

18CTAP
-
C129778
-02

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개() 발간등록번호(ISBN 979-11-965888-4-7)
국토교통기술촉진연구사업 제2차년도 최종보고서

R&D / 18CTAP-
C129778-02

제철슬래그 활용 이산화탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술 개발 최종보고서

2018. 12. 31.

주관연구기관 / 가천대학교 산학협력단
위탁연구기관 / 한국건설생활환경시험연구원

국
토
교
통
기
술
촉
진
연
구
사
업

최
종
보
고
서

2018

국
토
교
통
과
학
기
술
진
흥
원

국토교통부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘제철슬래그 활용 이산화탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술 개발’(연구개발 기간 : 2017. 04. 01. ~ 2018. 12. 31.) 과제의 최종보고서 1부를 제출합니다.

2019. 04. 23.

주관연구기관명 : 가천대학교 산학협력단 (대표자) 황 보 택 근 (인)



주관연구기관책임자: 최 영 철

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘제철슬래그 활용 이산화탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술 개발’(연구개발 기간 : 2017. 04. 01. ~ 2018. 12. 31.) 과제의 최종보고서 1부를 제출합니다.

2019. 04. 23.

주관연구기관명 : 가천대학교 산학협력단 (대표자) 황 보 택 근 (인)

주관연구기관책임자: 최 영 철

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	18CTAP-C12 9778-02	해당 단계 연구 기간	2018.01.01. ~ 2018.12.31	단계구분	2/2
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명				
연구과제명	대과제명	제철슬래그 활용 이산화탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술 개발			
	세부과제명				
연구책임자	최영철	해당단계 참여연구원 수	총: 9 명 내부: 8 명 외부: 1 명	해당단계 연구비	정부: 150,000 천원 민간: 0 천원 정부외: 0 천원 상대국: 0 천원 계: 150,000 천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 28 명 내부: 28 명 외부: 0 명	총 연구비	정부: 370,000 천원 민간: 0 천원 정부외: 0 천원 상대국: 0 천원 계: 370,000 천원
연구기관명 및 소속 부서명	가천대학교 산학협력단/토목환경공학과			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명: 한국건설생활환경시험연구원			연구책임자: 문은진	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	일반과제(공개)
-------------------------	----------

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 · 장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기 탁 번호	8	3	1								

국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

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

- CO₂ 영구포집 콘크리트용 바인더의 CO₂ 저장성능 ■ 17.31 CO₂g/100g of binder
- 5% 농도 CO₂ 양생에 의한 바인더의 14일 압축강도 ■ 43.9 MPa
- 제철슬래그 CO₂ 저장 정량평가 방법(안)
- γ -C₂S 함유 제철슬래그의 경량기포 콘크리트 제조 기술
- STS 슬래그를 활용한 건설제품의 이산화탄소 저감량 산정

88페이지

〈 요약 문 〉

연구의 목적 및 내용	제철슬래그를 활용한 CO₂영구포집 및 CO₂ 양생을 위한 신개념 시멘트 복합체 기술 개발 : CO₂ 흡수능력, 흡수속도 향상기술, 강도발현기술, 프리캐스트 2차 건설제품 활용기술을 포함 [핵심기술 1] CO₂ 영구포집 성능향상 바인더 기술 개발 ○ CO₂ 저장 제철슬래그 기초물성 평가 및 CO₂ 저장 정량평가 방법(안) 도출 - 탄산화 후 CO₂ 저장성능 정량기법 도출 (γ-C₂S 정량평가(XRD-Rietveld), 입도, 화학성분 등) ○ CO₂ 저장 및 반응성 향상을 위한 제철슬래그의 표면개질 기술 개발 - STS 슬래그 입자크기 분포에 따른 영향, 진동밀에 의한 분쇄의 영향(surface scratching effect) ○ γ-C₂S 함유 제철슬래그의 시멘트 복합체 적용 기술 개발 - 제철슬래그 혼합률에 따른 시멘트 복합체의 CO₂ 저장성능 정량평가 ○ γ-C₂S 함유 제철슬래그의 CO₂ 저장 및 반응성 향상을 위한 최적 양생조건 도출 - CO₂ 저장성능 향상 및 압축강도 증진을 위한 CO₂ 양생 기술 개발 ○ 제철슬래그 활용 CO₂ 영구포집 성능향상 바인더 최적배합 도출 - 벽바름체, 구조부재 적용 바인더, 도로 포장체, PC 2차제품(침목 등) [핵심기술 2] CO₂ 양생을 통한 강도증진 콘크리트용 바인더 기술 개발 ○ γ-C₂S의 CO₂ 반응에 의한 시멘트 복합체 기초물성 평가 - 탄산화에 의한 STS 슬래그의 압축강도 증진 분석 - 탄산화에 의한 시멘트 복합체의 미세구조 분석 ○ CO₂ 저장성능 극대화를 위한 γ-C₂S 함유 제철슬래그의 경량기포 콘크리트 제조 기술 개발 - γ-C₂S 함유 제철슬래그의 경량기포 콘크리트 제조 - 철도 침목 등 CCU 적용 기술 도출 ○ γ-C₂S 함유 제철슬래그 시멘트 복합체의 장기내구성 평가 - 체적변화 평가 및 염해저항성 평가 ○ 생애주기 CO₂ 평가(LCCO₂) - STS 슬래그를 활용한 건설제품의 이산화탄소 저감량 산정					
	연구개발성과					
	○ CO₂ 영구포집 기능성 콘크리트용 바인더 개발 ○ CO₂ 영구포집 콘크리트용 바인더의 CO₂ 저장성능 ▶ 17.31 CO₂g/100g of binder ○ 5% 농도 CO₂ 양생에 의한 바인더의 14일 압축강도 ▶ 43.9 MPa ○ 제철슬래그 CO₂ 저장 정량평가 방법(안) ○ γ-C₂S 함유 제철슬래그의 경량기포 콘크리트 제조 기술 ○ STS 슬래그를 활용한 건설제품의 이산화탄소 저감량 산정					
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	[활용방안] ○ 실외 온실가스 저감을 위한 프리캐스트 2차 제품에 적용 가능(도로, 침목, 방음벽 등) ○ 발전소 등 이산화탄소 발생원의 온실가스 저감을 위한 기능성 2차 제품에 적용(블록 등) ○ 일반 구조용 콘크리트 재료로의 활용 증대(교량, 빌딩 등) [기대효과] ○ 재활용률이 낮은 STS 슬래그의 건설재료 활용에 따른 폐기물 처리비 절감 ○ 산업폐기물의 고부가가치 활용으로 인한 재료비 30% 절감 ○ 신기술 정립에 따른 유럽 등 해외에 CCU 시장 개척을 통한 수출증대 ○ 건설분야의 CCU기술 활용을 통한 국가온실가스 감축목표 달성에 기여					
	핵심어 (5개 이내)	이산화탄소 영구포집	이산화탄소 양생	제철슬래그 (STS 슬래그)	산업폐기물	시멘트 복합체

〈 SUMMARY 〉

Purpose & Contents	Development of Advanced Binder for Permanent CO₂ Capture using STS slag and Application Technology [Core technology 1] Development of Advanced Binder to Enhance CO₂ Capture Performance ○ The evaluation of the basic properties of carbon capture steel slag and development of quantitative CO₂ storage analysis method - Quantitative CO₂ storage analysis method after carbonation (γ-C₂S, XRD-Rietveld, PSD, chemical composition) ○ Development of surface treatment technology to increase the CO₂ storage capacity and reactivity. - Size distribution of STS slag particles, surface scratching effect ○ Development of application technology of steel slag cement composite containing γ-C₂S in construction products. - Quantitative analysis of STS slag cement composite : CO₂ storage capacity ○ Development of special additive for improving the CO₂ storage and reactivity of STS slag containing γ-C₂S - Mineral additive for improving the CO₂ storage capacity and compressive strength ○ Optimal mix proportion of CO₂ permanent capture binder - Wall coating, structural member, pavement, PC products. [Core technology 2] Development of Concrete Binder to Enhance utilizing CO₂ Curing ○ Basic properties estimation of cement composite containing γ-C₂S - Analysis of compressive strength increase due to the carbonation ○ Development of light-weight foamed concrete containing γ-C₂S - Manufacturing key technology in foamed concrete - CCU application technology in construction products ○ Long-term durability test of STS slag cement composite - Volume change and chloride ion resistance ○ LCCO₂ Analysis - CCS / CCU
Results	○ Concrete binder for permanent CO₂ Capture ○ CO₂ storage capacity ■ 17.31 CO₂g/100g of binder ○ 14day compressive strength in 5% CO₂ curing ■ 43.9 MPa ○ Quantitative analysis method of STS slag CO₂ storage capacity ○ Field test of CO₂ permanent capture cement composite ○ Manufacturing technology of light-weight foamed concrete containing γ-C₂S ○ LCCO₂ analysis report
Expected Contribution	[Application plan] ○ Precast concrete products for the reduction of greenhouse gases (pavement, sleeper, soundproof walls) ○ Functional concrete products to reduce carbon dioxide from power plant (block) ○ General concrete materials for structure (bridge, building) [Expected effect] ○ Waste management cost reduction : over 90% ○ Reduction of material cost by using industrial byproduct : 30% ○ In CCU market, increase of overseas export (Europe) due to the establishment of new technology ○ Reduction of greenhouse gases by using CCU technology in construction area
Keywords	CCU CO₂ Curing STS slag Industrial Waste Cement Composite

〈 Contents 〉

1. Outline of research and development task	7
2. Technology development status at domestic and overseas	12
3. Research performance and achievements	22
4. Achievement of goal and contribution to related field	72
5. Plan for utilizing Research and development achievements	74
6. science technology collected information during the research process	76
7. Security rating of research and development achievement	78
8. Status of facility equipment registered in National science and technology comprehensive information system	79
9. Implementation of safety measures in laboratories based on research and development	80
10. Representative research achievements of research and development	81
11. Etc	84
12. References	84

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요	7
2. 국내외 기술 개발 현황	12
3. 연구수행내용 및 성과	22
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	72
5. 연구개발성과의 활용 계획	74
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	76
7. 연구개발성과의 보안등급	78
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	79
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	80
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	81
11. 기타 사항	84
12. 참고 문헌	84

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

가. 연구개발 최종 목표

[표 1-1. 연구개발 최종 목표]

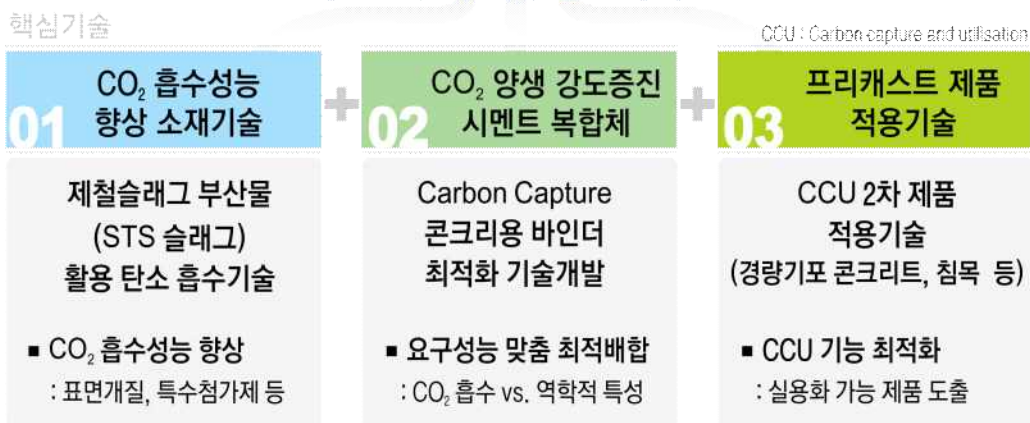
구 분	내 용
최종 목표	① 제철슬래그를 활용한 CO ₂ 영구포집 및 이를 활용한 CO ₂ 양생을 위한 신개념 바인더 개발
세부 목표	① CO ₂ 흡수성능 14 CO ₂ g / 100g of binder
	② CO ₂ 양생에 의한 강도증진 100%

VISION 2030

기후변화 대응 CCU 건설재료 세계시장 선도

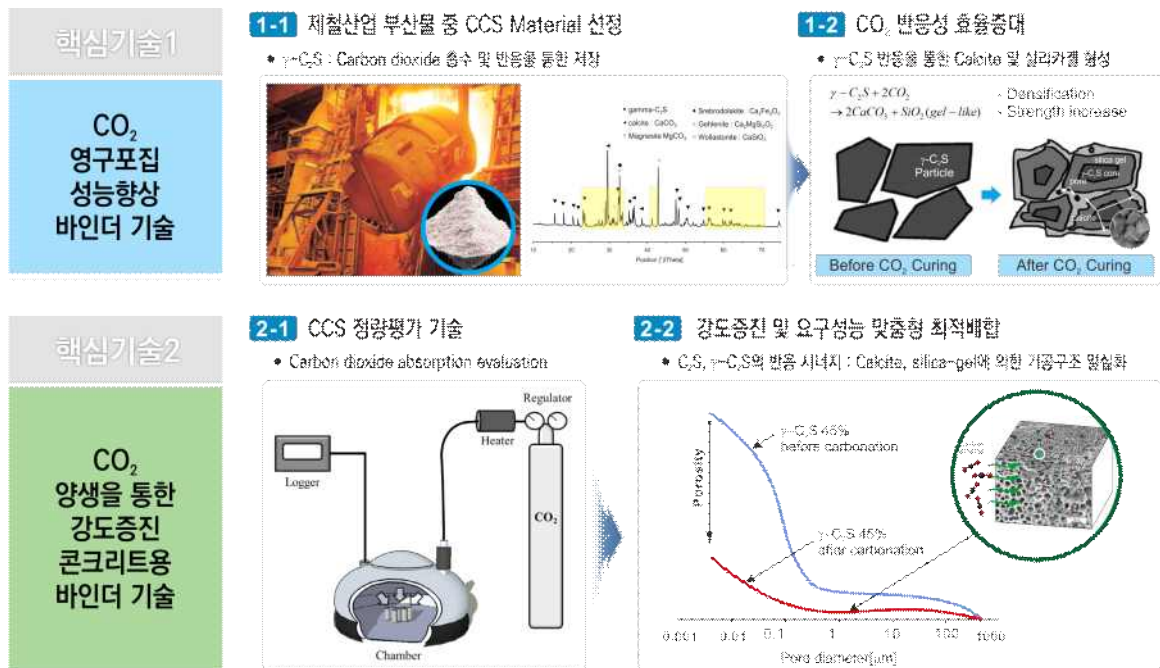
CO₂ 흡수성능 14 CO₂ g/100g of binder/ CO₂ 양생에 의한 강도증진 100%

이산화탄소 영구포집이 가능한 기능성 건설재료 개발



[그림 1-1. 연구개발 최종 목표]

- 기존의 탄소포집에 의한 건설재료에 대한 연구, 즉 CCU(Carbon Capture Utilization)의 건설재료 적용에 대한 연구는 대부분 폐석고, 폐콘크리트 등 재활용 대상의 원재료에 남아있는 칼슘(Ca)이온을 활용하여 CO₂와 반응시켜 재활용하는 기술임
 - 이는 재활용 대상 재료의 수화반응성을 제거하여, 단순 탄산화에 의한 CO₂ 영구포집에만 초점을 두고 있는 기술로 단순 채움재 등으로만 활용을 목적으로 하고 있음.
- 국내외 일부 연구자들에 의해 γ-C₂S를 활용하여 CO₂영구포집에 대한 연구를 수행된 적은 있으나, γ-C₂S를 소성로에서 합성시킨 결과로 이를 활용하는 기술은 경제성을 확보하지 못한 기초연구단계에 머물고 있음.
- 본 연구개발 기술은 기존 재활용률이 낮은 제철슬래그, 즉 스테인리스 환원슬래그(연 20만톤 발생)를 대상으로 하고 있으며 환원슬래그에 함유되어있는 γ-C₂S 성분을 활용하여 CO₂를 영구포집하면서, 동시에 시멘트계 재료로서의 강도발현을 유도하여 건설제품으로 적용하고자 하는 기술임.
 - 환원슬래그의 CO₂ 흡수능력, 흡수속도 향상, 강도발현 특성을 활용하여 건설제품 활용기술을 포함하고 있음.



[그림 1-2. 연구개발 과제 기술개요]

2. 연구개발 필요성

- “국가온실가스 감축 목표 달성을 위한 국내 여건에 맞는 CCS 및 CCU 기술 개발 시급”
 - 제철슬래그 활용 이산화탄소 영구포집에 의한 건설제품 기술은, 자원재활용 및 온실가스를 획기적으로 저감할 수 있는 기술임.
 - 스테인리스 정련로 슬래그(STS)를 이용한 탄소의 영구 포집 및 이를 이용한 건설재료로의 활용기술은 초기 연구단계 수준으로 이 연구개발을 통하여 CCU(Carbon Capture Utilization) 건설재료 분야와 관련된 세계 시장 선도가 가능할 것으로 판단됨.
- 국가온실가스 배출목표가 2014년 6.6억톤에서 2020년 5.4억톤으로 설정되어 있고, 2020년까지 BAU대비 30% 국가 온실가스 감축 목표시한이 도래하고 있으나, 국내 여건에 맞는 CCS 기술개발이 완성되지 못하고 있음.
 - 2020년 배출 전망치: 776.1백만톤 CO₂e, 배출 목표: 543.3백만톤 CO₂e
 - 온실가스 저감을 위한 정책 및 기술 개발 계획 수립
 - 국가 CCS (Carbon Capture and Storage) 종합계획 발표 (녹색위원회)
 - KOREA CCS 2020 Project (미래창조과학부, 2011)
 - 온실가스 감축 목표 시한 도래, 국내 여건에 맞는 CCS 기술 개발 미완성
 - CO₂저장 기술 미흡으로 대부분 대기 중으로 방출되고 있어 실효성 미흡
- Paradigm Shift “CO₂단순 포집 및 저장 ➔ 유효 자원으로 전환 및 활용”
 - CCS: CO₂ 단순 저장 개념, 잠재적 저장 능력의 한계와 불확실성, 지층 저장의 안전성 문제 제기
 - CCU: 포집된 CO₂를 제품/원료로 전환(영구적인 저장)하는 가치 창출형 기술
 - CCS: Carbon Capture and Storage CCU: Carbon Capture and Utilization
- 포집한 CO₂를 지속적이고, 안정적으로 활용할 수 있는 기술개발 필요
 - 미국, 영국, 호주 등 선진국을 중심으로 포함한 CO₂를 건설 재료화하기 위한 원천기술개발
 - Calera(美國): Fly ash(화력발전소 부산물)와 CO₂를 활용한 시멘트 대체재료, 건설재료 개발
 - 국내: CO₂ 포집 기술력은 선진국 수준이나, 산업부산물과 CO₂를 건설재료로 활용하기 위한 개발 미흡
 - 온실가스 감축 실효성을 위해서는 CO₂ 직접 포집 및 연속적 전환기술 필요
 - 대량포집 및 건설소재 활용 기술개발 필요

- CCU Technology : 2013 미래기술 TOP 10 -



The top 10 emerging technologies for 2013

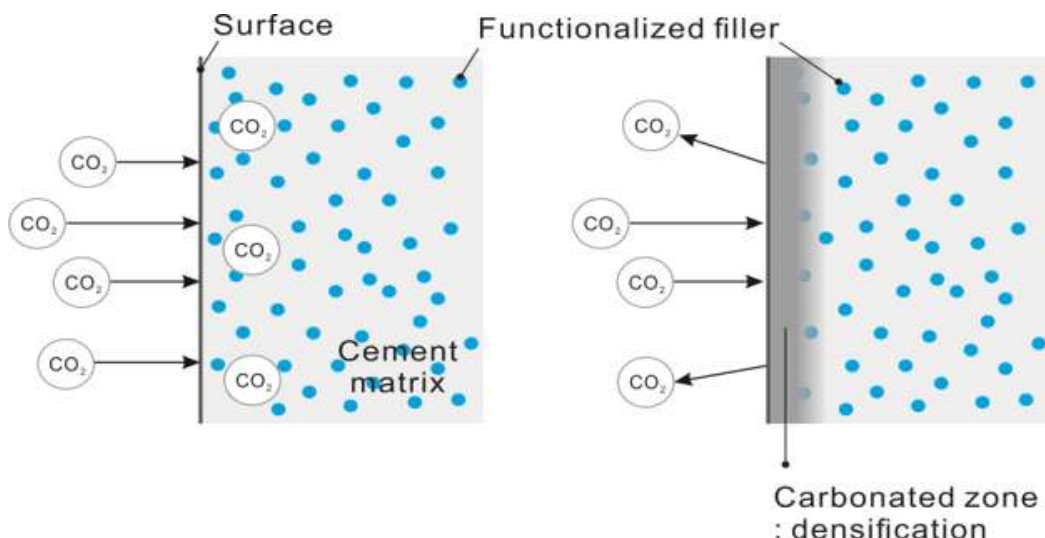


- OnLine Electric Vehicles (OLEV)
- 3-D printing and remote manufacturing
- Self-healing materials
- Energy-efficient water purification
- **Carbon dioxide (CO₂) conversion and use**
- Enhanced nutrition to drive health at the molecular level
- Remote sensing
- Precise drug delivery through nanoscale engineering
- Organic electronics and photovoltaics
- Fourth-generation reactors and nuclear-waste recycling



[그림 1-3. 2013 미래기술 TOP 10 - CCU Technology]

- 현재 CCS 기술개발에 관한 연구는 각국에서 활발히 진행 중에 있는데, 그 방법으로는 지중저장법, 광물탄산화법, 해저면 처분법 등이 있음.
 - 광물탄산화 기술은 화력발전소, 제철소 등의 배출원에서 포집된 CO₂를 산업체에서 배출되는 무기계 산업부산물 또는 자연산 광물과 반응시켜 방해석(CaCO₃), 마그네사이트(MgCO₃)등으로 만들어 탄산염 광물의 결정구조 내에 온실가스를 고정화하여 저장하는 기술임.
 - 제강공정 중에 발생하는 스테인리스 정련로 슬래그(STS)는 스테인리스의 생산 시 발생하는 슬래그의 처리과정에서 발생하는 부산물로서 연간 약 20만톤 이상이 발생되고 있음.
 - 기존의 정련 슬래그의 경우 주로 비료와 같이 토양 개량재 등으로 활용되어 재활용률이 낮음.
 - 스테인리스 정련로 슬래그(STS)는 성분 중 γ -C₂S를 포함하고 있음.
 - γ -C₂S는 CO₂와 반응하여 CaCO₃를 생성하며, 이 과정에서 탄소 포집(Carbon capture)이 발생.
 - 또한, γ -C₂S는 탄산화 양생에 의해 새로운 고부가가치의 건설제품으로 활용이 가능
 - 하지만, 스테인리스 정련로 슬래그(STS)를 이용한 탄소의 영구 포집 및 이를 이용한 건설재료로의 활용기술은 국내에서 거의 이루어지지 않았음.
 - 본 연구는 제철슬래그(STS 슬래그 등)를 이용 탄소의 영구포집과 함께 유용한 건설제품으로의 활용기술을 개발하는 기술임.
- ▶ 이는 자원의 재활용과 함께 탄소감축을 동시에 할 수 있는 상당히 중요한 기술임.



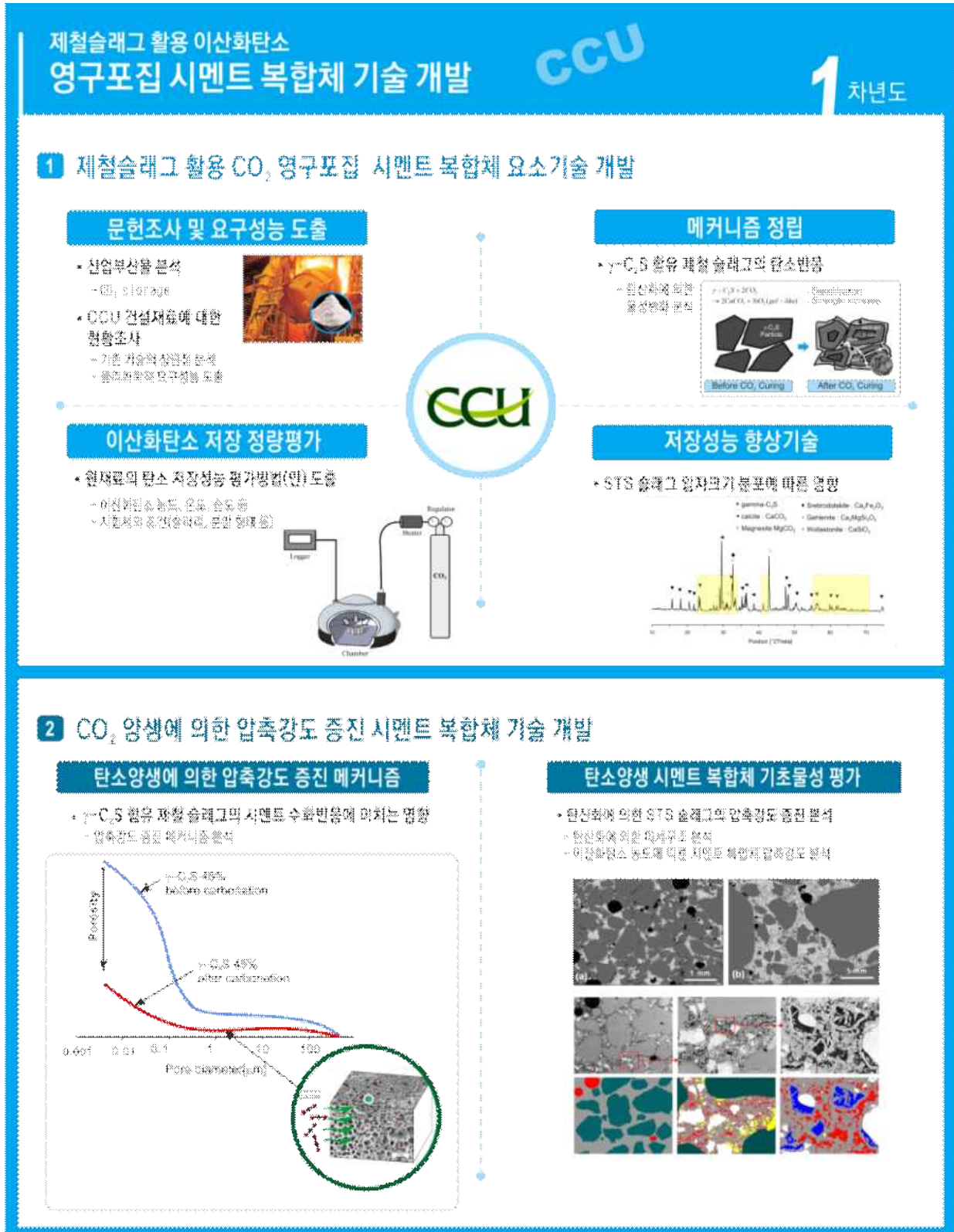
[그림 1-4. γ -C₂S를 활용한 CO₂ 포집 및 경화반응]

3. 연구개발 범위

가. 1차 연도

□ 1차 연도 연구개발 범위는 다음과 같음.

- CCU 요구성능 도출
- 함유 γ -C₂S 함유 제철슬래그의 CO₂ 저장 및 반응 메커니즘 분석
- CO₂ 저장 제철슬래그 기초물성 평가 및 CO₂ 저장 정량평가 방법(안) 도출
- CO₂ 저장 및 반응성 향상을 위한 제철슬래그의 표면개질 기술 개발



[그림 1-5. 1차 연도 연구개발 범위 및 내용]

나. 2차 연도

□ 2차 연도 연구개발 범위는 다음과 같음.

- γ -C₂S 함유 제철슬래그의 시멘트 복합체 적용 기술 개발
- γ -C₂S 함유 제철슬래그의 CO₂ 저장 및 반응성 향상 기술 개발
- 제철슬래그 활용 CO₂ 영구포집 성능향상 바인더 최적배합 도출
- CO₂ 저장성능 극대화를 위한 γ -C₂S 함유 제철슬래그의 경량기포 콘크리트 제조 기술 개발
- γ -C₂S 함유 제철슬래그 시멘트 복합체의 장기내구성 평가

제철슬래그 활용 이산화탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술 개발

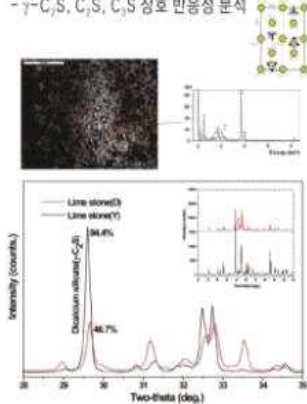
CCU

2차년도

1 γ -C₂S 함유 슬래그 활용 CO₂ 영구포집 시멘트 복합체 요소기술 개발

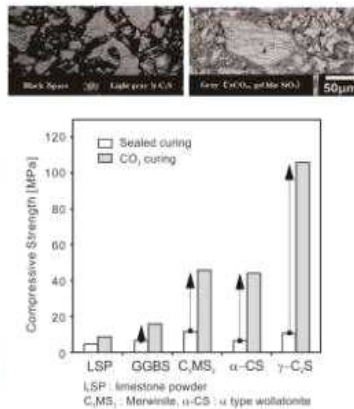
시멘트 복합체 적용기술

- STS 슬래그 혼입물에 따른 성능평가
 - 역학적 성능평가
 - 이산화탄소 저장성능 평가
- STS 슬래그 시멘트 복합체 수화특성
 - γ -C₂S, C₂S, C₃S 상호 반응성 분석



반응성 향상 첨가제 기술

- 탄소 저장 성능 향상 기술
 - 최적 양생 조건(온도, 이산화탄소 농도 등)
- 압축강도 증진 기술
 - 최적배합 기술 도출



최적배합 도출

- 요구성능 맞춤형 최적배합 도출
 - 구조부재, 도로 포장재, 프리캐스트 제품 등



2 CO₂ 양생에 의한 압축강도 증진 시멘트 복합체 적용 기술 개발

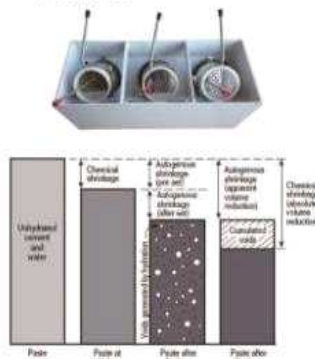
경량기포 콘크리트 기술

- 저장성능 극대화를 위한 기포 콘크리트
 - γ -C₂S 함유 경량기포 콘크리트 제조
 - : 기포제, 분체량, w/c 등



장기 내구성 평가

- 장기거동 평가
 - 탄산화 조건에서의 건조수축 등 체적변화
- 장기 내구성 평가
 - 탄산화 조건에서의 염소이온 침투 저항성 평가
 - : NT Build 492

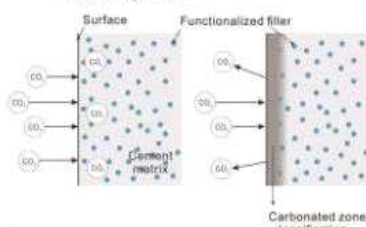
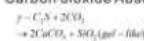


생애주기 CO₂ 평가

- LCCO₂ 평가
 - 이산화탄소 저장성능을 고려한 평가방법 도출



Carbon dioxide Absorption & Reaction



[그림 1-6. 2차 연도 연구개발 범위 및 내용]

제2장 국내외 기술 개발 현황

가. 국내 연구동향

(1) 시장동향

- ☐ 우리나라는 2009년에 2020년까지 온실가스 배출을 배출전망치(BAU) 대비 30% 감축하기로 하는 온실가스 감축목표를 설정. 2014년에 2030년 온실가스 감축 목표를 BAU 대비 37%로 공표하고, 이를 구체화하기 위한 온실가스 감축목표 달성 로드맵을 수립하는 등 대외적 대응을 위한 지속적인 노력을 기울이고 있음
- ☐ 국가 CCS·CCU 종합추진계획 수립 및 정부 R&D '20년 사업화 목표 추진
 - KOREA CCS 2020 사업('10.7), 온실가스처리 기술개발 사업('10~), CO₂ 해양지중저장 기술개발사업('11~'15), CO₂ 저장 환경관리기술 개발사업('14~'21)
 - CO₂ 포집기술은 기술선도국 대비 기술수준 84% 달성
 - 기술격차 1.3년, 세계 1등 기술 5건 확보: 현재 CO₂ 포집비용 약 \$40/t-CO₂ 수준
 - '20년 대규모 격상 기술실증으로 경제성 확보 및 사업화 달성계획
 - 장기적으로 CO₂ 포집비용을 \$10/t-CO₂ 수준으로 낮출 계획
- ☐ 우리나라는 화석연료 의존이 불가피한 만큼 배출권거래제 외 CCS(이산화탄소 포집 및 저장기술)등 기술개발, 보급이 중요함.
 - 화석연료의 친환경적 지속사용을 위해 CCS·CCU(Carbon Capture and Storage, Utilization)기술에 대한 관심도가 증가 추세임.
 - 산업연구원의 전망에 따르면 CCS에 의한 국내 제조업의 CO₂ 총 배출량 대비 배출 저감 가능 비율을 2013년 0%, 2020년 3%, 2030년 4%로 전망함.

(2) 연구개발동향

- ☐ 기존의 탄소포집에 의한 건설재료에 대한 연구, 즉 CCU(Carbon Capture Utilization)의 건설재료 적용에 대한 연구는 대부분 폐석고, 폐콘크리트 등 재활용 대상의 원재료에 남아있는 칼슘(Ca)이온을 활용하여 CO₂와 반응시켜 재활용하는 기술임.
 - 이는 재활용 대상 재료의 수화반응성을 제거하여, 단순 탄산화에 의한 CO₂ 영구포집에만 초점을 두고 있음.
- ☐ 기초연구단계로 국제적으로 경쟁하고 있는 상황이며, 포집한 CO₂를 활용하는 CCU기술은 추진되고 있으나, 배출가스를 직접포집하여 대량으로 활용하는 기술은 추진되지 않고 있음.
 - 지질자원 연구원 : 2000년대 중 후반에 탄산화 관련연구 본격화되었으나, 산업부산물 활용 연구실적은 미미함
 - 고등기술연구원 : 건설폐기물 및 산업부산물에 액상 촉진탄산화 기술을 적용한 pH 저감형 건설자재 개발하였고 국토교통부 과제로 180 Nm³/h급 탄산화 Pilot Plant 연구 중(2015~)
 - 대우건설과 극동환경화학 : “직접포집 소재활용기술 (K1/DECO₂)공정”을 개발하여 녹색인증을 획득하였고, 10톤 CO₂/일 규모 Pilot Plant 가동 및 부산물 건설소재 활용 시범적용 성공(2013~)
- ☐ 국내외 일부 연구자들에 의해 γ -C₂S를 활용하여 CO₂영구포집에 대한 연구를 수행된 적은 있으나, γ -C₂S를 소성로에서 합성시킨 결과로 이를 활용하는 기술은 경제성을 확보하지 못한 기초연구단계에 머물고 있음.

[표 2-1. 국내 R&D 연구 현황]

부처명	사업명	연구과제명	연구기간	연구비 (백만원)
미래창조 과학부	일반연구 자지원 (연구재단)	석면함유 폐기물의 광물탄산화를 이용한 이산화탄소 고정과 폐기물 재활용	11.09.01 ~ 14.08.31	170
미래창조 과학부	한국과학 기술원연구 운영비 지원	시멘트 콘크리트 재료를 이용한 CO ₂ 활용 및 저장의 향상	14.01.01 ~16.12.31	75
미래창조 과학부	일반연구 자지원 (연구재단)	이산화탄소 흡수 공정 후 상온상압조건에서의 이산화탄소 고정 및 재이용방안에 관한 연구	14.03.01 ~ 19.02.28	150
산업통상 자원부	청정화력 핵심기술 개발	발전회 정제 및 복합무기폐기물의 중금속 안정화를 통한 CO ₂ 고정화 기술 상용화기술개발	14.11.01 ~ 18.11.30	2,865
산업통상 자원부	에너지수 요관리핵 심 기술개발	발전 배출가스 직접반응을 통한 CO ₂ 포집 및 대량활용 저장기술 개발	15.06.01~1 9.05.31	2,475

(3) 특허동향

- ☐ 본 연구과제와 관련하여 2개의 선행기술문헌이 검색됨.
- ☐ 한국등록특허 1177608은 무연탄연소 유동층발전소 석탄회를 이용한 배기가스 중 이산화탄소 처리 및 CaCO₃ 생성회수에 관한 방법에 관한 것임
- 본 신청기술과 비교 시, 연소부산물을 이용하여 알칼리 세출액을 생산하고 배기가스 중의 CO₂를 흡수시켜 CO₂를 제거하며, 생성물로 발생되는 탄산염을 회수 농축시키는 점에서 유사하나, 흡수액의 저장, 흡수액과 배출가스의 반응 후 배출가스와 부산물을 배출시키는 공정에 대한 구체적인 기재가 없음
- ☐ 한국등록특허 1491442은 비산재를 이용한 이산화탄소 포집 및 저장을 위한 건식 흡수제 또는 무기탄산염 전환제, 및 이의 제조방법에 관한 것임
- 본 신청기술과 비교 시, 석탄화력발전소에서 발전 후 폐기물 형태로 배출되는 석탄비산재를 이산화탄소와 반응시켜 이산화탄소를 포집 및 매립하여 이산화탄소를 저장시킬 수 있는 점에서 유사함.
 - 하지만, 수산화나트륨 및 산화칼슘 지지체로서 석탄비산재를 혼합하여 건조, 분쇄, 교반하여 이산화탄소 건식 흡수제를 제조하는 점에서 연소부산물에 물을 혼합한 수산화칼슘에 알칼리 첨가제를 혼합하여 흡수액을 생산하는 본 신청기술과 차이가 있음.

[표 2-2. 국내 특허 현황]

특허등록번호		출원인	특허개요 및 상세
1	1177608	김민중	무연탄연소 유동층발전소 석탄회를 이용한 배기가스 중 이산화탄소 처리 및 CaCO ₃ 생성회수에 관한 방법
2	1491442	가톨릭대학교 산학협력단	비산재를 이용한 이산화탄소 포집 및 저장을 위한 건식 흡수제 또는 무기탄산염 전환제 및 이의 제조방법

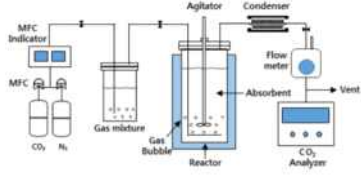
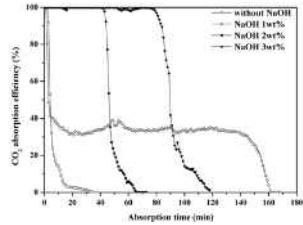
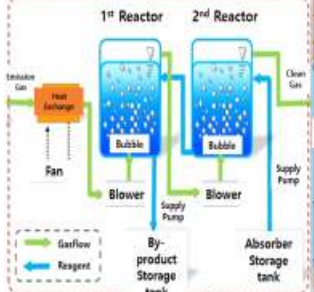
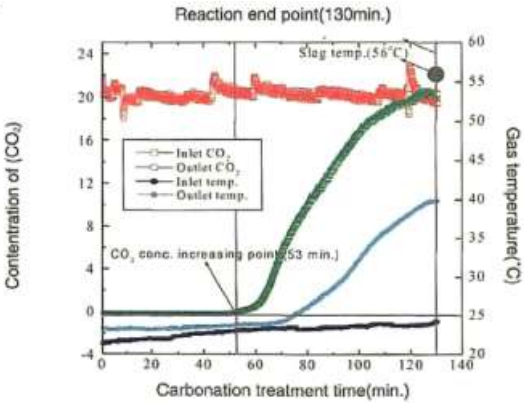
출처 : KIPRIS 특허정보서비스 DB

(4) 논문동향

- 이산화탄소 포집을 위한 산업폐기물이 건설 분야에 적용된 국내 논문은 광물탄산화에 관한 연구가 주를 이루고 있음.
- 기존의 탄소포집에 의한 건설재료에 대한 연구는 대부분 폐석고, 폐콘크리트 등을 대상으로 한 연구로써, STS 슬래그를 활용한 연구는 기초단계임.

[표 2-3. 국내 논문 현황]

논문제목	저자	논문개요 및 상세
1 석면함유 폐기물의 광물탄산화를 이용한 이산화탄소 고정과 폐기물 재활용	노 열	[개요] 석면을 함유한 폐기물과 이산화탄소와의 반응을 이용하여 광물탄산화를 통한 이산화탄소의 고정과 석면함유 폐기물의 무해화 및 탄산염광물의 형성을 연구함. - 석면광물(예: 백석면)만을 이용한 광물탄산화 연구는 선행되어왔지만, 슬레이트를 포함한 석면함유 폐기물을 이용한 이산화탄소의 고정과 탄산염광물의 합성에 관한 연구는 이루어진 바가 없음. - 본 과제의 개발 기술을 통해 현재 대부분 매립 처리되는 석면폐기물의 재활용이 가능 
2 산업부산물을 이용한 광물탄산화	김다미, 김명진	[개요] 산업부산물을 이용한 광물탄산화의 최근 국내외 연구동향을 연구함. - 칼슘용출 및 탄산화효율에 영향을 미치는 주요 요소 : 원료물질 내 칼슘과 마그네슘 함량 및 존재형태, 입자 크기, 용액의 pH, 수분함량 등 - 이산화탄소 함유량이 적을수록 탄산화 효율이 증가 - 슬래그 입자크기가 작고 칼슘함량이 많을수록 이산화탄소 저장효율 높음 - 수분함량(액체/고체) 비율이 10 ml/g일 때 탄산화 효율이 57.5%로 증가 : 수분함량이 너무 높으면 → 과량의 물로 인해 물질전달 장벽이 생김 → 이온강도가 낮아짐 → 칼슘이온의 용해속도가 느려짐 - 반응온도가 높아지면 탄산화 효율이 높아짐 : 단, 온도가 높아지면 칼슘이온의 용해속도가 빨라지지만, 일정온도 이상에서는 이산화탄소 기체의 용해도가 낮아짐 - 이산화탄소 압력에 따른 탄산화 효율 차이는 크지 않음
3 알칼리 흡수제의 탄산화반응을 이용한 고농도 CO ₂ 포집특성	석종근	[개요] 상온, 상압에서의 고농도 CO₂ 탄산화 반응 후 부산물의 산업소재로의 활용을 확인하기 위한 연구 - 실험실 규모 회분식 반응기를 이용, 알칼리 기반 흡수제 사용, 첨가제 NaOH, Mg(OH)₂의 농도변화에 따른 CO₂ 제거 효율 확인 - 고농도 CO₂ 흡수반응을 통하여 발생하는 부산물의 결정 및 입자형태 확

논문제목	저자	논문개요 및 상세
		인 -> 타산업분야의 부산물 활용 가능성 확인 - $Mg(OH)_2$는 $Ca(OH)_2$와 $NaOH$의 CO_2의 반응을 지연시켜 보다 긴 반응지속시간을 유지하는 역할 - CO_2의 고효율 제거가 필요 한 공정의 경우 : $Mg(OH)_2$의 함량을 최소화 - 일정량의 CO_2를 제거하며 반응시간의 지속이 필요한 경우 $Mg(OH)_2$의 함량을 높여주는 방향으로 설계  [알칼리 흡수제를 이용한 CO₂ 흡수 반응시스템]  [NaOH 첨가에 따른 CO₂ 흡수 효율]
4	이산화탄소 포집 부산물을 이용한 지반함몰 채움재의 공학적 특성 연구 박진우, 박태순	[개요] 지반함몰 방지 및 긴급 대응 대책으로 이산화탄소 포집 후 발생하는 부산물인 탄산칼슘($CaCO_3$)을 재활용해 유동성 채움재로 활용 - 결합재로서 시멘트를 사용하여 유동성 충전재로서의 탄산칼슘의 활용 가능성을 검토한 결과 탄산칼슘의 고결특성은 토사를 활용한 일반적인 유동성 충전재와 유사한 거동을 나타내어 적용처와 적절한 안전율을 부여하면 지반함몰 방지 유동성 충전재로서 충분히 활용 가능할 것으로 판단됨.  (a) Development process  (b) Pilot plant [CO₂ 샘플링 장비]
5	제강슬래그의 탄산화 처리기술 개발 변태봉, 이재영, 김대영, 이훈하, 김형석	[개요] 철강 제도시 부산물이 제강슬래그의 용도 확대를 위한 연구로서, 탄산화 반응의 메커니즘을 밝히기 위한 기초실험 수행  Reaction end point(130min.) Slag temp.(56°C) CO₂ conc. increasing point(53 min.) [탄산화 반응 변수의 영향]

나. 국외 연구현황

(1) 시장동향

- 탄소포집·저장(CCS) 기술은 이미 일부 실용화되고 있으며, 대체로 2015년까지 실증기술을 완료하고 2020년부터 본격적으로 CCS 시장이 열릴 것으로 전망됨
- 이산화탄소의 포집·이용·저장(CCUS) 기술을 통합한 대규모 프로젝트가 계획 또는 건설 단계에 있으며, 포집된 이산화탄소가 수소나 메탄올, 에탄올의 생산에 이용되고 나머지는 주로 오일회수증진(EOR)에 사용됨.
- CCS 기술의 개발에는 유럽의 많은 기업들이 참여하고 있으나, 대규모 CCUS 기술의 상업적 개발은 미국이 선도하고 있음.

[표 2-4. CCS 기술단계별 상용화 수준과 관련기업]

기술단계	상용화 수준	관련 기업
CO ₂ 포집기술	연소 전·후 포집기술은 기술실증 완료, 2020년 상용화 예상	MHI(일), Linde(미), Praxair(미), Carbonyl(미), UOP(미), Alstom(미), Powerspan(미), APC(미), HTC(캐), Cansolv(캐), E.ON(영), Siemens(독),
CO ₂ 수송기술	파이프라인 수송은 시장 보급기, 수송선 수송은 시장 진입기	Kinder Morgan(미), Anthony Veder(네)
CO ₂ 저장기술	유전(EOR), 가스전(EGR), 대염수층 저장은 기술실증 완료, 시장 진입기	StatoilHydro(노르웨이), EnCana(캐), MHI(일), ENI(이탈리아)

[표 2-5. 미국의 대규모 통합 CO₂ 포집·이용·저장 프로젝트]

기술단계	상용화 수준	운전개시	투자비용
Port Arthur (Air Products)	(산업) 수소 생산, CO ₂ -EOR(1Mt/y)	2012	Total \$431 M DOE \$284 M
Archer Daniels Midland	(산업) 에탄올 생산, CO ₂ 포집-심해 저장	2012	Total - \$208 m DOE - \$141 m
FutureGen 2.0	(발전) 200 MW Oxy-Combust 및 심해 저장 (1Mt/y)	2016	Total \$1.29 B DOE - \$1.05 B
HECA	(발전) 250 MW IGCC, CO ₂ -EOR (2Mt/y)	2017	Total - \$2.84B DOE - \$408 M
Leucadia Energy	(산업) 메탄올 생산, CO ₂ -EOR (4.5Mt/y)	2014	Total \$436 M DOE \$261 M
Kemper (Mississippi Power)	(발전) 582 MW TRIG IGCC, CO ₂ -EOR(3Mt/y)	2014	Total \$2.9 B DOE \$270 M
WA Parish Plant (NRG)	(발전) 60 MW Slipstream, CO ₂ -EOR(0.5Mt/y)	2016	Total \$334 M DOE \$167 M
Texas Clean Energy (Summit Power)	(발전) IGCC, CO ₂ -EOR (3Mt/y)	2016	Total \$1.727 B DOE \$450 M

- CCUS 기술은 현재 개발단계에 있으며 본격적인 상업적 시장 형성엔 시간이 걸릴 것으로 보이나, CCS 기술 시장은 현재 시장형성 단계에 있는 것으로 판단됨.
- Visiongain사에 따르면 세계 CCS 시장이 2011년 119억 달러, 2021년 243억 달러에 달할 것으로 전망됨.
- 2011~2021 전기간의 연평균성장률(CAGR)은 7.4%로, 그중 유럽의 성장률이 8.6%로 가장 높음.

- 국내 CCS 시장은 2011년 2.45억 달러(2,940억 원), 2021년 5.10억 달러(6,120억 원)로 전망되며, 2011~2021년간 총 39.92억 달러(4조 7900억 원)의 시장이 창출 될 것으로 기대된다(환율 1200원/달러 적용).

[표 2-6. 세계 CCS 시장전망(2011-2021)]

(단위: 십억달러)

	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	CAGR (%)
유럽	3.9	4.1	4.4	4.8	5.2	5.6	6.1	6.7	7.3	8.0	8.8	8.6
북미	2.2	2.4	2.6	2.7	2.9	3.2	3.4	3.7	4.1	4.4	4.9	8.0
아시아	1.9	2.0	2.1	2.3	2.4	2.6	2.8	3.1	3.3	3.6	3.9	7.6
호주	1.6	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.6	5.2
중동	1.4	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.8	1.9	2.1	2.2	2.4	5.7
남미	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4	1.5	1.6	1.8	5.6
계	11.9	12.6	13.4	14.3	15.3	16.4	17.7	19.0	20.6	22.3	24.3	7.4
한국	0.25	0.26	0.28	0.31	0.33	0.35	0.38	0.41	0.44	0.47	0.51	7.6

(2) 연구개발동향

- 선진국을 중심으로 산업폐기물을 활용한 Carbon Capture 건설재료에 대한 연구개발이 활발히 진행 중이며, 대부분 상용화 준비단계에 이릅니다.
- (일본) 일본에서는 γ -C₂S를 시멘트 소성로 등에서 합성하여 탄소포집이 가능한 건설제품에 대한 연구가 일부 연구자들 또는 기업에 의해 수행
- (영국) Novacem사의 경우 이산화탄소 시멘트 개발 및 상용화 진행 중으로 CO₂를 활용한 시멘트 생산 기술은 전 생산 과정에서 시멘트 1톤당 CO₂감축 효과가 1.5톤에 이릅니다
- (미국) Calera사의 경우 이산화탄소를 회수해서 시멘트 대체제 개발연구 진행 중으로 포집부산물 50T/D급 운영을 완료하였고 현재 10MW급 Pilot Plant 계획 중
- (호주) MCI(Mineral Carbonation International)사는 CO₂ 포집 및 건설소재 전환기술 Pilot Plant를 연구 중에 있고, 상용화 준비 중임.



[그림 2-1. 국외 CO₂ 포집 및 활용 연구 동향]

□ 카지마 건설

- 일반적인 철근 콘크리트의 중성화로부터 탄산화 반응에 주목하여, 특수 혼화재와 탄산이온이 반응(γ -C₂S의 탄산화 반응)함으로써 시멘트 경화체를 치밀화하고 내구성을 향상시키는 신개념의 콘크리트, “장수명화 콘크리트 EIEN”을 개발함.
- 콘크리트 표면 부근이 치밀화됨에 따라 일반적인 콘크리트(W/C=45%)와 비교하여 마모 저항성이 2배 이상이므로 장기에 걸쳐 구조물 건전성을 유지할 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 물질차단성 또한 향상되어 파도가 직접 작용하는 부두 선창 등의 염해 환경에서는 장기에 걸쳐 열화인자인 염화물 이온의 침입을 막을

수 있는 장점이 있는 것으로 알려짐.

- 또한, EIEN은 탄산화에 의해 용탈저항성이 향상됨에 따라 콘크리트 내부의 알칼리가 용출되지 않아 주변환경의 pH 상승이 억제되어 환경부하를 저감.
- 제조 방법은 프리캐스트 공법과 현장타설 공법 2 종류로, 프리캐스트 공법은 2차제품 공장에서 탄산화 양생을 실시하며, 현장타설 공법은 현장에서 탄산화양생을 실시함.
- 포장용 포러스 콘크리트 EIEN-ROAD 는 탄산화에 의해 휨 강도의 향상과 내마모성의 향상이 가능하며, 골재 종류를 바꿈으로써 의장성도 확보가 가능한 것으로 나타남.



特殊混和材 (γ -2CaO·SiO₂)
Mineral Admixture



炭酸化養生装置
Carbonation Curing System

[그림 2-2. 특수혼화재 (γ -C₂S)및 탄산화 양생 장치]



埋設型枠
Concrete Form



栈橋下面埋設型枠としての利用
Application for Floor Slab of
Jetty Structure (lower surface)



栈橋上面保護層としての利用
Application for Floor Slab of
Jetty Structure (upper surface)

[그림 2-3. 활용용도(매설형 거푸집, 부두선창 하면 매설형 거푸집, 부두선창 상면 보호층)]

□ 와타나베 연구

- 와타나베 등의 연구자들은 γ -C₂S 및 각종 포졸란을 첨가한 경화체의 탄산화 반응에 의한 공극 충전 기구에 대한 연구를 수행함.
- 콘크리트의 내구성 향상을 목표로 저열 포틀랜드 시멘트에 γ -C₂S와 각종 포졸란을 혼입하여 탄산화 양생을 실시함으로써 공극을 작게하는 수법을 검토하였음.
- 실험에 사용된 시멘트는 석회석 혼입시멘트(LPC)를 사용하고, γ -C₂S는 석회석, 규석의 공업원료를 이용하여 실재 킬른에서 1450℃, 20분 유지하여 소성하고, 서냉으로 더스팅한 직후의 것을 사용하였으며, 혼화재로서 플라이애시(FA)와 실리카흄(SF)를 사용함.
- 수은압입법에 의한 경화체의 공극률을 탄산화 재령에 따라 살펴보았으며, X선회절법, TG-DTA에 의한 열분석 등을 통해 탄소포집에 대한 성능평가를 실시함.
- 그 결과, 포졸란 물질을 함유함에 따라, 전 양생 종료 시의 공극이 증대하여 이산화탄소의 이동량이 커진다는 점 및 γ -C₂S와 이산화탄소의 반응성이 촉진된다는 점의 상승효과에 의해 공극이 현저하게 감소하고 있는 것이 확인됨.

□ 코바야시 연구

- 코바야시는 탄산화 콘크리트의 해양환경에서의 내구성 평가를 수행함.
- γ -C₂S를 혼화재로 활용한 콘크리트를 강제적으로 탄산화시킴으로써 치밀화시키고, 물질차단성을 향상시키는 수법을 검토하였으며, 카나가와현 및 오키나와현 연안의 해중에서 폭로시험을 실시함.
- 탄산화 콘크리트의 경화물성(강도특성, 세공구조)의 변화와 염화물 이온의 침투 거동(차염성)을 파악하는 것을 목적으로 하고, 해중폭로시험과 해석평가를 실시한 결과, 탄산화 양생에 의해서 염분의 고정화율의 저하가 생긴다는 점, 탄산화된 부분의 공극률이나 확산계수가 매우 작아져 결과적으로 염화물 이온의 침투를

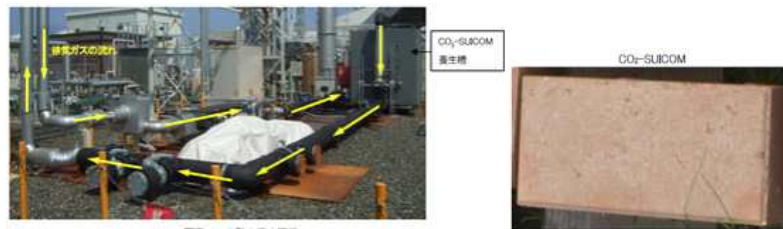
현저하게 저감할 수 있다는 점을 확인함.

□ 츠츠미 연구

- 츠츠미는 제강슬래그의 급속탄산화 처리 기술의 개발에 대한 연구를 수행함.
- 이연구에서는 철강 제조 시 부산물로 발생하는 제강 슬래그의 용도 확대를 위한 것으로, 석회성분(free-CaO)에 기인한 고알칼리수의 용출제어에 대해서, 탄산화 반응의 메커니즘 해명에 관한 기초 실험을 실시하였다.
- 그 결과, 반응 사이드로써 슬래그를 습윤 상태로 유지할 수 있도록 슬래그로의 첨가수분, 분위기의 상대습도, 탄산가스 공급속도 등을 제어함으로써 상온 하에서도 단시간에 탄산화 반응이 진행되고, 슬래그와 가스의 접촉이 충분하게 확보된다면, 실규모에서도 수 시간에 탄산화 처리가 가능하다는 점이 각 제철소에서의 탄산화 시험으로부터 확인됨.

□ 카지마건설(CO₂-SUICOM)

- 카지마 건설에서는 CO₂ 배출량 제로 이하의 환경배려형 콘크리트 CO₂-SUICOM를 개발함.
- 콘크리트에 이산화탄소를 대량으로 빨아들임과 동시에 고정/저류(Storage)함으로써 이산화탄소를 저장하는 제품
- 구성 재료 중 특수혼화재로 다이칼슘실리케이트 γ 상(γ -C₂S)을 주성분으로 하는 분말을 활용하였으며, 이산화탄소와 반응시킴으로써 탄산화 반응에 의해 콘크리트 조직을 치밀화하고, 강도 발현성을 나타내는 특징



[그림 2-4. 탄산화 양생 설비 및 CO₂-SUICOM를 활용한 인터로킹 블록]



[그림 2-5. 관련제품 (경계 블록, 펜스 기초 블록, 포장 블록)]

(3) 특허동향

□ 일본등록특허 5485812는 이산화탄소 회수 장치에 관한 것임

- 본 신청기술과 비교 시, 배출가스를 전열교환기를 통해 온도와 습도를 낮추어 이산화탄소를 흡착하고 하는 점에서 유사하나, 이산화탄소 흡착 로터를 통과하여 이산화탄소를 제거하고, 흡착 로터의 탈착 존을 통과한 증기와 가스가 지중에 매설되는 점에서 연소 부산물을 이용하여 흡수액을 제조하고, 제조된 흡수액을 이용하여 배출가스에 포함된 이산화탄소를 제거하는 신청 기술과 차이가 있음

□ 일본공개특허 2004-352587은 배기가스 중의 이산화탄소 회수 시스템 및 이산화탄소 회수 방법에 관한 것임

- 본 신청기술과 비교 시, 알칼리 흡수제를 사용하고 흡수액 가스 공급라인을 따라 순환되는 구조를 형성하여 이산화탄소를 제거하는 점에서 유사하나, 별도의 알칼리 흡수액을 구비하는 점에서 트로콕스를 연소 시

발생하는 연소 부산물을 이용하여 흡수액을 제조하는 신청기술과 차이가 있음

□ 미국등록특허 7887694는 CO₂격리 방법에 관한 것임

- 본 신청기술과 비교 시, 이산화탄소를 격리시키고 반응된 침전물은 땅 속에 저장 매립시키는 점에서 유사하나, 전기 화학적 반응에 의해 이산화탄소를 격리시키는 점에서 연소 부산물을 이용하여 흡수액을 제조하며 이산화탄소를 흡수시키고 반응된 폐흡수액은 탈수, 건조하여 배출시키는 신청기술과 차이가 있음

[표 2-7. 국외 특허 현황]

특허등록번호		출원인	특허개요 및 상세
일본	5485812	SEIBU GIKEN CO,LTD	이산화탄소 회수장치
	2004-352587	TOSHIBA CORP	배기가스중의 이산화탄소 회수 시스템 및 이산화탄소 회수 방법
미국	7887694	CALERA CORP	Methods of sequestering CO ₂

출처 : KIPRIS 특허정보서비스 DB

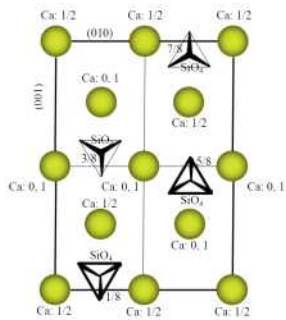
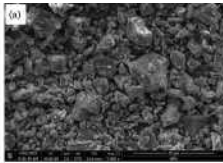
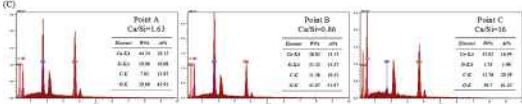
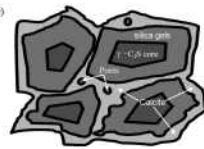
(4) 논문동향

□ 국외논문 분석결과 산업폐기물을 활용한 이산화탄소 포집 건설재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근 γ -C₂S를 활용한 연구가 이루어지고 있음.

- γ -C₂S의 탄산화 반응 메커니즘을 밝히기 위한 기초연구 및 활용 기술의 경제성 평가

[표 2-8. 국외 논문 현황]

논문제목		저자	논문개요 및 상세
1	Mineral carbonation from metal wastes - Effect of solid to liquid ratio on the efficiency and characterization of carbonated products	Marco Dri, Aimaro Sanna, M. Mercedes Maroto-Valer	[개요] 금속 폐기물로부터의 광물 탄산화 - 탄산염 제품의 효율 및 고체/액체 비율의 영향에 대한 연구 논문 - 탄산 잔류물에 존재하는 주상은 XRF, XRD 및 SEM-EDS 분석 기술을 사용하여 확인 - 조사 된 세 가지 물질의 경우 희석 효과에 의해, S/L 비가 감소할수록 탄산 효율이 증가 [SEM image and EDS spectrograph of small particles of PS carbonated residue at 15 g/L]
2	Carbonation of γ -C ₂ S and the Mechanism of Vaterite Formation	Tsuyoshi Saito, Etsuo Sakai, Minoru Morioka, Nobuaki Otsuki	[개요] γ-C₂S의 탄산화와 Vaterite 형성에 대한 연구 논문 - γ-C₂S와 vaterite는 유사한 원자배열을 이루고 있음 - vaterite는 가속 탄산화 동안 topotactic reaction을 통해 γ-C₂S로부터 주로 형성되는 것으로 밝혀짐.

			 [Crystal structure of $\gamma-C_2S$]
3	The hardening behavior of $\gamma-C_2S$ binder using accelerated carbonation	Xuemao Guan, Songhui Liu, Chunhua Feng, Man Qiu	[개요] 가속 탄산화를 이용한 $\gamma-C_2S$ 바인더의 경화 거동 특성에 대한 실험 결과. - $\gamma-C_2S$ 바인더로 만든 모르타르는 물과 기체 이산화탄소에 동시에 노출 될 때까지 경화 및 경화되지 않으며 24 시간 내에 완전히 경화 될 수 있음이 나타남. - 경화 과정 중에 방해석($CaCO_3$)과 실리카 겔(SiO_2)이 형성되어 강도 증진     

제3장. 연구수행내용 및 성과

1. 연구개발 핵심성과

가. 총괄 성과목표 및 성과지표 (성과점검 기준표)

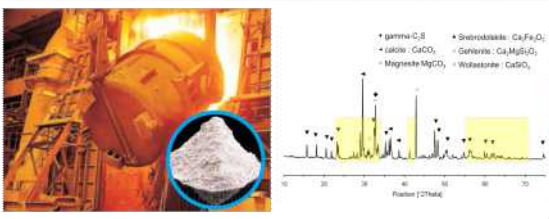
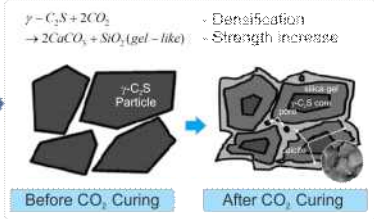
[표 3-1. 총괄 성과목표]

핵심성과 (CTE)		단위성과		성과점검기준						양적 성과 건수	
				질적 성과지표	목표치	달성치	측정방법	검증방법	가중치		
1	CO ₂ 영구포집 성능향상 바인더	1-1	CO ₂ 영구포집 제철슬래그	문헌조사	1건	1건	문헌분석 보고서	보고서유무	5	특허 : 출원 <u>2건</u> 등록 <u>0건</u> 논문 : <u>4건</u>	
				성능평가 방법(안)	1건	1건	평가방법(안) 작성여부	보고서유무	10		
				원재료 CO ₂ 저장성능	≥ 10 CO ₂ g/100g of binder	13.4	자체평가	보고서유무	15		
		1-2	CO ₂ 영구포집 성능향상 기술	Blain	2,500 cm ² /g	2900	KS L 5106	공인성적서	5		
				원재료 CO ₂ 저장성능	≥ 20 CO ₂ g/100g of binder	22.1	자체평가	보고서유무	15		
2	CO ₂ 양생을 통한 강도증진 콘크리트용 바인더	2-1	CO ₂ 양생 강도증진 바인더	응결(종결)	8시간	7.9시간	KS L ISO 9597	공인성적서	5	특허 : 출원 <u>1건</u> 등록 <u>0건</u> 논문 : <u>4건</u>	
				압축강도 (CO ₂ 5%조건)	≥ 42MPa	43.9 MPa	KS F 2405	공인인증 성적서	10		
				건조수축 (페이스트)	1200mm	850μm	KS F 2595		5		
		2-2	제품 적용기술	바인더 CO ₂ 저장성능	≥ 14 CO ₂ g/100g of binder	17.31	자체평가	보고서유무	20		
				밀도(경량기포)	≤ 0.8 g/cm3	0.598	KS L 5110	공인성적서	10		
				계							

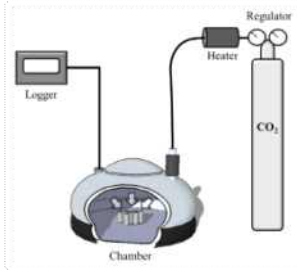
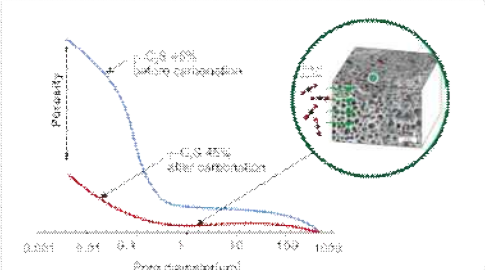
나. 핵심 연구성과

핵심성과 (CTE)	설명
CO ₂ 영구포집 성능향상 바인더 개발	- 철강산업 부산물인 스테인리스 환원슬래그에 함유되어 있는 $\gamma-C_2S$의 반응성 향상을 위한 기술로서, 슬래그의 물리·화학적 처리를 통해 CO₂와 반응성을 높여 CO₂ 저장 능력을 증대시킨 바인더 기술임. 2차년도 (TRL 4)
CO ₂ 양생을 통한 강도증진 콘크리트용 바인더	- CO₂ 저장 및 반응성이 향상된 스테인리스 환원슬래그를 활용하여 프리캐스트 콘크리트 2차 제품 적용을 위한 요소기술로, CO₂ 양생을 통해 바인더의 압축강도를 증진시키는 최적 바인더 배합기술. 2차년도 (TRL 4)

① 성과명 : CO₂ 영구포집 성능향상 바인더 개발

정의	철강산업 부산물인 스테인리스 환원슬래그에 함유되어 있는 $\gamma-C_2S$의 반응성 향상을 위한 CO₂ Capture 바인더 개발
목적	- 스테인리스 환원슬래그의 물리·화학적 처리를 통해 CO₂와 반응성을 높여, CO₂ 저장 및 반응성을 향상할 목적으로 함. - CO₂영구포집 성능향상 바인더의 목표 CO₂저장성능 ➡ 14 CO₂g/100g of binder 1 제철산업 부산물 중 CCS Material 선정 $\gamma-C_2S$: Carbon dioxide 흡수 및 반응을 통한 저장  2 CO₂ 반응 메커니즘 $\gamma-C_2S$ 반응을 통한 Calcite 및 실리카겔 형성 $\gamma-C_2S + 2CO_2 \rightarrow 2CaCO_3 + SiO_2(gel-like)$ - Densification - Strength increase 
성과달성 확인방법	CO ₂ 저장성능 : 공인인증 성적서 제출 특허출원/등록 및 논문 작성여부

② 성과명 : CO₂ 양생을 통한 강도증진 콘크리트용 바인더

정의	- CO₂ 양생을 통해 콘크리트용 바인더의 압축강도를 증진시키는 기술 개발 - CO₂ 저장 및 반응성이 향상된 스테인리스 환원슬래그를 활용하여 프리캐스트 콘크리트 2차 제품 적용을 목적으로 함. 5%농도의 CO₂양생에 의한 바인더의 14일 압축강도 ➡ 100%증가 (일반 기건양생 압축강도 대비)
목적	1 CCS 정량평가 기술 - Carbon dioxide absorption evaluation  2 강도증진 메커니즘 - C₂S, $\gamma-C_2S$의 반응 시너지 : Calcite, silica-gel에 의한 기공구조 밀폐화 
성과달성 확인방법	특허출원/등록 및 보고서 작성여부, CCU 활용기술 구현 : 대외평가 및 보고서 $\gamma-C_2S$ 함유 제철슬래그 시멘트 복합체의 강도발현 및 장기내구성 : 논문 게재

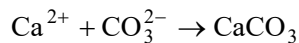
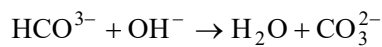
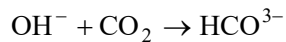
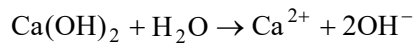
2. 연구개발 성과내용

가. CCU 요구성능 도출

(1) CO₂ 저장 성능의 산업부산물 및 반응 메커니즘

□ 시멘트 수화물 활용 이산화탄소 고정화

- 포틀랜드 시멘트는 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF 및 CaSO₄·2H₂O로 구성되어 있으며 그 자체로는 온실가스를 고정화할 수 없으나, 포틀랜드 시멘트에 물을 가하면 수화반응에 의해 C-S-H(CaO·nSiO₂·mH₂O), Ca(OH)₂ 및 에트린자이트 (C₃A·3CaSO₄·32H₂O)를 생성함.
- 이러한 포틀랜드 시멘트 수화물에 습식 광물탄산화법으로 CO₂를 주입하면 CO₂의 고정화가 가능함.
- Ca(OH)₂는 높은 pH를 유지하고 Ca²⁺의 용해도를 조절하는 효과가 있어 다음과 같이 비교적 쉽게 탄산화 반응을 일으킴.



(1)

- C-S-H는 알칼리성 분위기에서 CO₂와 반응하여 다음과 같이 탄산칼슘을 생성시킴.

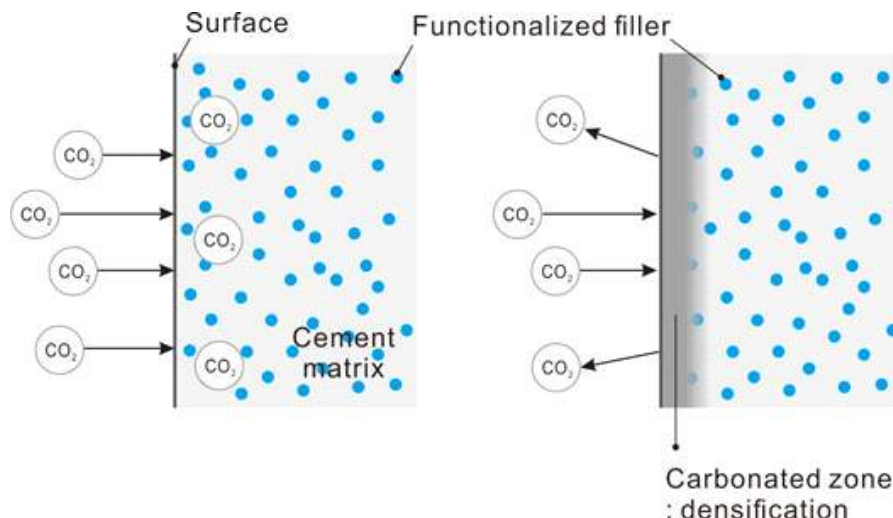
□ 무기계 부산물을 이용한 온실가스 고정화

- 무기계 부산물은 제철소, 발전소 및 산업체 부근에서 저가로 다량 이용할 수 있어 경제적으로 유리함.
- 광물탄산화 과정은 천연광물이나 시멘트 수화물을 사용한 경우와 비슷함.
- 고형 폐기물 소각 바닥재의 주요 원소인 Si, Ca, Al 및 Fe의 함량은 화성암과 유사하며, 미량 금속 용해성 염류의 농도는 지각의 평균함량과 비교하여 수십 배이며, 부산물을 이용하는 경우 몇 가지 점에 유의하여야 함.
- 액상인 경우 저장상의 문제를 야기하기 때문에 원료물질은 고상이어야 하며, CO₂와 반응하기 위하여 적어도 pH가 8이상의 알칼리성이어야 함.
- 원료물질에는 CO₂와 반응하기 위하여 탄산염광물을 함유하고 있지 않아야 하며, 높은 CO₂의 저감능력을 가진 물질이어야 함.
- 무기계 부산물 중 광물탄산화를 위한 대상 물질로는 유동층 화력발전에서 발생하는 석탄재, 재강산업으로부터 배출되는 슬래그, 도시 고형 폐기물 소각재 등이 있으며 탄산화에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 온도와 비표면적임.
- Huijgen 등은 제강슬래그 슬러리를 사용한 광물탄산화 연구를 수행하였고, 그들은 입도 μm 이하의 물질, 고체-액체 비 10, 200°C, 20 bar 및 100% 가스를 사용하여 70%의 Ca가 탄산화 되었음을 확인하였음.
- 미국에서는 슬래그와 고로슬래그에 의한 CO₂ 저감의 가능성을 연간 4.6Mt CO₂로 평가하였음.
- Bertos 등은 영국의 도시 고형물 폐기물 소각로에서 발생하는 바닥재와 공기 오염 제거 소각재를 사용하여 실험실적 규모로 탄산화 반응을 수행한 결과, 소각재와 바닥재의 경우, 각각 7%와 3%가 탄산화 되었음을 관찰하였음.
- 이론적으로 슬래그가 CO₂를 저감시킬 수 있는 용량은 0.25kg/kg로 보고되고 있음.

□ γ -C₂S를 이용한 온실가스 고정화 및 경화체의 고성능화

- 2007년에 일본 정부가 발표한 장기 전략 지침 “이노베이션 25”에 따르면, “구조물의 장수명화”가 조속히 착수하여야 할 과제로 거론되어 콘크리트 기술자뿐만 아니라 일반인들도 큰 관심을 갖게 되었음.
- 콘크리트 구조물은 보통 수십 년부터 100년 정도의 내용연수가 필요하지만 방사성 폐기물의 처분이나 우라늄 및 고준위 방사성 폐기물 매립 시설과 같은 특별한 환경 하에서는 수천 년 내지는 수십만 년의 내구성이 요구되므로 콘크리트의 초장기 내구성은 매우 중요한 과제가 되고 있음.

- 콘크리트 재료에 매우 장기적인 내구성을 부여하기 위하여 벨라이트(β - C_2S)를 주로 함유한 고벨라이트 시멘트를 이용하고 여기에 탄산화 반응에 의해 CO_2 를 고정화시킴으로써 초장기 내구성을 갖는 재료가 될 가능성을 언급함.
- CO_2 의 고정화는 재료에 장기적인 내구성을 부여하는 것뿐만 아니라 CO_2 를 재료 내에 고정한다는 점 때문에 환경을 고려한 콘크리트 재료의 설계에 있어 매우 중요한 방법으로 고려됨.
- 최근 벨라이트의 동질 이형으로 γ - C_2S 를 충전재로서 적극적으로 이용하여 장기 내구성을 갖는 새로운 콘크리트 재료 개발이 이루어지고 있음.
- 이러한 고내구성을 갖는 콘크리트 재료의 재료 설계 아이디어는 수경성 재료와 비수경성재료로 구성되어 있으며, 여기서 수경성 재료는 강도 설계를 담당하고 비수경성 재료에 내구성 설계(중성화 저항성)를 담당함.
- 수경성 재료는 각종 포틀랜드시멘트나 기지의 혼합재가 사용되고 비수경성 재료는 수경성을 갖지 않으므로 본래의 시멘트의 역할에서 보면 충전재라 볼 수 있으나 단순한 충전재 보다는 중성화를 일으키는 CO_2 가스와 반응하는 물질을 적용함.
- 탄산화 반응을 받은 시멘트 경화체의 표면은 매우 치밀화되어 그 이후 CO_2 가스가 경화체 내부로 투과하는 것을 억제하며, 그 개요를 아래의 그림에 나타냄.



[그림 3-1. 탄산화 양생 메커니즘]

- 장기적인 내구성을 갖는 콘크리트 재료의 개발에 있어 충전재로서 γ - C_2S 가 가장 효과적으로 알려져 있음.

나. γ - C_2S 함유 제철슬래그의 CO_2 저장 및 반응 메커니즘 분석

(1) 스테인리스(STS) 슬래그의 생산환경 분석

□ STS 슬래그 생산환경

- 스테인리스 스틸 제조공정에서 발생하는 슬래그는 전기로(Electric Arc Furnace, EAF) 슬래그와 정련로(Argon Oxygen Decarburization, AOD) 슬래그로 구분됨.
- 정련로 슬래그는 고온의 용융 슬래그가 냉각할 때 $2CaO \cdot SiO_2(C_2S)$ 의 결정상 전이로 인하여 분화현상을 일으키며, 이러한 분화현상을 억제하기 위해 B_2O_3 , P_2O_5 및 Al_2O_3 등 분화 억제제를 첨가하는 기술 등이 연구되고 있음.
- 정련로 슬래그의 비산먼지 발생을 방지하고 슬래그에 함유된 스테인리스 스틸을 회수하기 위해 습식처리 공정이 사용되며, 습식처리 공정은 재활용을 위하여 건조 공정이 필수적이기 때문에 비용 상승의 원인이 되고 있음.
- 국내 포스코에서는 최근 정련로 슬래그의 분화 특성을 이용하여, 재활용 시 건조 비용이 필요하지 않는 건식 설비를 설치하여 정련슬래그의 활용성을 높이고자 함. 정련로 슬래그의 건식처리 설비는 슬래그 팻(pot)에서의 공랭, 파쇄, 로타리 형식의 냉각기로 구분됨.

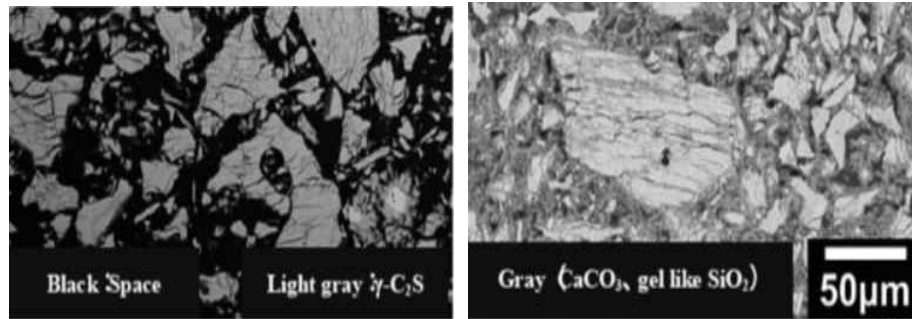
- 제강과정 중에 발생하는 스테인리스 정련로 슬래그(STS)는 스테인리스의 생산 시 발생하는 슬래그의 처리과정에서 발생하는 부산물로서 연간 약20만톤 이상이 발생되고 있음.
- 스테인리스 정련로 슬래그(STS)의 성분 중 γ -C₂S를 다량 포함하고 있으며, γ -C₂S는 CO₂와 반응하여 CaCO₃를 생성하게 되며 이러한 과정에서 탄소 포집(Carbon capture)이라는 긍정적인 역할과 함께, 탄산화 양생에 의해 새로운 고부가가치의 건설제품으로 활용이 가능한 것으로 보고되고 있음.

(2) 탄산화에 의한 STS 슬래그의 물성변화 분석

- γ -C₂S는 콘크리트의 충전재로 사용해 탄산화를 시키는 경우 다음과 같이 CaCO₃와 SiO₂ 겔과 같은 물질의 생성에 의해 조직을 치밀하게 만들어 중성화 억제나 염화물의 차폐효과, 콘크리트 중 칼슘 이온의 용탈 억제 등 내구성을 향상시킴.

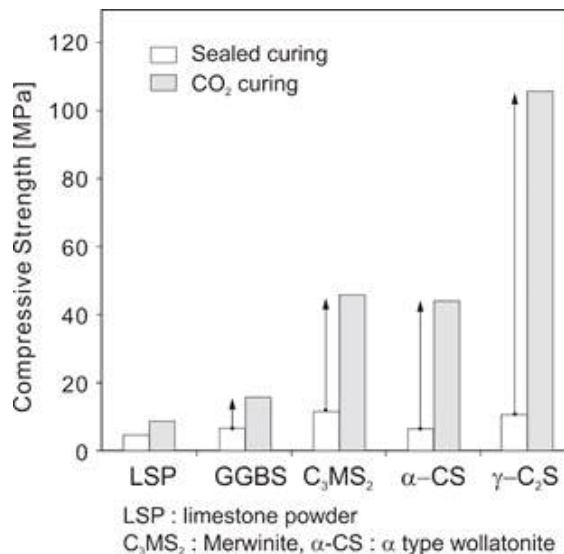


- 상기 반응은 아래의 반사전자 이미지로 확인할 수 있으며, 첫 번째 그림은 탄산화 전 γ -C₂S의 반사전자 이미지로 검정부분은 공극이고 회색부분이 γ -C₂S이며 두 번째 그림은 탄산화 후 γ -C₂S의 반사 전자이미지로 검정부분(공극)이 회색부분의 CaCO₃와 SiO₂ 겔과 같은 물질로 밀실하게 충전된 것을 볼 수 있음.



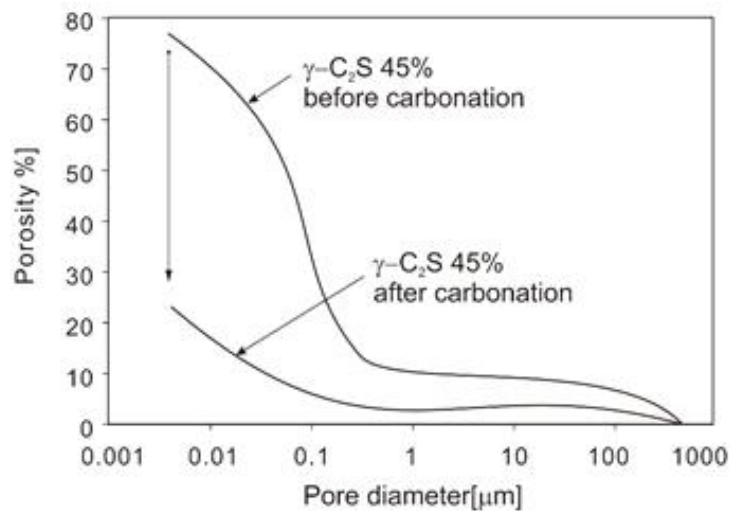
[그림 3-2. BSE image of the CO₂ curing paste]

- 아래 그림에 나타난 것처럼 촉진 탄산화 전에는 γ -C₂S를 충전재로 사용하여도 다른 충전재와 비교하여 압축강도의 큰 차이가 나타나지 않지만 촉진 탄산화 후에는 압축강도가 크게 증진하여 100MPa를 넘는 압축강도를 나타내었음.
- 이때의 물-분체비는 0.3, 재령 1일에서 탈형 후, 재령 7일까지의 6일간 20°C에서 밀봉양생을 실시하고 20°C, RH 60%, CO₂ 농도 5%의 조건에서 56일간 촉진탄산화 양생을 실시하였음.



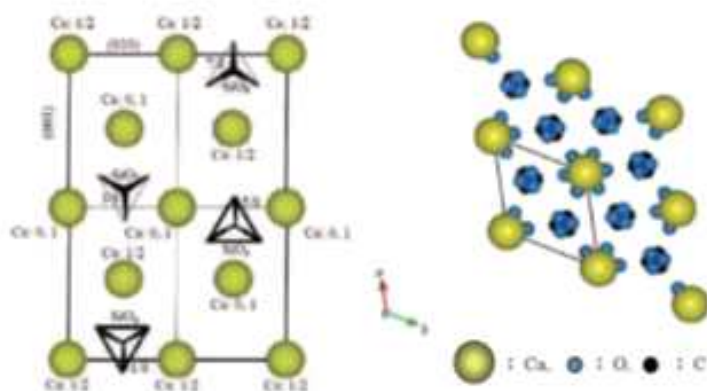
[그림 3-3. 탄산화 양생에 의한 강도 증진]

- 아래 그림은 촉진 탄산화 후의 세공구조는 탄산화 전과 비교하여 공극량, 공극 지름이 크게 감소한 것이 확인 되었고, γ -C₂S는 수경성을 나타내지는 않지만 다른 충전재에 비해서 매우 활발한 탄산화 반응을 나타내어 CO₂ 고정화에 의해 경화체 조직을 크게 치밀화시키는 재료임.



[그림 3-4. 탄산화 양생에 의한 기공특성]

- 아래 그림은 각종 충전재에 의한 중성화 억제효과를 나타내었으며(굵은 선), 재령 28일 압축강도(막대그래프)와 병기한 것은 중성화의 진행이 경화체의 세공구조, 결과적으로는 압축강도와 크게 관련이 있기 때문임.
- 다른 충전재에 비해 특히 γ -C₂S는 탄산화가 어렵고 강도 수준이 높은 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)와 비교하여도 동등한 탄산화 깊이를 나타내고 있음.
- 동일한 강도 수준의 OPC 모르타르(그래프 우측)과 비교하여도 γ -C₂S를 충전재로 사용한 경우에는 탄산화 억제 효과가 더 큼.
- γ -C₂S의 탄산화 과정에서 생성되는 탄산칼슘이 주로 칼사이트나 아라고나이트가 아니라 바테라이트라는 것에 기인되며, 예를 들어 OPC : γ -C₂S 규석 미분말을 1:4:5로 혼합한 후 150°C에서 고온고압양생을 실시하고 그 시험체를 탄산화시키면 규산칼슘 수화물의 탄산화는 억제되는 반면 γ -C₂S가 탄산화 반응을 하여 결과적으로 바테라이트를 생성함.
- 바테라이트는 동질이상인 칼사이트나 아라고나이트에 비해 밀도(바테라이트:2.645g/cm³, 칼사이트 : 2.711g/cm³, 아라고나이트 : 2.944g/cm³)가 작아 탄산화로 표면이 치밀해져 그 이후 탄산화 반응을 억제함.
- γ -C₂S의 탄산화에 의한 바테라이트의 생성은 γ -C₂S와 바테라이트의 결정구조와 관련지어 설명되며, γ -C₂S 및 바테라이트의 결정구조를 아래의 그림에 나타내었음.



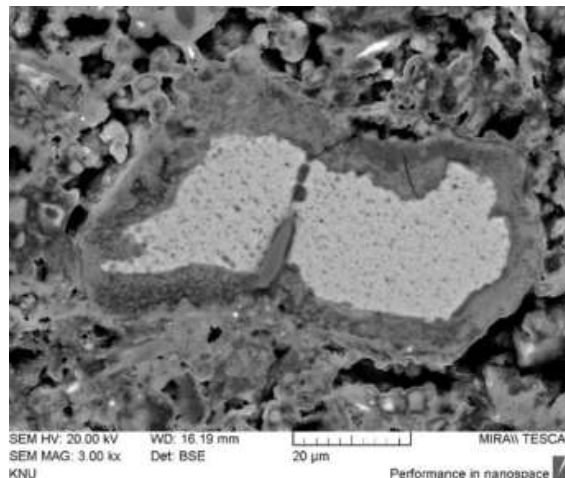
[그림 3-5. γ -C₂S 및 바테라이트 결정구조]

- 이들 결정 구조를 비교하면 결정 구조를 비교하면 결정 중에 존재하는 O^{2-} 와 Ca^{2+} 는 어느 것이나 Ca^{2+} 가 O^{2-} 의 6배위 위치에 존재하여 Ca^{2+} 를 사이에 두고 아래 위에 3개씩의 O^{2-} 가 규칙적으로 배열된 구조를 이루고 있기 때문에 Ca-O 사이의 원자간 거리도 매우 가까운 값을 나타냄.
- $\gamma-C_2S$ 및 바테라이트의 이러한 배열 상태와 원자간 거리의 특징은 바테라이트와 동질이상인 칼사이트나 아라고나이트에서는 볼 수 없음.

(3) $\gamma-C_2S$ 의 CO_2 저장 및 반응 메커니즘 정립

□ $\gamma-C_2S$ 의 CO_2 저장 및 반응 메커니즘

- 가속 탄산화를 통한 $\gamma-C_2S$ 바인더의 경화 및 강도 증진 메커니즘은 SEM 이미지 분석을 통해 확인할 수 있음.
- CO_2 양생을 통해 생성된 반응 생성물인 Calcite는 페이스트 내부의 공간을 채우며 밀도가 높은 미세 구조를 형성함.
- 실리카 겔은 탄산화 양생의 일반적인 조건에서 상대적으로 불용성(insoluble) 성질을 나타내기 때문에, reacting $\gamma-C_2S$ 입자의 표면에 형성됨. 따라서 촉진 탄산화 과정을 통해 형성된 결정질 Calcite와 highly polymerized silica가 강도 발현을 위한 중요한 역할을 함.
- 이는 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 경화 과정에서 생성되는 C-S-H의 기능과 유사한 것으로 가정되며, 입자 주변에 Si가 풍부한 rim이 존재한다는 것은 강철 슬래그 입자의 탄산화 반응이 diffusion/ precipitation 과정을 통해 일어난다는 사실의 증거가 될 수 있음.



[그림 3-6. BSE image of the CO_2 curing paste]

다. CO_2 저장 제철슬래그 기초물성 평가 및 CO_2 저장 정량평가 방법(안) 도출

(1) STS 슬래그의 기초물성 평가

□ STS 슬래그 물리/화학적 특성

- 본 연구에서는 원재료로 시멘트와 stainless steel STS 슬래그를 사용하였으며, 시멘트는 밀도 3.14 g/cm^3 , 분말도 $332 \text{ m}^2/\text{kg}$ 의 보통포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하였음.
- STS는 대한민국 포스코에서 생산되는 제품을 사용하였으며, 밀도와 분말도는 각각 2.91 g/cm^3 , $359 \text{ m}^2/\text{kg}$ 임.
- *본 연구에서 사용하는 STS AOD slag의 경우 기존의 전기로 환원슬래그와 공정이 달라 그 화학적 성분이 상이함.
- *특수한 공정에 따라 500°C 까지 공랭시키는 과정에서 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 가 감마상으로 바뀌고 체적이 팽창하여 스스로 분화하는 특징이 있음.
- STS는 타 환원 슬래그에 비해 CaO 함량이 높기 때문에 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$ 함량이 높고 또한, 500°C 의 고온의 공기 중에서 냉각하는 과정에서 C_2S 가 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 로 바뀌면서 체적이 팽창하여 스스로 분화되는 특성이 있음.
- XRF 분석을 통한 STS와 OPC의 화학 조성 분석결과 STS는 CaO, SiO_2 , MgO, Al_2O_3 성분이 주요 성분으

로 각각 54.3%, 17.7%, 9.2%, 6.4%로 나타났다. OPC의 Bogue phase composition은 중량기준으로 (on a mass basis) C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 가 각각 58.1%, 15.0%, 8.1%, 9.2%임.

[표 3-2. Chemical composition of STS and OPC]

	Chemical Compositions (%)												
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MnO	LOI	Sum
STS	54.3	17.7	6.4	3.0	9.2	2.8	0.9	0.2	0.1	0.4	0.5	1.7	97.2
OPC	62.4	20.8	4.9	3.5	1.6	-	0.1	0.9	0.3	2.2	0.1	2.7	99.5

- 일반적인 전기로 환원슬래그의 경우, Free-CaO의 함유량이 높아 콘크리트 혼화재료로 사용이 어려우나 본 연구에서 사용된 STS AOD slag의 경우 특수한 공랭식 공정으로 제조하여 Free-CaO의 함유량이 0.17%로 아주 미미하게 나타남.

시험 성적서

한국세라믹기술원

주: 14502 경기도 부천시 원미구 송내대로388(약대동)
(Tel: 02-210-5110 ; Fax: 032-210-5115)

성적서번호: 2017-2611

페이지 (1) / (총 2)

- 의뢰자
 - 기관명/성명: (재)한국건설생활환경시험연구원 오창 / 김경식
 - 주 소: 충청북도 청주시 청원구 오창읍 양정3길 73
 - 의뢰일자: 2017년 08월 21일
- 시험성적서의 용도: 품질관리
- 시험시료명 / 용질: STS 와 3건
- 시험기간: 2017년 08월 21일 ~ 2017년 09월 01일
- 시험방법: 기기분석, ASTM C 114
- 시험환경:
 - 온도 (24 ± 3) °C , 습도 (45 ± 10) % R.H.
- 시험결과

시료명	시험 분석 항목	시험분석결과	시험분석방법	비고
STS	주성분	Ca	기기분석	
	부성분	Si, Mg, Al, Cr		
	미량성분	S, Mn, Fe, Se 등		
	Free-CaO (%)	0.17	ASTM C 114	

참고) 상기 분석에 사용된 XRF는 RIGAKU ZSX Prime입니다.

확 인

시험자: 김 천 태(국립원)

기술책임자: 안 옥 성

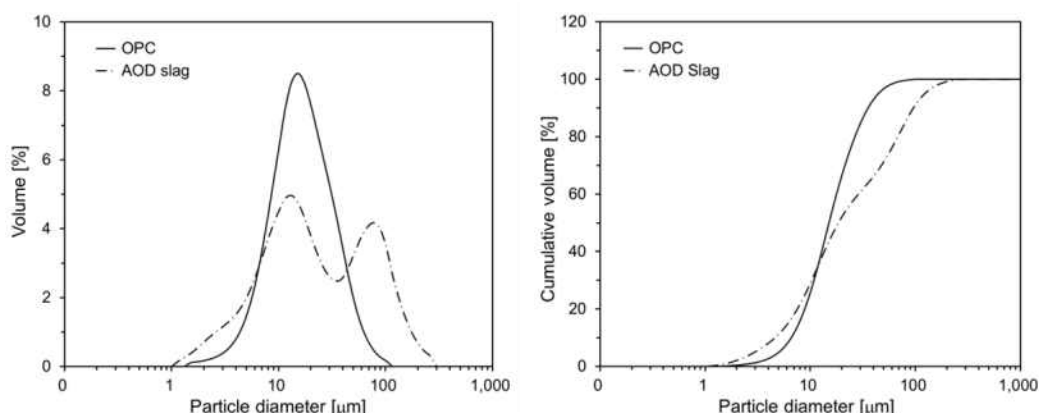
2017 . 09 . 01

한국세라믹기술원

비고) 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료정보로 시험한 결과로서 전체 제도에 대한 품질 및 성능을 보장하지 않습니다.

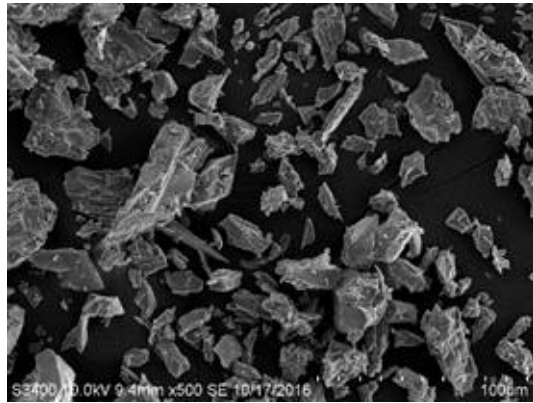
발행번호: KI-QP-26-0200012013.12.02 한국세라믹기술원

- OPC 및 STS의 Laser diffraction에 의해 측정된 입자크기분포(particle size distribution, PSD)를 구하였으며, STS의 d50의 값이 25.5mm로 OPC d50의 값 15.5mm보다 큰 것을 알 수 있음.
- OPC는 입자크기 15.2mm에서 피크 값을 갖는 단종(monomodal)분포를 보이지만, STS의 경우 13.2mm와 77.6mm에서 2개의 피크 값을 갖는 양봉(bimodal) 분포를 보이고 있음.

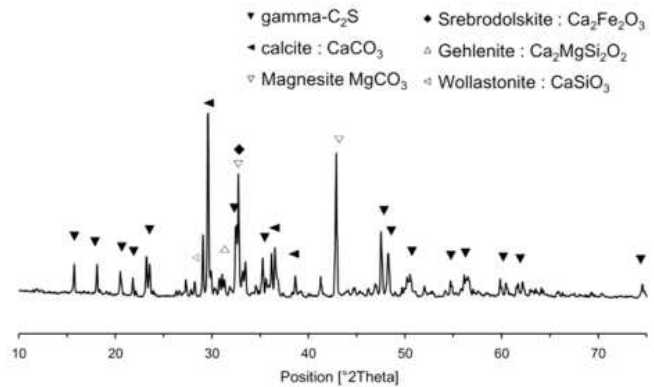


[그림 3-7. Particle size distributions of STS and OPC]

- 그림 3-8은 STS 분말의 SEM 이미지를 나타내고 있으며, 그림에서 보는 바와 같이 STS 슬래그는 구형 형태의 입자는 보이지 않고 대부분 모서리 부분이 상당히 각진 형태로 존재하고 있음.
- STS 슬래그의 주요 결정질 광물로 γ -C₂S, Gehlenite, Wollastonite, Magnesite, Calcite가 관측되었다. 그리고 주요 성분의 정량을 위해 Rietveld quantitative phase analysis은 X'Pert HighScore Plus(PANalytical) software를 사용하여 실시하였음.
- 이때 내부 표준물질(Internal standard)로 Corundum(Al₂O₃)을 10% 첨가하였으며, STS 슬래그의 γ -C₂S 함량은 38.1%으로 가장 많이 포함되어 있었음.

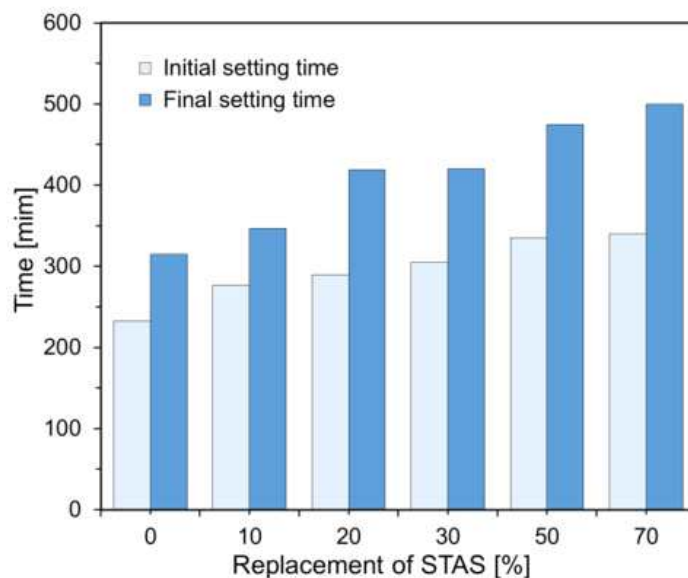


[그림 3-8. SEM image of powder]



[그림 3-9. XRD pattern of STS]

- STS 슬래그 혼입량에 따른 시멘트 페이스트의 응결 특성을 그림 3-10에 나타냄.
- OPC 기준 배합에 비교하여 STS 슬래그를 치환한 경우 초결(initial setting) 및 종결(final setting) 시간이 각각 평균 32.8%, 37.2% 증가함.
- 또한, STS 슬래그의 치환률이 높을수록 전반적으로 초결(initial setting) 및 종결(final setting) 시간이 증가하였음.
- 이는 플라이애시를 혼입한 시멘트 페이스트의 응결 특성 결과와 유사함. 많은 연구를 통해 플라이애시의 포졸란 반응 메커니즘에 대해 보고되었으며, 시멘트 페이스트 수화과정에서 플라이애시가 filler 역할을 하여 응결이 지연되는 결과가 확인됨. 플라이애시는 수화 초기 단계에 자체적으로 반응을 하지 않지만, 충전 효과(filler effect) 때문에 시멘트 클링커의 수화 반응을 촉진시킴.

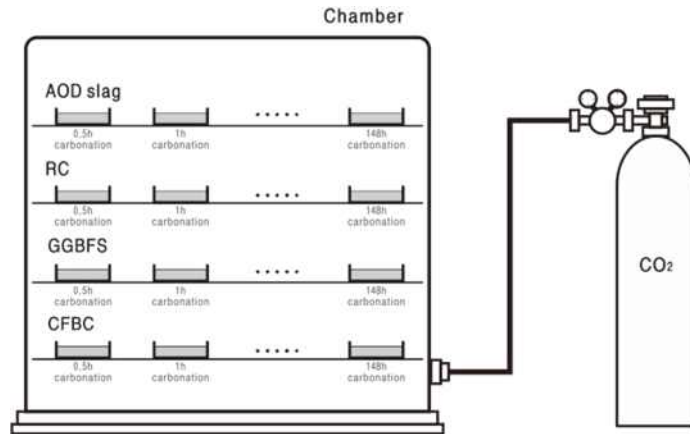


[그림 3-10. Variation of setting time with replacement of STS]

(2) CO₂저장성능 평가방법(안)

□ 원재료 바인더의 CO₂저장성능 평가방법

- 일반적으로 고체 표면에 존재하는 수분량이 지나치게 과잉으로 존재하게 되면 오히려 탄산화 반응을 저해하는 것으로 알려져 있으며, 적정량의 수분 존재가 효과적인 탄산화 반응 진행에 필수조건임.
- 이를 고려하여 중량을 기준으로 물과 바인더를 0.15 비율로 배합하는 것이 필요함.
- 탄산화 양생 기간에 따른 페이스트 내부 매트리스 조직의 변화를 살펴보기 위해, 탄산화 양생 기간을 달리하여 0.5h, 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 32h, 48h, 72h, 96h, 120h, 148h 마다 샘플링 수행.
- 항온항습 챔버 내부 조건은 $20 \pm 1^\circ\text{C}$, $60 \pm 10\%$ 으로 일정하게 고정하였으며, 5% 농도의 CO₂를 지속적으로 주입하였으며 atmospheric pressure를 유지하였음.
- 각 시료의 샘플링 후 진공건조기를 이용하여 40°C에서 건조하였음.



[그림 3-11. CO₂ 챔버]

□ STS 슬래그 시멘트 복합체의 CO₂저장성능 평가방법

- 본 연구에서는 STS 슬래그의 혼입 및 탄산화 양생에 의한 시멘트 페이스트의 압축강도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 OPC 중량의 50%, 70%를 STS 슬래그로 치환하여 페이스트를 제작함.
- 이산화탄소의 흡수력을 높이기 위해 물-바인더 비는 0.5로 고정하였음.
- 페이스트 시험체의 탄산화에 의한 압축강도 영향을 살펴보기 위해 두 가지 방법으로 양생함.
- 첫 번째는 페이스트 성형 1일 후 몰드에서 탈형한 시험체를 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 항온항습 챔버에서 양생하는 방법으로 이 방법은 CO₂를 인위적으로 공급하지 않는 양생법임.
- 두 번째 방법은 시험체를 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 항온항습 챔버에 5% 농도의 CO₂를 지속적으로 공급하는 탄산화 양생법임.

□ CO₂저장성능 정량화

- CO₂ 양생 시간에 따라 TG-DTG 분석을 실시하여 CO₂저장성능 정량화를 수행함.
- 각 시험체의 탄산화량은 탈탄산에 의한 중량 손실을 측정하여 산정하였으며, 각 시험체의 CO₂ uptake (%)는 CO₂ 양생 후 페이스트에서 형성된 Calcite의 양을 기준으로 아래 식과 같이 산정함.

$$CO_2 \text{ uptake} [\text{wt}\%] = \frac{\Delta m_1}{m_{\text{dry}, 105^\circ\text{C}}} \quad (3)$$

여기서 Δm_1 는 탈탄산에 의한 중량 감소량을, $m_{\text{dry}, 105^\circ\text{C}}$ 는 105°C에서의 건조 중량을 나타냄.

- TG곡선으로부터 탈탄산에 의한 중량 손실을 측정한 후, 탄산칼슘 및 이산화탄소의 분자량을 이용하여 탄산칼슘

을 다음 식과 같이 정량분석함.

- 탄산칼슘량을 구하기 위해서는 탄산칼슘에 대한 이산화탄소의 비를 환산계수로 하여 그 값을 탈탄산에 의한 감량에 곱하여 계산함.

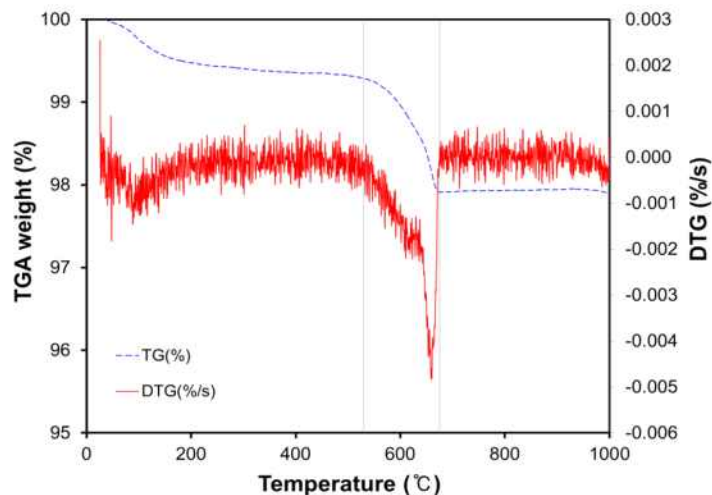
$$Quantity\ of\ CaCO_3 = (\Delta m_1 - \Delta m_2) \times \frac{MW_{CaCO_3}}{MW_{CO_2}} \quad (4)$$

여기서 Δm_1 과 Δm_2 는 탈탄산 온도 범위에서의 탄산화 양생 후 페이스트의 weight losses와 탄산화 양생 전 시험체의 weight losses를 나타냄.

- CO₂ 양생 전, 원재료에는 calcite가 일부 포함되어 있음(본 연구에서는 STS 슬래그, RC, GGBFS, CFBC 각각 0.34%, 0.65%, 0.92%, 2.02%의 CaCO₃가 함유)
- MW_{CaCO₃} (gm/mol)는 CaCO₃의 분자량 molecular weight를 MW_{CO₂} (gm/mol) 는 CO₂의 분자량 molecular weight를 나타내며, 각각 100.09gm/mol, 44.01gm/mol임.

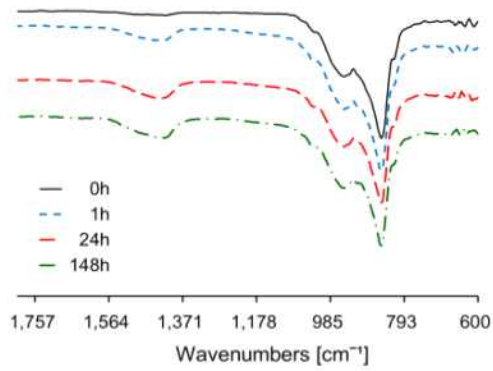
(3) 기존 시멘트계 재료의 CO₂저장성능 평가

- Calcite의 분해 온도는 대략 550°C ~ 850°C 범위 사이에 존재하며 본 연구에서는 TG(thermogravimetric) 그래프와 DTG(derivative TG) 그래프를 이용하여 탈탄산에 의한 중량 감소 구간을 설정하였음.
- TG 그래프는 온도 증가에 따른 시료의 dry weight에 대한 중량 감소비율 변화이며, DTG는 TG 그래프를 미분하여 나타낸 것임. DTG 분석 결과를 통한 변곡점의 큰 변화가 시작하는 점과 분해가 끝나는 시점의 중량 감소 값을 계산하는 방법을 이용하였음.

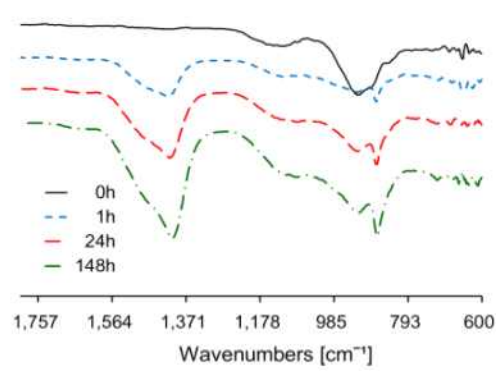


[그림 3-12. TG-DTG 그래프]

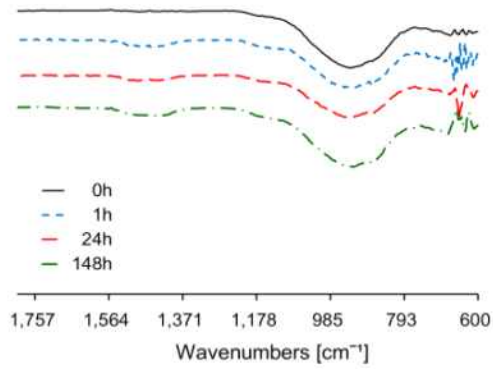
- 탄산화 양생 후 페이스트의 TG-DTG 분석 결과, STS 슬래그의 경우 550°C ~ 670°C, RC의 경우 645°C~720°C, GGBFS의 경우 555°C~695°C, CFBC의 경우 645°C~720°C에서 Calcite의 분해가 이루어 짐.
- 이는 탄산화 형태, 결합 구조, 분말도 등에 따라 탄산칼슘의 분해 온도가 달라지는 특성에 기인한 것으로 판단됨.
- 그림 3-13은 4가지 원재료 및 페이스트의 IR 투과스펙트럼(transmittance spectra IR)을 나타내고 있음.
- 4가지 페이스트 모두 탄산화 이후 1400 cm⁻¹~1480cm⁻¹ 진동 밴드(vibrations band) 범위 내에서 명확한 피크의 변화가 관찰됨
- 기존 연구에 따르면 1400 cm⁻¹~1480cm⁻¹범위의 피크가 CaCO₃의 존재를 의미한다고 알려져 있으며 이는 탄산 이온의 비대칭 신장(asymmetric stretching)과 관련이 있다고 보고되고 있음.



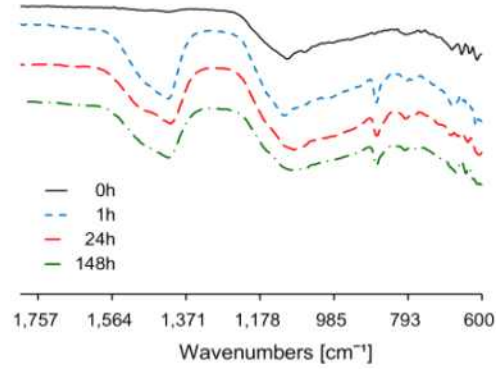
(a) STS Slag



(b) RC



(c) GGBFS



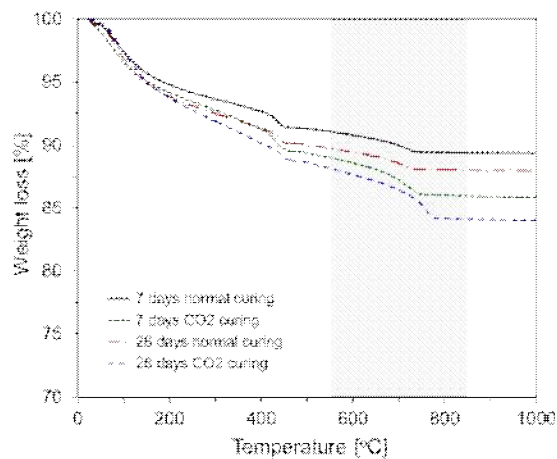
(d) CFBC

[그림 3-13. 원재료의 FTIR 결과]

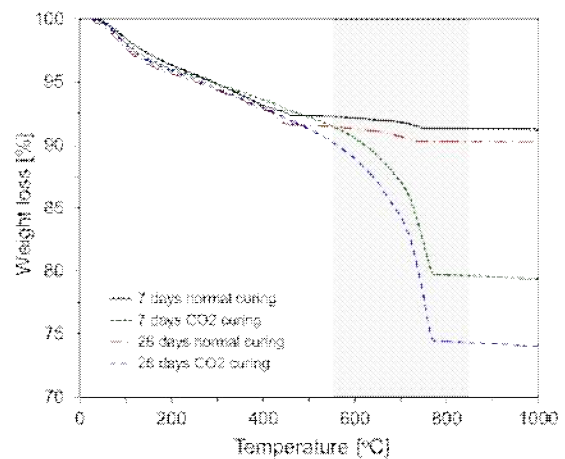
- 4가지 페이스트 중 해당 피크는 CFBC에서 가장 크며, 다음으로 RC, STS, GGBFS 순서로 나타나며, 4가지 페이스트에서 공통적으로 관찰된 800-1200cm⁻¹ 영역의 피크는 주로 Si-O 결합(bonds)의 비대칭 및 대칭 인장 진동(asymmetric and symmetric stretching vibrations)에 해당됨.

□ γ -C₂S 탄산화 양생에 의한 CO₂ uptake 평가

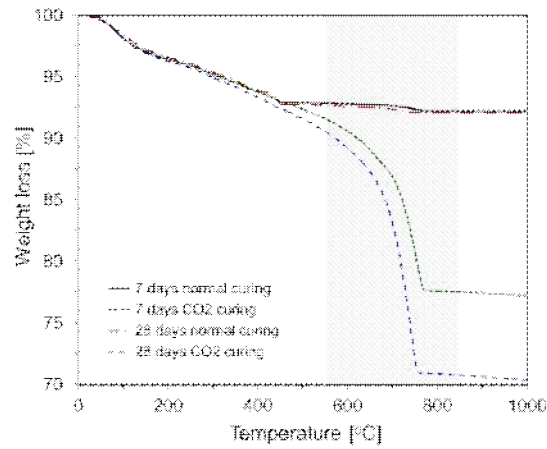
- 탄산화의 정량분석을 위해 TG-DTA 분석을 실시함.



(a) Plain



(b) C50



(c) C70

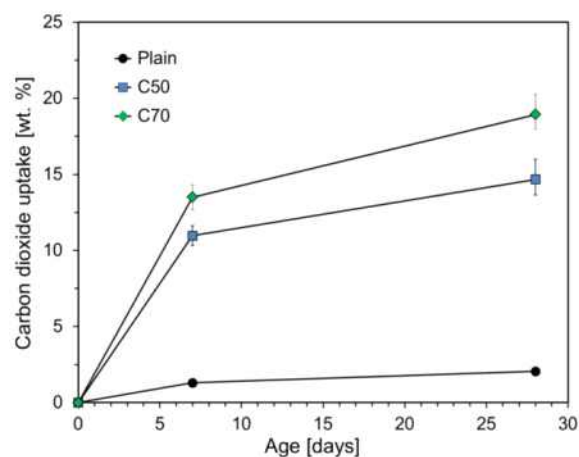
[그림 3-14. Thermal gravimetric analysis of the samples with and without CO₂ curing]

- 다음 표는 CO₂ 양생 유무에 따른 7일, 28일 재령 별 각 시험체의 CaCO₃ 함유량을 나타내고 있음.
- 일반 양생의 경우 Plain, C50, C70의 재령 7일 각각의 CaCO₃ 함유량이 3.79 wt%, 2.06 wt%, 1.30 wt%로 나타났고, 재령 28일 3.89 wt%, 2.51 wt%, 1.39 wt%로 나타났음.
- 이는 페이스트 속의 Portlandite의 탄산화에 기인한 것으로 판단됨.
- STS 슬래그의 치환율이 높아질수록 CaCO₃ 함유량이 감소하는 경향이 나타난 이유는, STS 슬래그의 γ -C₂S 치환율이 높을수록 시멘트의 탄산화 할 수 있는 Portlandite의 량이 감소하였기 때문인 것으로 판단됨.

[표 3-3. Calcite contents by CO₂ curing]

Curing method	CaCO ₃ contents (wt.%)					
	Plain		C50		C70	
	Non-CO ₂	CO ₂	Non-CO ₂	CO ₂	Non-CO ₂	CO ₂
7 days	3.79	6.75	2.06	26.97	1.30	31.94
28 days	3.89	8.56	2.51	35.80	1.39	44.36

- 반면, 3개의 시험체 모두 CO₂ 양생 후 CaCO₃ 함유량이 증가하였으며, 특히 STS 슬래그가 혼입된 C50, C70의 경우 CO₂ 양생 기간이 증가함에 따라 CaCO₃ 함유량이 두드러지게 향상된 것을 관찰 할 수 있었음.



[그림 3-15. CO₂ uptake for the carbonation-cured paste with various STS contents]

- 이는 지속된 CO₂ 양생에 따라 더 많은 양의 이산화탄소가 페이스트로 확산되어 γ -C₂S의 탄산화가 진행되었음을 의미함.
- 7일 및 28일간의 CO₂ 양생 후 Plain에서 각각 6.75 wt% 및 8.56 wt%의 CO₂가 uptake되었고, C50에

서 각각 26.97 wt% 및 35.80 wt%, C70에서 각각 31.94% 및 44.36%의 CaCO_3 가 형성됨.

- 동일한 CO_2 양생 기간을 비교해 보았을 때, STS 슬래그의 치환율이 높을수록 CO_2 uptake량이 높았음.
- 이는, CO_2 양생 시 STS 슬래그의 양이 많을수록 CO_2 와 직접 반응할 수 있는 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 가 증가하기 때문임.
- 그림 3-15에 따르면 STS 페이스트의 경우 CO_2 양생 기간이 증가함에 따라 CO_2 정량적 흡수량은 증가하였으나, CO_2 uptake 속도는 시간이 지날수록 감소하는 경향을 보였음.
- **C50의 28일 CO_2 양생 결과, CO_2 uptake 성능이 13.4 CO_2 g/100g of binder로 나타남.**

라. $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 의 CO_2 반응에 의한 시멘트 복합체 강도 증진 메커니즘 분석

(1) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 탄산화 양생에 의한 압축강도 향상 메커니즘

□ 실험 개요

- $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 는 클링커광물 Belite계 광물로서 분자구조가 매우 안정적인 물질임.
- $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 는 Belite계 광물인 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 가 서서히 냉각되어 더스팅 현상에 의해 체적팽창이 발생됨에 따라 발생되는 분말형태의 재료이며, 시멘트의 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 와 달리 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 는 물과 반응하지 않는 비수경성 성질임.
- 그러나 CO_2 와 반응하여 CaCO_3 가 생성되며, 이러한 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 는 시멘트계 재료에 혼입 시 CO_2 와의 빠른 반응으로 인하여 공극이 충전됨에 따라 표면부가 치밀해지는 효과가 있음.
- 이로 인하여 염해, 황산염 등의 성능저하인자 차단 및 압축 강도 향상에도 기여함.
- 이러한 반응은 시멘트 수화과정의 생성물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 플라이애시의 규산염의 포졸란 반응에 생성된 C-S-H , C_4AH_{13} , C_2AH_8 등의 추가 반응 생성물에 의한 내부 공극 감소에 의한 미세구조 치밀화에 의한 내구성 향상 현상과 유사함.
- 포졸란 반응에 의해 추가적으로 생성된 수화물은 콘크리트의 공극 크기를 감소시키며, 미세구조를 더욱 치밀하게 하여 콘크리트의 불투수성과 내구성을 향상시킴.
- STS 슬래그의 탄산화에 의한 압축강도 증진효과를 검증하기 위해 다음과 같은 배합에 의해 페이스트 시험체를 제작하였으며, 5% 농도의 이산화탄소 챔버에서 양생시켜 재령별 압축강도를 측정하였음.
- 또한 대비군으로 항온항습 조건에서 일반 양생한 시험체의 압축강도도 함께 측정하여 비교분석하였음.

[표 3-4. Mixture proportions of pastes]

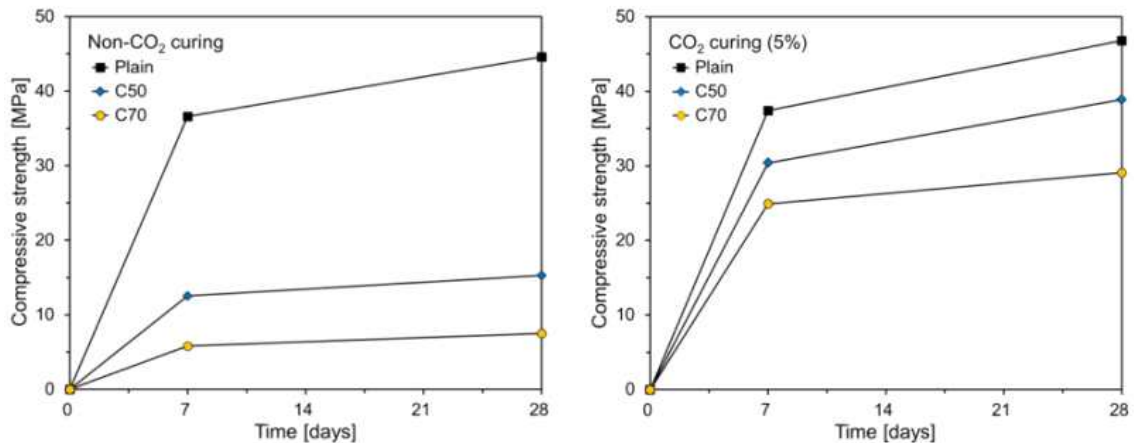
	OPC (g)	STS (g)	Water (g)
Plain	100	-	50
C50	50	50	50
C70	30	70	50

(2) 탄산화에 의한 STS 슬래그의 압축강도 증진 분석

□ $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 탄산화 양생에 의한 압축강도 결과

- 각 시험체의 CO_2 양생유무에 따른 압축강도 측정 결과, Plain의 경우, CO_2 양생 시 재령 7일, 28일별 압축강도가 각각 37.4MPa, 46.8MPa로, Non- CO_2 양생을 기준으로 약 2.2%, 4.9% 향상하였음.
- 즉, Plain의 경우, Non- CO_2 양생과 CO_2 양생에 의한 페이스트의 압축강도 차이는 크지 않은 것으로 나타났음.
- Non- CO_2 양생 시 STS슬래그를 치환한 시험편의 압축강도는 모든 재령에서 Plain의 압축강도 기준 약 15.8%~34.3% 수준으로 나타났으나, CO_2 양생 시 재령이 증가함에 따라 Plain과의 강도 차이가 감소하였음.
- STS 슬래그가 혼입된 페이스트의 경우, CO_2 양생 시 압축강도가 크게 향상되었음.
- STS 슬래그의 혼입률이 높을수록 압축강도 향상률이 크게 증가하였으며, C50의 경우 CO_2 양생 시 재령 7일, 28일별 압축강도가 각각 30.4MPa, 38.9MPa로, Non- CO_2 양생을 기준으로 약 142.4%, 154.2% 증가하였음.

- C70의 경우 CO₂ 양생 시 재령 7일, 28일별 압축강도가 각각 24.9MPa, 29.1MPa로, Non-CO₂ 양생을 기준으로 약 329.3%, 288.0% 증가하였음. 이는 CO₂ 양생 시 STS 슬래그의 γ -C₂S가 CO₂와 직접 반응하여 C-S-H와 탄산염광물을 형성하여 높은 압축강도가 발현된 것임.



[그림 3-16. 페이스트의 탄산화 양생에 의한 압축강도 영향]

- STS 슬래그를 대부분 구성하고 있는 γ -C₂S는 물과 반응하지 않는 비수경성 성질을 가지고 있어서 일반 기건 양생 조건에서는 수화물 생성에 의한 강도 증진 효과가 없으나, 적당량의 물이 존재하는 조건에서 CO₂와 반응하여 탄산화 되는 경향이 있음.
- 즉, CO₂ 양생을 통해 탄산화 반응이 진행됨에 따라 시멘트 수화물 이외에 추가적인 반응 생성물(CaCO₃)이 형성되며, 이러한 생성물들에 의해 시멘트 매트릭스 내부의 조직을 더욱 치밀하게 되고, 결과적으로 압축강도 증진 효과가 나타남.
- STS 슬래그를 치환한 경우에도 STS 슬래그의 치환율 뿐만 아니라 CO₂ 양생조건에 따라 압축강도 차이가 발생함.
- Xuemao Guan 는 STS 슬래그의 다양한 CO₂ 양생조건을 모사하기 위하여, CO₂ partial pressure 및 온도를 변화시킬 수 있는 탄산화 장치(carbonation reactor)를 사용하여 independent influence of parameters를 연구하였음.

마. CO₂ 저장 및 반응성 향상 기술 - 블레인 향상

(1) STS 슬래그 입자크기 분포에 따른 영향

□ 분말도에 따른 STS 슬래그 제조

- CO₂와의 반응성 향상을 위한 STS 슬래그의 입도를 조정함.
- 볼밀(분쇄기)는 원통 속에 강으로 만든 볼을 재료와 함께 넣어 회전시켜 강구운동에 의한 충격으로 재료를 분쇄하는 장치임.
- 분말도에 따른 탄소포집 용량을 평가하기 위해, 분말도 STS 슬래그 제조함.

Low Blain STS : 1시간 분쇄(분말도 2900 cm²/g)

High Blain STS : 24시간 분쇄(분말도 6851 cm²/g)



(a) 볼밀 분쇄기



(STS-raw) (STS-1h) (STS-24h)

(b) 3종류 STS 슬래그

연번	시험대상물	시험일자	시험결과		시험일자
			시험결과	시험일자	
1	분말도 (m/g)	2018.12.12	2,800	0.00%	2018.12.12

(c) 시험성적서

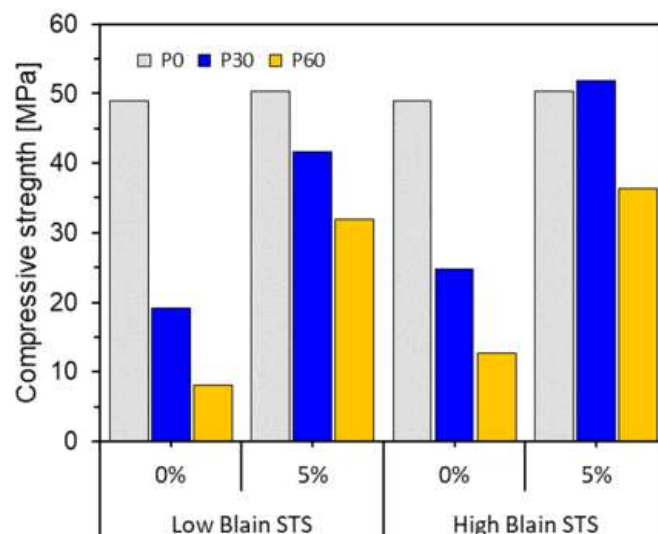
[그림 3-17. 볼밀에 의한 STS 슬래그 분쇄]

□ 분말도에 따른 STS 혼입 모르타르의 압축강도 증진 분석

- 표 3-5와 그림 3-18은 분말도에 따른 STS 혼입 모르타르의 압축강도 측정 결과를 나타냄.
- 탄산화 양생에서의 High Blain STS(6851cm²/g)의 경우 Low Blain STS(2900 cm²/g)의 압축강도는 P0는 동일하였으며, P30, P60의 경우 약 125%, 114% 강도 증진효과를 나타내었음.

[표 3-5. Test results of compressive strength of specimen cured in low temperature]

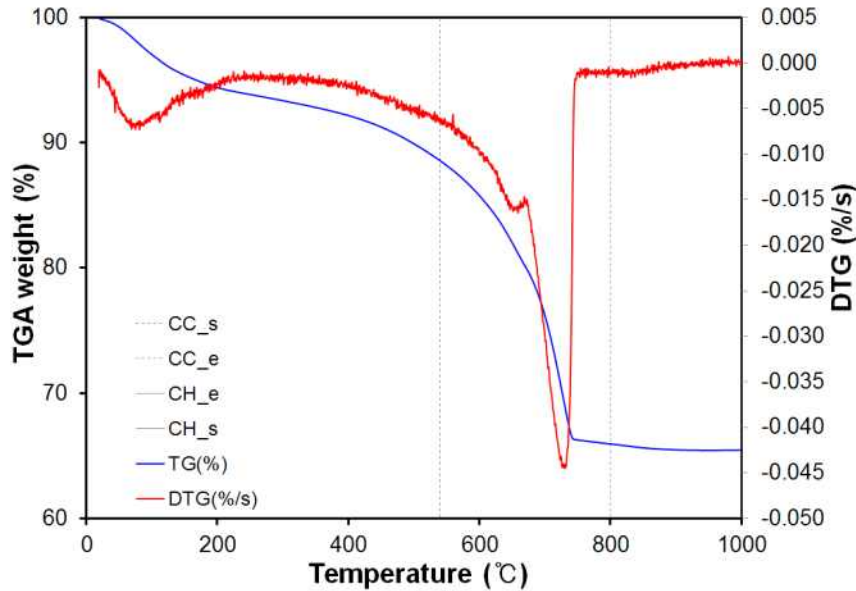
Variables	Low Blain STS			High Blain STS		
	P0	P30	P60	P0	P30	P60
T =23°C, CO ₂ =0%	49.0	19.1	8.1	49.0	24.8	12.6
T =23°C, CO ₂ =5%	50.4	41.6	31.9	50.4	51.9	36.3



[그림 3-18. STS의 분말도에 따른 압축강도]

□ 블레인 향상에 따른 STS 슬래그 혼입 모르타르의 CO₂ uptake 분석

- 그림 3-19는 CO₂ 농도 5%, 온도 23°C 양생 시 Low Blain STS 슬래그 혼입 모르타르의 TG-DTG 분석 결과를 나타냄.
- Low Blain STS P30의 CO₂ uptake량을 산정한 결과, 22.1 CO₂ g/100g binder 성능을 나타냄.



[그림 3-19. STS 혼입 모르타르의 TG-DTA 결과]

바. CO₂ 저장 및 반응성 향상 기술 - CO₂ 농도 및 양생온도에 따른 영향 분석

(1) STS 슬래그의 탄산화 농도와 온도에 따른 영향

- STS 슬래그의 탄산화 농도와 온도에 따른 영향을 살펴보기 위하여 표 3-6의 배합표에 의해 따라 모르타르 시험체를 제작하여 탄산화 농도 0,5,10,15%, 온도 23°C의 챔버에서 양생하여 재령별 압축강도와 탄산화 농도 5% 온도 40,50°C로 양생하여 재령별 압축강도를 측정하였음.

[표 3-6. Mixture proportions of mortar]

	OPC (g)	STS (g)	Water (g)	Sand (g)
P0	100	-	50	150
P30	70	30	50	150
P60	40	60	50	150

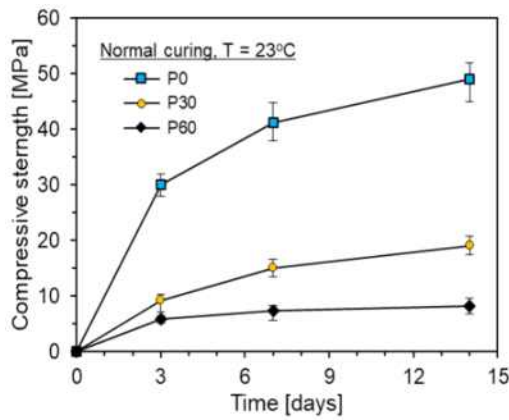
- 표 3-7과 그림 3-20은 저온에서 CO₂ 양생한 모르타르 시편의 압축강도 측정 결과를 나타냄.
- CO₂ 양생하지 않은 시편의 경우 STS 슬래그 혼입율이 증가함에 따라 압축강도가 크게 감소하는 것으로 나타났으며, OPC를 100% 사용한 경우에는 3일 강도가 약 30MPa였으며, 14일 강도는 약 49MPa로 측정된 반면, STS 슬래그를 60% 치환한 시편의 경우 압축강도가 80%이상 감소하였음.
- 이는 γ -C₂S의 a non-hydraulic property으로 인해 물과 반응 하지 않기 때문에 강도 발현이 되지 않은 것으로 판단됨.
- 반면 CO₂ Curing을 한 경우에는 STS 슬래그 치환 시편의 강도가 증진되는 것으로 나타났음.
- 5%농도 환경에서 CO₂ Curing을 한 경우 Plain의 재령 3, 7일 경우의 강도가 약 4.5% 증진되었으며, 재령 14일에는 약 2.8% 증진되었음.
- P30의 재령 3일의 경우 180%정도 강도가 증진되었으며, 재령 7일, 14일에는 약 120% 증진되어 Plain 대비 80% 이상의 강도가 나타났음.

- P60의 경우에는 재령 3일의 경우 200% 이상 증진되었으며, 재령 14일에는 약 300% 강도가 증진되는 것으로 나타났음.
- 이러한 현상은 모르타르 매트릭스에 존재하는 C-S-H가 용해된 CO₂와 반응하여 C-S-H와 Calcite가 생성되는 메커니즘에 의한 것으로 알려져 있음.

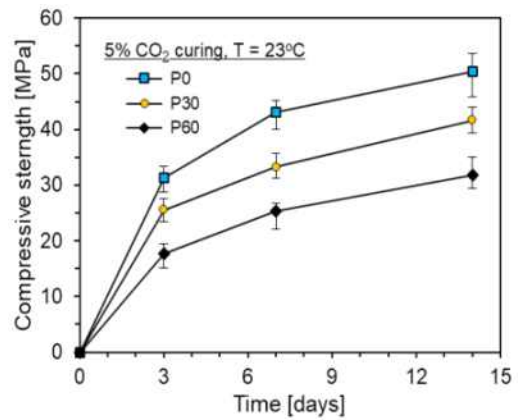
[표 3-7. Test results of compressive strength of specimen cured in low temperature]

Variables		Compressive strength (MPa)			Strength increase ratio ((CO _{2(x)} -CO ₂₍₀₎)/CO ₂₍₀₎ ,%)		
		P0	P30	P60	P0	P30	P60
T =23°C, CO ₂ concentration =0%	3 days	29.97	9.21	5.83	-	-	
	7 days	41.15	15.05	7.27	-	-	-
	14 days	49.04	19.09	8.10	-	-	-
T =23°C, CO ₂ concentration =5%	3 days	31.32	25.55	17.62	4.5	177.5	202.1
	7 days	43.02	33.23	25.35	4.6	120.9	248.5
	14 days	50.39	41.64	31.89	2.8	118.1	293.5
T =23°C, CO ₂ concentration =10%	3 days	33.27	25.19	21.18	11.0	173.7	263.1
	7 days	43.67	34.33	27.95	6.1	128.2	284.2
	14 days	50.45	44.22	37.67	2.9	131.6	364.9
T =23°C, CO ₂ concentration =15%	3 days	33.88	27.32	23.73	13.1	196.8	306.8
	7 days	46.17	39.45	33.40	12.2	162.2	359.2
	14 days	51.61	51.08	46.25	5.2	167.5	470.8

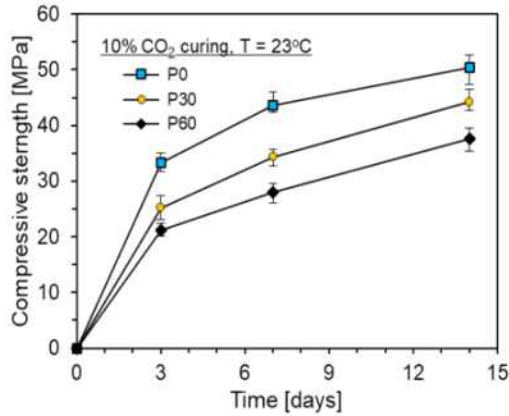
- 10% 농도 환경에서 CO₂ Curing을 한 경우 Plain은 재령 3일, 7일, 14일의 강도가 Non-CO₂ Curing에 비해 약 11.0, 6.1, 2.9% 증진되는 것으로 나타났으며, 반면 P30의 경우 재령 3일, 7일, 14일에 각각 173%, 128%, 132% 강도가 증진되는 것으로 나타났으며, P60의 경우 재령 3일, 7일, 14일에는 각각 263%, 284%, 364%가 증진되는 것으로 나타났음.
- Plain의 경우 3일 강도는 약 10% 증진되었으나, 14일 강도는 약 3% 증진되어 CO₂ 농도가 5%인 경우와 별다른 차이가 없는 것으로 나타났음.
- P30의 경우 3일 강도는 유사하였으며, 7일 14일 강도는 증가하는 것으로 나타났음.
- P60의 경우 재령에 관계없이 증가하는 것으로 나타났으며, Plain의 약 70% 정도 강도가 나타나는 것으로 확인되었음.
- 15% 농도 환경에서 CO₂ Curing을 한 경우 Plain은 재령 3일, 7일, 14일의 강도가 Non-CO₂ Curing에 비해 약 13%, 12%, 5% 증진되는 것으로 나타났음.
- Plain의 경우에도 CO₂ 농도가 증가함에 따라 강도가 증가하는 경향이 나타났으며, 특히 초기 강도가 증진된다는 것을 확인할 수 있었으며 이를 통해, CO₂ 농도를 증가시키는 경우 콘크리트의 강도 발현을 촉진시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었음.
- P30의 경우 양생 이후 3일, 7일, 14일 강도가 각각 197%, 162%, 170% 증가하였는데, 14일 강도의 경우 Plain의 14일 강도와 거의 유사하였음.
- P60의 경우 3일, 7일, 14일 강도가 약 307%, 359%, 471% 증진되는 것으로 나타났으며, 14일 강도의 경우 Plain의 90% 정도의 강도를 나타냈음.



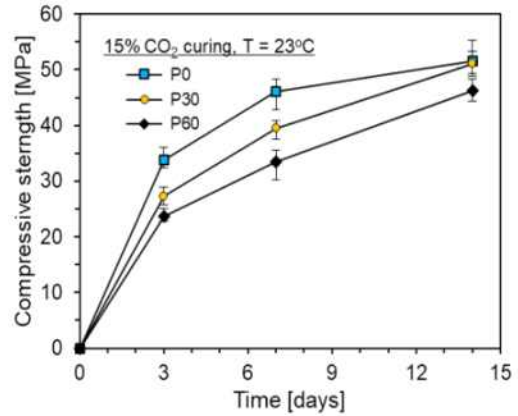
(a) Non-CO₂



(b) 5% CO₂



(c) 10% CO₂



(b) 15% CO₂

[그림 3-21. 모르타르의 탄산화 양생에 따른 압축강도 영향]

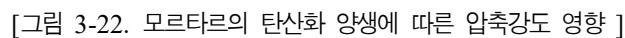
(3) 고온의 탄산화에 의한 STS 슬래그의 압축강도 증진 분석

□ 고온의 γ -C₂S 탄산화 양생에 의한 압축강도 결과

- 표 3-8과 그림 3-22는 고온에서 양생한 CO₂ 농도에 따른 시편의 압축강도 측정결과를 나타냄.
- 고온 양생한 Plain의 압축 강도는 저온 양생한 Plain의 초기 강도는 항상되지만 14일 강도는 오히려 감소하는 것으로 나타남.
- 이러한 현상은 증기 양생을 하는 경우 유사하게 확인이 되는데, 고온으로 증기양생을 하는 경우 초기에 높은 양생온도로 인해 OPC가 빠르게 수화가 된 이 후, 장기적으로 강도가 감소하는 현상이 발생하였음.
- 본 연구에서는 시편의 크기가 작아 7일만에 강도 저하가 발생한 것으로 판단됨.
- 반면, STS 슬래그를 치환한 시편의 경우 치환량에 관계없이 저온 양생한 시편에 비해 높은 것으로 나타남.
- 이러한 경향은 Non-CO₂ Curing한 시편의 경우에도 동일하게 나타났으며, 이는 시편에 포함된 OPC의 수화가 촉진되었기 때문으로 판단됨.
- P30과 P60의 경우 STS 슬래그가 수화 반응에 참여하지 않기 때문에 W/C ratio가 Plain에 비해 증가하게 됨에 따라, OPC의 수화도가 Plain에 비해 증가하여 높은 온도 조건에서도 수화도가 높게 나타났을 것으로 판단됨.
- 5% 농도의 환경에서 CO₂ 양생한 경우 Plain은 재령에 관계없이 약 7% 강도가 증가된 것으로 확인됨.
- 이는 저온에 비해 증가된 수치인데, 고온으로 인해 CO₂의 용해도가 높아지고 Calcite 생성이 촉진되었기 때문으로 판단됨.
- P30은 재령 3일, 7일, 14일에 각각 27%, 31%, 51% 강도가 증가한 것으로 나타났으며, 14일 강도는 Plain에 비해 증가하는 것으로 나타났음.
- P60은 P30에 비해 강도 증진율이 증가하는 것으로 나타났으며, 14일 강도는 Plain과 유사하였음.
- 압축 강도 측정 결과로부터 γ -C₂S의 CO₂ Capture를 통한 강도 발현에는 시간이 소요된다는 것을 확인 할 수 있었음.
- CO₂가 γ -C₂S와 반응하기 위해서는 먼저 CO₂가 물에 용해되어야 하며, 용해 된 CO₃²⁻ 이온이 시편 내부로 이

- 이로 인해 저온 환경에서 양생한 시편의 경우 재령 3일의 강도 증가율이 가장 높았으며, 7일, 14일은 유사한 것으로 판단됨.
- 반면 고온 환경에서는 이온의 용해도 및 확산 속도가 증가하기 때문에 P30의 경우에도 재령 14일까지 강도가 증진된 것으로 판단됨.

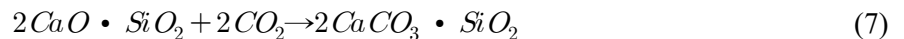
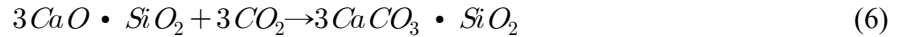
Variables		Compressive strength (MPa)			Increase ratio ((T(x)-T(0))/T(0),%)		
		P0	P30	P60	P0	P30	P60
T =40°C, CO ₂ concentration =0%	3 days	36.94	26.73	15.53	-	-	-
	7 days	39.48	30.81	16.84	-	-	-
	14 days	41.75	33.25	18.56	-	-	-
T =40°C, CO ₂ concentration =5%	3 days	39.58	34.05	21.23	7.2	27.4	36.7
	7 days	42.06	40.50	30.03	6.5	31.4	78.3
	14 days	44.63	50.03	44.48	6.9	50.5	139.6



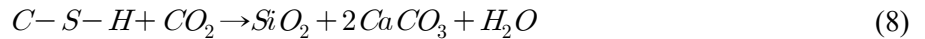
- 본 연구에서는 STS 슬래그 혼입에 따른 CO₂ uptake를 측정하기 위해 TG-DTA를 수행하였음.
- TG-DTA는 건조시킨 시료에 최대 1,000°C까지 열을 가하여 시료의 중량 변화를 측정하는 실험으로 Cementitious materials은 다양한 수화물이 섞여 있는 복합한 형태를 띄고 있는데, 수화물의 종류에 따라 분해되는 온도 영역이 달라지는 것을 이용한 분석 방법으로 알려져 있음.
- γ -C₂S와 CO₂가 반응하여 생성되는 수화물은 Calcite이기 때문에 TG-DTA를 통해 Calcite를 정량할 수 있으면 CO₂ uptake를 계산할 수 있음.
- Cementitious materials의 경우 300°C 이하에서는 Atf, Afm, C-S-H의 H₂O의 탈수에 의한 중량 감소가 확인되었으며, 400°C~500°C 사이에서 Ca(OH)₂의 H₂O 분해가 이루어지는 것으로 알려져 있음.
- Calcite는 550°C~850°C에서 분해되는데, 550°C~850°C의 중량 변화를 측정하여 CO₂ uptake를 산정할 수 있으며 CO₂ uptake ratio는 아래의 식을 통해 계산할 수 있음.

$$CO_2 \text{ uptake} [wt\%] = \frac{\Delta W_{dry, 550-850^\circ C}}{W_{dry, 105^\circ C}} \quad (5)$$

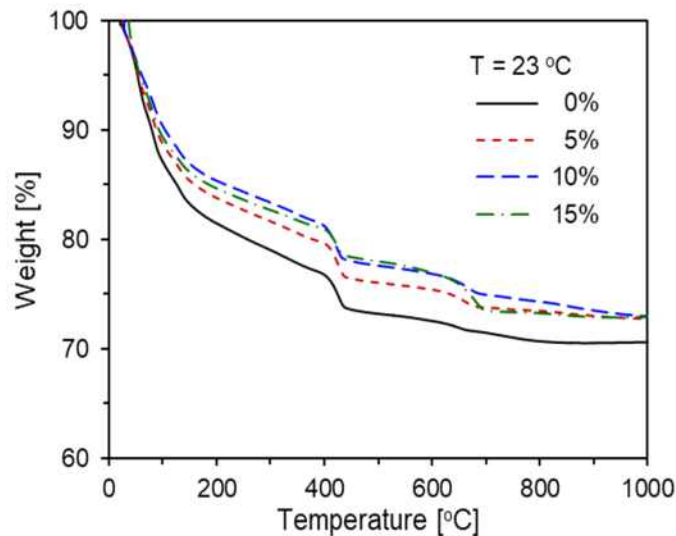
- 이 식에서 $W_{dry, 105^\circ C}$ 은 $105^\circ C$ 에서 건조시킨 시편의 질량을 나타내며, $W_{dry, 550-850^\circ C}$ 은 $550^\circ C \sim 850^\circ C$ 의 범위에서 CO_2 Curing후와 전 사이의 건조 무게 차이를 나타냄.
- 그림 3-23~25는 슬래그의 치환량에 따른 thermal gravimetric analysis를 나타내며, Plain은 CO_2 Curing을 하는 경우 $300^\circ C$ 이하의 온도에서 중량 변화가 감소하는 것으로 나타남.
- 본 연구에서는 배합 직후 굳지 않은 상태의 모르타르 시편을 CO_2 챔버에 넣어 양생을 하였기 때문에 미반응 상태의 OPC가 용해된 CO_2 와 반응하여 아래 반응식을 통해 Calcite가 생성되어 C-S-H의 생성량이 감소한 것으로 판단됨.



- 또한, CO_2 는 아래의 식과 같이 C-S-H에 존재하는 Ca 이온과 반응하여 Calcite를 생성하는데, 이로 인해 C-S-H는 감소하고 Calcite는 증가한 것으로 판단됨.



- 반면, $300^\circ C$ 이상의 경우 그래프가 거의 유사하였으며, $650^\circ C$ 이후에는 CO_2 Curing한 시편은 중량 감소가 증가하는 것으로 나타났으며, 이를 통해 CO_2 Curing에 의해 Calcite가 증가하였을 것으로 추측할 수 있음.

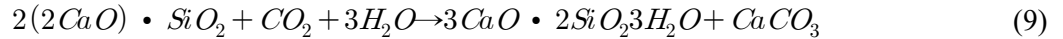


[그림 3-23. Thermal gravimetric analysis of the Plain with CO_2 curing at low temperature]

- 그림 3-24는 저온에서 탄산화 양생을 한 P30 시험체의 열중량분석을 나타내며, 그래프로부터 Non- CO_2 Curing한 시편의 경우 Plain의 thermal gravimetric analysis와 유사한 형태로 나타났음.
- STS 슬래그의 혼입에 따라 OPC가 감소함에 따라 $200^\circ C$ 이하에서 C-S-H의 생성이 감소하였음.
- 반면, CO_2 Curing한 시편의 경우 그래프의 형상이 달라졌으며, $200^\circ C$ 이하에서 중량 감소가 거의 발생하지 않았고, $550^\circ C$ 이후 급격한 중량 감소가 나타났음.
- $200^\circ C$ 이하에서 중량감소가 감소한 것은 OPC 수화에 의해 생성되는 C-S-H에서 Ca 이온이 탄산화에 의해 Calcite로 바뀌면서 C-S-H가 감소하였기 때문으로 판단됨.
- CO_2 농도에 따라 비교해보면 CO_2 농도가 증가함에 따라 Calcite 생성이 증가하였을 뿐 아니라, C-S-H 또한

증가하는 것을 확인할 수 있음.

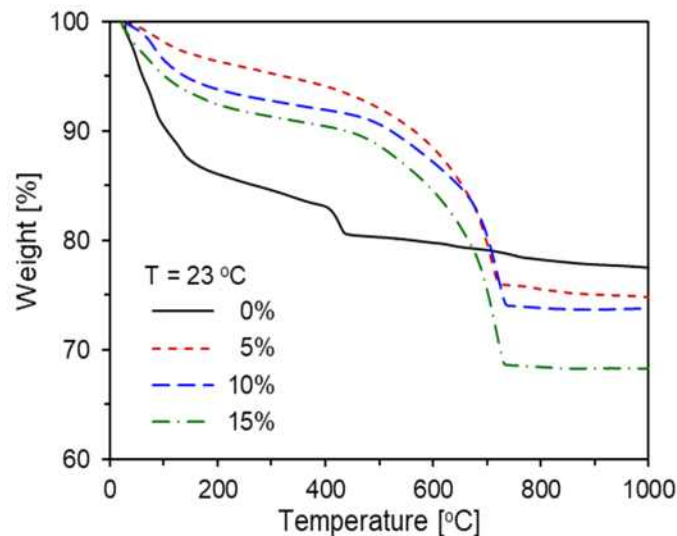
- Young et al.은 γ -C₂S의 탄산화는 아래의 식과 같이 반응하여 C-S-H와 CaCO₃가 생성된다고 제시하였음.



- Non-CO₂ Curing한 시편의 경우 400~420°C에서 중량 감소가 발생하였으나, CO₂ Curing한 시편의 경우에는 중량 감소가 발생하지 않았음.
- 400~500°C 사이에서 분해되는 수화물은 portlandite로 CO₂ Curing 시 아래의 식에 따라 Calcite가 생성되면서 portlandite가 없어진 것으로 판단됨.



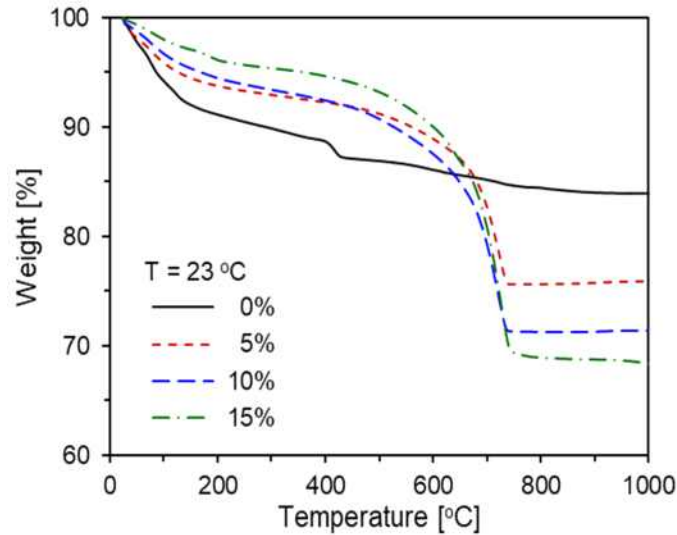
- 400~500°C 사이에서 분해되는 수화물은 portlandite로 CO₂ Curing 시 아래의 식에 따라 Calcite가 생성되면서 portlandite가 없어진 것으로 판단됨.



[그림 3-24. Thermal gravimetric analysis of the P30 with CO₂ curing at low temperature]

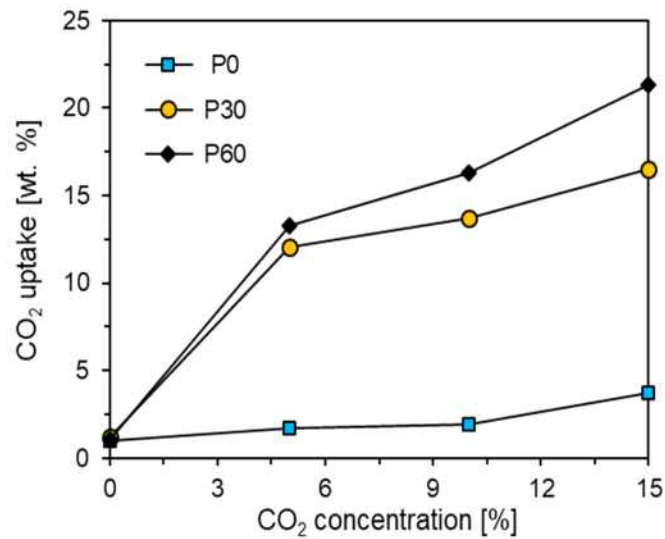
- 그림 3-25는 저온에서 탄산화 양생을 한 P60 시험체의 열중량분석을 나타내며, 그래프로부터 Non-CO₂ Curing한 시편의 경우 200°C 이하에서 중량감소가 약 10% 발생하였으며, 480~520°C에서 약 3% 중량이 감소하는 것으로 나타났음.
- Non-CO₂ Curing한 시편의 경우 γ -C₂S의 치환율이 증가함에 따라 전체적으로 온도 증가에 따른 중량 감소가 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 γ -C₂S는 수화반응에 수화물을 생성하지 않기 때문에 γ -C₂S의 치환율 만큼 수화물의 양이 감소하였기 때문으로 판단됨.
- γ -C₂S는 1,200°C에서 소성되기 때문에 1,000°C까지 온도가 증가하는 경우에도 중량 변화가 일어나지 않음.
- CO₂ Curing한 경우 200°C 이하에서 중량 변화가 감소하였으며, 550°C이상에서의 중량 변화가 크게 증가하였으며 이러한 경향은 P30에 비해 증가하는 것으로 나타났음.
- P30의 경우 CO₂ Curing을 하는 경우 Non-CO₂ Curing을 한 경우에 비해 200°C이하에서의 중량 변화가 감소하였으며, CO₂ 농도가 증가함에 따라 200°C이하의 중량 변화가 감소하는 것으로 나타났음.
- 이러한 결과는 γ -C₂S의 탄산화에 의해 C-S-H가 생성된다는 Yang et al.의 연구 결과와 다른 것으로 확인 되었으며, P60의 경우에도 P30과 마찬가지로 CO₂ Curing을 하는 경우 portlandite에 해당하는 400~500°C에서 중량 감소가 나타나지 않았음.
- 이를 통해 CO₂ Curing에 의해 portlandite가 calcite로 변화한 것을 확인할 수 있음.

- 550°C 이후의 중량 변화는 CO₂ 농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 확인되었으며, 이를 통해 CO₂ 농도가 증가하는 경우 γ -C₂S의 탄산화에 의한 Calcite 생성이 증가한 것으로 판단할 수 있음.



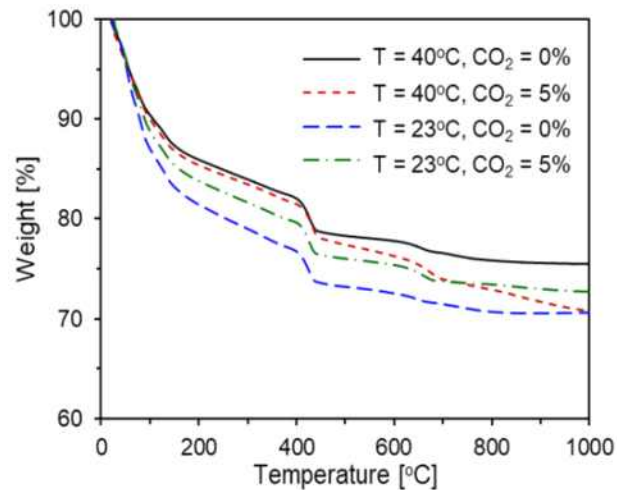
[그림 3-25. Thermal gravimetric analysis of the P60 with CO₂ curing at low temperature]

- Thermal gravimetric analysis를 식 (5)에 대입하여 CO₂ uptake를 계산하였으며, 그림 3-26은 STS 슬래그의 다양한 혼입율에 따른 CO₂ uptake량을 나타내고 있음.
- 그래프를 보면 Plain의 경우 CO₂ 농도 증가에 따라 CO₂ uptake가 증가하는 것으로 나타났지만, CO₂ 농도가 10%인 경우에도 CO₂ uptake가 미비하였으며, CO₂ 농도가 15%인 경우에도 중량 대비 약 3.5% 정도에 그치는 것으로 나타났음.
- 하지만 P30, P60의 경우에는 CO₂ Curing하는 경우 CO₂ uptake가 증가하는 것으로 나타났으며, P30의 경우 CO₂ 농도 5%일 때 중량 대비 약 12%, CO₂ 농도 10%일 때 중량 대비 약 13%, CO₂ 농도 15%일 때 중량 대비 약 16%로 나타났음.
- CO₂ 농도가 증가하는 경우 CO₂ uptake가 증가하는 것으로 나타났으나, 영향을 크지 않았음.
- CO₂ 농도가 10%인 경우에는 CO₂ 농도가 5%인 경우와 별다른 차이가 없었으며, CO₂ 농도가 증가하는 경우에도 비례하여 증가하지 않은 것으로 판단됨.
- 또한, CO₃²⁻ 이온은 CO₂ 농도가 10%일 때 중량 대비 약 15%, CO₂ 농도가 15%일 때 중량대비 약 21%로 나타났으며, 계산 결과 P60의 CO₂ uptake가 P30에 비해 증가하였으나 증가량은 γ -C₂S 치환량에 비례하지 않은 것으로 나타났음.
- 이러한 경향은 CO₂의 용해도 및 확산속도, 반응 속도에 영향으로 판단됨.
- CO₂가 γ -C₂S와 반응하기 위해서는 공기 중의 CO₂가 배합수에 용해된 후 용해된 이온이 γ -C₂S에 도달하여야 하며 이 과정에서 OPC의 수화에 의한 수화물 및 γ -C₂S의 탄산화에 의해 생성된 C-S-H, Calcite로 인해 용해된 CO₃²⁻ 이온의 이동이 제한되고 γ -C₂S에 도달하지 못해 γ -C₂S가 충분히 반응하지 못한 것으로 판단됨.
- 그래프를 보면, CO₂ 농도가 증가함에 따라 P30과 P60의 CO₂ uptake의 차이가 증가하는 것으로 나타났는데, CO₂ 농도가 증가함에 따라 용해된 CO₃²⁻ 이온이 증가하고 γ -C₂S를 더 많이 포함하고 있는 P60의 반응이 증가한 것으로 판단됨.
- 따라서 γ -C₂S의 치환량이 증가하는 경우 γ -C₂S의 반응율을 향상시키기 위해서는 CO₂ 농도를 증가시켜야 할 것으로 판단됨.

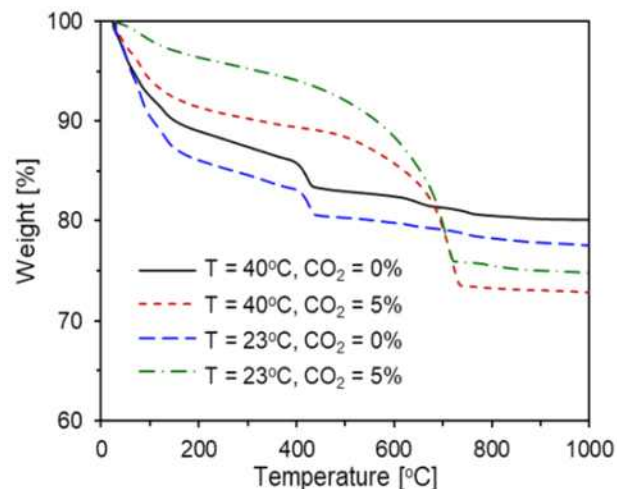


[그림 3-26. CO₂ uptake for the CO₂ cured paste with various STS slag contents]

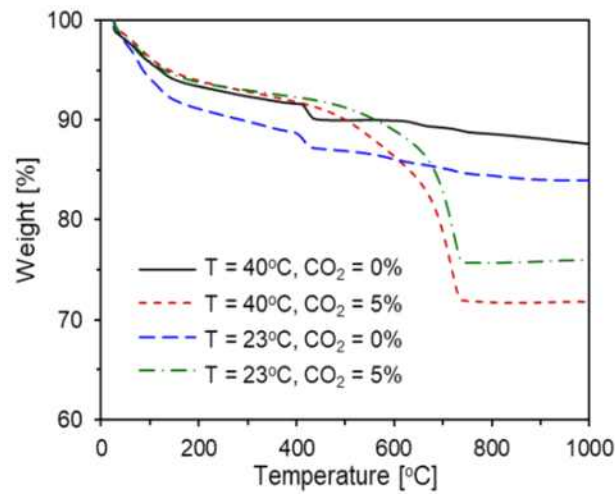
- 그림 3-27~29는 고온에서 탄산화 양생 유무에 대한 STS 슬래그의 치환량에 따른 thermal gravimetric analysis를 나타내고 있음.
- Plain의 경우 온도에 따라서 뚜렷한 변화는 나타내지 않고 있으며, CO₂ 5%의 농도에서 고온 양생한 시험체의 경우 600~700°C에서 중량변화가 저온보다 뚜렷이 나타나고 있음.
- P30, P60의 경우 고온에서 양생을 한 경우 저온에서 양생한 경우보다 calcite의 생성으로 인한 중량변화량은 더 크게 나타났으나, 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났음.



[그림 3-27. Plain of the particle size distribution of low carbon fly ash]

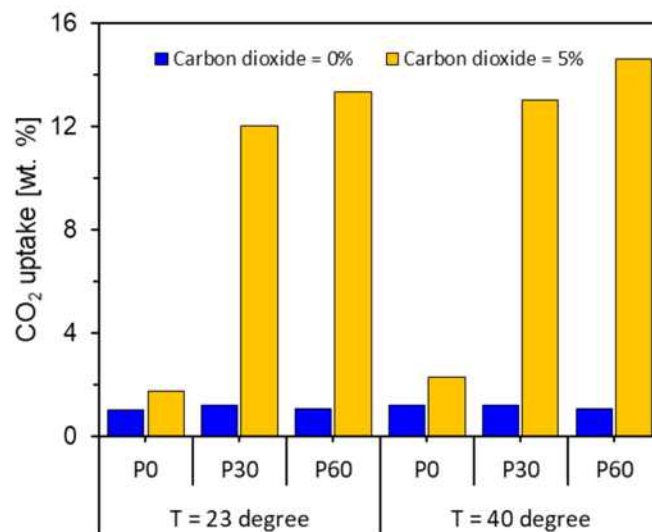


[그림 3-28. P30 of the particle size distribution of low carbon fly ash]



[그림 3-29. P60 of the particle size distribution of low carbon fly ash]

- 그림 3-30은 온도에 따른 CO₂ uptake에 따른 그래프를 보여주며, Non-CO₂ 시편의 경우 온도에 관계없이 CO₂ uptake은 약 1.5% 정도 유사한 것으로 나타났음.
- 5% 농도에서 CO₂ curing P0의 경우 온도에 관계없이 CO₂ uptake이 증가하였으며, 온도가 40°C인 경우 CO₂ uptake가 약 1% 증가하는 것으로 나타났음.
- P30, P60의 경우 온도에 관계없이 CO₂ curing에 의해 CO₂ uptake가 크게 증가하였으며, 온도가 증가함에 따라 CO₂ uptake가 증가하는 것으로 나타났음.
- 하지만, 온도 증가에 따른 증가량은 P30, P60 모두 약 1% 정도로 나타났으며, 23°C에서 양생한 경우와 40°C에서 양생한 경우 차이는 크지 않은 것으로 확인되었음.



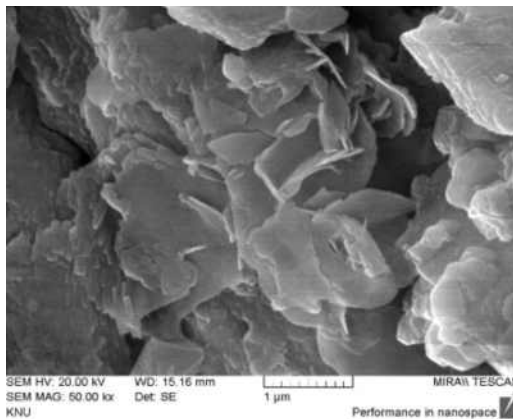
[그림 3-30. CO₂ uptake for the CO₂ cured paste according to temperature]

사. γ -C₂S의 CO₂ 반응에 의한 시멘트 복합체 미세구조 평가

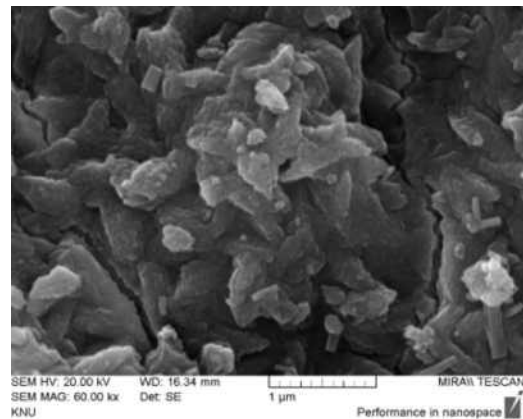
(1) 탄산화에 의한 시멘트 복합체의 미세구조 분석

□ 바인더의 탄산화에 의한 SEM 이미지

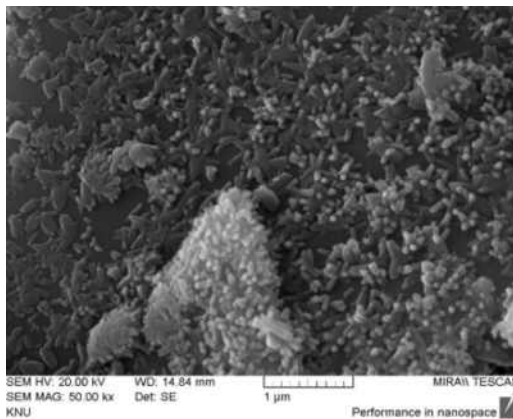
- 그림 3-31에 4가지 paste의 CO₂ 양생 0.5h 후와 148h 후 SEM 사진을 나타내었으며, 탄산화 후 4가지의 paste에서 모두 탄산화 전과 다른 형상의 결정이 확인되었음.
- 모든 사진에서 CO₂ 양생시간이 길어짐에 따라, Calcite 결정이 함께 성장하여 밀실한 미세구조를 이루는 것을 확인할 수 있었음.
- 탄산화가 진행되면서 조직 사이사이에 각주형과 증류석 모양의 물질이 다량 생성되었음.
- STS 슬래그의 탄산화 반응 생성물인 Calcite(CaCO₃)은 반응하지 않은(un-reacted) 입자의 표면에 흡착되면서 빈 공극을 충전하는 것으로 판단되며 이는 탄산화 양생에 따른 Calcite 생성량의 증가와 함께 조직의 치밀도가 높아져 압축강도 증진에도 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있음.



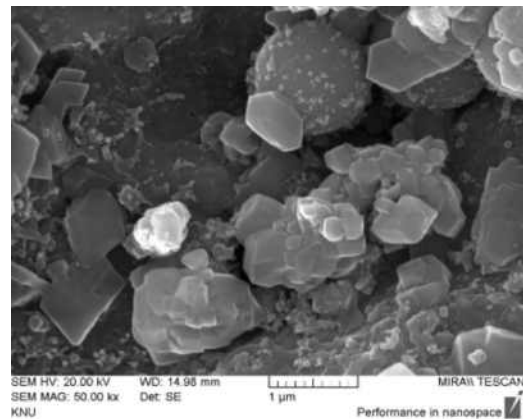
(a) STS Slag



(b) RC



(c) GGBFS



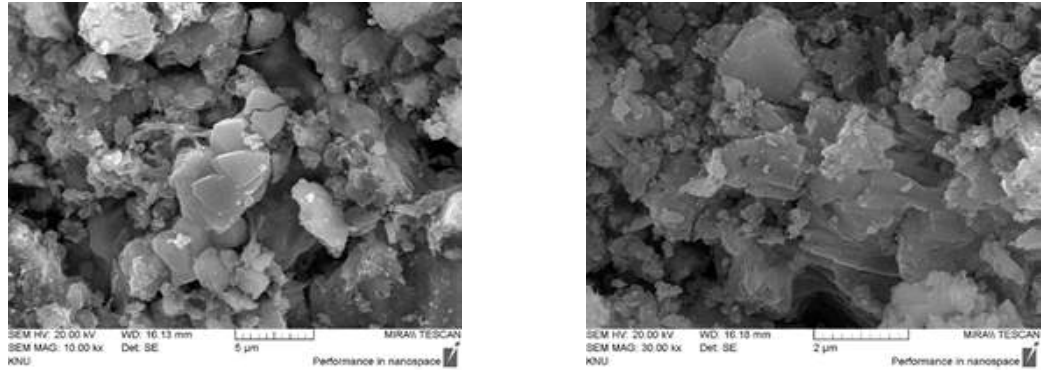
(d) CFBC

[그림 3-31. 페이스트에 대한 SEM 이미지]

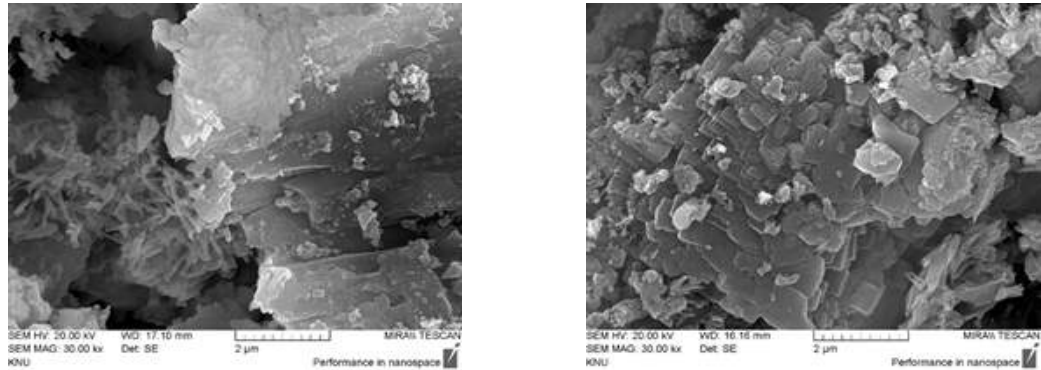
□ STS 슬래그 혼입 시멘트 페이스트의 탄산화에 의한 SEM 이미지

- CO₂ 양생유무에 따른 재령 28일에서의 C70의 반응생성물을 SEM 이미지 분석을 통하여 확인하였음.
- 다음 그림에서 보는 바와 같이, 일반 양생을 한 C70 페이스트 시험체의 경우, Ca(OH)₂ 와 수화생성물인 C-S-H가 발견되었음.
- 하지만 CO₂ 양생을 한 C70 페이스트 시험체에서는 그림에서와 같이 각주형과 증류석 모양이 섞인 형태의 carbonate products가 다수 관찰되었음.
- Xuemao Guan et al.의 연구에 따르면 탄산화 전 조금 엉성하게 채워진 γ -C₂S 입자들이 탄산화 양생 후, 잔류하는 탄산화되지 않은 γ -C₂S는 실리카겔 림(silica gels decalcified rim)으로 둘러싸이고 그 주변 공극은 Calcite로 채워짐.

- CO₂ 양생을 통해 생성된 반응 생성물인 Calcite는 페이스트 내부의 공간을 채우며 밀도가 높은 미세 구조를 형성하며, 실리카 겔은 탄산화 양생의 일반적인 조건에서 상대적으로 불용성(insoluble) 성질을 나타내기 때문에, reacting γ -C₂S 입자의 표면에 형성됨.
- 따라서 촉진 탄산화 과정을 통해 형성된 결정질 Calcite와 highly polymerized silica가 강도 발현을 위한 중요한 역할을 하며, 이는 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 경화 과정에서 생성되는 C-S-H의 기능과 유사한 것으로 가정됨. 또한 입자 주변에 Si가 풍부한 rim이 존재한다는 것은 슬래그 입자의 탄산화 반응이 diffusion/precipitation 과정을 통해 일어난다는 사실의 증거가 될 수 있음.



(a) non-CO₂ curing paste of C70



(b) CO₂ curing paste of C70

[그림 3-32. SEM micrographs of the non-CO₂ curing and CO₂ curing paste]

(2) Porosity and pore structure

□ 무기계 바인더의 탄산화에 의한 미세구조 변화

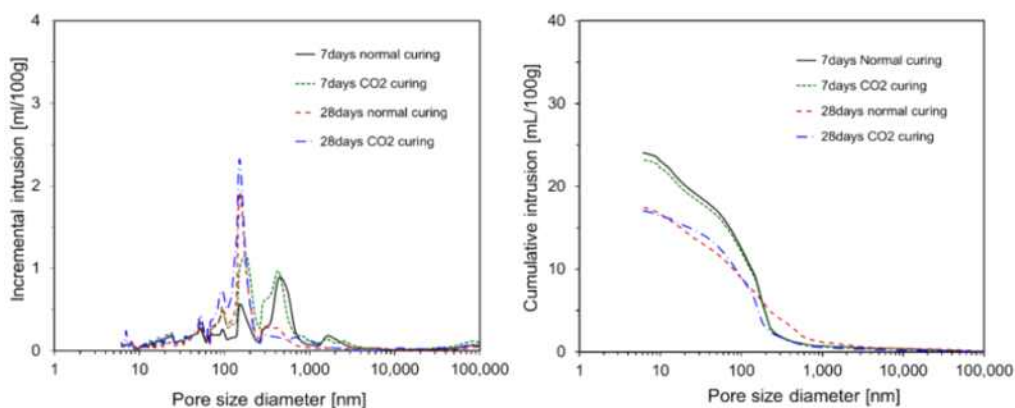
- 표 3-9는 탄산화 양생유무에 따른 시험체 내부 공극률을 나타내고 있으며, 대체적으로 탄산화 양생 전보다 후에 공극률이 줄어든 것이 확인되었음.
- 특히 STS 슬래그의 경우 4개의 시험체 중 공극률 감소폭이 가장 두드러지는 현상이 나타나며 이는 γ -C₂S가 CO₂양생에 의해 생성된 반응생성물에 의해 내부 공극이 치밀해진 결과로 판단됨.
- γ -C₂S는 수경성을 나타내지는 않지만 다른 바인더에 비해 매우 활발한 탄산화반응을 나타내어 CO₂고정화에 의해 경화체 조직을 크게 치밀화시키는 재료이며, 이는 CO₂양생에 따른 압축강도 변화 결과와도 일치하는 결과.
- CO₂양생 재령 14일 압축강도가 Non-CO₂양생을 기준으로 약 92.86% 증가한 것은 공극률 감소와 큰 상관관계가 있는 것으로 판단됨.

[표 3-9. 탄산화 양생유무에 따른 시험체 내부 공극률]

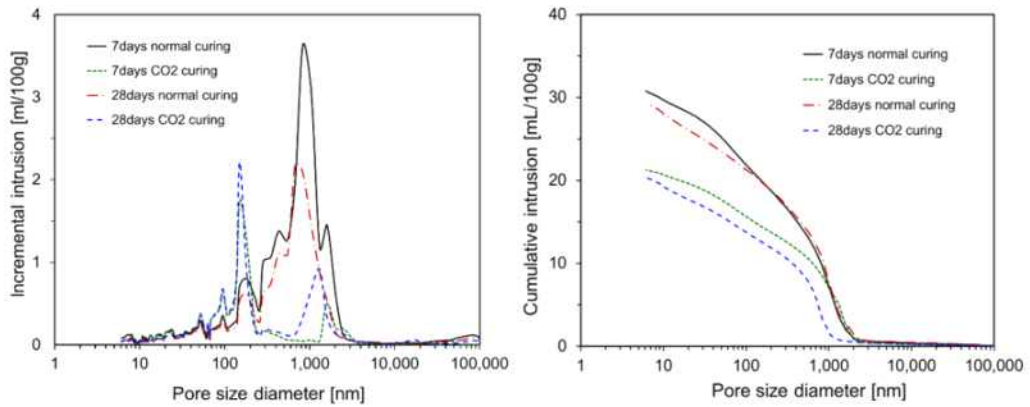
	STS slag		RC		GGBFS		CFBC	
	Non-CO ₂	CO ₂	Non-CO ₂	CO ₂	Non-CO ₂	CO ₂	Non-CO ₂	CO ₂
Porosity[%]	41.3	29.1	31.1	29.2	26.7	21.8	32.1	29.0

□ 탄산화에 의한 STS 슬래그 혼입 시멘트 페이스트 미세구조 변화 분석

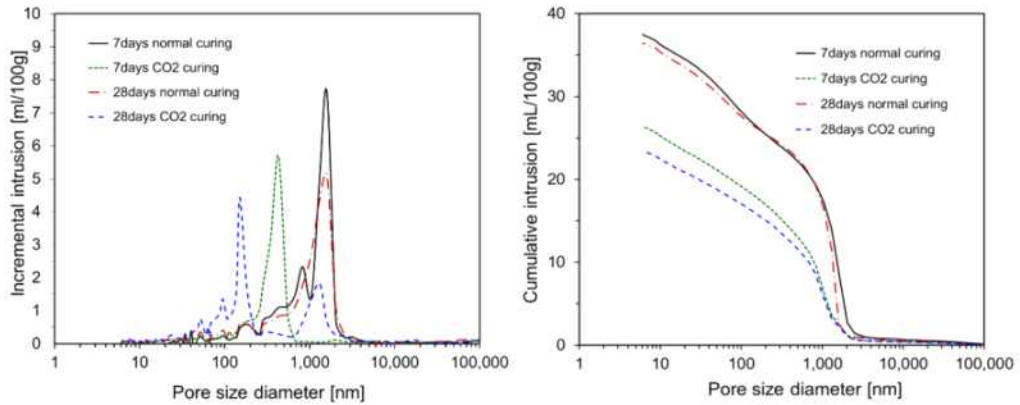
- 그림 3-33은 CO₂ 양생유무에 따른 재령별 각 시험체의 공극크기 분포 및 누적 공극량 변화를 나타낸 것임. 일반적으로, STS 슬래그의 치환율이 높을수록 CO₂ 양생유무에 따른 최대공극 크기와 누적 공극량의 감소폭이 두드러지는 현상이 나타났음.
- Plain의 경우, 일반 양생 7일 경과 후, 크기 약 10~5000 μ m 범위의 공극이 다수 측정되었으며, CO₂ 양생 시에도 공극크기 분포에 큰 변화가 없었음. 28일 양생 시 7일 양생 시에 나타난 공극분포 범위와 큰 차이는 없었지만, 누적 공극량이 감소한 경향이 나타났음.
- 이는 강도 측정 결과에서, Non-CO₂ 양생과 CO₂ 양생에 의한 페이스트의 압축강도 차이가 크지 않은 결과와 일치하였음.
- C50의 경우, 일반 양생 시 크기 약 100~3000 μ m의 공극이 많이 측정되었으며, Plain과 비교하여 볼 때 공극량이 다소 증가한 것으로 측정됨.
- 이는 비수경성 특성을 갖는 STS 슬래그의 높은 치환율에 따른 낮은 OPC 함량으로 인해 시험체가 충분히 경화되지 못하여 공극이 많이 발생한 것임.
- 반면 CO₂ 양생 시, 공극이 약 80~300 μ m, 800~2500 μ m 범위에 다수 분포하였으며, 이는 γ -C₂S가 CO₂와 반응한 반응생성물에 의해 내부 공극이 치밀해진 것으로 판단됨.
- CO₂ 양생 시 재령 7일, 28일별 압축강도가 Non-CO₂ 양생을 기준으로 약 142.4%, 154.2% 증가한 것으로 보아, 공극량 감소와 큰 관계가 있는 것으로 판단됨.
- 누적 공극량을 비교한 결과, 1000 μ m 이상의 범위에서는 감소폭이 적었지만 1000 μ m 이하의 모든 범위에서 공극량이 크게 감소하였음.
- C70의 경우, C50의 경우보다 최대 공극 크기의 변화가 더욱 뚜렷하게 나타났음
- 비 CO₂ 7일 양생 시 최대 공극크기는 약 10~3000 μ m의 공극이 많이 측정된 반면, CO₂ 7일 양생 시의 경우 공극분포 범위가 크게 감소하여 10~900 μ m 사이의 공극이 많이 발견되었음.
- 누적 공극량을 비교한 결과, Plain 및 C50과 비교하여 볼 때 누적공극량이 다소 증가한 것으로 측정되었는데, 이는 γ -C₂S의 높은 치환율로 인하여 시험체가 경화되지 못하여 공극이 많이 발생한 것으로 판단됨.
- C70의 경우 CO₂ 양생 시 재령 7일, 28일별 압축강도가 Non-CO₂ 양생을 기준으로 약 329.3%, 288.0% 증가하였으며, 이는 CO₂ 양생 시 STS 슬래그의 γ -C₂S가 CO₂와 직접 반응하여 탄산염광물을 형성하여 높은 압축강도가 발현된 것으로 판단됨.



(a) Plain



(b) C50

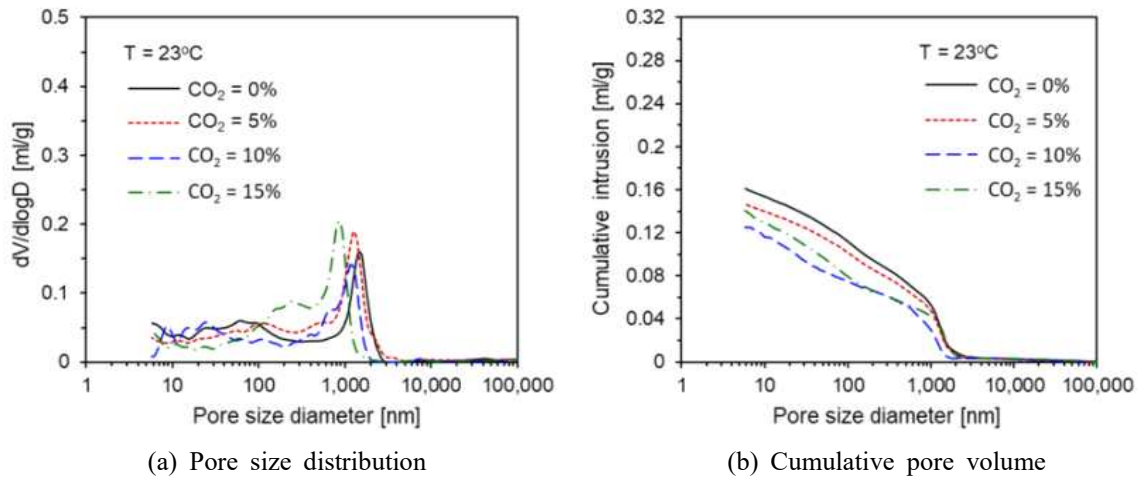


(c) C70

[그림 3-33. 탄산화 양생에 의한 미세공극 구조 변화]

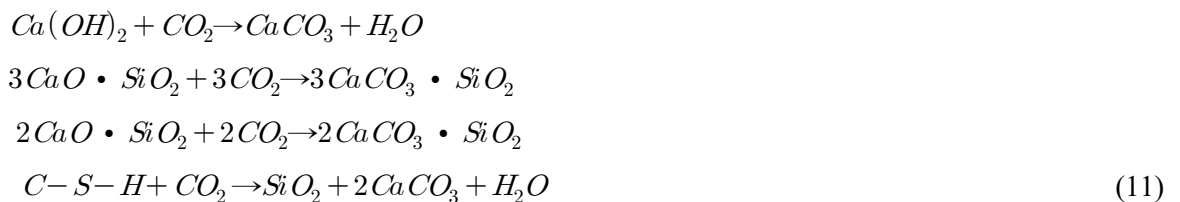
□ 탄산화농도에 의한 STS 슬래그 혼입 시멘트 모르타르 미세구조 변화 분석

- CO₂ Curing 농도에 따른 STS 슬래그 치환 모르타르의 미세구조 분석을 위하여 수은압입법(Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)을 이용하여 pore size distribution을 측정하였음.
- 그림 3-34(a)은 Plain의 CO₂ Curing 농도에 따른 pore size distribution 측정 결과를 나타내고 있음.
- 그래프로부터 CO₂ Curing을 하는 경우 최대 공극 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, Non-CO₂ Curing한 시편과 5% CO₂ Curing한 시편의 경우 최대 공극 크기가 3,000nm 정도로 나타났음.
- 반면 10% CO₂ Curing한 시편의 경우 2,000nm 이하로 감소하였으며, 1,000nm 이상의 공극은 capillary pore로 CO₂ Curing에 의해 공급된 CO₃²⁻가 페이스트 내부의 Ca²⁺와 반응하여 Calcite를 생성하면서 큰 사이즈의 공극을 채워 capillary pore가 감소한 것으로 판단됨.
- 반면 100nm 이하의 작은 공극의 경우 CO₂ 농도에 관계없이 유사한 것으로 나타났으며, 100nm 이하의 공극은 이를 통해 Calcite 생성에 따른 영향은 Cumulative pore volume을 나타내는 그림 3-34(b)를 보면 CO₂ Curing 농도 증가에 따른 최대 공극 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있음.
- 그래프를 보면 공극의 지름이 3,000nm이하가 되는 지점부터 Cumulative pore volume이 증가하는 것으로 나타났으나, CO₂ 농도가 15%인 경우에는 pore size가 2,000nm 정도에서부터 Cumulative pore volume이 증가하는 것으로 나타남.



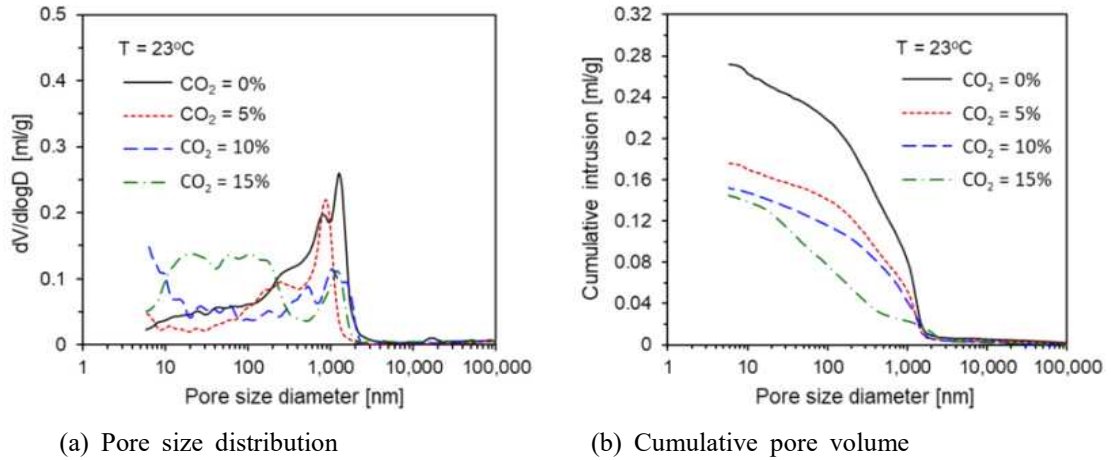
[그림 3-34. Plain의 탄산화 양생 농도에 의한 미세공극 구조 변화]

- 그림 3-35(a)는 CO₂ 농도에 따른 P30의 pore size distribution을 나타냄.
- 그래프로부터 CO₂ 농도가 증가함에 따라 large pore는 감소하였으나 CO₂ 농도가 15%인 경우 10~100nm의 small pore가 증가하는 것이 확인되었음.
- P30는 Plain에 비해 CO₂ Curing에 따른 large pore의 감소가 더 크게 나타났는데 이는 STS 슬래그 내부의 γ -C₂S와 CO₂ 반응에 의한 Calcite가 생성되어 감소하였기 때문으로 판단됨.
- 이러한 경향은 압축강도 측정결과에서도 유사하게 나타났으며, P30의 경우 CO₂ Curing에 의한 강도 증진 효과를 pore size distribution을 변화로부터 확인할 수 있었으며, γ -C₂S는 일반 양생 시 수화에 참여하지 않기 때문에 공극이 증가하게 되면 이로 인해 강도가 감소하게 되지만 CO₂ Curing시 γ -C₂S가 CO₂와 반응하여 Calcite를 생성함에 따라 강도 증진 효과를 pore size distribution을 통하여 확인할 수 있었음.
- 15% CO₂ Curing한 시편의 경우 10~100nm에 해당하는 small pore가 증가하는 것으로 나타났으며, 10~100nm에 해당하는 공극은 C-S-H 수화생성물 내의 inter-layer of inter-granular pores인데, 본 연구에서는 배합 직후 CO₂ Curing을 하였기 때문에 OPC가 배합수 뿐 아니라 고농도의 CO₂에 동시에 노출된 상태로 양생이 시작되었음.
- 이로 인해 모르타르 내부의 pH를 증가시키기 위해 필요한 Ca(OH)₂가 CO₂와 반응하여 Calcite를 생성하면서 pH가 감소한 것으로 판단됨.
- 또한 C-S-H의 생성에 필요한 Ca²⁺ 이온이 용해된 CO₃²⁻와 반응하여 Calcite를 생성하여 C-S-H의 생성량이 감소한 것으로 판단됨.



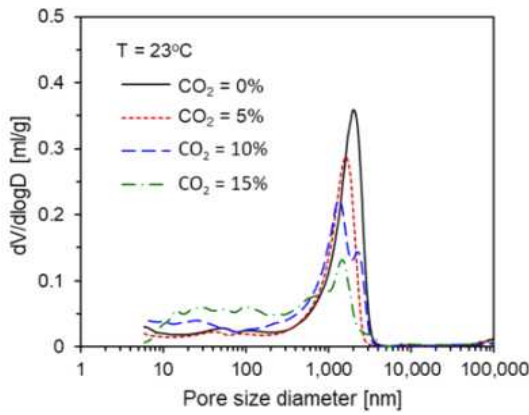
- 그림 3-34(a)를 보면 Plain의 경우 10nm~30nm의 공극은 15% CO₂ Curing한 시편이 제일 큰 것으로 나타났으며, 따라서 CO₂ Curing시 CO₂ 농도가 15%이상 증가하는 경 C-S-H의 형성에 문제가 생길 수 있다는 것을 확인할 수 있었음.
- 그림 3-35(b)는 CO₂ Curing에 의한 P30의 cumulative pore volume을 나타내며, CO₂ 농도가 증가함에 따라 cumulative pore volume이 감소하는 것을 확인할 수 있음.
- 이는 앞서 설명한 바와 마찬가지로 γ -C₂S가 CO₂와 반응하여 Calcite를 생성하면서 공극을 채웠기 때문임.
- 또한, 그래프로부터 공극의 크기가 1,000~2,000nm인 부근의 기울기가 변화하는 것을 알 수 있는데 CO₂ 농도가 증가함에 따라 1,000~2,000nm에 해당하는 capillary pore가 감소한 결과이며, 이로 인해 강도가 증진되었

으며, 내구성능이 향상된 것으로 판단됨.

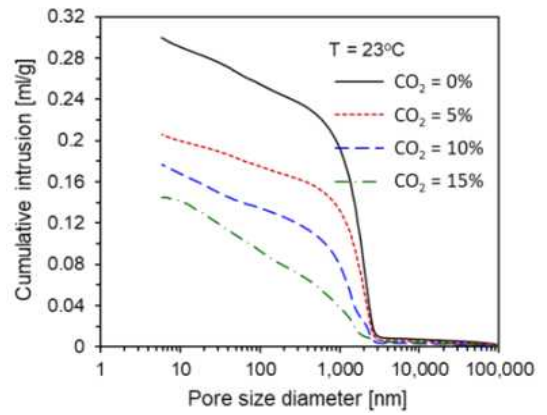


[그림 3-35. P30의 탄산화 양생 농도에 의한 미세공극 구조 변화]

- 그림 3-36(a)은 CO₂ 농도에 따른 P60 pore size distribution을 나타내며, P60의 경우에도 Plain과 P30과 마찬가지로 CO₂ 농도가 증가함에 따라 800nm 이상의 공극이 감소하는 것으로 나타났음.
- 이는 P30과 마찬가지로 STS 슬래그 내부의 γ -C₂S가 CO₂와 반응하여 Calcite를 생성하면서 공극을 메워 공극이 감소한 것으로 판단됨.
- P60의 경우 P30에 비해 CO₂ Curing에 의한 공극 감소량이 더 큰 것으로 나타났는데, 이를 통해 STS 슬래그 치환율이 증가할수록 CO₂ Curing에 의한 Calcite 생성이 증가하며, 공극 감소량도 증가한다는 것을 확인할 수 있었음.
- P60의 경우에도 P30과 마찬가지로 10~100nm에 해당하는 공극이 증가하는 것이 확인되었으며, 이는 CO₂에 의해 C-S-H가 치밀하게 생성되지 못하였기 때문으로 판단됨.
- STS 슬래그 치환율에 따른 pore size distribution을 비교하면 STS 슬래그의 치환율이 증가함에 따라 200nm 이상의 pore가 증가하는 것을 확인할 수 있음.
- 이는 STS 슬래그 치환율이 증가함에 따라 수화에 참여하는 OPC가 감소하기 때문에 배합수가 상대적으로 증가하여 Capillary pore가 증가하였기 때문으로 판단됨.
- 반면 100nm 이하의 micro pore의 경우 큰 차이가 없었는데, 이를 통해 STS 슬래그의 함량에 따른 C-S-H 수화 생성물의 inter-layer or inter-granular pores에 별다른 차이가 없는 것을 나타냈음.
- 그림 3-36(b)은 CO₂ Curing에 의한 P60의 Cumulative pore volume을 나타내며, 그래프를 보면 CO₂ 농도가 증가함에 따라 Cumulative pore volume이 감소하는 것으로 나타났으며 500~2,000nm의 기물기가 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었음.
- CO₂ 양생을 통해 생성되는 물질은 주로 capillary pore를 채운다는 것을 알 수 있으며, 이러한 경향은 CO₂ 농도의 증가에 따른 압축강도 증가 및 확산계수 감소와 관계를 확인할 수 있었음.
- 따라서 STS 슬래그 치환율이 증가할수록 γ -C₂S의 반응을 향상시키고 강도 및 내구성을 확보하기 위해서는 높은 농도의 CO₂ 양생이 필요하다고 결론을 내릴 수 있었음.



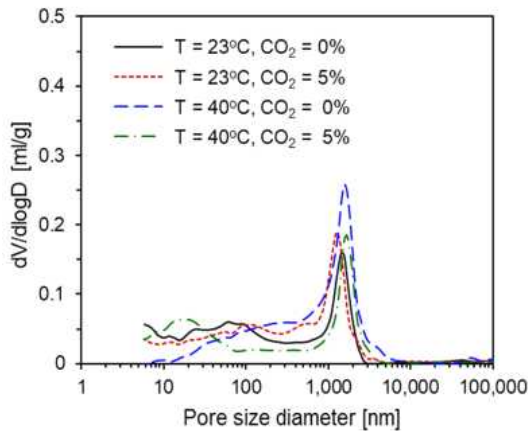
(a) Pore size distribution



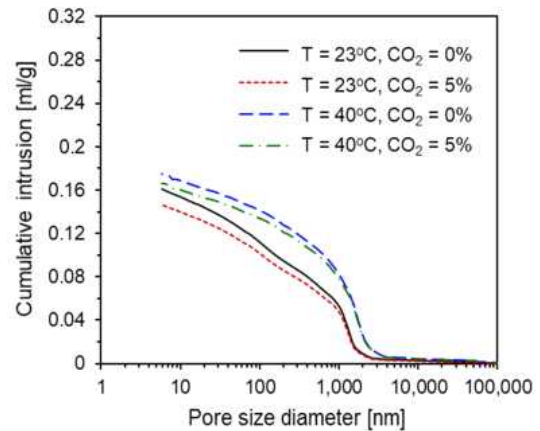
(b) Cumulative pore volume

[그림 3-36. P60의 탄산화 양생 농도에 의한 미세공극 구조 변화]

- 그림 3-37은 양생온도에 따른 미세공극구조 변화를 나타내고 있음.
- 전체적으로 탄산화 양생에 의한 미세공극 구조 변화는 고온과 저온에서 모두 유사한 결과를 나타내고 있음.
- 하지만, 고온 양생의 경우 탄산화 양생에 의한 공극률의 감소가 저온보다 크게 발생한 것을 알 수 있음.
- 이러한 경향은 양생온도에 따른 CO₂ uptake 양생과 유사한 결과이며, 양생온도에 따라 γ -C₂S가 이산화탄소와 반응성이 향상된 결과로 판단됨.

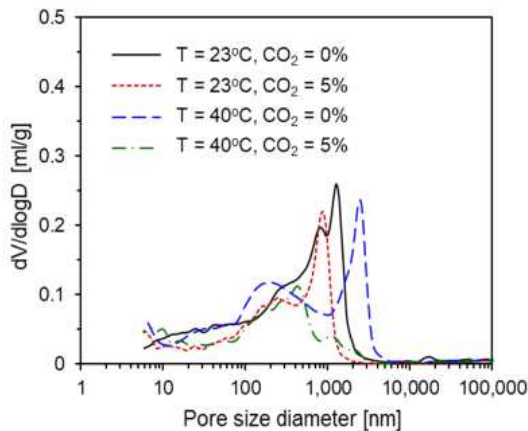


(a) Pore size distribution

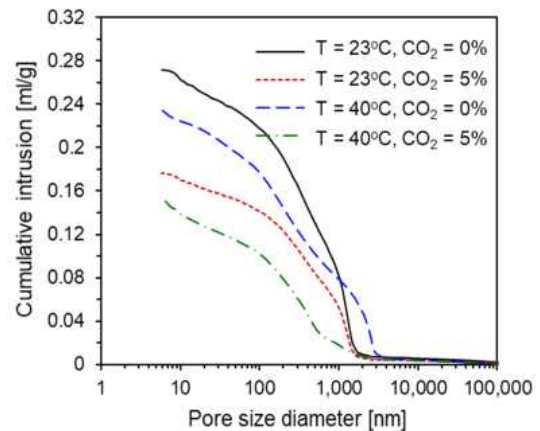


(b) Cumulative pore volume

[그림 3-37. Plain의 고온 탄산화 양생 농도에 의한 미세공극 구조 변화]

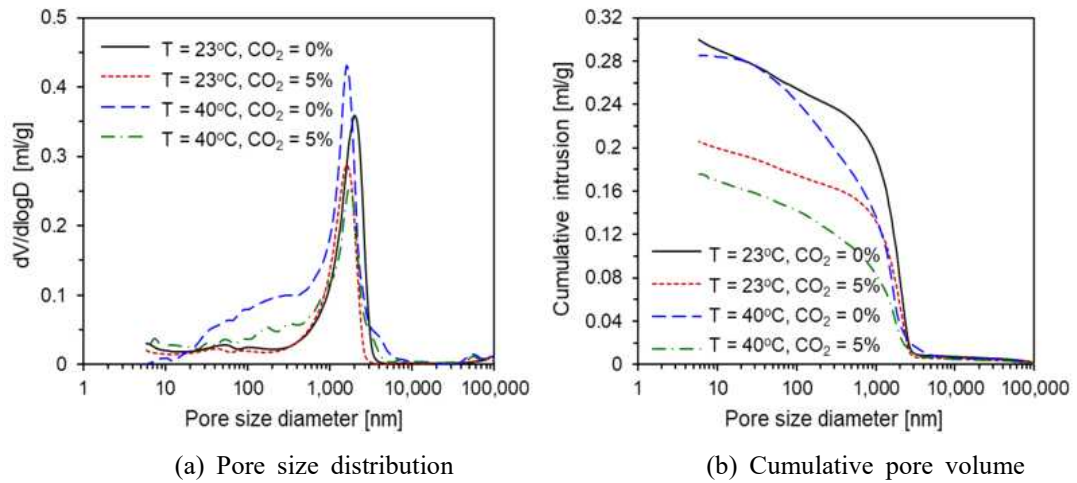


(a) Pore size distribution



(b) Cumulative pore volume

[그림 3-38. P30의 고온 탄산화 양생 농도에 의한 미세공극 구조 변화]



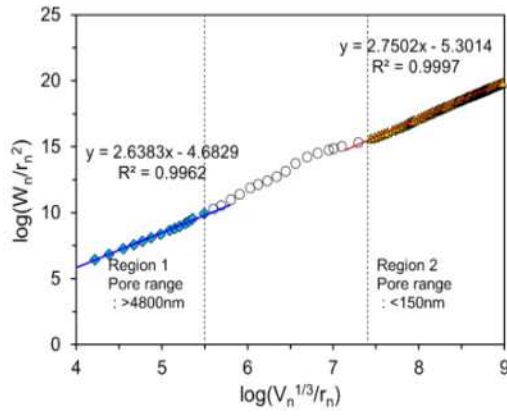
[그림 3-39. P60의 고온 탄산화 양생 농도에 의한 미세공극 구조 변화]

□ Fractal Analysis

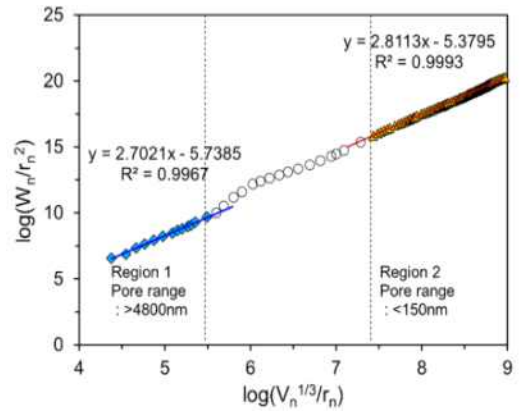
- 다음 그림은 MIP 분석에서 Zhang and Li(1995) Model에 의한 $\ln(W_n/r_n^2)$ 와 $\ln(V_n^{1/3}/r_n)$ 사이의 관계를 이중 대수 그래프로 나타내어 그래프의 기울기가 시편의 Fractal 차원의 공극형상을 의미하는 Surface Fractal Dimension, SFD를 나타냄.
- SFD 값이 2일 경우, 2차원의 면을 의미하며 공극표면이 매끄러운 형상으로 판단할 수 있으며 SFD가 3일 경우 공극이 매우 치밀하고 복잡하게 이룬 형상으로 판단할 수 있음.
- Zhang and Li(1995) Model 산정시, SFD 값이 2와 3이라 가정하였으며, 그 외의 범위일 경우에는 기하학적인 관점에서 물리적 판단을 할 수 없다는 것을 바탕으로 결과값을 비교해보면 Plain, GC50, GC70의 경우 2와 3의 범위에 해당하는 것을 확인할 수 있음.

[표 3-10. Surface fractal analysis 결과]

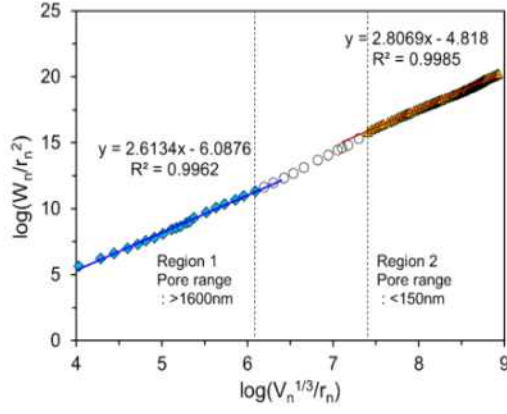
Sample	Plain		GC50		GC70	
	Region 1	Region 2	Region 1	Region 2	Region 1	Region 2
Non-CO ₂ Curing	7 days	DF	2.628	2.750	2.818	2.574
	Pore range	>4800nm	<150nm	>2500nm	<150nm	>4800nm
	28 days	DF	2.613	2.807	2.767	2.660
	Pore range	>1600nm	<150nm	>2500nm	<150nm	>4800nm
CO ₂ Curing	7 days	DF	2.702	2.811	2.645	2.698
	Pore range	>4800nm	<150nm	>2500nm	<150nm	>4800nm
	28 days	DF	2.581	2.802	2.715	2.703
	Pore range	>1600nm	<150nm	>2500nm	<150nm	>4800nm



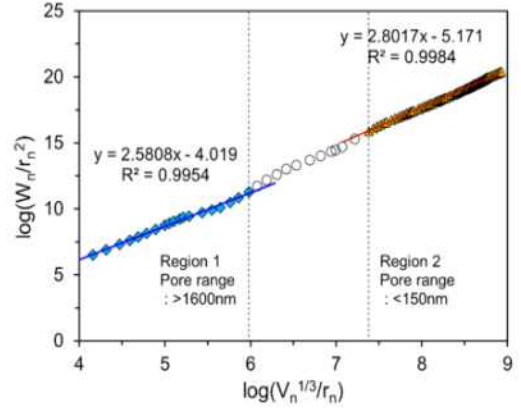
(a) Plain N7



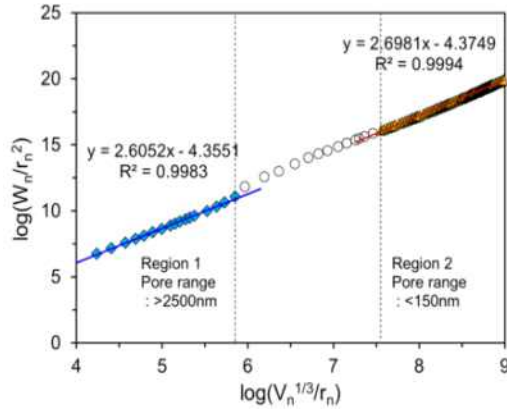
(b) Plain C7



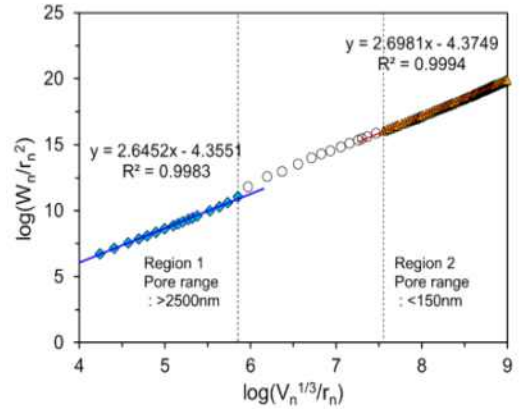
(a) Plain N28



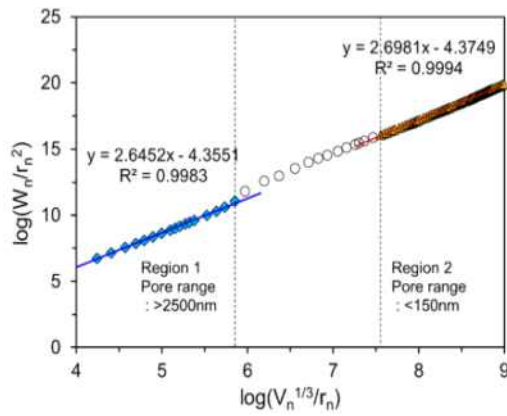
(b) Plain C28



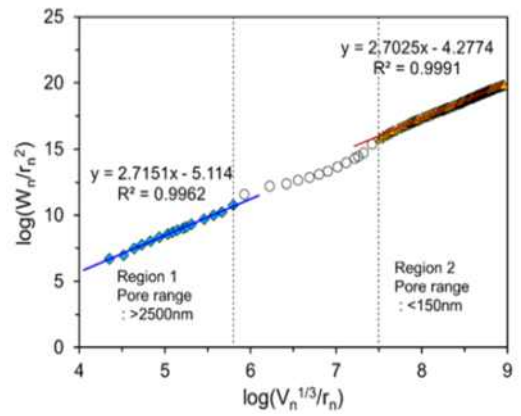
(a) GC50 N7



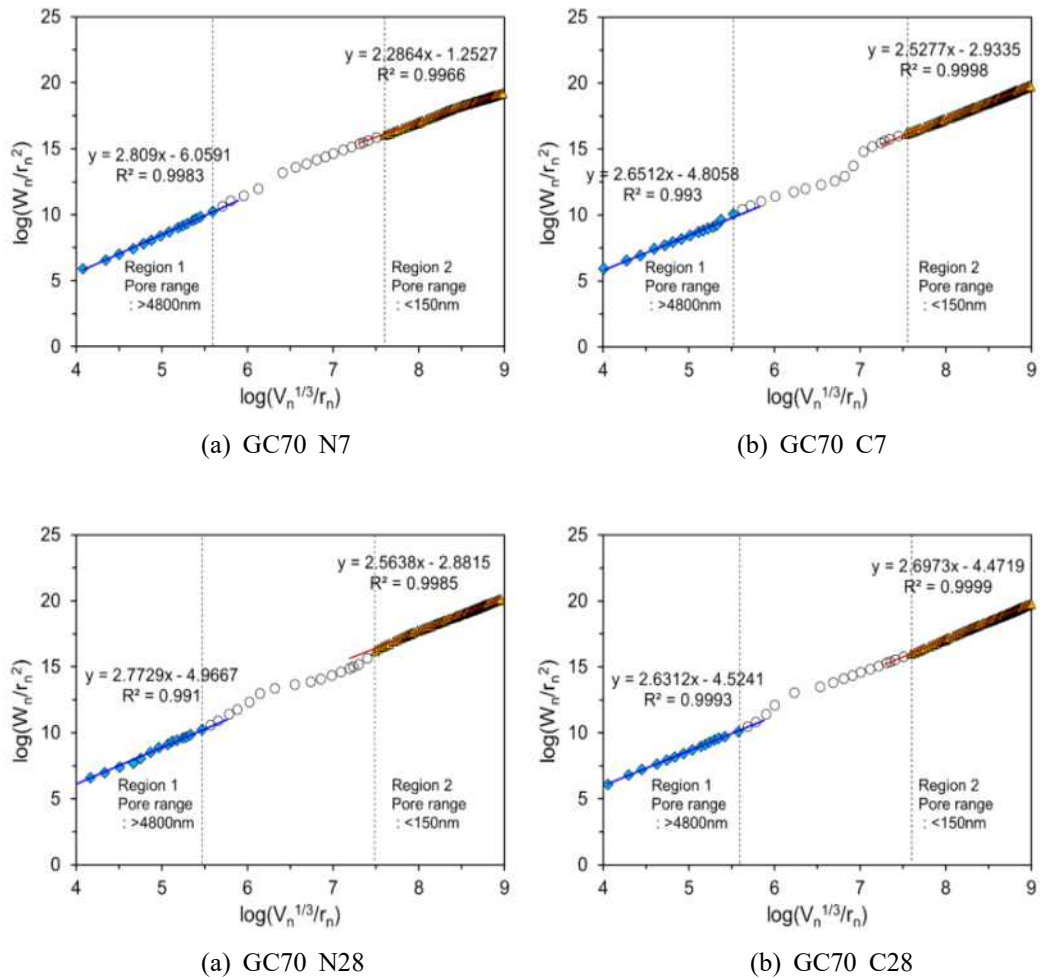
(b) GC50 C7



(a) GC50 N28



(b) GC50 C28



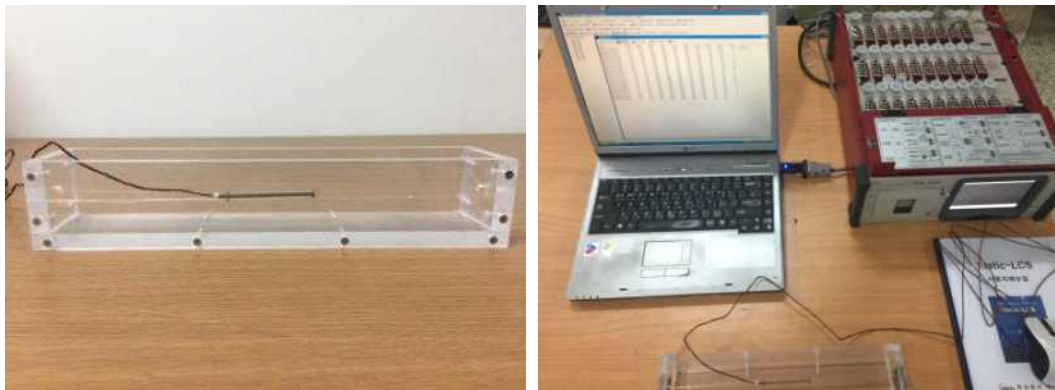
[그림 3-40. 탄산화 양생에 의한 미세공극 구조 변화]

아. γ - C_2S 함유 제철슬래그 시멘트 복합체의 장기 내구성 평가

(1) 체적변화 평가

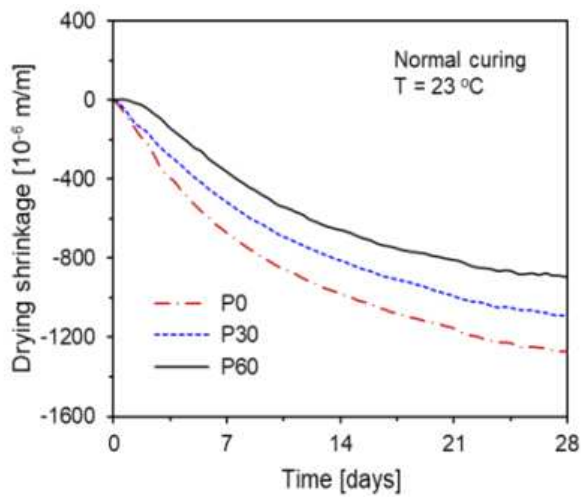
□ 탄산화에 의한 STS 슬래그 혼입 모르타르의 건조수축 영향 분석

- 본 연구에서는 γ - C_2S 함유 STS 슬래그 혼입에 시멘트 모르타르의 CO_2 환경 유무에 따른 체적변화를 살펴보기 위하여 매립게이지를 이용하였음.
- 이 연구에 사용된 매립 게이지(Embedded gage)는 양단 플랜지형 게이지이며, 50*50*300mm의 각주형 아크릴 몰드 중앙에 매립게이지를 고정시켜놓고 타설하였음.
- 매립 게이지는 아래의 그림과 같이 설치하였음.
- 건조수축은 타설 후 3일 뒤 탈형 직후부터 5분 간격으로 자동으로 측정하였으며, 측정 장비는 데이터로거를 사용하였음.

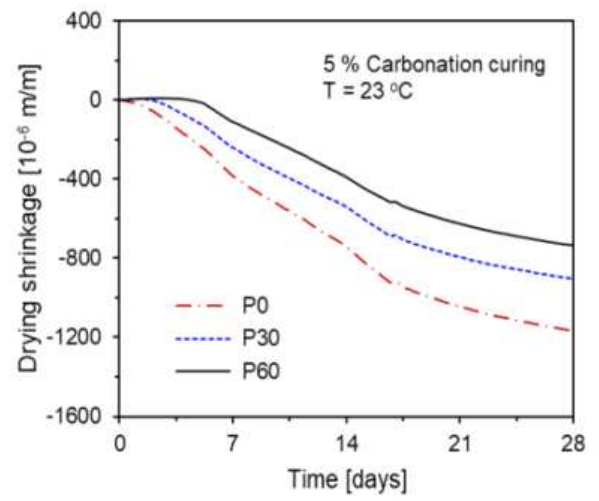


[그림 3-41. 건조수축 측정센서 및 시스템]

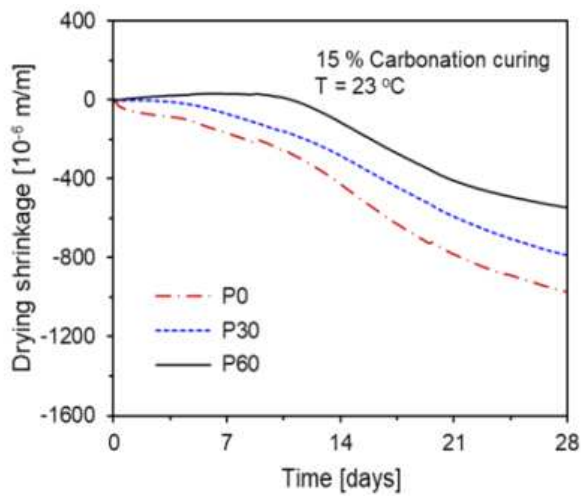
- 그림 3-42에 따르면 STS 슬래그 치환량이 증가함에 따라 건조수축이 감소하는 것으로 나타났으며, Plain의 경우 재령 28일까지 건조수축이 약 $-1,300\epsilon$ 이었으며, P30과 P60은 각각 건조수축이 $-1,100\epsilon$ 과 -900ϵ 으로 감소하였음.
- STS 슬래그는 CO₂ 공급 없이 반응에 참여하지 않기 때문에 STS 슬래그 치환율이 증가할수록 건조수축이 감소하였으나, 그 비율은 치환율에 비례하지 않는 것으로 나타남.
- 이는 STS 슬래그를 치환한 시편의 경우 상대적으로 OPC 대비 배합수의 비율이 증가하기 때문에 초기에 수화 반응이 Plain의 비해 증가하여 수축이 증가한 것으로 판단됨.
- 또한, 배합수의 비율이 높아져 반응에 참여하지 못한 배합수가 지속적으로 증발한 것도 수축이 증가한 원인이 됨.
- 그림 3-42(b)는 5% 탄산화 양생의 결과를 보여주며, 실험결과 치환율에 관계없이 Non-CO₂ Curing에 비해 수축량이 감소하는 것으로 나타났음.
- Plain의 경우 소량의 수축감소가 나타났는데, 이는 압축강도 측정 결과에서와 동일하게 OPC의 성분이 일부 탄산화에 참여하였기 때문으로 판단됨.
- P60은 Plain과 달리 초기 재령에는 수축이 나타나지 않았으며, 이러한 경향은 STS 슬래그의 치환량이 증가함에 따라 증가하였으며, 이러한 경향은 OPC의 수화도가 낮은 초기 재령의 경우 아직 반응에 참여하지 않은 배합수에 CO₂가 용해되어 STS 슬래그와 반응이 증가하였기 때문으로 판단됨.
- 또한, 초기 재령의 경우 시멘트 매트릭스의 강도가 낮기 때문에 CO₂의 확산이 충분히 이루어져 STS 슬래그의 반응이 빠르게 이루어졌기 때문으로 판단됨.
- 그림 3-42(c)는 농도가 5%인 환경에서 보다 수축량이 더욱 감소하는 것으로 나타남.
- Plain의 경우 28일의 건조 수축이 약 $-1,000\epsilon$ 정도로 나타났으며, Non-CO₂ 양생에 비해 약 22% 정도 수축량이 감소하는 것으로 확인되었음.
- P30은 Plain에 비해 수축량은 적었으나, Non-CO₂ 양생 대비 수축 감소량은 유사한 것으로 나타났으며, 반면 P60의 경우 28일 수축량이 -640ϵ 정도로 나타났으며 수축감소량이 29%로 STS 슬래그의 CO₂ 반응에 의한 수축감소량이 증가한 것으로 확인되었음.
- CO₂ 농도가 15%인 환경에서 양생한 경우 수축량이 가장 적은 것으로 나타났음.
- 28일 건조수축량은 Plain의 경우 -975ϵ , P30의 경우 -787ϵ , P60의 경우 -545ϵ 로 측정되었으며, Plain과 P30의 경우 Non-CO₂ Curing에 비해 각각 24%, 28% 감소하였으며, P60의 경우에는 40% 정도 감소하는 것으로 나타났음.
- 특히 P60의 경우 재령 10일까지 오히려 팽창하는 경향이 나타났는데, 이는 OPC의 수화 및 배합수의 증발과정에서 발생하는 건조 수축량에 비해 STS 슬래그와 CO₂의 반응에 의한 Calcite 생성량이 더 크기 때문으로 판단됨.
- 그래프로부터 23°C로 양생한 시편에 비해 건조 수축이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 경향은 STS 혼입량에 관계 없이 동일하게 나타남.
- 일반적으로 OPC를 사용한 cementitious materials의 경우 온도가 증가하면 건조 수축이 증가하는 경향이 나타나는 것으로 알려져 있음.
- 그림 3-43과 같이 본 연구에서는 양생 온도가 40°C인 경우 오히려 23°C인 경우에 비해 Plain의 수축이 감소하는 것으로 나타났음.
- 이러한 경향은 탄산화에 의한 수축 감소량이 온도 증가에 의한 수축 증가량에 비해 더 크기 때문으로 판단됨.
- P30과 P60의 경우에도 23°C로 양생한 경우에 비해 건조 수축량이 감소하였지만, Plain의 감소량에 비해 적은 것으로 확인되었음.
- 표 3-11은 28일 건조수축을 측정한 결과를 나타내고 있음.



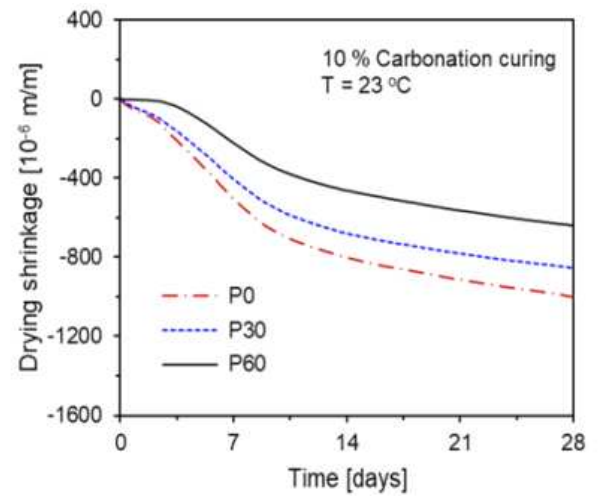
(a) Non-CO₂



(b) 5% CO₂

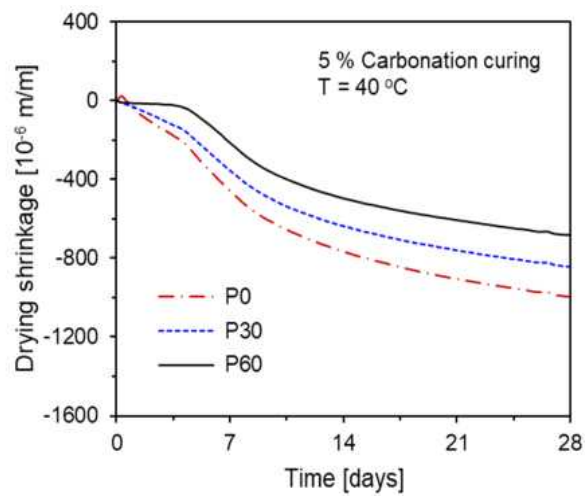


(c) 10% CO₂



(d) 15% CO₂

[그림 3-42. 저온 탄산화 양생에 의한 건조수축 영향]



[그림 3-43. 고온 탄산화 양생에 의한 건조수축 영향]

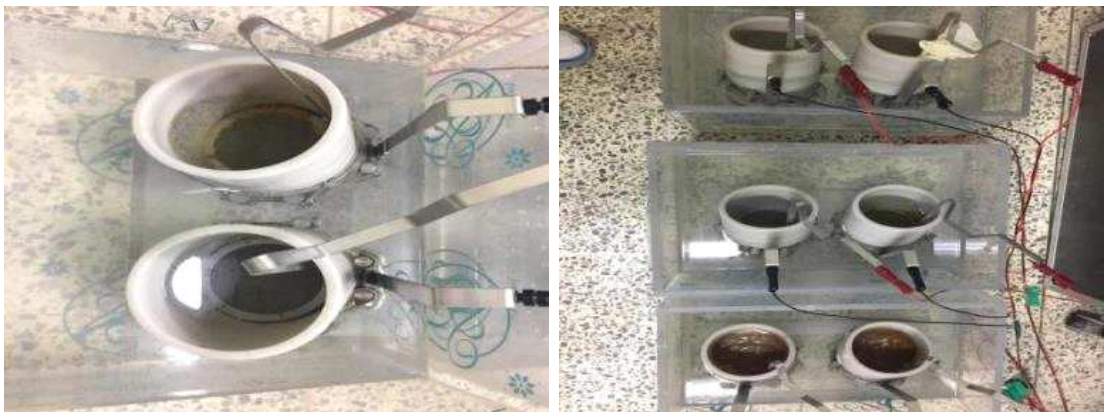
[표 3-11. 탄산화양생에 의한 STS 슬래그 혼입 모르타르의 건조수축 결과]

Variables		Shrinkage, 28 days			Increase ratio ((SH _(x) -SH ₍₀₎)/SH ₍₀₎ ,%)		
		P0	P30	P60	P0	P30	P60
T=23°C	CO ₂ =0%	-1283	-1097	-900	-	-	-
	CO ₂ =5%	-1169	-903	-737	8.9	17.7	18.1
	CO ₂ =10%	-1003	-853	-640	21.8	22.2	28.9
	CO ₂ =15%	-975	-787	-545	24.0	28.2	39.4
T=40°C	CO ₂ =5%	-993	-844	-682	22.6	23.1	24.2

(2) 염해저항성 평가

□ 탄산화에 의한 STS 혼입 모르타르의 내구성 평가

- 본 연구에서는 NT Build 492 방법으로 각 배합변수 별 Ø100*50mm 시험용 공시체를 제작하여 탄산화 챔버에 각 이산화탄소 농도별로 14일 동안 양생하여 염소이온 침투에 대한 확산계수를 측정하였음.
- 양생한 시편을 수산화칼슘 용액(Ca(OH)₂)에 18±2시간 침지시킨 뒤 시험 시 전원은 10V 전기장을 걸고, 음극에는 10%의 염화나트륨(NaCl) 용액을, 양극에는 0.3M의 수산화나트륨(NaOH) 용액을 8시간 동안 침투시켰음.
- 8시간 침투가 끝난 후 시편을 반으로 쪼개어 쪼갠면에 질산은(AgNO₃) 용액을 분무하여 염소이온 침투에 의한 침투 깊이를 측정하였음.
- 이로부터 염소이온 침투깊이를 측정하여 아래의 식으로부터 확산계수를 측정하였으며, 그림 3-45는 염소이온 침투 실험과 질산은(AgNO₃)용액 분무 전 후를 나타내고 있으며, 표 3-12는 실험 변수 및 확산계수 측정 결과를 나타내었음.



[그림 3-44. NT Build 492 실험 장비]

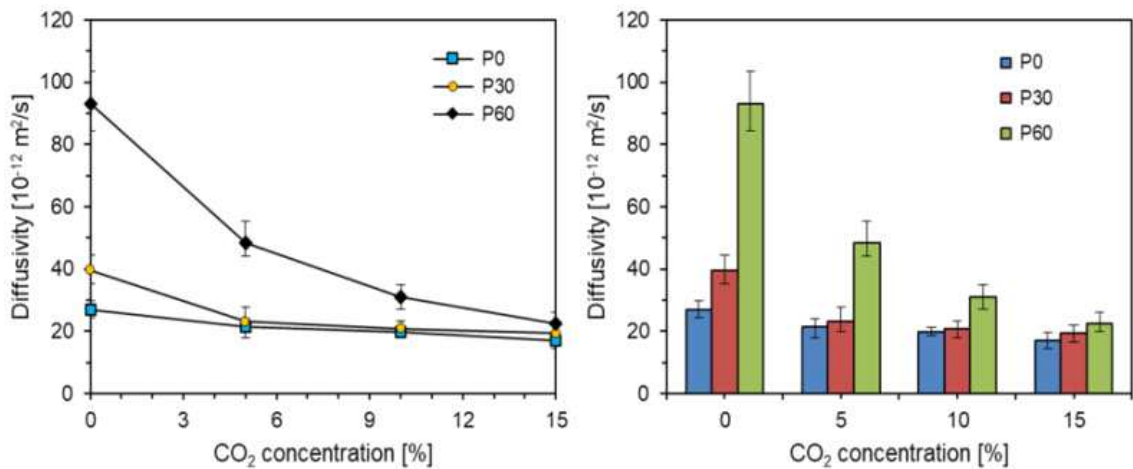


[그림 3-45. NT Build 492 실험]

[표 3-12. 탄산화양생에 의한 STS 혼입 모르타르의 염소이온확산계수 산정 결과]

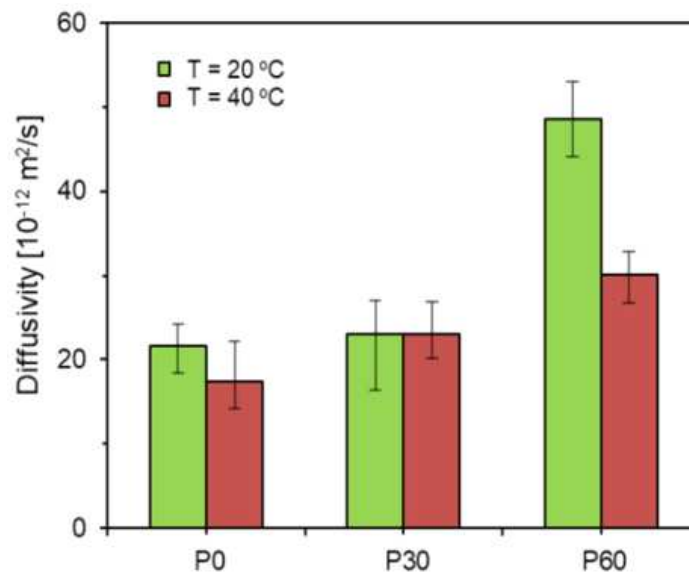
	Specimen	U [V]	Test duration [h]	Temperature [K]	Thickness [mm]	Penetration depth [mm]	D [m ² /s]
T=23°C, CO ₂ =0%	P0	10	8	293	50.12	7.72	2.680E-11
	P30	10	8	293	50.05	10.54	3.960E-11
	P60	10	8	293	49.85	21.78	9.291E-11
T=23°C, CO ₂ =5%	P0	10	8	293	50.24	6.54	2.160E-11
	P30	10	8	293	50.25	6.88	2.310E-11
	P60	10	8	293	50.15	12.44	4.852E-11
T=23°C, CO ₂ =10%	P0	10	8	293	50.14	6.13	1.978E-11
	P30	10	8	293	50.23	6.35	2.076E-11
	P60	10	8	293	50.24	8.65	3.104E-11
T=23°C, CO ₂ =15%	P0	10	8	293	50.25	5.52	1.716E-11
	P30	10	8	293	49.98	6.05	1.939E-11
	P60	10	8	293	50.14	6.75	2.249E-11
T=40°C, CO ₂ =5%	P0	10	8	293	50.12	5.57	1.735E-11
	P30	10	8	293	50.2	6.88	2.309E-11
	P60	10	8	293	50.22	8.44	3.008E-11

- 그림 3-46은 23°C에서 탄산화양생에 의한 STS 혼입 모르타르의 염소이온확산계수 산정 결과를 나타내며, 그래프로부터 Plain은 CO₂ Curing에 따른 염소이온 확산계수가 감소하였으나 그 영향은 미미한 것으로 확인되었음.
- Non-CO₂ Curing에 비해 5% CO₂ Curing한 경우에는 약 20% 감소하였으며, CO₂ 농도가 5% 증가함에 따라 염소이온 확산계수가 약 10%씩 감소하는 것으로 나타남.
- P30의 경우에도 Non-CO₂ 양생에 비해 5% CO₂ Curing한 경우에는 확산계수 감소가 확실하게 나타났지만, CO₂ 농도 증가에 따른 영향은 미비하였음.
- 반면 P60의 경우 CO₂의 농도가 증가함에 따른 확산계수 감소가 크게 나타났으며, Non-CO₂ Curing한 시편의 경우에는 확산계수가 $93 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 였으나, 5% CO₂ curing한 경우에는 $49 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 로 50%이상 감소하는 것으로 나타남.
- 15% CO₂ Curing한 경우에는 약 $22 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 로 나타났으며, 이는 Plain의 염소이온 확산계수인 $17 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 의 약 130% 수준인 것으로 확인되었음.
- 그래프를 보면 Plain의 확산계수에 수렴하는 것으로 나타났는데, 이를 통해 STS 슬래그 내부에 포함되어 있는 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 의 반응에 의해 Calcite가 생성되는 경우 공극을 채워 내구성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었으며, OPC를 사용한 cementitious materials의 내구성과 유사한 수준의 내구성을 확보할 수 있는 것을 알 수 있음.



[그림 3-46. 탄산화양생에 의한 STS 혼입 모르타르의 염소이온확산계수 산정 결과]

- 그림 3-47은 온도에 의해 탄산화 양생이 염소이온 확산계수에 미치는 영향을 나타낸 그래프이며, Plain은 양생 온도가 증가함에 따라 확산계수가 감소하는 것으로 나타났음.
- 이는 온도가 증가함에 따라 수화도가 증가하여 Microstructure가 치밀해졌기 때문으로 판단되는데, 기존 연구에서도 유사한 결과가 나타남.
- P30의 경우에는 온도에 관계없이 확산계수가 유사한 것으로 나타났으며 P60은 온도가 증가함에 따라 확산계수가 약 35% 감소하는 것으로 나타났음.
- 이는 온도가 증가함에 따라 γ -C₂S의 반응이 촉진되었기 때문으로 판단되며, 온도가 증가함에 따라 CO₂의 용해도가 증가하였으며, γ -C₂S와의 반응성이 향상되어 미세구조가 치밀해졌기 때문으로 판단됨.
- 이러한 경향은 압축강도의 측정 결과에서도 동일하게 나타났으며, P30은 P60과 다른 경향이 나타났는데 이는 실험상의 오차로 판단됨.



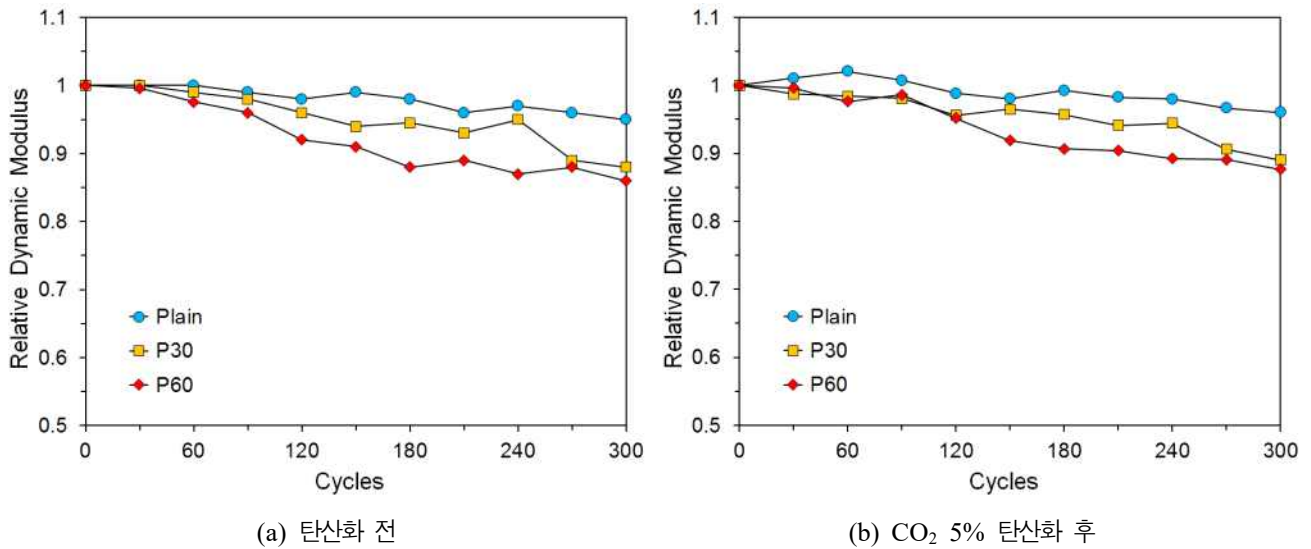
[그림 3-47. 온도에 따른 탄산화양생에 의한 STS 혼입 모르타르의 염소이온확산계수 산정 결과]

(3) 동결융해 평가

□ 탄산화에 의한 STS 혼입 모르타르의 동결융해 평가

- 본 연구에서는 KS F 2456 「급속 동결 융해에 대한 콘크리트의 저항 시험방법」 시험방법에 준하여 탄산화에 의한 STS 혼입 모르타르에 대한 동결융해 평가를 수행하였음.
- 그림 3-48에서 보는 바와 같이 탄산화 전보다 탄산화 후 동결융해에 의한 상대 동탄성계수의 감소 폭이 약간 줄어든 것으로 보이나, 큰 차이는 없는 것으로 나타났음.
- 이는 탄산화에 의한 시험체 표면부의 공극구조가 밀실해진 결과로 판단됨.

- 전체적으로 동결융해 시험 결과, 그림에서 보는 바와 같이 Plain보다 STS를 혼입한 모르타르의 경우 상대 동탄성계수가 동결융해 사이클에 따라 좀 더 감소되지만 300cycle에서 모든 시험체가 88%이상의 값을 나타내고 있음. 따라서, STS를 혼입한 경우 OPC를 사용한 건설 재료의 내구성과 유사한 수준의 내구성을 확보할 수 있는 것으로 판단됨.



[그림 3-48. 탄산화에 의한 STS 혼입 모르타르의 동결융해 평가 결과]

자. γ -C₂S 함유 제철슬래그의 경량기포 콘크리트 제조 기술 개발

(1) 탄소포집 Foam 복합체 기초 연구

□ 탄소포집 Foam 복합체 재료

- 본 연구에서는 탄소포집 Foam 복합체 제조를 위해, γ -C₂S 함량이 높은 스테인리스 환원 슬래그 STS 슬래그를 사용하였으며, 화학성분과 밀도를 다음 표와 같이 나타내었음.

[표 3-13. STS 슬래그의 화학성분 및 물리적 특성]

Chemical Compositions (%)												Density (cm ³ /g)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MnO	Sum	
54.3	17.7	6.4	3.0	9.2	2.8	0.9	0.2	0.1	0.4	0.5	99.5	2.91

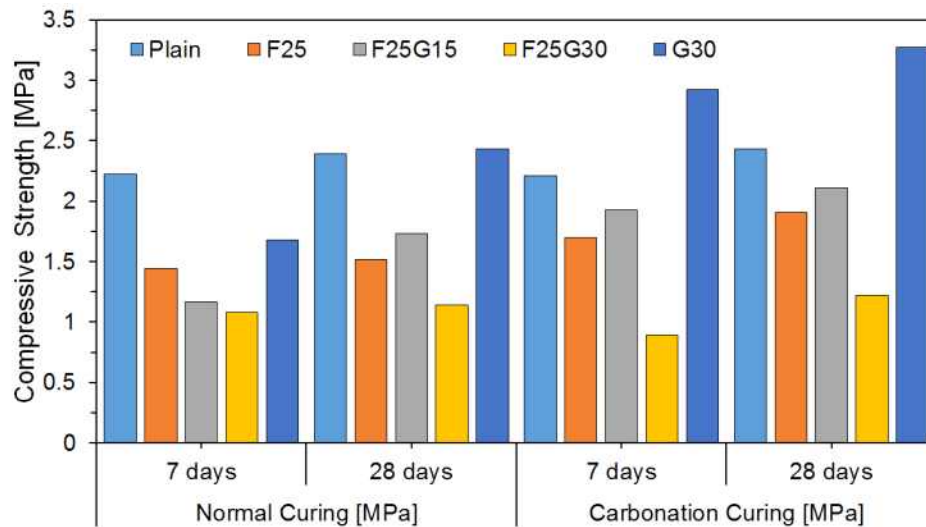
□ 탄소포집 Foam 복합체 기초배합

- 다음은 기능성 탄소포집 Foam 복합체의 배합표를 나타내고 있으며, OPC를 기반으로 플라이애시(FA), γ -C₂S가 함유한 STS 슬래그 치환율을 변수로 하고 있음. 플라이애시와 STS 슬래그를 OPC 대비 부피 치환하였음.
- FA와 STS 슬래그의 경우 기능성 재료(제올라이트, 활성탄소, 이산화티탄 분말)과 비교하여 소포되는 특성을 거의 보이지 않았음.

[표 3-14. 탄소포집 Foam 복합체 배합표]

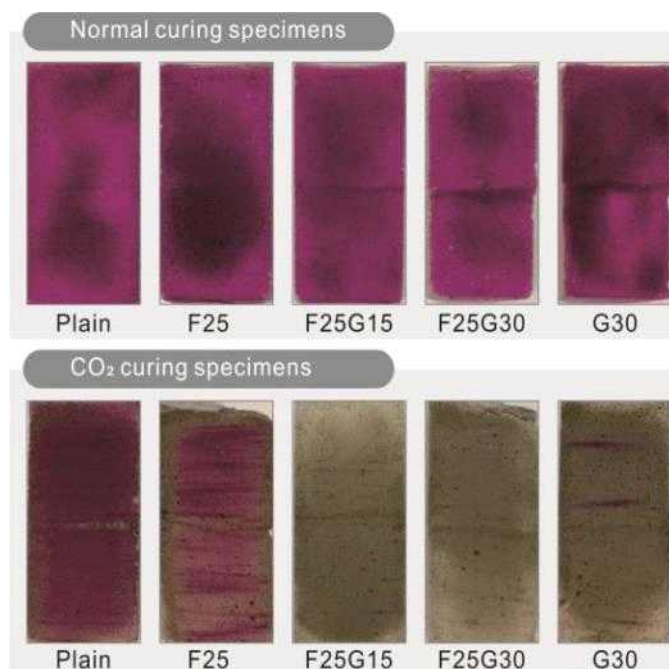
Specimens	W/B (-)	Unit Binder (kg/m ³)	Binder ratio (Vol.%)			Foaming ratio (%)	Slurry density(g/m ³)
Plain	0.3	400	100	-	-	69.24	578.6
F25			75	25	-	68.76	578.2
F25G15			60	25	15	68.73	578.2
F25G30			45	25	30	68.69	573.2
G30			70	-	30	69.17	573.6

- 탄산화 양생 유무에 대한 영향을 살펴보았으며 탄산화 양생조건은 상대습도 $60\pm 10\%$, 온도 $20\pm 10^\circ\text{C}$, CO_2 농도 $5\pm 1\%$ 에서 진행되었음.
- 탄소포집 기능성 Foam 복합체의 탄산화 양생에 따른 기건 밀도 및 압축강도 측정결과, 탄산화 양생에 의해 STS 슬래그 혼입량이 많은 G30의 경우 압축강도 증가가 가장 크게 나타남.



[그림 3-49. 탄소포집 Foam 복합체의 탄산화 양생에 의한 밀도 및 압축강도 결과]

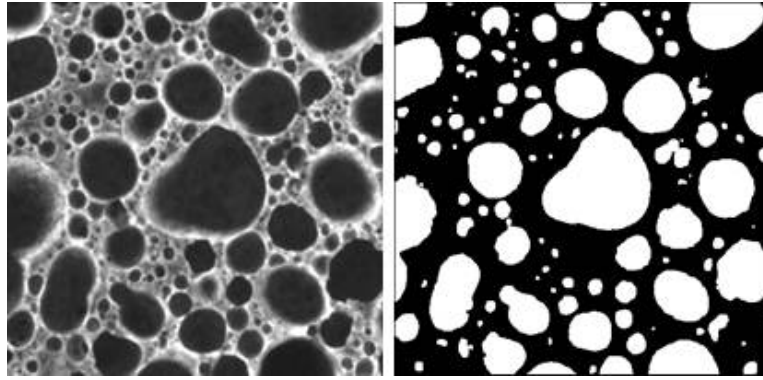
- 다음 그림 3-50은 탄소포집 Foam 복합체의 단면을 절단한 뒤 페놀프탈레인 용액을 도포하여, 탄산화된 영역을 나타내고 있는 것임. 붉은 색은 비 탄산화 영역을 나타내고 있으며, 붉은색을 띠고 있지 않은 영역은 탄산화된 영역을 나타내고 있음.
- STS 슬래그가 혼합된 시험체일수록 탄산화 진행정도가 뚜렷한 것을 확인 할 수 있음.



[그림 3-50. 탄소포집 Foam 복합체의 페놀프탈레인 용액에 의한 탄산화 영역]

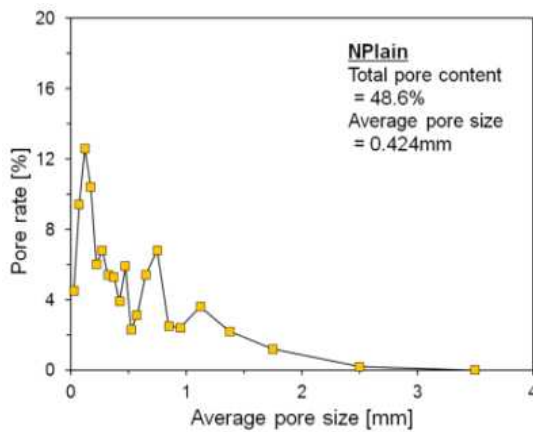
□ Foam 복합체의 탄산화에 의한 이미지 분석

- 다음 그림은 광학현미경에 의한 기포콘크리트 사진과, 이 사진을 이용하여 이미지 분석에 의해 공극율을 측정에 사용된 사진을 나타내고 있음. 그림에서 보는 바와 같이 흰색으로 표현된 부분이 공극이며, 이러한 공극의 개수 및 직경을 산출하여 공극 크기에 대한 분포를 산정하였음.

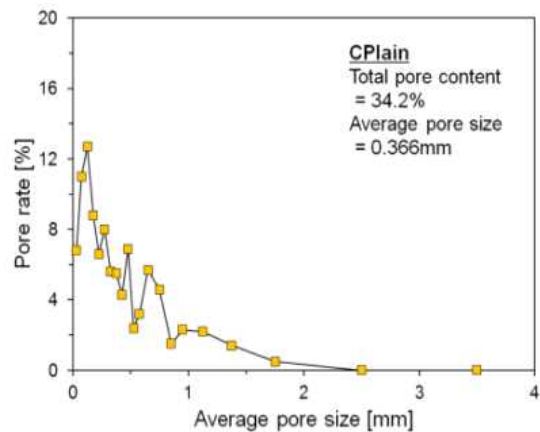


[그림 3-51. 기포콘크리트의 광학현미경 사진 및 이미지 분석사진]

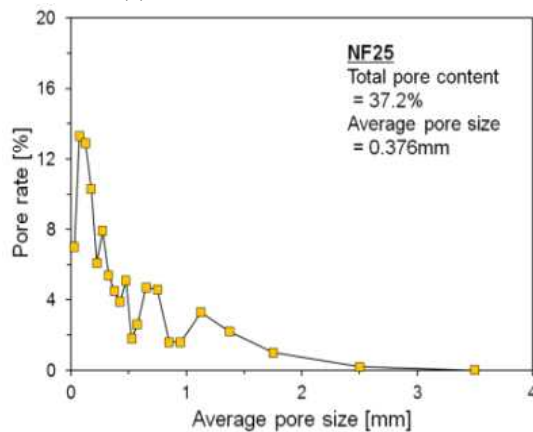
- 이미지 분석에 의한 공극분포 분석결과 탄산화 양생에 의해서는 그 경향을 찾아보기가 어려우며, 이는 탄산화 양생에 의한 생성물이 마이크로 영역이 아닌 매크로 영역에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단됨.



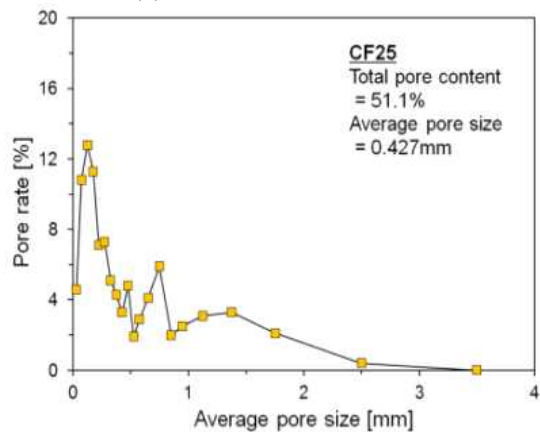
(a) Plain-Before Carbonation



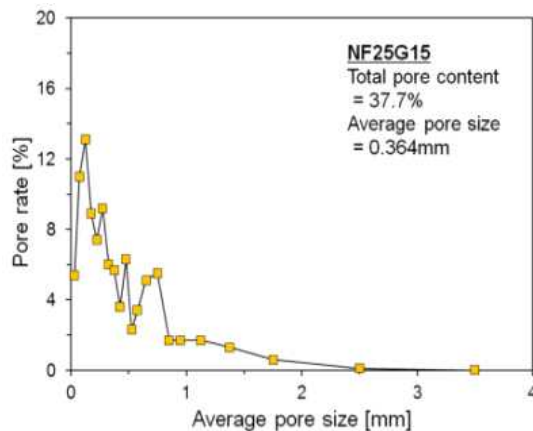
(b) Plain-after Carbonation



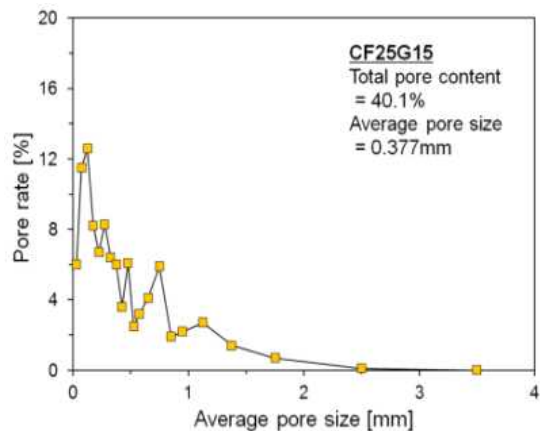
(c) F25-Before Carbonation



(d) F25-after Carbonation

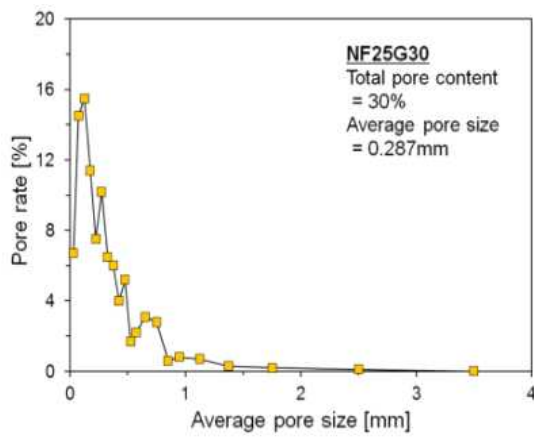


(e) F25G15-Before Carbonation

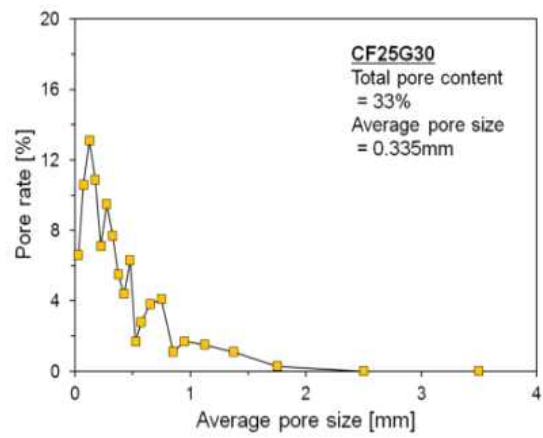


(f) F25G15-after Carbonation

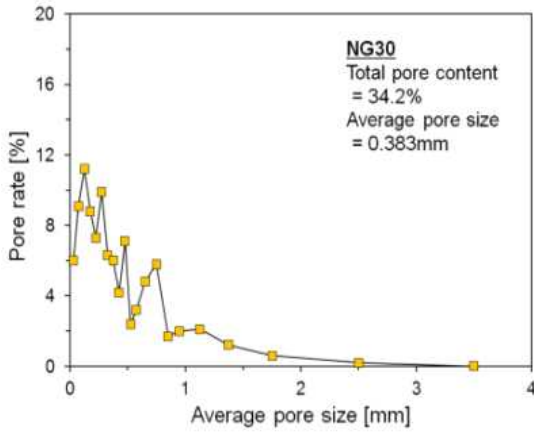
[그림 3-52. Foam 복합체의 이미지분석에 의한 공극분포(Plain F25 F25G15)]



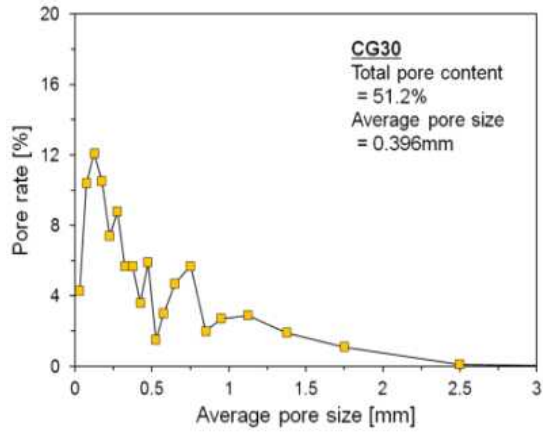
(a) F25G15-Before Carbonation



(b) F25G15-after Carbonation



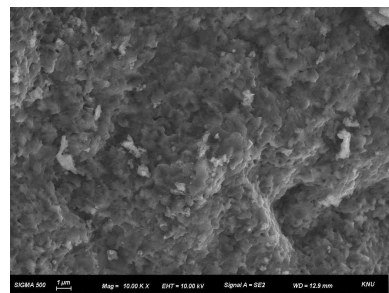
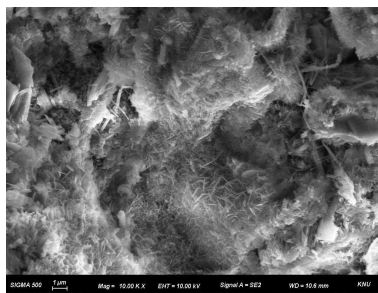
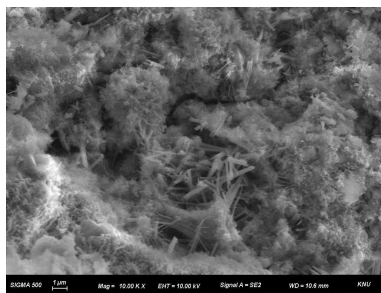
(c) F25G15-Before Carbonation



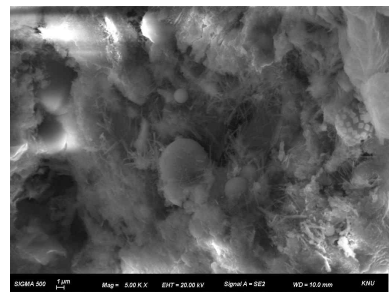
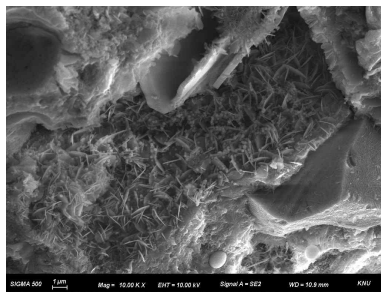
(d) F25G15-after Carbonation

[그림 3-53. Foam 복합체의 이미지분석에 의한 공극분포(F25G30 G30)]

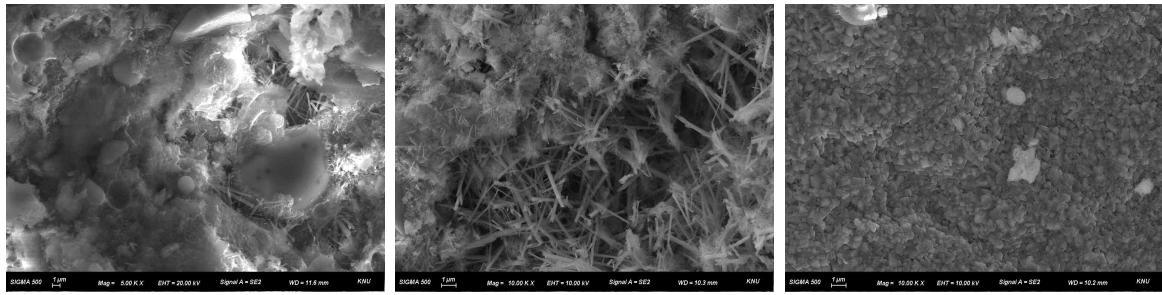
- 다음 그림은 탄소포집 Foam 복합체의 탄산화 전후의 SEM 이미지를 나타내고 있음. 왼쪽부터 두 번째까지 탄산화전의 매트릭스의 이미지이며, 세 번째 이미지는 탄산화 양생이후의 상부 매트릭스의 이미지임. 시멘트의 일반적인 수화생성물외에 탄산화 양생에 의한 추가적인 생성물로 Calcite가 주로 나타난 것을 확인할 수 있음.
- SEM 이미지에서 알 수 있듯 Plain과 F25의 경우 탄산화에 의한 생성물의 결정이 뚜렷하게 나타나지 않았으며, STS 슬래그가 혼입된 경우 탄산화에 의한 calcite 생성물이 명확히 나타남.



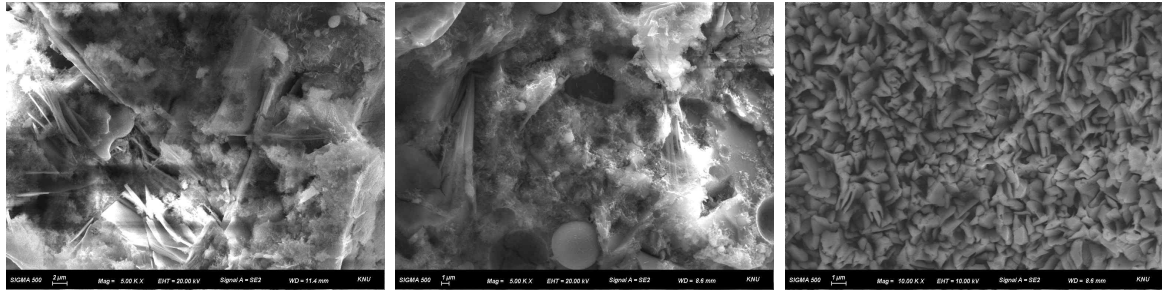
Plain



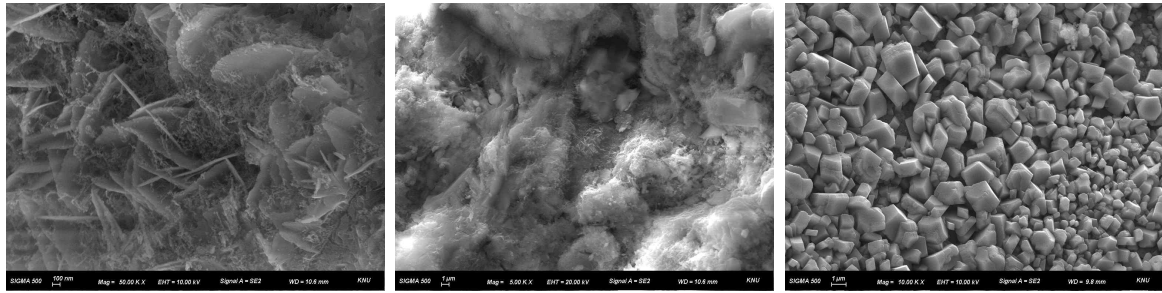
F25



F25G15



F25G30

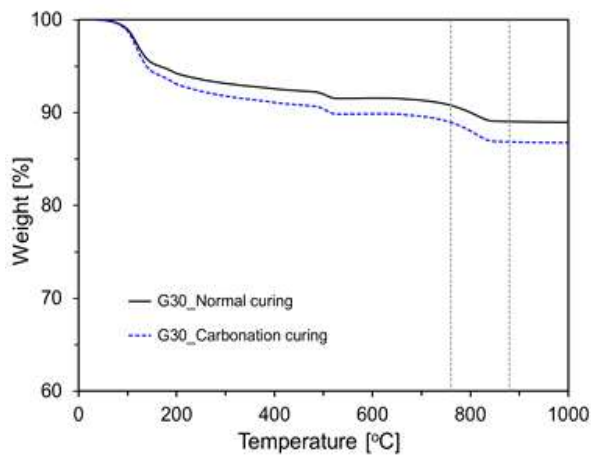


G30

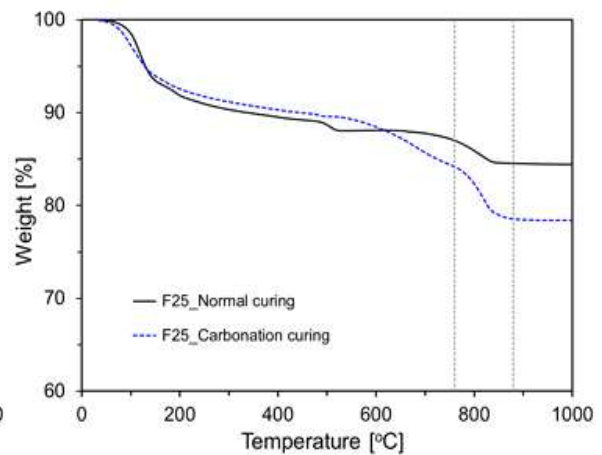
[그림 3-54. 탄소포집 Foam 복합체의 SEM 이미지 분석]

□ Foam 복합체의 탄산화에 의한 TG-DTA 분석

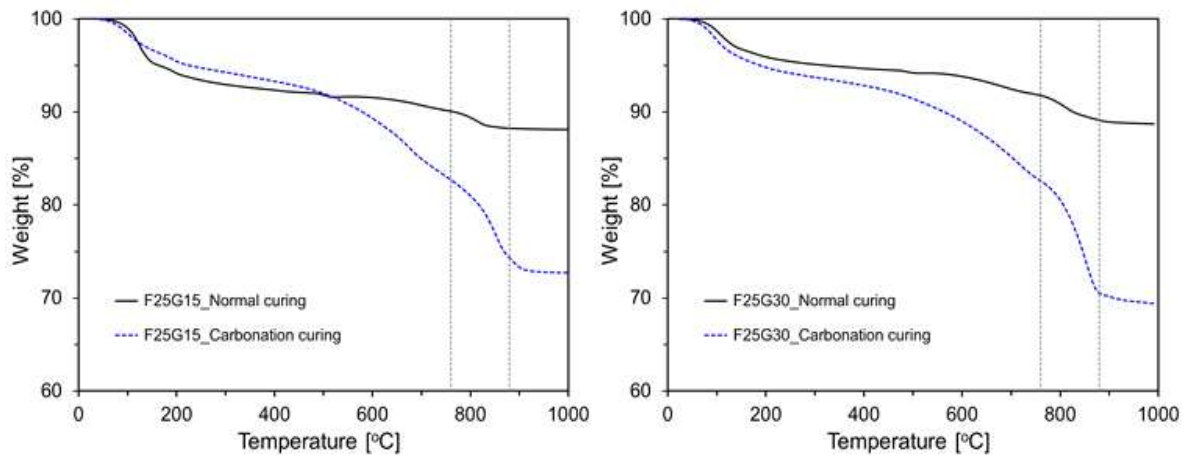
- 다음은 STS 슬래그를 함유한 Foam 콘크리트의 열분석에 의한 결과를 나타내고 있음.
- 탄산화에 의해 Plain의 경우 탄산화 양생에 의한 CO_2 uptake량이 크지 않게 나타났음. F25의 경우 Plain에 비해 CO_2 uptake량이 크게 증가하였음. 이는 기존의 플라이애시가 탄산화에 취약하다는 연구결과와 일치하는 결과임.
- STS 슬래그를 함유한 시험체(F25G15, F25G30, G30)의 경우 CO_2 uptake량이 크게 증가하였음.
- 특히 F25G30의 경우 Foam 콘크리트 단위 무게당 12% 이상의 CO_2 uptake 성능을 보였음.



(a) Plain

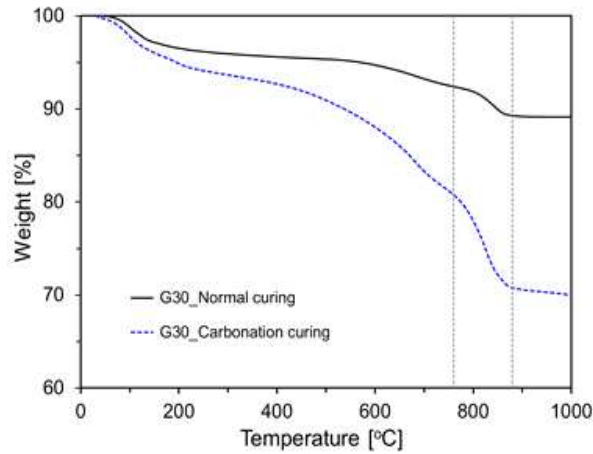


(b) F25



(c) F25G15

(b) F25G30



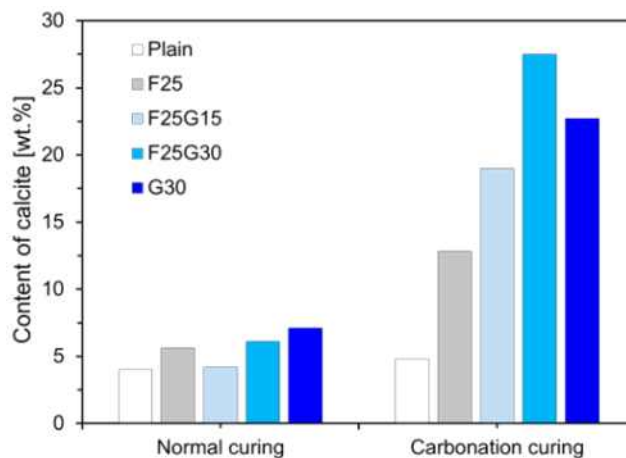
(e) G30

[그림 3-55. TG-DTA 분석을 통한 탄산화에 의한 Foam 복합체의 Calcite 함량, 7days CO₂ Curing]

- 다음 표는 상기의 열분석에 의한 결과를 토대로 탄산화 양생에 의한 calcite 생성량을 정량한 결과임. 표에서 알 수 있듯이 F25G30의 경우 탄산화에 의해 약 21% 정도 calcite가 증가한 것을 알 수 있음.

[표 3-15. TG-DTA 분석을 통한 탄산화에 의한 Foam 복합체의 Calcite 함량, 7days CO₂ Curing]

	Calcite contents [wt.% by sample]				
	Plain	F25	F25G15	F25G30	G30
Normal Curing	4	5.6	4.2	6.1	7.1
Carbonation Curing	4.8	12.8	19	27.5	22.7



[그림 3-56. 탄산화 양생에 의한 calcite 생성량]

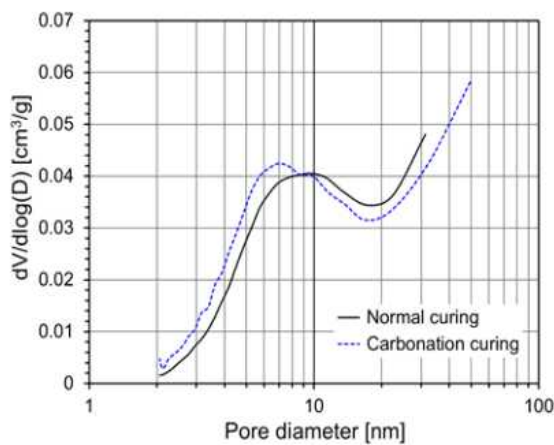
- 표 3-16은 상기의 Calcite 생성량을 토대로 각각의 Foam 복합체 CO₂ uptake량을 나타낸 결과임. 표에서 알 수 있듯이 F25G30의 경우 17.31 CO₂ g/100g of binder로 이산화탄소 포집 성능이 가장 우수하게 나타남.

[표 3-16. TG-DTA 분석을 통한 탄산화에 의한 Foam 복합체 CO₂ uptake, 7days CO₂ Curing]

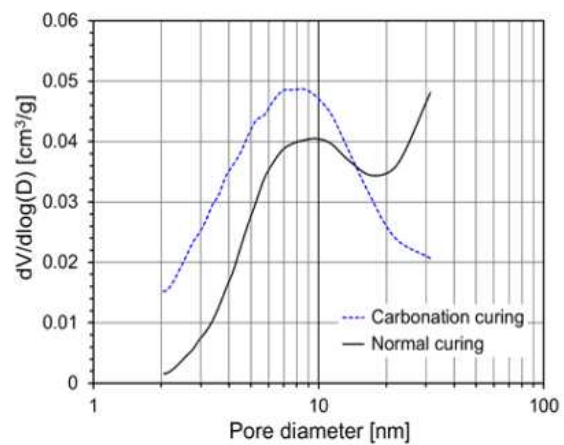
	CO ₂ uptake [wt.%]				
	Plain	F25	F25G15	F25G30	G30
Carbonation Curing	3.02	8.06	11.96	17.31	14.29

□ Foam 복합체의 탄산화에 비표면적 분석

- 다음 그림은 BET 측정기기 분석에 의한 탄산화에 의한 공극 크기 분포 영향을 나타내고 있음. Plain의 경우 그림에서 보는 바와 같이 탄산화 전/후 공극 크기 분포가 크게 변화하기 않았음.
- F25의 경우 Plain에 비해 10nm이하의 공극이 더 많이 생성됨을 확인하였음.



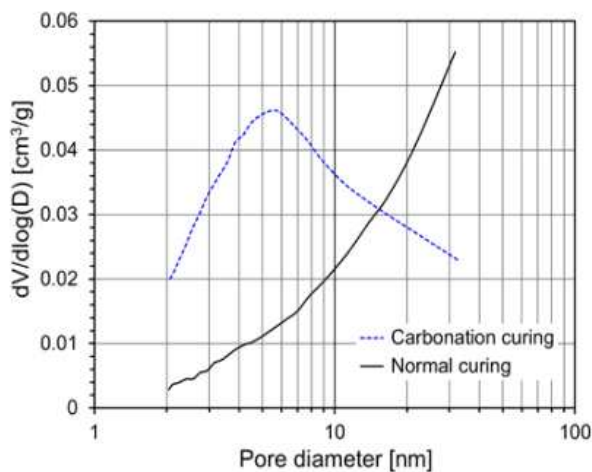
(a) Plain



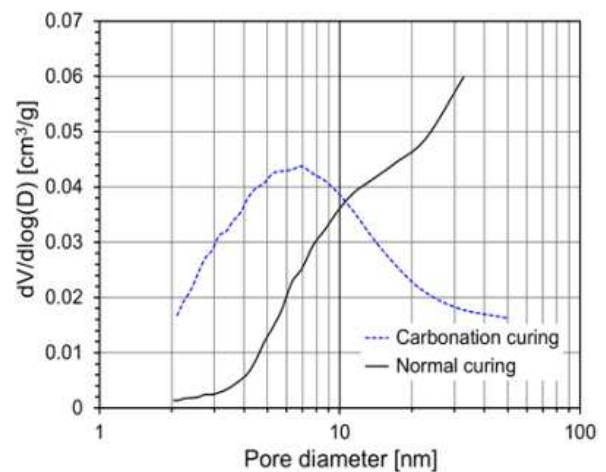
(b) F25

[그림 3-57. Foam 탄산화에 의한 변수별 공극크기 변화]

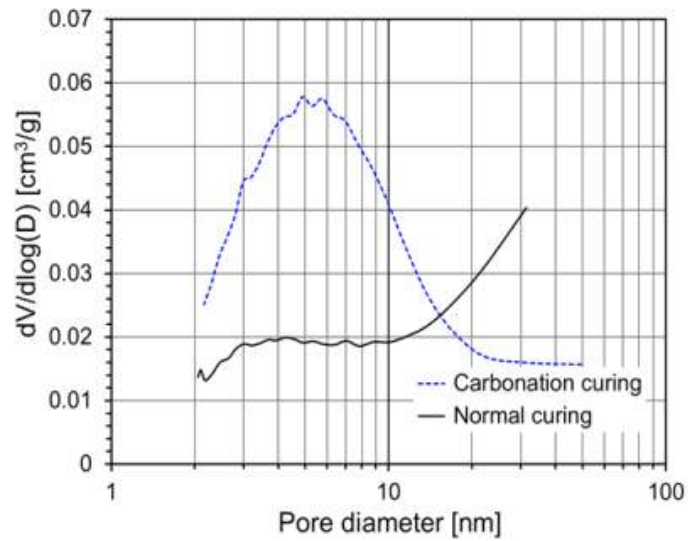
- STS 슬래그를 혼입한 F25G15, F25G30, G30의 경우 이러한 경향이 더욱 뚜렷이 나타나고 있으며, 이는 탄산화 양생에 의해 반응 생성물인 calcite가 기존의 수화생성물 표면에 생성되어 공극의 크기를 미세하게 만든 것으로 판단됨.



(c) F25G15

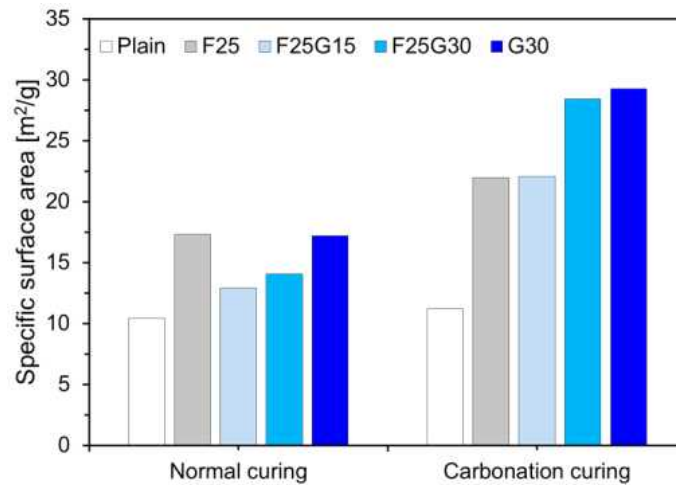


(b) F25G30



(e) G30

[그림 3-58. Foam 탄산화에 의한 변수별 공극크기 변화]



[그림 3-59. Foam 콘크리트의 탄산화 양생에 의한 비표면적]

차. STS 슬래그 혼입 건설재료의 환경성 평가

- 본 연구 과제를 통해 개발되는 탄소포집 STS 슬래그 혼입 바인더의 환경유해성 평가를 위해 폐기물공정시험기준(환경부고시 제 2011-3호)에 따라 시험을 수행하였으며, 실험 결과 아래와 같이 모두 환경성에 영향이 없는 것으로 나타났음.

[표 3-17. STS 폐기물공정시험기준에 의한 결과]

시험항목		단위	기준치	정량한계	시험결과
납(Pb)		mg/L	3.0	0.04	0.003
6가크롬(Cr ⁶⁺)			1.5	0.01	불검출
구리(Cu)			3.0	0.008	0.22
카드뮴(Cd)			0.3	0.002	불검출
비소(As)			1.5	0.005	불검출
수은(Hg)			0.005	0.0005	불검출
시안(CN)			1.0	0.01	불검출
유기인 화합물	이피엔		1.0	0.0005	불검출
	파라티온	불검출			
	메틸디메톤	불검출			

	다이아지논				불검출
	펜토에이트				불검출
	트리클로로에틸렌		0.3	0.008	불검출
	테트라클로로에틸렌		0.1	0.002	불검출
	기름성분	%	5.0	0.1	불검출

- ☐ 또한 토양오염공정시험기준(환경부고시 제 2009-255호)에 따라 시험을 수행하였으며, 실험 결과 아래와 같이 모두 환경성에 영향이 없는 것으로 나타났음.

[표 3-18. STS 토양오염공정시험기준에 의한 결과]

시험항목	단위	토양오염 우려기준			정량한계	시험결과
		1지역	2지역	3지역		
카드뮴(Cd)	mg/kg	4	10	60	0.02	3.22
구리(Cu)		150	500	2000	0.03	불검출
비소(As)		25	50	200	0.25	불검출
수은(Hg)		4	10	20	0.01	불검출
납(Pb)		200	400	700	0.2	0.03
6가크롬(Cr ⁶⁺)		5	15	40	0.5	9.62
아연(Zn)		300	600	2000	0.07	불검출
니켈(Ni)		100	200	500	0.35	12.48
불소		400	400	800	10	4.58
유기인화합물		10	10	30	0.05	불검출
폴리클로리네이티드비페닐		1	4	12	0.05	불검출
시안		2	2	120	0.01	불검출
페놀류		4	4	20	0.02	불검출
벤젠		1	1	3	0.1	불검출
톨루엔		20	20	60	0.1	불검출
에틸벤젠		50	50	340	0.1	불검출
크실렌		15	15	45	0.1	불검출
석유계총탄화수소(TPH)		500	800	2000	10	불검출
트리클로로에틸렌(TCE)		8	8	40	0.1	불검출
테트라클로로에틸렌(PCE)		4	4	25	0.1	불검출
벤조(a)피렌		0.7	2	7	0.05	불검출

카. STS 슬래그를 활용한 이산화탄소 저감량

- ☐ 본 연구과제를 통해 개발되는 탄소포집 STS 슬래그는 보도블록, 방음벽 등 건설제품의 Carbon capture binder에 활용될 수 있음. 이에, (1) 콘크리트 보도블록에 사용되는 시멘트를 STS 슬래그로 대체함에 따른 온실가스 저감량과 (2) 보도블록의 CO₂ 흡수에 따른 온실가스 저감량을 계산함.

(1) 보도블록의 CO₂ 흡수에 따른 온실가스 저감량

- 본 연구를 통해 개발되는 Carbon capture binder의 CO₂ 흡수성능 : 0.17 CO₂ g/g of binder
- 콘크리트블록 시장 : 2014년 기준 2,580 억(조달청 투수블록 계약금액 기준)
- 콘크리트 블록 6,000 원/장

- ※ 조달청 자료 : 6,000원/장 (블록 1장 0.6m×0.6m×0.1m)
- 전체 콘크리트 블록 사용 물량
 - ※ 조달청 자료 : 2,580억/6,000원=43,000,000 장
- 콘크리트 블록 1장의 용적 0.6m×0.6m×0.1m=0.036m³
- 콘크리트 블록 1m³ 당 180kg의 시멘트 사용
 - ※ 0.036m³×180kg/m³ = 콘크리트 블록 1장당 시멘트 6.48kg 사용; Carbon capture binder 대체
- 콘크리트 블록 전체 Carbon capture binder사용량
 - ※ 43,000,000장×6.48kg=Carbon capture foam binder 278,640 ton
- Carbon capture foam binder에 의한 온실가스 저감량
 - ※ 시멘트 278,640 ton×0.17= CO₂ 47,369 ton_ 흡수성능계수 0.17(Carbon capture binder 1ton당 0.12ton의 CO₂ 흡수)
- 콘크리트 블록 시장 매출 250,000,000원 적용 시 전체 콘크리트 블록 시장의 0.097%
- 시멘트 전량을 Carbon capture foam binder 대체
 - ※ 온실가스 배출 저감량 = 47,369 ton CO₂ capture × 0.097% = **45.9 TCO₂ capture/year**

(2) 보도블록에 사용되는 시멘트를 STS 슬래그로 대체함에 따른 온실가스 저감량

- 콘크리트 블록 시장 : 2014년 기준 2,580 억(조달청 투수블록 계약금액 기준)
- 콘크리트 블록 6,000 원/장
 - ※ 조달청 자료 : 6,000원/장 (콘크리트 블록 1장 0.6m×0.6m×0.1m)
- 전체 콘크리트 블록 사용 물량
 - ※ 조달청 자료 : 2,580억/6,000원=43,000,000 장
- 콘크리트 블록 1장의 용적 0.6m×0.6m×0.1m=0.036m³
- 콘크리트 블록 1m³ 당 180kg의 시멘트 사용
 - ※ 0.036m³×180kg/m³ = 콘크리트 블록 1장당 시멘트 6.48kg 사용
- 콘크리트 블록 전체 시멘트 사용량
 - ※ 43,000,000장×6.48kg=시멘트 278,640 ton
- 시멘트에 의한 온실가스 배출량
 - ※ 시멘트 278,640 ton×0.8= CO₂ 222,912 ton_ 배출계수 0.8(시멘트 1ton당 0.8ton의 CO₂ 배출)
- 콘크리트 블록 시장 매출 250,000,000원 적용 시 전체 콘크리트 블록 시장의 0.097%
- 시멘트 전량을 STS 슬래그로 대체
 - ※ 온실가스 배출 저감량 = 222,912 ton CO₂ × 0.097% = **216.2 TCO₂/year**

제4장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

○ 연구개발 내용

A. ▪ CO₂ 영구포집 성능향상 바인더 문헌조사

- 기존 시멘트계 재료의 탄소포집 및 메커니즘에 분석 및 국내외 제철슬래그 활용하여 탄소영구포집관련 기술 및 제품에 대한 문헌조사 완료(연차실적 보고서 내 수록)

▪ CO₂ 영구포집 성능평가 방법(안)

- CO₂ 포집성능 평가를 위해, 원재료 성능 및 원재료 혼입 시멘트 복합체의 CO₂ 포집능력에 대한 정량적 평가가 가능한 평가방법(안) 제시(연차실적 보고서 내 수록)

▪ 제철슬래그활용 CO₂ 저장성능

- STS 혼입 CO₂ 포집성능을 재령에 따라 정량적으로 평가분석 완료(연차실적 보고서 내 수록)

▪ CO₂ 영구포집 성능향상을 위한 Blain

- 분말도에 따른 CO₂ 포집평가를 위한 Blain 시험분석 완료

▪ 영구포집 성능향상 제철슬래그활용 CO₂ 저장성능

- STS 혼입 CO₂ 포집성능을 재령에 따라 정량적으로 평가분석 완료(연차실적 보고서 내 수록)

B. ▪ CO₂ 양생 강도증진 바인더의 응결

- STS가 수화에 미치는 영향을 분석하기 위해, STS 바인더를 혼입한 페이스트의 응결/종결시간을 정량적으로 분석 완료

▪ STS 바인더 혼입 페이스트 압축강도

- STS 혼입 페이스트의 CO₂ 양생에 따른 물리적 성능 향상을 판단하기 위해, 압축강도를 평가하였음.

▪ STS 바인더 혼입 페이스트의 건조수축

- 탄산화에 의한 STS 혼입 모르타르의 건조수축 영향 분석 STS 슬래그 치환량이 증가함에 따라 건조수축이 감소하는 것으로 나타남.

▪ 제철슬래그 바인더의 CO₂ 저장성능

- STS 바인더의 CO₂ 포집성능을 재령에 따라 정량적으로 평가분석(연차실적 보고서 내 수록)

▪ STS 혼입 경량기포 콘크리트의 밀도

- 탄소포집 기능성 Foam 복합체의 탄산화 양생에 따른 밀도 측정결과, STS가 혼입된 시험체일수록 탄산화 진행정도가 뚜렷하여 밀도가 증가하는 경향이 나타남.

○ 평가방법

- 연차실적 보고서 내 해당 내용 확인
 - 공인시험성적서를 통한 목표치 달성여부 평가
-

구분	핵심성과 (CTE)		단위성과		성과점검기준							양적 성과 건수	
					질적 성과지표		목표치	달성치	측정방법	검증방법	가중치		달성도
주관	A	CO ₂ 영구포집 성능향상 바인더	A-1	CO ₂ 영구포집 제철슬래그	①	문헌조사	1건	1건	문헌분석 보고서	보고서유무	5	100%	특허: 출원 2건 등록 0건 논문: 4건
					②	성능평가 방법(안)	1건	1건	평가방법(안) 작성여부	보고서유무	10	100%	
					③	원재료 CO ₂ 저장성능	≥10 CO ₂ /100g of binder	13.4	자체평가	보고서유무	15	100%	
			A-2	CO ₂ 영구포집 성능향상 기술	①	Blain	2500cm ² /g	2900	KS L 5106	공인성적서	5	100%	
					②	원재료 CO ₂ 저장성능	≥20 CO ₂ /100g of binder	22.1	자체평가	보고서유무	15	100%	
	B	CO ₂ 양생을 통한 강도증진 콘크리트용 바인더	B-1	CO ₂ 양생 강도증진 바인더	①	응결(종결)	8시간	7.9시간	KS L ISO 9597	공인인증 성적서	5	100%	특허: 출원 1건 등록 0건 논문: 4건
					②	압축강도 (CO ₂ 5%조건)	≥42MPa	43.9MPa	KS F 2405		10	100%	
					③	건조수축 (페이스트)	1200μm	850μm	KS F 2595		5	100%	
			B-2	제품 적용기술	①	바인더 CO ₂ 저장성능	≥14 CO ₂ /100g of binder	17.31	자체평가	보고서유무	20	100%	
②	밀도(경량기포)	≤0.8 g/cm ³			0.598	KS L 5110	공인성적서	10	100%				
계											100%	100%	특허: 출원 3건 등록 0건 논문: 8건 (8건중 2건 심사중)

2. 관련 분야 기여도

○ STS 슬래그를 활용한 CO₂ 영구포집 바인더는 대기 중 온실가스 저감을 위한 새로운 원천기술이며 건설제품의 가치를 높여 고부가가치 창출에 기여 가능함. 또한, STS의 재활용을 통한 자원이용의 효율성을 증대할 수 있음.

- 재활용률이 낮은 STS 슬래그의 건설재료 활용에 따른 폐기물 처리비 절감
- 산업폐기물의 고부가가치 활용으로 인한 재료비 30% 절감
- 신기술 정립에 따른 유럽 등 해외에 CCU 시장 개척을 통한 수출증대
- 건설분야의 CCU기술 활용을 통한 국가온실가스 감축목표 달성에 기여

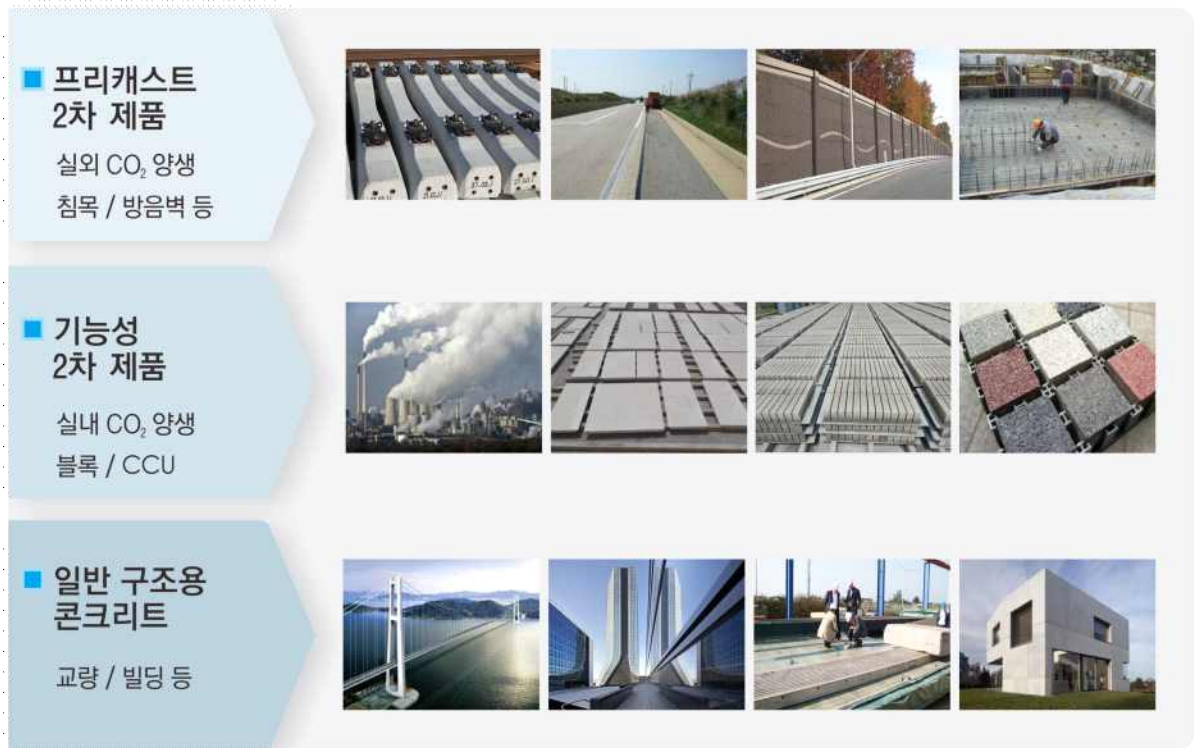
○ CO₂ 양생을 통한 강도증진 콘크리트용 바인더는 다양한 제품에 활용 가능성이 높음.

- 실외 온실가스 저감을 위한 프리캐스트 2차 제품에 적용 가능(도로, 침목, 방음벽 등)
- 발전소 등 이산화탄소 발생원의 온실가스 저감을 위한 기능성 2차 제품에 적용(블록 등)
- 일반 구조용 콘크리트 재료로의 활용 증대(교량, 빌딩 등)

제5장 연구개발성과의 활용 계획

1. 연구결과의 활용방안

- (1) CO₂영구포집, CO₂양생 콘크리트용 바인더 기술은 양생방법에 의해 구분될 수 있음.
- (2) 기술적 측면소정의 역학적 특성을 갖고 있는 상태에서 1)실외환경(도로 등)에서의 이산화탄소와 반응하여 저장 및 역학적 성능을 강화하는 제품과, 2)발전소 등의 이산화탄소 발생원에서 프리캐스트 2차 제품을 직접 양생하여 제품을 생산하는 방법으로 구분될 수 있음.



[그림 5-1. 최종성과물의 활용방안]

2. 기대성과 및 파급효과

제철슬래그 활용 탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술은 기본적으로 자원순환형 사회기반 구축에 이바지하며, 기존의 1차원적인 건설재료로의 활용보다는 기능적인 측면의 강조(CCU)를 통해 고부가가치의 제품 개발 등 활용 가능성이 상당히 큼.

(1) 기술적 측면

- 제철슬래그 활용 탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술 개발을 통한 국제 경쟁력 강화 및 시장 선도
 - 현재 스테인리스 정련로 (STS)를 이용한 탄소의 영구 포집 및 이를 이용한 건설재료로의 활용기술은 초기 연구단계 수준으로 이 연구개발을 통하여 CCU(Carbon Capture Utilization) 건설재료 분야와 관련된 세계 시장 선도가 가능할 것으로 판단
 - CO₂ 영구포집 기술과 2차 건설제품 적용 기술 연계를 통한 독자적 국내기술 확보
- 산업폐기물 / 탄소포집 / 건설재료 재료 분야 간의 기술 융합을 통한 신시장 창출
 - 기존 CCU의 건설재료 적용에 대한 단점을 해결함과 동시에 성능 향상을 통한 신시장 창출 가능
 - 산업폐기물을 활용한 CCU 연구 분야의 다양화로 국내 관련 R&D 분야의 활성화 가능
 - 재활용 건설재료 평가기술 및 기반기술 확립

(2) 경제적·산업적 측면

- ☐ 산업폐기물의 고부가가치 활용으로 인한 생산업체의 이익 발생
 - 우리나라와 같이 자원이 부족한 경우, 수입저감효과 및 자원부국의 전략 무기화의 대응책으로 활용가능
 - 해당 산업의 활성화에 따른 고용창출 효과
- ☐ 다양한 CCU 건설 구조물의 적용가능 및 사용처 확대
 - 도로공사, 철도공사, 터널공사를 수행하는 수요처와 협력 및 적용 확대 추진 가능
 - CO₂ 대량 발생지역(도로, 터널, 철도 등)에 적용 가능 → 도로포장, 터널라이닝, 블록, 침목 등
- ☐ 향후 첨단소재 분야와 융합을 통한 신기술 초석 마련
 - CO₂ 양생을 통한 시멘트 복합체 장기내구 성능 향상
 - CO₂ 저장효율 증대를 위한 경량기포 콘크리트 제조 성능 향상
- ☐ 본 기술 개발은 재료 및 폐기물 처리비의 절감을 기대할 수 있음.
 - 기존 바인더의 대체제로 STS 슬래그를 사용함에 따라, 원재료 비용 절감 기대
 - 재활용률이 낮은 STS 슬래그의 건설재료 활용을 통해 폐기물 처리비 절감 가능

(3) 사회적 측면

- ☐ 자원의 재활용률 향상, 활용 기술개발 및 지원으로 환경보전과 국가경제의 지속가능한 발전에의 이바지
 - 산업폐기물의 재활용으로 인한 환경적인 개선 효과와 골재 재활용자원 확보
- ☐ 건설분야의 CCU기술 활용을 통한 국가온실가스 배출목표 달성에 기여

제6장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

The hardening behavior of γ -C₂S binder using accelerated carbonation

Author

Xuemao Guan, Songhui Liu, Chunhua Feng,
Man Qiu

Keyword

γ -C₂S binder, CO₂ capture, Strength

- Portland Cement와 γ -C₂S binder 혼입 페이스트의 강도 비교를 통한 Carbon Capture 비교
- γ -C₂S binder의 압축강도, 반응물, CO₂ uptake량 분석을 통한 Carbon Capture 분석
- γ -C₂S와 β -C₂S의 형성과정 및 형성온도 분석

Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties

Author

Rafael M. Santos, Jens Van Bouwel,
Ellen Vandeveld, Gilles Mertens,
Jan Elsenb, Tom Van Gervena

Keyword

Mineral carbonation; Stainless steel slags ; CO₂

- Argon Oxygen Decarburization(AOD)에 의한 슬래그에 혼입되어 있는 γ -C₂S가 충분한 표면적을 제공하기 때문에 광물탄산화에 이상적임을 언급
- 탄산화에 영향을 받는 변수를 연구하여, γ -C₂S가 탄소 포집을 최대로 할 수 있는 최적조건 분석
- CO₂의 uptake량 분석을 통하여 Calcite 정량 분석

Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO₂-sequestering construction material

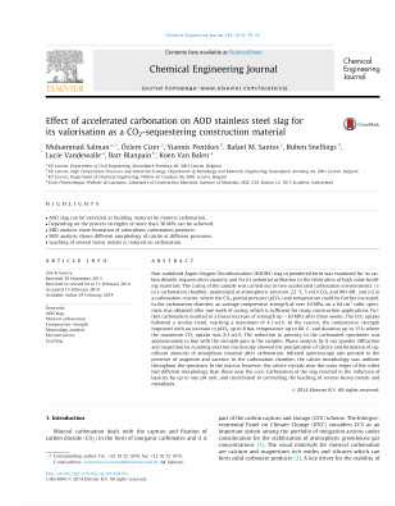
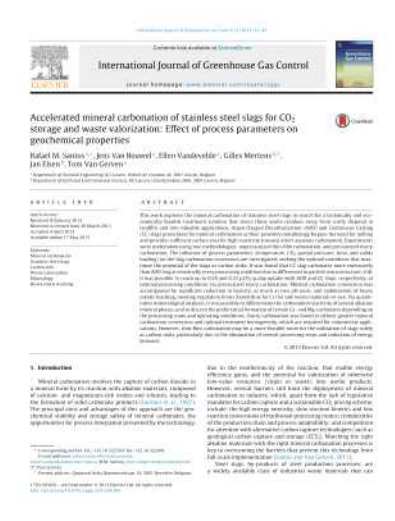
Author

Muhammad Salman, Ozlem Cizer, Yiannis Pontikes,
Rafael M. Santos, Ruben Snellings,
Lucie Vandewalle, Bart Blanpain, Koen Van Balen

Keyword

STS 슬래그; Mineral Carbonation; Microstructure

- 탄산화 양생 시험체의 공극 감소에 따라 압축강도, X-ray Powder diffraction 분석
- 탄산화양생과 표준양생을 통하여 CO₂ Capture를 CO₂ uptake 분석
- 탄산화 챔버 양생시 생성되는 Calcite의 Microstructure 분석



제7장 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	■ 일반과제 (공개)
---------	-------------

제8장 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

해당사항 없음

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

해당사항 없음

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	특허 출원	저시멘트 결합재 조성물 및 상기 조성물을 이용한 이산화탄소 포집 성형체의 제조방법	가천대 학교	-	대한민국	-	2017.09.19.	단독	-
2	특허 출원	순환유동층보일 러 애시를 이용한 무시멘트계 결합재 조성물 및 그 제조방법	가천대 학교	-	대한민국	-	2017.09.28.	단독	-
3	특허 출원	미세먼지 제거를 위한 콘크리트 조성물 및 이를 포함하는 콘크리트 패널	가천대 학교	-	대한민국	-	2018.10.17.	단독	-
4	논문	Super absorbent polymers as internal curing agents in alkali activated slag mortars	가천대 학교	-	영국	3.485	2017.10.28.	단독	SCI(E)
5	논문	Hydration Properties of STS-Refining Slag-Blended Blast Furnace Slag Cement	가천대 학교	-	미국	1.372	2018.04.17.	중복	SCI(E)
6	논문	Development of non-sintered zero-OPC binders using circulating fluidized bed combustion ash	가천대 학교	-	영국	3.485	2018.10.02.	중복	SCI(E)

7	논문	Development of carbon-capture binder using stainless steel argon oxygen decarburization slag activated by carbonation	가천대학교	-	미국	5.651	2018.10.05.	단독	SCI(E)
8	논문	Influence of internal curing on the pore size distribution of high strength concrete	가천대학교	-	영국	3.485	2018.10.15.	단독	SCI(E)
9	논문	Low-cycle flexural fatigue behavior of concrete beam reinforced with hybrid frp-steel rebar	가천대학교	-	미국	0.87	2018.11.04.	단독	SCI(E)
10	논문	Carbon dioxide fixation via accelerated carbonation of cement-based materials: Potential for construction materials applications	가천대학교	-	영국	3.485	심사 중	중복	SCI(E)
11	논문	Prediction of Self-Healing Potential of Cementitious Materials Incorporating Crystalline Admixture by Isothermal Calorimetry	가천대학교	-	영국	3.485	심사 중	중복	SCI(E)

12	논문	하이볼륨 플라이애시 시멘트 페이스트의 수화 및 압축강도 특성	가천대 학교	-	대한민국	-	2017.09.01.	단독	국내게재
13	논문	스테인리스 스틸 슬래그 AOD 혼입 시멘트 페이스트의 탄산화 양생에 의한 공극특성	가천대 학교	-	대한민국	-	2018.05.01	단독	국내게재

제11장. 기타 사항

해당사항 없음

제12장. 참고 문헌

-
1. Baert, G., Hoste, S., De Schutter, G., De Belie, N., 2008. Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* 94, 485–492. doi:10.1007/s10973-007-8787-z
 2. Bentz, D.P., 2006. Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations. *Cem. Concr. Res.* 36, 238–244. doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.014
 3. Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.J., 2011. Cement and Concrete Research Mechanisms of cement hydration. *Cem. Concr. Res.* 41, 1208–1223. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.011
 4. Chae, S.C., Jang, Y.N., Ryu, K.W., 2009. Mineral Carbonation as a sequestration method of CO₂. *J. Geol. Soc. Korea* 45, 527–555.
 5. Chang, C.F., Chen, J.W., 2005. Strength and elastic modulus of carbonated concrete. *ACI Mater. J.* 102, 315–321. doi:10.14359/14710
 6. Chang, E.E., Chen, T.L., Pan, S.Y., Chen, Y.H., Chiang, P.C., 2013. Kinetic modeling on CO₂ capture using basic oxygen furnace slag coupled with cold-rolling wastewater in a rotating packed bed. *J. Hazard. Mater.* 260, 937–946. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.06.052
 7. Chang, E.E., Pan, S.Y., Chen, Y.H., Tan, C.S., Chiang, P.C., 2012. Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed. *J. Hazard. Mater.* 227–228, 97–106. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.021
 8. De Weerd, K., Haha, M. Ben, Le Saout, G., Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B., 2011. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cem. Concr. Res.* 41, 279–291. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014
 9. Derojas, M.I.S., Luxan, M.P., Frias, M., Garcia, N., 1993. The influence of different additions on portland cement hydration heat. *Cem. Concr. Res.* 23, 46–54. doi:10.1016/0008-8846(93)90134-U
 10. Dias, W.P.S., 2000. Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cem. Concr. Res.* 30, 1255–1261. doi:10.1016/S0008-8846(00)00311-2
 11. El-Hassan, H., Shao, Y., 2014. Carbon Storage through Concrete Block Carbonation. *J. Clean Energy Technol.* 2, 287–291. doi:10.7763/JOCET.2014.V2.141
 12. Eloneva, S., Puheloinen, E.M., Kanerva, J., Ekroos, A., Zevenhoven, R., Fogelholm, C.J., 2010. Co-utilisation of CO₂ and steelmaking slags for production of pure CaCO₃ – Legislative issues. *J. Clean. Prod.* 18, 1833–1839. doi:10.1016/j.jclepro.2010.07.026
 13. Fraay, a. L. a., Bijen, J.M., de Haan, Y.M., 1989. The reaction of fly ash in concrete a critical examination. *Cem. Concr. Res.* 19, 235–246. doi:10.1016/0008-8846(89)90088-4
 14. Guan, X., Liu, S., Feng, C., Qiu, M., 2016. The hardening behavior of γ -C₂S binder using accelerated carbonation. *Constr. Build. Mater.* 114, 204–207.
-

15. Hou, P.K., Kawashima, S., Wang, K.J., Corr, D.J., Qian, J.S., Shah, S.P., 2013. Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar. *Cem. Concr. Compos.* 35, 12–22. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.027
16. Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.-J., Comans, R.N.J., 2005. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9676–9682. doi:10.1021/es050795f
17. Huntzinger, D.N., Gierke, J.S., Kawatra, S.K., Eisele, T.C., Sutter, L.L., 2009. Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1986–1992. doi:10.1021/es802910z
18. Kriskova, L., Pontikes, Y., Cizer, ??zlem, Mertens, G., Veulemans, W., Geysen, D., Jones, P.T., Vandewalle, L., Van Balen, K., Blanpain, B., 2012. Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags. *Cem. Concr. Res.* 42, 778–788. doi:10.1016/j.cemconres.2012.02.016
19. Lackner, K.S., 2002. Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon. *Annu. Rev. Energy Environ.* 27, 193–232. doi:10.1146/annurev.energy.27.122001.083433
20. Lam, L., Wong, Y.L., Poon, C.S., 2000. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. *Cem. Concr. Res.* 30, 747–756. doi:10.1016/S0008-8846(00)00213-1
21. Langan, B.W., Weng, K., Ward, M.A., 2002. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 32, 1045–1051. doi:10.1016/S0008-8846(02)00742-1
22. Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., 2003. Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration. *Cem. Concr. Res.* 33, 1939–1947. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.030
23. Lee, S., Koo, J., 2016. Greenhouse Gas Reduction According to CO₂ Fixation of Cementitious Materials. *Mag. Korea Concr. Inst.* 28, 10–14.
24. Pan, S.Y., Adhikari, R., Chen, Y.H., Li, P., Chiang, P.C., 2016a. Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO₂ fixation via accelerated carbonation. *J. Clean. Prod.* 137, 617–631. doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.112
25. Li, P., Pan, S.Y., Pei, S., Lin, Y.J., Chiang, P.C., 2016b. Challenges and Perspectives on Carbon Fixation and Utilization Technologies: An Overview. *Aerosol Air Qual. Res.* 16, 1327–1344. doi: 10.4209/aaqr.2015.12.0698
26. Mo, L., Zhang, F., Deng, M., 2016. Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO₂ curing. *Cem. Concr. Res.* 88, 217–226. doi:10.1016/j.cemconres.2016.05.013
27. Monkman, S., Shao, Y., Shi, C., 2009. Carbonated ladle slag fines for carbon uptake and sand substitute. *J. Mater. Civ. Eng.* 21, 657–665.
28. Moon, G.D., Oh, S., Choi, Y.C., 2016. Effects of the physicochemical properties of fly ash on the compressive strength of high-volume fly ash mortar. *Constr. Build. Mater.* 124, 1072–1080. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.08.148
29. Pan, S.Y., Chiang, P.C., Chen, Y.H., Chen, C.D., Lin, H.Y., Chang, E.E., 2013. Systematic approach to determination of maximum achievable capture capacity via leaching and carbonation processes for alkaline steelmaking wastes in a rotating packed bed. *Environ. Sci.*

30. Qian, B., Li, X., Shen, X., 2016. Preparation and accelerated carbonation of low temperature sintered clinker with low Ca/Si ratio. *J. Clean. Prod.* 120, 249–259. doi:10.1016/j.jclepro.2016.01.024
31. Rahhal, V., Talero, R., 2004. Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements. *J. Therm. Anal. Calorim.* 78, 191–205. doi:10.1023/B:JTAN.0000042167.46181.17
32. Saito, T., Sakai, E., Morioka, M., Otsuki, N., 2010. Carbonation of γ -Ca₂SiO₄ and the Mechanism of Vaterite Formation. *J. Adv. Concr. Technol.* 8, 273–280.
33. Salman, M., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Santos, R.M., Snellings, R., Vandewalle, L., Blanpain, B., Balen, K. Van, 2014. Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO₂-sequestering construction material. *Chem. Eng. J.* 246, 39–52. doi:10.1016/j.cej.2014.02.051
34. Santos, R.M., Van Bouwel, J., Vandevelde, E., Mertens, G., Elsen, J., Van Gerven, T., 2013. Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. *Int. J. Greenh. Gas Control* 17, 32–45. doi:10.1016/j.ijggc.2013.04.004
35. Sung, M.-J., Cho, H.-K., Lee, H.-S., 2015. Properties of Cement Paste Containing High Volume γ -C₂S and MgO Subjected to CO₂ Curing. *J. Korea Inst. Build. Constr.* 15, 281–289.
36. Taylor, H.F.W., 1990. *Cement chemistry*, Academic P. ed, Academic Press. doi:10.1016/S0958-9465(98)00023-7
37. Thiery, M., Dangla, P., Belin, P., Habert, G., Roussel, N., 2013. Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: A laboratory study on model materials. *Cem. Concr. Res.* 46, 50–65. doi:10.1016/j.cemconres.2013.01.005
38. Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Lidstrom Larsson, M., Bjorkman, B., 2007. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Manag.* 27, 1335–1344. doi:10.1016/j.wasman.2006.08.002
39. Ukwattage, N.L., Ranjith, P.G., Bouazza, M., 2013. The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon). *Fuel* 109, 400–408. doi:10.1016/j.fuel.2013.02.016.
40. Ukwattage, N.L., Ranjith, P.G., Yellishetty, M., Bui, H.H., Xu, T., 2015. A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. *J. Clean. Prod.* 103, 665–674. doi:10.1016/j.jclepro.2014.03.005
41. Wang, S., Llamazos, E., Baxter, L., Fonseca, F., 2008. Durability of biomass fly ash concrete: Freezing and thawing and rapid chloride permeability tests. *Fuel* 87, 359–364. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.027
42. Watanabe, K., Yokozeki, K., Ashizawa, R., Sakata, N., Morioka, M., Sakai, E., Daimon, M., 2006. High durability cementitious material with mineral admixtures and carbonation curing. *Waste Manag.* 26, 752–757. doi:10.1016/j.wasman.2006.01.030
43. Xuan, D., Zhan, B., Poon, C.S., 2016. Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation. *J. Clean. Prod.* 133, 1235–1241. doi:10.1016/j.jclepro.2016.06.062
44. Yoshioka, I., Obata, D., Nanjo, H., Yokozeki, K., Torichigai, T., Morioka, M., Higuchic, T.,

-
2013. New ecological concrete that reduces CO₂ emissions below zero level New method for CO₂ capture and storage Energy Procedia 37, 6018–6025. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.530
45. Young, J.F., Berger, R.L. and Breese, J., 1974. Accelerated Curing of Compacted Calcium Silicate Mortars on Exposure to CO₂. J. Am. Ceram. Soc. 57, 394–397.
46. Yu, Z., Ye, G., 2013. The pore structure of cement paste blended with fly ash. Constr. Build. Mater. 45, 30–35. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.04.012
47. Zhan, B., Poon, C., Shi, C., 2013. CO₂ curing for improving the properties of concrete blocks containing recycled aggregates. Cem. Concr. Compos. 42, 1–8. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.04.013
-

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.