

보안과제(), 일반과제(○) / 공개(○), 비공개()

국토교통기술촉진연구사업 제2차 연도 최종보고서

R&D/
17CTAP-C115166-02

초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide)를 활용한 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발 최종보고서

2018. 09. 11

주관연구기관 / 부경대학교 산학협력단

국 토 교 통 부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

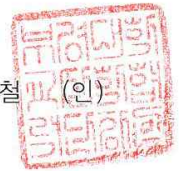
국토교통과학기술진흥원 귀하

‘초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide)를 활용한 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발’(연구개발 기간 : 2016. 10. 24 ~ 2018. 06. 21) 과제의 최종보고서(보완본) 1부를 제출합니다.

2018. 09. 11.

주관연구기관명 : 부경대학교 산학협력단

(대표자) 서 용 철 (인)



주관연구기관책임자: 정 철 우



국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	17CTAP-C115166-02	해당 단계 연구 기간	2016.10.24. ~ 2018.06.21.	단계구분	2/2 (해당단계)/(총단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	기초원천			
연구과제명	대과제명	대과제가 있을 경우 기재합니다(단위과제일 경우에는 아래에 기재합니다)			
	세부과제명	초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide)를 활용한 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발			
연구책임자	정 철 우	해당단계 참여 연구원 수	총 : 14명 내부 : 14명 외부 : 0명	해당단계 연구개발비	정부 : 200,000천원 기업 : -천원 정부 외 : -천원 계 : 200,000천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총 : 17명 내부 : 17명 외부 : 0명	총 연구개발비	정부 : 380,000천원 기업 : -천원 정부 외 : -천원 계 : 380,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	부경대학교 산학협력단			참여기업명	-
국제공동연구	상대국명 : -			상대국 연구기관명 : -	
위탁연구	연구기관명 : -			연구책임자 : -	
▪ 본 연구는 포집된 CO₂를 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(CO₂)를 포집하여 순환골재 및 폐콘크리트 재활용 반응제로 활용함으로써 일정량을 소모하여 자원 선순환 도모 ▪ 이산화탄소가 폐콘크리트 및 순환골재의 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 반응하여 탄산칼슘(CaCO₃)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, 일정 기간 경과 후골재의 pH 재상승 변화가 없음					보고서 면수 : 108면

< 국문 요약문 >

연구의 목적 및 내용	[연구 목적] 본 기술은 초임계 이산화탄소(SCD, Supercritical Carbon Dioxide)를 pH가 12이상 되는 폐콘크리트 덩어리나 순환골재에 침투하도록 하여 짧은 시간 내에 중성화(pH를 저감) 시키는 것이다. 환경적 요구로 포집된 이산화탄소(CO₂)를 중성화의 재료로 활용하여 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 8.5 이하로 낮출 수 있는 최적의 건설폐기물 처리기술을 개발하는 것을 최종 목표로 하며, 본 기술을 통해 자원순환 시스템을 구축하고 나아가 이산화탄소 처리량 저감 및 골재의 높은 pH로 인한 환경문제도 해결하고자 한다. [연구 내용] ▪ 국내·외 순환골재 자원화 현황, 관련 규정 및 환경피해 방지 관련 기준 검토 -의무사용 용도에 대한 규모 및 적용량에 대한 분석 실시 -국내·외 순환골재 사용용도별 관련 규정, 품질기준 및 환경피해 예방기준 검토 -품질기준 및 사용용도별 환경적 pH 관리 기준 조사 ▪ 초임계 이산화탄소를 이용한 순환골재의 최적 중성화 처리기술 개발 -순환골재 및 침출수 성분 분석 활용 -공인인증기관의 데이터와 상호 비교 검토 ▪ 초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide) 제조 및 순환골재 처리기술 개발 -투입 전·후의 순환골재 성분 변화 비교 분석 -시험조건의 변화에 따른 중성화 정도 확인 -현존 중성화 처리기술 대비 효율성 평가				
연구개발성과	본 기술은 포집된 CO₂를 SCD의 형태로 순환골재의 중성화에 활용해, 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 8.5 이하로 낮추는 순환골재를 생산 기술을 확보하는 것으로 순환골재의 환경문제 해결, 고품질화, 적용성 증대를 통해 자원순환과 이산화탄소저감 및 환경문제 해결의 효과도 동시에 확보하고자 한다. ▪ 환경적으로 문제가 되는 이산화탄소(CO₂)를 포집하여(순환골재 및 폐콘크리트 재 활용 반응제로 활용함으로써) 일정량을 소모시킬 수 있는 방안이 될 수 있음. 즉 포집된 이산화탄소를 재활용하는 방법으로 자원 선순환적 측면에서 큰 가치를 가질 것으로 판단됨 ▪ 이산화탄소가 탄산칼슘(CaCO₃)의 형태로 영구적으로 결정화되어 대기중으로 유출될 우려가 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				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	본 기술은 포집된 CO₂의 영구적 광물화(mineralization of CO₂)를 유도하고 촉진 중성화 반응을 통해 순환골재의 pH를 떨어뜨려 환경적 문제없이 안전하게 재활용할 수 있게 되므로 자원순환과 이산화탄소의 저감 및 환경문제 해결의 1석 3조의 효과를 보일 것으로 판단된다.				
핵심어 (5개 이내)	이산화탄소 포집	초임계 이산화탄소	중성화	순환골재	폐콘크리트

< Summary >

Purpose & Contents	[Purpose] This work utilizes supercritical CO₂ to lower the pH of waste concrete and recycled aggregate whose pH is above 12. CO₂ captured from the various applications can be utilized in the form of supercritical CO₂ to carbonate the waste concrete and aggregate. The final goal of this work is to develop optimum process for carbonation of waste concrete and aggregate by making their pH lower than 8.5. This work will contribute to the recycling of construction wastes by minimizing the environmental problem caused by alkali leaching. In addition, it will also contribute to the reduction of CO₂ emission. [Contents] ▪ (Domestic and international) Investigation on the status for recycling of waste concrete and recycled aggregate, related regulations for protection of the environment –Analysis on the amount of application and mandatory amount to be consumed –Evaluate standard specifications or guideline depending on the purposes, quality standards, and regulations to protect the surrounding environment –Study on recommended pH value for various cases ▪ Development of optimum procedure for carbonation of recycled aggregates –Using analyses on recycled aggregate and leachate –Comparison of experimental results from authorized institutes ▪ Develop Supercritical CO₂ carbonation process for waste concrete and recycled aggregate –Chemical compositions before and after carbonation by supercritical CO₂ –Monitoring the carbonation process depending on the test condition –Evaluation of proposed method compared to currently available ones					
	Results This work uses captured CO₂ in the form of supercritical fluid to reduce pH of waste concrete and recycled aggregate. This work aims to find a carbonation process that can lower the pH of the waste concrete and recycled aggregate by pH value of 8.5. Using this method, it is possible to accomplish the environmental problem caused by recycled aggregate and CO₂ emission, aiming for massive use for other construction applications.					
Expected Contribution		This work allows captured CO₂ to be permanently mineralized in the waste concrete and recycled aggregate, lowers the pH of them for safe recycling without any environmental burden, and finally contributes to the environmental protection by waste recycling as well as by reducing greenhouse gas emission.				
Keywords		CO₂ capture	supercritical CO₂	carbonation	recycled aggregate	waste concrete

< Contents >

1. Summary of Research Project	11
2. Domestic and International R&D Trends	17
3. Research Contents and Result	27
4. Goal Achievement and Contributions on Related fields	66
5. Plan to utilize of R&D achievements	71
6. International Scientific and Technical Information	73
7. Security Level of R&D achievements	80
8. Registered Research Facilities and Equipment Status on NTIS	81
9. Safeguards Implementation	82
10. Representative research achievements	85
11. etc consideration	86
12. Reference	87
[Attached document 1]	90
[Attached document 2]	91
[Attached document 3]	93
[Attached document 4]	95
[Attached document 5]	97
[Attached document 6]	98
[Attached document 7]	100
[Attached document 8]	102
[Attached document 9]	104
[Attached document 9]	106

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	11
2. 국내외 기술 개발 현황	17
3. 연구 수행 내용 및 성과	27
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	66
5. 연구개발성과의 활용 계획	71
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	73
7. 연구개발성과의 보안등급	80
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	81
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	82
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	82
11. 기타 사항	86
12. 참고 문헌	87
 [붙임 1]	 90
[붙임 2]	91
[붙임 3]	93
[붙임 4]	95
[붙임 5]	97
[붙임 6]	98
[붙임 7]	100
[붙임 8]	102
[붙임 9]	104
[붙임 9]	106

< 표 목 차 >

<표 1> 순환골재의 pH 저감 기술 개발연구	14
<표 2> 연차별 연구개발 목표 및 연구내용	15
<표 3> 순환골재 품질기준-용도별 분류표	18
<표 4> 순환골재 의무사용 건설공사 분류 및 의무사용량 적용기간	20
<표 5> 환경정책기본법에 의한 pH 규정	21
<표 6> 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙에 의한 pH 규정	21
<표 7> 지하수의 수질보전 등에 관한 규칙에 의한 pH 규정	21
<표 8> 일본의 수질기준	23
<표 9> 보강토 및 앵커구조물의 배수층	23
<표 10> 금속주름구조물 매립용 채움재의 화학적 특성	23
<표 11> 폐콘크리트 및 순환골재의 유형별 분류	27
<표 12> 폐콘크리트 및 순환골재의 측정 pH	28
<표 13> 폐콘크리트 및 순환골재의 XRF 성분분석	28
<표 14> 반응 시간에 따른 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 변화	31
<표 15> 시멘트 페이스트 시험체의 개요	38
<표 16> 시멘트 페이스트 시험체의 온도 및 압력에 따른 SCD 반응조건	39
<표 17> Calcium hydroxide 존재량 및 calcium carbonate 생성량	43
<표 18> 실험실 관리 위험등급 지정	82
<표 19> 실험실 안전 점검 체계	82
<표 20> 실험실 안전교육훈련 대상 및 교육시간	83

< 그림 목 차 >

[그림 1] 순환골재의 페놀프탈레인 시험결과	11
[그림 2] 초임계 이산화탄소 온도압력 구간 및 임계상태	13
[그림 3] 초임계 이산화탄소를 이용한 최적 반응 도출	14
[그림 4] 연구개발 내용 및 범위	16
[그림 5] 순환골재 생산 및 건설폐기물 중간처리 업체 현황	17
[그림 6] 순환골재 생산시스템 전체 과정	19
[그림 7] 순환골재 생산시스템 부분과정 상세	19
[그림 8] 어류의 pH 수준 권장 범위	22
[그림 9] 초임계 이산화탄소 활용분야	26
[그림 10] 폐콘크리트 및 순환골재의 유형별 분류사진	27
[그림 11] 고압용 실험 장비	29
[그림 12] SCD 반응(침지반응) 실험 배치 모식도	29
[그림 13] 순환골재 용출수 pH 측정과정	30
[그림 14] SCD 반응에 의한 용존 양이온 및 음이온 농도 변화	32
[그림 15] 50일간 SCD와 반응한 순환골재의 용출수 pH 변화	33
[그림 16] 50일간 SCD로 반응한 순환골재의 표면 SEM 이미지	34
[그림 17] 폐콘크리트 시험체 및 고압용기	35
[그림 18] 큐브형태 폐콘크리트의 pH 변화	35
[그림 19] SCD+물 반응 후 폐콘크리트의 pH 변화	35
[그림 20] 반응에 따른 큐브형 폐콘크리트 시험체의 SEM 이미지	36
[그림 21] SCD 반응에 따른 큐브형 폐콘크리트 시험체의 SEM 이미지 및 표면 사진	37
[그림 22] 시멘트 페이스트 시험체	39
[그림 23] 시멘트 페이스트 시험체의 SCD 반응(침지반응) 모식도	40
[그림 24] SCD 반응을 하지 않은 시멘트 페이스트의 XRD patterns	40
[그림 25] SCD 반응에 따른 시험체의 XRD patterns 변화	41
[그림 26] SCD 반응 전 시멘트 페이스트의 TG/DTA 그래프	41
[그림 27] SCD 반응 후 powder 및 10mm 시멘트 페이스트의 TG/DTA 그래프	42
[그림 28] SCD 반응에 따른 시멘트 페이스트의 pH 변화	44
[그림 29] 50℃-100bar 반응조건에서 10mm 시멘트 페이스트 시험체의 미세구조 변화	45
[그림 30] 10mm 시험체의 표면 미세구조 확대 이미지	46
[그림 31] 10mm 시험체의 표면 미세구조 EDS분석	47

[그림 32] 대형 칼럼실험에 사용한 두 종류의 순환 골재 사진	49
[그림 33] 중성화 실험에 사용된 반응탱크와 건조한 순환골재 시료	50
[그림 34] 대형 칼럼 용출실험을 위해 칼럼 내부에 충전된 골재 시료	51
[그림 35] 대형 칼럼 용출실험 모식도	51
[그림 36] 순환골재로 충전한 대형 칼럼 용출수의 pH	52
[그림 37] 칼럼 유출수의 평균 pH 변화(탱크에 저장된 용출수의 평균 pH)	53
[그림 38] 순환 잔골재로 충전한 대형 칼럼 유출수의 Ca^{2+} 농도 변화	53
[그림 39] 폐콘크리트 유형별 분류	54
[그림 40] A-10 중성화 처리 시간에 따른 용출수의 pH	55
[그림 41] A-2~5 중성화 처리 시간에 따른 용출수의 pH	56
[그림 42] A-P 중성화 처리 시간에 따른 용출수의 pH	56
[그림 43] SCD 분사 실험에 사용된 시료	57
[그림 44] 가압용존용액 분사 실험 모식도	58
[그림 45] 가압용존용액 분사 실험 사진	59
[그림 46] 가압SCD 분사 실험 모식도	60
[그림 47] 가압용존용액 분사 실험에 따른 폐콘크리트의 용출액 pH	61
[그림 48] 가압용존용액 분사 실험에 따른 순환골재의 용출액 pH	61
[그림 49] 가압SCD 분사에 따른 폐콘크리트와 순환골재의 용출액 pH	62
[그림 50] SCD 분사 실험 전/후 폐콘크리트의 XRD 분석	63
[그림 51] 가압SCD 분사 실험에 따른 폐콘크리트 TG/DTA 분석	63
[그림 52] SCD를 이용한 pH 저감기술 개발에 따른 기대효과	72
[그림 53] 초임계기술 적용가능 분야	72
[그림 54] Experimental setup of CO_2 curing	75
[그림 55] Accelerated carbonation procedure	75
[그림 56] Schematic of CO_2 curing experiment	76
[그림 57] Comparison of results from phenolphthalein spraying on split concrete at 28 days	76
[그림 58] 부경대학교 교내 연구실안전교육시스템	83

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적 및 필요성

- 국가적으로 전체 발생폐기물의 50%를 차지하는 건설폐기물의 재활용을 위하여 2003년 “건설폐기물의 재활용 촉진에 관한 법률”이 제정되었고 동법시행령 제 4조에서는 순환골재 등의 재활용 용도를 정의하여 순환골재 재활용 촉진을 도모하고 있음. 2005년 건설교통부에서 “순환골재 품질관리기준”을 제정·고시하여 기타를 포함한 14개의 용도별 순환골재 품질기준을 제시함. 이를 각 용도별로 사용하고자 하는 경우 품질기준의 적합여부를 반드시 확인한 뒤 사용하도록 권장하고 있음. 그러나 이러한 정부의 노력에도 불구하고 현재 순환골재는 다양한 용도로 활용되지 못하고 있으며, 도로용 및 택지기반 조성용 등 제한적으로 사용되고 있는 실정임. 그러나 이러한 제한적인 사용에도 순환골재로 인한 환경적인 문제가 야기될 수 있음. 2008년 말 발생한 시화호 사례가 대표적인 예로 pH 9 이상의 알칼리성 순환골재 사용으로 인해 알칼리 유출수가 발생하여 물고기가 떼죽음을 당함. 이것이 순환골재의 높은 pH로 인한 대표적인 환경피해의 명확한 사례라고 할 수 있음¹⁾²⁾³⁾
- 아래의 그림 1은 실제 건설폐기물중간처리업체에서 생산되는 순환골재(굵은골재 및 잔골재)에 페놀프탈레인을 분무한 것으로 분무된 부위는 붉은색을 띄고 있음. 이는 해당 순환골재의 pH가 9를 넘는다는 것을 의미하기 때문에 앞서 예시된 문제점을 직접적으로 보여주고 있는 하나의 예시가 됨. 현재 건설폐기물 재활용 촉진에 관한 법률 시행령 개정안(2013.12.13.)이 도입되었는데, 개정안에 따르면 “물과 접촉되는 수직·수평 배수층에는 pH 9.8 이하의 순환골재를 사용하여야 한다”로 신설항목이 추가되어 있음. 하지만 이 또한 처리가 어려운 현실이 일부 반영된 결과일 뿐, 여전히 알칼리도가 높아 순환골재의 높은 pH에 관련된 여러 문제점을 해결하기 어렵다는 문제점이 존재하므로 환경적 문제를 야기할 수 있는 가능성을 항상 내포하고 있음⁴⁾⁵⁾



[그림 1] 순환골재의 페놀프탈레인 시험결과

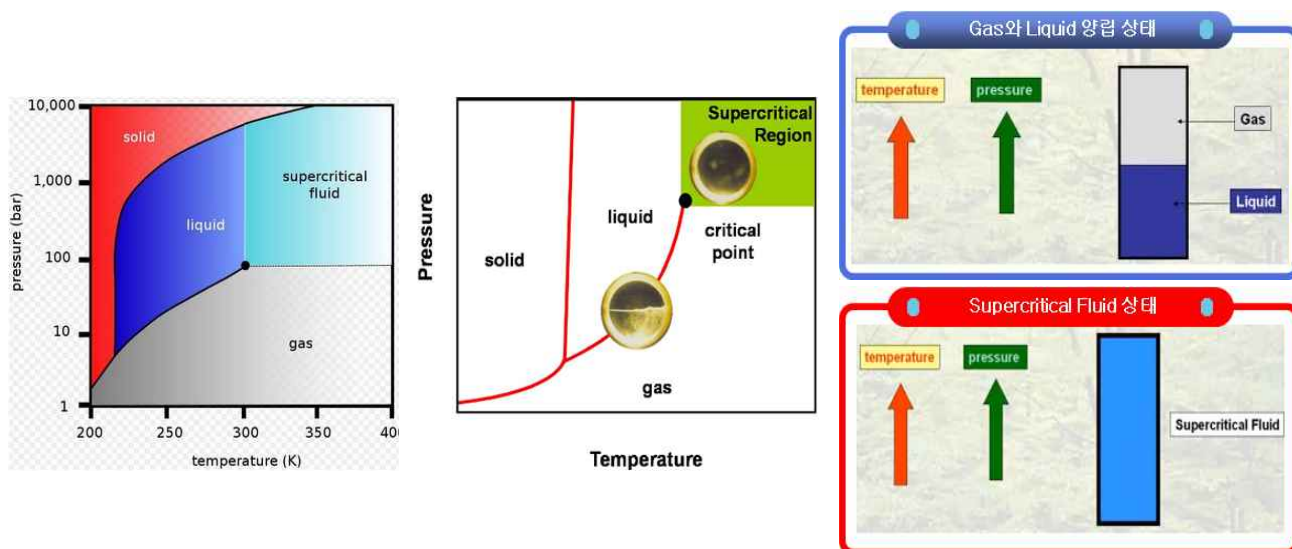
-
- 1) Gil, S. W. (2006). Long-term master planning for environment-friendly process and recycling promotion of Construction Wastes. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.2 n.2, pp.8-12.
 - 2) Lee, W. P., and Lee, C. H. (2014). The Use of Recycled Aggregate and Recycled Products Revitalization. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.9 n.4, pp.18-28.
 - 3) Hong, S. W., Park, S., and Ahn, Y. S. (2004). A Research on the Efficient Way and the Analysis of the Actual Condition for Recycling Waste Concrete Discharged as Construction Waste. Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction. v.20 n.2, pp.97-104.
 - 4) Hong, S. R., Kim, H. S., Kwak, E. G., Park, S. G., and Kim, J. M. (2011). Characteristics of Recycled Fine Aggregate by Sodium Carbonated Water. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.6 n.2, pp.97-102.
 - 5) Song, T. H., Lee, J. C., and Lee, S. H. (2011). A Study on the pH Characteristic of Recycle Aggregate According to Test Methods and Elapsed Time. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.6 n.3, pp.61-68.

- 순환골재는 현재 대부분이 성·복토용으로 사용됨에 따라 물과 접하는 부위나 간척지 등에 사용할 경우 pH 저감은 반드시 해결해야 하는 문제이며 이를 통해서만 대량사용이 가능 함. 따라서 순환골재를 안전하게 재활용하기 위해서는 환경피해를 최우선적으로 줄일 수 있는 기술의 개발이 요구⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾됨. 현재까지 연구된 순환골재의 pH 저감 방안으로는 다양한 농도의 CO₂를 직·간접적으로 분사하거나 교반탱크에 순환골재를 넣어 일정시간 유지시킴으로써 중성화를 기대하는 기술이 대부분임. 그러나 이러한 기술의 가장 큰 단점은 CO₂가 충분하게 순환골재의 부착 모르타르에 침투되지 않아 반응성이 낮아지고 일정 시간이 지나면 pH를 회복하면서 근원적인 중성화가 실현되지 못하고 있는 것임¹⁰⁾¹¹⁾. 이러한 문제의 근원적인 해결을 위해서는 먼저 전 세계적으로 가장 큰 이슈가 되고 있는 탄소저감 노력에 집중할 필요가 있음. 아주 오랜 시간 동안 CO₂는 아무런 처리 없이 대기 중에 배출되었고 이를 통해 오존층의 파괴와 지구온난화로 인한 기후변화 때문에 전 세계가 몸살을 앓게 되었음. 화석 연료를 태울 때 발생하는 이산화탄소 배출량은 매년 꾸준히 늘어나고 있으며, 2013년 360톤까지 늘어날 전망이라고 글로벌 탄소 프로젝트(GCP)가 2013년 11월 보고서를 통해 밝혔음. 이를 해결하기 위해 새롭게 시도되는 기술인 CCS(Carbon Dioxide Capture & Storage)는 CO₂를 완벽히 포집하고 저장하는 기술로서 발전소, 철강, 시멘트 공장 등 대량 배출원으로부터 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시킴. CCS 기술 중 이산화탄소 포집 기술은 전체 비용의 70~80%를 차지하는 핵심기술로서 크게 연소 후 포집기술(Post-combustion Technology), 연소 전 포집기술(Pre-combustion Technology) 및 산소 연소기술(Oxy-fuel combustion technology)로 구분됨
- 본 기술은 CCS 기술 등을 활용하여 포집된 CO₂를 폐콘크리트 덩어리 및 순환골재의 pH 저감기술의 원재료로 재사용하는 것으로 CO₂를 초임계유체(Supercritical Fluid)로 처리한 후 적용하게 됨. 순수 화학물질이나 혼합물에 표현되는 끓는점, 밀도, 유전상수와 같은 물리화학적 성질들은 고체, 액체 또는 기체와 같은 상태나 특별한 화학종을 표현하는데 사용됨. 그러나 만일 순수한 용매물질이 임계온도(Tc) 이상으로 가열되면 압력을 증가시켜도 액화되기는 불가능함. 여기에 임계압력(Pc) 이상의 압력을 가하게 되면 유일한 물리화학적 성질로 표현되는 단일상을 형성함. 이러한 단일상을 초임계유체라 정의하며 유체의 상태는 임계온도와 임계압력에 의해 특정됨. 초임계유체들은 기체와 같은(gas like) 전달특성과 액체와 같은(liquid like) 용매성질을 가지며, 온도와 압력을 적당히 조절함으로써 기체에서 액체로 변하는 상경계를 거치지 않고 밀도, 확산도, 유전상수 등과 같은 물리화학적 성질의 특별한 영역에 접근할 수 있음. CO₂를 초임계유체로 처리한 Supercritical Carbon Dioxide(이하 SCD or ScCO₂)는 아래 그림 2와 같이 31.1℃에 73.8bar의 압력이 가해지면 제조할 수 있음¹²⁾
- 이렇게 제조되는 SCD를 폐콘크리트 덩어리나 순환골재에 접촉시키면 짧은 시간 내에 시멘트 모르타르에 깊숙이 침투하여 반응¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾하면서 pH를 상실하고 중성화 수준까지 될 것으로 예

-
- 6) Choi, J. G., Lee, G. C. (2015). Study on Performance of pH Reducing Agent Applied for Wet Process of Recycled Aggregate. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.3 n.4, pp.366-373.
- 7) Han, C. G., Han, M. C., and Han, S. Y. (2011). Reduction of pH of Recycled Fine Aggregate due to Natural and Artificial Treatment Method. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.6 n.1, pp.103-110.
- 8) Han, M. C., and Han, D. Y. (2017). Study on pH Reducing Method of Recycled Fine Aggregate for Embanking or Covering. Journal of the Korea Institute of Building Construction. v.17 n.1, pp.23-30.
- 9) Chae, S. C., Jang, Y. N., and Ryu, K. W. (2009). Mineral Carbonation as a Sequestration Method of CO₂. Journal of the Geological Society of Korea. v.45 n.5, pp.527-555.
- 10) Lee, I. S., Bok, Y. J., Hong, S. R., and Kim, J. M. (2012). An Experimental Study for Reduction pH of Recycled Aggregate. Proceedings of The Korea Concrete Institute; 2012 Nov 7-9; Muju, Korea. Seoul (Korea): The Korea Concrete Institute, pp.819-820.
- 11) Kim, D. M., and Kim, M. J. (2015). Mineral Carbonation Using Industrial Waste. Journal of Korea Society of Waste Management. v.32 n.4, pp.317-328.
- 12) Gupta, S., Saltanov, E., Mokry, S. J., Pioro, I., Trevani, L., and McGillivray, D. (2013). Developing empirical heat-transfer correlations for supercritical CO₂ flowing in vertical bare tubes. Nuclear Engineering and Design. v.261, pp.116-131.
- 13) Park, J. Y., Baek, K. B., Lee, M. H., Chung, C. W., and Wang, S. K. (2017). The Use of the Surface Roughness Value to Quantify the Extent of Supercritical CO₂ Involved Geochemical Reaction at a CO₂ Sequestration Site. Applied Science. v.7 n.6, pp.572-98.
- 14) Kang, H. M., Baek, K. B., Wang, S. K., Park, J. Y., and Lee, M. H. (2012). Study on the Dissolution of Sandstones in Gyeongsang Basin and the Calculation of Their Dissolution Coefficients under CO₂ Injection Condition. Economic and Environmental Geology. v.45 n.6, pp.661-672.
- 15) Park, J. Y., Lee, M. H., and Wang, S. K. (2013). Study on the Geochemical Weathering Process of Sandstones and Mudstones in Pohang

상됨. 수분이 함께 존재하는 경우에는 탄산으로 변환되어 순환골재 내부의 알칼리 성분과 중화 작용을 일으킬 수 있어 급격한 중성화를 촉진¹⁶⁾¹⁷⁾시킬 수 있을 것으로 사료됨

- 이러한 기술은 포집된 CO₂의 영구적 광물화(mineralization of CO₂)를 유도하고 촉진 중성화 반응을 통해 순환골재의 pH를 감소시켜 환경적 문제없이 안전하게 재활용⁹⁾할 수 있게 되므로, 자원순환과 이산화탄소의 저감 및 환경문제 해결의 1석 3조의 효과를 보일 것으로 판단됨. 이는 국토교통 R&D 중장기 전략에 포함된 건설재료 개발 및 활용기술 분야에서 “건설재료 해체/분해/재자원화 시스템 개발”에 해당되는 과제일 뿐만 아니라, 지구 온난화 및 지반의 오염 방지 측면에서 볼 때 환경 친화적인 기술에도 해당되므로 세계적인 선도 기술로써 연구개발 가치가 충분하다고 사료됨



[그림 2] 초임계 이산화탄소 온도압력 구간 및 임계상태

Basin at CO₂ Storage Condition. Economic and Environmental Geology. v.46 n.3, pp.221-234.

16) Park, E. D., Wang, S. K., and Lee, M. H. (2014) Experimental Study on the Geochemical and Mineralogical Alterations in a Supercritical CO₂-Groundwater-Zeolite Sample Reaction System. Economic and Environmental Geology. v.47 n.4, pp.421-430.

17) Jung, H. B., and Um, W. Y. (2013). Experimental study of potential wellbore cement carbonation by various phases of carbon dioxide during geologic carbon sequestration. Applied Geochemistry. v.35, pp.161-172.

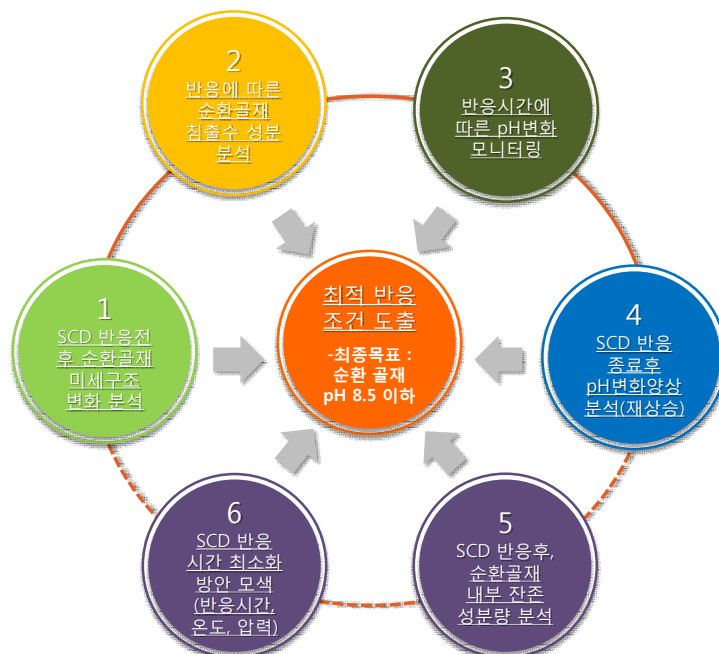
2. 연구개발 범위

가. 연구개발 최종 목표

- 본 연구의 최종 목표는 초임계 이산화탄소를 폐콘크리트 덩어리나 순환골재에 접촉시켜 pH가 12 이상인 시멘트 모르타르에 깊이 침투하도록 유도하여 짧은 시간 내에 중성화(pH 저감) 시킬 수 있는 기술을 개발하는 것임. 이때 중성화되는 순환골재 및 시멘트 모르타르 기준은 pH를 8.5 이하로 설정함
- 본 기술을 활용하여 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 8.5범위 이하로 설정한 이유는 국내·외의 관련 규정을 검토하고 수질환경오염까지 고려한 수치임. pH를 언급함에 있어 수질관련 규정을 검토하는 이유는 순환골재의 80% 이상이 성토나 복토용으로 사용되고 있기 때문임. 일반적으로 pH가 높은 순환골재를 사용하는 경우, 강우나 주변 하천에서 유입되는 하천수에 의해 성·복토된 순환골재에서 pH가 용출되면서 지하수나 주변 하천의 생태계에 심각한 악영향을 초래하기 때문임

〈표 1〉 순환골재의 pH 저감 기술 개발연구

연구개발 범위	연구 수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
1차년	■ 이론적 고찰 선행 ■ 순환골재의 초임계 이산화탄소 반응 시험 ■ 순환골재의 pH 관련 환경 적합성 평가	-폐콘크리트 및 순환골재 자원화 현황 및 활용 규정 조사/분석 -초임계 이산화탄소 반응전/후의 순환골재의 침출수 성분 분석 -반응 시간경과에 따른 pH 변화량 모니터링 -알칼리 성분량 분석 및 pH 변화량 확인
2차년	■ 초임계 이산화탄소 반응 실험 ■ 순환골재 내부 잔존 알칼리량 정량 분석 ■ 최적의 중성화 처리방법 제안	-초임계 이산화탄소와 시멘트 재료 상호간의 반응 분석 -IC, IC-OES 활용 등으로 알칼리 성분량 분석 및 pH 확인 -DSC/TGA 분석을 통해, 반응 후 소모된 수산화칼슘량 및 반응후 생성된 탄산칼슘량을 정량화



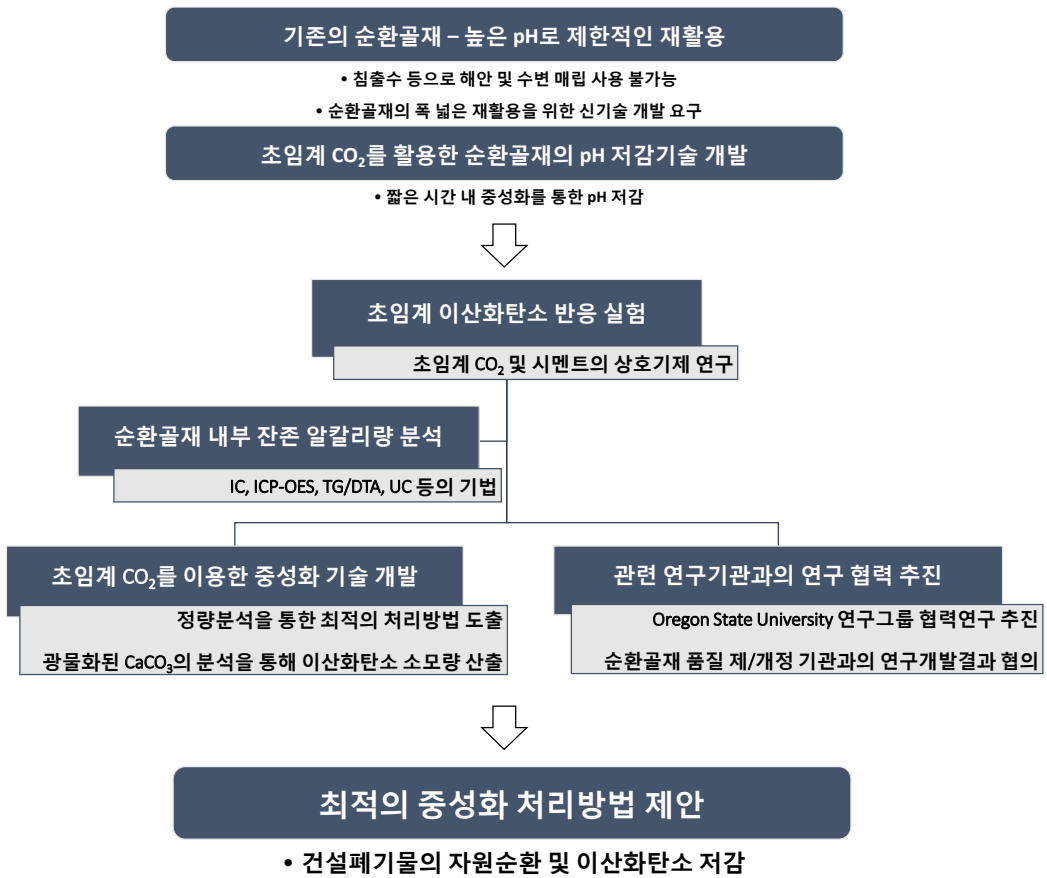
[그림 3] 초임계 이산화탄소를 이용한 최적 반응 도출

나. 연차별 연구개발 목표 및 상세내용

○ 연차별 세부 연구목표 및 주요 연구내용은 다음 표 2에 나타난 바와 같으며, 연구 개발에 따른 내용과 범위는 그림 4에 나타냄

<표 2> 연차별 연구개발 목표 및 연구내용

연차	연구목표	주요 연구 내용
1차 년도 (2011.10.24.~ 2017.06.21.)	■국내·외 순환골재 자원화 현황 및 관련 규정 분석	· 의무사용 용도에 대한 규모 및 적용량에 대한 현황 분석 실시 · 국내·외 순환골재 품질기준에서 규정한 용도별 품질 항목 및 범위분석을 통한 pH 기준 검토
	■초임계 이산화탄소 관련 기술현황 분석	· 초임계 이산화탄소 기술 상세분석 및 적용 가능 분야 조사
	■초임계 이산화탄소 반응 시험	· 반응 전, 후의 순환골재 성분 분석 실시 · 반응 전, 후의 침출수 성분 분석 실시 · 반응 시간 경과 및 조건 변화에 따른 pH 모니터링
2차 년도 (2017.06.22.~ 2018.06.21.)	■ 초임계 이산화탄소 반응 실험	· 사전 실험을 바탕으로 순환골재의 환경피해를 최소화 할 수 있는 pH 저감 기술 개발 -초임계 이산화탄소와 수화된 시멘트재료 상호간의 반응 기제 연구
	■ 순환골재 내부 잔존 알칼리량 정량 분석	· IC, ICP-OES 활용 등으로 알칼리 성분량 분석 및 pH 확인 · DSC/TGA 분석을 통해, 반응 후 소모된 수산화칼슘량 및 반응 후 생성된 탄산칼슘의 양을 정량화 · UC, ICP-OES 및 DSC/TGA 데이터를 연동시켜, 적정 처리 방법 도출
	■ 초임계 이산화탄소 기술을 활용한 중성화 처리 기술 개발	· 반복 실험을 통해 순환골재 중성화 속도를 촉진시킬 수 있는 방법 연구 · 정량분석을 통한 최적의 처리방법 도출 -초임계 이산화탄소 반응 후, 광물화된 CaCO ₃ 의 정밀정량 분석을 통해 이산화탄소 소모량 산출 · 공인인증기관의 데이터와 비교 검토하여 데이터의 신뢰성 확보
	■ 초임계 이산화탄소 기술에 대해 연구한 해외의 기관과의 연구협력(국제공동연구 레벨은 아님)	· 건설재료 분야의 저명한 교수님 미국 Oregon State University의 W. Jason Weiss의 연구그룹과 연구 협력 및 해당 연구소의 연구 장비를 활용한 공동연구 추진
	■ 최적의 중성화 처리방법 제안 ■ 순환골재 품질기준 제·개정을 위한 유관기관과의 협의	· 순환골재 품질기준 제·개정을 위한 기초 연구자료 제공 및 관련 기준 협의 · 1, 2차년도 연구내용 총 정리, 최종보고서 제출



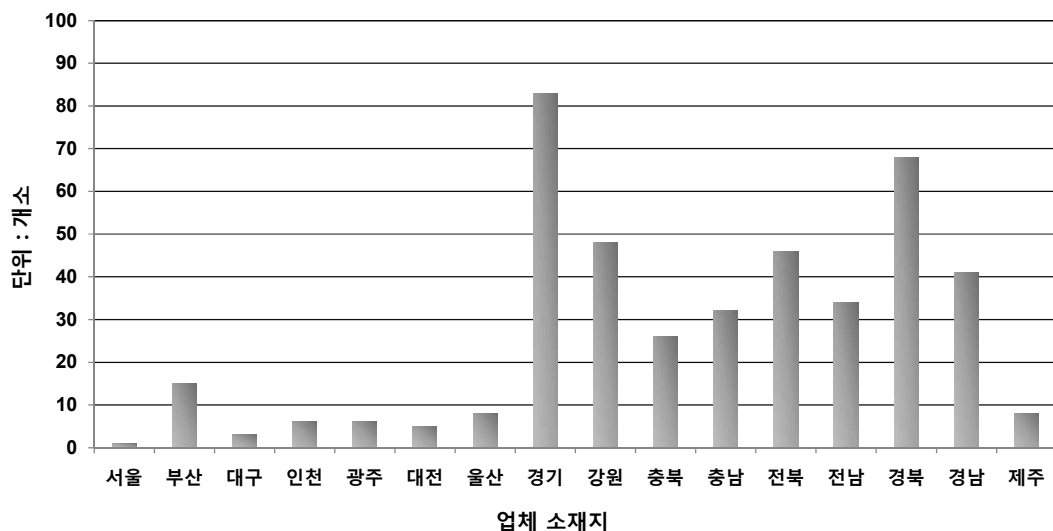
[그림 4] 연구개발 내용 및 범위

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 순환골재 자원화 현황 및 관련 규정

가. 순환골재 자원화 현황

- “순환골재”는 「건설폐기물의재활용촉진에관한법률」 제2조제7호의 규정(건설폐기물을 물리적 또는 화학적 처리과정 등을 거쳐 제35조의 규정에 의한 품질기준에 적합하게 한 것)에 적합한 골재를 말함. 국가적으로 전체 발생 폐기물의 50% 이상을 차지하는 건설폐기물의 재활용을 위하여 2003년 「건설폐기물의 재활용 촉진에 관한 법률」을 제정, 동법 시행령 제4조에서는 순환골재 등의 재활용 용도를 정의하여 순환골재 재활용 촉진을 도모함
- 폐콘크리트 및 페아스팔트 등의 콘크리트 재활용은 폐기물 매립지 부족, 환경보전의 필요성, 급증하는 건설폐기물의 골재자원으로의 활용, 자원 순환형 건설산업 체계 구축에 크게 기여할 수 있음. 순환골재의 재활용은 사용하고자하는 용도, 공법, 원재료의 물리적 특성, 경제적 가치 등을 고려하고 적절한 재활용 용도를 설정하여야 함. 이를 통해 균질한 품질의 순환골재를 사용함으로써 장기적인 안전 및 품질확보가 요구됨. 순환골재 사용시, 현장조건에 따라 하천, 호소 등 공공수역에 근접하거나, 수변지역, 지하수와 접촉가능한 지역 등으로 토양, 수질 등에 영향을 줄 수 있는 지역 또는 용도(콘크리트용, 콘크리트 제품제조용, 아스팔트 콘크리트용 제외)에 적용할 경우에는 골재로 인한 알칼리수의 관리가 필요하므로 알칼리성을 저하시킨(전처리된) 순환골재를 사용하거나 배수로 및 집수로를 설치하는 등 공사현장에서의 환경관련 기준을 준수하여야 함
- 2005년 건설교통부에서 「순환골재 품질기준」을 제정·고시하여 기타를 포함한 14개의 용도별 품질 기준을 상세하게 제시함. 순환골재를 각 용도별로 사용하고자 하는 경우 품질기준에 적합여부를 확인하여 사용하도록 함
- 순환골재를 자원화하기 위한 건설폐기물 중간처리 업체는 2010년 기준 약 400여 곳으로 조사되었으나, 2018년 기준으로 500여 곳 이상으로 추정되고 있음



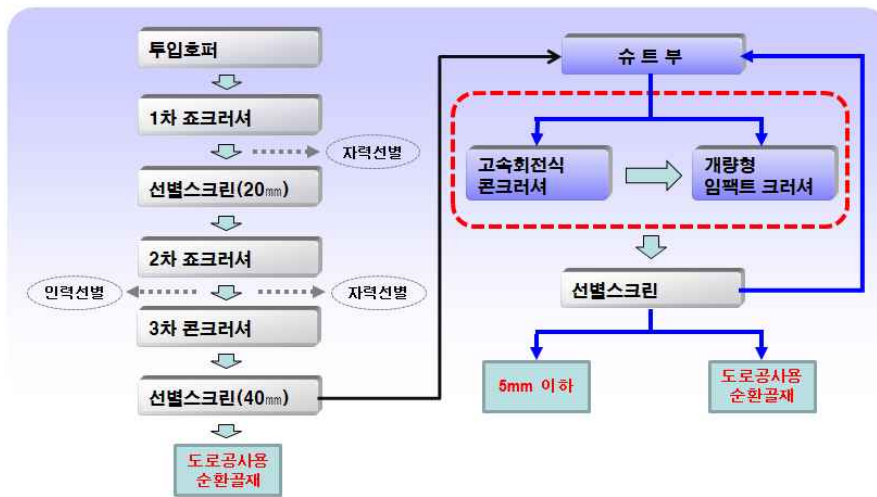
[그림 5] 순환골재 생산 및 건설폐기물 중간처리 업체 현황

〈표 3〉 순환골재 품질기준-용도별 분류표

국토해양부 2013.04.15. 개정·공고

번호	용도별 품질기준 구분	세부항목	첨부 상세 내용
1	<u>도로 기층용</u> (KS 관련 규정, 도로공사표준 시방서, 고속도로공사 전문시 방서, 건설폐자재 재활용 도로 포장 지침 참고)	입도조정 기층	-일반사항, 관련 규격의 적용, 입도조정 기층의 품질기준, 입도조정 기층의 승인 및 시험
		빈배합 콘크리트 기층	-일반사항, 관련규정의 적용, 빈배합 콘크 리트 기층용 순환골재의 품질기준
		가열 아스팔트 혼합물 기층	-일반사항, 관련 규격의 적용, 가열 아스 팔트 혼합물 기층의 품질기준
2	<u>도로 보조기층용</u> (KS 관련 규정, 도로공사표준 시방서, 고속도로공사 전문시 방서, 건설폐자재 재활용 도로 포장 지침 참고)	-항목구분 없음 -보조기층은 노상위에 놓이는 층으로 상부 에서 전달되는 교통하중을 분산시켜 노상 에 전달하는 역할 -KS F 2574(도로 보조기층용 순환골재) 규 정에 적합한 것 사용	-일반사항, 관련규정의 적용, 보조기층 재 료의 품질기준, 보조기층의 승인 및 시험
3	<u>콘크리트용</u> (KS 관련 규정, 콘크리트 표준 시방서 등 재료 규정 참고)	-항목구분 없음 -폐콘크리트의 파쇄·처리에 의해 생산되는 순환골재 중에서 콘크리트용으로 사용 가 능한 골재의 품질 및 관리 기준 제시	-일반사항, 콘크리트용 순환골재의 품질, 순환골재의 운반 및 저장, 품질관리, 순 환골재의 적용
4	<u>콘크리트 제품 제조용</u> (KS 관련 규정 참고)	-항목구분 없음 -순환골재를 혼입하여 제조하는 벽돌, 블록 등과 같은 콘크리트 제품에 적용	-일반사항, 콘크리트 제품 제조용 순환골 재의 품질
5	<u>하수관거 설치용 모래대체 잔골재</u> (KS 관련 규정, 토목 공사 표준일반시방서, 하수도 시설기준, 도로공사 표준시방 서, 주택건설 전문시방서, 고속 도로공사 전문시방서, 하수도 공사 시공관리요령 참고)	-항목구분 없음 -하수관거 시공할 때 기초 또는 되메우기 재료에 일반적으로 사용되는 모래를 대체 하여 순환 잔골재(모래대체 잔골재)를 사용 할 때 적용	-일반사항, 관련 규격의 적용, 하수관거 설치용 모래대체 잔골재의 품질 및 품질 관리
6	<u>아스팔트 콘크리트용</u> (KS 관련 규정, 아스팔트 포장 설계·시공요령, 도로공사 표준 시방서)	플랜트 재생가열 아스팔트 혼합물	-일반사항, 아스팔트 콘크리트용 순환골재 의 품질기준, 품질관리 및 승인
		현장가열 표층 재생 아스팔트 포장	-일반사항, 재료, 품질관리, 품질관리 및 승인
		플랜트 재생 상온 아스팔트 혼합물	-일반사항, 재료, 품질관리, 재생 상온 아 스팔트 혼합물의 품질관리
7	<u>동상방지층 및 차단층용</u> (KS 관련 규정 참고)	-항목구분 없음 -순환골재를 사용한 동상방지층은 노상의 토질이 동결할 염려가 있는 경우에 동상을 받지 않는 재료로 동결심도와 포장두께의 차이만큼 노상의 상부에 동상방지층을 설치	-일반사항, 동상방지층 및 차단층용 순환 골재의 품질, 승인 및 시험
8	<u>노상용</u> (KS 관련 규정 참고)	-항목구분 없음 -다층구조의 포장층을 통하여 전달되는 하 중에 의해 노상층에 과잉변형과 변위를 일 으키지 않는 지지조건으로 포설 및 다짐함	-일반사항, 노상의 품질, 노상의 승인 및 시험
9	<u>노체용</u> (KS 관련 규정 참고)	-항목구분 없음 -노상면하부에 시공되는 부분으로 상부의 포장층을 지지하면서 환경과 외력에 대하 여 안정적인 구조물로 시공되는 흙쌓기 부 분을 의미함	-일반사항, 노체의 품질, 승인 및 시험, 노 체의 시공(재료의 혼합 및 부설, 다짐, 마 무리)
10	<u>되메우기 및 뒷채움용</u> (KS 관련 규정 참고)	-항목구분 없음 -구조물의 시공완료 후에 기초 터파기 부분 을 원지반표면까지 되메우기 및 다짐, 고 르기 등의 작업을 의미함	-일반사항, 되메우기 및 뒷채움재의 품질, 품질관리
11	<u>성토용</u> (KS 관련 규정, 토양환경보전 법/토양오염우려기준 참고)	-항목구분 없음 -건설공사의 성토용 흙쌓기 등에 순환골재 를 적용하는 사항	-일반사항, 품질 및 품질관리 기준
12	<u>복토용</u> (KS 관련 규정, 토양환경보전 법/토양오염우려기준 참고)	-항목구분 없음 -건설공사 및 그 외의 토지 형질 변경 등에 적용하는 복토용 재료	-일반사항, 복토용의 품질 및 품질관리 기 준
13	<u>매립시설의 복토용</u> (KS 관련 규정, 폐기물관리법 시행규칙 참고)	-항목구분 없음 -매립시설의 복토용으로 순환골재를 사용하 는 것에 대해 규정	-매립시설 복토용의 적용 범위, 품질
14	<u>기타사항</u> (KS 관련 규정, 당해공사의 설 계도서등 참고)	-기타 규정한 용도 이외에 건축·토목 공사용 자재 및 재료로 사용하고자하는 경우	

- 일반적으로 국내에서 생산되는 순환골재 생산시스템은 크러셔(crusher)와 같은 분쇄기를 사용하여 분쇄한 후, 입도별로 분류하여 채취하는 시스템임. 국내 순환골재 생산시스템의 과정은 그림 6과 같으며, 부분과정 상세는 그림 7에 나타냄



[그림 6] 순환골재 생산시스템 전체 과정



[그림 7] 순환골재 생산시스템 부분과정 상세

- 이와 같이 생산되는 순환골재는 환경부의 건설폐기물의 처리 및 재활용 관련 업무처리 지침에 따라 의무사용량이 매년 증가되고 있음

〈표 4〉 순환골재 의무사용 건설공사 분류 및 의무사용량 적용기간

의무사용건설공사	사용용도	순환골재 의무사용량 적용기간				
		2012년까지	2013년까지	2014년까지	2015년까지	2016년이후
도로 중 공사구간이 1킬로미터 이상인 신설공사 및 공사구간이 1킬로미터 이상인 연속된 구간의 1차로 이상 확장공사(「도로법」 제2조 또는 제7조)	도로보조 기층용	골재 소요량의 15% 이상	골재 소요량의 25% 이상	골재 소요량의 30% 이상	골재 소요량의 35% 이상	골재 소요량의 40% 이상
도로 중 1킬로미터 이상인 일반도로, 자동차전용도로, 보행자전용도로, 자전거전용도로의 신설 또는 확장공사 (「국토의 계획 및 이용에 관한 법률 시행령」)						
산업단지개발사업 중 면적이 15만제곱미터 이상인 용지조성사업「산업입지 및 개발에 관한 법률」 제2조제6호						
가. 하수관거의 설치공사 나. 공공하수처리시설의 설치공사 다. 분뇨처리시설의 설치공사 「하수도법 제2조제6호, 제9호, 제10호」	기초다짐 또는 채움용 도로보조기 층용	골재 소요량의 15% 이상	골재 소요량의 25% 이상	골재 소요량의 30% 이상	골재 소요량의 35% 이상	골재 소요량의 40% 이상
공공처리시설의 설치공사「가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률」 제2조제9호	도로보조 기층용					
폐수종말처리시설의 설치공사「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」 제48조제1항						
택지개발사업 중 면적이 30만 제곱미터 이상인 용지조성사업 「택지개발촉진법」						
물류터미널의 건설공사 및 물류단지의 개발공사「물류시설의 개발 및 운영에 관한 법률」 제2조제2호						
노상주차장 및 노외주차장의 설치공사 「주차장법」 제2조제1호 가목 및 나목	표토용 또는 노반용					
도로 중 공사구간이 1킬로미터 이상인 신설공사 및 공사구간이 1킬로미터 이상인 연속된 구간의 1차로 이상 확장공사(「도로법」 제2조 또는 제7조)	아스팔트 콘크리트 포장용					
도로 중 1킬로미터 이상인 일반도로, 자동차전용도로, 보행자전용도로, 자전거전용도로의 신설 또는 확장공사(「국토의 계획 및 이용에 관한 법률시행령」 제2조제2항제1호)						
산업단지개발사업 중 면적이 15만제곱미터 이상인 용지조성사업 「산업입지 및 개발에 관한 법률」 제2조제6호						
가. 하수관거의 설치공사 나. 공공하수처리시설의 설치공사 다. 분뇨처리시설의 설치공사 「하수도법 제2조제6호, 제9호, 제10호」						
공공처리시설의 설치공사「가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률」 제2조제9호						
폐수종말처리시설의 설치공사「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」 제48조제1항						
택지개발사업 중 면적이 30만 제곱미터 이상인 용지조성사업 「택지개발촉진법」						
물류터미널의 건설공사 및 물류단지의 개발공사「물류시설의 개발 및 운영에 관한 법률」 제2조제2호						
노상주차장 및 노외주차장의 설치공사 「주차장법」 제2조제1호 가목 및 나목						

나. pH 관련 규정

(1) 국내 규제현황

- 국내 수질관련 규정 중 순환골재의 영향을 고려할 수 있는 규정인 pH를 조사한 결과 「환경정책기본법」, 「수질 및 수생태 보전에 관한 법률」, 「지하수의 수질보전에 관한 법률」, 「지하수의 수질보전 등에 관한 규칙」 등이 있는 것으로 조사됨. 국내의 법제 현황

을 살펴본 결과, 어떠한 경우에도 pH 8.5를 넘지 않는 것으로 조사됨. 따라서 본 기술을 활용하여 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 8.5 이하로 낮출 수 있게 된다면 현재 건설폐기물 재활용 촉진에 관한 법률 시행령 개정안(2013.12.13., 대통령령 제 24996호)에서 요구되는 pH 9.8 이하의 기준¹⁸⁾을 충분히 만족하면서도 환경적 부담을 더욱 경감시킨 순환골재의 제조가 가능할 것임

〈표 5〉 환경정책기본법에 의한 pH 규정

등급	기준					
	수소이온 농도 (pH)	생물화학적 산소요구량 (BOD) (mg/L)	부유 물질량 (mg/L)	용존 산소량 (mg/L)	대장균군(균수/100mL)	
					총 대장균군	분원성 대장균군
매우 좋음	6.5~8.5	1 이하	25 이하	7.5 이상	50 이하	10 이하
좋음	6.5~8.5	2 이하	25 이하	5.0 이상	500 이하	100 이하
약간 좋음	6.5~8.5	3 이하	25 이하	5.0 이상	1,000 이하	200 이하
보통	6.5~8.5	5 이하	25 이하	5.0 이상	5,000 이하	1,000 이하
약간 나쁨	6.0~8.5	8 이하	100 이하	2.0 이상	-	-
나쁨	6.0~8.5	10 이하	쓰레기 없음	2.0 이상	-	-
매우 나쁨	-	10 초과	-	2.0 미만	-	-

〈표 6〉 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙에 의한 pH 규정

항 목		지역구분	청정 지역	가 지역	나 지역	특례 지역
수온이온농도			5.8~8.6	5.8~8.6	5.8~8.6	5.8~8.6
노말핵산추출물 질함유량	광유류(mg/L)		1 이하	5 이하	5 이하	5 이하
	동식물유지류(mg/L)		5 이하	30 이하	30 이하	30 이하
페놀류함유량(mg/L)			1 이하	3 이하	3 이하	5 이하
시안함유량(mg/L)			0.2 이하	1 이하	1 이하	1 이하
크롬함유량(mg/L)			0.5 이하	2 이하	2 이하	2 이하
용해성철함유량(mg/L)			2 이하	10 이하	10 이하	10 이하
아연함유량(mg/L)			1 이하	5 이하	5 이하	5 이하

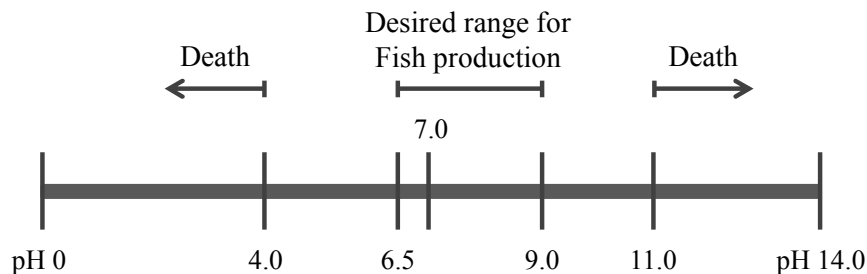
〈표 7〉 지하수의 수질보전 등에 관한 규칙에 의한 pH 규정

항목		이용목적별	생활용수	농·어업용수	공업용수
일반 오염물질 (5개)	수소이온농도(pH)		5.8~8.5	6.0~8.5	5.0~9.0
	대장균군수		5,000 이하 (MPN/100mL)	-	-
	질산성질소		20 이하	20 이하	40 이하
	염소이온		250 이하	250 이하	500 이하
	일반세균		1mL 중 100CFU 이하	-	-

18) 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.

(2) 미국 규제현황

- 미국 워싱턴 수질 규정은 물에 대한 pH 규정을 pH 6.5~8.5로 설정하고 있음. 연어 및 송어를 위한 수중 생물 pH 기준에 따르면 pH는 어중에 따라 $6.5 \sim 8.5 \pm 0.2 \sim 0.5$ 이내이어야 하며, 9.0~11.0 범위에서는 성장의 영향을 받게 되고 11.0 이상이 되면 사망에 이르게 됨. 물고기 및 척추동물들은 평균 혈액 pH가 7.4이며 물고기의 혈액은 물과 근사치에 접근하는데 이는 아가미 및 피부혈관을 통과하기 때문임. 양어장의 바람직한 pH 범위는 물고기의 혈액과 근사한 값(7.0~8.0)임. 물고기는 pH 수치가 5 이하로 떨어지거나 10 이상으로 상승하게 되면 스트레스를 받거나 죽게 됨
- NPDES(National Pollutant Discharge Elimination System)¹⁹⁾의 일반 시공 허가 규정에는 1 에이커 이상의 면적이 파헤쳐지거나 순환골재를 1000 yard³ 이상 사용하는 프로젝트에서 순환골재가 우수에 노출되는 경우 매주 우수의 pH 관리를 하도록 규정하고 있음. ‘만약 우수의 pH가 8.5를 초과하는 경우, 우수는 지표수로 방출되지 않도록 해야 하며 정화처리 되어야 한다.’고 제한하여 순환골재로부터 용출된 물이 지표수로 흘러들어가지 못하도록 규정하고 있음
- 또한 순환골재와 물이 혼합된 pH는 11이 넘는 것을 확인하였으며(Chester Engineering 2001) 오하이오 교통국에 의한 시험(Mulligan, 2002)은 63일간 순환골재가 담겨 있던 물이 pH 12 혹은 그 보다 높은 pH를 갖는 것으로 나타났음. 연방 고속도로 관리국에 의한 논문(FHA, 2004)에 따르면 순환골재의 사용을 권장하지만 배수층이나 수원 근처에서 순환골재를 사용할 때는 침출에 대한 문제를 반드시 해결하도록 명시하고 있음²⁰⁾



[그림 8] 어류의 pH 수준 권장 범위

(3) 일본 규제현황

- 일본에서 순환골재의 사용용도는 크게 콘크리트용 골재, 노반재, 되메우기 및 뒷채움재로 분류됨. 이 중 콘크리트용 골재는 2007년부터 본격적으로 사용되어졌고 그 이전에는 대부분 도로의 노반재용으로 사용되었음. 이와 관련하여 토양에 매립하는 재료(매립용)의 환경피해 예방과 관련한 법적기준은 환경청에서 작성한 토양오염에 관한 환경기준을 따르고 있으며 순환골재도 이 기준에 부합되어야 함(環境省, 土壤汚染對策法について)
- 순환골재와 관련한 토양오염에 관한 환경기준은 환경으로서 토양의 기능 중 수질정화, 지하수 보전의 관점에서 수질환경기준 중, 인간의 건강보호 관한 환경기준을 대상으로 하고 있으며 토양시험의 10배의 물에서 물질을 용출시켜 그 용액 중 농도가 수질환경기준 이하가 되도록 하고 있음. 특히 순환골재를 사용하여 하천이나 지하수 등의 수질이 오염되는 경우는 수질환경기준을 적용하는 것이 타당하다고 판단하고 있음. 일본의 수질환경기준은 총 51개 항목에 대하여 제시하고 있으며, 이중 pH 범위는 5.8~8.6으로 제시하고 있음

19) National Pollutant Discharge Elimination System PERMIT EVALUATION AND FACT SHEET. Oregon Department of Environmental Quality. 2004. March 8.

20) William A. Wurts and Robert M. Durborow. (1992). Interactions of pH, Carbon Dioxide, Alkalinity and Hardness in Fish Ponds. Southern Regional Aquaculture Center Publication No. 464.

〈표 8〉 일본의 수질기준

(요코하마 수도권, 2008)

No.	항 목 명	분류	기 준 값
1~40	생 략	-	-
41	음이온계면활성제	유기물	0.2mg/L 이하
42	제오스민		0.00001mg/L 이하
43	2-메틸이소보르놀		0.00001mg/L 이하
44	비이온 계면활성제		0.02mg/L 이하
45	페놀류		0.005mg/L 이하
46	유기물(전유기탄소 : TOC)		5mg/L 이하
47	pH	기 타	5.8 이상 8.6 이하
48	맛		이상이 없을 것
49	냄새		이상이 없을 것
50	색도		5도 이하
51	탁도		2도 이하

(4) 영국 규제현황

- 영국에서는 특별히 순환골재의 품질기준에 pH 범위 기준을 표시하고 있는 경우가 있음. 순환골재의 재활용 촉진을 위한 순환골재 시스템(www.aggregain.org.uk)에서는 총 90여개의 용도에 대하여 191개의 제품으로 구분하여 각 순환골재의 품질기준을 제시하고 있음. 다양한 품질기준 중에서 금속 파이프 또는 기타 금속류의 물질을 매립하는 순환골재의 경우 pH의 범위를 제한하고 있음. 다음 표는 각 사용용도와 각 품질기준에서 제시하는 순환골재의 화학적 특성을 나타낸 것으로 순환골재의 pH를 6~9 또는 5~10으로 제한하고 있는 것을 확인할 수 있음

〈표 9〉 보강토 및 앵커구조물의 배수층

용 도	보강재료	pH		최대 염소이온량	최대 유기물량
제방용:	시험방법	BS 1377-3		BS EN 1744-1	BS 1377-3
		최 대	최 소	%	%
입상채움재:	아연도강	5	10	0.02	0.02
보강토 및 앵커구조물의 배수층	스테인레스강	5	10	0.025	0.2

〈표 10〉 금속주름구조물 매립용 채움재의 화학적 특성

용 도	특 성	시험방법	기 준 값	
			최 소	최 대
제방용:	수용성 황화물	TRL 보고서 447 시험번호 No.1	-	300mg/l as SO ₄
	산화성 황화물	TRL 보고서 447 시험번호 No.2	-	0.06% as SO ₄
입상채움재:	염소이온	BS EN 1744-1	-	0.025%
	pH	BS 1377-3	6	9
	황화물 및 황화수소	정량분석 표준방법	-	아세트산납 종이의 빠른 후색 변색

(5) 종 합

- 국외의 법제현황을 살펴본 결과 미국은 순환골재의 환경적 측면을 고려하여 사용시 가이드라인이나 지침을 운용하고, 실험실 또는 현장에서 단기 또는 장기간에 걸친 용출시험 등에 의해 환경성을 평가하고 있음. 유럽의 경우도 비슷한 기준이 적용되는 것으로 알려져 있으며, 이때 기준은 주로 수질기준이 적용됨. 반면 일본이나 우리나라는 순환골재를 사용시 적용할 환경적 가이드라인은 없으나, 일본의 경우 그 필요에 대해서는 인식하고 있으며 하천이나 지하수 등 수질오염이 우려될 경우 수질기준을 적용하고 있음. 우리나라의 경우는 순환골재에 대해서 토양오염우려기준이나 폐기물의 유해물질기준이 적용되는 정도였으나, 2009년 6월 개정된 순환골재 품질기준내에 알칼리 용출을 고려하여 사용지역이나 전처리 방법에 대하여 선언적으로 규정한 바 있음. 하지만 현재까지도 순환골재의 환경적 측면을 고려한 구체적인 가이드라인은 없는 실정임
- 본 연구의 최종 목표는 SCD를 폐콘크리트 덩어리나 순환골재에 접촉시켜 pH가 12 이상 되는 시멘트 모르타르에 깊이 침투하도록 하여 짧은 시간 내에 중성화 시킬 수 있는 기술을 개발하는 것임. 제안된 기술은 CO₂의 포집과 포집된 CO₂를 SCD의 형태로 중성화에 활용하여 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 8.5 이하로 낮추고자 함. 이를 이용하여 해안 및 수변의 매립에 직접적으로 활용할 수 있는 수준의 순환골재를 생산하는 기술을 확보하는 것이 본 연구의 최종 목표임. 따라서 본 연구에서는 순환골재의 pH를 낮출 수 있는 최적의 처리방법을 제안하고, 환경문제 해결, 고품질화, 적용성 증대를 통해 자원순환과 이산화탄소저감 및 환경문제 해결의 효과도 동시에 확보하고자 함

2. 기술 개발 현황

가. 국내 기술개발 현황

- 본 연구 개발 기술과 관련하여 ‘국가과학기술지식정보서비스(www.ntis.go.kr)’를 통한 유사과제 검색결과와 아래와 같은 것으로 조사됨
 - 산업부산물을 활용한 습식 순환골재 표면개질(pH 8 및 흡수율 5% 이하)과 콘크리트 적용기술 개발 (1615007873)/2015/국토교통기술촉진연구/박원준/강원대학교 산학협력단 삼척캠퍼스분단
 - 순환골재의 환경관리를 위한 pH 저감장치 및 공정기술 개발(1425067622)/2011/산학협력기술 개발/유명열/대길환경산업주식회사
 - pH 저감 건식 순환골재의 대량생산 공정 실증화 및 순환골재 현장적용 독성평가(1485012361)/2014/미래유망녹색환경기술산업화촉진/기형호/삼영플랜트(주)
 - 건설폐기물 및 산업부산물에 액상 촉진탄산화 기술을 적용한 pH 저감형 건설자재 개발(1615007125)/2014/건설기술연구/최창식/고등기술연구원연구조합
 - 순환골재의 pH 저감기술 실증화(1485008555)/2010/차세대핵심환경기술개발/김종복/삼영플랜트(주)
 - 순환골재의 pH저감 기술 개발(1425095277)/2015/산학협력기술개발/김환기/건국대학교글로벌 산학협력단술개발/유명열/대길환경산업주식회사
- 기존의 개발 기술은 순환골재의 표면을 개질처리 하여 낮은 pH를 달성하고자 하거나 순환골재의 pH 저감을 위해 CO₂를 활용하는 것으로 개질처리의 경우에는 추가적인 비용이 발생하고 및 순환골재 재료 자체의 pH가 크게 저감되지 않기 때문에 완벽하게 sealing 되지 못하면 향후 알칼리 성분이 서서히 유출되어 pH가 다시 회복되는 문제가 발생할 수 있음. 순환골재의 pH 저감을 위해 CO₂를 활용하는 것은 CO₂를 가스나 액상형태로 순환골재와 함께 교반하거나 접촉시킴으로서 중성화를 기대하는 기술로써 중성화 수준이 본 연구에서 목표하고자 하는 pH 8.5를 맞추지 못하고 있음. 또한 이는 SCD를 활용하는 본 기술과는 전혀 다른 개념의 접근방식임
- 초임계 이산화탄소를 사용하는 공정은 이미 발생된 CO₂를 회수하여 재활용하는 개념이기 때문에 새롭게 환경에 부담을 주지 않음. 또한 초임계 이산화탄소를 이용하는 공정에서 순환하여 재사용이 가능하기 때문에 친환경적인 용매에 해당됨. 초임계 이산화탄소는 다른 초임계 유체와는 달리 낮은 임계치를 가지고, 온도와 압력을 조절함으로써 쉽게 용해력을 제어할 수 있기 때문에 이미 식품공업, 화학공업, 의약품공업, 재료공업, 환경산업, 에너지 다소비산업 등의 분야에서 고품질의 제품생산이나 효율향상을 위해 새로운 혁신 기술로서 도입되고 있음. 또한 현재 사회문제로 대두되고 있는 환경보존이나 에너지 절약 등의 연구가 활발히 진행되고 있어 그 응용범위는 계속 확대되고 있는 추세임. 특히 초임계 이산화탄소가 수분과 함께 접촉되면 이산화탄소가 물에 녹으면서 탄산이 발생되고, 이로 인해 일반적인 중성화 프로세스에 비해서 훨씬 빠른 중성화 반응을 이끌어 낼 수 있음. 따라서 이를 잘 활용한다면 순환골재의 중성화를 촉진시킬 수 있는 최적의 처리방법을 개발할 수 있어 건설분야에서도 충분히 새로운 부가가치를 창출할 수 있을 것으로 기대됨



[그림 9] 초임계 이산화탄소 활용분야

나. 국외 기술개발 현황

- 초임계 이산화탄소 환경에서 이산화탄소의 지중저장을 위해 콘크리트를 활용하는 연구는 현재 진행 중인 것으로 알려져 있음. 이는 비어있는 유정이나 지하 암반층을 활용하는 개념인데, 초임계 유체가 들어간 자리를 막기 위해 포틀랜드 시멘트 콘크리트를 활용하는 방법에 대한 연구²¹⁾²²⁾²³⁾가 대부분을 차지함. 이러한 연구들에서는 각각의 연구자들이 실험환경의 변화에 따라 다소 다른 결론(심한균열이 발생한다 vs. 항상 그러한 것은 아니다)을 도출하였으나, 포틀랜드 시멘트 콘크리트가 초임계 이산화탄소 환경에 노출되면 급속한 중성화를 초래할 수 있는 부분에 대해서는 동일한 견해를 보임
- 매우 공격적인 CO₂에 노출된 칼슘 실리케이트 계열의 재료에도 탄산화가 발생됨. 여기서 언급된 매우 공격적인 CO₂ 환경이란 항상 초임계 이산화탄소 환경만을 의미하는 것은 아니나, 매우 높은 농도의 CO₂에 접촉된 칼슘 실리케이트 또한 탄산칼슘을 만들면서 hydrous silica를 생성시키는 것으로 알려져 있음. 이 과정에서 CO₂가 어떠한 방식으로 접촉되는지도 매우 중요한 하나의 요소로 볼 수 있음. 일반적인 대기 상태에서의 접촉은 CO₂가 단지 일정량의 수분에 녹은 탄산의 형태로 산-염기 중화반응을 일으키기 때문에 반응량이 크지 않음. 하지만 수분이나 simulated ground water에 용해된 CO₂의 형태로 반응할 경우, 중성화 반응량은 보다 적극적으로 나타남. 현재까지 SCD를 활용하여 순환골재 및 폐콘크리트의 중성화 비율을 높이겠다는 시도는 없는 것으로 파악됨

21) Holloway S. (1997). An overview of the underground disposal of carbon dioxide. Energy Conversion and Management. v.38, pp.S193-S198.
 22) Ehlig-Economides C., Econo M. J. (2010). Sequestering carbon dioxide in a closed underground volume. Journal of Petroleum Science and Engineering. v.70 n.1-2, pp.123-130.
 23) Steeneveldt R., Berger B., and Torp T. A. (2006). CO₂ Capture and Storage: Closing the Knowing-Doing Gap. Chemical Engineering Research and Design. v.84 n.9, pp.739-763.

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

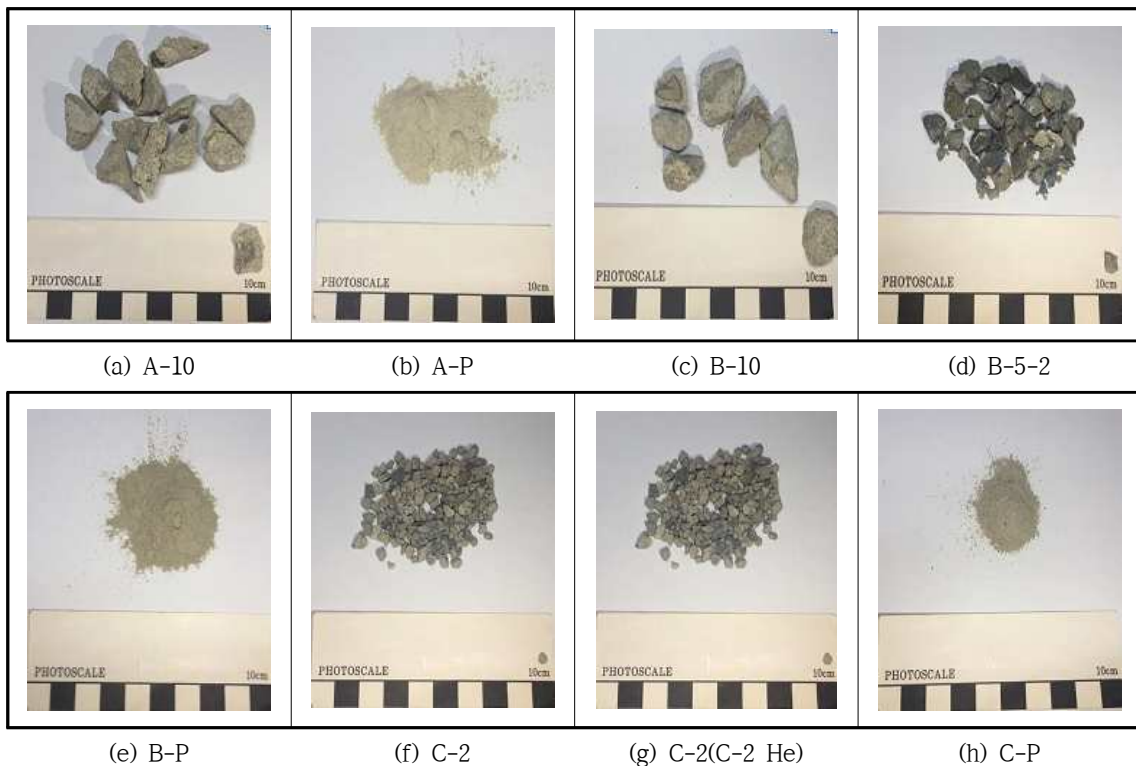
1. 1차년도 연구내용 및 결과

가. 실험에 사용된 순환골재 및 폐콘크리트시료

- 국내 H사로부터 제공받은 폐콘크리트(Type A), 순환굵은골재(Type B), 순환잔골재(Type C)를 사용
- 종류별로 입자에 따라 4종류(분말형, 직경 2mm 이하, 2-5mm, 10mm)로 선별하여 실험

<표 11> 폐콘크리트 및 순환골재의 유형별 분류

Type		Type A ²⁴⁾ 폐콘크리트 (굵은골재 제외)	Type B 순환굵은골재 (No.4체 잔류)	Type C 순환잔골재 -폐콘크리트분- (No.4체 통과)	비고
재료 크기 (직경 mm)	10mm	A-10	B-10	-	
	5~2mm	-	B-5~2	-	
	2mm	A-2	B-2	C-2	C-2 He
	powder	A-P	B-P	C-P	



[그림 10] 폐콘크리트 및 순환골재의 유형별 분류사진

24) Type A : 폐콘크리트 내 굵은골재(일반적으로 순환(굵은)골재로 통칭)를 1차적으로 제거한 후의 폐모르타르(시멘트 페이스트와 잔골재(모래)가 혼합되어 있는 상태)임. 단, 굵은골재가 완벽히 제거되지 않은 상태이므로 잔존해 있는 일부 굵은골재 성분을 고려하여 본 보고서에서는 ‘폐콘크리트’로 통칭하여 사용함.

나. SCD 반응 실험 전, 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 및 XRF 측정

- 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 측정은 환경부고시 토양오염공정시험기준(ES 07302.1a, 국립 환경과학원고시 제2017-22호, 2017.08)의 pH 측정법을 준용하여 실시함
- A, B, C Type의 분말형을 2회 측정하였으며 평균값을 나타내었음
- 모든 폐콘크리트 및 순환골재(분말형) 시료는 pH 12 이상으로 측정됨. 이는 국내 순환골재 pH 사용 기준치(건설폐기물의 재활용 촉진에 관한 법률 시행령 기준, pH 9.8이하) 보다 높은 것으로 측정되어 사용 불가능할 것으로 판단됨. 따라서 별도의 pH 저감 처리 과정이 수반되어야할 것으로 판단됨

〈표 12〉 폐콘크리트 및 순환골재의 측정 pH

시료 pH 값	A-P		B-P		C-P	
	1차 측정	2차 측정	1차 측정	2차 측정	1차 측정	2차 측정
pH	12.92	12.86	12.89	12.99	12.44	12.46
평균	12.89		12.94		12.45	

〈표 13〉 폐콘크리트 및 순환골재의 XRF 성분분석

Type	Chemical composition (wt.%)									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO
Type A	48.93	42.22	2.38	2.11	2.04	1.35	0.60	0.18	0.10	0.10

Type	Chemical composition (wt.%)										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
Type B	41.92	41.10	6.79	2.92	1.98	1.88	1.81	0.88	0.46	0.15	0.11

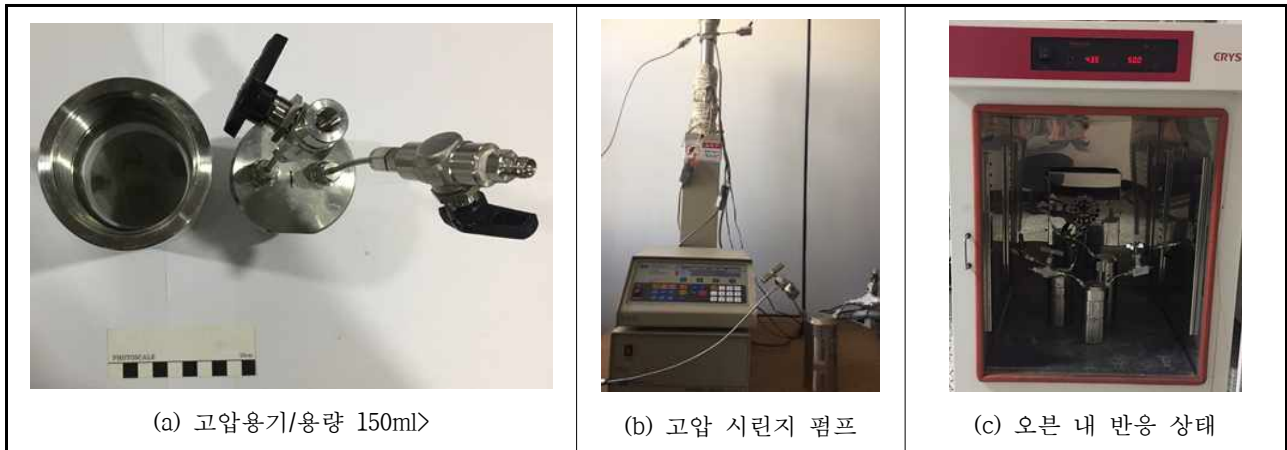
Type	Chemical composition (wt.%)										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
Type C	45.63	35.36	8.19	3.01	2.31	2.04	1.67	1.02	0.46	0.17	0.14

다. 순환골재의 SCD 반응 실험과정

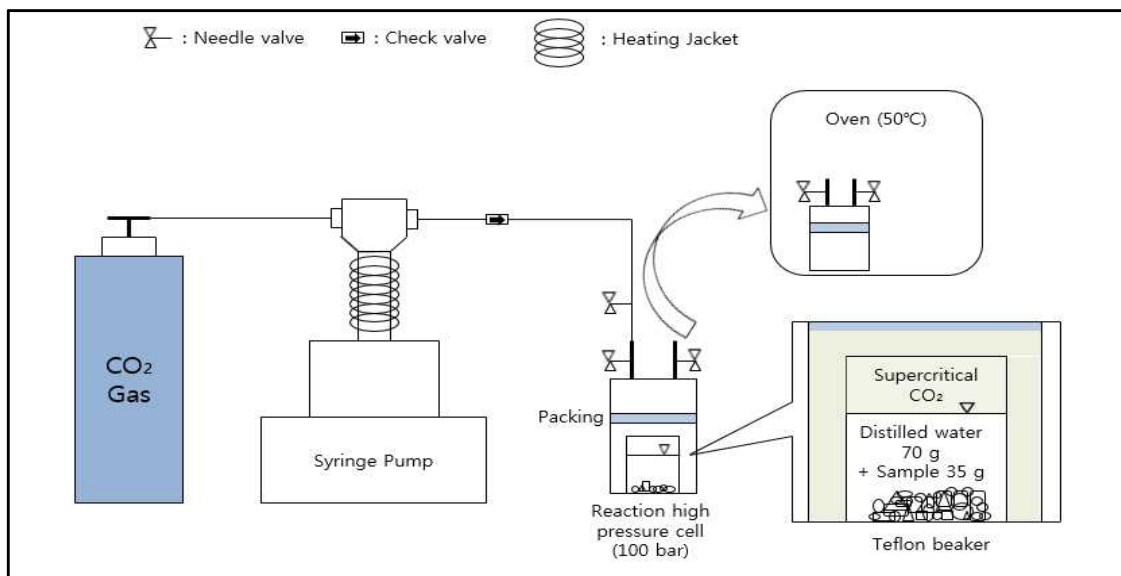
- A, B, C type 각각의 시료를 3차 초순수와 함께 SCD 환경에 노출(압력 100bar, 온도 50℃)하여 반응 시켰으며, 반응 시간에 따른 초순수의 pH 변화를 측정함
- 비교군 실험을 위해 별도의 고압용기(pressure vessel)에서 SCD와 반응 시키지 않고 3차 초순수와 비활성기체인 헬륨(He) 가스로만 반응시켜 초순수의 pH 변화를 측정함(C-2 He)
- 초순수 70ml + 골재시료 35g(질량 비율 2:1)을 Teflon 비이커에 넣고 교반한 후, 스테인레

스 강철로 만들어진 고압용기(150ml 용량)에 고정시킴

- 고압용기 내부로 SCD를 주입하여 유입된 SCD가 초순순수에 용해되어 골재와 반응하도록 하였으며, 반응시간 동안 고압용기 내부를 압력 100bar, 온도 50℃로 유지시킴(그림 11의 고압용 오븐과 고압 시린지 펌프/압력조절 장치 사용)



[그림 11] 고압용 실험 장비



[그림 12] SCD 반응(침지반응) 실험 배치 모식도

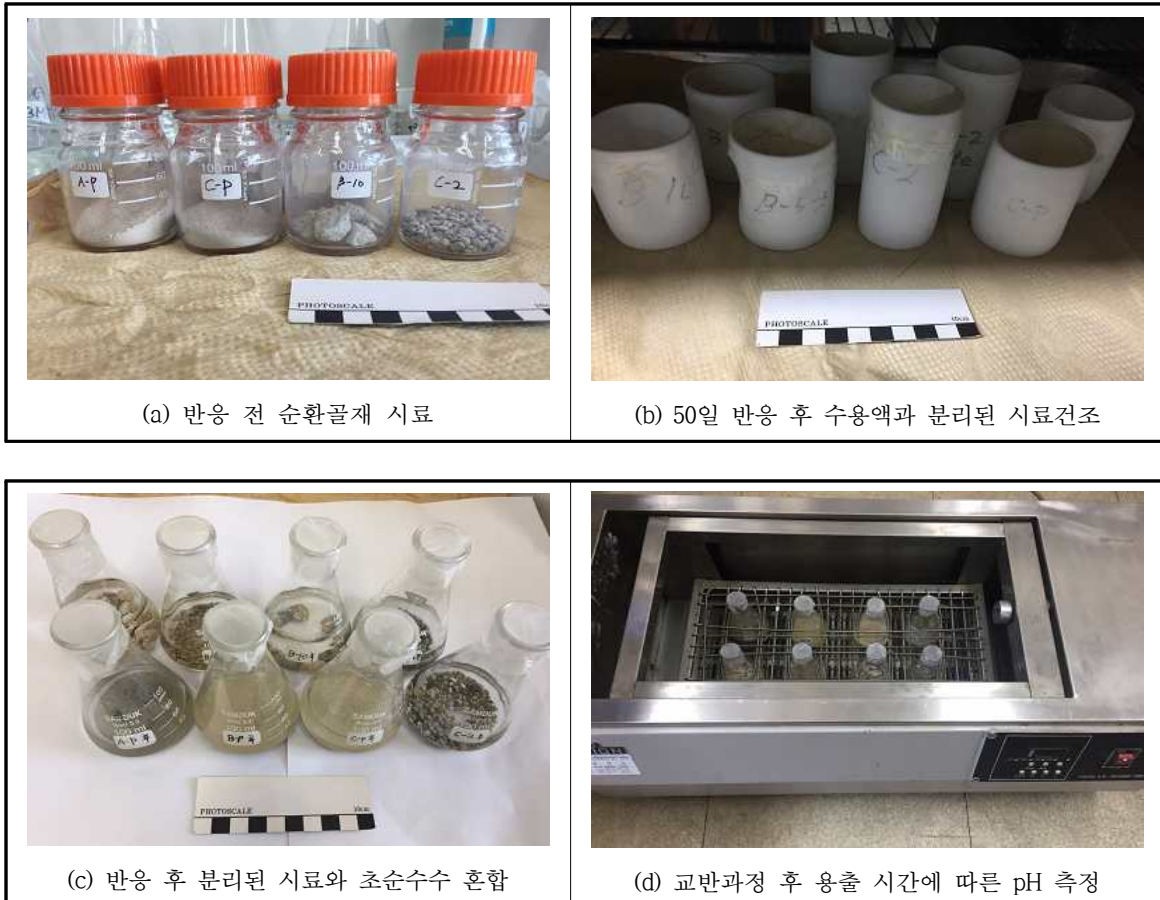
- SCD와 반응 후 1, 5, 10, 15, 30, 50일차 초순순수의 pH, 용존 양이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+}), 음이온(fluoride, chloride, nitrite, bromide, phosphate, sulfate) 농도를 측정하여 반응시간 별로 도시함
- 측정일에 고압용기를 열어 상등액 10ml를 채취하여 분석하였으며, 채취한 양만큼 3차 초순순수를 다시 주입한 후 고압용기를 닫음

라. SCD 반응 후, 순환골재의 용출수 pH 측정

- 순환골재가 섞인 콘크리트 시료에 SCD 반응 후 골재시료 용출수의 pH 변화를 측정하여, SCD 처리에 의한 폐콘크리트의 재활용 가능성을 검증
- SCD와 50일 반응시킨 골재를 고압용기로부터 분리하여, 초순순수와 분리시킨 후 오븐에서

건조(분말상으로 반응실험에 사용한 골재의 경우, 건조 후 다시 분말상으로 제조)

- 반응실험에 사용한 골재시료와 반응시키지 않은 원래 골재 재료에 대하여 각각 골재시료와 초순수수를 1:5 비율(10g : 50ml) 로 혼합한 후 10분 동안 150rpm으로 교반한 후 정치시키고, 정치한 시간 별로 초순수수의 pH를 측정
- SCD로 처리하지 않은 원래 골재 시료에 대하여 용출수 pH 변화를 측정하여 비교함으로써, SCD 반응에 의한 폐콘크리트의 pH 저감 효과를 비교



[그림 13] 순환골재 용출수 pH 측정과정

마. 순환골재의 SCD 반응 실험 결과

(1) 반응 시간에 따른 pH 변화

- 콘크리트와 순환골재가 섞인 시료는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 다량 포함되어, 물과 반응할 때 OH^- 이온으로 용해되어 물의 pH가 상승하게 됨. 이러한 용해반응에 SCD를 첨가하면, 이들 중 일부가 용해되어 중탄산 이온과 수소이온(H^+)이 생기면서 수산화이온(OH^-)과 결합하여 수용액의 pH가 내려가는 것으로 판단됨
- 표 14는 SCD 반응 시간(1, 5, 10, 15, 30, 50일)에 따른 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 측정한 결과를 나타낸 것임

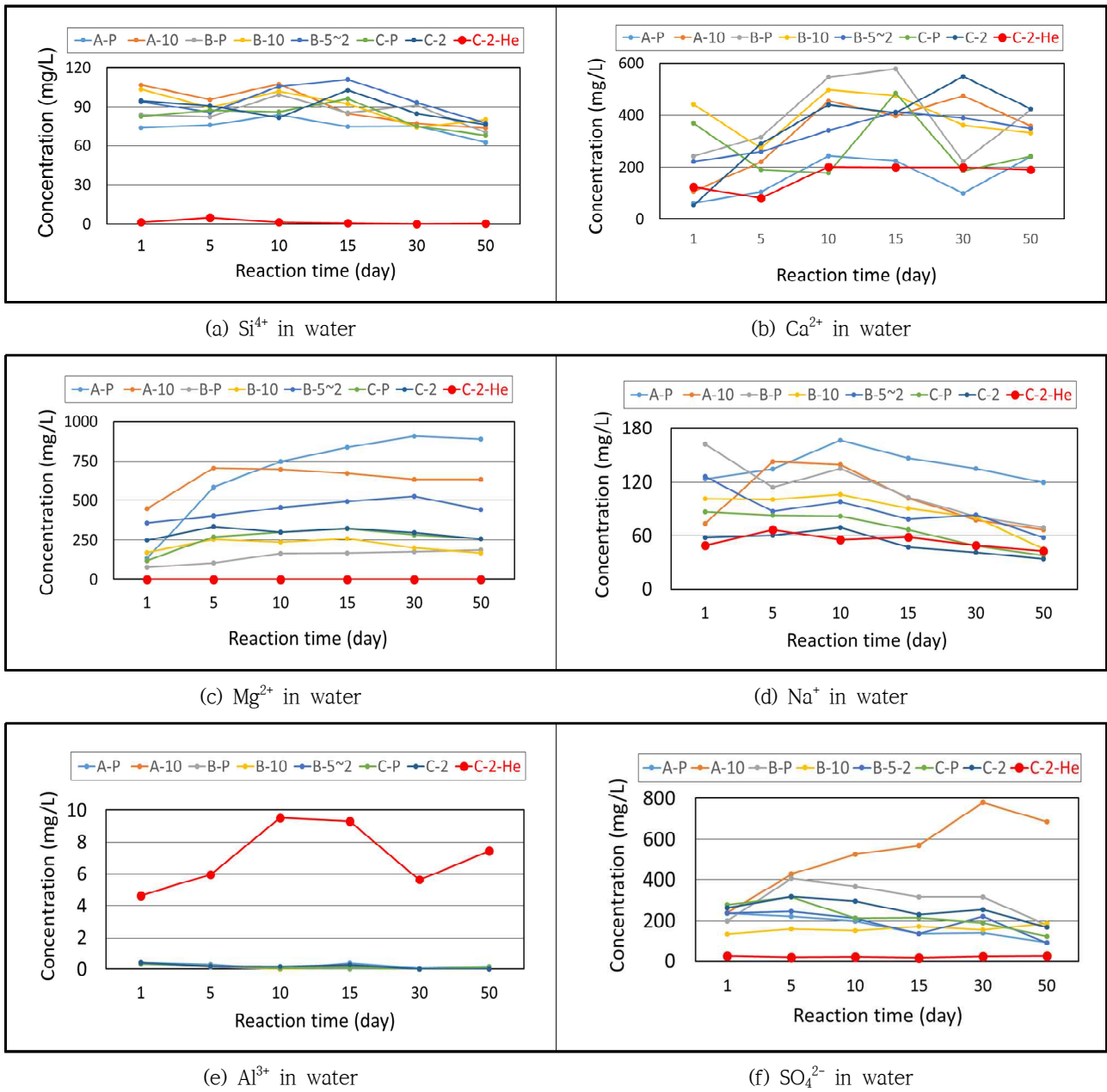
<표 14> 반응 시간에 따른 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 변화

반응 시간	구분	폐콘크리트 및 순환골재 유형별 pH							
		Type A		Type B			Type C		비교군
		A-10	A-P	B-10	B-5-2	B-P	C-2	C-P	C-2(He)
반 응 시 간	1일	6.74	6.79	6.71	6.80	6.70	6.66	6.64	12.49
	5일	6.89	7.43	6.60	6.96	7.39	6.76	7.22	12.64
	10일	6.77	7.64	6.64	6.84	7.26	6.75	7.46	12.76
	15일	6.82	7.16	6.75	7.12	7.57	7.03	7.00	12.74
	30일	6.75	7.61	7.88	6.86	7.29	6.61	7.23	12.80
	50일	7.30	7.46	7.04	7.02	7.01	6.91	7.46	12.70

- 폐콘크리트 및 순환골재의 종류와 관계없이 SCD와 반응한 지 1시간 경과 후 초순순수의 pH는 7 이하로 낮아짐. 약간의 차이는 발생하나 반응 50일 이후에도 pH가 8 이하로 안정되게 유지되고 있음을 알 수 있으며, 이는 초임계 이산화탄소 일부가 초순순수에 용해되기 때문으로 판단됨
- SCD 대신 비활성기체인 헬륨으로 반응시킨 C-2 골재의 경우 반응 1일 이내에 초순순수의 pH가 12이상으로 상승하며 지속적으로 높게 유지되는 것으로 나타나 반응시키지 않은 폐콘크리트나 순환골재의 pH와 유사한 값을 가지는 것으로 밝혀짐. 이러한 결과는 고온/고압 상태에서 초순순수에 용존된 초임계 이산화탄소가 pH를 낮추며 골재와의 반응을 일으켜 골재의 용출특성을 변화 시킬 수 있음을 의미함

(2) 용존 이온 농도 변화

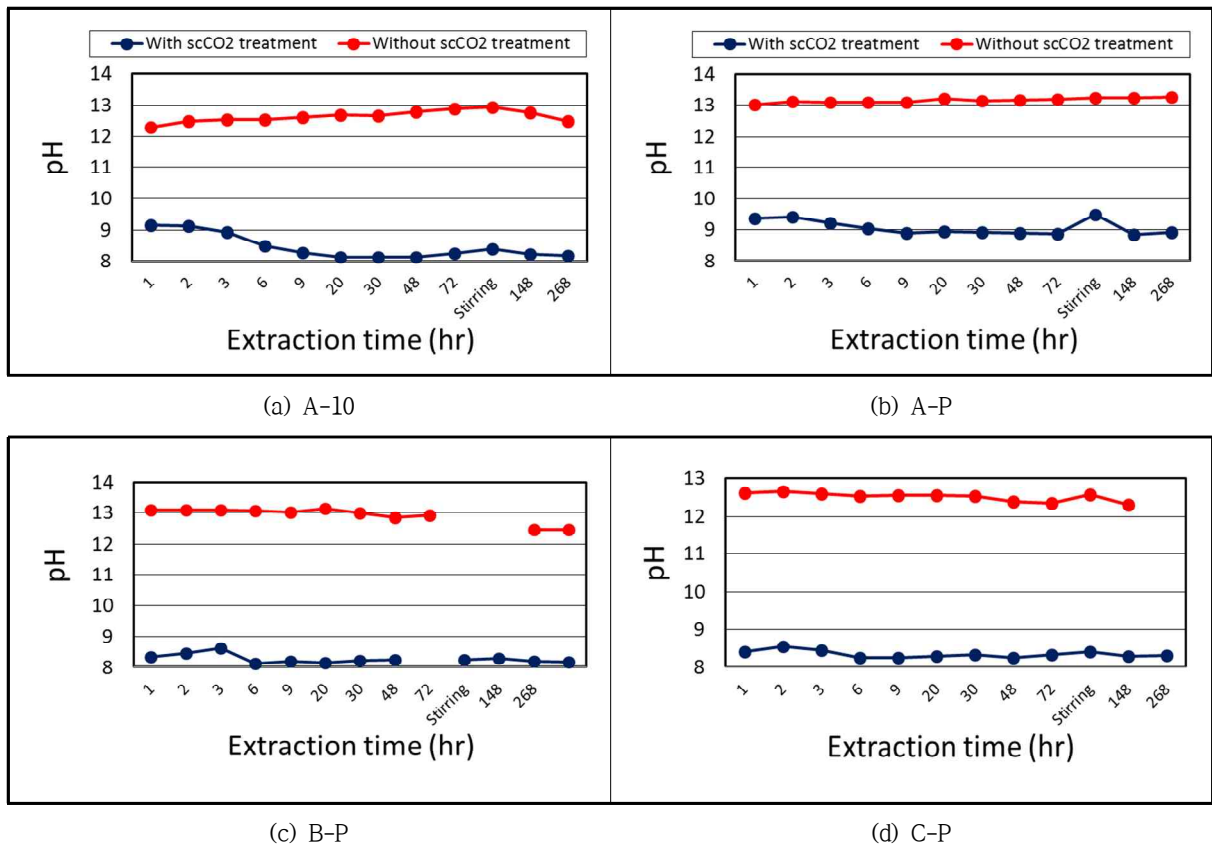
- 다음 그림 14는 SCD 반응시간에 따른 초순순수의 용존 양이온과 음이온 농도 변화를 측정한 결과임
- SCD와 반응한 경우 골재 종류와 관계없이 Ca^{2+} , Si^{4+} , Mg^{2+} , Na^{+} 이온의 용출은 SCD와 반응하지 않은 경우와 비교할 때 크게 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 용존한 SCD가 pH를 낮추기 때문으로 여겨짐
- Al 이온 농도의 경우 SCD와 반응하지 않은 경우 더 높게 나타나며, 이는 초순순수의 pH가 12 이상을 유지하는 환경에서는 Al^{3+} 가 착염수화물(hydroxide chelate: $\text{Al}_x(\text{OH})_y^-$) 상으로 수용액 내에서 존재할 수 있기 때문으로 판단됨
- SCD 반응에 의해 황산이온(SO_4^{2-})의 농도도 크게 증가되는 것으로 확인됨. 탄산이온(CO_3^{2-}) 뿐만 아니라 이러한 착염수화물이온과 황산이온들도 주변 양이온과 결합하여 2차 침전물을 형성함으로써 수용액의 pH 증가를 추가로 제어할 수 있음. 이러한 결과들은 고온/고압 상태에서 용존 이산화탄소에 의해 초순순수의 pH가 낮게 유지되며, 이에 따른 골재의 용해/침전 반응에 의해 골재의 용출 특성이 달라질 수 있음을 입증함



[그림 14] SCD 반응에 의한 용존 양이온 및 음이온 농도 변화

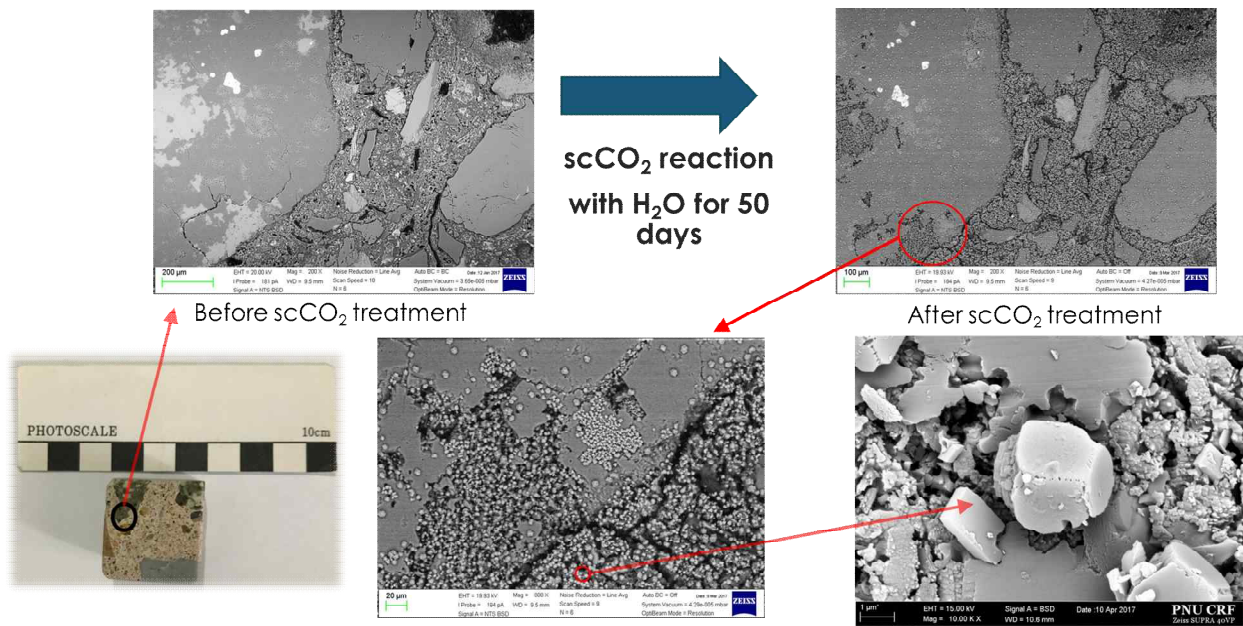
(3) SCD 반응 후, 순환골재 용출수의 pH 변화 측정

- 폐콘크리트와 순환골재가 섞인 시료는 콘크리트 시멘트의 성분인 석회(CaO), 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3) 및 산화철(Fe_2O_3) 등이 다량 포함되어 있어서, 이들이 물과 반응할 때 Ca^{2+} , Si^{4+} 등 양이온이 용출되며 시료로부터 분리되어 이온화되며 물의 pH가 상승하게 됨. 이러한 용해반응에서 초임계 이산화탄소를 첨가하면, 이들 중 일부가 용해되어 중탄산 이온과 수소이온(H^+)이 생기면서 수용액의 pH가 내려가는 것을 볼 수 있는데, 반응 후 골재시료와 반응시키지 않은 초기 시료에 대하여 용출실험을 수행함
- SCD와 반응이 끝난 시료는 물과의 반응으로 용출되는 양이온과 물속의 녹아있는 수산화이온(OH^-)과의 결합에 의해 수산화물이 침전됨으로써 pH 상승의 원인이 되는 수산화물질을 영구적 고상으로 침전시킴. 그 결과 골재의 pH 상승을 막을 수 있는 SCD 처리 기술 개발의 가능성을 검증하고자 함(용출시험에 사용된 초순순수의 초기 pH는 7.30임)



[그림 15] 50일간 SCD와 반응한 순환골재의 용출수 pH 변화

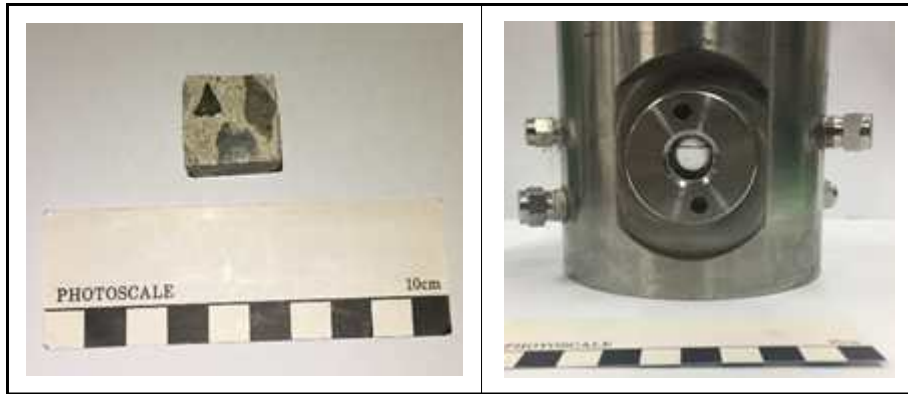
- A-10(10mm 골재) 시료의 경우 SCD와 반응시킨 골재의 pH는 8.5 이하를 유지하는 반면, 반응시키지 않은 순환골재의 pH는 12이상을 유지함. A-P(분말형) 시료의 경우 반응시킨 순환골재의 pH는 11일의 용출시간 동안 pH 9 이하를 유지하였으며, 반응하지 않은 순환골재의 pH는 12 이상을 유지함. Type B와 Type C 순환골재에서도 비슷한 용출 특성을 나타내어, SCD로 반응시킨 골재의 경우 현저하게 pH가 감소하는 것으로 나타남(약 10,000배의 수산화이온 농도 감소 효과)
- SCD로 반응시키지 않고 초순수로만 반응시킨 순환골재시료(C-2(2mm))의 pH는 11-12 사이를 유지하여, 반응시키지 않은 골재 시료의 pH(12-13 사이)보다는 약간 낮게 나타났음. 하지만 SCD로 반응시킨 골재의 pH보다는 월등하게 높은 것으로 나타남
- 용출실험 결과로부터 폐콘크리트와 순환골재가 섞여있는 시멘트 시료를 SCD와 반응시키는 경우 폐콘크리트로 부터 용출된 양이온의 농도가 증가하는 것을 나타남. 특히 Ca^{2+} 이온은 물에 용해된 CO_3^{2-} 이온과 결합하여 탄산염광물로 골재 표면에 재침전되어 골재시료의 pH를 저감시켰음을 알 수 있음(이는 반응전후 SEM 이미지 관찰로 확인하였음)
- 용해된 다량의 양이온들의 일부는 수산화이온과 반응하여 보다 안정적인 수산화물(예: $\text{Mg}(\text{OH})_2$)이나 무결정의 규산염광물을 형성하여 반응 후 골재의 pH를 저감시킨 것으로 판단됨



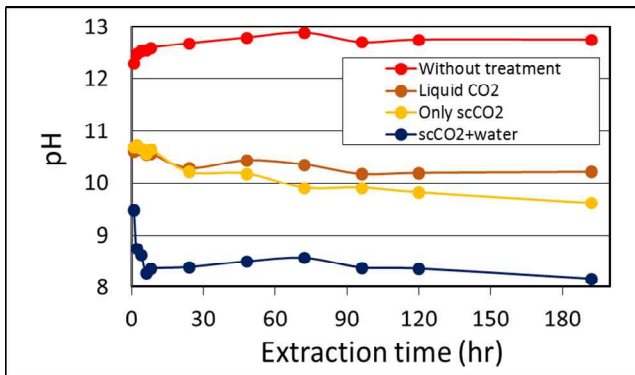
[그림 16] 50일간 SCD로 반응한 순환골재의 표면 SEM 이미지

2. CO₂ 상(phase)에 따른 1일(24hr) 반응 페콘크리트 분석

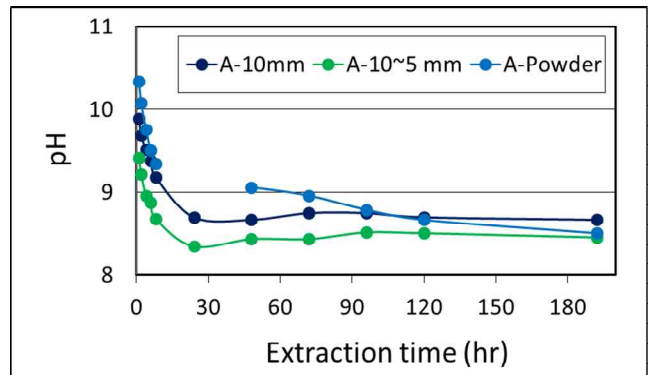
- CO₂의 상 종류 : 액상 CO₂, SCD, SCD+물과 함께 반응유도
- 큐브 형태(3cm×3cm×3cm) 및 입자크기(10mm, 10~5mm, powder)에 따른 페콘크리트(순환골재 포함)를 다양한 상의 CO₂와 100bar 50℃ 조건에서 1일(24hr) 동안 반응
- 반응 후, 용출수의 pH 측정 및 반응 전·후 시험체의 SEM/EDS 분석



[그림 17] 페콘크리트 시험체 및 고압용기

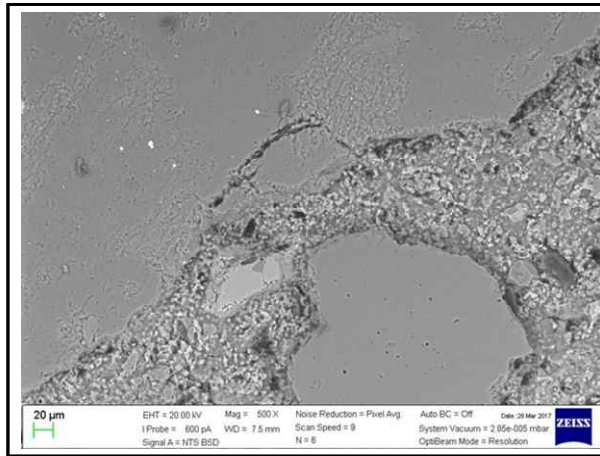


[그림 18] 큐브형태 페콘크리트의 pH 변화

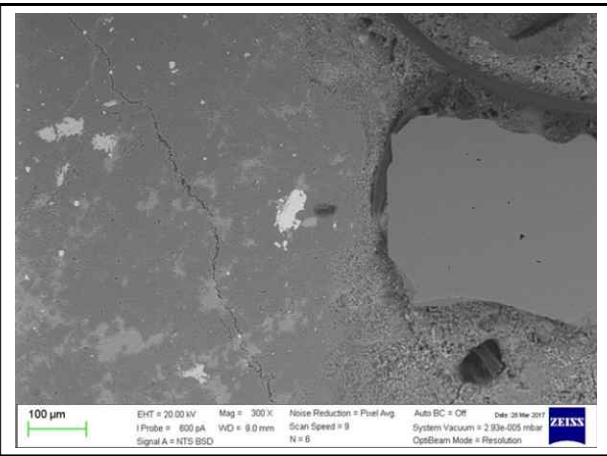


[그림 19] SCD+물 반응 후 페콘크리트의 pH 변화

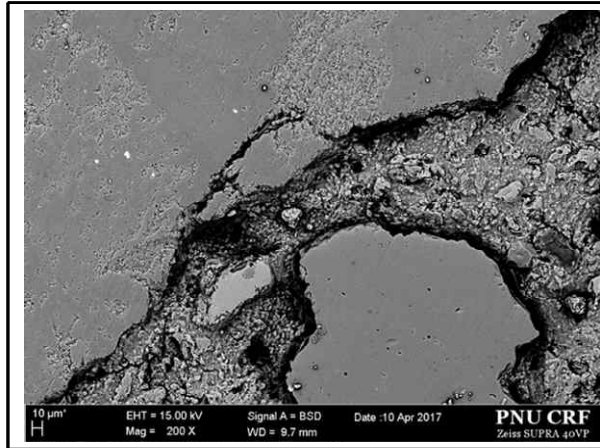
- 액상 CO₂와 SCD만으로 1일간 반응한 페콘크리트의 용출수 pH 분석결과, pH는 10 이상인 것으로 확인되었으며 SCD+물과의 반응에 따른 페콘크리트의 pH는 8일 이후에도 8.5 이하로 낮게 유지됨. 반응이 적극적으로 일어나는 SCD+물 조건에서 페콘크리트의 입자 크기에 따른 반응성을 비교한 결과, 큐브형태의 시험체와 마찬가지로 pH가 9 이하로 측정됨. 이에 따라 SCD와 물을 활용한 1일 반응으로도 페콘크리트의 pH 저감을 유도할 수 있을 것으로 판단됨
- SCD 반응에 따른 광물학적 변화를 규명하기 위해 수행한 SEM 분석 결과를 살펴본 결과, 그림 20에 나타난 바와 같이 SCD 1일 반응만으로도 페콘크리트의 시멘트 성분으로 이루어진 석기(matrix) 부분은 portlandite의 용해작용에 의해 심한 풍화를 받은 흔적을 보임
- 또한 그림 21에 나타난 바와 같이 페콘크리트 시험체 표면에는 하얀색의 결정체가 생성되는 것으로 나타났으며, 성분 분석 결과 calcite(CaCO₃)인 것으로 확인됨. 이는 페콘크리트 내부의 양이온(특히 Ca²⁺)이 물에 용해된 CO₃²⁻ 이온과 결합하여 calcite로 침전되거나, 용존 실리카와 반응하여 기타 규산염, 탄산염 고상을 형성한 것으로 판단됨. 이에 의해 페콘크리트 용출수의 pH 저감이 동반되는 것으로 판단됨



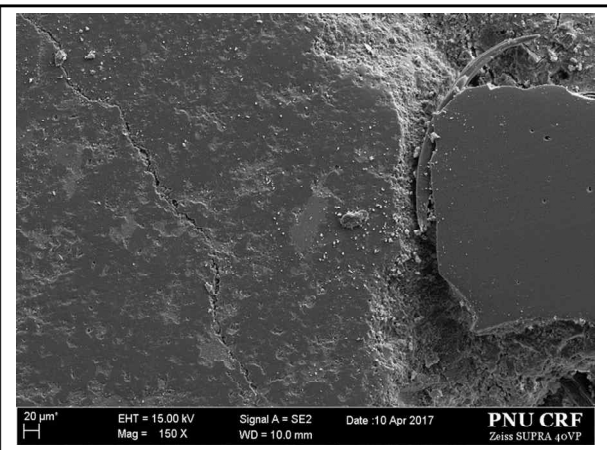
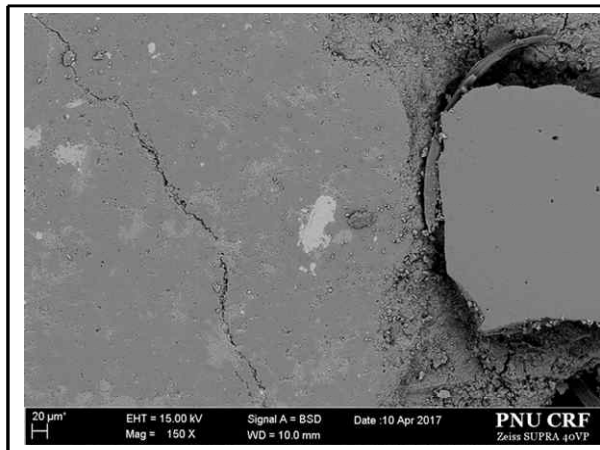
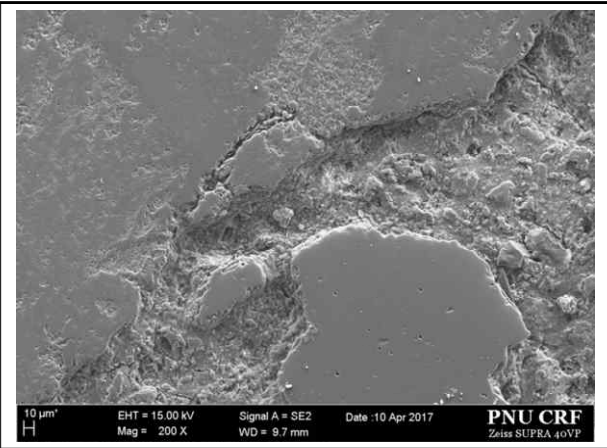
(a1) 반응 전 시험체(액상 CO₂ 반응용)



(a2) 반응 전 시험체(SCD 반응용)

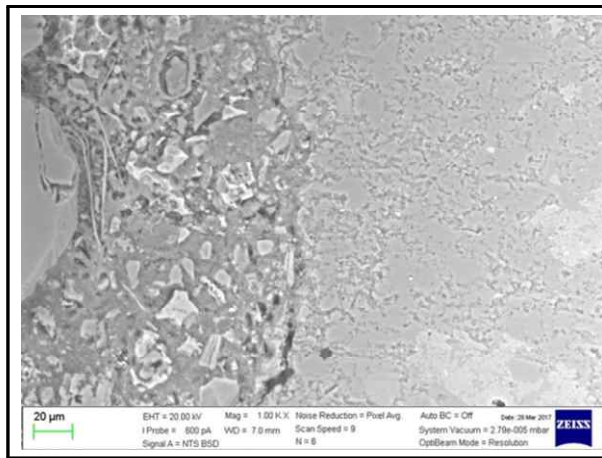


(b) 액상 CO₂ 반응 후 시험체

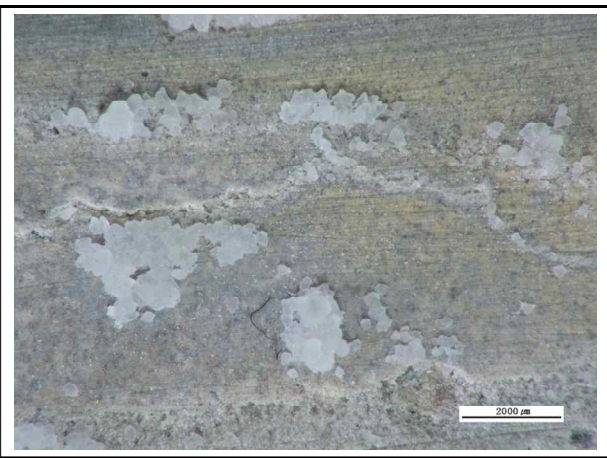


(c) SCD 반응 후 시험체

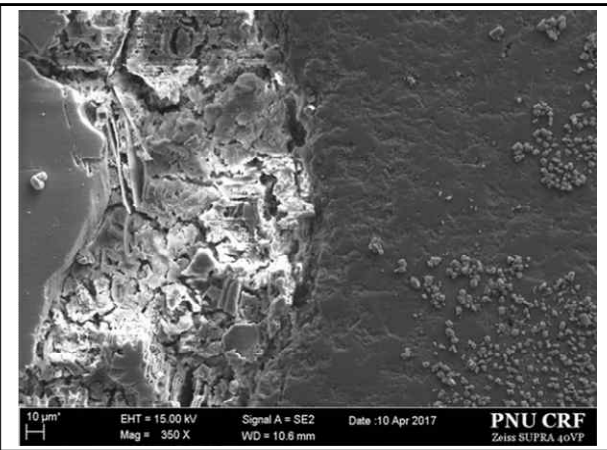
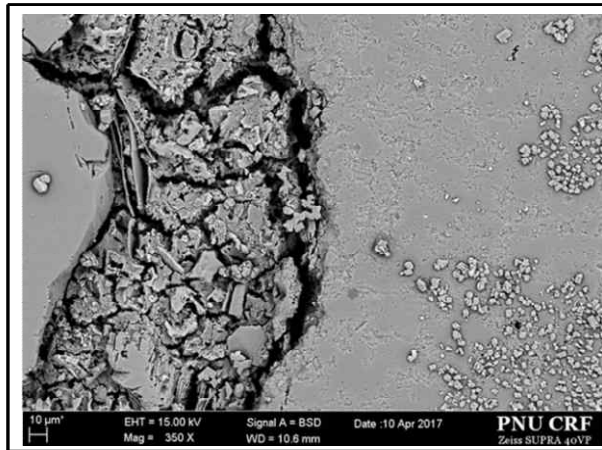
[그림 20] 반응에 따른 큐브형 폐콘크리트 시험체의 SEM 이미지



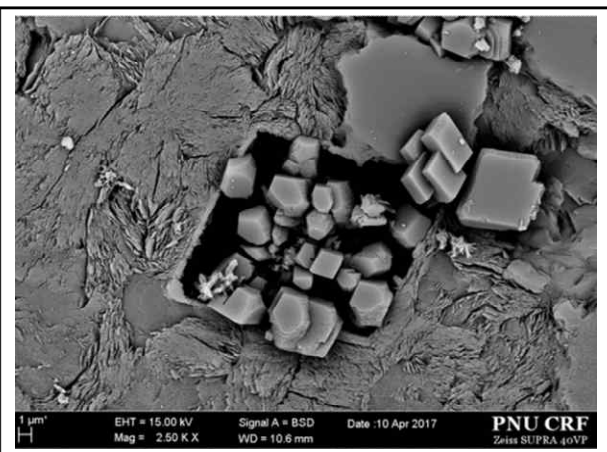
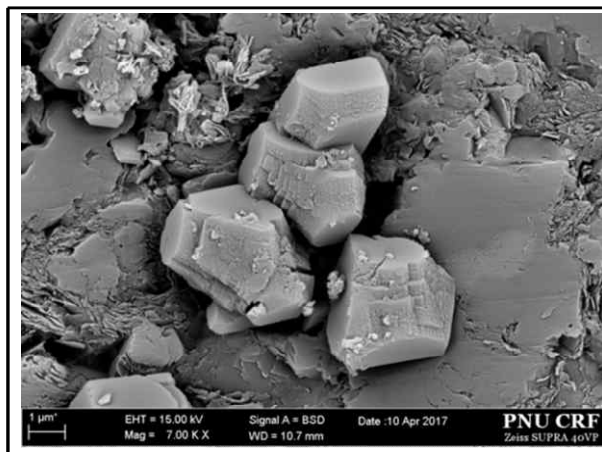
(a) 반응 전 시험체(SCD+물 반응용)



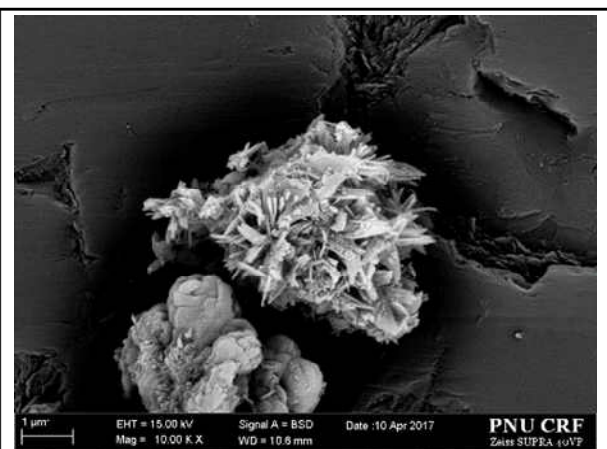
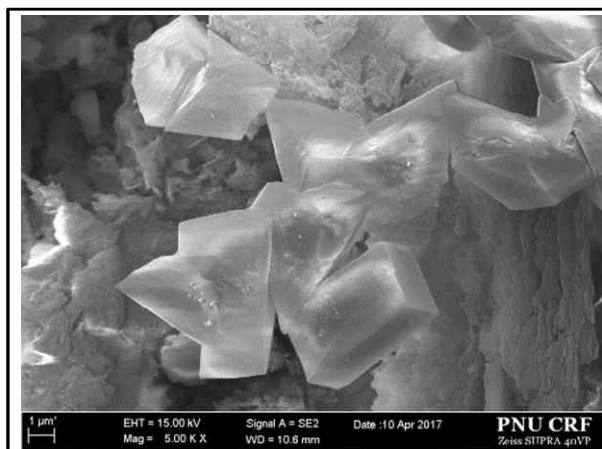
(b) 반응 후 시험체 표면 사진



(c) SCD+물 반응 후 시험체



(c) SCD 반응 후 시험체 표면의 결정 이미지 1



(d) SCD 반응 후 시험체 표면의 결정 이미지 2

[그림 21] SCD 반응에 따른 큐브형 페콘크리트 시험체의 SEM 이미지 및 표면 사진

3. 시멘트 페이스트의 중성화 반응 메커니즘

가. 실험 개요

- 순환골재의 pH를 저감하기 위한 다양한 기술 적용에 있어 가장 큰 문제점인 pH 회복에 관한 명확한 메커니즘을 확인
- 순환골재의 강알칼리성은 순환골재 표면에 부착되어 있는 시멘트 모르타르 내부에 존재하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 것으로 알려져 있음²⁵⁾. 포화상태의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액은 환경부고시 토양오염공정시험기준(ES 07302.1a, 국립환경과학원고시 제2017-22호, 2017.08)에 의하면 20℃에서 12.63 그리고 25℃에서 12.45의 pH값을 가지며, 콘크리트 내부에서 알칼리성 부동태 피막을 형성하여 철근의 부식을 방지하는 역할을 함. 뿐만 아니라 콘크리트의 pH를 높게 유지시키는 요인으로 콘크리트의 강도발현 물질인 C-S-H 또한 11 이상의 높은 pH를 가지는 것으로 알려져 있음²⁶⁾
- 시멘트 페이스트에 SCD가 접촉하게 되면, 우선적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 탄산칼슘을 석출하며, 이후 C-S-H 내부의 Ca이온이 용출되어 탄산칼슘을 생성됨. C-S-H 내부로 부터 Ca이온의 용출이 많아지면 최종적으로 hydrous silica로 변이하며, C-S-H 특유의 구조적 성질을 잃어버리게 됨²⁷⁾. 또한 대부분의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 과 CO_2 는 물에 용해된 상태로 반응을 하므로 순환골재 표면에 부착된 시멘트 페이스트의 강알칼리성이 회복되지 않는 안정적인 상태로 저감시키기 위해서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 물에 충분히 용해되는 과정과 안정적인 탄산염을 생성하기 위한 적극적인 중성화 반응이 필요함. 따라서 순환골재 pH 회복의 주된 요인인 시멘트 페이스트 성분의 존재 가능성을 감안하여 다양한 조건하에서 경화된 시멘트 페이스트와 SCD의 반응 메커니즘에 관한 검토가 요구됨

나. 시험체 제작 및 SCD 반응

(1) 시험체 제작

- SCD와 시멘트 성분 간의 중성화 반응을 집중적으로 관찰하기 위해 시멘트와 물 이외의 다른 첨가물은 사용하지 않은 시멘트 페이스트 시험체를 표 15와 같이 제작함. 시험체의 물 시멘트비(w/c)는 0.4이며, 시험체는 약 380일간 포화수산화칼슘 수용액에서 수중양생 완료함. 포화수산화칼슘 수용액에서의 양생방법을 선택한 이유는 양생과정에서 시험체의 중성화가 발생하지 않도록 하기 위함임
- 약 380일 간의 수중양생 이후 시멘트 페이스트 시험체를 파쇄하여 그림 22와 같이 Powder($\leq 1.18\text{mm}$)와 10mm(9.52mm~12.7mm)의 두 가지 입도로 분류하여 실험함. 이때 SCD 반응 전 시험체의 pH는 측정결과 약 12.5 정도의 값을 가지는 것으로 측정됨

<표 15> 시멘트 페이스트 시험체의 개요

Specimen	Size (mm)	Curing time (day)	W/C	pH
Type of powder	$\leq 1.18\text{mm}$	380	0.4	≈ 12.5
Type of 10mm	9.52 ~ 12.7mm			

25) Zhang T., Cheeseman C. R., and Vandeperre L. J. (2011). Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH). Cement and Concrete Research. v.41 n.4, pp.139-142.

26) Baur I., Keller P., Mavrocordatos D., Wehrli B., and Johnson C. A. (2004). Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research. v.34 n.2, pp.341-348.

27) Taylor HFW. Cement Chemistry. 2nd rev. ed. London: Thomas Telford; 1997.



(a) Powder 시험체

(b) 10mm 시험체

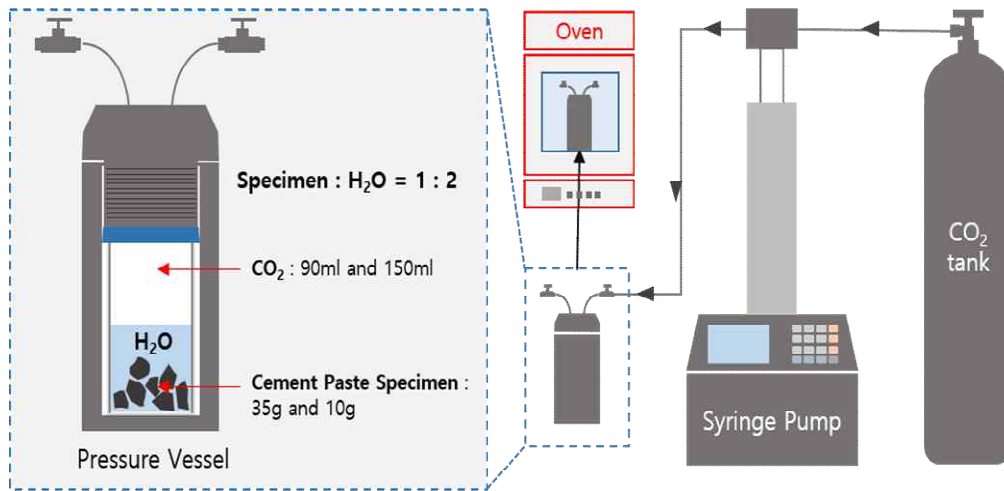
[그림 22] 시멘트 페이스트 시험체

(2) SCD 반응

- 두 종류의 시멘트 페이스트 시험체를 각각 증류수와 1:2 중량 비율로 고압용기에 넣어 고정한 후 SCD를 주입함. 이때 CO₂는 실린지 펌프(260D Syringe pump, TELEDYNE ISCO, USA)를 이용하여 일정한 압력으로 주입하였으며, CO₂가 주입된 고압용기는 압력 및 기타 물질의 누출이 없도록 고정함. 이를 오븐에서 1일(24hr) 동안 초임계상을 만족하는 온도 및 압력을 유지시키며 반응을 유도
- 고압용기 내부 시험체에 주입되는 SCD 양의 차이에 따른 중성화 반응 결과를 파악하기 위해 동일한 온도 및 압력 조건에서 시험체의 양을 각각 35g과 10g으로 구분하여 반응함. 주입되는 SCD는 35g 시험체의 경우 약 90ml(시험체 부피의 약 8배), 10g 시험체의 경우 약 150ml(시험체 부피의 약 50배)로 산정됨. 이때 SCD의 초임계 상태 유지를 위해 50℃, 100bar 조건에서 반응을 유도하였으며, 반응 온도와 SCD 주입 압력 증가에 따른 반응 변화를 측정하기 위해 80℃, 200bar 조건에서의 반응도 확인함(표 16 및 그림 23 참고)
- 시멘트 페이스트로 만들어진 powder와 10mm 형태의 두 시험체를 초순수수에 침지하여 SCD 환경에 노출한 후, 반응 전·후에 따른 시험체의 변화를 확인하기 위해 XRD(X-Ray diffractometer, Rigaku, Japan, Ultima IV), TG/DTA(Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analyzer, Bruker, Germany, TG-DTA 2020), pH(pH meter, ThermoFisher Scientific, USA, Orion StarA211) 분석을 진행함. 이후 반응에 따른 표면 미세구조 변화를 확인하기 위해 FE-SEM with EDS(Field Emission-Scanning electron microscope with Energy Dispersive Spectroscopy, Zeiss, Germany, SUPRA25) 분석을 진행함. 이때 시험체의 pH 측정은 토양오염공정시험기준에 따라 반응 완료 후 건조시킨 시험체와 증류수를 1:5의 비율로 혼합하여 용출수 추출한 뒤 측정하였으며, pH의 변화량을 확인하기 위해 10일간 측정함

<표 16> 시멘트 페이스트 시험체의 온도 및 압력에 따른 SCD 반응조건

Mass of Specimen(g)	Distilled water(g)	Injection Pressure of CO ₂ (bar)	Reaction	
			Temp.(℃)	Time(hr)
35	70	100	50	24
10	20	100	50	24
10	20	200	80	24

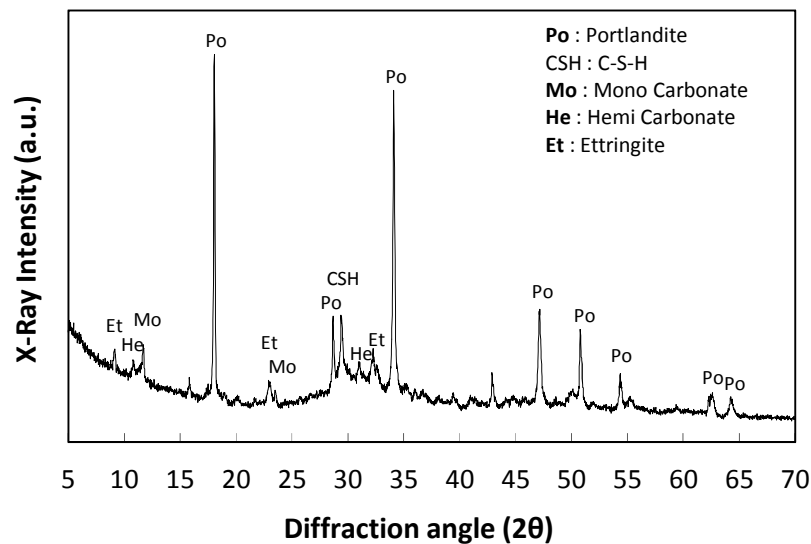


[그림 23] 시멘트 페이스트 시험체의 SCD 반응(침지반응) 모식도

다. 실험 결과

(1) XRD 분석

- SCD에 의한 시멘트 페이스트의 중성화 반응을 확인하기 위한 대조군으로 SCD에 노출되지 않은 시멘트 페이스트 시험체의 XRD를 확인한 결과, 충분한 양생기간으로 인해 C-S-H의 peak가 관찰됨. 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite) 및 ettringite, monocarbonate의 존재도 확인됨. 현재 생산되는 포틀랜드 시멘트에 일정부분 혼입된 calcite 존재는 C-S-H의 피크와 겹쳐 명확하게 확인되지 않았으나 소량 존재하는 것으로 사료됨. 이는 TG/DTA를 이용한 정량분석을 통해 명확히 검증하고자 함

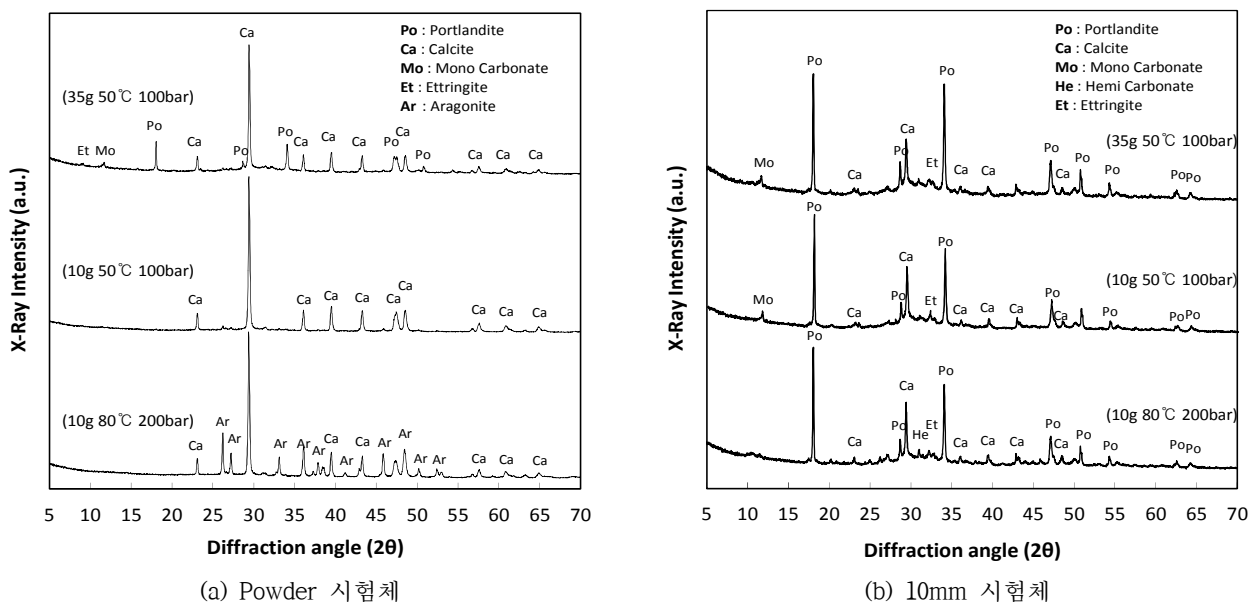


[그림 24] SCD 반응을 하지 않은 시멘트 페이스트의 XRD patterns

- Powder 형태의 시멘트 페이스트 시험체 10g을 SCD와 반응 시킨 결과, 온도와 압력이 각각 50°C -100bar, 80°C -200bar인 조건에서 hemicarbonat(약 10.78°), monocarbonate(약 11.67°), ettringite(약 9.09°)와 같은 calcium aluminate 수화물의 peak과 portlandite의 peak가 모두 사라진 것으로 확인됨. 50°C -100bar 조건에서는 calcite의 peak만 관찰되었으며, 80°C -200bar 조건에서는 calcite(약 29.4°)와 탄산칼슘의 또 다른 결정상인 aragonite(약 26.2°)의 peak만 관찰됨. 또한, 모든 powder 형태의 시멘트 페이스트의 $25\sim 35^\circ$ 영역에서 관찰되었던 amorphous band가 SCD와의 반응 후 사라진 것을 확인할 수 있음. 이는

높은 결정성을 가지는 calcite의 대량생성에 의한 영향으로 보이나, C-S-H의 반응에 의한 결과일 가능성도 함께 존재함

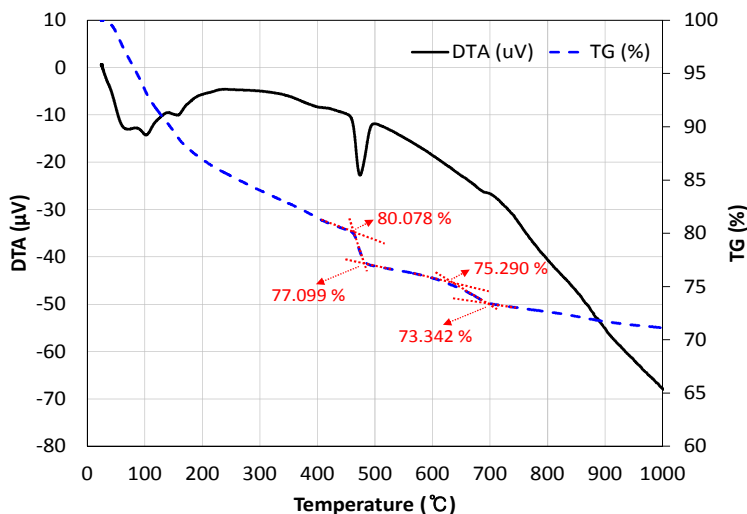
- Powder 형태의 시멘트 페이스트 시험체 35g을 50℃-100bar에서 SCD와 반응시켰을 때에는 반응 후에도 여전히 calcium aluminate와 portlandite의 peak들이 존재하였음. 이는 10g의 시험체 반응과 비교해볼 때, 반응을 위한 SCD의 주입량이 부족하여 calcium aluminate와 portlandite가 모두 반응하지 못하고 잔존하는 것으로 판단됨. 반면 10mm 형태의 시멘트 페이스트 시험체를 SCD와 반응 시켰을 경우에는 온도 및 압력 조건에 관계없이 모두 portlandite peak와 calcium aluminate의 minor peak들이 여전히 존재하는 것으로 나타남. 이는 잘 수화된 시멘트 페이스트 내부 미세구조를 통해 SCD가 침투하기 위해서는 적어도 24시간 이상의 시간이 필요하다는 것을 의미함



[그림 25] SCD 반응에 따른 시험체의 XRD patterns 변화

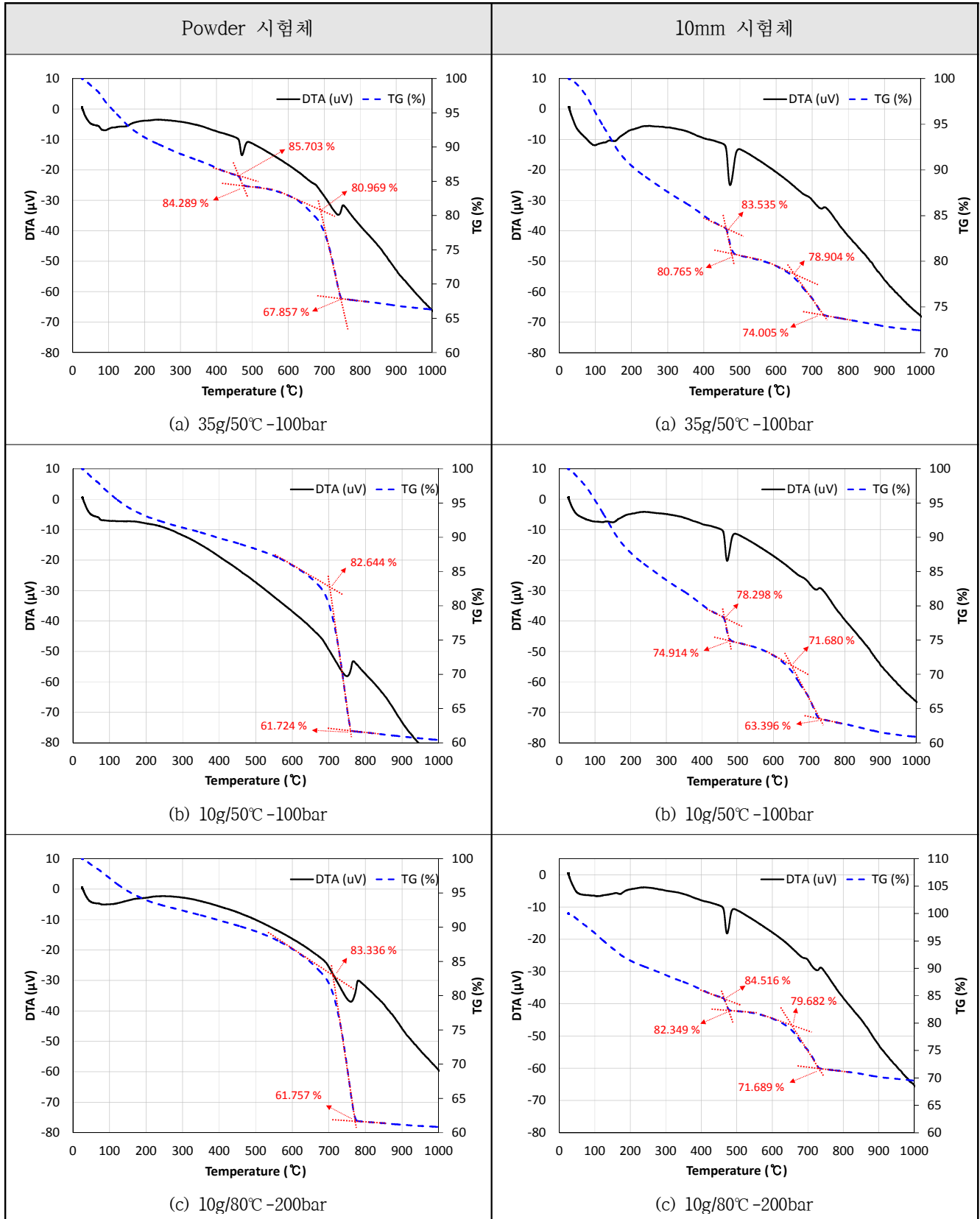
(2) TG/DTA 분석

- 시차열과 열중량 분석(TG/DTA)을 활용하여 온도상승에 따른 중량 및 열량 변화를 파악하고 시험체 내의 portlandite의 중량감소 및 탄산칼슘(calcite과 aragonite)의 생성량을 정량적으로 확인하고자 함



[그림 26] SCD 반응 전 시멘트 페이스트의 TG/DTA 그래프

- SCD 반응 전 시멘트 페이스트 시험체의 TG/DTA 시험결과, 시험체 내에 portlandite가 존재하며, 이는 450-550℃ 온도 구간에서 H₂O가 증발함에 따라 약 2.98%의 무게변화를 발생시키는 것으로 확인됨. 600-800℃ 온도 구간에서는 CO₂가 증발함에 따라 약 1.95%의 중량 감소가 발생하였는데, 이는 SCD 반응 전 시멘트 페이스트 시험체 내에 소량의 calcite가 존재하고 있었다는 것을 의미함



[그림 27] SCD 반응 후 powder 및 10mm 시멘트 페이스트의 TG/DTA 그래프

- 10mm 형태 시험체의 경우 SCD와 반응 후에도 여전히 450-550℃ 온도 구간에서 중량변화가 발생하는 것으로 볼 때 portlandite가 남아있는 것을 알 수 있으며, 시험체 중량변화율은 약 2.17~3.38% 범위로 확인됨. 이때의 중량 변화에 따른 감소율 즉, 정성적인 양의 경우 시험체의 공극 및 미세구조에 따른 불균질성(분석용 샘플 채취부분의 차이, 미세균열의 유무 등)으로 인해 발생된 오차로 인한 것으로 판단됨
- Powder 형태 시험체의 경우, SCD와 반응 시킨 후 35g 시험체에서는 일부 portlandite가 잔존해 있는 것으로 확인(중량 감소율 약 1.41%)됨. 반면, 10g 시험체에서는 50℃-100bar와 80℃-200bar 두 반응조건 모두 450~550℃의 온도 범위에서 portlandite의 중량감소가 확인되지 않았음. 이는 시멘트 페이스트 내부의 portlandite가 SCD와 모두 반응하여 calcite 형태로 변환된 것으로 판단됨
- 시험체 내부의 H₂O 및 CO₂ 증발에 의한 중량 변화율을 이용하여 SCD 반응에 따른 잔존 portlandite 양과 생성된 calcite 양을 계산한 결과 값은 다음 표 17과 같음

<표 17> Calcium hydroxide 존재량 및 calcium carbonate 생성량

Type	SCD reaction	Weight reduction rate (%)		Variation of Calcium hydroxide (%)	Production amount of Calcium carbonate (%)
		at 450-550℃	at 600-800℃		
Without SCD treatment		2.979	1.947	12.247	4.430
Powder	35g-50℃ -100bar	1.414	13.113	5.813	29.829
	10g-50℃ -100bar	-	20.919	-	47.586
	10g-80℃ -200bar	-	21.579	-	49.088
10mm	35g-50℃ -100bar	2.770	4.899	11.388	11.144
	10g-50℃ -100bar	3.384	8.283	13.912	18.843
	10g-80℃ -200bar	2.167	7.993	8.909	18.181

- SCD와 반응하지 않은 시험체의 portlandite 존재량은 약 12.25%이며, calcite는 4.43% 존재하는 것으로 확인됨. 이때 powder 형태의 시험체는 SCD 반응 후에 대부분 calcite 생성량이 현저하게 증가하는 것으로 확인됨. 특히, 반응을 위해 주입되는 SCD 양을 증가시킨 50℃-100bar와 80℃-200bar 조건에서 portlandite 존재량은 거의 확인되지 않았으며, 이때 생성된 calcite는 40%를 상회하는 것으로 나타남. 기존에 존재하던 portlandite의 양보다 많은 양의 calcite가 생성된 것은 calcium aluminate 수화물 및 C-S-H의 Ca 성분 용출로 인한 추가 반응의 결과로 사료됨
- 이에 반해 10mm 형태 시험체의 경우, SCD 반응에 따라 calcite는 10~18% 생성되었으나 내부의 portlandite는 모두 소모되지 못하고 여전히 잔존해있는 것으로 확인됨. 이와 같이 시멘트 페이스트 시험체와 SCD의 반응 메커니즘을 판단해 볼 때, SCD를 시험체의 약 50배 이상 주입하여 50℃-100bar와 80℃-200bar 조건에 적용하였을 때 중성화 반응의 촉진 가능성이 나타났으며, 추후 최적의 반응을 이끌어 낼 수 있는 재료/CO₂의 비율을 도출하게 되면 SCD 중성화처리 공정의 효율성을 도모할 수 있을 것으로 사료됨

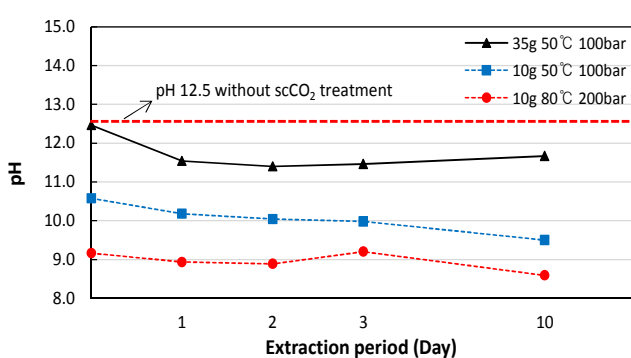
(3) pH 용출 분석

○ 분석조건

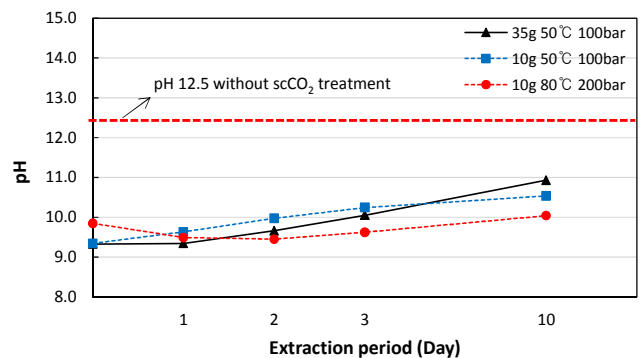
- SCD 반응완료 후 건조시킨 시험체를 초순수와 1:5 중량비로 혼합하여 용출수의 pH를 측정
- pH 측정구간 : SCD 반응 직후, 1일(24hr), 2일(48hr), 3일(72hr)과 10일(240hr) 후로 구분

○ Powder 형태 시험체를 SCD와 반응 후 pH를 측정한 결과, 10일 경과 후 모든 시험체의 pH는 SCD와 반응하지 않은 시험체 pH 12.50 보다 감소하는 것으로 확인되었으며 측정 pH의 추이도 감소하는 경향을 보임(그림 28 참고). 35g-50℃-100bar의 조건에서 반응시킨 시험체의 경우, SCD 반응직후 pH 12.46으로 측정되었으며 1일 경과 후 11.54로 pH가 다소 낮아지는 경향을 보였으나 시간이 경과함에 따라 pH 11.67로 알칼리성이 일부 회복되는 것으로 확인됨. 10g-50℃-100bar 반응 조건의 시험체는 반응직후, 35g을 반응시켰을 때 보다 현저히 낮은 pH 10.58로 측정됨. 이후 pH는 지속적으로 감소하여 10일 경과 후에는 pH 9.50로 측정되어 SCD와 반응하지 않은 시험체의 pH와 비교할 때 24% 저하된 것으로 나타남

○ 이와 같이 적극적인 SCD 반응에 따라 portlandite가 모두 소모된 이후에도 불구하고 pH가 10.58~9.50으로 유지되는 것은 시멘트 페이스트 내부에 높은 pH를 유지시키는 다른 성분이 존재하기 때문임. 10g-80℃-200bar 반응 조건의 시험체는 SCD 반응직후 pH가 9.16으로 가장 낮게 측정되었으며, powder 형태의 시험체 중에서 초기 반응이 가장 활발하게 진행된 것으로 판단됨. 이후 2, 3일 경과시까지 점진적으로 pH가 저하되었으나, 3일 경과 시점에서 pH가 다소 상승되는 것으로 확인됨. 그러나 10일 경과시 종래에는 pH 8.59로 9 이하의 가장 낮은 pH값을 발현함. 50℃-100bar의 조건에서 보다 80℃-200bar의 조건에서 pH가 약 1만큼 낮게 측정된 것은 portlandite 이외에 시멘트 페이스트의 pH를 높게 유지시키는 다른 성분이 SCD와의 반응을 통해 소모된 것으로 판단되며 이는 C-S-H일 것으로 판단됨



(a) Powder specimen



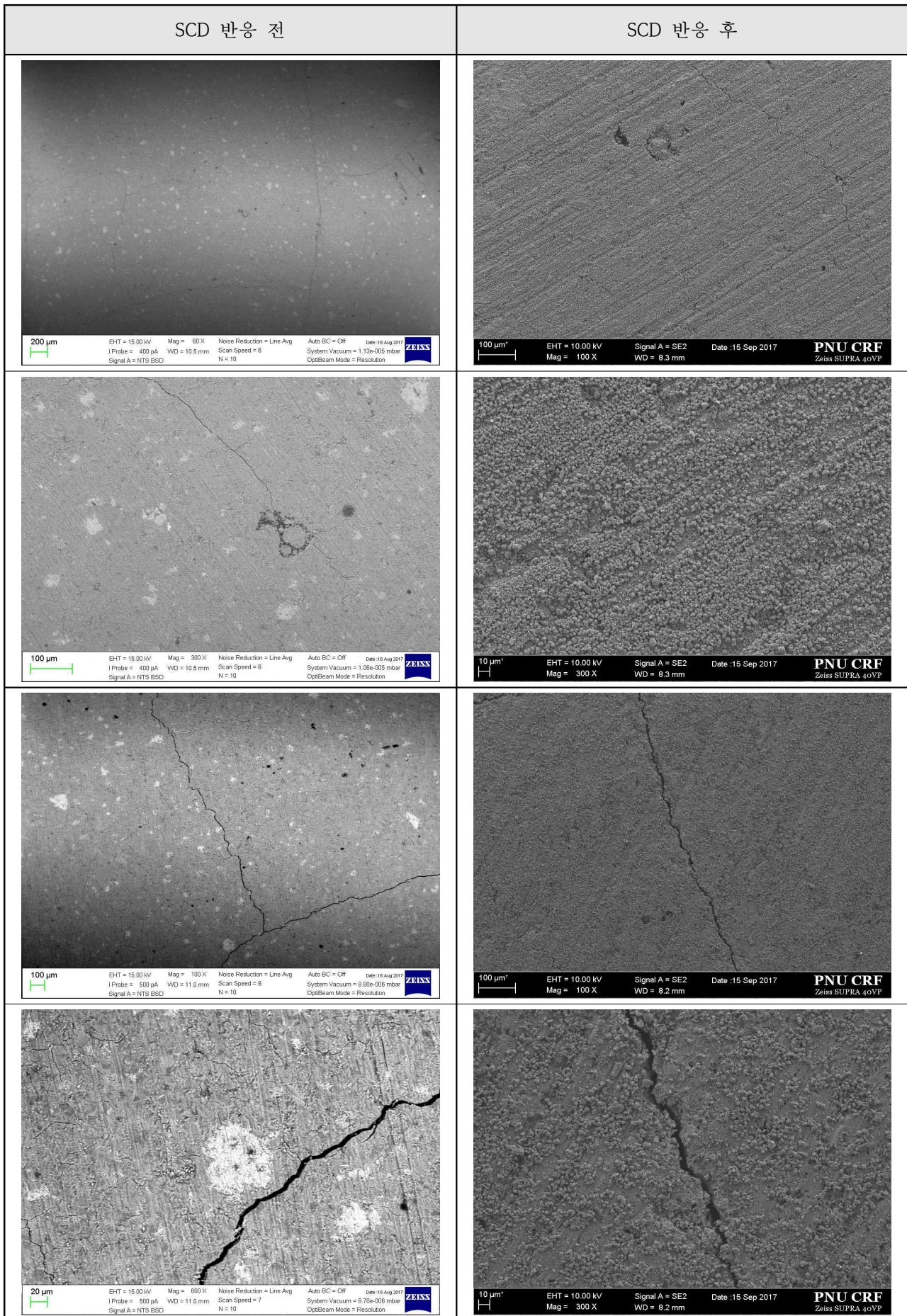
(b) 10mm specimen

[그림 28] SCD 반응에 따른 시멘트 페이스트의 pH 변화

○ 10mm 형태의 시험체를 SCD와 반응시킨 뒤 pH를 측정한 결과, powder 형태의 시험체와 마찬가지로 모든 시험체의 pH는 SCD 반응 전 대비 감소되는 것으로 확인됨. 하지만 반응 초기의 낮은 pH에 반해 10일 경과 후 pH는 10.04~10.93으로 다소 높게 측정됨. 이는 초기 반응에서 시험체의 표면부분만 급속히 중성화되었다가 시간 경과에 따라 시험체 내부에 존재하는 중성화되지 않은 portlandite 및 수화물들이 용출되어 점차적으로 pH가 증가하는 것으로 판단됨. 이러한 pH 증가 추이를 볼 때 10일 이후의 기간이 경과시에는 더 많은 알칼리성을 회복할 것으로 사료됨

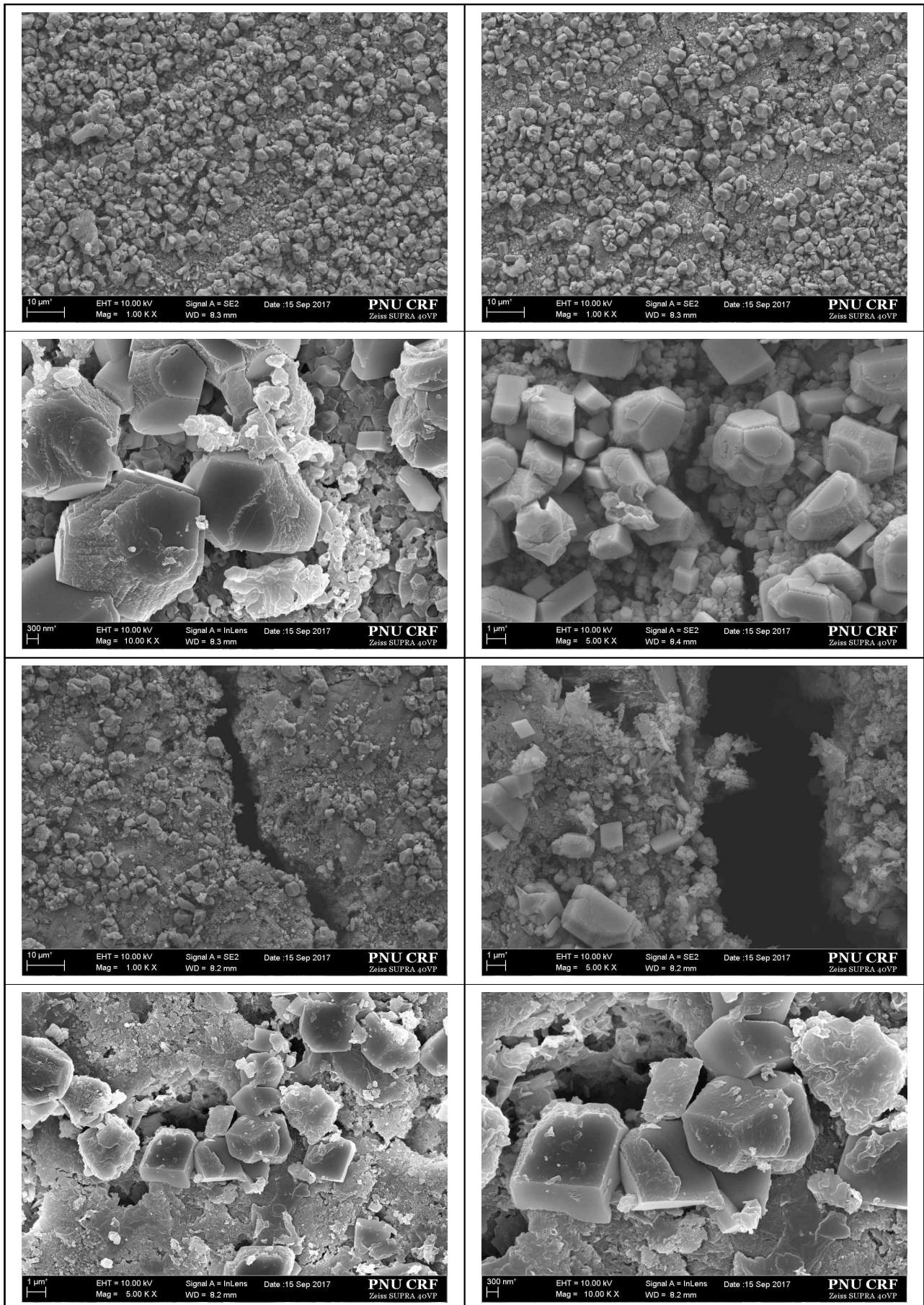
(4) SEM 및 EDS 분석

○ 50℃ -100bar 조건에서 시험체의 미세구조 변화 관찰 및 표면 성분 분석(그림 29 참고)

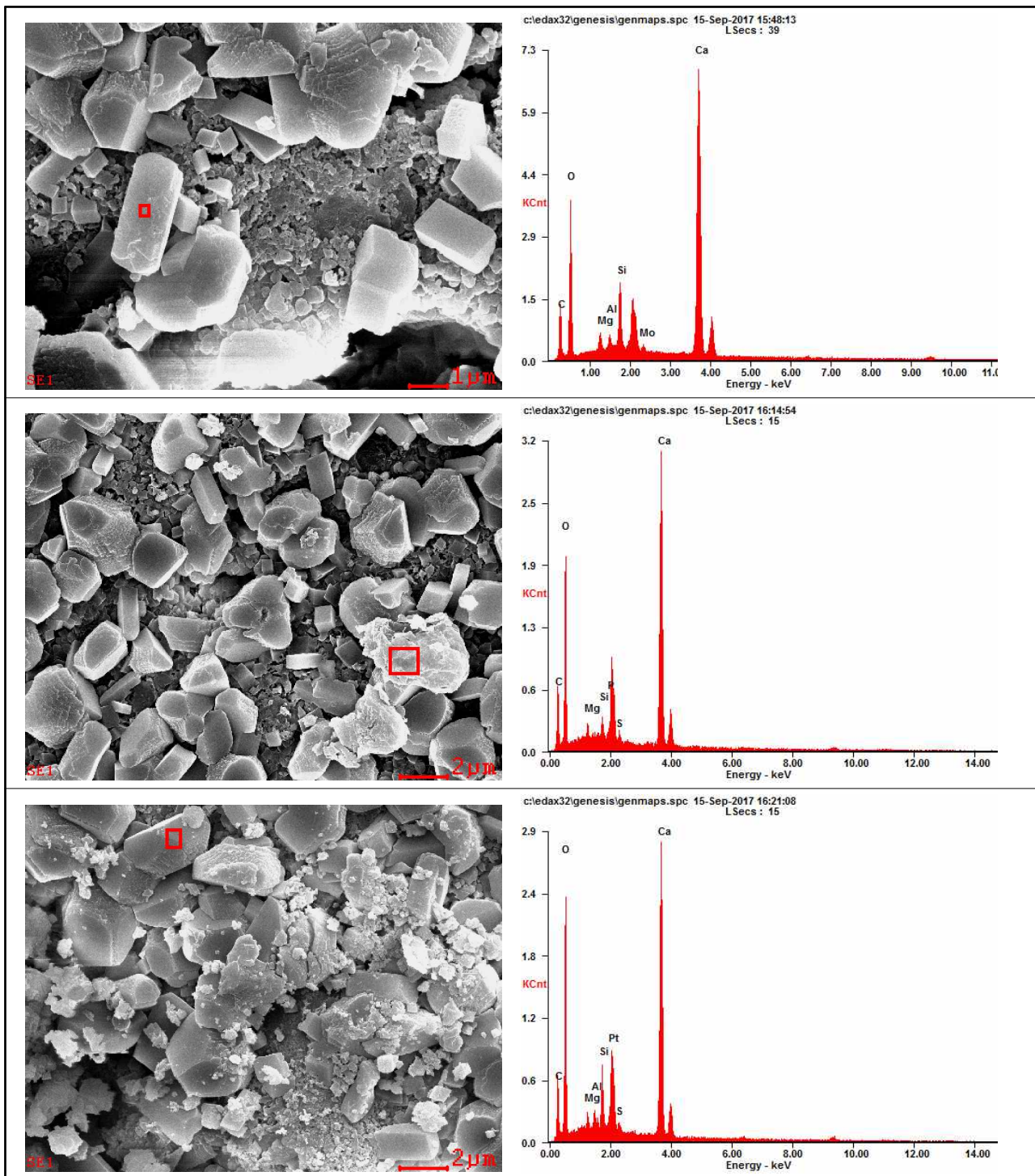


[그림 29] 50℃ -100bar 반응조건에서 10mm 시멘트 페이스트 시험체의 미세구조 변화

○ SCD 반응에 따른 시험체의 미세구조를 확인한 결과, 그림 30와 같이 시험체 표면에 탄산칼슘 결정이 생성 확인됨에 따라 EDS를 통해 성분을 추가 검토



[그림 30] 10mm 시험체의 표면 미세구조 확대 이미지



[그림 31] 10mm 시험체의 표면 미세구조 EDS분석

라. 결과

- 시멘트 페이스트와 SCD 반응결과, SCD 주입량이 많을수록 반응은 활발하게 일어났으며 powder 형태의 시멘트 페이스트가 10mm 형태 시멘트 페이스트에 비해 중성화 반응의 양이 큰 것으로 나타남. 이는 10mm 시멘트 페이스트의 경우 시험체 표면에서 SCD와의 반응으로 급격히 생성된 calcite 결정에 의해 미세공극과 미세균열이 메워져 SCD가 시멘트 페이스트의 미세구조 내부로 충분히 침투할 수 없었기 때문으로 사료됨
- 시험체 내부의 H₂O 증발에 의한 중량 변화율을 이용하여 SCD 반응에 따른 잔존 Ca(OH)₂ 양을 추정한 결과, powder 형태의 시험체는 SCD 반응 후에 상당량의 Ca(OH)₂가 사라지는 것으로 확인됨. 특히, SCD 양을 증가시킨 50℃-100bar와 80℃-200bar 반응조건에서 Ca(OH)₂ 존재량은 거의 확인되지 않음

- 시험체 내부의 CO_2 증발량에 의한 중량 변화율을 이용하여 SCD 반응에 따른 잔존 CaCO_2 양을 추정한 결과, powder 형태의 시험체는 SCD 반응 후에 다량의 CaCO_2 가 생성되는 것으로 확인됨. 특히, powder type의 시멘트 페이스트가 반응 후 생성한 CaCO_3 의 양이 40% 이상이며, 이는 SCD와 반응하기 전의 Ca(OH)_2 의 양의 2.5배 이상인 점을 고려할 때, 상당량의 CaCO_3 는 칼슘 알루미네이트 수화물 및 C-S-H로부터의 Ca 용출로 인한 중성화반응의 결과로 판단됨
- SCD 반응에 따른 시멘트 페이스트 시험체의 pH 변화를 확인한 결과, 모든 시험체의 pH는 반응 전 대비 감소되는 것으로 측정됨. 특히 powder 형태 시험체의 경우, SCD 주입량을 증가시킨 50°C -100bar와 80°C -200bar 조건에서 pH는 9.50, 8.59로 가장 낮게 측정되었으며, 시간 경과에 따른 pH 상승도 없는 것으로 확인됨. 반면, 10mm 형태 시험체의 경우, 반응 초기의 낮은 pH에 반해 시간경과에 따른 pH 변화 추이를 볼 때 지속적인 알칼리성 회복이 나타날 것으로 판단됨

4. Kinetic 효과를 고려한 SCD 처리 순환골재의 대형 칼럼 용출실험

가. 실험 개요

- 3장 선행 연구과정에서 SCD 반응 배치실험을 통하여 용존 CO₂의 반응으로 순환골재 및 폐 콘크리트의 pH가 저감(중성화)되는 것을 확인하였으며, 순환골재의 주된 중성화 메커니즘을 규명하였음
- 배치실험의 경우 SCD 반응이 거의 평형상태(equilibrium status)에서 이루어지는 것을 감안하여, 본 실험에서는 실제 SCD 처리 현장 조건과 유사한 비평형(non-equilibrium) 조건에서 kinetic 효과를 고려한 대형 연속 칼럼 용출실험을 수행함
- 본 실험은 SCD로 중성화 처리한 순환골재의 pH 저감 효과를 실제 현장의 수계(강우 포함) 용출 환경과 유사한 조건에서 규명함
- 배치실험에서 입증된 SCD로 처리한 순환골재의 pH 저감 효과가 비평형 조건에서도 동일하게 구현되는가를 검증하고자 함
- 입자 크기가 다른 2종류의 순환골재를 SCD로 24hr 반응시킨 후 대형 칼럼에 충전하여 용출 실험을 수행함

나. 실험 방법

(1) SCD + 증류수 + 순환골재 반응에 의한 골재의 중성화 처리

- 칼럼실험을 위하여 국내 순환골재 처리업체로부터 제공받은 ① 순환 굵은골재(굵은입자 골재 주변에 모르타르가 결합된 복합 순환골재로 입자직경 13~20mm: 이후 “순환 굵은골재”로 표기)와 ② 순환 잔골재(골재 크기가 작고, 순환 굵은골재 보다 결합된 콘크리트 비율이 높은 복합 순환골재로 입자직경 5~10mm: 이후 “순환 잔골재”로 표기)를 사용 (그림 32 참조)
- 대형 칼럼실험을 위해 다량의 순환골재를 SCD로 처리해야하므로 내부 용량이 75L인 원통형 스테인레스강철 고압탱크(내부 반지름 20cm, 높이 60cm)를 사용하여, 순환 굵은골재의 경우 골재 24Kg + 증류수 48L + SCD 17L를 100 bar/50℃ 조건에서 24hr 반응시켰고, 순환 잔골재의 경우 골재 27Kg + 증류수 54L + SCD 10L로 동일조건에서 반응시킴
- 24hr 동안 반응시킨 골재 시료는 물과 분리한 후 50℃ 오븐에서 약 일주일간 건조시킴



[그림 32] 대형 칼럼실험에 사용한 두 종류의 순환 골재 사진



(a) 골재 중성화 실험에 사용된 반응탱크



(b) 반응탱크 내부



(c) SCD 반응 후 용액과 분리된 탱크 내부의 순환골재



(d) SCD 반응시킨 순환골재 시료를 오븐에서 건조

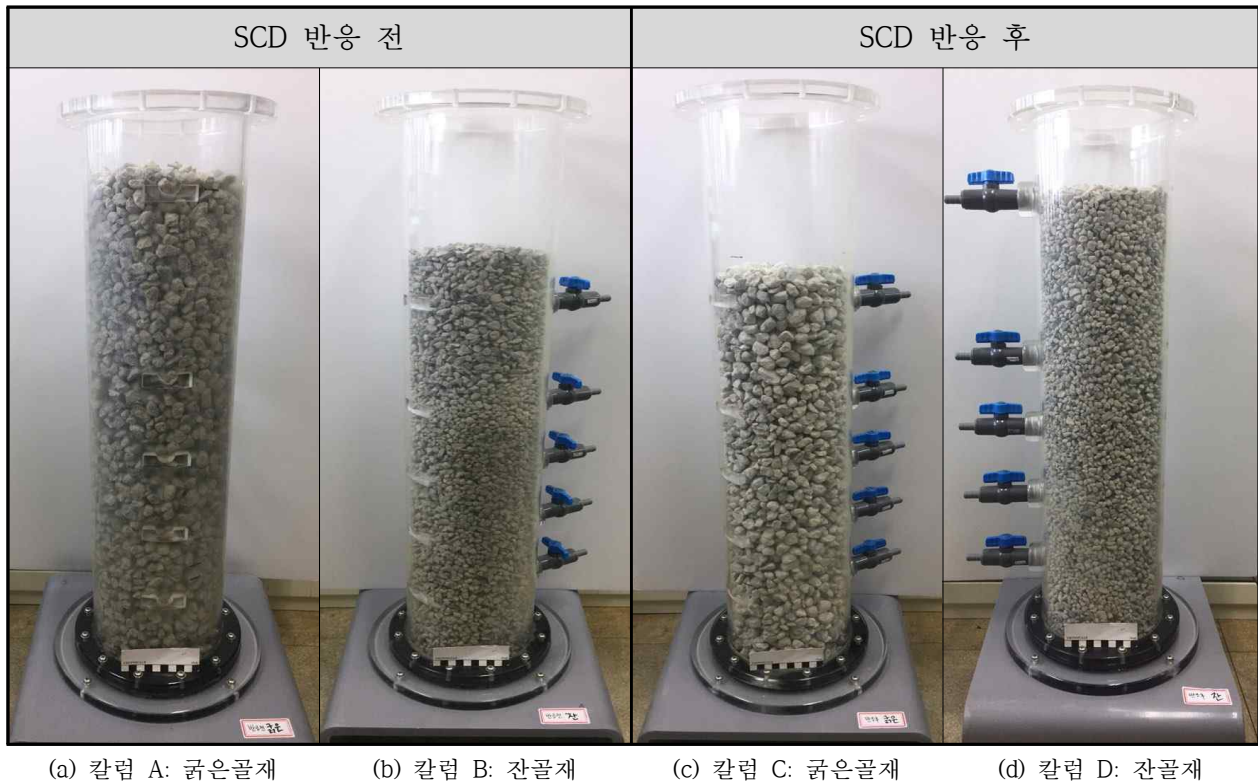
[그림 33] 중성화 실험에 사용된 반응탱크와 건조한 순환골재 시료

(2) 대형 칼럼 용출실험

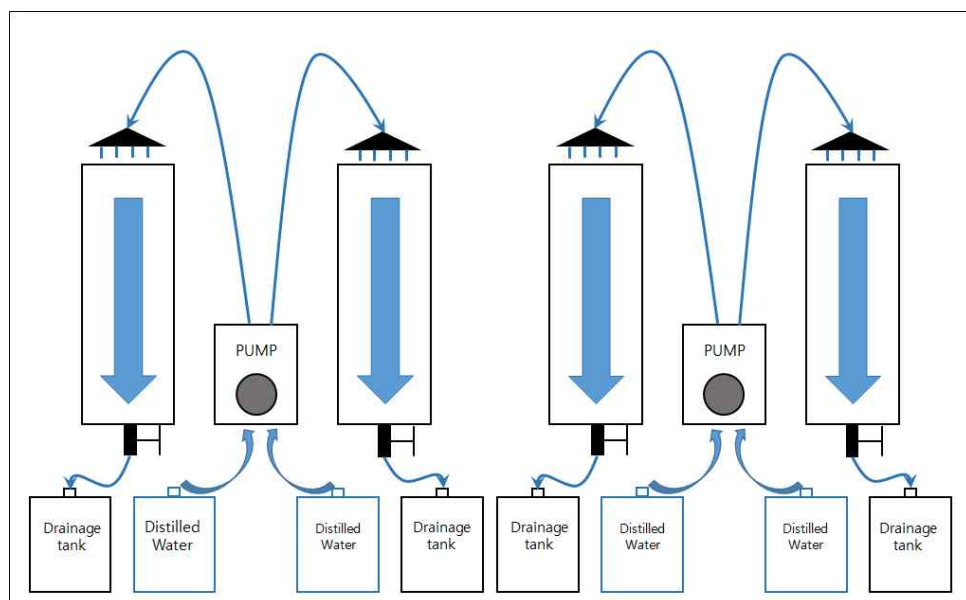
- 용출실험을 위해 아크릴로 대형 칼럼(내부지름 16cm, 높이 1m인 원통형) 4개 제작
- 칼럼 상부에는 용액을 균등하게 주입하기 위한 스프레이 주입부가 설치되어 있으며, 칼럼 벽면과 하부에는 용액 시료 채취가 가능한 시료 채취 밸브가 균일한 간격으로 설치되어 있음. 칼럼 하부는 용출액을 저장하는 저장조로 연결됨
- 이후 골재시료를 칼럼의 약 60cm 높이까지 충전(그림 34 참조)
 - 칼럼 A : 중성화 반응시키지 않은 순환 굵은골재로 충전
 - 칼럼 B : 중성화 반응시키지 않은 순환 잔골재로 충전
 - 칼럼 C : 중성화 처리한 순환 굵은골재로 충전
 - 칼럼 D : 중성화 처리한 순환 잔골재로 충전
- 골재시료를 채운 부피는 12L로 모두 동일하나, 중량은 상대적으로 공극률이 높은 굵은골재가 17Kg, 공극률이 낮은 잔골재는 18Kg이 채워짐
- 순환골재의 평균 비중을 2.5라고 가정하고 골재가 채워진 공극의 부피를 약 5L로 계산하는 경우, 6시간 만에 골재사이의 공극에 물이 가득 채워질 조건으로 설정. 2차 증류수를

15ml/min으로 일정하게 down-flow(하향) 방식으로 칼럼 상부에 설치된 스프링클러를 통하여 일정하게 주입(그림 35 참조). 칼럼 용출실험에 사용된 총 증류수량은 220L이며, 이는 연평균 강수량(1,500~1,900mm)을 기준으로 약 6년간에 해당되는 강수량임

- 칼럼 상부로부터 충전된 순환골재를 통과하여 하부로 유출되는 유출액을 칼럼 하부 물시료 채취 밸브를 통해 일정 시간 간격으로 채취하여 용출수의 pH와 용존 양이온 농도를 분석. 칼럼 하부로부터 유출된 모든 용출액은 저장탱크에 저장하여 pH와 용존 양이온 농도를 측정하고, 용출액의 평균 pH와 양이온 농도를 측정함



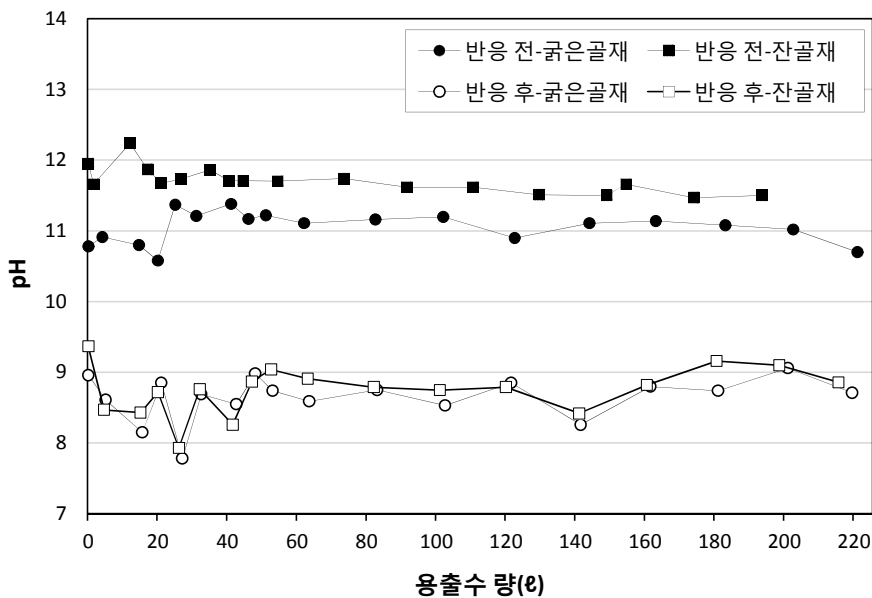
[그림 34] 대형 칼럼 용출실험을 위해 칼럼 내부에 충전된 골재 시료



[그림 35] 대형 칼럼 용출실험 모식도

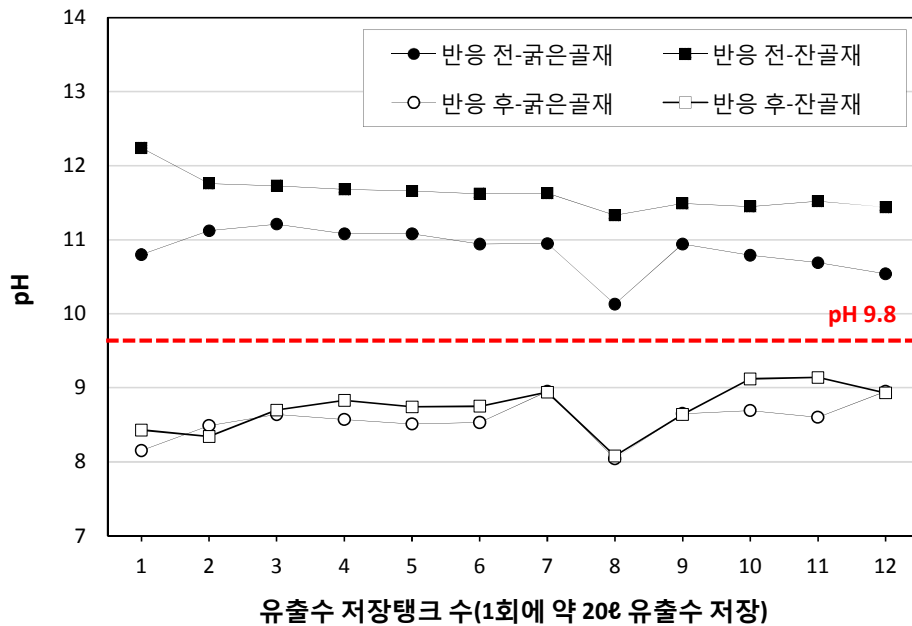
다. 실험 결과

- SCD를 이용하여 중성화 처리한 순환 굵은골재와 순환 잔골재로 충전한 칼럼 하부로부터 채취한 용출수의 pH 값을 중성화 처리를 하지 않은 결과와 비교하여 그림 36에 나타냄
- 중성화 처리하지 않은 순환 굵은골재로 충전된 칼럼의 경우 용출수의 pH는 초기에는 pH 10.8을 나타내다가 약간 증가하여 최대 11.4를 정점으로 감소하여 10.9-11.2를 유지함
- 중성화 처리하지 않은 순환 잔골재로 충전된 칼럼의 경우, 용출수의 pH는 11.5-12.2 범위를 나타내어 순환 굵은골재의 경우보다 높게 유지되었는데, 이는 순환 잔골재에 결합된 콘크리트의 양이 순환 굵은골재 보다 많고, 체적당 입자 표면적이 넓기 때문임
- 중성화 처리를 하지 않은 순환 골재의 경우 입자 크기와 관계없이 용출수의 pH가 법적기준인 pH 9.8보다 매우 높게 나타났으며, 이는 배치실험 결과와 유사함
- 반면에 SCD로 중성화 처리한 순환 굵은골재로 충전된 칼럼의 경우, 용출수의 pH는 초기 9.0을 나타내고 약간 감소하여 최저 7.8를 저점으로 다시 증가하여 8.3-9.1 범위를 나타냄
- 중성화 처리한 순환 잔골재의 경우, 용출수의 초기 pH는 9.4로 순환 잔골재보다 높게 나타났으나, 약간의 감소(최저점 pH 7.8)와 증가를 반복하면서 8.3-9.1 범위를 유지함
- 중성화 처리한 순환골재 용출수는 굵은골재와 잔골재의 차이가 거의 없이 pH 9.8 이하로 유지되어, SCD를 이용한 순환골재 중성화 처리(24hr 반응)는 kinetic 효과를 고려한 경우에도 효과가 높은 것으로 밝혀짐

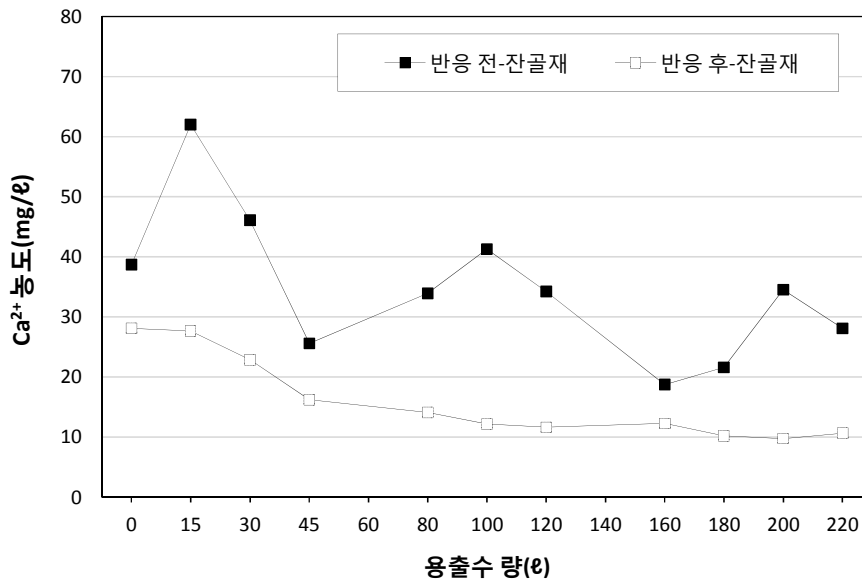


[그림 36] 순환골재로 충전한 대형 칼럼 용출수의 pH

- 칼럼 하부로부터 유출된 용출액이 저장된 저장탱크 내 용출액의 pH 변화를 그림 37에 나타내었음(저장탱크 개수별 약 20L 용량의 유출수 평균 pH 변화를 나타낸 결과임)
- 칼럼으로부터 유출된 용출액의 평균 pH는 처리하지 않은 순환 잔골재의 경우 pH 11.5 내외를 유지하였으며, 순환 굵은골재의 경우 pH 11.0을 유지하여 평균 용출액의 pH도 9.8 보다 높게 나타남
- 중성화 처리한 순환골재의 경우 용출액의 평균 pH는 8.1-9.1 범위를 유지하는 것으로 나타나 법적기준인 pH 9.8보다 낮게 유지되었으며, 24hr 중성화 처리에 의한 순환골재의 pH 저감 효과가 있는 것으로 밝혀짐



[그림 37] 칼럼 유출수의 평균 pH 변화(탱크에 저장된 용출수의 평균 pH)



[그림 38] 순환 잔골재로 충전한 대형 칼럼 유출수의 Ca²⁺ 농도 변화

- 대형 칼럼실험에서 순환 잔골재와 접촉한 유출수의 Ca²⁺ 농도 변화를 그림 38에 나타냄
- 중성화 처리하지 않은 순환 잔골재의 경우, 용출수의 Ca²⁺ 농도는 60~20mg/L 범위를 유지하며 비교적 높은 농도를 나타내었으나, 중성화 처리를 한 순환 잔골재의 경우 유출수의 농도는 초기를 제외하고는 15mg/L 이하를 유지함(최저 농도 : 9.8mg/L)
- 이러한 결과는 순환골재에 포함된 콘크리트의 주성분인 Ca(OH)₂의 용출에 의한 Ca²⁺ 농도 증가가 SCD로 중성화 처리를 한 경우 중성화 처리를 하지 않은 경우보다 낮다는 것을 의미하며, 중성화 처리에 의해 형성된 탄산칼슘이나 다른 규산염광물에 의해 순환골재로부터의 Ca²⁺ 용출이 감소하는 배치실험 결과와도 일치함
- 대형 칼럼 용출실험 결과로부터, SCD를 이용한 순환골재의 중성화 처리는 비평형 반응 조건에서도 순환골재의 pH 저감을 효과적으로 일으킬 수 있음을 확인하였으며, 이 결과는 현장에서 다량으로 처리한 순환골재의 경우에도 강우 등과 접촉하여 발생하는 용출수의 pH를 법적 기준인 pH 9.8 이하로 저감할 수 있음을 의미함

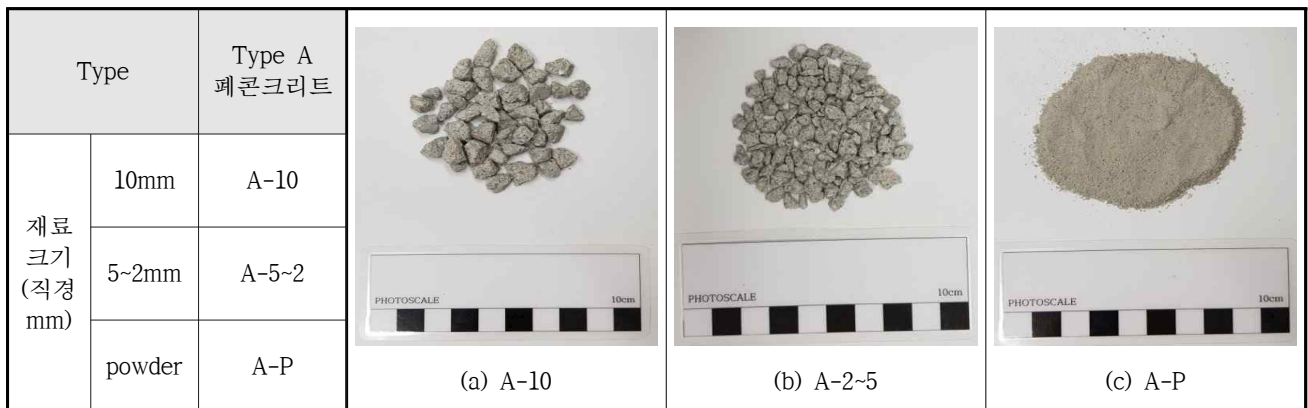
5. 폐콘크리트 중성화 처리 시간 단축 실험

가. 실험 개요

- 3장 1절에서 순환골재 및 폐콘크리트 시험체에 물과 SCD를 반응키는 중성화 배치실험 결과, 반응시간이 24hr(1일)인 경우, 처리 후 순환골재와 폐콘크리트 용출수의 pH를 법적 기준인 pH 9.8 이하로 저감시킬 수 있음을 입증하였음
- 실제 중성화 처리 현장에서 SCD-골재-물 반응을 24hr 지속하는 것은 경제적, 기술적 측면에서 상용화에 제한이 있으므로 본 실험에서는 용출수의 pH를 9.8 이하로 저감시킬 수 있는 최소 반응시간을 결정하는 배치실험을 추가로 수행하였음

나. 실험 방법

- 3장 1절에서 배치실험에 사용한 폐콘크리트(type A), 순환 굵은골재(type B), 순환 잔골재(type C)중에서, 물과 반응 시 용출수의 pH 상승이 가장 높고, pH 상승의 주요 원인인 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 비율이 가장 높은 폐콘크리트(type A) 시료를 이용하여 실험을 수행함
- 폐콘크리트는 그림 39와 같이 입도별로 각각 평균 직경 10mm, 직경 2~5mm, 분말형(powder)으로 분류한 후, 각 입도별로 중성화 반응실험을 수행함(입자별 3 종류 폐콘크리트 시료에 대한 중성화 반응실험)

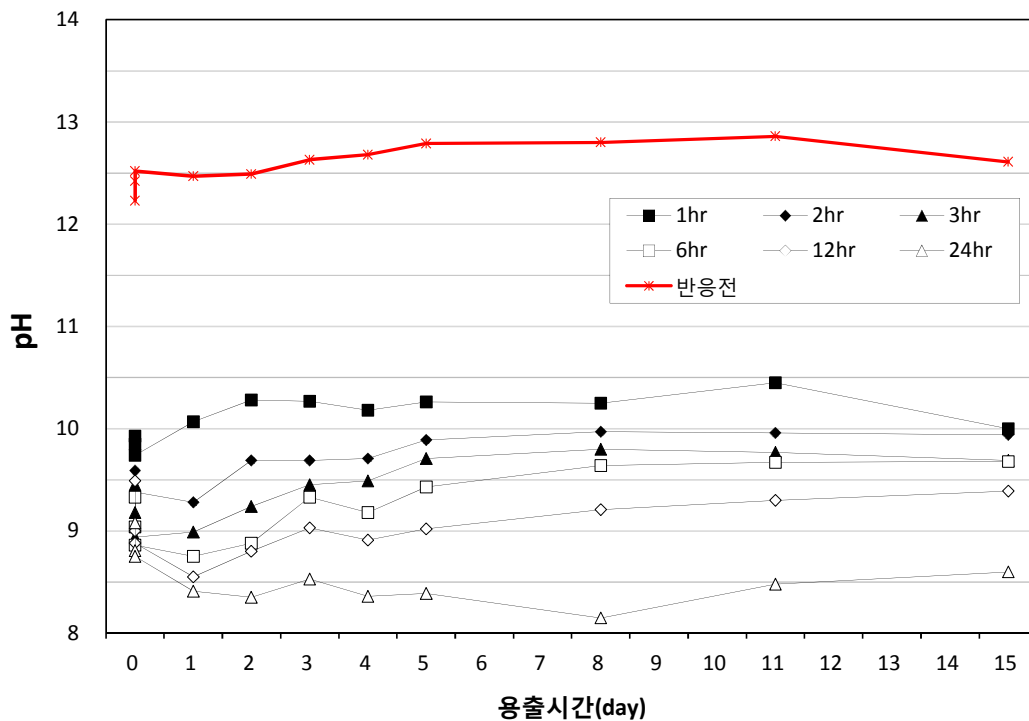


[그림 39] 폐콘크리트 유형별 분류

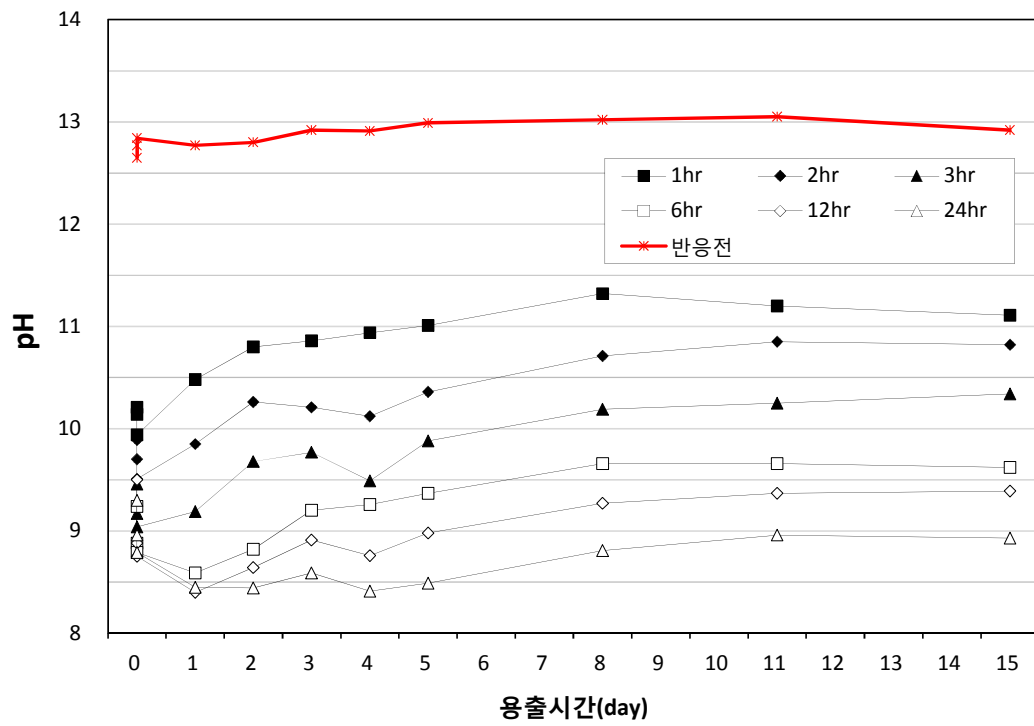
- 3장 1절에서 수행한 실험들과 같은 방법으로 폐콘크리트 시료 35g, 물 70ml를 teflon 비이커(100ml 용량)에 넣고, 고압용기(스테인레스강철 반응 셀) 내부에 고정시킨 후 SCD를 100bar로 주입하고 50°C 오븐에서 다양한 시간동안 반응시켜 폐콘크리트 시료를 중성화 처리함
- 중성화 반응은 1hr, 2hr, 3hr, 6hr, 12hr, 24hr 등 총 6가지 조건으로 배치실험을 진행하였으며, 반응 후 고압용기로 부터 분리하여 3일 간 50°C 오븐에서 건조함
- 건조된 각각의 폐콘크리트 시료 10g + 증류수 50ml의 비율(1:5 비율)로 혼합한 후 10min 동안 150rpm으로 교반한 후 정치시키고, 정치한 시간(용출시간) 별로 용출수의 pH를 측정함
- 중성화 처리하지 않은 원래 폐콘크리트 시료와 중성화 처리한 시료에 대하여 용출수의 pH를 비교하여, 용출수의 pH가 9.8 이하로 유지되는 최소 중성화 처리 시간을 결정하고자 함

다. 실험 결과

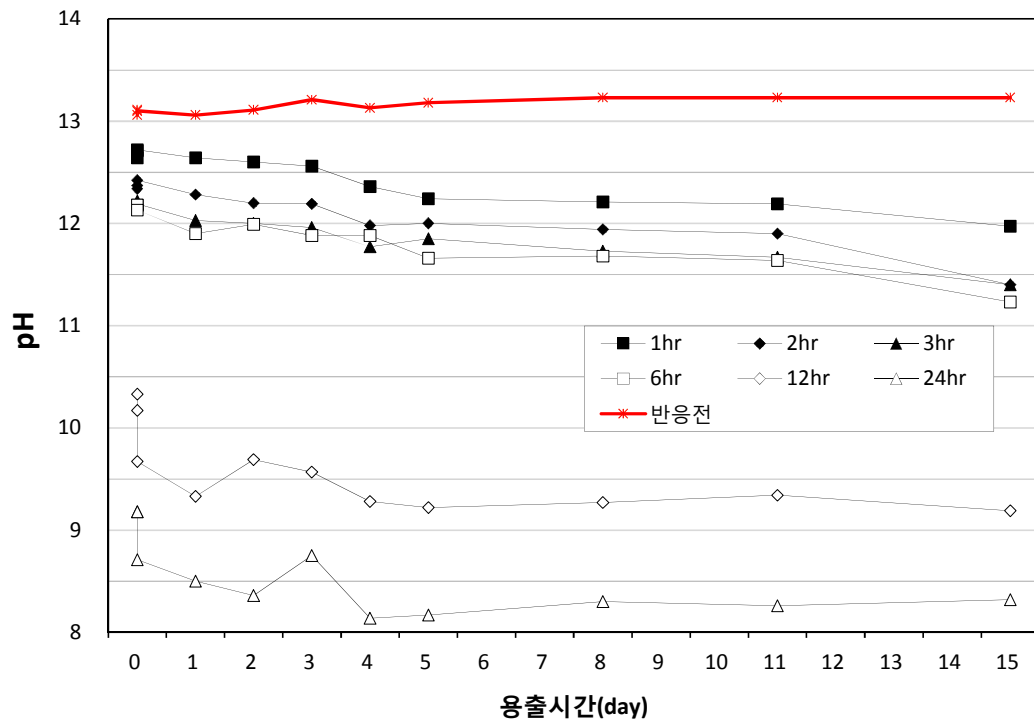
- 폐콘크리트 중성화 처리 시간에 따른 용출액의 pH 값을 정리하여 그림 40~42에 나타냄
- A-10 시료의 경우 중성화 처리하지 않은 시료는 용출수의 pH가 12.2-12.9 범위를 유지하고, 시료 입자가 감소할수록 용출수의 pH는 높게 유지됨(A-2~5 시료의 경우 pH 12.7-13.1, A-P 시료의 경우 pH 13.1-13.2를 유지함). 이는 시료의 입자가 작을수록 비표면적이 증가하여 시료 체적 당 pH 증가를 유발하는 성분(주로 수산화물)의 용출이 높아지기 때문임
- 그림 38~40에 나타난 바와 같이 폐콘크리트 시료의 경우, 입자크기와 관계없이 SCD 처리 시간이 증가함에 따라(1hr→24hr) 폐콘크리트의 pH 저감 효과는 증대됨
- A-10 시료의 경우 중성화 처리 시간이 3hr 이상일 때 용출액의 pH가 법적 기준인 9.8이하를 유지하는 것으로 나타남. A-2~5 시료의 경우에는 처리 시간이 6hr 이상일 때, A-P 시료의 경우에는 12hr 이상일 때 용출액의 pH가 9.8 이하로 유지됨
- 폐콘크리트(type A)의 경우 골재를 거의 포함하지 않은 모래(잔골재)+시멘트가 대부분인 고화물인 것을 고려하면, 골재를 포함하는 순환골재의 경우에는 용출액의 pH가 9.8 이하로 유지되는 중성화 처리 시간은 폐콘크리트의 경우보다 짧은 것으로 판단됨
- 폐콘크리트 용출실험 결과로부터, 잔골재와 콘크리트가 결합된 순환 잔골재(type C, 입도크기 5~10mm)의 경우 중성화 처리 시간은 약 3hr, 그보다 입자크기가 큰 순환 굵은골재(type B)의 경우 3hr 이하의 중성화 처리 시간으로 용출수의 pH를 9.8 이하로 저감시킬 수 있을 것으로 기대됨



[그림 40] A-10 중성화 처리 시간에 따른 용출수의 pH



[그림 41] A-2~5 중성화 처리 시간에 따른 용출수의 pH



[그림 42] A-P 중성화 처리 시간에 따른 용출수의 pH

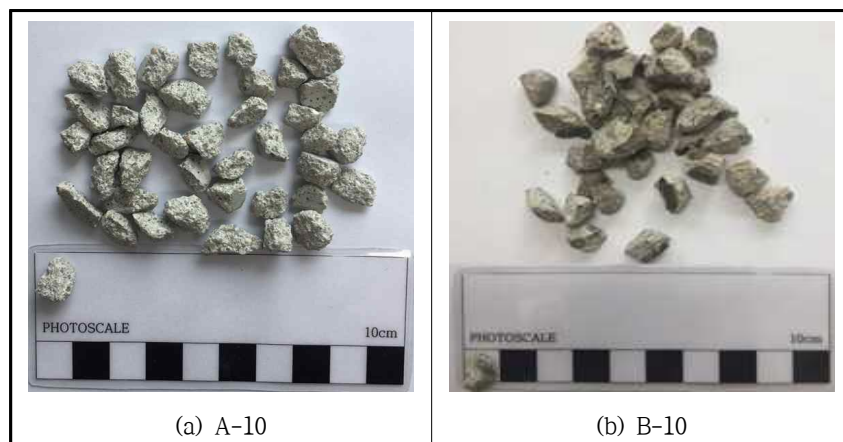
6. SCD 분사방법을 이용한 폐콘크리트 및 순환골재 중성화 처리 실험

가. 실험 개요

- 본 연구에서 지금까지 수행한 SCD를 이용한 중성화 처리방식은 고정된 고압반응셀 내부에서 SCD-물-골재시료 반응을 이용한 방식으로, 고압셀 내부를 100bar, 50℃로 유지하는 동안 초임계 이산화탄소가 물에 용해되어, 고압/고온 조건에서 골재시료가 중성화 처리되는 과정으로 이루어짐
- 배치 및 대형 칼럼실험을 통하여 SCD 중성화 처리방법으로 순환골재의 경우 약 3hr의 처리시간으로 용출액의 pH를 법적 기준인 9.8 이하로 낮출 수 있음을 입증하였음
- 2차 년도 연구에서는 중성화 처리과정에서 물리적 분사과정을 추가하여 SCD-물-골재시료 반응을 보다 활성화시킴으로써 순환골재의 중성화 처리시간을 단축하는 실험을 수행하였음
- SCD를 분사하여 골재시료와 반응시키는 방법을 활용하여 순환골재의 중성화 처리시간을 3hr에서 1hr으로 줄임으로써, 실제 현장에서 순환골재 처리비용과 시간을 현저히 감소할 수 있는 새로운 순환골재 중성화 처리공정을 제시하고자 함
- 본 실험에서 적용한 SCD를 골재시료에 분사하는 방법
 - ① SCD+물시료를 초임계 고압조건에서 반응시킨 후 CO₂가 용해된 물시료를 초임계환경에서 10bar의 압력차($\Delta p = 10\text{bar}$)로 골재시료에 분사하는 용액분사 방식(이후 “가압용존 용액 분사방식”으로 표기)
 - ② 초임계환경을 유지하는 고압셀 내부에서 물+골재시료를 우선 반응시킨 후, SCD를 10bar의 압력차($\Delta p = 10\text{bar}$)를 이용하여 고압셀 내부로 분사시키는 SCD 분사방식(이후 “가압SCD 분사방식”으로 표기)으로 실험하였으며, 각 처리 방법에 대한 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 저감 효율을 비교함
- 실험을 통하여 SCD 분사를 활용한 순환골재의 중성화 처리시간이 1hr인 경우에도 순환골재 용출수의 pH가 9.8 이하로 유지될 수 있는지를 검증하고자 함

나. 실험 방법

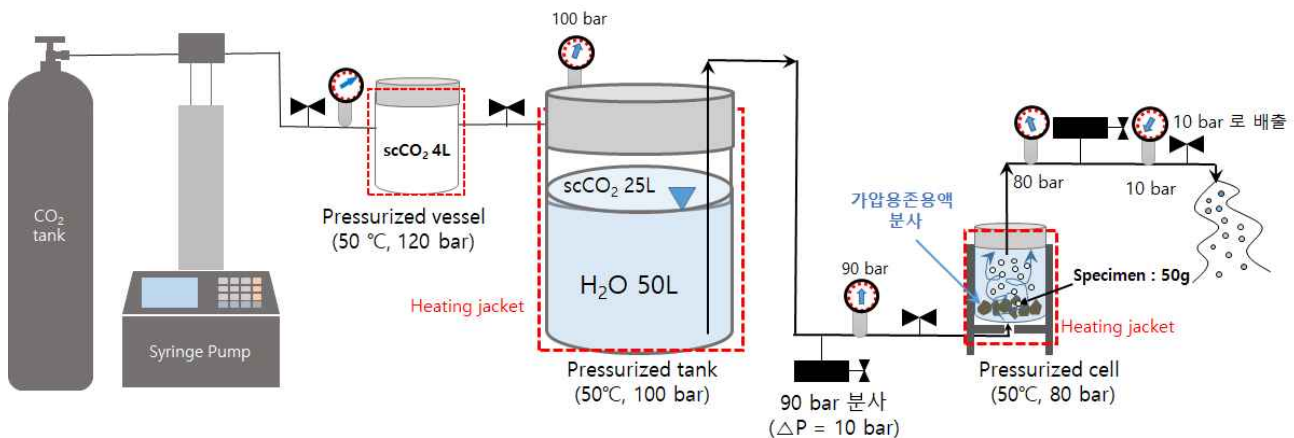
- 실험에 사용된 폐콘크리트 및 순환골재(표 11. 폐콘크리트 및 순환골재의 유형별 분류 참조)는 그림 43과 같이 A-10과 B-10으로 2종류를 사용함



[그림 43] SCD 분사 실험에 사용된 시료

(1) 가압용존용액 분사 실험

- 본 실험은 100bar, 50℃ 조건을 유지하는 대형탱크 내부에서 SCD+증류수를 반응시킨 후, CO₂가 용해된 용액을 골재시료가 충전된 고압용기(내부압력: 80bar로 유지) 내부로 90bar의 주입압력으로(Δp : 10bar) 분사함으로써, 고압조건에서 CO₂ 용존 용액과 골재시료와의 접촉을 최대화하여 반응속도를 증가시키는 방법임(그림 44 참조)
- 대용량 스테인레스강철 탱크를 이용하여 SCD를 물에 용해시킨 후, CO₂가 용해된 용액을 고압조건에서 10bar의 압력 차이를 이용하여 고압용기에 충전된 골재시료에 1 hr 동안 분사함
- 75L 용량 고압탱크에 증류수 50L와 SCD 25L를 100bar의 압력으로 주입해 준 후, 탱크 내부온도를 히팅자켓(heating jacket)을 이용하여 50℃로 유지시켜 탱크 내 증류수에 CO₂를 용해시킴
- 폐콘크리트 또는 순화골재 시료 50g을 각각 스테인레스강철 재질의 고압용기(고압셀, 150ml 용량)내부에 정치시킨 후, 유압식가압펌프와 히팅자켓을 이용하여 고압용기 내부의 압력을 80bar, 온도가 50℃로 유지시킴
- Relief valve와 가스유량계를 사용하여 탱크로부터 90bar로 가압된 CO₂ 용존용액이 골재시료가 들어있는 고압용기(80bar로 유지: 압력차 10bar)로 1hr 동안 분사되어 골재시료와 접촉한 후 방출압력이 80bar를 유지하며 일정하게 고압용기로 부터 배출되도록 설계함(실험 과정의 모식도는 그림 44, 장비 사진은 그림 45 참조)
- 1hr 동안 가압용존용액 분사 시, 75L 탱크 내부압력이 감소되지 않도록, SCD가 120bar의 압력으로 채워진 4L 용량의 중형셀을 탱크에 연결하고 유압식가압펌프를 중형셀에 연결함. 본 가압용존용액 분사방식은 처리 후 배출되는 가압용존용액을 재활용할 수 있다는 장점을 가지고 있어서, 처리비용을 절감할 수 있음
- 1hr 분사 과정을 거친 순화골재(또는 폐콘크리트) 시료는 용액과 분리되어 50℃ 오븐에서 3일 이상 건조한 후, 건조 시료 10g + 증류수 50ml(1:5 비율)로 혼합함. 혼합시료는 교반기를 이용하여 200rpm으로 10min 동안 교반시킨 후 정치시키고, 정치 시간(용출시간: 1일-13일)에 따라 용출수의 pH를 측정함. 또한 처리전·후 골재시료의 광물학적변화를 규명하기 위하여 XRD(X-Ray diffractometer, Rigaku, Japan, Ultima IV)와 TG/DTA (Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analyzer, Bruker, Germany, TG-DTA 2020) 분석을 진행함



[그림 44] 가압용존용액 분사 실험 모식도



(a) SCD가 저장된 4L 고압용기
(히팅자켓으로 피복)



(b) 골재시료에 분사하는 고압용기



(c) 가압용존용액 분사 실험에 사용된 대형 탱크와 분사 장비

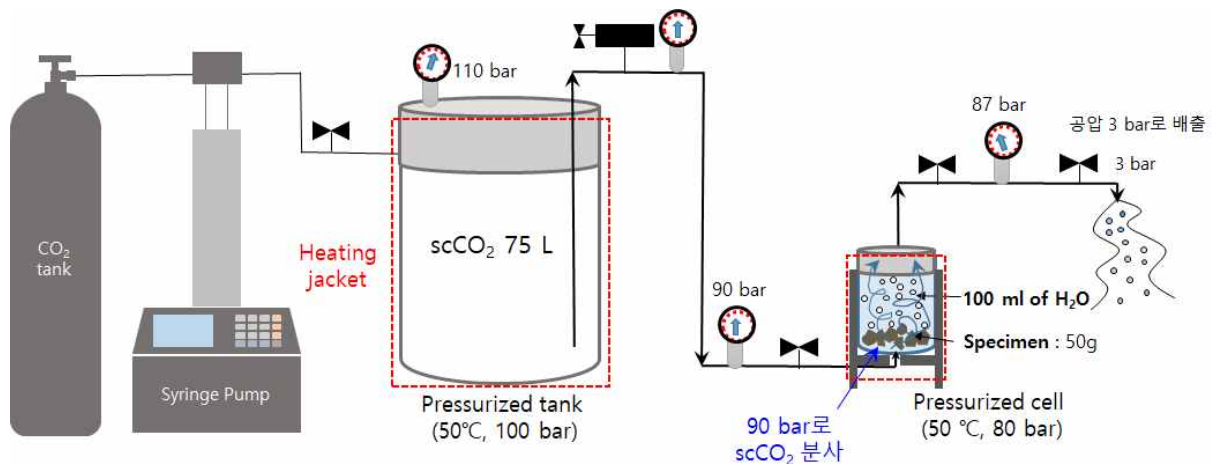
[그림 45] 가압용존용액 분사 실험 사진

(2) 가압SCD 분사 실험

- 본 실험은 80bar, 50℃ 조건의 고압셀 내부에서 골재시료와 증류수를 우선 반응시키고, 110~120bar, 50℃ 조건을 유지하는 대형탱크에 SCD만을 저장한 후, 90bar의 주입압력으로 (Δp : 10bar) 탱크로부터 고압용기(고압셀) 내부로 SCD를 분사함으로써, 고압조건에서 SCD가 물+골재시료 반응체에 직접 접촉하여 반응속도를 증가시키는 방법임(그림 46 참조)
- 본 방법은 초임계상태의 CO_2 를 골재+물시료에 분사하는 방식으로, 위에서 수행한 ‘가압용존용액 분사’ 방법(용존용액을 분사하는 방법)보다 현장에서 운영 시 SCD의 저장, 분사, 재활용이 용이함. 만약 두 방법이 유사한 pH 저감 효과를 나타내는 경우 ‘가압용존용액 분사’ 방법보다 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있음
- 폐콘크리트 또는 순환골재 시료 50g과 증류수 100ml를 고압용기(고압셀, 150ml 용량) 내

부에 채운 후, 유압식가압펌프와 히팅자켓을 이용하여 고압셀 내부의 압력을 80bar, 온도가 50℃로 유지시켜 반응시킴

- 75L 고압탱크에 이산화탄소를 110~120bar으로 주입하고, 내부 온도를 50℃로 유지시켜, 주입된 CO₂를 SCD 상태로 저장함
- 고압탱크와 고압셀 사이에 설치된 relief valve와 가스유량계를 사용하여 탱크로부터 90bar로 가압된 SCD가 골재시료+물이 혼합된 고압셀(80bar로 유지: 초기 압력차 10bar)로 1hr 동안 분사되어 골재시료와 접촉한 후 방출압력이 87bar를 유지하며(압력차 3bar) 일정하게 고압셀로 부터 배출되도록 설계함(그림 46 참조)
- 1hr 분사 과정을 거친 순화골재(또는 폐콘크리트) 시료는 용액과 분리된 후 50℃ 오븐에서 3일 이상 건조하여, 건조 시료 10g + 증류수 50ml(1:5 비율)로 혼합함. 혼합시료는 교반기를 이용하여 200rpm으로 10min 동안 교반시킨 후 정치시키고, 정치 시간(용출시간: 1일-13일) 별로 용출수의 pH를 측정함. 또한 처리전·후 골재시료의 광물학적변화를 규명하기 위하여 XRD(X-Ray diffractometer, Rigaku, Japan, Ultima IV)와 TG/DTA(Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analyzer, Bruker, Germany, TG-DTA 2020) 분석을 진행함



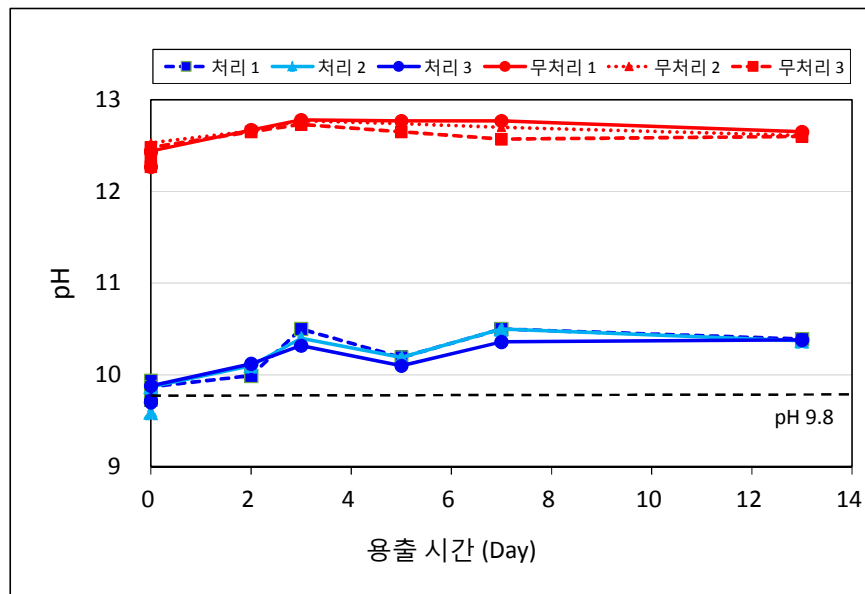
[그림 46] 가압SCD 분사 실험 모식도

다. 실험 결과

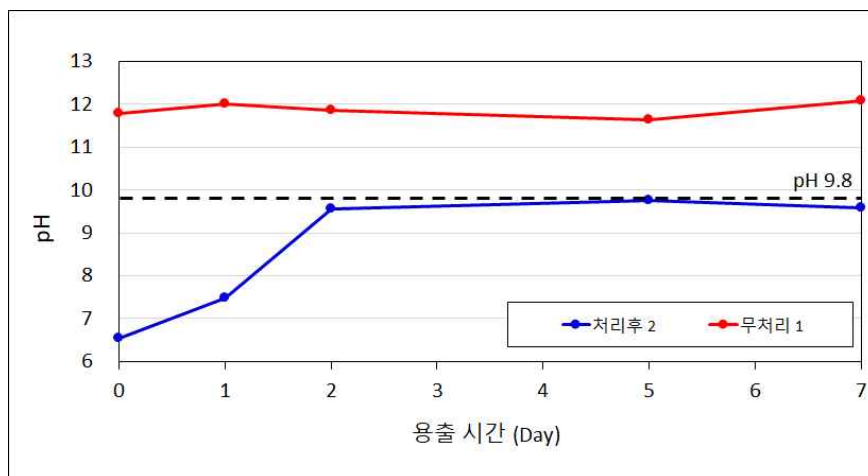
(1) 가압용존용액 분사 실험

- 1hr 동안 가압용존용액을 분사하여 중성화 처리한 폐콘크리트와 순환골재에 대하여 용출 시간별 용출액의 pH 값을 정리하여 그림 47, 그림 48에 나타냄. 가압용존용액을 분사하지 않은 폐콘크리트 시료의 경우 용출액의 평균 초기 pH는 12.3을 나타내었으며, 용출 시간이 경과함에 따라 pH 12.4-12.7(평균 12.6) 범위를 유지함. 또한 SCD 처리되지 않은 순환골재의 pH는 11.9로 폐콘크리트 보다 다소 낮은 pH 경향을 보임
- 가압용존용액으로 1hr 분사하여 처리한 폐콘크리트 시료의 경우, 초기 용출액의 평균 pH는 9.6으로 낮아졌으나 용출시간이 지남에 따라 다소 증가하여 pH 10.0-10.5(평균 10.1) 범위를 유지하였음. 이는 SCD 반응전 시료 대비 약 100 배의 수소이온 농도 저감 효과를 의미함
- 가압용존용액으로 1hr 분사하여 처리한 순환골재 시료의 초기 용출액의 평균 pH는 6.6으로 낮아졌으나 용출시간이 경과함에 따라 증가하여 pH 9.5-9.7(평균 9.6) 범위를 유지함

- 본 실험 결과로부터 순환골재의 경우 가압용존용액으로 1hr 동안 분사한 중성화 처리에 의해 용출액의 pH를 법적 기준인 pH 9.8 이하로 유지할 수 있음을 입증함



[그림 47] 가압용존용액 분사 실험에 따른 폐콘크리트의 용출액 pH

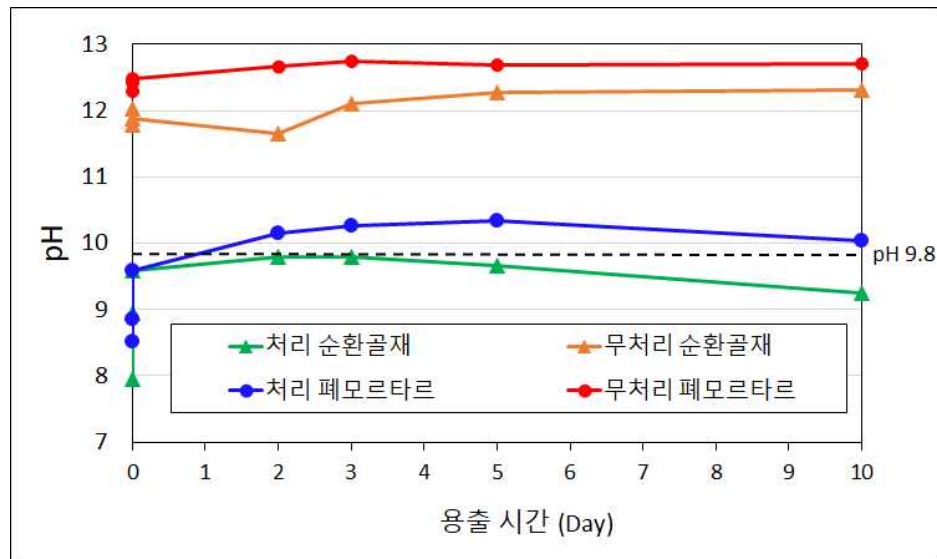


[그림 48] 가압용존용액 분사 실험에 따른 순환골재의 용출액 pH

(2) 가압SCD 분사 실험

- 1hr 동안 가압SCD를 분사하여 중성화 처리한 폐콘크리트와 순환골재에 대하여 용출시간에 따른 용출액의 pH 값을 정리하여 그림 49에 나타냄. 가압SCD를 분사하지 않은 폐콘크리트 시료의 경우 용출액의 평균 pH는 12.7 이었고, 순환골재 용출액의 평균 pH는 12.0 이었음
- 가압SCD로 1hr 분사하여 처리한 폐콘크리트 시료의 경우 초기 용출액의 평균 pH는 8.5로 낮아졌으나 용출시간이 지남에 따라 증가하여 pH 10.0-10.3(평균 10.2)범위를 유지하여, 가압SCD 처리하지 않은 폐콘크리트 시료보다 약 300배 이상의 수소이온 농도 저감 효과를 보임
- 가압SCD로 1hr 분사하여 처리한 폐콘크리트의 경우, 용출액의 평균 pH가 9.8보다 다소 높게 유지되며, pH 저감 효과는 가압용존용액 분사 결과와 유사하거나 약간 높은 것으로 나타남

- 가압SCD로 1hr 분사하여 처리한 순환골재 시료의 초기 용출액의 pH는 8.0으로 낮아졌으나 용출시간이 경과함에 따라 증가하여 pH 9.3-9.8(평균 9.5) 범위를 유지하여 pH 저감 효과가 가압용존용액 분사 결과와 유사하게 나타남
- 실험 결과는 순환골재의 경우 가압SCD로 1hr 동안 분사한 중성화 처리에 의해 용출액의 pH를 법적 기준인 pH 9.8 이하로 유지할 수 있음을 의미함
- 가압SCD 분사 방법과 가압용존용액 분사 방법 모두, 1hr 처리에 의해 순환골재 용출액의 pH를 9.8 이하로 유지할 수 있는 것으로 나타남(건설폐기물의 재활용 촉진에 관한 법률 시행령 기준, pH 9.8 이하는 만족). 다만 이와 같은 실험조건으로 pH를 8.5 이하로 저감하기 위해서는 반응시간이 1hr 이상 소요되어야 할 것으로 판단됨
- 폐콘크리트와 순환골재에 대하여 가압SCD 분사 방법과 가압용존용액 분사 방법의 pH 저감 효과가 유사하게 나타나, SCD 저장, 관리, 재활용이 용이하다는 점 등을 고려하면 두 방법 중에서 가압SCD 분사 방법을 순환골재 중성화 처리방법으로 활용하는 것이 순환골재 pH 저감에 더 효과적(경제적)일 것으로 판단됨

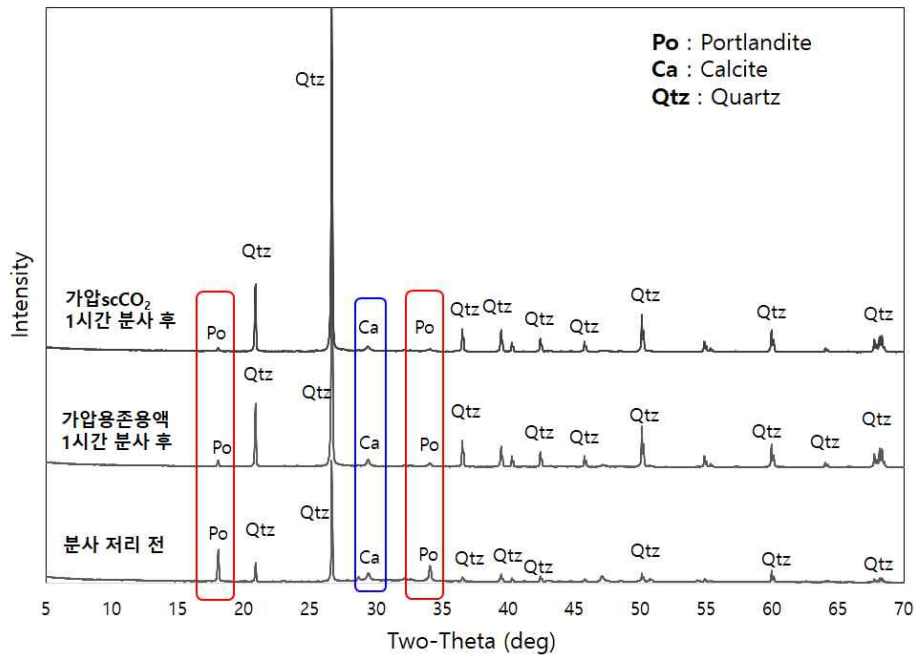


[그림 49] 가압SCD 분사에 따른 폐콘크리트와 순환골재의 용출액 pH

(3) 가압용존용액 분사 및 가압SCD 분사 실험 전/후 골재시료의 XRD 및 TG/DTA 분석

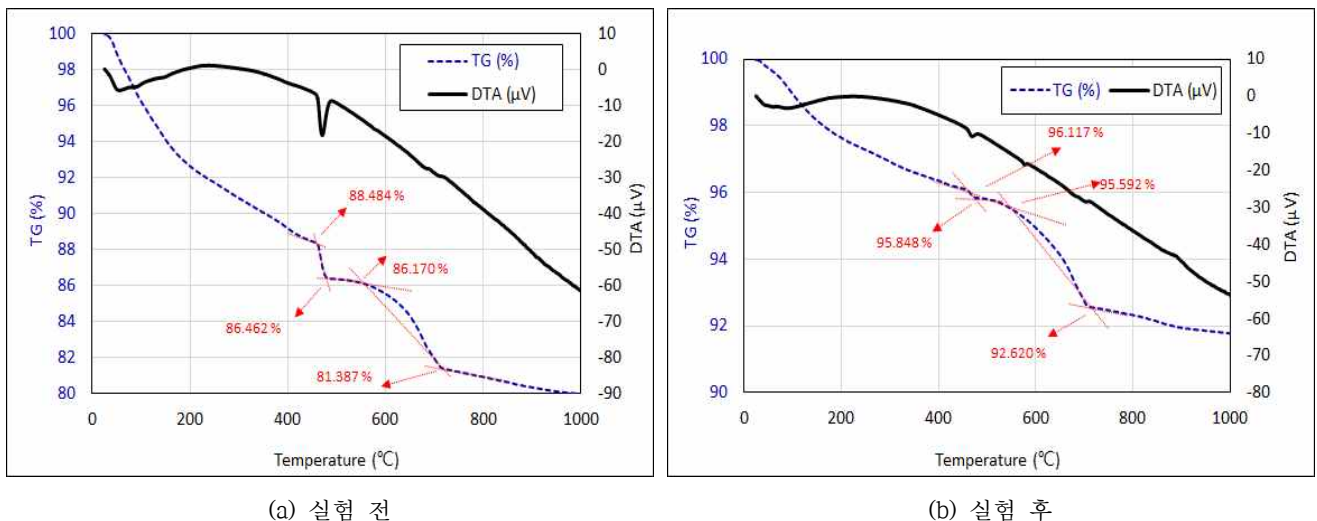
- 가압용존용액 분사 및 가압SCD 분사에 의해 골재시료가 중성화되는 기작을 규명하기 위해 분사 실험 전/후 골재시료의 XRD 분석을 실시하였으며, SCD 분사 처리 전/후 폐콘크리트 시료(type A)의 XRD 분석결과를 그림 50에 나타냄
- 분사 실험 전 폐콘크리트 시료의 XRD 분석 결과, 폐콘크리트 주로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite), CaCO_3 (calcite)와 SiO_2 (quartz)로 구성됨(그림 48 하부 peak 결과 참조)
- SCD 분사 처리 후 폐콘크리트의 portlandite peak(11.78° 부근) intensity가 처리 전보다 현저히 낮게 나타나며, 이는 OH기를 함유한 칼슘수산화광물이 분사 처리에 의해 폐콘크리트 내에서 상당량 소모된 것을 의미함
- SCD 분사 처리에 의해 많은 양의 portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 성분이 제거되었음에도, 분사 처리 전/후 폐콘크리트에서 Ca성분 변화는 거의 없는 것으로 나타나는데, 이는 분사 방법을 활용한 중성화 처리 과정에서 상당량의 CaCO_3 가 추가로 생성되었음을 의미함(이미 중성화 처리 후 골재 표면에 다량의 CaCO_3 가 형성된 SEM/EDS 결과를 앞에서 제시하였음)

- 가압용존용액 분사 실험과 가압SCD 분사 실험 후 폐콘크리트 시료의 XRD 패턴의 큰 차이는 발견되지 않으며, 이는 두 분사방식에 의한 골재시료의 중성화 과정이 비슷하여 두 방법으로 분사 후 골재시료의 큰 XRD peak 차이가 나타나지 않는 것으로 판단됨



[그림 50] SCD 분사 실험 전/후 폐콘크리트의 XRD 분석

- 시차열과 열중량 분석(TG/DTA)을 활용하여 온도상승에 따른 중량 및 열량 변화로부터 분사 처리에 의한 폐콘크리트 시료 내의 portlandite의 중량감소량을 정량적으로 확인하고자 하였으며, 분석 결과는 그림 51에 나타내었음
- 가압SCD 분사 처리 전 폐콘크리트 시험체의 TG/DTA 시험 결과, 시료 내에 상당량의 portlandite가 존재하며, 이는 450-550°C 온도 구간에서 H₂O가 증발함에 따라 약 2.02%의 무게 변화를 발생시키는 것으로 확인됨. 600-800°C 온도 구간에서는 CO₂가 증발함에 따라 약 4.78%의 중량 감소가 발생하였는데, 이는 분사 처리 전 폐콘크리트 시료 내에 소량의 calcite가 존재하고 있었다는 것을 의미함



[그림 51] 가압SCD 분사 실험에 따른 폐콘크리트 TG/DTA 분석

- 가압SCD 분사 방법으로 1시간 처리한 폐콘크리트 시료의 경우 450-550℃ 온도 구간에서 매우 적은 양의 중량변화가 발생하는 것으로 볼 때(0.27~0.43%), 분사 처리 후에는 매우 적은 양의 portlandite 만이 시료에 남아있다는 것을 알 수 있으며, 이는 이전의 XRD 분석 결과와도 일치함
- 가압SCD 분사 실험 전/후 폐콘크리트 시료의 XRD 및 TG/DTA 분석 결과로 부터, 1hr 동안 SCD 분사에 의한 중성화 처리과정을 통해 순환골재 시료에서 pH 저감을 유발하는 광물학적 변이가 발생되었음을 알 수 있음
- 2년차 연구를 통하여 SCD 분사방법을 이용한 폐콘크리트 및 순환골재 중성화 처리 실험을 수행하였으며, 현장에서 대량의 순환골재를 처리할 수 있는 새로운 순환골재 pH 저감 기술을 개발하였음. 향 후 SCD 분사 방법을 활용한 순환골재의 pH 저감 기술을 상용화할 수 있는 파일럿 규모 실증 시험과 기술 공정 상용화를 위해 pH 저감 효율을 높이는 추가 공정을 포함하는 일체형 중성화 기술 개발과 관련된 추가 연구를 계획 중임

7. 본 연구에 사용된 초임계 이산화탄소와 CCS 기술을 활용하여 포집한 초임계 이산화탄소 사용의 차이점

- 본 연구에 사용된 초임계상 이산화탄소는 순수한 이산화탄소 기체를 일정 압력 및 온도로 유지시켜 초임계상으로 변화시킨 것으로 불순물을 거의 포함하고 있지 않음. 본 연구의 주목적은 초임계 이산화탄소에 의한 순환골재의 탄산화과정을 유도하여 pH를 저감하는 기작을 검증하는 것으로 초임계 이산화탄소에 의한 탄산화과정에 초점을 맞추어 분석학적으로 규명하기 위하여 실험에 순수한 이산화탄소를 사용함
- 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 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 순환골재의 탄산화를 유도하는 경우, 불순물의 반응성에 따라 순환골재의 pH 저감 효율을 증대시키거나 감소시킬 가능성이 있음
- H_2S 의 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 순환골재의 pH 저감 활성화를 기대할 수 있음. 다만 이산화탄소가 대부분을 차지하는 방출 가스에서 소량의 H_2S 에 의한 이러한 반응이 어느 정도 효과가 있는지에 대해서는 현재까지 구체적으로 연구된 바가 없음. H_2S 가 순환골재의 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_x 의 경우 산성 환경을 제공하여 시멘트 내부의 칼슘성분 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
- 결론적으로, CCS 기술로 포집된 이산화탄소 배출 가스에 존재하는 불순물은 본 연구에서 재현한 탄산화과정에 영향을 미칠 가능성이 있다고(pH 저감을 촉진할 수 있을 것으로 예상됨) 판단됨. 하지만 이에 대한 검증이 이루어지지 않았으므로 향후 추가 연구를 통하여 포집 가스 내 불순물이 순환골재와 초임계상의 이산화탄소와의 반응에 미치는 영향을 정량적으로 규명함으로써 실제 대기에 방출되는 다량의 이산화탄소를 재활용하여 순환골재를 처리하는 방법을 보다 활성화 시킬 수 있는 정량적 자료를 제공할 예정임

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

가. 연구개발 최종 목표

○ pH 8.5 이하를 가지는 폐콘크리트 및 순환골재 생산기술 확보

- 폐콘크리트 및 순환골재의 pH 관련 환경 적합성 평가
- 초임계 이산화탄소를 활용한 최적 처리 방법 제안
- 본 연구의 최종 목표는 SCD를 폐콘크리트 덩어리나 순환골재에 접촉시켜 pH가 12 이상 되는 시멘트 모르타르에 깊숙이 침투하도록 하여 짧은 시간 내에 중성화 시킬 수 있는 기술을 개발하는 것임
- 제안된 기술은 CO₂의 포집과 포집된 CO₂를 SCD의 형태로 활용하여 폐콘크리트 및 순환골재의 적극적인 중성화를 유도함. 이에 따라 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 8.5 이하로 낮추어 해안 및 수변 매립까지 직접적으로 활용할 수 있는 수준의 순환골재 생산 기술을 확보하는 것임. 이를 통해 순환골재의 중성화를 촉진하는 최적의 처리방법을 제안하고자 함
- 또한 순환골재 사용으로 인해 발생하는 환경문제 해결, 고품질화, 적용분야의 확대를 통해 건설폐기물의 자원순환과 이산화탄소저감 및 환경문제 해결의 효과도 동시에 확보

나. 연구개발성과

(1) 성과목표

성과지표	성과 목표	최소 성과 목표
SCI(E)급 학술지 게재(2점)	2건 (4점)	1건 (2점)
일반학술지게재(1점)	3건 (3점)	2건 (2점)
특허출원(1점)	1건 (1점)	1건 (1점)
특허등록(2점)	1건 (2점)	0건 (0점)
디자인 등록(1점)		
소프트웨어(1점)		
하드웨어(1점)		
기타(1점)		
소계(점수)	10점	5점

(2) 성과점검 기준표

구분	핵심성과 (CTE)		단위성과		성과점검기준						양적 성과 건수	
					질적 성과지표		목표치	달성치	측정방법	검증방법		가중치
주관	1	초임계 이산화탄소를 활용한 순환골재의 pH 저감 기술 개발	1-1	초임계 이산화탄소 반응 시험	①	반응전/후의 순 환골재/침출수 성분분석	반응후 침출수의 이온성분 분석	-	XRD, XRF, IC, ICP-OES	보고서	10	특허: 출원 <u> </u> 건 등록 <u> </u> 건 논문: <u> </u> 1 건 시제품: <u> </u> 건 SW: <u> </u> 건
					②	반응 시간 경과에 따른 pH 모니터링	pH 8.5이하	-	pH meter, IC, ICP-OES	보고서	10	
					③	반응 조건 변화에 따른 pH 모니터링	pH 8.5이하	-	pH meter, IC, ICP-OES	보고서	20	
			1-2	순환골재의 pH 관련 환경 적합성 평가	①	알칼리 성분량 분석 및 pH 확인	반응후 침출수의 알칼리도 감소	-	IC, ICP-OES, pH meter	보고서	10	특허: 출원 <u> </u> 건 등록 <u> </u> 건 논문: <u> </u> 2 건 시제품: <u> </u> 건 SW: <u> </u> 건
					②	반응성 정량화 및 적정 처리 방법 도출	수산화칼 슘 함량 0%	-	DSC/TGA, IC, ICP-OES	보고서	10	
			1-3	초임계 이산화탄소를 활용한 최적 처리 방법 제안	①	초임계 이산화 탄소와 수화된 시멘트 재료 간의 반응성 정량화	반응시간 및 조건에 따른 관계식 도출	-	DSC/TGA, pH meter	보고서	20	특허: 출원 <u> </u> 1 건 등록 <u> </u> 1 건 논문: <u> </u> 2 건 시제품: <u> </u> 건 SW: <u> </u> 건
		②			반응성이 최적 화된 조성조건 도출	최적 처리방법 제안	-	XRD, XRF, DSC/TGA, pH meter, IC, ICP-OES	보고서	20		
		계										100

다. 정량적 연구성과 달성도

- 국내 일반학술지 논문 2건, SCI(E)급 학술지 논문 1건 게재 완료, 특허 출원 완료(등록 중)
- 2018년 06월 기준, 국내 일반학술지 논문 1건 및 SCI(E)급 학술지 논문 1건 심사 중
- 기타 추가사항 : 국내외 학술발표대회 발표논문 6건(최우수상 수상 1건)

구분	핵심 성과 (CTE)		단위 성과		성과 점검 기준						양적 성과 건수	
					질적 성과 지표	목표치	달성치	측정 방법	검증 방법	가중치		
주관	1	초임계 이산화탄소를 활용한 순환골재의 pH 저감 기술 개발	1-1	초임계 이산화탄소 반응 시험	①	반응 전/후의 순환골재/침출수 성분 분석	반응 후 침출수의 이온 성분 분석	100%	XRD, XRF, IC, ICP-OES	보고서	10	특허: 출원 <u> </u> 건 등록 <u> </u> 건 논문: <u> </u> 1 건 시제품: <u> </u> 건 SW: <u> </u> 건
					②	반응 시간 경과에 따른 pH 모니터링	pH 8.5 이하	100%	pH meter, IC, ICP-OES	보고서	10	
					③	반응 조건 변화에 따른 pH 모니터링	pH 8.5 이하	100%	pH meter, IC, ICP-OES	보고서	20	
		순환골재의 pH 관련 환경 적합성 평가	1-2		①	알칼리 성분량 분석 및 pH 확인	반응 후 침출수의 알칼리도 감소	100%	IC, ICP-OES, pH meter	보고서	10	특허: 출원 <u> </u> 건 등록 <u> </u> 건 논문: <u> </u> 2 건 시제품: <u> </u> 건 SW: <u> </u> 건
					②	반응성 정량화 및 적정 처리 방법 도출	수산화칼슘 함량 0%	100%	DSC/TGA, IC, ICP-OES	보고서	10	
		초임계 이산화탄소를 활용한 최적 처리 방법 제안	1-3		①	초임계 이산화탄소와 수화된 시멘트 재료 간의 반응성 정량화	반응 시간 및 조건에 따른 관계식 도출	100%	DSC/TGA, pH meter	보고서	20	특허: 출원 <u> </u> 1 건 등록 <u> </u> 건 논문: <u> </u> 2 건 시제품: <u> </u> 건 SW: <u> </u> 건
					②	반응성이 최적화된 조성 조건 도출	최적 처리 방법 제안	100%	XRD, XRF, DSC/TGA, pH meter, IC, ICP-OES	보고서	20	
		계										100

라. 정성적 연구성과 달성도

구분	핵심성과 (CTE)	단위성과	연구 내용		
			질적 성과지표	목 표	결 과
주관	A	초임계 이산화탄소 반응 시험	① 반응전/후의 순환골재/침출수 성분분석	반응후 침출수의 이온성분 분석	■ SCD 반응에 따른 용존 양이온 및 음이온 검토 -양이온: Ca^{2+}, Si^{4+}, Mg^{2+}, Na^+, Al^{3+} -음이온: SO_4^{2-}
			② 반응 시간 경과에 따른 pH 모니터링	pH 8.5이하	■ SCD와 순환골재의 반응시간(1, 5, 10, 15, 30, 50일 구분)에 따른 pH 측정(온도 50℃, 압력 100bar) -SCD 처리에 따른 순환골재의 pH 측정결과, 시험체의 pH는 모두 8이하로 측정됨 -반응시간에 따른 pH 저감 편차는 크지 않음 -1일(24hr) 반응으로도 pH 저감(pH 8 이하) 가능
			③ 반응 조건 변화에 따른 pH 모니터링	pH 8.5이하	■ 순환골재 유형(굵은골재, 잔골재, 폐콘크리트) 및 입자크기(2, 5, 10mm)에 따른 pH 측정(온도 50℃, 압력 100bar, 24hr 반응) -반응전: 굵은골재 12.94, 잔골재 12.45, 폐콘크리트 12.89 - 용출시간에 따라 평균 pH 12-13 유지 -반응후: 모든 유형 및 입자크기의 순환골재 pH는 8.5 이하로 저감됨. 순환골재의 유형 및 입자크기에 따른 pH 저감 편차는 크지 않음
		순환골재의 pH 관련 환경 적합성 평가	① 알칼리 성분량 분석 및 pH 확인	반응후 침출수의 알칼리도 감소	■ SCD 반응에 따른 용존 양이온 및 음이온 농도변화 검토 -SCD 반응후, 대부분의 양이온 용출량은 증가됨(pH 저감의 결과임) -반면 Al^{3+} 이온 농도는 감소됨(pH가 높은 경우, 수용액 내에서 착염수화물 $\text{Al}_3(\text{OH})_6$ 형태로 존재) ■ SCD 반응후 pH 변화 검토(pH의 회복도 평가) -반응 후, 자연상태에서의 pH 회복에 따른 변화 없음
			② 반응성 정량화 및 적정 처리 방법 도출	수산화칼슘 함량 0%	■ SCD와 순환골재의 반응시간 단축 및 다양한 SCD 반응법 적용에 따른 반응성 검토 · Kinetic 효과를 고려한 용출실험(온도 50℃, 압력 100bar, 반응시간 24hr) -반응전 pH: 굵은골재 10.9-11.2, 잔골재 11.5-12.2 범위 -반응후 pH: 굵은골재 및 잔골재 8.3-9.1 범위(최저 7.8) · 폐콘크리트(입자크기 powder, 2-5, 10mm로 분류) 중성화 처리 시간 단축실험 -24hr 반응에 따라 pH 8.5 이하 달성완료 -반응시간을 단축하여 1, 2, 3, 6, 12, 24hr 비교분석 -10mm 3hr 이하, 2-5mm 6hr, powder 12hr 이상 반응시 pH 9.8 이하 만족 · 1hr SCD 반응을 위한 SCD 분사방법 적용(온도 50℃, 압력 100bar, 반응시간 1hr) : SCD 분사방법에 따른 현저한 편차 없음(가압SCD 분사 방법이 경제적/효과적임) -가압용존용액 분사 실험: 폐콘크리트 pH 9.6(일부 재상승 pH 10), 순환골재 pH 6.6(일부 재상승 pH 9.6) -가압SCD 분사 실험: 폐콘크리트 pH 8.5(일부 재상승 pH 10.2), 순환골재 pH 8.0(일부 재상승 pH 9.5)
		초임계 이산화탄소를 활용한 최적 처리 방법 제안	① 초임계 이산화탄소와 수화된 시멘트 재료 간의 반응성 정량화	반응시간 및 조건에 따른 관계식 도출	■ SCD 반응에 따른 수화된 시멘트 페이스트의 중성화 메커니즘 분석 -반응조건: powder 및 10mm 형태로 반응 형태구분 - 반응 SCD양 변화(시험체 부피 대비 8배/50배), 온도 50℃ 100bar 및 80℃ 200bar로 구분 -수화된 시멘트 페이스트의 경우, powder 형태 시험체의 중성화 반응성이 뛰어난/SCD 반응에 따라 50℃ 100bar 및 80℃ 200bar 조건에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 존재량(반응전 12.25%)이 확인되지 않으며, CaCO_3 생성량이 반응전 대비 40% 이상 증가하는 것으로 확인됨 -powder 형태 시험체의 pH는 50℃ 100bar에서 9.5, 80℃ 200bar에서 8.5로 측정됨 -시간 경과에 따른 pH 회복 없음
			② 반응성이 최적화된 조성조건 도출	최적 처리방법 제안	■ 순환골재의 pH 저감을 위한 최적의 SCD 처리방법 -온도압력조건 : 50℃ 100bar, 80℃ 200bar/물과 함께 반응 -반응시간 : 24hr(SCD 주입 후 유지시간) -SCD 소요량 : 반응골재 부피의 약 50배 ■ 보완계획 -온도 및 압력에 따른 반응메커니즘 및 상관관계를 보다 정량화하기 위한 추가 실험 진행 중 -반응에 소요되는 SCD 양 감축 및 정량화

2. 연구실적

가. 특허

- 명칭 : 폐콘크리트 또는 순환골재의 폐하(pH) 저감방법 및 저감장치
- 출원번호 : 10-2017-0077289 (붙임 1)

나. 논문

- 이산화탄소 지중 격리용 인산염 혼입 시멘트 페이스트에 관한 기초물성 평가, 한국건축시공학회, v.13 n.3, pp.253-260. 2017.06. (붙임 2)
- 초임계 이산화탄소를 이용한 폐콘크리트 순환골재의 중성화, 자원환경지질, v.50 n.4, pp.257-266. 2017. (붙임 3)
- The Use of the Surface Roughness Value to Quantify the Extent of Supercritical CO₂ Involved Geochemical Reaction at a CO₂ Sequestration Site, Applied Science, v.7 n.6, 2017. (붙임 4)
- 초임계이산화탄소-물-골재 반응을 이용한 페모르타르와 순환골재의 중성화 처리, 자원환경지질, v.51 n.4, 2018. (게재예정)
- 초임계 이산화탄소에 의한 시멘트 페이스트의 중성화 반응 메커니즘. 한국건축시공학회, 2018. (게재예정)

다. 학술발표대회 및 기타

- 초임계 이산화탄소를 이용한 폐콘크리트 및 순환골재의 중성화, 대한자원환경지질학회 학술발표대회논문집, 207.04. (붙임 5)
- Application of the supercritical CO₂ treatment for the recycling of the waste concrete as an alternative aggregate resource, The 2nd International Conference on Biological Waste as resource 2017, 2017.05. (붙임 6)
- 초임계이산화탄소를 이용한 시멘트페이스트의 pH저감 방법, 한국건설순환자원학회 학술발표대회, 2017.11. (붙임 7)
- 시멘트 페이스트와 초임계 이산화탄소의 반응 메커니즘 분석, 한국콘크리트학회, 캡스톤 디자인전, 2018.05. (붙임 8)
- Carbon Dioxide Storage Capacity Estimation for Aquifers in Korea Based on the Measurement of Supercritical Carbon Dioxide Displacement in Pore Spaces, 15th Annual meeting Asia Oceania Geosciences Society, 2018.06. (붙임 9)
- Recycling Of Waste Concrete As An Aggregate Resource By Using The Supercritical Carbondioxide Treatment, Bioresources, Energy Environment, and Materials Technology, 2018.06. (붙임 10)

라. 심사중

- 특허등록 심사중
- 국외 SCI(E)급 1건

3. 관련분야 기여도

- SCD를 다양한 암석에 적용하여 미세구조의 변화를 확인한 경우는 존재하나, 콘크리트의 중성화 촉진에 활용하여 순환자원화하기 위한 방법으로 pH를 저감하고자 한 경우는 없음. 그러나 다른 암석의 예시에서 볼 때, SCD를 반응에 활용하면 일반적인 중성화보다 적극적인 반응으로 인해 중성화가 촉진되고 반응 후의 결과도 안정적임
- 일반적으로 건설분야에서는 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 저하시키기 위해서 이산화탄소(시체 상태의 CO_2)를 직·간접적으로 분사하는 등의 단조로운 방법을 적용하고 있음. 이는 처리 공정이 단순하여 작업이 쉽고 경제적이라는 이점을 가지고 있으나, 일정 기간 경과 후 폐콘크리트 및 순환골재의 pH가 회복되는 문제점을 가지고 있음. 따라서 폐콘크리트 및 순환골재의 적극적인 중성화 반응을 유도할 수 있는 새로운 방식의 접근이 요구됨. SCD는 일반적으로 순환골재 pH저감 기술에 사용되는 이산화탄소와는 다른 개념으로 볼 수 있음
- SCD를 이용하여 폐콘크리트 및 순환골재의 pH를 저감하는 기술의 경우 반응 처리 시간은 짧으나 pH 저감 효과가 크며, 반응 후 일정기간이 지나도 pH가 재상승하는 2차적 문제 발생이 없음. 이는 세계적으로도 적용되지 않은 독창적이고 창의적인 기술임
- 또한 SCD 반응에 사용되는 이산화탄소는 포집된 것을 재활용하는 것으로 대기 중 이산화탄소 농도를 낮추는 등 자원 선순환의 측면에서 큰 가치를 가질 수 있음

제5장. 연구개발성과의 활용 계획

1. 연구개발성과의 활용방안

- 제안된 연구의 수행을 통해 초임계 이산화탄소가 폐콘크리트 및 순환골재의 중성화 정도 및 속도에 미치는 영향을 정량적으로 파악할 수 있음. 이를 이용하면 포집된 이산화탄소의 광물화를 통한 영구적인 안정화를 도모할 수 있어, 이는 지구 온난화와 관련되어 세계적으로 해결해야 할 과제 중 하나인 CCS(carbon capture and storage)에 대해 충분한 기여를 할 수 있을 것으로 판단됨
- 에너지 자원분야 뿐만 아니라 건축 및 토목 건설분야 등에서 초임계 이산화탄소의 또 다른 적용 방법 가능성 제안
- 연구주제의 희소성, 창의성 및 혁신성을 고려해볼 때 해당 연구과제를 통한 국제적 기술선점 가능. 본 연구개발 기술은 국내·외적으로 시작단계이므로 관련 연구진들의 관심 및 참여를 유도하여 후속연구 유발 및 연구진의 활성화 기대
- 본 연구에서 제안한 SCD를 활용한 폐콘크리트 및 순환골재의 중성화처리 기술을 적용할 수 있는 프로세스 구축을 통해 기술 상용화 및 사업화 가능
- pH가 높은 폐콘크리트의 활용도 증대. 일반적으로 건축 및 토목 건설분야에서 재사용되는 콘크리트 재료가 아닌, 지중 매립 또는 수변시설용 복토재 사용 재료로도 활용 가능. 유출수로 인한 환경 생태계 영향을 거의 미치지 않는 수준의 처리공정 확보 가능

2. 연구개발에 따른 기대효과

가. 학문적 효과

- 한 분야에 국한되지 않은 학문의 융복합적 분석관점 및 접근법 제안
- 연구자료 DB화 구축 및 폭넓은 적용 & 국내 건설기술의 발전 및 신기술 개발
- 연구 성과를 관련 국내·외 저명학술지에 게재하여 정량적으로 연구력 증진

나. 인력 양성적 기대효과

- 전문의 지식을 겸비한 현장기술자 양성 & 친환경 건설재료 관련 전문가 인력 양성
- 우수한 수준의 석·박사급 인력양성으로 경쟁력을 갖춘 국제적 수준의 고급 인력 배출
- 건축 및 에너지 자원분야의 융복합성을 겸비한 전문인력 양성
- 자원공학, 건설공학 등 다양한 전문지식을 갖춘 전문가 배출

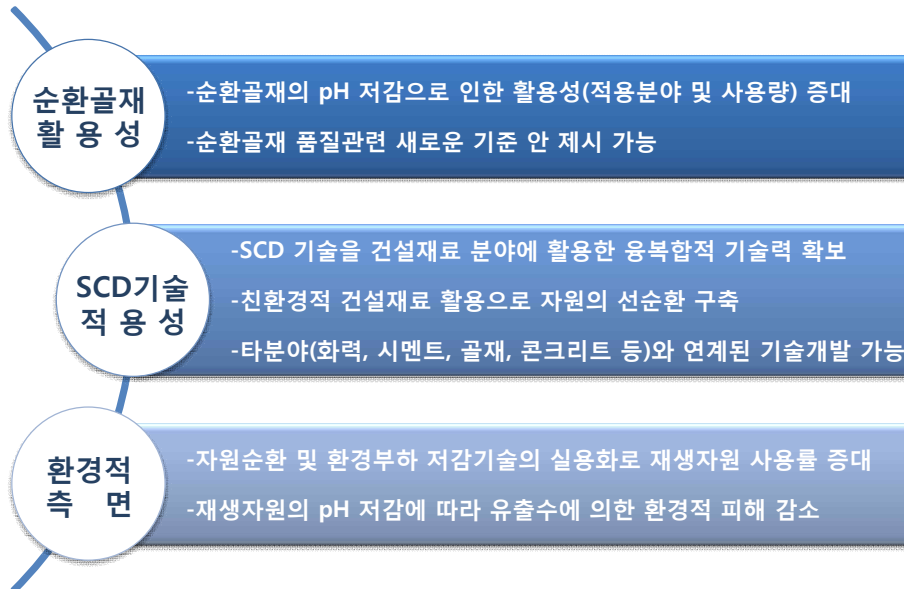
다. 기술적 효과

- SCD 기술 적용으로 순환골재의 pH 저감 기술에 새로운 패러다임 제시 가능
- 폭넓은 산업(철강, 화력, 시멘트, 골재, 레디믹스트 콘크리트 등)분야와 연계된 기술개발 가능

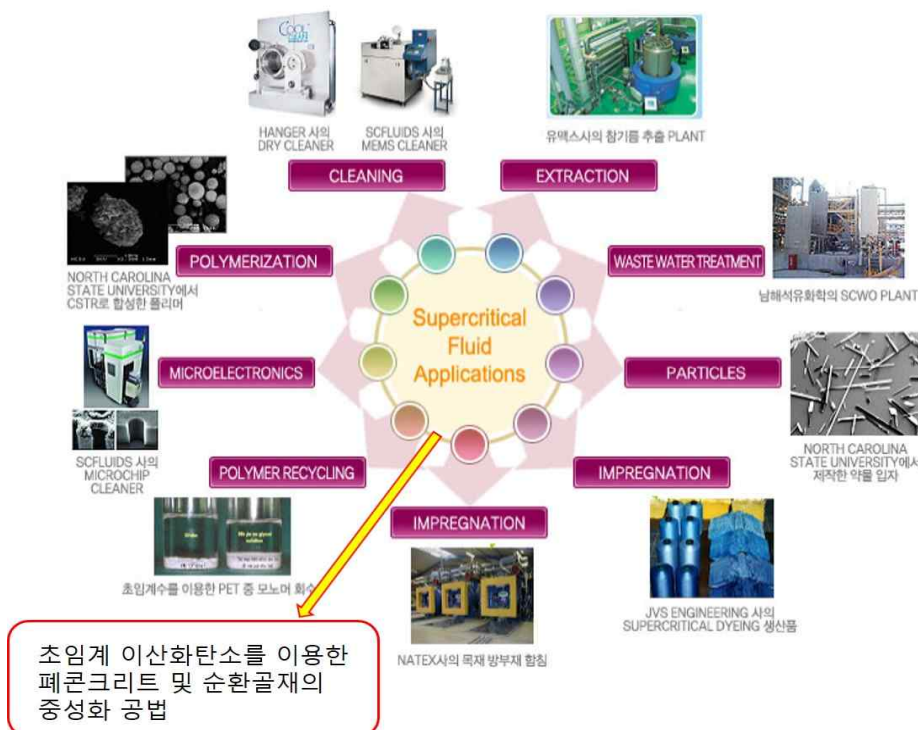
- 사용재료별 요구 성능에 대응 가능한 친환경 건설재료 제조 가능

라. 경제·산업적 기대효과

- 관련 산업기술과 시장경쟁력 확인을 통한 연구 성과의 실용화 및 사업화로 효율적 전과-본 기술을 바탕으로 한 소재산업의 활성화 기대
- 재생자원의 재활용과 연관된 새로운 건설시장 개척 & 국가경제발전에 기여
- 자원순환 및 환경부하 저감 기술의 실용화로 국가차원에서의 재생자원 재활용률 극대화
- 재생자원 관련 기술정보 제공으로 미래선진국형 자원순환사회 건설을 위한 기반 구축
- 고품질의 제조기술을 통한 국가경쟁력 향상 및 정부차원의 “저탄소 녹색성장” 기여



[그림 52] SCD를 이용한 pH 저감기술 개발에 따른 기대효과



[그림 53] 초임계기술 적용가능 분야

출처: KIST Supercritical Fluid Research Laboratory)

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)²⁸⁾

- 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 규정하는 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. 콘크리트廢材의資源化処理方法(特開平09-168775)²⁹⁾

- 연구목적 : 콘크리트 폐재로부터 재생자원을 효율적으로 얻는 방법을 제공하며, 나아가 탄산가스도 유효하게 이용할 수 있는 방법을 제공
- 구성 : 대기압을 넘는 압력하에서 탄산가스가 용해된 수중에 콘크리트 폐재를 침지시켜 고체상, 겔상 및 액체상을 회수함. 고체상은 골재로서 겔상은 규산질원료 및 알루미늄원료로서 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

28) 再生骨材の製造方法および再生骨材(特開平05-238792)/1993/住友セメント株式会社

29) 콘크리트廢材의資源化処理方法(特開平09-168775)/1997/荒井 康夫, 安江 任, 株父小野田株式会社

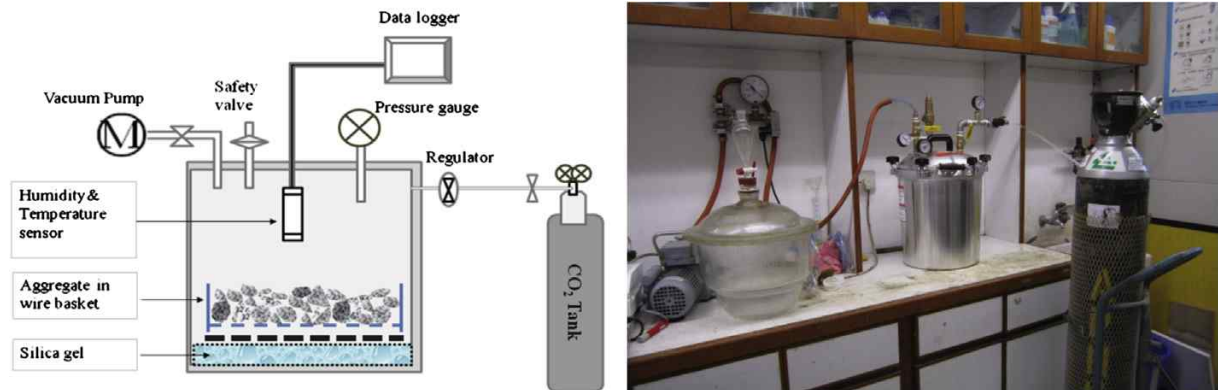
제공하는 것으로 구성되어 있음

- 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 폐재로부터 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 0.15~50mm 정도, 특히 5~25mm 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 연소로부터 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

2. 이산화탄소를 이용한 순환골재 내구성 개선

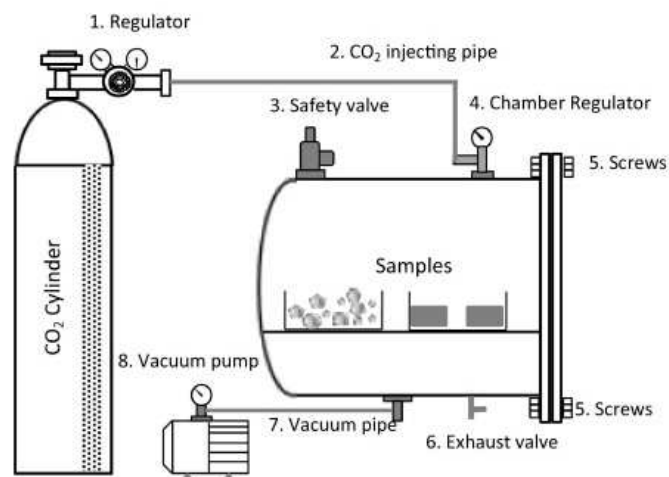
가. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties³⁰⁾

- 연구목적 : 일반적으로 RCA(Recycled Concrete Aggregates)의 품질은 천연 골재보다 열등한 것으로 알려져 있으므로 RCA를 CO₂에 양생시켜 물성을 개선
- RCA 표면의 수산화칼슘이 CO₂와 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



[그림 54] Experimental setup of CO₂ curing

나. Effect of carbonated recycled coarse aggregate on the dynamic compressive behavior of recycled aggregate concrete³¹⁾



[그림 55] Accelerated carbonation procedure

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

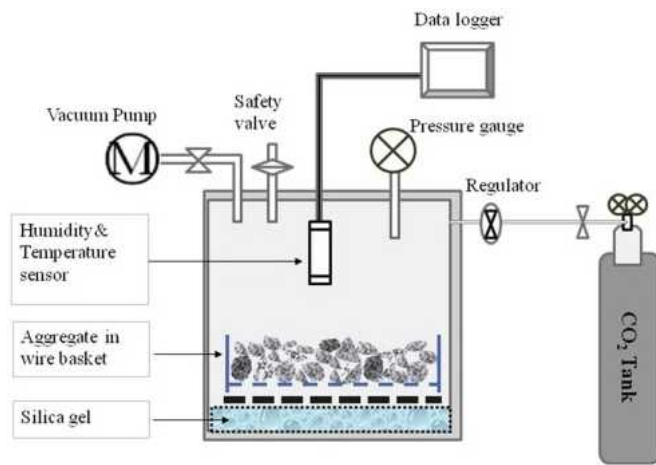
30) Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7.

31) 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.

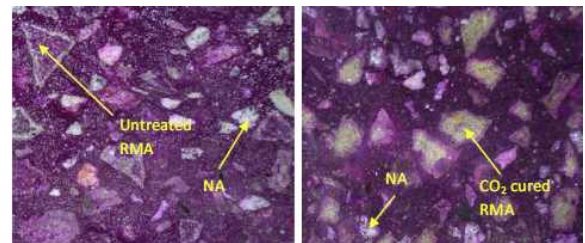
- RCA 챔버에 투입 후 -0.6bar로 진공시킴. 그 후 100% CO₂ 농도, 1bar의 챔버에서 7일간 탄산화 실시. 이러한 처리를 거친 RCA의 물성 평가 결과 최대응력 및 탄성계수의 변형속도 민감도는 CO₂ 처리를 거치지 않은 RCA보다 낮게 나타남. 이는 다공성이 낮고 미세균열이 적은 것에 기인함

다. Use of a CO₂ curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates³²⁾

- 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 CO₂ 주입하고 6, 12, 24, 48, 72hr 동안 0.1bar 유지
- CO₂ 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



[그림 56] Schematic of CO₂ curing experiment



(A)

(B)

[그림 57] 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 CO₂³³⁾

- 연구목적 : 고밀도 상 또는 SCD에 시멘트를 가함으로써 시멘트의 내구성을 개선
- SCD를 물체의 매트릭스 내부로 침투시켜 경화된 포틀랜드, 석회(lime) 또는 시멘트 페이스트(pozzolan 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
- 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

32) Kou, S. C., Zhan, B. J., & Poon, C. S. (2014). Use of a CO₂ curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates. Cement and Concrete composites, v.45, pp.22-28.

33) Kou, S. C., Zhan, B. J., & Poon, C. S. (2014). Use of a CO₂ curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates. Cement and Concrete composites, v.45, pp.22-28.

마. 그 외 유사연구

- INFLUENCE OF ACID TREATMENT AND CARBONATION ON THE PROPERTIES OF RECYCLED CONCRETE AGGREGATE³⁴⁾
- Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties³⁵⁾
- Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates³⁶⁾
- Performance enhancement of recycled concrete aggregates through carbonation³⁷⁾

34) 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.

35) Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7.

36) 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.

37) 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 cake³⁸⁾

- 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 Applications³⁹⁾

- 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 dioxide⁴⁰⁾

- SCD는 용융중합체에 가용성이며 가소제로 작용
- SCD의 용해는 액체 중합체의 점도, 용점 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 dioxide⁴¹⁾

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

마. 결론

- 대부분의 국내 연구에서는 SCD가 아닌 기상 상태의 CO₂를 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 CO₂와의 반응에 따른 내구성 변화를 평가는 분야로 집중되어 있음

38) 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 CO₂ Utilization, v.16, pp.121-129.

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

40) Saucedo, 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.

41) 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.

- 폐콘크리트 및 순환골재의 내구성을 증대시켜 콘크리트 재료로 재사용하는 경우, 재료 자체의 높은 pH로 인해 발생하는 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 CO₂를 활용한 것과 차별성을 가짐. SCD는 CO₂에 비해 중성화 반응시 침투력이 뛰어나 반응의 깊이가 깊고 적극적인 반응을 유도하여, 반응시간 단축에 큰 효과가 있음
- 연구과정에서 수집한 해외 과학기술정보에 따르면, CO₂를 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 CO₂가 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 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호
부경대학교 산학협력단	고압 실린지 펌프 모듈	Model 260D	1	2017.07.25	28,600	(주)이우과학 (02-3473-2332)	해양공동연구관(C13)/해양바이오프로세스 연구단	NFEC-2018-06-244364

국가연구시설장비정보등록증
Registration Certificate of Research Facilities & Equipment

시설장비등록번호	NFEC-2018-06-244364	등록일자	2018-06-22
한글명	고압실린지펌프모듈		
영문명	High Pressure syringe pump module		

기본정보			
고정자산관리번호	2017-07-050	연구시설·장비구분	주시설장비
취득방법	구매	모델명	260D
제조사	Teledyne Isco	제작국가	미국
취득금액(원)	28,600,000원	취득일자	2017-11-01
활용범위	공동활용허용가능	장비용도	시험

보유기관정보	
보유기관명	부경대학교 대연캠퍼스
설치장소	부산 남구 용소로 45 부경대학교 대연캠퍼스 F3층 310B

국가연구개발사업			
국가과제고유번호	1615009510	부처명	국토교통부
과제명	초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide)를 활용한 페콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발		
주관기관	부경대학교 산학협력단	연구책임자	정철우

2018. 06. 25

국가연구시설장비진흥센터장

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

〈표 18〉 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

〈표 19〉 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), 부경대학교 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
- 연구실안전교육·훈련 시간

<표 20> 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 연구개발 활동에 참여하는 연구활동종사자(대학생·대학원생 등)	2시간 이상
특별안전	중대 연구실사고 발생 및 연구내용 변경 등의 경우 연구주체의 창이 필요하다고 인정하는 연구활동 종사자	2시간 이상



[그림 58] 부경대학교 교내 연구실안전교육시스템

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 조치들은 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 조치를 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 안전표지판 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 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	이산화탄소 지중 격리용 인산염 혼입 시멘트 페이스트에 관한 기초물성 평가	부경 대학교	FA CA	한국건축 시공학회 /대한민국		2017.06	단독사사	
2	논문	The Use of the Surface Roughness Value to Quantify the Extent of Supercritical CO ₂ Involved Geochemical Reaction at a CO ₂ Sequestration Site	부경 대학교	CA	Applied sciences /Switzerland	1.679	2017.06	단독사사	
3	논문	초임계이산화탄소를 이용한 폐콘크리트 순환골재의 중성화	부경 대학교	FA CA	자원환경지질 /대한민국		2017.08	단독사사	
4	논문	초임계이산화탄소-물-골 재 반응을 이용한 폐모르타르와 순환골재의 중성화 처리	부경 대학교	FA CA	자원환경지질 /대한민국		2018.08	단독사사	
5	특허	폐콘크리트 또는 순환골재의 폐하(pH) 저감방법 및 저감장치	부경 대학교	발명자	대한민국		2017.06	단독사사	출원 후 등록 진행중

제11장. 기타 사항

해당사항 없음.

제12장. 참고 문헌

1. Gil, S. W. (2006). Long-term master planning for environment-friendly process and recycling promotion of Construction Wastes. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.2 n.2, pp.8-12.
2. Lee, W. P., and Lee, C. H. (2014). The Use of Recycled Aggregate and Recycled Products Revitalization. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.9 n.4, pp.18-28.
3. Hong, S. W., Park, S., and Ahn, Y. S. (2004). A Research on the Efficient Way and the Analysis of the Actual Condition for Recycling Waste Concrete Discharged as Construction Waste. Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction. v.20 n.2, pp.97-104.
4. Hong, S. R., Kim, H. S., Kwak, E. G., Park, S. G., and Kim, J. M. (2011). Characteristics of Recycled Fine Aggregate by Sodium Carbonated Water. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.6 n.2, pp.97-102.
5. Song, T. H., Lee, J. C., and Lee, S. H. (2011). A Study on the pH Characteristic of Recycle Aggregate According to Test Methods and Elapsed Time. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.6 n.3, pp.61-68.
6. Choi, J. G., Lee, G. C. (2015). Study on Performance of pH Reducing Agent Applied for Wet Process of Recycled Aggregate. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.3 n.4, pp.366-373.
7. Han, C. G., Han, M. C., and Han, S. Y. (2011). Reduction of pH of Recycled Fine Aggregate due to Natural and Artificial Treatment Method. Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute. v.6 n.1, pp.103-110.
8. Han, M. C., and Han, D. Y. (2017). Study on pH Reducing Method of Recycled Fine Aggregate for Embanking or Covering. Journal of the Korea Institute of Building Construction. v.17 n.1, pp.23-30.
9. Chae, S. C., Jang, Y. N., and Ryu, K. W. (2009). Mineral Carbonation as a Sequestration Method of CO₂. Journal of the Geological Society of Korea. v.45 n.5, pp.527-555.
10. Lee, I. S., Bok, Y. J., Hong, S. R., and Kim, J. M. (2012). An Experimental Study for Reduction pH of Recycled Aggregate. Proceedings of The Korea Concrete Institute; 2012 Nov 7-9; Muju, Korea. Seoul (Korea): The Korea Concrete Institute, pp.819-820.
11. Kim, D. M., and Kim, M. J. (2015). Mineral Carbonation Using Industrial Waste. Journal of Korea Society of Waste Management. v.32 n.4, pp.317-328.
12. Gupta, S., Saltanov, E., Mokry, S. J., Pioro, I., Trevani, L., and McGillivray, D. (2013). Developing empirical heat-transfer correlations for supercritical CO₂ flowing in vertical bare tubes. Nuclear Engineering and Design. v.261, pp.116-131.
13. Park, J. Y., Baek, K. B., Lee, M. H., Chung, C. W., and Wang, S. K. (2017). The Use of the Surface Roughness Value to Quantify the Extent of Supercritical CO₂ Involved Geochemical

Reaction at a CO₂ Sequestration Site. Applied Science. v.7 n.6, pp.572-98.

14. Kang, H. M., Baek, K. B., Wang, S. K., Park, J. Y., and Lee, M. H. (2012). Study on the Dissolution of Sandstones in Gyeongsang Basin and the Calculation of Their Dissolution Coefficients under CO₂ Injection Condition. Economic and Environmental Geology. v.45 n.6, pp.661-672.
15. Park, J. Y., Lee, M. H., and Wang, S. K. (2013). Study on the Geochemical Weathering Process of Sandstones and Mudstones in Pohang Basin at CO₂ Storage Condition. Economic and Environmental Geology. v.46 n.3, pp.221-234.
16. Park, E. D., Wang, S. K., and Lee, M. H. (2014) Experimental Study on the Geochemical and Mineralogical Alterations in a Supercritical CO₂-Groundwater-Zeolite Sample Reaction System. Economic and Environmental Geology. v.47 n.4, pp.421-430.
17. Jung, H. B., and Um, W. Y. (2013). Experimental study of potential wellbore cement carbonation by various phases of carbon dioxide during geologic carbon sequestration. Applied Geochemistry. v.35, pp.161-172.
18. National Pollutant Discharge Elimination System PERMIT EVALUATION AND FACT SHEET. Oregon Department of Environmental Quality. 2004. March 8.
19. William A. Wurts and Robert M. Durborow. (1992). Interactions of pH, Carbon Dioxide, Alkalinity and Hardness in Fish Ponds. Southern Regional Aquaculture Center Publication No. 464.
20. Holloway S. (1997). An overview of the underground disposal of carbon dioxide. Energy Conversion and Management. v.38, pp.S193-S198.
21. Ehlig-Economides C., Econo M. J. (2010). Sequestering carbon dioxide in a closed underground volume. Journal of Petroleum Science and Engineering. v.70 n.1-2, pp.123-130.
22. Steeneveldt R., Berger B., and Torp T. A. (2006). CO₂ Capture and Storage: Closing the Knowing-Doing Gap. Chemical Engineering Research and Design. v.84 n.9, pp.739-763.
23. Zhang T., Cheeseman C. R., and Vandeperre L. J. (2011). Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH). Cement and Concrete Research. v.41 n.4, pp.139-142.
24. Baur I., Keller P., Mavrocordatos D., Wehrli B., and Johnson C. A. (2004). Dissolution -precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research. v.34 n.2, pp.341-348.
25. Taylor HFW. Cement Chemistry. 2nd rev. ed. London: Thomas Telford; 1997.
26. Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7.
27. 再生骨材の製造方法および再生骨材(特開平05-238792)/1993/住友セメント株式会社
28. コンクリート廃材の資源化処理方法(特開平09-168775)/1997/荒井 康夫, 安江 任, 株父小野田株式会社
29. 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.
30. Kou, S. C., Zhan, B. J., & Poon, C. S. (2014). Use of a CO₂ curing step to improve the

properties of concrete prepared with recycled aggregates. Cement and Concrete composites, v.45, pp.22-28.

31. 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.
32. Roger H. Jones, Jr., CEMENT TREATED WITH HIGH-PRESSURE CO₂. United States Patent 5,518,540, 1996.
33. Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S., & Shi, C. (2014). Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. Construction and Building Materials, v.67, pp.3-7.
34. 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.
35. 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.
36. 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 CO₂ Utilization, v.16, pp.121-129.
37. Sadjadi, S. (2017). Efficient Utilization of Supercritical Carbon Dioxide as Both Reactant and Reaction Medium for Synthetic Applications. Handbook of Ecomaterials, pp.1-29.
38. 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.
39. 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.
40. 산업부산물을 활용한 습식 순환골재 표면개질(pH 8 및 흡수율 5% 이하)과 콘크리트 적용기술 개발 (1615007873)/2015/국토교통기술촉진연구/박원준/강원대학교 산학협력단 삼척캠퍼스분단
41. 순환골재의 환경관리를 위한 pH 저감장치 및 공정기술 개발(1425067622)/2011/산학연협력기술개발/유명열/대길환경산업주식회사
42. pH 저감 건식 순환골재의 대량생산 공정 실증화 및 순환골재 현장적용 독성평가(1485012361)/2014/미래유망녹색환경기술산업화촉진/기형호/삼영플랜트(주)
43. 건설폐기물 및 산업부산물에 액상 촉진탄산화 기술을 적용한 pH 저감형 건설자재 개발(1615007125)/2014/건설기술연구/최창식/고등기술연구원연구조합
44. 순환골재의 pH 저감기술 실증화(1485008555)/2010/차세대핵심환경기술개발/김종복/삼영플랜트(주)
45. 순환골재의 pH저감 기술 개발(1425095277)/2015/산학연협력기술개발/김환기/전국대학교글로벌산학협력단술개발/유명열/대길환경산업주식회사

관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자 2017.06.19
 특 기 사 항 심사청구(유) 공개신청(무)
 출 원 번 호 10-2017-0077289 (접수번호 1-1-2017-0583884-86)
 출 원 인 명 칭 부경대학교 산학협력단(2-2004-016649-9)
 대 리 인 성 명 조영현(9-2004-000363-4)
 발 명 자 성 명 정철우 이민희
 발 명 의 명 칭 페콘크리트 또는 순환골재의 폐하(pH) 저감방법 및 저감장치

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), 정정 신고서]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.

이산화탄소 지중 격리용 인산염 혼입 시멘트 페이스트에 관한 기초물성 평가

Evaluation on the Basic Properties of Phosphate Modified Portland Cement Paste for Potential Application of Geologic CO₂ Sequestration

윤 주 한 김 성 근 김 지 현 이 재 용 정 철 우*

Yoon, Ju-Han Kim, Seong-Geun Kim, Ji-Hyun Lee, Jae-Yong Chung, Chul-Woo*

Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 48513

Abstract

As global warming became a worldwide issue, a significant effort has been made on the development of technology related to CO₂ capture and storage. Geologic sequestration of CO₂ is one of those technologies for safe disposal of CO₂. Geologic sequestration stores CO₂ in the form of supercritical fluid into the underground site surrounded by solid rock, and concrete is used for prevention of CO₂ leakage into the atmosphere. In such case, concrete may experience severe damage by attack of supercritical CO₂, and especially in contact with underground water, very aggressive form of carbonation can occur. In this work, to prevent such deterioration in concrete, calcium phosphates were added to the portland cement to produce hydroxyapatite, one of the most stable mineral in the world. Temperature rise, viscosity, set and stiffening, and strength development of cement paste incorporating three different types of calcium phosphates were investigated. According to the results, it was found that the addition of calcium phosphate increased apparent viscosity, but decreased maximum temperature rise and 28 day compressive strength. It was found that monocalcium phosphate was found to be inappropriate for portland cement based material. Applicability of dicalcium and tricalcium phosphates for portland cement needs to be evaluated with further investigation, including the long term compressive strength development.

Keywords : global warming, Geologic Sequestration, carbon capture, calcium phosphates, hydroxyapatite, supercritical CO₂

1. 서 론

1.1 연구의 배경 및 목적

최근 세계적인 산업화로 인해 대기 중 CO₂가 급격히 증가하여 지구 온난화 현상이 가속화되고 있으며 이로 인해 빙하의 해빙 및 해수면 상승과 같은 여러 가지 환경문제가 발생하고 있다. 기후변화에 관한 정부 간 협의체(Intergovernmental

Panel on Climate Change)의 제5차 종합보고서에 의하면 2050년 전 지구적으로 기온이 2.3℃, 강수량이 3.2%, 해수면은 33.7cm이 상승 할 것이라고 보고되었으며, 이에 대한 주요원인으로 인위적인 온실가스 배출을 지목하고 있다[1]. 제 5차 IPCC 종합보고서에 따르면 온실가스 배출량은 2000년 ~2010년까지 10년간 연평균 2.2% 증가 한 것으로 보고되었으며, 배출량 증가의 78%가 이산화탄소(CO₂)의 배출과 연관된 것으로 나타났다[1,2]. 따라서 지속가능한 환경을 유지하기 위해서는 대기 중 이산화탄소 배출량을 줄이기 위한 노력에 동참해야 하며 이를 위해 에너지 절약, 폐기물 재활용, 신재생 에너지 기술개발 등 다양한 방법을 모색하고 있다. 특히 이산화탄소 배출량이 많은 화력발전소, 철강산업 및 시멘트 산업 분야의 동참이 필요하다, 이는 현실적으로

Received : February 2, 2017

Revision received : March 14, 2017

Accepted : March 23, 2017

* Corresponding author : Chung, Chul-Woo

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

©2017 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

산염 혼입 시멘트 복합체의 개발에 관한 기초연구로써, CP를 혼입한 시멘트 페이스트의 기초적인 물성을 평가하였다. 본 연구에서 수행된 실험들은 이산화탄소 지중저장을 위한 기초연구 중에서도 극히 일부분을 시작단계 불과하며, 시멘트와 각종 phosphate의 상호 반응(수화반응, pH 변화, 공극내 Ca^{2+} 변화 등) 및 이산화탄소와의 반응에 따른 변화 등에 관한 추가 연구가 반드시 필요하다고 판단된다. 또한, 본 연구에서는 쌍용양회에서 생산된 1종 보통 포틀랜드 시멘트에 한해 실험한 결과이므로 국내에서 사용되고 있는 다양한 시멘트에 대한 추가 실험도 병행되어야 할 것으로 판단된다. 연구결과를 본 연구에서는 다양한 인산염 계열의 재료 중 포틀랜드 시멘트와 가장 물성이 잘 맞을 것으로 예상되는 3종류의 인산칼슘을 선정하여 실험을 진행하였으며, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 포틀랜드 시멘트에 인산염을 혼입하였을 경우 인산염 계열 재료의 반응이 시멘트 보다 우선시되며, 생성된 반응물질의 존재로 인해(입자간의 interlocking 현상 및 배합수의 감소 등) 점도가 상승하는 것으로 나타났다. CP의 종류에 따라 다소 차이는 있으나, 모든 시험체의 수화온도는 인산염을 혼입하지 않은 경우 보다 10~28% 정도 낮아지는 것으로 측정되었다. 또한 CP의 혼입으로 인해 시멘트의 수화반응이 다소 억제되면서 압축강도도 전체적으로 저하되는 것으로 나타났다.
- 2) 반면, 응결 및 경화 특성을 분석한 결과 대부분의 CP 시험체는 응결 및 경화가 지연되는 것으로 나타났으나, CP3는 일반 Plain 보다 응결 및 경화가 촉진되는 것으로 나타났다. 인산을 많이 배출하여 산·염기중화반응으로 인해 응결 및 경화가 지연되는 CP1과 CP2와는 달리 CP3는 상대적으로 많은 hydroxyapatite 생성이 가능하여 점도 상승폭 또한 크고 이로 인해 응결 및 경화 또한 급격히 진행된 것으로 사료된다.
- 3) 인산염계열 재료를 포틀랜드 시멘트에 혼입하여 사용하기 위해 수화온도, 소성점도, 응결 및 경화 특성의 변화, 압축강도의 성상을 종합적으로 고려할 때 CP1의 사용은 다소 어려울 것으로 판단된다. CP2와 CP3를 활용하기 위해서는 추후 장기재령에 따른 압축강도의 변화를 관찰하여 추가적으로 CP가 시멘트 페이스트의 물성에 미치는 영향을 종합적으로 평가할 필요가 있을 것으로 판단된다.

요 약

지구온난화가 세계적으로 이슈가 되면서 이산화탄소 포집 및 저장기술의 개발에 관한 많은 노력이 집중되고 있다. 이중 이산화탄소 지중저장은 포집된 이산화탄소를 초임계 상태로 지하의 암반층에 안정적으로 저장하여 대기로의 유출을 방지하는 기술이다. 이와 같이 저장된 이산화탄소의 유출을 막기 위해 콘크리트를 사용하는데, 이 때 콘크리트는 매우 공격적인 형태의 중성화로 인해 내구성이 열화될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 이에 대한 안정성을 높이기 위해 포틀랜드 시멘트에 인산칼슘을 혼입하여 지구상에서 가장 안정적인 물질 중 하나인 수산화인회석을 생성시키고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 인산칼슘을 혼입한 포틀랜드 시멘트 페이스트의 수화온도, 점성, 응결 및 경화, 압축강도 변화를 분석하였다. 그 결과, 인산칼슘이 혼입되면 페이스트의 점도를 증가하나 최대수화온도는 낮아지고, 28일 압축강도 또한 저하되는 것으로 나타났다. 특히 인산이수소칼슘은 포틀랜드 시멘트와 함께 사용하기는 어려운 것으로 나타났으며, 인산수소칼슘 및 인산삼칼슘을 혼입한 경우에는 장기강도 성상을 확인한 후 활용가능성을 타진할 필요가 있는 것으로 나타났다.

키워드 : 지구온난화, 이산화탄소 지중저장, 이산화탄소 포집, 인산칼슘, 수산화인회석, 초임계 이산화탄소

Acknowledgement

This research was supported by a grant (16CTAP-C115166-01) from Technology Advancement Research Program(TARP) funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

References

1. Kwon WT, Current status and perspectives of climate change sciences, Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences, 2005 May;41(2-1)325-36.
2. Team RK, Pachauri and Meyer LA(eds.), Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2014, IPCC, 2014 Geneva, Switzerland, 151 p.

초임계이산화탄소를 이용한 폐콘크리트 순환골재의 중성화

정철우¹ · 이민희^{2*} · 김선옥³ · 김지현¹

¹부경대학교 건축공학과, ²부경대학교 지구환경과학과, ³부경대학교 에너지자원공학과

The pH Reduction of the Recycled Aggregate Originated from the Waste Concrete by the scCO₂ Treatment

Chul-woo Chung¹, Minhee Lee^{2*}, Seon-ok Kim³ and Jihyun Kim¹

¹Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Republic of Korea

²Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan, 48513, Republic of Korea

³Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Republic of Korea

(Received: 9 August 2017 / Accepted: 30 August 2017)

Batch experiments were performed to develop the method for the pH reduction of recycled aggregate by using scCO₂ (supercritical CO₂), maintaining the pH of extraction water below 9.8. Three different aggregate types from a domestic company were used for the scCO₂-water-recycled aggregate reaction to investigate the low pH maintenance of aggregate during the reaction. Thirty five gram of recycled aggregate sample was mixed with 70 mL of distilled water in a Teflon beaker, which was fixed in a high pressurized stainless steel cell (150 mL of capacity). The inside of the cell was pressurized to 100 bar and each cell was located in an oven at 50 °C for 50 days and the pH and ion concentrations of water in the cell were measured at a different reaction time interval. The XRD and SEM-EDS analyses for the aggregate before and after the reaction were performed to identify the mineralogical change during the reaction. The extraction experiment for the aggregate was also conducted to investigate the pH change of extracted water by the scCO₂ treatment. The pH of the recycled aggregate without the scCO₂ treatment maintained over 12, but its pH dramatically decreased to below 7 after 1 hour reaction and maintained below 8 for 50 day reaction. Concentration of Ca²⁺, Si⁴⁺, Mg²⁺ and Na⁺ increased in water due to the scCO₂-water-recycled aggregate reaction and lots of secondary precipitates such as calcite, amorphous silicate, and hydroxide minerals were found by XRD and SEM-EDS analyses. The pH of extracted water from the recycled aggregates without the scCO₂ treatment maintained over 12, but the pH of extracted water with the scCO₂ treatment kept below 9 of pH for both of 50 day and 1 day treatment, suggesting that the recycled aggregate with the scCO₂ treatment can be reused in real construction sites.

Key words : recycled aggregate, scCO₂, waste concrete, cement, waste recycling, CO₂ reduction, pH neutralization

본 연구에서는 초임계 CO₂(scCO₂)를 이용하여 폐콘크리트 순환골재와 반응한 용출수의 pH를 9.8 이하로 유지시켜 (중성화) 재활용할 수 있는 기술을 개발하기 위한 실내 배치실험을 수행하였다. 실험재료로는 건설폐기물중간처리업체에서 제공받은 세 종류의 순환골재를 사용하였으며, 각 종류별로 골재 입자크기 별로 선별하여 총 7개의 시료를 사용하였다. 먼저 scCO₂-물-순환골재 반응에 의해 순환골재의 pH가 지속적으로 낮게 유지되는지를 확인하는 반응실험을 수행하였다. 스테인레스강철로 만들어진 고압셀(150 mL 용량)에 테플론 비이커를 고정시킨 후, 3차 증류수 70 mL와 순환골재 시료 35 g을 혼합한 후 고압용 오븐과 고압시린지 펌프 및 압력조절 장치를 이용하여 10 MPa(100 bar),

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 original work is properly cited.

*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

조건에서 순환골재와 반응시켜, 순환골재 내 포틀랜드 이트가 용해되어 생성되는 수산화이온(OH⁻)을 소비하고, 방해석과 같은 2차 팽물을 침전시켜 급격한 pH 변화를 완충시키는 지화학적 반응기작을 이용하여 순환골재의 pH를 중성화(pH 9.8 이하로 유지)시킴으로써, 다양한 건설현장에서 순환골재를 재활용 할 수 있는 가능성을 제시하였다. 본 연구 결과를 활용한 순환골재 중성화 기술이 상용화되면, 기존에 제약을 받았던 순환골재의 재활용이 건설현장에서 보다 활발하게 이루어 질 것으로 기대하며, 현재 본 기술과 관련하여 국내 특허 출원을 마치고 특허 등록을 기다리고 있다. 순환골재의 pH를 8.5 이하까지 낮추기 위해, 필요한 물리적/화학적 추가 기작에 대하여 추가 연구 중이다.

사 사

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구사업의 연구비지원(16CTAP-C115166-01)에 의해 수행되었습니다. 본 논문을 세심하게 심사하여 주신 익명의 심사자들에게 감사드립니다.

References

- Choi, J.G. and Lee, G.C. (2015) Study on performance of pH reducing agent applied for wet process of recycled aggregate. *J. Rec. Const. Resources*, v.3, n.4, p.366-373.
- Fernández Bertos, M., Simons, S.J.R., Hills, C.D. and Carey, P.J. (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *J. Hazard. Mater.*, v.112, n.30, p.193-205.
- Gunning, P.J., Hills, C.D. and Carey, P.J. (2010) Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Manage.*, v.30, p.1081-1090.
- Han, C.G., Han, M.C. and Han S.Y. (2011) Reduction of pH of recycled fine aggregate due to natural and artificial treatment method. *J. Rec. Const. Resources*, v.13, p.103-110.
- Kim, D.B., Kim, J.H. and Park, J.C. (2016) Experimental study on the pH of recycled aggregate. *J. Rec. Const. Resources*, v.4, n.1, p.62-67.
- KSA (Korean Standards Association) (2016) Korean Industrial Standard (KS) L 5201.
- Lee, I.S., Bok, Y.J., Hong, S.R. and Kim, J.M. (2012) An experimental study for reduction pH of recycled aggregate. *Proceedings of 2012 Fall Conference of Korea Concrete Institute*, p.819-820.
- Lee, J.C., Song, T.H., Lee, S.H. and Kim, J.B. (2011) A study on the optimization of recycled aggregate alkalinity reducing facility in the field. *J. Rec. Const. Resources*, v.6, n.3, p.53-60.
- MOE (Ministry of Environment) (2009) A Research on the detailed application use of recycled aggregate and protection standard for environmental damage. Final Report.
- MOE (Ministry of Environment) (2014) 2013 survey on the generation and the treatment of wastes in Korea. Annual Report.
- MOE (Ministry of Environment) (2017) The law on the improvement of construction waste recycling.
- MOL (Ministry of Land Infrastructure and Transport) (2005) Quality standards for recycled aggregate.
- Song, T.H., Lee, J.C. and Lee, S.H. (2011) A study on the pH characteristic of recycle aggregate according to test methods and elapsed time. *J. Rec. Const. Resources*, v.15, p.61-68.

Article

The Use of the Surface Roughness Value to Quantify the Extent of Supercritical CO₂ Involved Geochemical Reaction at a CO₂ Sequestration Site

Jinyoung Park ¹, Kyoungbae Baek ², Minhee Lee ^{2,*}, Chul-Woo Chung ³ and Sookyun Wang ⁴

¹ Petroleum and Marine Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea; pjy9614@kigam.re.kr

² Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea; darkbkb@kcl.re.kr

³ Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea; cwchung@pknu.ac.kr

⁴ Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea; sookyun@pknu.ac.kr

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

Academic Editor: Jose Augusto Paixao Coelho

Received: 21 April 2017; Accepted: 22 May 2017; Published: 2 June 2017

Abstract: Changes in the physical properties of the supercritical CO₂ (scCO₂) reservoir rock is one of the most important factors in controlling the storage safety at a scCO₂ sequestration site. According to recent studies, it is probable that geochemical reactions influence changes in the rock properties after a CO₂ injection in the subsurface, but quantitative data that reveal the interrelationship of the factors involved and the parameters needed to evaluate the extent of scCO₂-rock-groundwater reactions have not yet been presented. In this study, the potential for employing the surface roughness value (SR_{RMS}) to quantify the extent of the scCO₂ involved reaction was evaluated by lab-scale experiments. For a total of 150 days of a simulation of the scCO₂-sandstone-groundwater reaction at 100 bar and 50 °C, the trends in changes in the physical rock properties, pH change, and cation concentration change followed similar logarithmic patterns that were significantly correlated with the logarithmic increase in the SR_{RMS} value. These findings suggest that changes in surface roughness can quantify the extent of the geochemical weathering process and can be used to evaluate leakage safety due to the progressive changes in rock properties at scCO₂ storage sites.

Keywords: CO₂ sequestration; CO₂ reservoir rock; leakage safety; scCO₂-water-rock reaction; surface roughness value; supercritical CO₂

1. Introduction

Various CO₂ capture and sequestration technologies have been developed to reduce CO₂ emissions and the International Energy Agency (IEA) has announced that CO₂ capture and sequestration (CCS) technology will cover 19% of the total CO₂ reductions by 2050 [1–6]. Among them, geological sequestration will be deeply considered to reduce CO₂ emissions at low cost [7–11]. Several CO₂ sequestration projects in the world have been successfully conducted [12–15], but some CO₂ injection sites were found to be impractical, even though their site characterization, such as geophysical exploration, geo-structural investigation, and drilling core analysis, was thoroughly conducted [16,17]. For successful CO₂ sequestration in heterogeneous subsurface formations, the practicability of the CO₂ sequestration process based on storage capacity and leakage prevention should be guaranteed before the field scale CO₂ injection. The previous research over the last two decades revealed that the injection of supercritical CO₂ (scCO₂) into a reservoir rock initiates a geochemical reaction in

4. Conclusions

During the last decade, one of the main issues for CO₂ storage sites has been how the scCO₂ involved geochemical reaction affects the storage capacity and the leakage safety after scCO₂ injection into the subsurface. Several studies confirmed that the geochemical reaction rate was much faster than expected. Such findings suggested the possibility that the geochemical reaction may generate further changes in the reservoir rock properties. For a specific CO₂ storage site, it becomes very important to evaluate whether or not the geochemical reaction is significant enough to threaten the leakage safety of the CO₂ sequestration site. Through a novel approach for determining the correlations among changes in SR_{RMS} , physical properties, pH, and dissolved cation concentration in the groundwater during the scCO₂-rock-groundwater reaction, this study successfully verified the potential of using SR_{RMS} values as a new parameter to quantify the extent of a geochemical reaction.

For sandstone sites in the Gyeongsang basin of South Korea, the trends of several property changes originating from the scCO₂ involved reaction displayed similar logarithmic patterns, which confirmed that the scCO₂-sandstone-groundwater reaction occurs actively in the early CO₂ injection stage (a few months), but it then becomes stable and further rock property changes are halted. As a result of this study, the CO₂ sequestration site in the Gyeongsang basin can be evaluated as an appropriate site from the viewpoint of geochemical safety if a careful observation over the geochemical reaction in the early CO₂ injection stage is performed. The use of SR_{RMS} values to evaluate the extent of the geochemical reaction will be available for any other CO₂ site in the world to secure leakage safety for reservoirs or formations.

Acknowledgments: This research was supported by a grant (16CTAP-C115166-01) from the Technology Advancement Research Program (TARP) funded by the Ministry of Land, Infrastructure, and Transport of the Korean government. The authors would like to express their gratitude to the anonymous reviewers for their critical comments and advice.

Author Contributions: Minhee Lee and Jinyoung Park conceived and designed the experiments; Jinyoung Park and Kyoungbae Baek performed the experiments and the data analyses; Sookyun Wang and Chul-Woo Chung contributed materials and data interpretation; Minhee Lee wrote the paper.

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

References

1. Safdarmejad, M.; Hedengren, D.; Baxter, L. Dynamic optimization of a hybrid system of energy-storing cryogenic carbon capture and a baseline power generation unit. *Appl. Energy* **2016**, *172*, 66–79. [[CrossRef](#)]
2. Gopan, A.; Kumfer, M.; Phillips, J.; Thimsen, D.; Smith, R.; Axelbaum, R.L. Process design and performance analysis of a Staged, Pressurized Oxy-Combustion (SPOC) power plant for carbon capture. *Appl. Energy* **2014**, *125*, 179–188. [[CrossRef](#)]
3. Cohen, M.; Rochelle, T.; Webber, E. Optimizing postcombustion CO₂ capture in response to volatile electricity prices. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012**, *8*, 180–195. [[CrossRef](#)]
4. Bachu, S.; Gunter, D.; Perkins, H. Aquifer disposal of CO₂: Hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Convers. Manag.* **1994**, *35*, 269–279. [[CrossRef](#)]
5. Gunter, D.; Perkins, H.; McCann, J. Aquifer disposal of CO₂-rich gases, reaction design for added capacity. *Energy Convers. Manag.* **1993**, *3*, 941–948. [[CrossRef](#)]
6. International Energy Agency (IEA). *World Energy Outlook 2010*; Annual Report; OECD/IEA: Paris, France, 2010.
7. Holloway, S. An overview of the underground disposal of CO₂. *Energy Convers. Manag.* **1997**, *3*, 193–198. [[CrossRef](#)]
8. Klara, M.; Srivastava, D.; McIlvried, G. Integrated collaborative technology development program for CO₂ sequestration in geologic formations-United States Department of Energy R&D. *Energy Convers. Manag.* **2003**, *44*, 2699–2712. [[CrossRef](#)]
9. Ampomah, W.; Balch, R.; Cather, M.; Rose-Coss, D.; Dai, Z.; Heath, J.; Dewers, T.; Mozley, P. Evaluation of CO₂ storage mechanisms in CO₂ enhanced oil recovery sites: Application to Morrow sandstone reservoir. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 8545–8555. [[CrossRef](#)]

초임계 이산화탄소를 이용한 폐콘크리트 및 순환골재의 중성화

김선옥¹, 김태형², 이진균², 이민희^{2*}, 정철우³

¹부경대학교 에너지자원공학과

²부경대학교 지구환경과학과

³부경대학교 건축공학과

*e-mail address : heelee@pknu.ac.kr

요 약

건설폐기물인 폐콘크리트와 순환골재는 자연환경에서 물과 접하면 높은 pH를 나타내어 재활용 골재로 사용하는데 있어 환경적 문제를 야기시킬 수 있다. 이로 인해 폐콘크리트 및 순환골재를 재활용하기 위해서는 반드시 pH 저감이 반드시 필요하다. 이 연구에서는 초임계 CO₂를 이용하여 폐콘크리트 및 순환골재와 반응한 용출액의 pH를 8.5 이하로 유지시켜(중성화) 재활용할 수 있는 기술을 개발하기 위한 실내 배치실험을 수행하였다. 실험재료로는 건설폐기물중간처리업체에서 제공받은 폐콘크리트(Type A), 순환굵은골재(Type B), 순환잔골재(Type C)를 사용하였으며, 각 종류별로 분말과 2mm이하의 입자크기를 선별하여 총 6개의 시료를 사용하였다. 실험방법으로는 스테인레스강철로 만들어진 고압셀(150 ml 용량)에 테플론 비이커를 고정시킨 후, 3차 증류수 70 ml와 폐콘크리트 및 순환골재 시료 35g을 넣어 고압용 오븐과 고압시린지 펌프 및 압력조절 장치를 이용하여 10.0 MPa, 50 °C 조건에서 50일간 반응시켰다. 반응시간(1, 5, 10, 15, 30, 50일)에 따른 증류수의 pH, 용존 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, Na⁺, K⁺), 음이온(fluoride, chloride, nitrite, bromide, phosphate, sulfate) 농도를 측정하기 위하여 pH 측정기, ICP/OES와 IC를 이용하였다. 또한 초임계 CO₂와의 반응에 의한 폐콘크리트 및 순환골재의 지화학적 및 광물학적 변화를 확인하기 위하여 XRD, XRF, SEM-EDS 등의 분석을 통해 정량적으로 규명하였다. 반응실험 결과, 반응 전 폐콘크리트 및 순환골재의 pH는 평균 12보다 높은 값을 나타내었으나, scCO₂와 반응한 지 1시간 경과 후 증류수의 pH는 7이하로 낮아졌으며, 반응 50일 이후에도 pH가 8 이하로 안정되게 유지하였으며, 양이온 농도분석 결과, 골재 종류와 관계없이 scCO₂와의 용해 반응에 의해 Ca²⁺, Si⁴⁺, Mg²⁺, Na⁺ 이온들의 농도가 증가하였다. scCO₂ 반응에 의한 골재의 XRD, XRF, SEM-EDS 분석 결과, 방해석과 수산화물이 침전되었으며, 2차광물의 침전으로 인해 폐콘크리트 및 순환골재의 pH가 증가하지 않고 8이하로 안정화 되는 것으로 판단된다.

(가) 발표분야 : 환경지구화학

(나) 발표형식 : 구두발표 (O), 포스터발표 (), 구두발표/포스터발표 모두 가능 ()

(다) 연 락 처 : 전화번호 또는 휴대전화번호 (051-629-6561)

(라) 표시: 교신저자 *, 발표자 ____ (밑줄)

**THE 2nd
INTERNATIONAL CONFERENCE ON
BIOLOGICAL WASTE
AS RESOURCE 2017**

25-28 May 2017
The Hong Kong Polytechnic University
Hong Kong



Organiser :



**THE HONG KONG
POLYTECHNIC UNIVERSITY**
香港理工大學

Co-Organisers :





27 May 2017 (Saturday)				
Time	Activity			
	Oral Presentation			
	Oral Session A: Food/organic waste recycling and biomass valorization (Hall Z205) (Chair: Harn Wei Kua)	Oral Session B: Organic/inorganic pollutants in treatment processes and the environment (Hall Z207) (Chair: Gijis Du Laing)	Oral Session C: Biochar/compost production and application (Hall Z209) (Chair: Deyi Hou)	Oral Session D: Water/Wastewater and sludge treatment and recycling (Hall Z211) (Chair: Domen Lestan)
09:00-09:20	Invited Speech: Black Beauty – Recycling of Horticultural and Food Wastes into Carbon Sequestering Construction Material in Cementitious Mortar Harn Wei Kua	Invited Speech: Biological Wastes as Efficient Biosorbents for Metal Recovery from Liquid Waste Streams Gijis Du Laing	Invited Speech: The Green and Sustainable Remediation Incentive to Develop New Remediation Technologies: A Look at Biochar Remediation in the Field Deyi Hou	Invited Speech: Sustainable Remediation of Pb and Other Toxic Metals Contaminated Soils Domen Lestan
09:20-09:35	Recycling Wood Waste and Red Mud into Eco-Friendly Magnesia-Phosphate Cement Particleboard Lei Wang	Verifying Removal Mechanisms of Antibiotics in a Non-Thermal Plasma System to Reduce Potential Environmental Risk Hyun-Woo Kim	Effect of Production Parameters on the Properties of Rape Stem Biochar Bin Zhao	Change in Re-Use Value of Incinerated Sewage Sludge Ash due to Chemical Extraction Jiangshan Li
09:35-09:50	Municipal Solid Waste Ash as Partial Cement Material in Concrete? Joana Sousa-Coutinho	Occurrence and Fate of Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant and Receiving Waters in Guizhou Chris Y.F. Tsang	Rice Straw-based Biochar Beads for the Removal of Strontium from Aqueous Solution in a Fixed-Bed Column Jiseon Jang	Physical and Chemical Properties of Fly Ash from A Municipal Waste Incineration Plant in Shenzhen City Lizhi Tong
09:50-10:05	Application of the Supercritical CO ₂ Treatment for the Recycling of the Waste Concrete as an Alternative Aggregate Resource Minhee Lee	Leaching of Sulfonamide Antibiotics from a Farmland Entisol and Effects of Biochar Application Chen Liu	Sorption of Ionic and Nonionic Organic Solutes onto Giant Miscanthus-derived Biochar in Methanol-Water Mixtures Juhee Kim	Utilizing Waterworks Sludge for Production of Controlled Low-Strength Materials Tiffany L.K. Yeung
10:05-10:20	Biodiesel Production via Pyrogenic Transesterification of Waste Cooking Oil on Poultry Manure Biochar Jong-Min Jung	Levels and Distribution of Antibiotics in Agricultural Soils from the Yangtze River Delta of China Qingao Zeng	Biochar in bioretention cell for stormwater harvesting: Co-transport of metal and bacteria Abbe Y.T. Lau	Balancing between Phosphorus Recovery and Trace Elements Pre-leaching from Incinerated Sewage Sludge Ash using Acids and Chelating Agents Le Fang
10:20-10:35	Enhanced Thermal Conductivity of Grease with an Nano Cu-ZnO Coated Plasma-melted Slag Additive Hsin-Liang Huang	Antibiotic Removal using Membrane Distillation Process Sanghyun Jeong	High Quality Organic Compost Fertilizer Manufactured with Vegetable Waste Eui Yeong Kim	Synthesis of Zeolite Linde Type A (LTA) Using Sewage Sludge Ash for Application in Warm Mix Asphalt Zhen Leng
10:35-11:00	Tea Break and Poster Session			

Application of the supercritical CO₂ treatment for the recycling of the waste concrete as an alternative aggregate resource

Minhee Lee^{1,*}, Seon-ok Kim², Chul-Woo Chung³

¹ Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea

² Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea

³ Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea

* Corresponding author. Tel:82-51-629-6630, Fax:82-51-629-6623, E-mail: heelee@pknu.ac.kr

The amount of waste concrete has continuously increased due to the redevelopment of the old city and the repair in old building structures. But the recycling of waste concrete as construction material was limited because of the high pH maintenance in its extraction solution. The pH of extracted solution from the waste concrete generally ranged 11 – 13 and for the recycled usage its pH should maintain lower than 8.5 in Korea because of its adverse effects on the environment. The laboratory experiments were performed to investigate the feasibility of the supercritical CO₂ (scCO₂) treatment to lower the pH of the extracted solution from the waste concrete. The aqueous CO₂ originated from the scCO₂ produces carbonic acid in solution which is very reactive with minerals in the waste concrete and leads to form stable carbonate or silicate minerals. In this study, the feasibility for the usage of these chemical reactions such as secondary mineralization and precipitation occurred on the waste concrete surface to lower the pH in extracted solution was verified in batch scale experiments. Two waste concrete blocks sampled from different aggregate factories in Korea were used for the experiment. Each waste concrete block was pulverized with a mortar and pestle and 30 g of powder and 90 ml of distilled water was mixed in a 100 ml of teflon beaker. The teflon beaker was placed in a high pressurized stainless cell and the scCO₂ was injected at 100 bar into the cell at 50 °C in an oven. The pH and ion concentration of solution in the cell were analysed at different reaction time intervals. After 5 days of the reaction, the scCO₂ treated waste concrete powder and the original waste concrete powder were dried and 20g of each concrete powder was poured into a glass flask, which was filled with 100 ml of distilled water. After the mixed solution in the flask was stirred with a magnetic stir for 10 min. at 150 rpm, the pH change of solution in each flask was measured at different extraction time for 5 days and their results were compared to evaluate the effect of the scCO₂ treatment on the pH lowering. From the results, the average pH of extracted solution from the original waste concrete powder abruptly increased from 7.5 to 11.8 and maintained around 12.0. However, the pH of the extracted solution from the scCO₂ treated waste concrete maintained below 8.5, suggesting that the scCO₂ treatment process has a great possibility to use the waste concrete as an alternative aggregate resource for the construction material.

Keywords: waste concrete, waste recycling, scCO₂, scCO₂ treatment

초임계이산화탄소를 이용한 시멘트페이스트의 pH저감 방법

Method of Reducing pH of Cement Paste using Supercritical CO₂

문 훈*
Moon, Hoon

김 지 현**
Kim, Ji Hyun

정 철 우***
Chung, Chul Woo

ABSTRACT

As the amount of construction waste generated in Korea increases, recycling of recycled aggregate is also increasing. However, since the recycled aggregate has strong alkalinity, the pH must be reduced and recycled. However, the conventional method has a disadvantage that pH is restored due to low reactivity of carbon dioxide. Therefore, in this study, we tried to reduce the pH by inducing accelerated neutralization reaction using supercritical carbon dioxide environment. Experimental results showed that there was a difference in the degree of reaction depending on the particle size, and XRD analysis of the powders showed that all potlandite reacted and disappeared.

요 약

국내에서 발생하는 건설 폐기물의 양이 증가함에 따라 순환골재의 재활용 또한 증가하고 있다. 그러나 순환골재는 강알칼리성을 가지므로 pH를 저감하여 재활용 되어야 한다. 그러나 기존의 방법은 이산화탄소의 낮은 반응성 때문에 pH가 회복된다는 단점이 존재한다. 따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소 환경을 이용하여 촉진 중성화 반응을 유도하여 pH를 저감하고자 하였다. 실험 결과 입자 크기에 따라 반응 정도에 차이가 나타났다. XRD 분석 결과 분말형태 시료는 모든 potlandite가 반응하고 사라지는 것으로 나타났다.

1. 서 론

순환골재는 표면에 제거되지 않은 시멘트 페이스트로 인하여 높은 알칼리성을 가지며 이를 상·복토용 및 도로 기층용 골재로 활용할 경우 침출수로 인해 지표수나 지하수의 pH가 증가되어 생태계 악영향을 초래한다. 순환골재의 pH 저감을 위해 다양한 방법이 제시되고 있으나, 그 중에서도 이산화탄소를 이용하여 pH를 저감시키는 방법이 일반적이다. 하지만 이산화탄소의 낮은 반응성으로 인해 순환골재 및 시멘트 페이스트의 pH가 완벽하게 저감되지 못하며, 시간의 경과에 따라 pH가 10~11 범위로 회복되는 문제가 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위하여 보다 높은 반응성을 가지는 초임계이산화탄소를 활용하여 시멘트 페이스트와 초임계 이산화탄소의 반응 메커니즘을 분석함으로써 시멘트 페이스트의 pH 저감을 위한 기초적 연구 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험계획

2.1 실험재료

시멘트 페이스트 시료는 (주)쌍용양회사의 1종 보통포틀랜드시멘트를 이용하여 물시멘트비(w/c) 0.4로 배합하였으며, 1년간 수중 양생된 것이다. 이와 같은 시멘트 페이스트 샘플을 분쇄하여 각각 powder

*정회원, 부경대학교 대학원

**정회원, 부경대학교 공학연구원 융복합인프라기술연구소, 선임연구원

***정회원, 부경대학교 건축공학과 교수 (교신저자: cwchung@pknu.ac.kr)

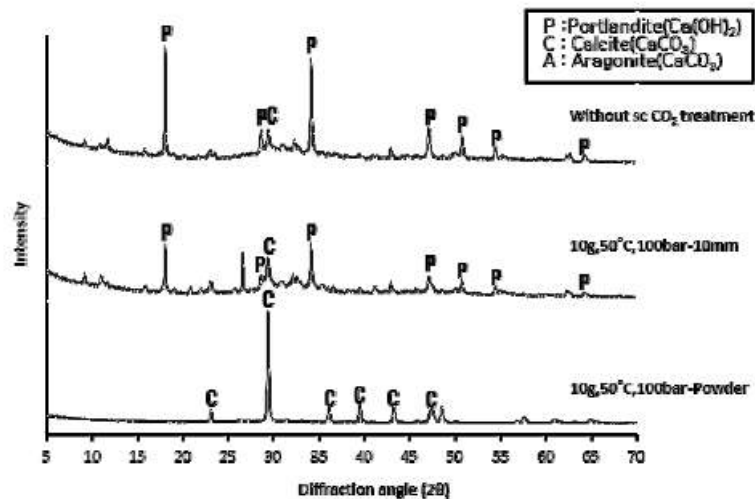


Fig. 2. XRD patterns of cement paste with SCD treatment

초임계이산화탄소와 반응실험을 하지 않은 시멘트 페이스트 시료의 경우 강알칼리성의 주원인이 되는 portlandite가 다량 존재하는 것으로 나타났다. 이에 비해 초임계 이산화탄소와 반응한 powder type 시료의 경우 초임계이산화탄소와의 반응을 통해 portlandite가 모두 소진되었으며, 그 결과 calcite가 다량 검출되었다. 압도가 10mm 시료의 경우 아직 초임계이산화탄소와의 반응이 완전히 진행되지 않아 calcite가 생성은 되었으나 portlandite가 여전히 존재하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

분말형태 시료는 초임계이산화탄소와 반응 시, pH가 지속적으로 감소하였으며 pH의 회복 또한 크지 않은 것으로 나타났다. 반면 압도가 10mm인 시멘트 페이스트의 경우 초임계 이산화탄소를 통한 반응 직후 pH는 낮게 측정되었으나, 시간이 경과함에 따라 pH가 지속적으로 상승하는 것으로 나타났다. 이는 초임계 이산화탄소가 완전히 침투되지 못하여 초임계이산화탄소와의 반응이 충분히 일어나지 않아 pH가 상승한 것으로 사료된다. 분말형태 시료에서 portlandite가 발견되지 않았으나 높은 pH를 유지하는 것은 Na^+ , K^+ 등의 양이온 때문인 것으로 판단된다. 이는 초임계이산화탄소와의 반응 전 시료의 세척과정을 통해 양이온 일부를 제거해주면 pH를 영구적으로 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구개발사업의 연구비지원(17CTAP-C115166-02)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, Weon-Pyo, and Chang-Hyun Lee, "The Use of Recycled Aggregate and Recycled Products Revitalization," Magazine of RCR 9.

시멘트 페이스트와 초임계 이산화탄소의 반응 메커니즘 분석

Carbonation Mechanism of Hydrated Cement Paste with Supercritical CO₂



부경대학교 건축공학과

박정원 정철우 이민희 이재용

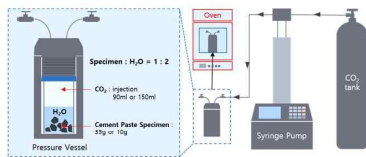
연구배경 및 필요성 Introduction

- 순환골재는 표면에 부착된 모르타르의 시멘트 성분 때문에 높은 알칼리성을 가짐 (pH 약 12.5)
- 성·복토와 같은 매립용으로 사용될 경우 알칼리성 침출수로 인해 환경에 지대한 영향을 미침
- CO₂를 이용한 기존 순환골재 처리 방법들은 처리 후 시간이 경과하면 알칼리성이 다시 회복됨
- 용매 성능과 반응성이 뛰어난 scCO₂(Supercritical Carbon Dioxide)를 활용

scCO₂와 Cement Paste의 반응 메커니즘 분석

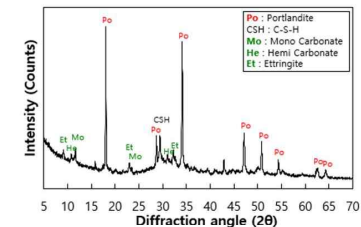
실험 계획 및 방법 Experimental Procedure

반응 실험 개요



실험 재료

	Paste Powder	Paste 10mm
	1.18mm 이하	9.57~12.7mm
입도		
양생 기간	약 380 일	
W/C 비	40%	
pH	약 12.5	



반응 조건 설정

항목	구분	#1	#2	#3
샘플량		35g	10g	10g
온도		50°C	50°C	80°C
압력		100bar	100bar	200bar
반응시간		1일		
혼합비		골재:중류수=1:2		

pH 측정 방법



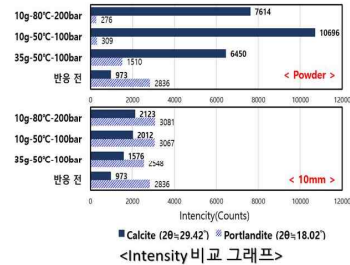
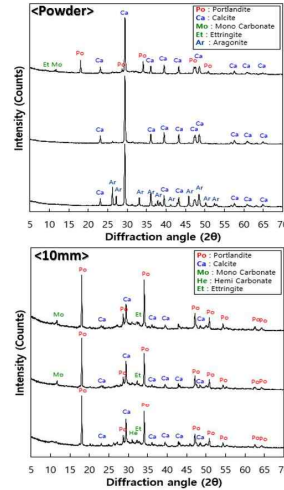
♦ 토양오염공정시험법에 의거한 측정 방법

Acknowledgement

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

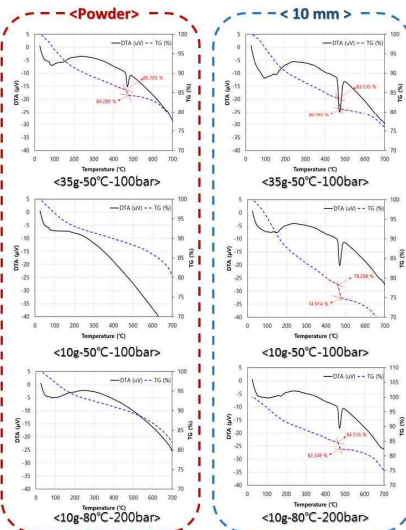
실험 결과 및 분석 result & Analysis

광물상 변화 [XRD]

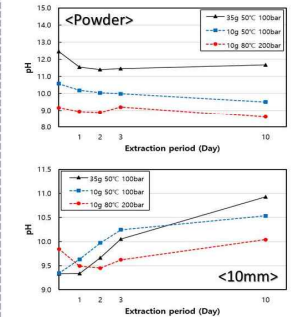


- < Powder >**
- 탄산칼슘(Calcite, Aragonite)의 Peak 생성
 - 시료 10g을 반응시킨 경우 Portlandite의 peak가 사라짐
 - C-S-H의 Amorphous Band가 사라짐
 - Calcium Aluminate의 minor peak들이 사라짐
- < 10mm >**
- Portlandite Peak의 Intensity가 줄어듦
 - Calcite의 Intensity가 큰 차이를 보이지 않음
 - Aragonite Peak는 확인되지 않음
 - Calcium Aluminate의 Peak이 여전히 존재함

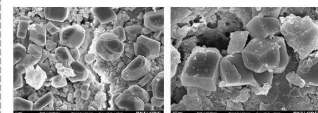
TGA 분석결과



pH의 변화 [XRD]



SEM Image



- 10mm 크기의 Cement Paste 표면에서 무수히 많은 Calcite 결정이 생성된 모습

결론 Conclusions

- Cement Paste에서 높은 pH를 유지시키는 다른 성분이 존재하며, 이로 인해 Portlandite가 scCO₂와의 반응에 의해 모두 소모된 이후에도 pH 9.5~10.5 수준의 알칼리성이 유지되는 것으로 판단된다.
- 80°C-200bar의 조건에서는 더욱 격렬한 반응에 의해 탄산칼슘이 Calcite와 Calcite보다 더욱 안정적인 Aragonite의 형태로 침전되며, 이 자체는 Cement Paste의 pH에 영향을 주지 않는다.
- 50°C-100bar의 조건에서보다 80°C-200bar의 조건에서 pH가 약 1만큼 낮아진 것은 Portlandite 이외에 Cement Paste의 pH를 높게 유지시키는 다른 성분이 scCO₂와 추가적으로 반응하여 소모된 것으로 판단되며, 이러한 성분 중에 C-S-H가 포함될 것으로 사료된다.
- 10mm 크기에서는 표면에서 scCO₂와의 반응으로 급격히 생성된 Calcite 결정에 의해 미세공극과 미세균열이 메워져 scCO₂가 Cement Paste 내부로 깊게 침투하지 못하는 것으로 사료된다.

제2018상-2호

최우수상

성명 : 박정원

소속 : 부경대학교

위의 사람은 우리 학회에서 주최한 제3회 우수 캡스톤 디자인전에서 위와 같이 입상하였기에 이 상장을 수여하고 격려합니다.

2018년 5월 3일

사단법인 한국콘크리트학회
회 장 최 창 식





IG12-D1-EVE-P-012 | IG12-A005

Geological Characterization and Structural Risk Assessment of an Onshore Subsurface CO₂ Storage in the Early Miocene Janggi Basin, Se Korea
Youngseok SONG¹, Min-Cheol KIM¹, Rae-Yoon JEONG¹, Moon SON¹
¹Pusan National University

IG12-D1-EVE-P-013 | IG12-A008

The Effect of Flow Rate on the Process of Immiscible Displacement in Porous Media
Jinkyun LEE¹, Sookyun WANG^{2*}, Minhee LEE¹, Jeong-Gi UM¹
¹Pukyong National University

IG12-D1-EVE-P-014 | IG12-A009

Carbon Dioxide Storage Capacity Estimation for Aquifers in Korea Based on the Measurement of Supercritical Carbon Dioxide Displacement in Pore Spaces
Taehyoung KIM¹, Minhee LEE¹, Jeonggil AN¹, Sookyun WANG¹, Seonok KIM¹
¹Pukyong National University

IG12-D1-EVE-P-015 | IG12-A010

Does China Have Environmentally-Friendly Areas for the Geological Storage of Anthropogenic Carbon Dioxide?
Qi LI^{1*}, Guizhen LIU¹, Boteng CAI¹
¹Chinese Academy of Sciences, ²Chinese Academy for Environmental Planning

IG12-D1-EVE-P-016 | IG12-A011 (Invited)

Breakthrough Pressure and Permeability in Partially Water-Saturated Shales Using Methane-Carbon Dioxide Gas Mixtures: An Experimental Study of the Carboniferous Shales from the Eastern Qaidam Basin, China
Lu XIA^{1*}, Cheng ZHANG¹, Qingchun YU¹
¹China University of Geosciences

IG12-D1-EVE-P-017 | IG12-A012

Field Experiments on the Effect of Carbonate Dissolution on Rock's Sealing Performance
Masao SCORAI^{1*}
¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

IG12-D1-EVE-P-018 | IG12-A015

Evaluation of Hydrochemical Parameters to Monitor the Migration and Reaction of CO₂-Saturated Water in Shallow Aquifer: Results from a Controlled CO₂ Injection Test
Hyun-Kwon DO^{1*}, Seung-Wook HAN¹, Dae-Han HWANG¹, Seung-Sun LEE¹, Seong-Taek YUN¹
¹Korea University, ²Seoul National University

IG12-D1-EVE-P-019 | IG12-A016

Evaluation of CO₂ Leakage Related to Underground CO₂ Storage Using Geological and Geophysical Methods
Woo-Ju LIM^{1*}, Se-Yeong HAMM¹, Hak-Soo HWANG¹, Sung-Wook KIM¹, Hangtak JEON¹
¹Pusan National University, ²Totemey Co. Ltd, ³IGI Co. Ltd.

IG13-D1-EVE-P-006 | IG13-A004

Unravel the Possible Sources of Two Historical Tsunami Events in the South China Sea
Linlin LI^{1*}, Adam SWITZER¹
¹Nanyang Technological University

IG13-D1-EVE-P-007 | IG13-A005

The 1897 Predecessor to 2013a Typhoon Haiyan: How do They Compare?
Adam SWITZER^{1*}
¹Nanyang Technological University

IG13-D1-EVE-P-008 | IG13-A010

Late Holocene Sea-Level Change Along the Coast of the Noto Peninsula in Central Japan
Wataru KOBAYASHI^{1*}, Masaaki HAMADA¹, Susumu YOSHIDA¹, Hiroyuki YAMAGUCHI¹, Toshiro SASAKI¹, Hokuriku Electric Power Company, ²Natural Consultant Co., Ltd., ³Central Research Institute of Electric Power Industry

IG15-D1-EVE-P-003 | IG15-A003

Palaeolimnological Records of Southeast Asia - A Review
Christos GOURAMANIS^{1*}
¹National University of Singapore

IG15-D1-EVE-P-004 | IG15-A008

Lacustrine Sediments: Assessment of Source, Processes and Productivity Around Larsen Hills Region of East Antarctica
Shabnam CHOUDHARY^{1*}, Ganapati NAYAK¹, Anoop TIWARI¹, Nelay KHAR¹
¹Goa University, ²National Centre For Antarctic and Ocean research, ³Ministry of Earth Sciences

IG16-BG-D1-EVE-P-014 | IG16-BG-A021

Ecosystem Services Changes and Trade-Offs in China's Yangtze River Economic Belt from 2000 to 2015
Xibao XU^{1*}, Guishan YANG¹
¹Chinese Academy of Sciences

IG16-BG-D1-EVE-P-015 | IG16-BG-A023

Quantifying Aeolian Sediment Provenance Using Multiple Composite Fingerprints
Guanglei GAO^{1*}, Guodong DENG¹, Zhao YANG¹
¹Beijing Forestry University



Carbon Dioxide Storage Capacity Estimation for Aquifers in Korea Based on the Measurement of Supercritical Carbon Dioxide Displacement in Pore Spaces

Taebyoung KIM¹, Minhee LEE¹, Jeongpil AN¹, Sookyun WANG², Seonok KIM²

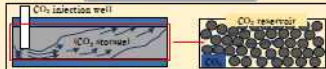
¹ Dept. of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

² Dept. of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

Abstracts

The supercritical CO₂ (scCO₂) storage capacity of the aquifer was estimated based on the residual scCO₂ ratio to water in pore spaces after the scCO₂ injection into the aquifer. The amount of the scCO₂ displacement in pore spaces of the Jamsil and the Pohang sandstone and conglomerate were measured in laboratory scale. The dried sandstone or conglomerate core was fixed in the high pressurized stainless steel cell. The distilled water was flushed through the core at 100 bar of the injection pressure for 3 pore volumes of the core to fully saturate the micro pores with water. At the initial storage conditions of rock core (100 bar and 50 °C), the scCO₂ was injected into the rock core at 110 ~ 150 bar of injection pressure. The scCO₂ storage ratio was calculated as the fraction of the scCO₂ volume in the total pore space of the rock core after more than 3 pore volumes of the scCO₂ was flushed out from the core (the replacement of the scCO₂ was successfully done). The average scCO₂ storage ratio of the Jamsil and the Pohang conglomerate ranged from 30 to 40 %, which can be used to estimate the maximum scCO₂ storage capacity for each aquifer and also to evaluate the feasibility of these layers as the optimal scCO₂ storage site in Korea. Assuming that the radius of the CO₂ storage site is 500 m and 50 m in the average thickness of the reservoir aquifer under 1000 m in depth, the scCO₂ storage capacity of the aquifer was estimated at about 470,000 ton, considering as one of the CO₂ injection testing sites in Korea in viewpoint of the scCO₂ storage capacity.

Objective of study



- To estimate the scCO₂ storage capacity is an important step in determining the storage site, reservoir rock type and total injection amount of scCO₂.
- The laboratory scale experiments were performed to evaluate the scCO₂ storage capacity of rock cores.

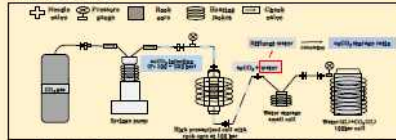
Materials



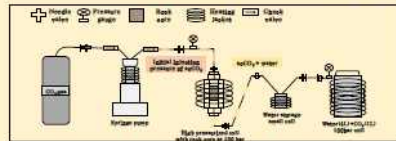
- The core drilling was conducted at six sites around Jamsil basin, Korea.
- The sandstone and conglomerates, which were considered as a provisional the scCO₂ storage rock in Jamsil basin, were used for the experiment.

Method

- The dried rock core (4.2 cm in diameter and 5 cm in length) was fixed in the high pressurized stainless steel cell, and then the stainless steel cell was covered with a heating jacket to maintain at 50 °C.
- The distilled water was injected into the rock core at 100 bar of the injection pressure to saturate the rock core with water.
- At the initial storage conditions of rock core (100 bar and 50 °C), the scCO₂ was contacted to the surface of the rock core in the cell using a syringe pump at the range of 110 ~ 150 bar.
- When the scCO₂ began to penetrate into the water-saturated rock core in Jamsil basin, the initial injection pressure of the scCO₂ into the rock core was measured.
- The amount of effluent water from the cell was measured to calculate the scCO₂ storage ratio replaced with water in pore spaces of rock core after the scCO₂ injection.



(The schematic diagram of the process to measure the scCO₂ storage ratio)



- The scCO₂ storage capacity was estimated using the following equation.

$$\text{The scCO}_2 \text{ storage capacity (ton)} = V_s \times \phi \times \rho \times R$$

- V_s : Volume of reservoir rock (m³)
- ϕ : Porosity
- ρ : Specific gravity of the scCO₂
- R : Average storage ratio

Results

- The average scCO₂ storage ratio of the Jamsil basin conglomerate and sandstone was calculated as 32.36 % and 16.28 %, respectively.

Core name (depth, m)	Rock type	Porosity (%)	Measured CO ₂ storage ratio in pore (%)	Average ratio (%)
Jamsil 1-189-1 (893.0)	Sandstone	14.31	18.38	18.38
Jamsil 1-183-2 (893.4)	Coalconglomerate	15.85	36.43	32.36
Jamsil 4-183-4 (893.0)	Coalconglomerate	13.16	50.30	
Jamsil 4-178-3 (898.6)	Coalconglomerate	18.31	51.44	

- Assuming that the radius of the CO₂ storage site is 500 m, and 50 m in the average thickness of the reservoir layer under 1000 m in depth, the scCO₂ storage capacity of the Jamsil basin was larger than 470,000 ton.

Reservoir rock type	The scCO ₂ storage capacity around Jamsil 1 and 4 (drilling location) (ton)
Coalconglomerate	$V_s (500m \times 200m \times 200m \times 3.14) \times \phi (0.1585) \times \rho (0.87) \times R (32.36) = 318,871$
Sandstone	$V_s (50m \times 200m \times 200m \times 3.14) \times \phi (0.1431) \times \rho (0.87) \times R (16.28) = 555,161$

- The initial injection pressures of the scCO₂ for reservoir rocks in Jamsil basin were shown below.

Core name (depth, m)	Rock type	Porosity (%)	The initial scCO ₂ injection pressure (bar)	The pressure difference (ΔP-bar)
Jamsil 1-189-1 (893.0)	Sandstone	14.31	150	50
Jamsil 1-183-2 (893.4)	Coalconglomerate	15.85	110	10
Jamsil 4-183-4 (893.0)	Coalconglomerate	13.16	110	10
Jamsil 4-178-3 (898.6)	Coalconglomerate	18.31	120	20

Conclusions

- It was evaluated that the average scCO₂ storage ratio of the Jamsil conglomerate and sandstone was 32.36 % and 16.28 %, and the Jamsil basin has enough storage capacity for the pilot scale CO₂ storage test in Korea (470,000 ton of capacity).
- By considering the initial scCO₂ injection pressure of conglomerate (P of 110-120 bar), it is suggested that the initial scCO₂ injection pressure should be 120 bar or more when the pore water pressure of the core was 100 bar.
- The Jamsil sandstone requires the higher injection pressure (ΔP=150 bar) than the Jamsil conglomerate, suggesting that the conglomerate is more suitable as the scCO₂ reservoir rock in Korea.

Acknowledgement

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



**BEEM 2018 PROGRAM
(POSTER PRESENTATION)**

Code1	Code2	Session Room	Date	Time	Session/Presentation Title	Name	Topic	Affiliation	Nation	Abstract Code
PP02	PP02-037	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	The development of LID effects analysis technique according to installation of a road LID facilities	Jongpyo Park	Environment	HECOREA, INC.	Korea	AK0246
PP02	PP02-038	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	On-Site Algae Harvesting System Using Tailored Bubble Flotation	Jooho Chung	Environment	Seoul National University	Korea	AK0225
PP02	PP02-039	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Effect of biochar derived from agricultural wastes on growth of hot pepper and uptake of heavy metals in contaminated soil	Ju Sik Cho	Environment	Sunchon National University	Korea	AK0427
PP02	PP02-040	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Case Study for Prevention of Road Environmental Disputes	Jugoang Lee	Environment	Korea Expressway Corporation Research Institute	Korea	IK0702
PP02	PP02-041	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Mechanistic understanding of biochar effect on nitrite accumulation and nitrous oxide emission in agricultural soil	Jun Ge Hyun	Environment	Kyunghee University	Korea	AK0266
PP02	PP02-042	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Prediction of Cd toxicity to Daphnia magna in the mixture of multi-walled carbon nanotubes and kaolinite	Jun Yub Kim	Environment	Gwangju Institute of Science and Technology	Korea	AK0280
PP02	PP02-043	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	A framework for system dynamics model for resilient hydrological systems: Based on diagnosis of aquatic ecosystem	Junga Lee	Environment	Konkuk University	Korea	AK0880
PP02	PP02-044	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	A novel approach to recycle ammonium, phosphate and potassium from urine to slow-release fertilizer using garden-	Kangning Xu	Environment	Beijing Forestry University	China	AF0274
PP02	PP02-045	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	A comprehensive analysis of storm water pollutants generation	Kangwoo Cho	Environment	Pohang University of Science and Technology	Korea	AK0094
PP02	PP02-046	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Measurements of energy, water and carbon Exchanges over an urban park with heterogeneous urban landscape in Seoul	Keunmin Lee	Environment	Yonsei University	Korea	AK0537
PP02	PP02-047	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Uptake of radioactive cesium from contaminated water by bioaccumulation of photo-induced microalgae	Keun-Young Lee	Environment	Korea Atomic Energy Research Institute	Korea	AK0677
PP02	PP02-048	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Alteration of hydrocarbon components in diesel contaminated soil during volatilization	Kihyeon Kim	Environment	Korea University	Korea	IK0832
PP02	PP02-049	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Multivariate analysis of microbial community structure in anaerobic process fed by fluctuated organic wastewater	Seong-Sik Kim	Environment	Kyungpook National University	Korea	AK0674
PP02	PP02-050	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Study on Remediation of Cr(VI)-Contaminated Soil with Polyvinylpyrrolidone-Stabilized Fe0 Nanoparticles	Kokyo Oh	Environment	Center for environmental Science in Saitama	Japan	AF0640
PP02	PP02-051	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Long-term Observation of Air Quality from Satellites over East Asia	Kwonho Lee	Environment	Gangneung-Wonju National University	Korea	AK0809
PP02	PP02-052	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Removal and Recovery of Copper and Nickel in Plating Wastewater by Electrodialysis	Kyung Jin Min	Environment	AinChemTech Co., Ltd.	Korea	AK0367
PP02	PP02-053	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Nutrient removal in secondary effluent from a wastewater treatment plant by filamentous algae	Kyung Jin Min	Environment	AinChemTech Co., Ltd.	Korea	AK0369
PP02	PP02-054	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Impact of climate change on water resources of Tehran	Masoumeh Moghbel	Environment	University of Tehran	Iran	AF0035
PP02	PP02-055	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Application of multi-functional polymer derived from waste materials for water security	Min Woo Kang	Environment	Yonsei University	Korea	AK0763
PP02	PP02-056	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Changes in bacterial population in pig slurry based on the storage periods	Min Woong Jung	Environment	Research Institute of Natural Science, Rural Development, Environment	Korea	AK0527
PP02	PP02-057	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Recycling of waste concrete as an aggregate resource by using the supercritical carbon dioxide treatment	Minhee Lee	Environment	Pukyong National University	Korea	AK0708
PP02	PP02-058	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Responses of planktonic micro-algae between eutrophic inshore and oligotrophic offshore waters in the East Sea, Korea	Minji Lee	Environment	Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST)	Korea	AK0395
PP02	PP02-059	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Metaproteomic analysis of harmful algal bloom in Daechung lake	Minseo Jeon	Environment	Korea University	Korea	AK0607
PP02	PP02-060	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Removal of microcystin-LR by recyclable graphene bases aerogel: Inclusion of TiO ₂ nanoparticles to improve the photocatalytic degradation of carbamazepine with reduced graphene oxide-loaded-magnetite composite under solar light	Mokrema Mozahida	Environment	Kyungpook National University	Korea	AF0450
PP02	PP02-061	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Utilization of metal organic frameworks for efficient removal of phosphate	Mokrema Mozahida	Environment	Kyungpook National University	Korea	AK0818
PP02	PP02-062	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20	Conversion of plastic wastes to carbon-based electrode for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis	Monika Nehra	Environment	Guru Jambheshwar University of Science & Technology, Hisar	India	AF0553
PP02	PP02-063	Diamond2	June 12 (Tue.)	12:10-13:20		Namjo Jeong	Environment	Korea Institute of Energy Research	Korea	AK0988

Ctrl + F: You can find your schedules as putting your name or abstract code.
Or, please click "Searching Button" of your browser.

10 / 16 AS OF JUNE 04, 2018
* Schedules and codes could be changed.

Recycling of Waste Concrete as An Aggregate Resource by Using the Supercritical Carbondioxide Treatment

Jeongpil An¹, Minhee Lee^{1*}, Chul-Woo Chung² and Seon-Ok Kim³

¹ Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Korea, ² Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Korea, ³ Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Korea

heelee@pknu.ac.kr

The high pH maintenance of extracted water from waste concrete should be overcome for the recycling of concrete waste. The average pH of extracted water ranged from 11-12 and it has to be lower than 8.5 in Korea for the additional recycled usage. Laboratory batch and column experiments were performed to investigate an effect of the pH lowering by using the supercritical CO₂ (scCO₂) reaction on the concrete waste. Before the experiment, the surface of the concrete waste originating from the scCO₂ treatment was visualized by SEM/EDS analyses. The secondary mineralization and precipitation occurred on the waste concrete surface lowering the pH in water were investigated by batch scale experiments. Two waste concrete blocks were pulverized and were mixed with distilled water placed in a high pressurized stainless cell. The scCO₂ was injected at 100 bar into the cell in an oven at different reaction time intervals. The scCO₂ treated waste concrete powder and the non-treated waste concrete powder were dried and 20g of each power was poured into a glass flask, which was filled with 100 ml of distilled water. The pH change of water was measured at different extraction time for 5 days and their results were compared to evaluate the effect of the scCO₂ treatment on the pH lowering. The continuous column experiment was also performed to consider the kinetic effect of the pH lowering. The scCO₂ treated concrete aggregates (or non-treated concrete aggregates) were packed in a large column (15 cm in diameter; 80 cm in length) and the distilled water flew down from the top of the column at constant flow velocity. The pH of the drained water from the column was measured at different time intervals. From the results, it was considered that the dissolved CO₂ from the scCO₂ treatment lowers the pH of water forming secondary minerals such as carbonate, hydroxide or silicate minerals. The dissolution of cations such as Ca, K and Na from the concrete waste also resulted in the pH buffering of water by the repetition of precipitation and dissolution. The average pH of extracted water from the original waste concrete powder abruptly increased up to 12.0. However, the pH of the extracted water from the scCO₂ treated waste concrete maintained below 8.5, suggesting that the scCO₂ treatment process is available to lower the pH for the recycling of waste concrete for the construction material.

Jeongpil An¹, Minhee Lee^{1,*}, Chul-woo Chung², and Seon-Ok Kim³

¹ Dept. of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Korea, ² Dept. of Architectural Engineering, Pukyong National University, Korea, ³ Dept. of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Korea

Abstract

The continuous column experiment was performed to investigate an effect of the pH lowering by using the supercritical CO₂ (scCO₂) reaction on the concrete. The scCO₂ treated concrete aggregates (or non-treated concrete aggregates) were packed in a large column (16 cm in diameter; 1 m in length) and the distilled water flow down from the top of the column at constant flow velocity. The pH of the drained water from the column was measured at different time intervals. From the results, it was considered that the dissolved CO₂ from the scCO₂ treatment lowers the pH of water forming secondary minerals such as carbonate, hydroxide or silicate minerals. The dissolution of cations such as Ca²⁺, K⁺ and Na⁺ from the concrete waste also resulted in the pH buffering of water by the repetition of precipitation and dissolution. The average pH of drained water from the original waste concrete aggregates abruptly increased up to 12.0. However, the pH of the drained water from the scCO₂ treated waste concrete aggregates maintained below 8.5, suggesting that the scCO₂ treatment process is available to lower the pH for the recycling of waste concrete for the construction material.

Objectives



Fig. 1 The cross section of concrete waste including aggregates

" The verification of the pH lowering effect by using the supercritical CO₂ (the scCO₂) reaction on the concrete waste and the evaluation of its recycling as a new aggregate resource "

Methods

1. Two types of concrete waste aggregates (coarse and fine) were reacted by the scCO₂ – distilled water in the high-pressurized stainless steel tank (75 L of capacity) at 50 °C and 100 bar.

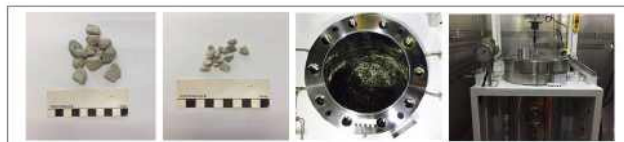


Fig. 2 Photographs of concrete waste aggregates and the high pressurized tank used in the experiment

<The scCO₂ treatment process>

- The 17 L of the scCO₂, 48 L of distilled water, and the coarse aggregate of 24 kg (27 kg of fine aggregate) were poured in the tank and the reaction continued for 24 hours at 50 °C and 100 bar.
- The scCO₂ treated aggregates were separated from distilled water and were dried in an oven at 50 °C.
- Each acrylic column (16 cm in dia. And 1 m in length) was packed with the scCO₂ treated coarse aggregates (or fine aggregates) at 80 cm in height of the column inside. Also, two other acrylic columns were packed with non-scCO₂ treated coarse and fine aggregates. Total 4 columns were prepared for the experiments (Fig. 3).
- The top of each column was designed by the sprinkler to flow down the distilled water at 15 mL/min and the flushed water was drained out from the bottom of the column. The water sampling ports were attached on the column wall and bottom. Total of 220 L water (6 years average rainfall in Korea) were flushed out from the column.
- All drained water were gathered in the storage tank and the water sample was taken at different time intervals and the pH of the drained water and several cation concentration in water were analyzed on ICP/OES and the pH meter.
- The pH lowering of the drained water for the scCO₂ treated aggregates was compared to those of non-treated aggregates.

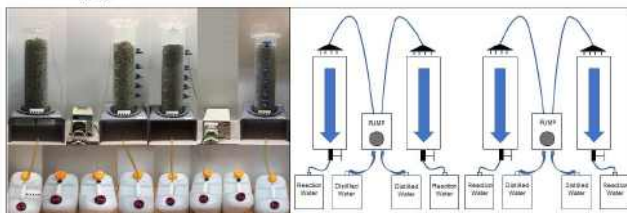


Fig. 3 Photography and the schematic of the column experiment

Results and Discussion

- The high pH maintenance of extracted water from waste concrete should be overcome for the recycling of concrete waste. The average pH of extracted water ranged from 11-12 and it has to be lower than 8.5 in Korea for the additional recycled usage.
- The continuous column experiments were performed to investigate an effect of the pH lowering by using the scCO₂ reaction on the concrete waste aggregates.
- From the column experiments, the average pH of the drained water from the original waste concrete aggregates abruptly increased up to 12.0 and maintained above 11.0. However, the pH of the drained water from the scCO₂ treated waste concrete aggregates maintained below 9.0 which was lower than the groundwater tolerance limit (9.5 of pH) in Korea (Fig. 4).
- The Ca²⁺ concentration in drained water of fine aggregates without scCO₂ treatment was very higher than that with the scCO₂ treatment, suggesting that the Ca²⁺ dissolution continuously occurs from the calcium hydroxide minerals such as portlandite in the original fine concrete aggregates and increases the pH of the drained water (Fig. 5).

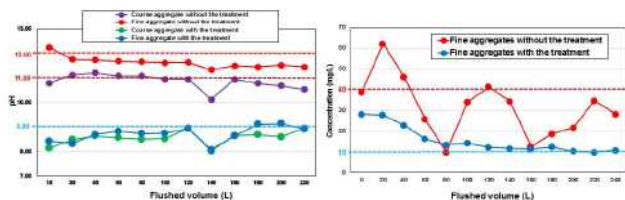


Fig. 4 The pH of drained water from the column

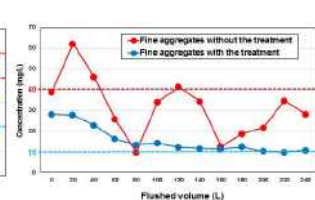


Fig. 5 The Ca²⁺ concentration in drained water from the fine aggregates in the column

- Fig. 6 shows the secondary minerals created on the surface of the scCO₂ treated aggregates and most of them were carbonated minerals such as calcite and aragonite.

- These minerals restrain the dissolution of basic cations from the aggregates and thus their dissolutions prevent the pH lowering in water.

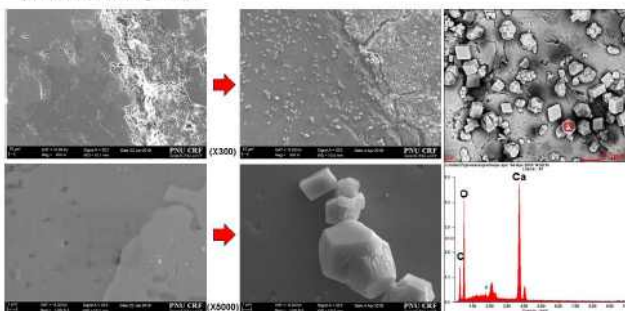


Fig. 6 The SEM/EDS results for the secondary mineral (CaCO₃) created on the surface of the aggregate after the scCO₂ treatment

Acknowledgement

- This research was supported by a grant(17CTAP- C115106-02) from Technology Advancement Research Program (TARP) funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

Summary

- The pH lowering of the waste concrete aggregate by using the scCO₂ was verified by the continuous column experiment and the secondary minerals such as CaCO₃ created on the aggregate surface by the scCO₂ treatment prevent the pH increase originated from the dissolution of the calcium hydroxide. Results suggest that only 24 hour scCO₂-water-concrete reaction is enough to control the pH increase of the flushed water from the concrete aggregates and show the possibility for the recycling of the scCO₂ treated concrete waste as an aggregate resource.

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.