S. (2016). Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates. Cement and Concrete Composites, v.65, pp.67-74
36. Zhang, J., Shi, C., Li, Y., Pan, X., Poon, C. S., & Xie, Z. (2015). Performance enhancement of recycled concrete aggregates through carbonation. Journal of Materials in Civil Engineering, v.27 n.11, 04015029
37. Hossain, M. S., Norulaini, N. N., Naim, A. A., Zulkhairi, A. M., Bennama, M. M., and Omar, A. M. (2016). Utilization of the supercritical carbon dioxide extraction technology for the production of deoiled palm kernel cake. Journal of CO_2 Utilization, v.16, pp.121-129
38. Sadjadi, S. (2017). Efficient Utilization of Supercritical Carbon Dioxide as Both Reactant and Reaction Medium for Synthetic Applications. Handbook of Ecomaterials, pp.1-29

39. auceau, M., Fages, J., Common, A., Nikitine, C., & Rodier, E. (2011). New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide. Progress in Polymer Science. v.36 n.6, pp.749-766
40. Soh, L., and Zimmerman, J. (2011). Biodiesel production: the potential of algal lipids extracted with supercritical carbon dioxide. Green Chemistry. v.13 n.6, pp.1422-1429
41. Polettni, A., Pomi, R., Stramazzo, A. (2016). Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: Influence of particle size characteristics, Chemical Engineering Journal, 298, 26-35
42. Polettini, A., Pomi R., Stramazzo, A. (2016). CO_2 sequestration through aqueous accelerated carbonation of BOF slag: A factorial study of parameters effects, Journal of Environmental Management, 167, 185-195

[붙임 1]

관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자	2020.12.29
특 기 사 항	심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(Pn02768)
출 원 번 호	10-2020-0186025 (접수번호 1-1-2020-1426619-27) (DAS접근코드9CB2)
출원인 명칭	부경대학교 산학협력단(2-2004-016649-9)
대리인 성명	남건필(9-2007-000723-1)
발명자 성명	정철우 이민희 김지현 김선옥
발명의 명칭	고압의 초임계 이산화탄소 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8.기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

[붙임 2]

minerals

MDPI

Article

Estimates of $scCO_2$ Storage and Sealing Capacity of the Janggi Basin in Korea Based on Laboratory Scale Experiments

Jinyoung Park [1,2], Minjune Yang [1], Seyoon Kim [1], Minhee Lee [1,*] and Sookyun Wang [3]

[1] Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Korea
[2] BK21 Plus Project of the Graduate School of Earth Environmental Hazard System, Pukyong National University, Busan 48513, Korea
[3] Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea
* Correspondence: heelee@pknu.ac.kr; Tel.: +82-51-629-6630

Received: 5 June 2019; Accepted: 19 August 2019; Published: 26 August 2019

check for updates

Abstract: Laboratory experiments were performed to measure the supercritical CO_2 ($scCO_2$) storage ratio (%) of conglomerate and sandstone in the Janggi Basin, which are classified as rock in Korea that are available for CO_2 storage. The $scCO_2$ storage capacity was evaluated by direct measurement of the amount of $scCO_2$ replacing the pore water in each reservoir rock core. The $scCO_2$ sealing capacity of the cap rock (i.e., tuff and mudstone) was also compared by measuring the $scCO_2$ capillary entry pressure (Δp) into the rock core. The measured average $scCO_2$ storage ratio of the conglomerate and the sandstone were 30.7% and 13.1%, respectively, suggesting that the $scCO_2$ storage capacity was greater than 360,000 metric tons. The $scCO_2$ capillary entry pressure for the tuff ranged from 15 to 20 bar and for the mudstone it was higher than 150 bar, suggesting that the mudstone layers had enough sealing capacity from the aspect of hydromechanics. From XRF analyses, before and after 90 d of the $scCO_2$-water-cap rock reaction, the mudstone and the tuff were investigated to assure their geochemical stability as the cap rock. From the study, the Janggi Basin was considered an optimal CO_2 storage site based on both its high $scCO_2$ storage ratio and high capillary entry pressure.

Keywords: CO_2 reservoir rock; CO_2 sealing capacity; CO_2 sequestration; CO_2 storage capacity; CO_2 storage ratio; supercritical CO_2

1. Introduction

Eco-friendly plans and policies to reduce CO_2 emission are being driven forward around the world. In developed countries, CO_2 capture and sequestration (CCS) technology is partially commercialized and the total amount of subsurface CO_2 storage has been on the rise [1–4]. Since the early 2000s, the government of South Korea has been working on several projects to determine the optimal CO_2 storage sites on the Korean peninsula and the Janggi Basin. This basin is located in the southeastern part of the East Sea and is currently being evaluated for its potential to be one of the best onshore or offshore storage sites in Korea [5,6]. From geophysical and geological surveys, it is has become clear that the Miocene Janggi Basin consists of four small blocks (Guryongpo, Ocheon, Noeseongsan, and Yeongamri basins) [7]. The Noeseongsan block contains rudaceous sandstone and conglomerate layers that are considered promising for CO_2 storage sites more than 800 m deep; these also have mudstone and dacitic tuff layers above them that are able to serve as stable shield layers [8,9]. The Korean government has a plan to inject a hundred thousand metric tons of CO_2 in a pilot-scale onshore CO_2 storage test site in 2030 and the Janggi Basin is considered a suitable place for the $scCO_2$ storage test site. During stratigraphic analysis in 2015 and 2016, four sites in the Janggi Basin were drilled by the

The experimental results successfully demonstrated that the conglomerate and sandstone formations of the Janggi Basin are suitable as a geological storage test site, for injection of a hundred thousand tons of CO_2 from the viewpoint of storage capacity. If the amount of dissolved CO_2 in the pore water could be considered, a more precise estimate of the CO_2 storage capacity for the specific reservoir formation could be estimated; related research in this area is already in progress.

It was also verified that the mudstone formation in the Janggi Basin is adequate to prevent the seepage of buoyant $scCO_2$ from the reservoir site because its initial capillary entry pressure (Δp) was higher than 150 bar. From the XRF analysis before and after the experiment, reliable evidence for the geochemical stability of the tuff and the mudstone was also provided. These quantitative measurements of the $scCO_2$ storage ratio and the initial $scCO_2$ capillary entry pressure applied in this study could be used to determine practical CO_2 storage sites and could also provide meaningful information for future decisions regarding $scCO_2$ injection conditions.

This study focused on the hydromechanical measurement of the $scCO_2$ in the pore spaces of rock core, over just a few months and, thus, did not deal with the effect of geochemical reactions (CO_2–water–rock) on the $scCO_2$ capacity and the capillary entry pressure with a long-term view. Recent research indicates that physical or chemical changes in the properties of rock involved in CO_2 sequestration could arise from mineralogical or geochemical reactions within a shorter time after CO_2 injection, than previously expected. For successful selections of optimal CO_2 storage subsurface sites, the geochemical stability of reservoir or cap rocks should be considered an important parameter, along with the storage capacity and the capillary entry pressure.

Author Contributions: M.L. and J.P. conceived and designed the methodology and the experiments; J.P., M.L., and S.K. performed the experiments and the data analyses; S.W. and M.Y. contributed materials and data interpretation; M.L. wrote the paper to prepare the submission.

Funding: This research was supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement (KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure and Transport (Grant 19CTAP-C151965-01) and by the grant (2019002470002) from Korea Ministry of Environment as "The SEM (Subsurface Environmental Management) projects".

Acknowledgments: The authors would like to express their gratitude to the anonymous reviewers for their critical comments and advice.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Michael, K.; Golab, A.; Shulakova, V.; Ennis-King, J.; Allinson, G.; Sharma, S.; Aiken, T. Geological storage of CO_2 in saline aquifers—A review of the experience from existing storage operations. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2010**, *4*, 659–667. [CrossRef]
2. Leung, D.Y.C.; Caramanna, G.; Maroto-Valer, M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *39*, 426–443. [CrossRef]
3. Bachu, S. Review of CO_2 storage efficiency in deep saline aquifers. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, *40*, 188–202. [CrossRef]
4. *IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5 °C above Pre-Industrial Levels and Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, in the Context of Strengthening the Global Response to the Threat of Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*; IPCC: Incheon, Korea, 2018.
5. Kim, M.-C.; Kim, J.-S.; Jung, S.; Son, M.; Sohn, Y.K. Bimodal volcanism and classification of the Miocene basin fill in the northern area of the Janggi-myeon, Pohang, Southeast Korea. *J. Geol. Soc. Korea* **2011**, *47*, 585–612.
6. Song, C.W. A study on potential geologic facility sites for carbon dioxide storage in the Miocene Pohang Basin, SE Korea. *J. Geol. Soc. Korea* **2015**, *51*, 53–66. [CrossRef]
7. Kim, M.-C.; Gihm, Y.S.; Son, E.-Y.; Son, M.; Hwang, I.G.; Shinn, Y.J.; Choi, H. Assessment of the potential for geological storage of CO_2 based on its structural and sedimentologic characteristics in the Miocene Janggi Basin, SE Korea. *J. Geol. Soc. Korea* **2015**, *51*, 253–271. [CrossRef]
8. Gu, H.-C.; Hwang, I.G. Depositional history of the Janggi Conglomerate controlled by tectonic subsidence, during the early stage of Janggi Basin evolution. *J. Geol. Soc. Korea* **2017**, *53*, 221–240. [CrossRef]

[붙임 3]

minerals

MDPI

Article

Accelerated Carbonation of Recycled Aggregates Using the Pressurized Supercritical Carbon Dioxide Sparging Process

Jinyoung Park [1], Jinkyun Lee [1], Chul-Woo Chung [2], Sookyun Wang [3] and Minhee Lee [1,*]

[1] Department of Earth and Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; jyp@kigam.re.kr (J.P.); leejk9936@hanmail.net (J.L.)
[2] Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; cwchung@pknu.ac.kr
[3] Department of Energy and Resource Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; sookyun@pknu.ac.kr
* Correspondence: heelee@pknu.ac.kr; Tel.: +82-51-629-6630

Received: 1 May 2020; Accepted: 25 May 2020; Published: 26 May 2020

check for updates

Abstract: The carbonation of recycled aggregate was accelerated by sparging with supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) to reduce the amount of time needed for carbonation, which is necessary for the pH neutralization of recycled aggregate. To accelerate the carbonation process, pressurized $scCO_2$ was sparged into two different types of recycled aggregates immersed in water for 1 h, followed by standstill for 2 h (in total, a 3 h treatment process). The reduction of the pH of the treated aggregates due to carbonation was investigated using batch extraction experiments. A continuous column extraction experiment for the $scCO_2$-sparged recycled aggregate was also performed to identify the effect of pH reduction under the condition of non-equilibrium reaction. From XRD, SEM/EDS, and TG/DTA analyses, much of the portlandite in the recycled aggregates was consumed. In its place, calcite was created as a secondary mineral during only 3 h of treatment (1 h $scCO_2$ sparging and 2 h stationing), indicating satisfactory carbonation of the aggregate. The results of the batch extraction experiments for both of the two recycled aggregate types also showed that the average pH of $scCO_2$-sparged aggregate decreased from 12.0 to <9.8 (the tolerance limit for recycling). The pH of the eluent from the column packed with the $scCO_2$-sparged aggregate also remained as <9.8, suggesting that a 1 h $scCO_2$ sparging process is sufficient to carbonate waste concrete aggregate and to create an alternative construction material resource.

Keywords: carbonation; recycled aggregate; concrete waste; supercritical carbon dioxide; sparging

1. Introduction

As the by-product of industrialization and urbanization, a large amount of construction waste has been produced worldwide. In 2016, 199,444 t of construction waste per day (48% of the total waste) was created in South Korea [1]. Concrete waste accounted for more than 70% of that waste, making it a major pollutant in Korea [2]. In recent decades and in many countries, there is a shortage of concrete waste disposal sites. In response, new technologies are being developed to reuse concrete waste. One of the most popular recycling processes for concrete waste (the production of recycled fine and coarse aggregates from the crushed concrete waste) has been utilized to provide alternative resources using concrete aggregates or other materials disposed as landfill [3,4]. The reuse of concrete waste as an aggregate is considered to be desirable and beneficial as a plan to minimize the high volume of concrete waste [5,6]. Even though the process to manufacture recycled aggregate from concrete waste is relatively simple and mostly involves crushing and screening, only a small portion of the

Author Contributions: M.L. and J.P. conceived and designed the experiments; J.P. and J.L. performed the experiments and the data analyses; C.-W.C. and S.W. contributed materials and data interpretation; M.L. wrote the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement (KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure and Transport (Grant 19CTAP-C151965-01) and by the grant (2019002470002) from Korea Ministry of Environment as "The SEM (Subsurface Environmental Management) projects".

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Jo, H.; Ji, S.; Shin, H.; Jo, J.; Kim, J.; Bang, J.-H. Study on the Classification of Fine Particles by Using a Multi-step Hydrocyclone for the Recycling of Waste Concrete Slurry. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.* **2019**, *56*, 73–78. [CrossRef]
2. Kim, J.; Tae, S.; Kim, R. Theoretical study on the production of environment-friendly recycled cement using inorganic construction wastes as secondary materials in South Korea. *Sustainability* **2018**, *10*, 4449. [CrossRef]
3. Ossa, A.; García, J.L.; Botero, E. Use of recycled construction and demolition waste (CDW) aggregates: A sustainable alternative for the pavement construction industry. *J. Clean. Prod.* **2016**, *135*, 379–386. [CrossRef]
4. Rahman, M.T.; Mohajerani, A.; Giustozzi, F. Recycling of Waste Materials for Asphalt Concrete and Bitumen: A Review. *Materials (Basel)* **2020**, *13*, 1495. [CrossRef] [PubMed]
5. Peng, Z.; Shi, C.; Shi, Z.; Lu, B.; Wan, S.; Zhang, Z.; Chang, J.; Zhang, T. Alkali-aggregate reaction in recycled aggregate concrete. *J. Clean. Prod.* **2020**, *255*. [CrossRef]
6. Tam, V.W.Y.; Butera, A.; Le, K.N.; Li, W. Utilising CO_2 technologies for recycled aggregate concrete: A critical review. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *250*, 118903. [CrossRef]
7. Tabsh, S.W.; Abdelfatah, A.S. Influence of recycled concrete aggregates on strength properties of concrete. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 1163–1167. [CrossRef]
8. Tu, T.Y.; Chen, Y.Y.; Hwang, C.L. Properties of HPC with recycled aggregates. *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36*, 943–950. [CrossRef]
9. Tam, V.W.Y.; Tam, C.M. A review on the viable technology for construction waste recycling. *Resour. Conserv. Recycl.* **2006**, *47*, 209–221. [CrossRef]
10. Rao, A.; Jha, K.N.; Misra, S. Use of aggregates from recycled construction and demolition waste in concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* **2007**, *50*, 71–81. [CrossRef]
11. Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry*, 2nd ed.; Academic Press: London, UK, 1997.
12. Moreno-Pérez, E.; Hernández-Ávila, J.; Rangel-Martínez, Y.; Cerecedo-Sáenz, E.; Arenas-Flores, A.; Reyes-Valderrama, M.I.; Salinas-Rodríguez, E. Chemical and mineralogical characterization of recycled aggregates from construction and demolition waste from Mexico city. *Minerals* **2018**, *8*. [CrossRef]
13. Lee, J.C.; Song, T.H.; Lee, S.H. Leaching behavior of toxic chemicals in recycled aggregates and their alkalinity. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2012**, *14*, 193–201. [CrossRef]
14. Galvín, A.P.; Ayuso, J.; Jiménez, J.R.; Agrela, F. Comparison of batch leaching tests and influence of pH on the release of metals from construction and demolition wastes. *Waste Manag.* **2012**, *32*, 88–95. [CrossRef] [PubMed]
15. De Michelis, I.; Ferella, F.; Beolchini, F.; Olivieri, A.; Vegliò, F. Characterisation and classification of solid wastes coming from reductive acid leaching of low-grade manganiferous ore. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1285–1291. [CrossRef] [PubMed]
16. Gil, S.W. Long-term master planning for environment-friendly process and recycling promotion of Construction Wastes. *J. Korean Recycl. Constr. Resour. Inst.* **2006**, *2*, 8–12.
17. Lee, W.P.; Lee, C.H. The Use of Recycled Aggregate and Recycled Products Revitalization. *J. Korean Recycl. Constr. Resour. Inst.* **2014**, *9*, 18–28. [CrossRef]
18. Hong, S.W.; Park, S.; Ahn, Y.S. A Research on the Efficient Way and the Analysis of the Actual Condition for Recycling Waste Concrete Discharged as Construction Waste. *J. Archit. Inst. Korea* **2004**, *20*, 97–104.
19. Martín, D.; Flores-Alés, V.; Aparicio, P. Proposed methodology to evaluate CO_2 capture using construction and demolition waste. *Minerals* **2019**, *9*. [CrossRef]
20. Atiş, C.D. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2003**, *17*, 147–152. [CrossRef]

[붙임 4]

minerals

MDPI

Article

Mechanisms at Different pH for Stabilization of Arsenic in Mine Tailings Using Steelmaking Slag

Taehyoung Kim [1], Seonhee Kim [1], Hyunji Tak [1], Kyeongtae Kim [1], Chul-Woo Chung [2] and Minhee Lee [1,*]

[1] Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; taehyoung93@kigam.re.kr (T.K.); kkseonhee@gmail.com (S.K.); hjtak1106@gmail.com (H.T.); fenzair@pukyong.ac.kr (K.K.)

[2] Division of Architectural and Fire Protection Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; cwchung@pknu.ac.kr

* Correspondence: heelee@pknu.ac.kr; Tel.: +82-51-629-6630

Received: 9 September 2020; Accepted: 8 October 2020; Published: 11 October 2020

Abstract: The mechanisms at different pH for the stabilization of arsenic (As) in mine tailings (MTs) using steelmaking slag were investigated using laboratory experiments. Two types of steelmaking slag were used in the experiments. Ca-slag has high pH and high calcium oxide content due to its short period of aging. In contrast, Fe-slag is oxidized for a long time and is richer in Fe than in Ca. The As-contaminated MTs were taken from a tailing-storage dam around an abandoned gold mine in Korea. The tailings had an average As concentration of 2225.3 mg/kg. The As-removal batch experiment was performed to investigate the As-removal characteristics of the steelmaking slag. From SEM/EDS analyses after each batch experiment, Ca-As bearing precipitates were broadly found on the surface of Ca-slag particles and the final pH of the solution increased to 12.3. However, for Fe-slag, the As was locally found as forms adsorbed to the surface of Fe and Mn oxides contained in the Fe-slag particles. The final pH of this solution was 8.4. The efficiency of removal of As from water using the Ca-slag was >97% and that with Fe-slag was 79%. This suggests that As ions in solution were removed by Ca-(co-)precipitation (which occurs comprehensively on the Ca-slag surface), or by restrictive adsorption of Fe- and Mn-oxides (on limited parts of the Fe-slag). To determine the efficiency of As-extraction reduction from MTs using steel slags, arsenic-extraction batch experiments with two slags were performed under acidic conditions, simulating the leaching environment formed around a mine tailing storage dam. The As concentration in the extracted solution was decreased by 69.9% (even at pH 2) after the addition of 5% Fe-slag. However, when 5% Ca-slag was added, the As concentration decreased by 42.3% at pH 2. These results suggest that Fe-rich steel slag can be more effective than Ca-rich steel slag as a stabilizer for As in contaminated mine tailings at low pH.

Keywords: steelmaking slag; soil stabilization; arsenic; mine tailing; soil remediation

1. Introduction

Arsenic (As) is a metalloid belonging to the nitrogen group in the periodic table and is considered a highly toxic substance that requires environmental countermeasures. Arsenic has affinity with thiol groups (-SH: sulfhydryl group) in cysteine, one of the amino acids containing sulfur, because it is similar to the phosphate molecule. Arsenic is known to damage the protein function of the human body, causing neurological disorder and cancer, and to attack the receptors and cells [1]. The US Environmental Protection Agency (USEPA) has designated arsenic as highly

From the results of this study, the stabilization of As in MTs by steel slags can be divided into processes with two different mechanisms. The As stabilization mechanism of Ca-slag was the precipitation of Ca-source materials, which contain much calcium at high pH. This process stabilizes the As leached out from the tailings either by precipitation of the calcium arsenate (Ca-As-O(OH)) or by co-precipitation with $CaCO_3$ during the slag-MT-water reaction [16,47,48]. The high efficiency of As stabilization with Ca-slag was maintained only at high pH, and at low pH, the dissolution of As from the newly formed precipitates may occur to severely lower the stabilization efficiency. The second stabilization mechanism was the adsorption of As onto the Fe and Mn-oxide surfaces in the Fe-slag, which was relatively less affected by pH. Moreover, the comparatively high As stabilization efficiency was maintained at pH 2. Even the As stabilization efficiency of Fe-slag was lower than that of Ca-slag at high pH. At neutral pH, their stabilization efficiencies became similar, and the Fe-slag showed much higher As stabilization efficiency than Ca slag did at low pH (<4 in Figure 8). Because this study was based on the assumption of a leachate environment in mine tailing storage dams under acidic pH conditions, the As adsorption process of Fe or Mn-oxide minerals in Fe-slag could be a more important stabilization mechanism than the precipitation of As-bearing calcium carbonates. This paper focused on the evaluation of As stabilization mechanisms by using slags.

4. Conclusions

This study was focused on how to maintain the high efficiency of As stabilization by steel slag even at low pH, and how to identify the major mechanisms by which As in MTs is stabilized by steel slags. Mine tailings highly contaminated with As were selected as the target media because of very limited study on tailing-content stabilization. Two very different steel slags were used as As stabilizers. The conclusions derived from this study are listed below.

The stabilization of MT using Ca-slag resulted in the formation of (co-)precipitates, such as either calcium arsenate or $CaCO_3$ at high pH. As the pH of the solution extracted from the MTs increased, the precipitation reaction of calcium and arsenic occurred throughout the Ca-slag and MT surfaces, resulting in a rapid decrease in the As concentration in solution.

When Fe-slag was used as the stabilizer in MTs, most of the As was locally adsorbed on Fe and Mn oxides in the Fe-slag and MTs, which are known to be effective for As adsorption. The potential stabilization process of Fe-slag in MTs at low pH can be summarized in three parts: (1) The adsorption of As anions onto the surface of Fe- and Mn-oxides was accelerated because the pH condition < the PZC, which generated induced complexes for arsenate (V) at the inner-sphere. (2) The Fe-slag reduced the dissolution of As-combined iron in MTs because many of the Fe- and Mn-oxides in the Fe-slag dissolved competitively in the MTs (as well as the As-bearing minerals). (3) Precipitation of insoluble Fe-As compounds was also induced, effectively reducing the As leaching from the MTs. The As content of the As-bearing precipitates was much greater on Fe-slag than on Ca-slag, suggesting that the As adsorption process on Fe and Mn oxides in Fe-slag and MTs was a more stable mechanism than with Ca-precipitation, for binding the As in MTs. For further study to investigate the stabilization capacity in field, the long term pilot test, as well as the column test considering kinetic effects, should be performed.

Author Contributions: M.L. and C.-W.C. conceived and designed the experiments; T.K., S.K., and H.T. performed the experiments; T.K. and K.K. performed the data analyses; M.L. and C.-W.C. contributed materials and data interpretation; M.L. and T.K. wrote the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement (KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure and Transport (Grant 19CTAP-C151965-01).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Oremland, R.S.; Stolz, J.F. The ecology of arsenic. *Science* **2003**, *300*, 939–944. doi:10.1126/science.1081903.

[붙임 5]

J Rec Const Resources 8(4):490-497(2020)
https://doi.org/10.14190/JRCR.2020.8.4.490

Print ISSN : 2288-3320
Online ISSN : 2288-369X

2단계 배합방법이 순환잔골재 혼입 모르타르의 압축강도에 미치는 영향

Contribution of Two-Stage Mixing Approach on Compressive Strength of Mortar Made of Recycled Fine Aggregate

김유진[1] · 김규원[1] · 정철우[2*]
Yu-Jin Kim[1] · Gyu-Won Kim[1] · Chul-Woo Chung[2*]

(Received October 21, 2020 / Revised November 20, 2020 / Accepted November 23, 2020)

This work has been initiated to find possibility whether recycled fine aggregate can be used as a source of aggregate for structural concrete or not. Two-stage mixing approach was chosen in order to maximize strength potential from recycled fine aggregate. Moisture content of the recycled fine aggregate was changed, and two different types of two-stage mixing approaches were applied to produce cement mortar. The strength of mortar made of 100% recycled fine aggregate by two-stage mixing approaches was compared to that of mortar made of 100% washed sea sand. According to the results, the effect of moisture content on compressive strength was observed from low water cement mortar(W/C 0.3). In case of W/C 0.5 cement mortar, no clear relationship was observed between moisture content and strength development. It was found that two-stage mixing approach has a potential to increase the strength of mortar made of 100% recycled fine aggregate. In case of modified version of two-stage mixing approach which first prepares cement paste and pours recycled fine aggregate into the cement paste, was more effective to increase the strength of mortar made of 100% recycled fine aggregate.

키워드 : 2단계 배합방법, 순환잔골재, 함수율, 압축강도
Keywords : Two-stage mixing approach, Recycled fine aggregate, Moisture content, Compressive strength

1. 서 론

국내에서 건설된 대부분의 건축물은 철근콘크리트(Reinforced Concrete; 이하 RC) 구조로 이루어져 있다. 콘크리트 재료는 다량의 골재 수급을 요구하는 산업으로, 오랜기간 등안의 콘크리트 활용으로 인해, 현재 골재 수급의 문제를 초래한 상황이며, 향국건설자원협회에서는 향후 20년 이내 천연골재 고갈사태가 발생하리라 예상하고 있다(Ahn 2018). 따라서 현재의 골재 수급 문제를 해결할 수 있는 대체 사원의 개발이 시급한 상황이나.

현재 국내에는 순환골재 및 순환골재 재활용제품을 의무적으로 사용하여야 하는 순환골재 의무사용공사가 지정되어 있다(Sim et al. 2006). 국가적으로 전체 발생폐기물의 50%를 치지하는 건설폐기물의 재활용을 위하여 2003년 "건설폐기물의 재활용 촉진에 관한 법률"이 제정되었고 등법시행령 제 4조에서는 순환골재 등의 재활용 용도를 정의(Kwon 2006)하여 순환골재 재활용 촉진을 도모하고 있다. 2005년 건설교통부에서 "순환골재 품질관리기준"을 제정·고시(Kim 2019)하여 기타를 포함한 14개의 용도별 순환골재 품질기준을 제시하여 각 용도별로 사용하고자 하는 경우 품질기준의 적합여부를 반드시 확인한 뒤 사용하도록 권장하고 있다.

이러한 정부의 노력에도 불구하고, 현재 순환골재는 다양한 용도로 활용되지 못하고 주된 사용 용도는 도로용 및 덕지기빈 조성용 등 제한적으로 사용되고 있는 실정이다. 이는 순환골재를 콘크리트에 활용시 발생하는 강도저하의 문제와 관련성이 있다. 현재 순환골재의 강도가 충분히 안전한지에 관한 규정이 제대로 확립되지 못, 점도 및 항복응력 특성변화에 따른 순환잔골재 혼입 모르타르의 강도변화에 대한 추후 연구가 필요할 것으로 사료된다.

6. 결 론

본 논문에서는 순환잔골재의 함수상태의 변화가 2단계 배합 및 변형된 2단계 배합을 활용한 시멘트 혼입 모르타르의 압축강도에 미치는 영향을 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 2단계 배합방법을 활용한 순환잔골재를 100% 활용한 모르타르의 압축강도는 세척사 100%인 모르타르 큐브의 압축강도에 비해 약 20% 감소된 강도 특성을 보였다. 이는 기존 문헌에서 제시한 순환잔골재 혼입시 발생하는 강도감소율 30% 수준에 비해 낮은 값으로, 2단계 배합방법이 순환잔골재 혼입 모르타르의 강도증진에 기여할 수 있음을 의미한다.
2) 물시멘트비 0.50에서 변형된 2단계 배합을 사용하였을 때, 압축강도가 세척사 100%로 제조된 모르타르에 거의 근접하는 것으로 나타났다.
3) 기존의 2단계 배합방법에 비해 시멘트 페이스트를 먼저 배합한 후, 순환잔골재를 투입한 변형된 형태의 2단계 배합방법이 순환잔골재 혼입 모르타르의 강도발현에 더욱 효율적인 것으로 나타났다.
4) 골재의 함수상태에 의한 영향은 물시멘트비가 낮은 경우에 발현되는 것으로 조사되었다. 강도는 절건상태의 골재를 사용한 경우가 가장 높게 나타났으며, 반건상태, 절건상태의 순으로 감소하였는데, 함수율 차이에 의한 강도감소폭은 적은 편이었다.
5) 변형된 2단계 배합방법에 4%의 실리카퓸을 치환하여 배합한 경우 약 8% 수준의 강도상승이 발생하였다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 20CTAP-C151965-02). 실험의 진행에 도움을 준 임태완 연구원에 감사함.

References

Ahn, B.H. (2018), Performance and Field Application of Rural and Fishing Village Road Concrete Pavement using Air Cooled Blast Furnace Slag Aggregates, Ph.D Thesis, Gongju University, 145 [in Korean].
American Society for Testing and Materials C 109, (2020), Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50mm] Cube Specimens), West Conshohocken: ASTM International.
American Society for Testing and Materials C 305, (2020), Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency West Conshohocken: ASTM International.
Folino, P., Xargay, H. (2014), Recycled aggregate concrete – Mechanical behavior under uniaxial and triaxial compression, Construction and Building Materials, **56**, 21-31.
Ju, M., Park, K., Park, W. J. (2019), Mechanical behavior of recycled fine aggregate concrete with high slump property in normal- and high-strength, International Journal of Concrete Structures and Materials, **13**, 61.
Kim, G.H., Lee, D.J., Cho, H.C., Ahn, J.H. (2007), Development of recycled aggregate producing circuit using autogenous mill, The Korean Institute of Resources Recycling, **16(5)**, 25-30 [in Korean].
Kim, J.H. (2019), A Study on the Quality Improvement Methods of Recycled Fine Aggregate for Manufacturing of High Quality Recycled Aggregate Concrete, Graduate School of Architecture, Ph.D Thesis, Konkuk University [in Korean].
Kim, J.M., Kim, H.S., Park, S.G., Kim, B.J., Kwak, E.G. (2008), Optimum abrasing condition for recycled fine aggregate produced by low speed wet abraser using sulfur, Journal of the Korea Concrete Institute, **20(5)**, 557-563 [in Korean].
Knaack, A.M., Kurama, Y.C. (2014), Behavior of reinforced concrete beams with recycled concrete coarse aggregates, Journal of Structural Engineering, **141(3)**, B4014009.
Korea Institute of Construction Technology (2002), Policy and Technology Development for Promotion of Recycling of Construction Waste, Korea Institute of Construction Technology [in Korean].
Kwon, G.C. (2006), Major amendments to the act on the promotion of recycling of construction wastes, enforcement decree, and enforcement rules, Journal of Korean Recycled Contruction

* Corresponding author E-mail: cwchung@pknu.ac.kr
[1]부경대학교 건축공학과 학사과정 (Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea)
[2]부경대학교 건축·소방공학부 부교수 (Division of Architectural and Fire Protection Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea)

Copyright ⓒ 2020 by Korean Recycled Construction Resources Institute
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

[붙임 6]

게재예정증명서

논문제목 : 초임계 탄산화 반응이 순환잔골재의 품질개선에 미치는 영향

저　　자 : 허성욱(부경대학교), 김지현(부경대학교), 정철우(부경대학교)

위 논문은 2021년도 한국건설순환자원학회논문집 (제9권 제1호, 2021.03)에 게재예정임을 증명합니다.

2020년 12월 31일

(사)한국건설순환자원학회장

[붙임 7]

Construction and Building Materials 281 (2021) 122615

Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

Reaction of hydrated cement paste with supercritical carbon dioxide

Solmoi Park [a], Hoon Moon [b], Ji-Hyun Kim [c], Minhee Lee [d], Chul-Woo Chung [d,*]

[a] Department of Civil Engineering, Pukyong National University, Yongso-ro 45, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea
[b] Division of Architectural and Fire Protection Engineering, Pukyong National University, Yongso-ro 45, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea
[c] Multidisciplinary Infrastructure Research Laboratory, Pukyong National University, Yongso-ro 45, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea
[d] Department of Earth Environmental Science, Pukyong National University, Yongso-ro 45, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea

HIGHLIGHTS

- Supercritical CO_2 caused rapid carbonation from portland cement paste.
- Temperature and pressure affected morphology of calcium carbonates.
- The 24 h reaction with supercritical CO_2 in water achieved full level of carbonation.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 October 2020
Received in revised form 1 February 2021
Accepted 3 February 2021

Keywords:
Hydrated cement paste
Supercritical carbon dioxide
Pressure
Temperature
Carbonation

ABSTRACT

For geologic sequestration of captured CO_2, CO_2 is stored in spent oil wells and concrete is used to seal wellbore penetrations to prevent leakage of CO_2. In such deep underground environment, CO_2 stays in supercritical condition, so carbonation resistance of portland cement concrete against supercritical CO_2 becomes critical for ensuring long-term durability of wellbore concrete. In this work, reaction between hydrated portland cement and supercritical CO_2 was investigated at different temperature and pressure levels. It is to provide necessary information on prediction of long-term performance of portland cement concrete in wellbore environment. According to the experimental results, it was found that the amount of aragonite increased with the increase in temperature and pressure, but vice versa for the case of vaterite. In terms of total CO_2 uptake into hydrated cement paste, there was no clear relation observed as increase in temperature and pressure. It is probably due to the fact that hydrated cement paste has reached its full level of carbonation after 24 h of reaction with supercritical CO_2.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Considering the global climate changes associated with CO_2 emission, CO_2 captured from various industrial processes must be sequestrated in order to maintain sustainable environment. One of the most applicable candidates for geologic sequestration of CO_2 is the spent oil well. The geologic environment is composed of dense, durable, and strong rocks which have prevented the leakage of natural gas and petroleum for long time, and thus it becomes an ideal location for safe sequestration of CO_2. However, spent oil wells generally contain large numbers of wellbore penetrations through the caprock seal. The potential for CO_2 leakage from wells is one of the key risks identified in geological CO_2 sequestration and storage in spent oil wells.

The long-term integrity of wellbore is very important because CO_2 will react with wellbore materials, causing severe degradation especially with portland cement, carbon steel casing, and interface phases between cement and metal or cement and reservoir rock in the wellbore. The degradation potentially generates cracks in wellbore materials that can be the leakage pathway for sequestrated CO_2. The long duration, large volume, and high pressure causes large stress changes on the wellbore materials, which can aggravate the weathering process of wellbore materials. Hawkes et al. [1] did a literature review relevant to wellbore integrity for CO_2 storage primarily in terms of wellbore annular seal, cement corrosion in CO_2, steel corrosion in CO_2, and operational issues associated with CO_2. They concluded that the cement integrity is the most important indicator of overall wellbore integrity [1]. The advancement of cementing technology to minimize weathering process is critical to our ability to design long-term CO_2 sequestration and mitigate leakage potential.

Portland cement concrete has been considered as a sealing material for wellbores for geological sequestration of CO_2. In

* Corresponding author.
E-mail addresses: solmoi.park@pknu.ac.kr (S. Park), kjh@pknu.ac.kr (J.-H. Kim), heelee@pknu.ac.kr (M. Lee), cwchung@pknu.ac.kr (C.-W. Chung).

https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122615
0950-0618/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

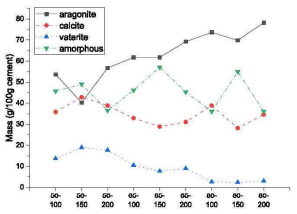


Fig. 6. Mass of aragonite, calcite, vaterite and amorphous phase as determined by the Rietveld refinement-based quantification.

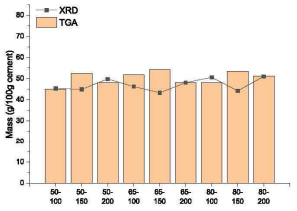


Fig. 7. CO_2 uptake by hydrated cement paste in supercritical CO_2 conditions, as determined by quantitative XRD analysis and TGA.

5. Conclusions

According to the experimental results obtained from this work, following conclusions can be drawn.

1. Powdered hydrated cement paste reached nearly full level carbonation after 24 h of reaction with supercritical CO_2.
2. The amount of calcium carbonate was seen to be clearly affected by the increase in temperature and pressure.
3. Aragonite formation increased as temperature and pressure increased, but vaterite formation decreased as temperature and pressure increased.

CRediT authorship contribution statement

Solmoi Park: Writing - original draft, Software, Writing - review & editing, Formal analysis. **Hoon Moon:** Investigation, Data curation, Validation, Writing - review & editing. **Ji-Hyun Kim:** Supervision, Project administration, Resources. **Minhee Lee:** Supervision, Project administration, Methodology. **Chul-Woo Chung:** Funding acquisition, Project administration, Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

This work is supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement (KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure and Transport (Grant 20CTAP-C151965-02).

References

[1] C. Hawkes, C. Gardner, T. Watson, R. Chalaturnyk, Overview of wellbore integrity research for the IEA GHG weyburn-midale CO_2 monitoring and storage project, Energy Proced. 4 (2011) 5430–5437.
[2] J.F. Young, S. Mindess, D. Darwin, Concrete, Prentice Hall, 2002.
[3] P. Monteiro, Concrete: microstructure, properties, and materials, McGraw-Hill Publishing, 2006.
[4] B.G. Kutchko, B.R. Strazisar, N. Huerta, G.V. Lowry, D.A. Dzombak, N. Thaulow, CO_2 reaction with hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions: Effects of flyash admixtures, Environ. Sci. Tech. 43 (10) (2009) 3947–3952.
[5] H.F. Taylor, Cement chemistry, Thomas Telford, 1997.
[6] B.G. Kutchko, B.R. Strazisar, D.A. Dzombak, G.V. Lowry, N. Thaulow, Degradation of well cement by CO2 under geologic sequestration conditions, Environ. Sci. Tech. 41 (13) (2007) 4787–4792.
[7] B.G. Kutchko, B.R. Strazisar, G.V. Lowry, D.A. Dzombak, N. Thaulow, Rate of CO_2 attack on hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions, Environ. Sci. Tech. 42 (16) (2008) 6237–6242.
[8] V. Barlet-Gouedard, G. Rimmele, B. Goffe, O. Porcherie, Mitigation strategies for the risk of CO2 migration through wellbores, IADC/SPE drilling conference, Society of Petroleum Engineers, 2006.
[9] G. Scherer, M. Celia, J. Prevost, S. Bachu, R. Bruant, A. Duguid, R. Fuller, S. Gasda, M. Radonjic, W. Vichit-Vadakan, Leakage of CO2 through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations–Results from the CO2 Capture Project, v. 2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification, Benson, SM, Elsevier Science, London, 2005.
[10] J.W. Carey, M. Wigand, S.J. Chipera, G. WoldeGabriel, R. Pawar, P.C. Lichtner, S. C. Wehner, M.A. Raines, G.D. Guthrie Jr, Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO2 exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA, Int. J. Greenh. Gas Con. 1 (1) (2007) 75–85.
[11] W. Crow, J.W. Carey, S. Gasda, D.B. Williams, M. Celia, Wellbore integrity analysis of a natural CO_2 producer, Int. J. Greenh. Gas Con. 4 (2) (2010) 186–197.
[12] H.B. Jung, D. Jansik, W. Um, Imaging wellbore cement degradation by carbon dioxide under geologic sequestration conditions using X-ray computed microtomography, Environ. Sci. Tech. 47 (1) (2013) 283–289.
[13] H.B. Jung, S. Kabilan, J.P. Carson, A.P. Kuprat, W. Um, P. Martin, M. Dahl, T. Kafentzis, T. Varga, S. Stephens, Wellbore cement fracture evolution at the cement–basalt caprock interface during geologic carbon sequestration, Appl. Geochem. 47 (2014) 1–16.
[14] H.B. Jung, W. Um, Experimental study of potential wellbore cement carbonation by various phases of carbon dioxide during geologic carbon sequestration, Appl. Geochem. 35 (2013) 161–172.
[15] W. Um, H. Jung, S. Kabilan, C.A. Fernandez, C.F. Brown, Geochemical and geomechanical effects on wellbore cement fractures, Energy Proced. 63 (2014) 5808–5812.
[16] J.-W. Park, J.-H. Kim, M.-H. Lee, C.-W. Chung, Carbonation Mechanism of Hydrated Cement Paste by Supercritical Carbon Dioxide, J. Kor. Build. Constr. 18 (5) (2018) 403–412.
[17] J. Park, J. Lee, C.-W. Chung, S. Wang, M. Lee, Accelerated Carbonation of Recycled Aggregates Using the Pressurized Supercritical Carbon Dioxide Sparging Process, Miner. 10 (6) (2020) 486.
[18] T. Kim, J. Lee, C.-W. Chung, J. Kim, M. Lee, S.-O. Kim, The Neutralization Treatment of Waste Mortar and Recycled Aggregate by Using the scCO 2-Water-Aggregate Reaction, Econ. Environ. Geol. 51 (4) (2018) 359–370.
[19] B. Lothenbach, P. Durdziński, K. De Weerdt, Thermogravimetric analysis, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials; Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., Eds (2015) 178–208.
[20] D. Kulik, U. Berner, E. Curti, Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code, 2004.
[21] D.A. Kulik, T. Wagner, S.V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F.F. Hingerl, K.V. Chudnenko, U.R. Berner, GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes, Comput. Geosci. 17 (1) (2013) 1–24.
[22] B. Lothenbach, D.A. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, G.D. Miron, R.J. Myers, Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, Cem. Concr. Res. 115 (2019) 472–506.

[붙임 8]

applied sciences

MDPI

Article

Reaction of Converter Slag with Supercritical Carbon Dioxide and Its Potential Applicability as Aggregate for Concrete

Hoon Moon [1], Kyeongtae Kim [2], Ji-Hyun Kim [3], Minhee Lee [2] and Chul-Woo Chung [1,*]

[1] Division of Architectural and Fire Protection Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; mhmoona@naver.com
[2] Department of Earth Environmental Science, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; fenzair@pukyong.ac.kr (K.K.); heelee@pknu.ac.kr (M.L.)
[3] Multidisciplinary Infra-Technology Research Laboratory, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; kjh@pknu.ac.kr
* Correspondence: cwchung@pknu.ac.kr; Tel.: +82-51-629-6084

Abstract: The presence of free lime and periclase in converter slag prevents it from directly being utilized as a source of concrete aggregate due to the deleterious expansion caused by reaction of free lime and periclase. In general, a six-month aging period is suggested in order to avoid any potential problems, but it is a tedious process that requires a long period of time. In this work, supercritical CO_2 (SCD) was used to reduce the aging period down to one day or so. Since SCD creates a more aggressive environment for reaction, it can directly attack the surface of free lime and periclase to induce expansive reaction before using converter slag as concrete aggregate. According to the experimental results, the surface of converter slag was successfully carbonated by SCD, showing 7.80% of CO_2 uptake by weight of converter slag. It was found that the mortar bar made of reacted converter slag reduced the amount of expansion. The 28-day compressive strength of mortar with converter slag was slightly reduced after reaction with SCD, but it was still 32% higher than mortar made of conventional sand.

Keywords: supercritical carbon dioxide; converter slag; carbonation; lime; periclase

check for updates

Citation: Moon, H.; Kim, K.; Kim, J.-H.; Lee, M.; Chung, C.-W. Reaction of Converter Slag with Supercritical Carbon Dioxide and Its Potential Applicability as Aggregate for Concrete. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 1918. https://doi.org/10.3390/app11041918

Academic Editors: Luis Picado Santos and Alexander S. Brand

Received: 24 December 2020
Accepted: 19 February 2021
Published: 22 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. Introduction

According to the World Steel Association, the global crude steel production in 2019 was 1869.9 million tons, and it has been increasing every year [1]. Large amounts of by-product that have been generated from steelmaking business need to be properly utilized/disposed in order to minimize the environmental impact. Blast furnace slag, generated in a blast furnace that manufactures pig iron from iron ore, is pulverized and successfully recycled as a high value-added supplementary cementitious material (Ground granulated blast-furnace slag, GGBFS) [2–7]. However, steelmaking slag is mostly used as a low-value-added landfill material such as road pavement and embankment [8,9]. It should be noted that recycling of such waste materials also reduces the burden for CO_2 emission from steelmaking industry [10].

Steelmaking slag usually refers to various types of slags that were generated in the process of refining steel from pig iron. Most common types of steelmaking slags are converter slag and electric arc furnace slag. The amount of production and the chemical composition of those slags can vary depending on the properties of raw materials to be injected, properties (or types) of steel that will be produced, and the processing technology that was applied [11]. In most cases, since the steelmaking slag undergoes a rapid cooling process, there is not enough time for cations such as Ca and Mg present in the slag to be stably fixed inside the silicate structure during the smelting process. This means that some amount of Ca and Mg exists as in the form of free lime (CaO) and periclase (MgO), and thus causes harmful expansion by formation of portlandite ($Ca(OH)_2$) or brucite ($Mg(OH)_2$)

Funding: Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement (Grant 20CTAP-C151965-02).

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: This work is supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement (KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure and Transport (Grant 20CTAP-C151965-02).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Worldsteel Association. *Global Crude Steel Output Increases by 3.4% in 2019*; Worldsteel Association: Brussels, Belgium, 2020. Available online: https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2020/Global-crude-steel-output-increases-by-3.4--in-2019.html (accessed on 27 January 2020).
2. Virgalitte, S.J.; Luther, M.D.; Rose, J.H.; Mather, B.; Bell, L.W.; Ehmke, B.A.; Lewis, D.W. Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete. In *American Concrete Institute ACI Report 233R-95*; American Concrete Institute: Farmington Hills, MI, USA, 1995.
3. Shariq, M.; Prasad, J.; Masood, A. Effect of GGBFS on time dependent compressive strength of concrete. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24*, 1469–1478. [CrossRef]
4. Siddique, R.; Kaur, D. Properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag (GGBFS) at elevated temperatures. *J. Adv. Res.* **2020**, *3*, 45–51. [CrossRef]
5. Nath, P.; Sarker, P.K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *66*, 163–171. [CrossRef]
6. Kim, S.; Kim, Y.; Usman, M.; Park, C.; Hanif, A. Durability of slag waste incorporated steel fiber reinforced concrete in marine environment. *J. Build. Eng.* **2021**, *33*, 101641. [CrossRef]
7. Kim, Y.; Hanif, A.; Usman, M.; Munir, M.J.; Kazmi, S.M.S. Slag waste incorporation in high early strength concrete as cement replacement: Environmental impact and influence on hydration & durability attributes. *J. Clean. Prod.* **2021**, *172*, 3056–3065.
8. Al-Negheimish, A.I.; Al-Sugair, F.H.; Al-Zaid, R.Z. Utilization of local steelmaking slag in concrete. *J. King Saud Univ. Eng. Sci.* **2018**, *9*, 39–54. [CrossRef]
9. Guo, J.; Bao, Y.; Wang, M. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste Manag.* **2018**, *78*, 318–330. [CrossRef]
10. Lee, K.-M.; Park, P.J. Estimation of the environmental credit for the recycling of granulated blast furnace slag based on LCA. *Resour. Conserv. Recycl.* **2005**, *44*, 139–151. [CrossRef]
11. McGannon, H.E. *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 8th ed.; Berne and Pan-American International: Pittsburgh, PA, USA, 1964.
12. Lee, A.R. *Blast Furnace and Steel Slag: Production Properties and Uses*; Edward Arnold Ltd.: London, UK, 1974.
13. Moon, H.Y.; Yoo, J.H. Utilization of electric arc furnace slag and converter slag after aging for concrete aggregate. *J. Korea Concr. Inst.* **2002**, *14*, 567–607.
14. Yoo, J.H.; Choi, J.J. A study on the residual expansibility of electric arc furnace slag aggregate. *J. Korean Recycl. Constr. Resour. Inst.* **2006**, *2*, 128–135.
15. Sorlini, S.; Sanzeni, A.; Rondi, L. Reuse of steel slag in bituminous paving mixtures. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *209*, 84–91. [CrossRef]
16. United Stated Geological Survey (USGS). *Slag-Iron and Steel, Iron and Steel Slag Statistics and Information*; Minerals Yearbook; Annual Publication: Reston, VA, USA, 2001; pp. 1–7.
17. Yildirim, I.Z.; Prezzi, M. *Use of Steel Slag in Subgrade Applications*; Publication FWA/IN/JTRP-2009/32; Joint Transportation Research Program; Indiana Department of Transportation and Purdue University: West Lafayette, IN, USA, 2009.
18. Moon, H.; Jang, B.K.; Kim, J.H.; Chung, C.W. Evaluation on Applicability of Copper and Steelmaking Slags for Use of Heavy Weight Aggregates in Marine Concrete Structure. *J. Korean Recycl. Constr. Resour. Inst.* **2017**, *5*, 345–352.
19. Chung, C.W.; Lee, M.; Kim, S.O.; Kim, J. The pH Reduction of the Recycled Aggregate Originated from the Waste Concrete by the $scCO_2$ Treatment. *Econ. Environ. Geol.* **2017**, *50*, 257–266.
20. Kou, S.-C.; Zhan, B.-J.; Poon, C.-S. Use of a CO_2 curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates. *Cem. Concr. Compos.* **2014**, *45*, 22–28. [CrossRef]
21. Hanif, A.; Kim, Y.; Lu, Z.; Park, C. Early-age behavior of recycled aggregate concrete under steam curing regime. *J. Clean. Prod.* **2017**, *152*, 103–114. [CrossRef]
22. Park, J.W.; Kim, J.H.; Lee, M.H.; Chung, C.W. Carbonation Mechanism of Hydrated Cement Paste by Supercritical Carbon Dioxide. *J. Korea Inst. Build. Constr.* **2018**, *18*, 403–412.
23. Park, J.; Lee, J.; Chung, C.W.; Wang, S.; Lee, M. Accelerated Carbonation of Recycled Aggregates Using the Pressurized Supercritical Carbon Dioxide Sparging Process. *Minerals* **2020**, *10*, 486. [CrossRef]
24. Park, S.M.; Moon, H.; Kim, J.H.; Lee, M.H.; Chung, C.W. Reaction of hydrated cement paste with supercritical carbon dioxide. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *281*, 122615. [CrossRef]
25. Waligora, J.; Bulteel, D.; Degrugilliers, P.; Damidot, D.; Potdevin, J.L.; Measson, M. Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach. *Mater. Charact.* **2020**, *61*, 39–48. [CrossRef]

[붙임 9]





N 일반세션 토양 2019.10.11(금)

13:15–14:45 | 하나스퀘어 강의실 (B120), 좌장: 김순오(경상대학교)

N-1 미결정질 철산화물의 원위치 공침을 통한 토양 비소의 생물학적접근성 지관 및 장기적인 안정화 효과
박진희[1], 안진상[2], 남경필[1*] ([1]서울대학교 건설환경공학부, [2]세명대학교 바이오환경공학과)

N-2 바이오차에서 용출되는 용존 유기 물질 제어
김혜빈, 백기태[*] (전북대학교 환경공학과)

N-3 계절에 따른 백석재습지 퇴적토 심도별 질소 생지구화학적 거동 특성
한지연[1,2], 오성란[1,2], 문희선[1,2*], 김동훈[1], 오용희[1], 조수영[1], 이정윤[1], 문상호[1], 김용철[1] ([1]한국지질자원연구원 지질환경연구본부 지하수연구센터, [2]과학기술연합대학원대학교 광물·지하수자원학)

N-4 제강슬래그를 활용한 중금속 오염토양 안정화효율 연구
김태철[*], 이민희, 김선희, 탁현지, 황진옥, 김단우, 양지혜 (부경대학교 지구환경과학과)

N-5 전기방사법을 이용한 적니 첨가 필터의 제조 및 황화수소 제거능 평가
이미연[1,2], 박상현[1,2], 안용태[1], 조호영[2], 최재영[1,2*] ([1]한국과학기술연구원(KIST), [2]고려대학교 에너지환경대학원)

N-6 토양 중금속 오염 탐지를 위한 황산화 미생물 적용 직접 접촉 생물 반응조의 개발
아순에베네저, 엄현섭, 우메르 알리 루르, 오상은[*] (강원대학교)

O 일반세션 토양 2019.10.11(금)

13:15–14:30 | 아산이학관 112호, 좌장: 장민(광운대학교)

O-1 국내 도시공원 토양 중 친류농약 조사 우선순위 평가
문소영[1], 김용준[1], 김준영[2], 김현구[2], 김기락[2], 이근백[1*] ([1]서울대학교 NICEM, [2]국립환경과학원)

O-2 초임계 CO_2의 분사방식을 이용한 콘크리트 골재의 중성화 촉진
이진균[*], 이민희, 김경태, 전소영, 김수빈, 이주연 ([1]부경대학교 지구환경과학과)

O-3 조류 광합성에 의한 산소 발생량 측정을 통한 수중 중금속 오염 평가법의 개발
피다후세인, 엄현섭, 오상은[*] (강원대학교)

O-4 고속도로주변 비산에 의한 제설제의 확산범위연구
조성철[1], 이동근[2], 이병덕[2], 이근백[1*] ([1]서울대학교 농생과학공동기기원, [2]한국도로공사)

O-5 What controls microbial community compositions during the plant growth: soil physical and chemical properties vs weather conditions?
한박눈, 권만재[*] (그린스쏠, 에너지환경정책기술대학원)

KoSSGE 추계학술대회
2019년 10월 10일~11일 고려대학교

초임계 CO_2의 분사방식을 이용한 콘크리트 골재의 중성화 촉진

The acceleration of the neutralization for concrete aggregate by using the sparging process of supercritical CO_2

이진균*, 이민희, 김경태, 전소영, 김수빈, 이주연
Jinkyun Lee*, Minhee Lee, Kyeongtae Kim, Soyoung Jeon, Subeen Kim, Juyeon Lee

[1]부경대학교 지구환경과학과
*e-mail : leejk9936@hanmail.net

Abstract / 요 약 문

건설 산업에서 발생하는 폐기물은 연간 7,000만 톤 이상으로, 국내에서 발생하는 전체 폐기물의 약 47.3%의 비율을 차지하는데, 이 중 60% 이상은 폐콘크리트이며, 연간 4,200만 톤이 발생한다[1]. 최근 들어 건설 산업이 활발히 이루어짐에 따라 자원한정에 따른 천연골재의 공급이 어려워, 정부는 이에 대한 대안 중 하나로 폐콘크리트를 재활용하여 생산되는 순환골재의 사용을 권장하고 있다. 순환골재는 파쇄 설비를 이용하여 시멘트와 골재(모래, 자갈)로 이루어진 폐콘크리트를 분쇄한 후, 입도별로 분류하는 시스템에 의해 생산되는데, 이 경우 순환골재 표면에는 시멘트가 일부 잔존하게 되어 시멘트의 높은 알칼리도 특성으로 인해 순환골재가 수계에 노출 시 pH 증가에 의한 환경오염을 유발할 수 있다. 현재 "건설폐기물 재활용촉진에 관한 법률 시행령"에는 "순환골재를 배수층(排水層) 설치용으로 사용할 때에는 수소이온농도지수(pH)가 9.8 이하인 순환골재를 사용하는 경우로 한정한다"라는 항목이 명시되어 있어서, 실제 건설현장에서는 높은 pH를 가지는 순환골재의 재활용이 제한되고 있다[2]. 국내에서 생산되는 순환골재의 pH는 대부분 10 ~ 12의 값을 가지므로, 재활용을 위해서는 pH를 9.8이하로 낮추는 별도의 처리과정이 요구되며, 현재 순환골재의 알칼리성을 중성화하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다[3]. 이산화탄소를 이용한 기존의 순환골재 중성화 실험들은 순환골재와 물이 채워진 고압셀 내부에 이산화탄소를 10bar 이하의 압력으로 주입하는 방식으로, 순환골재의 pH를 9.8이하로 낮출 수는 있으나 처리 시간이 10일 이상(최대 30일) 소요되므로, 이산화탄소를 이용한 기존의 중성화 방법들은 현장에 적용하기에 매우 제한적이다. 따라서 본 연구에서는 고온/고압의 조건에서 형성되는 초임계이산화탄소($scCO_2$)의 분사방식을 이용하여 중성화 처리시간을 3시간 이하로 줄이는 중성화 실험을 수행하였다.

분사 실험은 75L 대형 고압셀에서 고온/고압(50℃, 110bar)의 조건으로 유지하고 있는 $scCO_2$를 고온/고압(50℃, 80bar)로 유지된 150ml 고압셀에 90bar(Δp: 10bar)의 압력으로 1시간 동안 분사하였으며, 분사하는 동안에는 150ml 고압셀 반대편으로 10bar의 이산화탄소를 일정하게 배출하여 150ml 고압셀 내부를 50℃, 80bar의 조건으로 유지시켰다. $scCO_2$의 1시간 분사 후에는 50℃, 80bar의 조건으로 2시간의 정치 시간을 두어 분사 반응 동안 용해된 순환골재의 알칼리성분(수산화칼슘: $Ca(OH)_2$)이 탄산칼슘($CaCO_3$)형태로 침전될 수 있도록 하였다. 또한 $scCO_2$ 분사방식의 중성화 효과를 규명하기 위해 $scCO_2$ 분사방식과 분사 반응을 하지 않고 $scCO_2$의 정치 반응만을 시킨 시료를 물리/화학적 분석을 통하여 정량적으로 비교하였다.

본 연구를 통하여 1시간 $scCO_2$ 분사에 의해 폐콘크리트 골재의 pH를 9.8이하로 효과적으로 유지할 수 있었으며, 기존의 중성화 시간을 1시간으로 현저하게 단축함으로써 다양한 분야에서 폐콘크리트를 순환골재로서 활용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

Key words : 콘크리트, 순환골재, 시멘트, 초임계 이산화탄소, 폐기물 재활용

Acknowledgement
This work is supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement(KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure and Transport (19CTAP-C151965-01).

참고문헌

[1] MOE (Ministry of Environment) 2017 survey on the generation and treatment of wastes in Korea. Annual Report. 2018.

[2] MOE (Ministry of Environment) A Research on the detailed application use of recycled aggregate and protection standard for environmental damage. Final Report. 2009.

[3] Kim, T.H., Lee, J.K., Chung, C.W., Kim, J.H., Lee, M.H. and Kim, S.O. The Neutralization Treatment of Waste Mortar and Recycled Aggregate by Using the $scCO_2$-Water-Aggregate Reaction. Econ. Environ. Geol., v.51, n.4, p.359-370. 2018.

[붙임 10]

Welcome, JI-Hyun KIM

Assigned Entries

To view the details of your oral or poster presentation and accept or decline participation, please click on the abstract title below. You are encouraged to 'Accept' or 'Decline' your presentation invitation by * no due date *. This will help AGU plan for the meeting and help your session convener and colleagues know if this abstract will be presented at the meeting. If you inadvertently make an incorrect selection, please contact abstracts@agu.org to have any changes made to your selection.

Time & Location	Session Title	Abstract Title	Role	Presentation Type
Wednesday, 11 December 2019: 08:00 - 12:20, Moscone South, Poster Hall	CO_2 Valorization in a Carbon Geological Storage Perspective I Posters	The pH Reduction of the Hydrated Cement Paste by the Supercritical Carbon Dioxide	Presenting Author	Poster

If you encounter any problems with this form, e-mail technical support.

Please use this bar code, in print or on your phone, onsite in December, in order to print your badge.

View it on your Phone

AGU Fall Meeting 2019
09-13 December 2019
Moscone Center
(Convention Center)
San Francisco, CA

Ready, Set, GO!

Fall Meeting is rapidly approaching! If you did not receive your crecentials in the mail, please use the barcode above to scan at one of the Pre-Registration Stations at the Convention Center.

AGU Fall Meeting Registration ID Number: 106701
Date of Registration: 10/09/2019

Registration Category: Associate Member
Name: JI-HYUN KIM
Company: Pukyong National University
Address: C22-421th, 45, Yongso-ro, Nam-gu
Pukyong National University

City/State/Zip: Busan 48513
Country: SOUTH KOREA
Phone: +82-103-497-0957
Email: kjh@pknu.ac.kr

Hotel Information
Click here to make a new hotel reservation or change/cancel an existing reservation

Registration Changes
Click here to modify your conference reservation

Dear JI-HYUN KIM,

Thank you for registering for the 2019 AGU Fall Meeting.

To make changes to your contact information or event selection, visit 2019 AGU Fall Meeting Registration. You will need your registration confirmation number and email address listed above to gain access.

If you have not already secured housing for the meeting, please click on the Hotel Information button above to make hotel reservations or to make changes to existing reservations.

Cancelling your conference registration does NOT automatically cancel your hotel reservation. To cancel your hotel room(s), please contact aguhousing@spargoinc.com before 14 November 2019 at 11:59 P.M. EST.

2019 AGU Fall Meeting Events

(FULL) Full Week
$540.00

(BOOK) Program Book
$10.00

Payment Information
Payment Type: CCD Payment
Reference: MasterCard
5xxx1221 Exp: 05/24
Payment Amount: $550.00

Amount Due: $550.00
Amount Paid: $550.00
Balance Due:$0.00

Individuals with a balance due will not receive badge materials in advance of the meeting. All transactions must be complete before entering and/or presenting at Fall Meeting sessions and events.

Pending registrations will not receive their credentials in the mail.

Onsite Registration Hours
Badges are available for pick up at the George R. Moscone Convention Center. Pick up hours are noted below.
Sunday 12:00 P.M. - 6:30 P.M.
Monday 6:00 A.M. - 7:30 P.M.
Tuesday 7:00 A.M. - 5:00 P.M.
Wednesday 7:30 A.M. - 5:00 P.M.
Thursday 7:30 A.M. - 5:00 P.M.
Friday 7:30 A.M. - 5:00 P.M.

Cancellations and Refunds
Written notification must be emailed to aguregistration@spargoinc.com. Registration cancellations received by 7 November 2019 will receive a complete refund. Cancellations received between 8-15 November 2019 will have a $50 processing fee deducted from their refund. No refunds will be issued for canceled registrations or ticketed events after 15 November 2019.

Email requests to aguregistration@spargoinc.com or fax requests to (703) 818-6425. All refunds are processed after the meeting by February 2019. After 15 November 2019, all sales are final.

Substitutions Substitutions are allowed at any time, but must be requested in writing by the original registrant and may be emailed to aguregistration@spargoinc.com. Partial substitutions are not allowed. Registrants must transfer their entire registration to a new person, not just a portion. Member rates and promotional rates are not transferable from the original registrant to the substitute. No refunds will be issued for cancelled registrations or ticketed events after 15 November 2019.

For up-to-date conference details and session information, visit https://www.agu.org/Fall-Meeting **And don't forget to download the 2019 AGU Fall Meeting App in early December for current information.**

International Attendees: Visa Letters of Invitation are provided upon receipt of abstract submission. Individuals who did not submit an abstract, but registered as scientists must contact AGU at abstracts@agu.org to request a letter. For more information, visit https://www.agu.org/Fall-Meeting/Pages/Plan-Fall-Meeting. The Letter of Invitation can be submitted as part of the required visa documents for international travel approval.

We look forward to seeing you in San Francisco at the 2019 AGU Fall Meeting.

Sincerely,
American Geophysical Union

Registration Questions? Contact
AGU Fall Meeting 2019 Registration Center
11208 Waples Mill Road, Suite 112
Fairfax, VA 22030
Phone: 703-449-6418 or 866-470-7776
Fax: 703-818-6425
Email: aguregistration@spargoinc.com
For membership questions contact AGU at 800-966-2481 or service@agu.org.

AGU Fall Meeting 2019 in San Francisco

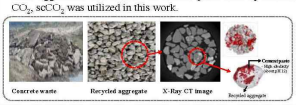
December, 11, 2019

The pH Reduction of the Hydrated Cement Paste by the Supercritical Carbon Dioxide

Ji-Hyun Kim, Jeong-Won Park, Hoon Moon, Minhee Lee, and Chul-Woo Chung
Pukyong National University (Nam-gu, Busan, 48513, Republic of Korea)

Introduction

- Recently, needs for utilization of recycled aggregate have been increasing. However, when recycled aggregates are used for landfill purposes, they cause negative environmental effects due to alkaline leaching.
- Such high alkalinity comes from the unremoved cement paste particles that were attached at the surface of the recycled aggregate.
- Various efforts has been made to reduce its alkalinity by using CO_2, but currently available methods that uses CO_2 generate the problem with pH recovery.
- Considering the fact that supercritical CO_2 ($scCO_2$) can provide more aggressive carbonation of cement paste than by normal CO_2, $scCO_2$ was utilized in this work.



Materials & Experimental Procedure

- **Cement Paste**
  - The carbonation reaction of the cement paste is basically focused in order to reduce the pH of recycled aggregate.

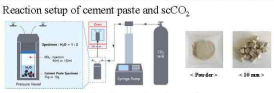
< Characteristics of cement paste specimens >

Specimen	Size (mm)	Curing time (day)	W/C	pH
Powder type	≤ 1.18 mm	300	0.4	≈ 12.5
10 mm cube type	9.52 ~ 12.7 mm	300	0.4	≈ 12.5

< Chemical compositions of OPC >

Specimen	Chemical composition (wt.%)							
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	MgO	Fe_2O_3	K_2O	NiO_2
Cement	63.42	19.60	4.49	4.03	3.11	3.04	1.32	0.38

- Reaction setup of cement paste and $scCO_2$

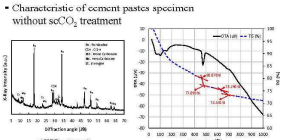


- $scCO_2$ reaction details of cement paste specimens

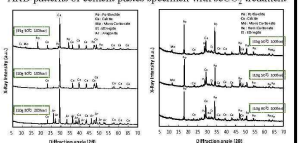
Mass of specimen (g)	Distilled water (g)	Injection of CO_2 (bar)	Reaction	
			Temperature (℃)	Time (hr)
35	70	100	50	24
10	20	100	50	24
10	20	200	80	24

Results

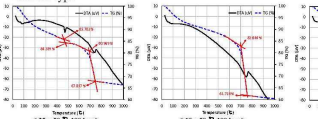
- Characteristic of cement pastes specimen without $scCO_2$ treatment



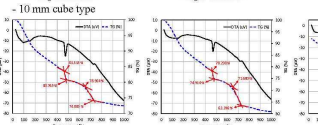
- XRD patterns of cement pastes specimen with $scCO_2$ treatment



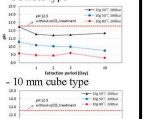
- TG/DTA analysis of cement pastes specimen with $scCO_2$ treatment
  - Powder type



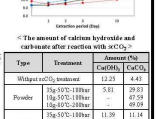
  - 10 mm cube type



- pH value
  - Powder type



  - 10 mm cube type



< The amount of calcium hydroxide and carbonate after reaction with $scCO_2$ >

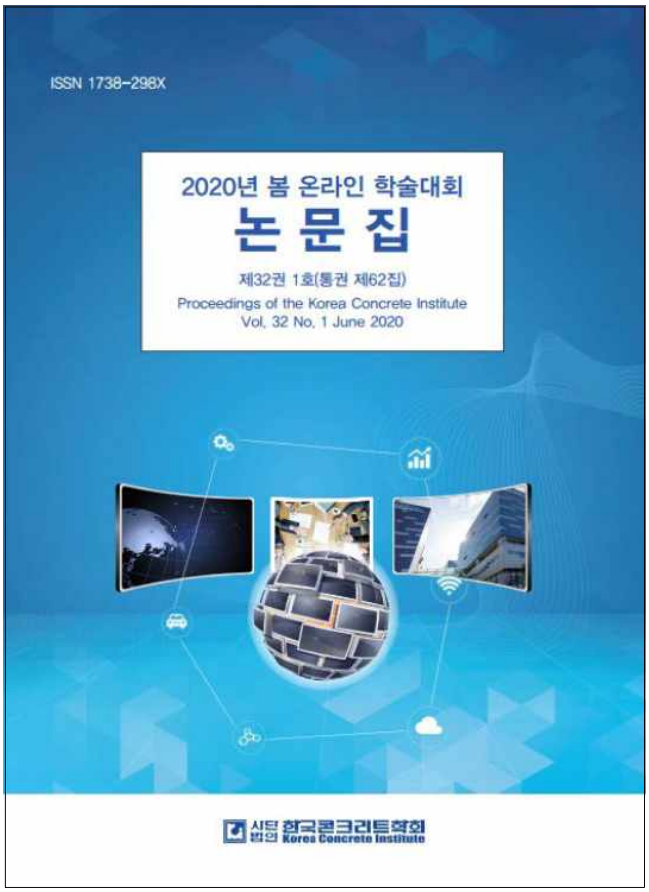
Type	Treatment	Amount (%)	
		$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
Without $scCO_2$ treatment		12.23	4.43
Powder	35g-50℃-100bar	5.81	29.81
	10g-50℃-100bar	--	47.58
	10g-80℃-200bar	--	49.09
10 mm cube	35g-50℃-100bar	11.39	11.14
	10g-50℃-100bar	13.91	10.84
	10g-80℃-200bar	9.81	10.12

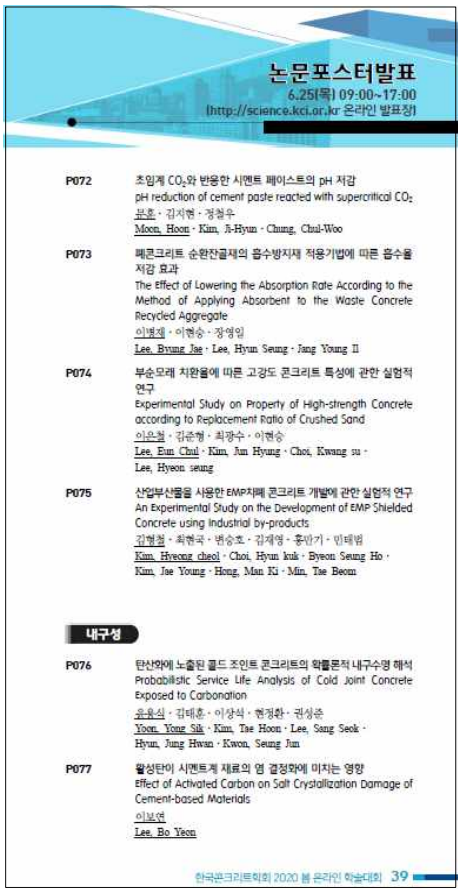
Conclusions

- The reaction between $scCO_2$ and hydrated cement paste has been systematically evaluated. The powder type showed higher carbonation compared to that of 10 mm cube type specimens. It seems the carbonation by $scCO_2$ has occurred only at the surface of the specimen, and therefore still showed some amount of $Ca(OH)_2$ calcium aluminates after reaction with $scCO_2$.
- With powder type specimen, all $Ca(OH)_2$ was converted into $CaCO_3$. Moreover, additional calcium that came from both calcium aluminate hydrates and calcium silicate hydrates reacted with $scCO_2$ to form $CaCO_3$. After carbonation with $scCO_2$, the powder type specimen did not show pH recovery, but 10 mm cube type specimens did show due to the presence of portlandite.

Acknowledgement
- This work is supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement (KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure and Transpot (19CTAP-C151965-01)

[붙임 11]





초임계 CO_2와 반응한 시멘트 페이스트의 pH 저감

pH Reduction of Cement Paste Reacted with Supercritical CO_2

문 훈* 김 지 현** 정 철 우***
Moon, Hoon Kim, Ji-Hyun Chung, Chul-Woo

ABSTRACT

Recently, the consumption of recycled aggregates is increasing due to the depletion of natural aggregates. Recycled aggregates are mainly used as landfill materials, but due to the leakage of strong alkaline leachate due to cement paste attached to the surface causes the environmental problems. In this study, supercritical CO2 was used to reduce the pH through the cement paste carbonation, and the pH was lowered by up to 30%.

요 약

최근 천연골재의 고갈로 인해 순환골재의 사용량이 증가하고 있다. 순환골재는 주로 성토와 복토같은 매립재로 많이 쓰이지만, 표면에 부착된 시멘트 페이스트로 인한 강한 알칼리 침출수가 유출되므로 이로인한 환경적 문제를 야기한다. 따라서 본 연구에서는 초임계 CO_2를 이용하여 시멘트 페이스트 중성화반응을 통해 pH를 저감시켰으며, 반응 전보다 최대 30%의 pH가 감소하는 것으로 나타났다.

1. 서 론

최근 천연골재가 고갈됨에 따라 폐 콘크리트를 재활용하여 생산된 순환골재에 대한 관심이 증대되고 있다. 순환골재는 성토 및 복토와 같은 매립재로 많이 사용되고 있으나, 순환골재 표면에 존재하는 시멘트 페이스트로 인해 강한 알칼리성 특성을 가진다. 이로 인해 강알칼리성 침출수를 유발하여 심각한 환경문제를 야기 할 수 있다. 따라서 순환골재의 pH를 저감시킬 경우 순환골재의 사용성을 높일 수 있을 것으로 판단된다. 순환골재의 높은 pH는 골재 표면에 부착된 시멘트 모르타르의 $Ca(OH)_2$ 에 의한 것으로 알려져 있으므로, 초임계 CO_2와 시멘트 모르타르를 반응시켜 중성화 반응을 통해 pH를 저감하고자 한다.

2. 실험 방법 및 사용재료

2.1 사용재료

* 정회원, 부경대학교, 건축공학과, 박사과정
** 정회원, 부경대학교, 공학연구원, 융복합인프라기술연구소, 전임연구교수
*** 정회원, 부경대학교, 건축공학과, 부교수, cwchung@pknu.ac.kr

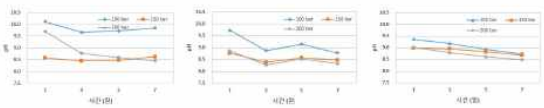
본 연구에서는 순환골재의 pH 상승의 주요 요인인 시멘트 페이스트를 사용하여 실험을 진행하였다. 시멘트 페이스트는 분쇄하여 0.15mm 이하의 미분말을 사용하였으며, 다양한 온도 및 압력의 초임계 CO_2에 노출시켜 pH를 측정하였다.

2.2 실험 방법

제작된 시멘트 페이스트 시험체는 고압용기에 물과 함께 넣은 후, 온도 3가지 조건(50℃, 65℃, 80℃), 압력 3가지 조건(100bar, 150bar, 200bar)으로 초임계를 주입하여 24시간 반응하였다. 이후 토양오염공정시험 기준에 따라 용출수의 pH(pH meter, ThermoFisher Scientific, USA, Orion StrarA211) 변화를 측정하였다.

3. 실험 결과

3가지 온도 및 3가지 압력조건에서 초임계와 반응한 시멘트 페이스트의 pH 측정결과 대체적으로 pH가 감소하는 것으로 나타났다. 초임계 CO2와 반응하기전 시멘트 페이스트의 pH는 12.57로 측정되었다. 그러나 초임계 CO2와 다양한 온도 및 압력과 반응한 경우 그림1과 같이 pH는 지속적으로 감소하는 것으로 나타났다. 특히 측정 1일차일 때, 65℃, 150bar의 조건에서 pH가 반응 전보다 30% 정도 낮아지는 것으로 나타났다.



(a) 50℃ (b) 65℃ (c) 80℃

그림1. 초임계 CO2와 반응한 시멘트 페이스트의 pH

3. 결 론

초임계CO2와 시멘트 페이스트를 다양한 온도 및 압력 조건에서 반응 시킨 결과 pH가 낮아지는 것으로 관찰되었다. 시멘트 페이스트의 pH는 온도 및 압력 조건에 따라 최대 30%까지 낮아졌으며, 시간이 경과함에 따라 지속적으로 pH가 낮아지는 것으로 나타났다. 따라서 이를 활용한다면 순환골재의 재활용에 도움이 될 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 20CTAP-C151965-02).

참고문헌

1. Lee, W. P., and Lee, C. H., "The Use of Recycled Aggregate and Recycled Products Revitalization.," Magazine of RCR, vol. 9 no.4, 2014, pp.18~28.

[붙임 12]

섬유보강 및 굵은골재 최대치수가 수중불분리 콘크리트에 미치는 영향

Effects of Fiber Reinforcement and Coarse Aggregate Maximum Dimension of Underwater Concrete

문 훈* 최익제** 김지현*** 정철우****
Moon, Hoon Choi, Ik-Je Kim, Ji-Hyun Chung, Chul-Woo

요 약

최근 해안 및 해양의 개발에 대한 관심이 높아지면서 대규모의 콘크리트 구조물이 건설되고 있다. 일반 콘크리트는 수중 타설 시 물에 의해 시멘트 페이스트가 씻겨나가므로 수중불분리 콘크리트에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 수중불분리 콘크리트의 수중 타설 시 낙하 충격에 의한 재료분리를 줄이고자 굵은 골재 최대치수 및 섬유보강을 통해 콘크리트의 응집력을 높이고자 하였다. 실험결과 굵은 골재 최대 치수가 작아지면 수중불분리 저항성이 상승하는 것으로 나타났다. 그러나 섬유보강된 콘크리트는 유동성 상승을 위해 고성능 감수제 사용량이 증가하였으며 그에 따라 점성이 감소하였다. 따라서 섬유보강된 콘크리트는 수중불분리 저항성이 낮아지는 것으로 나타났다.

키워드 : 수중불분리 콘크리트 / Keywords : Underwater Concrete

서론

최근 해안 및 해양에서의 대규모 구조물(도크, 해상 발전소, 해저 저유탱크, 해상 교각)의 건설이 진행되고 있다. 일반적으로 수중에 콘크리트를 타설할 경우 콘크리트의 시멘트 페이스트가 물에 희석되어 재료분리가 발생할 위험이 존재한다. 이는 콘크리트의 강도, 내구성등의 품질저하가 발생하며 주변의 수질이 오염되어 환경문제를 야기할 수도 있으므로 수중불분리 콘크리트의 사용이 요구된다. 수중불분리 콘크리트는 수중불분리 혼화제를 사용함으로써 제조되며 시멘트 페이스트의 점성을 증가시켜 수중에서 씻겨나가지 않도록 한다. 이는 수중불분리 혼화제의 긴 섬유상의 분자구조가 시멘트와 골재를 응집시키는 효과를 가지며 이로 인해 수중에서의 재료분리 저항성을 가지게 된다. 그러나 수중타설은타설면으로부터 바닥으로 자유낙하하여 타설하는 방식으로 콘크리트가 바닥에 닿는 순간 낙하 충격으로 인해 시멘트 페이스트가 씻겨나갈 우려가 존재한다. 따라서 본 연구에서는 수중 낙하시 충격을 최소화 하기 위하여 굵은골재 최대치수를 조절하고 섬유 보강을 통해 시멘트 페이스트와 골재의 응집력 상승을 통해 재료분리를 방지하고자 한다.

실험방법 및 결과

수중불분리 콘크리트의 굵은 골재 최대치수가 미치는 영향을 파악하기 위하여 굵은골재 최대치수를 20mm, 10mm로 조절하여 배합을 실시하였다. 추가적으로 섬유보강을 통한 시멘트 페이스트와 골재의 응집력 향상을 통한 재료분리 억제를 위한 배합을 실시하였다. 수중불분리 혼화제는 시멘트 중량의 0.55%를 사용하였으며, 고유동성이 요구되므로 수중슬럼프 플로우 500mm가 되도록 고성능 유동화제를 혼입하였다. 수중슬럼프 플로우는 KCI-CT105에 의거하여 측정하였으며, 수중불분리도는 KCI-AD102에 의거하여 평가하였다.

굵은골재 최대치수 20mm 및 10mm 배합의 수중슬럼프 플로우는 500mm로 측정되었다. 그러나 섬유보강된 콘크리트의 경우 수중슬럼프 플로우는 동일한 500mm로 측정되었으나, 수중슬럼프 플로우 300~500mm 구간에서 굵은 골재는 거의 관찰되지 않고 시멘트 페이스만 흘러나온 형상을 나타내어 재료분리의 우려가 존재하는 것으로 나타났다. 이는 섬유보강에 따른 골재의 응집성 상승으로 인해 고성능 감수제의 사용량이 30% 이상 증가하여 점성이 감소한것에 기인한 것으로 사료된다. 굵은골재 최대치수 20mm 및 10mm의 현탁물질량은 각각 22.00mg/ℓ, 12.33mg/ℓ로 굵은골재 최대치수가 작을수록 불분리도가 상승하는 것으로 나타났다. 그러나 섬유보강된 배합은 현탁물질량이 164.67mg/ℓ로 수중에서 재료분리 되는 것으로 나타났다.

결 론

굵은 골재 최대치수가 작을수록 수중 불분리 저항성은 증가하는 것으로 나타났으며, 섬유보강된 콘크리트는 감수제 사용량이 증가함에 따라 점성을 잃어 수중불분리 저항성이 감소하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 배수호, 박제임, 김태동, "수질오염 저감을 위한 수중불분리성 콘크리트의 특성" 한국도시환경학회지 vol.10, No.2, pp. 259-264, 2010

* 부경대학교 건축공학과 박사수료
** 부경대학교 건축공학과 박사과정
*** 부경대학교 융복합인프라기술연구소 전임연구교수
**** 부경대학교 건축공학과 부교수, 교신저자

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구사업(과제번호: 20CTAP-C151985-02)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

[붙임 13]

초임계 CO_2 반응이 순환골재의 중성화에 미치는 영향

Effect of Supercritical CO_2 Reaction on Carbonation of Recycled Aggregate

문 훈* 김 지 현** 이 민 희*** 정 철 우****
Moon, Hoon Kim, Ji-Hyun Lee, Min-Hee Chung, Chul-Woo

ABSTRACT

As natural aggregates are depleted, interest in recycled aggregates is increasing. However, there is a problem of environmental pollution due to the high pH of the recycled aggregate, so it must be reduced. In this study, supercritical CO_2 was used for carbonation to reduce the pH of recycled aggregate. As a result of the column elution experiment, it was found that the pH and Ca^{2+} concentration of the recycled aggregate reacted with supercritical CO_2 decreased significantly compared to the case before the reaction. As a result of the column elution experiment, it is concluded that the pH can be effectively reduced when the recycled aggregate is carbonated using supercritical CO_2.

요 약

천연골재가 고갈됨에 따라 순환골재에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 순환골재의 높은 pH로 인해 환경오염의 문제가 있으므로 이를 감소시켜야 한다. 본 연구에서는 순환골재의 pH를 저감하기 위해 초임계 CO_2를 사용하여 탄산화했다. 컬럼 용출 실험 결과 초임계 CO2와 반응한 순환골재의 pH 및 Ca^{2+} 농도가 반응전보다 농배우 감소하는 것으로 나타났다. 컬럼 용출 실험결과 초임계 CO_2를 이용해 순환골재를 탄산화 시킨다면 pH를 효과적으로 감소시킬 수 있는 것으로 판단된다.

1. 서 론

최근 천연골재가 고갈이 심각해짐에 따라 폐콘크리트를 재활용한 순환골재의 활용에 관한 관심이 증가하고 있다. 그러나 순환골재의 표면에는 완벽히 제거되지 못한 시멘트 페이스트로 인해 강한 알칼리성 특성을 가지므로 심각한 환경문제가 발생할 수 있다. 따라서 순환골재의 활용성을 높이기 위해서는 순환골재의 pH를 저감해야 할 필요가 있다. 순환골재의 높은 pH는 골재 표면에 부착된 시멘트 모르타르의 $Ca(OH)_2$ 에 의한 것으로 알려져 있으므로, 초임계 CO_2와 시멘트 모르타르를 반응시켜 중성화 반응을 통해 pH를 저감하고, 컬럼 용출시험을 통해 이를 평가하고자 한다.

* 정회원, 부경대학교, 건축공학과, 박사과정
** 정회원, 부경대학교, 공학연구원, 융복합인프라기술연구소, 전임연구교수
*** 정회원, 부경대학교, 지구환경과학과, 교수
**** 정회원, 부경대학교, 건축공학과, 부교수, cwchung@pknu.ac.kr

2. 실험 방법 및 사용재료

2.1 사용재료

본 연구에 사용된 순환골재는 국내 H사에서 생산된 것을 사용하였다. 순환골재는 입도에 따라 2종류로 나누어 실험을 진행하였으며 각각 A타입(13~20mm)과 B타입(5~10mm)으로 구분하였다.

2.2 실험방법

순환골재는 초임계 CO_2를 이용하여 50℃, 100bar의 조건으로 24hr 동안 반응시켜 중성화 시켰다. 이후 내경 160mm, 높이 1M의 원통형 컬럼에 중성화 반응 전, 후의 순환골재 12L를 채워 용출 시험을 진행하였다. 용출 시험은 2차 증류수를 15ml/min의 속도로 하향방식으로 주입하여 순환골재를 통과한 유출수를 채취하여 pH 및 용존 양이온 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

컬럼 용출시험 결과 초임계 CO_2 반응 전의 A타입 순환골재의 pH는 10.9~11.2로 측정되었다. 반응 전 B타입 순환골재의 pH는 11.5~12.2로 측정되어 법적 기준인 9.8보다 매우 높은 것으로 나타났다. 그러나 초임계 CO_2와 반응 후의 A타입 골재의 pH는 8.3~9.1로 측정되었으며, B타입 순환골재 또한 8.3~9.1 사이의 pH를 가지는 것으로 나타났다. 이는 법적 기준인 pH 9.8보다 낮은 것으로 평가되며, 순환골재의 입도는 초임계 CO_2를 이용한 중성화 반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

순환골재의 입도는 중성화 반응에 큰 영향을 미치지 않음으로 용존 양이온 농도는 B타입을 이용하여 측정하였다. 초임계 CO_2와 반응 전 순환골재의 Ca^{2+} 농도는 20~60mg/L로 비교적 높은 농도를 나타냈으나, 초임계 CO_2를 통해 중성화된 순환골재의 농도는 9.8~15mg/L로 나타났다. 이는 순환골재에 존재하는 $Ca(OH)_2$가 초임계 CO_2와 반응하여 중성화 되어 Ca^{2+} 농도가 낮아진 것으로 판단된다.

4. 결 론

초임계 CO_2를 사용하여 순환골재를 중성화시켜 컬럼 용출 시험을 실시한 결과 순환골재의 입도와는 관계없이 반응 후 pH가 8.3~9.1 수준으로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 법정 기준인 pH 9.8 이하를 만족하는 수준이며 Ca^{2+} 농도 또한 반응 전보다 현저히 낮아지는 것으로 나타났다. 이를 볼 때 초임계 CO_2는 순환골재의 중성화에 효과적인 것으로 판단되므로 이를 활용할 경우 순환골재의 재활용에 도움이 될 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 20CTAP-C151965-02).

참고문헌

1. Lee, W. P., and Lee, C. H., "The Use of Recycled Aggregate and Recycled Products Revitalization," Magazine of RCR, vol. 9 no.4, 2014, pp.18~28.

[붙임 14]

배합 방법의 차이가 순환잔골재 혼입 모르타르의 강도에 미치는 영향

Effect of Mixing Method on Compressive Strength of Cement Mortar Made of Recycled Fine Aggregate

정 철 우* 김 유 진** 김 규 원** 김 지 현***
Chung, Chul-Woo Kim, Yu-Jin Kim, Gyu-Won Kim, Ji-Hyun

ABSTRACT

In this work, cement mortar made of 100% recycled fine aggregate was prepared. Two-stage mixing approach suggested by Tam and her colleagues was chosen, and some changes were applied in order to increase strength development of recycled fine aggregate mortar. According to the results, it was found that two-stage mixing approach suggested by Tam and her colleagues increased the strength of mortar made of 100% recycled fine aggregate. However, modified version of two-stage mixing approach was found to be more effective on strength development.

요 약

본 연구에서는 순환잔골재 100%로 제조된 시멘트 모르타르를 제조하였다. Tam 및 그의 동료들에 의해 제안된 2단계 배합방법을 선정하였고, 이에 다소간의 변형을 가하여 순환잔골재 100%로 제조된 시멘트 모르타르의 강도를 상승시키고자 하였다. 실험 결과에 따르면, 2단계 배합방법은 순환잔골재 혼입 모르타르의 강도를 상승시킬 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 변형된 형태의 2단계 배합방법이 강도 발현에는 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

1. 서 론

현재 건설 산업에서는 골재 수급의 문제가 발생한 상황이며, 이를 대체할 수 있는 후보 자원 중 하나인 순환골재의 경우, 순환골재 및 순환골재 재활용제품을 의무적으로 사용하여야 하는 순환골재 의무사용공사가 지정되어 있으나(Sim et al, 2006), 다양한 용도로 활용되지 못하고 주된 사용 용도는 도로용 및 택지기반 조성용 등 제한적으로 사용되고 있는 실정이다. 이는 순환골재를 활용시 발생하게 되는 강도저하의 문제 때문인데, 파쇄 및 마모의 작용을 거치면서 발생한 미세균열과 순환골재 표면에 붙은 시멘트 페이스트에 의한 다공성 때문으로 볼 수 있다.

홍콩의 Vivian W. Y. Tam의 연구그룹이 고안한 2단계 배합방식은 순환골재가 가지는 흡수성을 활용하여 고안된 방식으로, 잔골재 및 굵은골재를 넣고 건비빔 후, 배합수의 반만 혼합하여 1단계 배합을 진행하고, 시멘트를 넣고 짧은 배합을 진행한 후 나머지 반의 배합수를 넣어 2단계 배합을 마무리한다. 그러나 이들의 연구는 순환굵은골재에 대부분 집중되었고 순환잔골재에 대한 부분은 상대적으로 연구결과가 부족하다. 따라서 본 연구에서는 순환골재를 Tam 등이 제안한 2단계 배합 방법을 다소 변형시켜, 순환 잔골재를 혼입한 모르타르를 제조하고 기존의 방식과 비교하여 순환잔골재 혼입 모르타르의 활용가능성을 평가하고자 한다.

* 정회원, 부경대학교 건축·소방공학부 부교수 (교신저자: cwchung@pknu.ac.kr)
** 정회원, 부경대학교 건축공학과 학부과정
*** 정회원, 부경대학교 융복합인프라기술연구소 연구교수

2. 실험계획

본 연구에 사용된 시멘트는 KS L 5201 규준을 따르는 국내 S사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트이며 화학적 조성은 아래의 Table 1에 나타내었다. 순환잔골재는 순환골재 생산 인증을 받은 국내 H의 제품으로, 겉보기 밀도는 각각 2.22 g/cm^3 이며, 흡수율은 약 8.35%로 측정되었다. 대조군 모르타르의 제작은 세척사 잔골재를 이용하여 제작되었으며, 겉보기 밀도는 각각 2.6 g/cm^3 이며, 흡수율은 약 2%로 측정되었다.

기존의 2단계 배합방법의 적용을 위해, 순환잔골재를 믹서 (Kitchen Aid, USA)에 넣고 60초간 건비빔 후, 사용하는 배합수의 절반을 넣어 60초 동안 배합을 진행하였다 (1단계). 이후에 시멘트를 넣어 30초간 혼합한 후 남은 배합수를 투입한 후 120초 간 배합을 하여 2단계 배합을 마무리지었다. 이후, 변형된 2단계 배합방법의 적용을 위해, 시멘트 전량과 배합수의 절반을 믹서에 넣고 60초간 배합을 진행하여 시멘트 페이스트를 먼저 만든 후 (1단계), 순환잔골재와 남은 절반의 배합수를 추가하여 120초간 혼합하여 2단계 배합을 마무리지었다.

3. 실험결과 분석 및 고찰

순환잔골재를 100% 혼입한 시멘트 모르타르는 일반 세척사를 혼입한 모르타르에 비해 압축강도가 약 20% 정도 저하된 것이 확인되었으며, 시멘트 페이스트를 먼저 제조하고 순환골재를 나중에 투입하는 변형된 형태의 2단계 배합을 진행한 경우에는 일반 2단계 배합방법을 활용한 경우보다 강도가 좀 더 상승하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

변형된 형태의 2단계 배합방법이 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음 (과제번호 20CTAP-C151965-02). 실험의 진행에 도움을 준 임대완 연구원에 감사함.

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.