



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0094624
(43) 공개일자 2022년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09B 3/00 (2022.01) C04B 18/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B09B 3/00 (2022.01)
B09B 3/25 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2020-0186025
(22) 출원일자 2020년12월29일
심사청구일자 2020년12월29일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
정철우
부산광역시 연제구 거제천로 233, 102동 1702호(거제동, 거제동월드메르디앙아파트)
이민희
부산광역시 해운대구 대천로103번길 61, 105동 1601호(좌동, 엘지아파트)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

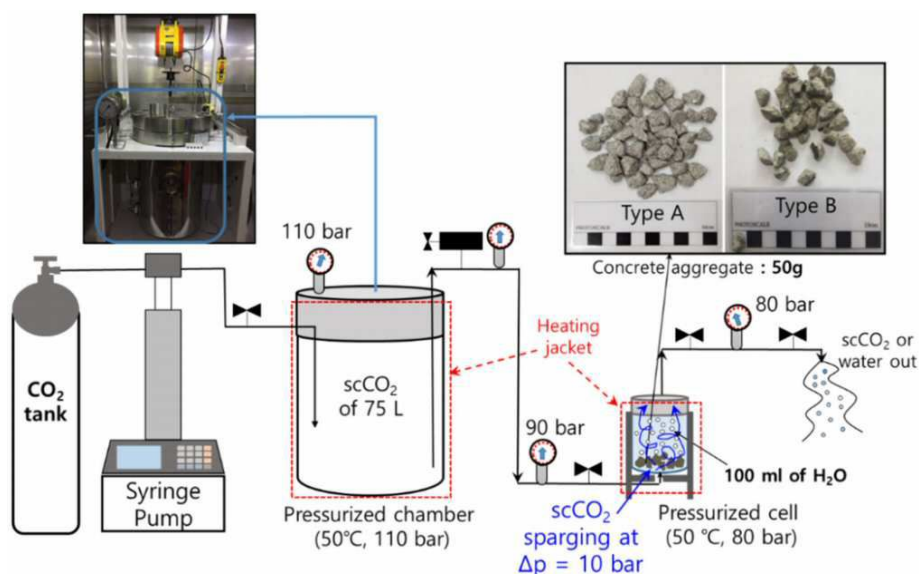
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 고압의 초임계 이산화탄소 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법

(57) 요약

본 발명은 순환골재 및 제강슬래그의 pH 중성화를 촉진시키는 방법에 관한 것으로, 반응 셀 내부에 순환골재 및/또는 제강슬래그와 물을 주입시키는 단계; 및 상기 반응 셀 내부에 초임계 이산화탄소를 고압으로 분사시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 18/16 (2013.01)

Y02W 30/20 (2020.08)

Y02W 30/58 (2015.05)

Y02W 30/91 (2020.08)

(72) 발명자

김지현

부산광역시 연제구 해맞이로 23, 113동 1008호(거제동, 거제유림아시아드)

김선옥

부산광역시 해운대구 삼어로 55, 116동 904호(반여동, 센텀에스케이뷰아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1615010913

과제번호 20CTAP-C152907-02

부처명 국토교통부

과제관리(전문)기관명 국토교통과학기술진흥원

연구사업명 국토교통기술촉진연구사업

연구과제명 포집 이산화탄소와 폐콘크리트의 영구 광물화 반응 기제를 활용한 제강슬래그 골재

안정화 (수침팽창율 0.1% 이하) 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 부경대학교 산학협력단

연구기간 2019.04.15 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

반응 셀 내부에 순환골재 및/또는 제강슬래그와 물을 투입시키는 단계; 및

상기 반응 셀 내부로 초임계 이산화탄소를 고압 분사시키는 단계;를 포함하는, 초임계 이산화탄소의 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 순환골재 및/또는 제강슬래그와 물을 1:2의 비율로 투입하는 초임계 이산화탄소의 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소 고압으로 분사시킨 후에 반응시간 1 시간 이상, 압력 80 bar 이상(주입 90 bar/ 배출 10 bar), 온도 50 ~ 80 ℃로 유지시키는 단계를 포함하는 초임계 이산화탄소의 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소를 분사한 후에 안정화 시간을 갖는 초임계 이산화탄소의 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 안정화 시간은 2 시간 이상을 갖는 초임계 이산화탄소의 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 촉진 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 순환골재 및 제강슬래그의 중성화를 촉진하는 기술에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 고압의 초임계 이산화탄소를 분사 방식으로 주입하여 순환골재와 제강슬래그의 중성화 시간을 효과적으로 단축시키는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 건설 산업이 활발히 이루어짐에 따라 세계적으로 많은 양의 건설폐기물들이 발생된다. 건설폐기물의 70 % 이상은 폐콘크리트로서, 많은 나라에서 콘크리트 폐기물 처리장이 부족한 상태이다. 이에 대한 대안 중 하나로 폐콘크리트를 재활용하여 생산되는 순환골재의 사용을 권장하고 있다. 순환골재는 파쇄 설비를 이용하여 시멘트와 골재(모래, 자갈)로 이루어진 폐콘크리트를 분쇄한 후, 입도별로 분류하는 시스템에 의해 생산되는데, 이 경우 순환골재 표면에 일부 잔존하는 시멘트에 의해 순환골재가 수계에 노출 시 pH 증가에 의한 환경오염을 유발하게 된다.

[0003] 콘크리트 폐기물의 pH를 감소시키기 위하여 CO₂ 가스를 사용한 중성화 프로세스가 지난 10 년간 가장 인기 있는 프로세스 중 하나로 여겨졌다. CO₂ 가스는 물에 용해되어 탄산을 형성하며, 탄산은 수산화 칼슘 및 규산칼슘수화물(C-S-H)와 반응하여 CaCO₃와 같은 2차 탄산염 광물을 생성하는데, 그 과정을 탄산화라고 한다. 용해된 CO₂에 의한 탄산화는 물의 알칼리성을 감소시켜 콘크리트 골재의 pH를 감소시킨다. 그러나 용해된 CO₂의 탄산화 작용은 주로 재활용된 골재 표면에서 일어나고 대기 중 CO₂의 부분압력이 상대적으로 낮기 때문에(약 0.05 %), 대기압

에서 CO₂-물-골재 반응의 기존 탄산화율은 느리게 반응한다. 즉, 충분한 pH 중성화에는 장시간의 반응 시간이 요구되어 재활용된 골재에서의 pH 감소는 한계가 있다. 용해된 CO₂에 의한 충분한 탄산화 시간이 보장되지 않는 경우, CO₂가 처리 골재에서 추출된 물의 pH는 추출 초기에 감소할 수 있으나, 이후 추출 단계에서는 골재에 남아 있던 시멘트 페이스트 수화생성물 혹은 미반응 시멘트에 의해 pH 11-12 수준으로 다시 회복될 수 있다. 골재의 탄산화 범위 및 속도는 CO₂ 확산성, CO₂ 반응성, 용해된 CO₂의 양, 및 미세 모공으로의 침투 용량 등 여러 변수에 따라 달라진다. 이는 수침된 순환골재가 CO₂에 노출되는 조건과 비례하다.

[0004] 탄산화를 가속화하기 위한 대안으로 CO₂ 가스 대신 액체 CO₂ 및 초임계 이산화탄소(scCO₂)를 사용할 수 있다. CO₂-물-골재 반응 중 저온 및 고압 조건에서 액상에서의 CO₂의 실제 용해도가 높다는 것을 알 수 있다. 그러나, 다량의 탄산칼슘(CaCO₃)은 탄산화 공정에서 CO₂ 분해로 인한 부산물에 의해 고온 및 고압 조건에서 침전될 수 있다. 특히 scCO₂-물-골재 반응의 경우, 큰 접촉 면적과 높은 압력으로 탄산화 프로세스가 가속됨으로써, 순환골재의 pH를 감소시키기 위한 탄산화 시간이 단축된다. 이러한 이유로 기체 CO₂ 및 액체 CO₂보다는 scCO₂가 순환골재의 pH를 중성화시키기 위해 적합하다. 일반적으로 기체상의 CO₂를 활용하는 경우 순환골재의 재사용에 대한 pH 허용치(9.8)를 만족하는 데 필요한 탄산화 시간은 30 ~ 50 일이었다. 이런 결과는 건설에서 순환골재를 재사용하기에는 너무 많은 시간이 소요되므로, 탄산화 공정을 가속화하여 순환골재의 탄산화 시간을 1 일 이하로 최소화할 수 있는 추가 기술 개발이 필요하다. 재활용된 골재의 탄산화 시간 단축은 건설에서의 사용뿐만 아니라 광범위한 상업화를 위해서도 불가피하다.

[0005] 매년 전세계 원유 생산량 증가에 따른 철강슬래그의 양도 증가하게 되었다. 선철에서 강철을 정제하는 과정에서 생성되는 다양한 유형의 슬래그 중 제강슬래그는 주로 도로포장 및 제방등 저부가가치 매립제로만 사용된다. 이는 제강슬래그에 포함된 일정량의 자유석회(생석회;산화칼슘;CaO)와 페리클레이스(산화마그네슘;MgO)의 반응에 의해서 콘크리트용 골재로 사용할 경우 포틀랜드이트(수산화칼슘)나 브루싸이트(수산화마그네슘) 결정이 형성되어 유해한 팽창을 유발하기 때문이다.

[0006] 콘크리트 골재로서 제강슬래그를 사용하기 위해서는 산화칼슘 및 산화마그네슘의 반응성을 소모하기 위해 6 개월 이상의 숙성 기간이 필요하다. 이는 종래의 방법으로는 제강슬래그를 골재로 사용하기 위해서는 장시간의 숙성과정 및 추가적인 공간이 필요하다는 것을 의미한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 목적은 고압의 초임계 이산화탄소(scCO₂)를 분사방식으로 주입하여 순환골재 및 제강슬래그의 중성화 처리에 소요되는 시간을 단축시키는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 일 목적은 순환골재에 잔존하는 시멘트 성분 중 높은 pH 특성을 가지는 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 및 칼슘실리케이트수화물(C-S-H)의 탄산화 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 일 목적은 제강슬래그에 잔존하는 칼슘실리케이트(칼슘알루미노실리케이트) 성분의 탄산화 및 잔존하는 자유석회 및 페리클레이스의 반응을 미리 유도하여, pH를 저감시키는 동시에 콘크리트용 골재로 사용했을 때 발생하는 유해한 팽창반응을 제어하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 목적을 위한 초임계 이산화탄소의 분사 방식을 이용한 순환 골재 및/또는 제강슬래그의 탄산화 촉진 방법은 반응 셀 내부에 순환골재 및/또는 제강슬래그와 물을 주입시키는 단계; 및 상기 반응 셀 내부에 초임계 이산화탄소를 고압으로 분사시키는 단계;를 포함한다.

[0011] 일 구현예로서, 상기 순환골재와 물을 1:2의 비율로 첨가한다.

[0012] 일 구현예로서, 상기 초임계 이산화탄소 고압으로 분사시킨 후에 반응시간 1 시간 이상, 압력 80 bar 이상(주입 90 bar/ 배출 10 bar), 온도 50 ~ 80 °C로 유지시키는 단계를 포함한다.

[0013] 일 구현예로서, 상기 초임계 이산화탄소를 분사한 후에 안정화 시간을 갖는다.

[0014] 일 구현예로서, 상기 안정화 시간은 2 시간 이상을 갖는다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 고압의 초임계 이산화탄소를 분사 방식으로 주입하여 순환골재를 탄산화 처리하는 방법은 실제 건설 현장에서 폐콘크리트의 탄산화 시간을 효과적으로 단축시킬 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 고압의 초임계 이산화탄소를 분사 방식으로 주입하여 제강슬래그를 탄산화 처리하는 방법은 숙성 기간을 6 개월에서 1 일로 단축시킴으로써 골재의 안정적인 공급과 수요를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 scCO_2 분사를 통해 가속화된 탄산화 과정의 개략도와 실험에 사용된 순환골재 사진이다.

도 2는 본 발명의 비교예인 scCO_2 분사 없이 scCO_2 -물-모르타르 반응을 이용한 탄산화 프로세스의 개략도이다.

도 3는 본 발명의 scCO_2 분사 프로세스(분사 1 시간, 안정화 2시간) 전후의 A 형 골재에 대한 XRD 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 scCO_2 분사한 후 B 형 골재의 침전 석회암을 SEM으로 촬영한 이미지 사진이다.

도 5는 본 발명의 scCO_2 -분사한 순환골재(A 형)에 대한 TG 및 DTG 곡선이다.

도 6는 본 발명의 scCO_2 처리 및 미처리한 콘크리트 골재에 대한 용액 pH 측정 그래프이다.

도 7은 본 발명의 연속 컬럼 실험의 개략도 이다.

도 8은 본 발명의 연속 컬럼 실험에서 컬럼의 하단에 배출된 용액의 pH 그래프이다.

도 9는 본 발명의 연속 컬럼 실험에서 컬럼의 유출물 내 Ca^{2+} 농도 그래프이다.

도 10은 본 발명의 제강슬래그 및 scCO_2 에 대한 반응 프로세스이다.

도 11은 본 발명의 scCO_2 및 반응 전후의 제강슬래그의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 12는 본 발명의 scCO_2 와 반응한 제강슬래그의 TG 및 DTA 곡선이다.

도 13은 본 발명의 scCO_2 와 반응한 제강슬래그의 pH 측정 그래프이다.

도 14는 본 발명의 반응하지 않은 제강슬래그의 SEM 이미지이다.

도 15는 본 발명의 scCO_2 와 반응한 제강슬래그의 SEM 이미지이다.

도 16은 본 발명의 제강슬래그를 scCO_2 와의 반응 전후의 잔골재로 사용한 모르타르 바의 팽창률 그래프이다.

도 17은 scCO_2 와 반응한 제강슬래그를 잔골재로 사용하여 형성한 28 일 된 모르타르의 압축 강도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0019] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합

한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0021] 이하, 본 발명의 실시예들에 의하여 순환골재 및 제강슬래그의 탄산화 촉진 방법 및 촉진방법을 설명하기 위한 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.

[0022] 초임계 이산화탄소의 분사 방식을 이용한 순환골재 및 제강슬래그의 탄산화 촉진 방법은 반응 셀 내부에 순환골재 및/또는 제강슬래그와 물을 투입시키는 단계; 및 상기 반응 셀 내부에 초임계 이산화탄소를 고압으로 분사시키는 단계;를 포함한다.

[0023] 이 때, 반응 셀 내부로 순환골재 또는 제강슬래그와 물은 1:2 비율로 투입된다.

[0024] 그 후, 상기 반응 셀 하부로 $scCO_2$ 를 1 시간 동안 분사하여 활발한 용해 반응을 유도한다. 상기 $scCO_2$ 의 점도와 밀도는 액체 CO_2 보다 가스 CO_2 와 더 유사하며, $scCO_2$ 의 이동성은 액체 CO_2 의 이동성보다 훨씬 크기 때문에, 반응성이 매우 높다. 따라서 순환골재 또는 제강슬래그 내부에 존재하는 수산화칼슘을 완전히 반응시키고, C-S-H 내부에 존재하는 칼슘이온마저 용출시켜 탄산칼슘을 형성시킬 수 있다. 또한, 상당량의 칼슘 실리케이트를 함유하고 있는 제강슬래그로부터 칼슘의 용출이 충분히 가능하며, 이를 통해 이산화탄소 영구 고정화를 달성 할 수 있다.

[0025] 초임계상의 CO_2 는 다른 상태의 CO_2 보다 중성화 효과는 뛰어나나, CO_2 를 초임계상으로 유지하기 위한 온도 및 압력 조건을 충족해야된다. 따라서, 반응 셀 하부로는 90 bar의 압력을 주입하며, 상부로는 10 bar의 압력을 배출시켜 반응 셀 내부의 압력을 80 bar로 유지시킨다. 또한, 반응 셀 외부 표면에 히팅 자켓을 씌어 반응 셀 내부의 온도를 50 °C로 유지시킨다.

[0026] 또한, 분사된 $scCO_2$ 는 셀의 압력 차이($\Delta p = 90 \text{ bar} - 80 \text{ bar} = 10 \text{ bar}$)로 인해 $scCO_2$ 의 미세 및 매크로 기포가 물 분자와 강하게 접촉하고 많은 CO_2 가 짧은 시간 내에 물에 용해되어, 용해된 CO_2 가 포함된 물이 골재의 빈 공간으로 깊숙이 침투함으로써, 수산화칼슘과 반응한다.

[0027] 마지막으로, 침전반응을 위해 상기 반응 셀은 2 시간 이상의 안정화 시간을 갖게 된다. 분사 프로세스 후 2 시간의 안정화 시간에 의해, 석회석(calcite; 방해석) 및 아라고나이트(Aragonite) 침전을 위한 충분한 시간을 갖는다.

[0028] 본 발명에 따르면, $scCO_2$ 분사 프로세스의 3 시간 중성화 처리로 인해 순환골재에 잔존하는 시멘트 성분 중 높은 pH 특성을 가지는 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)를 탄산화 시키며, 순환골재는 pH 9.8 이하를 유지하게 된다.

[0029] 이하 본 발명의 다양한 실시예들 및 실험예들에 대해 상술한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 일부 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0030] 순환골재의 실시예에 사용되는 물질

[0031] 본 발명에서는 두 가지 유형의 순환골재 샘플을 사용하였다. 첫 번째(이후 내용에서, A 형) 샘플은 1년 된 모르타르에서 제작된 것으로, 물과 시멘트(ASTM Type 1) 비율은 0.4이며, 시멘트 대 모래 비율은 1:3(wt)이다. 각각의 모르타르 샘플은 해머로 부순 후, 체를 사용하여 탄산화 실험을 위한 골재 입자(직경 10 ~ 15 mm)를 분리하였다. 골재의 크기는 두 번째 샘플과 유사하게 제작하였다.

[0032] 두 번째 순환골재 샘플(이후 내용에서, B 형)은 순환골재 회사(하나-케이텍, 대한민국)에서 생산된 순환 골재에 해당된다. 골재는 화강암과 안산암(andesite; 중성화산암)으로 구성하였으며, 평균 직경은 10 ~ 13 mm이다. 상기 B 형 샘플은 $scCO_2$ 분사 프로세스가 순환골재의 탄산화에 미치는 영향을 실험하기 위해, 순환골재 회사에서 자체적으로 탄산화 프로세스가 수행되지 않은 것으로 요청하였다. A 형 샘플은 재활용된 골재의 pH 감소 실험을 수행하기 위한 것이다. 그리고 B 형 샘플은 제안된 실험 절차가 일반적인 순환골재에도 적용될 수 있

는지 여부를 실험하기 위한 것이다.

[0033] **순환골재를 사용한 가압된 scCO₂를 분사한 중성화 촉진 실험**

[0034] 도 1은 본 발명의 scCO₂ 분사를 통해 가속화된 탄산화 과정의 개략도와 실험에 사용된 순환골재 사진이다.

[0035] 고압 스테인리스강 셀(150 ml)에 순환골재 50 g과 증류수 100 mL를 투입한 후, 고압시린지 펌프를 이용하여 스테인리스강 원통형 챔버에 저장된 scCO₂를 공급하여 상기 셀의 빈 공간을 80 bar 압력으로 scCO₂를 채운다.

[0036] 상기 스테인리스강 원통형 챔버(75 L)는 고압시린지 펌프(260D Teledyne Isco)에 의해 110 bar(11 MPa)로 가압된 scCO₂가 저장되어져 있으며, 챔버의 외벽에는 히트 재킷을 씌어 scCO₂의 온도를 50 °C로 유지한다.

[0037] 상기 셀의 상단과 하단은 스테인리스강 튜브로 연결되어있으며, 가스 레귤레이터에 의해 셀의 압력이 조절된다. 챔버에서 배출된 scCO₂는 가스 레귤레이터를 사용하여 셀 하단에 90 bar로 분사된다.

[0038] 분사된 scCO₂-물-골재 반응은 1시간 동안 유지된 후, 분사된 scCO₂는 조절기에 부착된 스테인리스강관을 통해 80 bar로 셀 상단에서 유출된다. 1 시간의 scCO₂ 분사 후, 셀은 2시간의 반응 시간 동안 안정화 상태를 갖는다.

[0039]

[0040] **순환골재의 용존반응 실험**

[0041] 도 2는 scCO₂ 분사 없이 scCO₂-물-모르타르 반응을 이용한 탄산화 프로세스의 개략도이다. 상기 scCO₂ 분사 없이 수행한 탄산화 프로세스는 scCO₂ 분사 프로세스의 결과와 비교하였다.

[0042] 고압 스테인리스강 셀(150 mL) 내부에 테플론 비커를 고정시킨 후 A 형 골재 50 g과 증류수 100 mL를 비커에 첨가하였다.

[0043] 이 후, 고압시린지 펌프(260D 시린지펌프, TELEDYNE ISCO, 미국)를 사용하여 scCO₂를 50 °C와 80 bar로 셀 상부에서 주입하고 셀 외벽에 가열재킷을 씌어 50 °C를 유지하였다. 용해 반응 시간은 scCO₂ 분사 프로세스의 총 시간(3 시간)과 유사하게 소요하였다.

[0044] **순환골재 실험의 결과**

[0045] 상기 가압된 scCO₂를 분사한 중성화 촉진 실험과 용존반응 실험의 골재 샘플을 추출하여, 추가 분석을 위해 50 °C의 오븐에서 3 일 동안 건조하였다.

[0046] 건조된 scCO₂ 분사된 순환골재의 표면은 SEM(Scanning Electron Microscope; HITACHI S-2700)으로 촬영하였다. 또한, scCO₂ 분사 전후의 순환골재 샘플을 XRD(X-Ray Diffractometer; Rigaku, Ultima IV), EDS(Energy Dispersity Spectroscopy; HORIBA EX-250), 및 TG/DTA (Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analyzer; Bruker TG-DTA 2020)으로 측정하였다.

[0047] 도 3는 scCO₂ 분사 프로세스(분사 1 시간, 안정화 2시간) 전후의 A 형 골재에 대한 XRD 분석 결과 그래프로, 처리되지 않은 골재의 XRD 패턴에서 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 및 석영(SiO₂)에 대한 고유 피크가 발견되었다. A 형 골재에서 석영의 존재는 100 % 석영으로 구성된 ISO 표준 모래의 사용에서 비롯된 것이다. 1 시간의 scCO₂ 분사 후, 수산화칼슘 피크의 세기는 2 θ에서 18.09 ° 와 34.09 ° 로 정점을 이루었으며, 순환골재와의 분리로 인해 80 %나 현저하게 감소하였다. 또한 2 θ에서 29.40 ° 인 석회석(CaCO₃) 피크의 세기는 5 배 이상 높아졌다. 이는 석회석이 순환골재의 scCO₂ 분사 프로세스 동안 2차 광물로 침전되었음을 나타낸다. 이런 결과는 분사된 scCO₂ 및 물이 순환골재 내부로 활발하게 침투가 이루어졌으며, 미세 공극 공간에도 갇혀 골재의 탄산화(수산화칼슘의 용해 및 탄산염의 침전)를 가속화했음을 나타낸다. 골재에서 수산화칼슘의 상당 부분이 용해되었고 scCO₂ 분사 프로세스에 의해 탄산염이 침전물로 변환된 후에도, 처리된 골재의 잔류한 수산화칼슘 때문에 나중에 외부 환경에 노출될 때에 처리된 골재와 접촉하는 물의 pH가 증가할 수 있다. 단, 용존 CO₂에 의한 용존 CO₂의 지속적인 탄산화는 용해된 Ca²⁺와 OH⁻를 소비하여 scCO₂ 분사 프로세스 후 처리된 골재의 pH가 급격하게 증가하는 것을

방지할 수 있다. 침전된 2차 Ca-bearing 탄산염(석회석 등)은 또한 수산화칼슘이 골재에서 용해되는 동안 생성된 빈 공간을 채우고 처리한 골재를 물리적으로 더 안정되게 할 수 있다. 그들은 또한 외부환경에서 물의 pH가 변할 때마다 용해와 침전을 반복함으로써 처리한 골재의 pH를 일정 범위 내에서 유지하기 위한 완충매체로 작용할 수 있다.

[0048] 도 4는 scCO_2 분사한 후 B 형 골재의 침전 석회암을 SEM 으로 촬영한 이미지 사진이다. scCO_2 처리 전에 골재 입방체 표면($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)은 사포(200 메쉬)로 광택을 냈고, 모래와 시멘트로 구성된 기존 모르타르 표면의 SEM 이미지는 비어있는 공간과 미세 균열(도 4a-c)을 가지고 있다. 그러나, 도 4d에서 g를 참조하면, scCO_2 를 1 시간 동안 분사한 후, 탄산화 및 2차 광물의 성장이 이루어졌음을 알 수 있다. 이 중 결정의 형상은 이전 탄산화 연구의 SEM 이미지에서 나타난 데이터와 유사하다. 도 4c에서 f는 탄산화 과정 동안 골재 표면의 빈 공간(도 4c의 적색 원 영역)을 2차 광물로 채워진 것을 확인할 수 있다(도 4f). 시멘트 매트릭스 표면 및 공극의 많은 부분에서는 다양한 형태의 2차 광물 및 자형(euhedral) 석회암 결정체의 성장이 관찰되었다(도 4d, e, g). 도 4h와 i는 scCO_2 -분사된 골재에 대한 2차 광물의 EDS 분석 결과로, 탄산염 광물은 주로 Ca, C, O로 구성된 것을 나타낸다. 이는 관찰된 결정체가 탄산칼슘 계열임을 의미한다.

[0049] 또한 도 5는 scCO_2 -분사, scCO_2 -반응 및 미처리 순환골재(A 형)에 대한 TG 및 DTA 곡선이다. 특정 온도 범위의 질량 손실을 기반으로 한 탄산화 과정으로 인하여 수산화칼슘의 중량 손실과 석회암의 중량 증가를 평가하기 위해, scCO_2 분사 전후의 순환골재의 열 중량 분석을 수행하였다. 수산화칼슘과 석회암 함량은 모두 $400 - 500^\circ\text{C}$ (수산화칼슘) 범위와 $600 - 800^\circ\text{C}$ (석회암) 범위에서 질량 감소를 사용하여 측정되었다. 이는 앞에서 제안한 수정된 접선 방법(modified tangential method)을 사용하여 수행되었다.

[0050] $50 - 200^\circ\text{C}$ 범위에서 순환골재는 자유수의 증발로 인한 질량 손실, 수화 생성물(예. 에트린자이트)의 분해, 마이크로 공극 내 C-S-H 내부에 물리적으로 흡착된 물의 분해를 보였다. 이러한 현상은 scCO_2 처리 및 처리되지 않은 골재 모두에서 발생한다. 탄산화 처리되지 않은 골재는 에트린자이트 분해 및 C-S-H로부터의 중량손실이 붕괴가 발생했기 때문에 scCO_2 분사된 골재보다 이 영역에서 더 큰 무게 감소를 보였다(도 5).

[0051] $400 - 500^\circ\text{C}$ 범위에서 순환골재 중량의 대량 손실은 골재 시멘트 매트릭스에서 수산화칼슘(Ca(OH)_2)에 의해 발생된다. 도 5를 참조하면, 처리되지 않은 A형 골재는 수산화칼슘 분자(Ca(OH)_2)를 중량으로 환산했을 때 $400 - 500^\circ\text{C}$ 에서 유의한 질량 손실(총 질량의 1.47 %)을 나타내는 것을 알 수 있다. scCO_2 및 물과 3 시간 동안 용해 반응 후, $400 - 500^\circ\text{C}$ 에서 골재의 질량 손실은 총 질량의 1.06 %였으며, 이를 수산화칼슘 중량으로 환산하면 4.34 wt%임을 보여주었다.

[0052] 골재의 마지막 질량 손실은 $600 - 800^\circ\text{C}$ 에서 발생하였으며, 이는 CaCO_3 의 분해로 인한 CO_2 손실에서 비롯되었다. 처리되지 않은 A 형 순환골재의 경우 질량 손실의 1.55 %가 발생하였으며, 이는 탄산칼슘이 CO_2 처리 전 A 형 골재의 3.52 %를 차지하는 것을 의미한다. 그러나, scCO_2 및 물과 3 시간 동안 용해 반응한 후, $600 - 800^\circ\text{C}$ 에서 A 형 골재의 질량 손실은 2.52 %였다. 이는 CaCO_3 는 반응 골재 중량이 4.66 wt%에 해당된다는 것을 의미한다. 골재에서 새로 침전된 석회암의 상당 부분이 scCO_2 분해 반응에 의한 것이며, 골재 내 석회암 질량의 32.47 %가 증가한 것으로 나타났다. scCO_2 분사 1 시간 및 2시간 정치를 거친 경우, $600 - 800^\circ\text{C}$ 범위에서 scCO_2 -분사 순환골재의 중량 손실은 2.91 %였다(미처리 골재의 1.55 %, 용해반응의 2.55 %와 비교). 이는 1 시간 scCO_2 분사 및 2 시간의 정치 프로세스 동안 석회석 질량의 87.67 %가 침전되었음을 보여준다. 그 결과, scCO_2 분사 공정은 scCO_2 와 물의 용해 반응만 비교하여 수산화칼슘(Ca(OH)_2)의 1.7 배 이상 용해되고 CaCO_3 의 1.4 배 이상을 생성할 수 있었다. XRD 분석 결과, SEM 영상, TG/DTA 분석 결과에서, scCO_2 분사 수행 시 수산화칼슘의 감소와 탄산칼슘 생성량의 증가 등에 의한 광물학적 전환이 탄산화를 통한 순환골재에서 성공적으로 이루어졌다. scCO_2 -분사된 골재가 장기간 외부 물에 노출되면, 나머지 수산화칼슘이 용해되기 시작하여 노출 시간에 비례하여 물의 pH가 증가할 수 있다. 그러나 수산화칼슘 용해는 더 이상 활성화되지 않으며, 골재 표면을 덮는 석회암이 새로 침전되기 때문에 제한적이다. 게다가, 이산화탄소는 대기에서 물로 계속 운반되어 물의 pH가 갑자기 증가하지 않도록 완충된다. 이러한 프로세스는 scCO_2 분사 후에도 물과 접촉하는 처리된 골재의 pH가 심

각하게 증가하는 것을 지속적으로 방지한다. 20 일이 넘는 유출도 실험의 결과도 이러한 가정을 뒷받침한다.

[0053] **순환골재에서의 탄산화에 의한 pH 감소를 위한 추출 회분식 실험(Extraction Batch Experiment) 및 결과**

[0054] scCO_2 가 분사되거나 처리되지 않은 골재는 추출 실험에 사용되어 탄산화 공정이 촉진된 골재의 pH 감소를 입증하였다.

[0055] scCO_2 -주입 골재와 처리되지 않은 골재는 오븐에서 건조하고 각 골재 20 g을 증류수 100 mL로 채운 유리 플라스크에 부었다.

[0056] 그 후, 플라스크의 혼합 용액을 자기 교반기로 150 rpm에서 10 분간 저었다. 각 플라스크에서 용액의 pH 변화는 20 일 동안 서로 다른 추출 시간에서 측정하였으며, 그 결과는 scCO_2 분사 처리가 재생 골재 내 pH 감소에 미치는 영향을 평가하기 위해 비교하였다.

[0057] 순환골재와 혼합된 용액의 pH 변화는 20 일 동안 서로 다른 추출 시간에서 측정되었으며 그 결과는 도 6과 같다. 용액의 pH 증가는 순환 골재에서 수산화칼슘과 같은 수산화 미네랄로부터 OH를 분리함으로써 직접 발생한다. 반응하지 않은 A 형 골재에서 추출한 용액의 평균 pH는 추출 후 이틀 이내에 pH 12.7(최대 12.8)로 갑자기 증가했으며 그 이후에도 pH > 12.5로 유지되었다(도 6a). B 형 골재의 경우, B 형 골재가 콘크리트 블록의 거친 화강암 골재를 포함하고 B 형 재활용 골재의 시멘트 모르타르 부분(특히 수산화칼슘 함량)이 A 형 골재(도 6b)보다 작기 때문에 용액의 최대 pH는 12.4로 다소 낮게 나타났다. scCO_2 -분사 순환골재에서 추출한 용액의 평균 pH는 추출 후 첫 5 일 동안 10.0으로 증가하며, 그 추세가 미처리 골재와 유사하였다. 그러나 용액의 pH는 하향 추세를 보이기 시작했고 추출 시간 15 d 이후 A 형과 B 형 골재 모두에서 9.8 미만으로 유지되었다. 물과 함께 scCO_2 용해 반응을 3 시간 동안 처리한 A 형 골재의 경우, 용액 내 평균 pH의 추세는 pH 9.8보다 높게 유지된 경우를 제외하고 scCO_2 분사 과정이 scCO_2 용해 반응 과정보다 재활용 골재의 탄산화에서 더 효과적이라는 것을 보여준다(도 6a). 추출 배치 실험의 결과는 1 h 동안의 scCO_2 분사가 콘크리트 골재에서의 탄산화 과정을 가속화하기에 충분하여 pH를 9.8 이하로 낮출 수 있어, 이를 매립용 재료로 안전하게 재활용할 수 있음을 입증했다.

[0058] **순환골재에서 Kinetic 효과를 고려한 중성화 처리 순환골재의 컬럼 유출실험 및 결과**

[0059] 도 7은 연속 컬럼 실험의 개략도 이다. 현장에서의 비균형 반응 조건을 고려하여, 대형 콘크리트 골재(B 형)에 대한 탄산화 과정의 pH 감소 효과를 확인하기 위한 연속 컬럼 실험도 수행하였다.

[0060] scCO_2 가 분사된(또는 분사되지 않은) 순환골재로 중력-충전된 켄테스 유리 컬럼(Kentes glass column, 지름 4.8 cm, 길이 15 cm)에 1.5 mL/min의 일정한 유속(평균 유량)으로 증류수 220 L(기둥의 약 20 ~ 30 공극 용적(pore volume))를 스프링클러를 통해 컬럼 상단으로 흘러내렸다.

[0061] 컬럼의 상부는 2 cm 두께의 유리 실리카 비드(직경 2 mm)로 덮여 기둥 상단의 연속적인 증류 흐름을 유지하였다.

[0062] 컬럼 하단에서 유출된 유출액의 pH 및 Ca^{2+} 농도는 특정 시간 간격으로 측정되었다.

[0063] 두 컬럼(scCO_2 -분사된 B 형 골재로 충전된 것과 처리되지 않은 B 형 골재로 충전된 것) 사이의 유출물에서 pH를 비교하여 scCO_2 분사를 통한 탄산화에 따른 골재의 pH 감소를 실험하고 이의 효과를 비교하였다.

[0064] 컬럼 실험은 세 번 수행되었으며 산술 평균은 scCO_2 -분사된 콘크리트 골재의 pH 감소를 분석하기 위해 사용되었다.

[0065] B 형 골재(scCO_2 -분사 또는 미처리 골재)로 포장된 2개의 컬럼을 설계하고 각 컬럼을 플러싱(flushing)하는 데 총 235.0 L의 증류수를 사용하였는데, 이는 한국의 20 년간 연평균 강우량과 유사하다. 각 컬럼의 하단에서 배출되는 유체의 pH는 특정 시간 간격으로 측정되었으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다. 처리되지 않은 B 형 순환골재의 경우, 유출수의 pH는 플러싱 초기 단계에서 11.8로 증가하였고 pH 11.0 이상을 유지하였다. 컬럼 실험에서 추출 용액의 pH는 컬럼 실험의 비균형 반응에 의한 운동 효과 때문에 배치 실험의 용액의 pH 보다 약간 낮았다. 처리되지 않은 순환골재의 경우, 유출물의 pH는 9.8을 초과하였으며, 이는 한국 배수 허용 한계치이다. 1 h

scCO₂-분사 2 시간 정치시킨 순환 골재의 경우, 추출 공정 초기에 칼럼의 유출물 pH가 약간 증가했지만 15 L의 플러싱 후에도 9.8 이상으로 유지되었다.

[0066] 각 컬럼의 유출물 내 Ca²⁺ 농도는 컬럼 실험에서도 분석되었으며 그 결과는 도 9와 같다. 미처리 골재의 경우, Ca²⁺의 유출물 농도는 20 ~ 70 mg/L 였으나, scCO₂ 분사 골재의 경우 매우 이른 추출 단계를 제외하고 15 mg/L 미만으로 유지되었다. 본 연구에서는 1 시간의 scCO₂ 분사와 2 시간의 안정화 조건에서만 비균형 조건에서 노출된 페콘크리트 골재만 지반 매립이 가능할 정도의 pH로 낮출 수 있었다.

[0067] 순환골재에서 scCO₂-처리된 골재와 접촉하는 물의 pH 저하에서 탄산염화작용의 역할

[0068] 도 3(XRD 피크)와 도 5(TG 결과)에 나타난 결과에 따르면, 처리된 골재에서 1 시간 동안 scCO₂ 분사를 수행한 후에도 수산화칼슘이 존재하는 것이 명확히 관찰되었다. 일정량의 수산화칼슘이 남아 있을 때, 수산화칼슘의 지속적인 분해로 인해 처리한 골재와 접촉하는 물의 pH가 상승할 수 있다. 그러나 도 6(배치 추출 실험으로부터)과 도 8(연속 컬럼 실험으로부터)의 pH 측정에 대한 결과에서 scCO₂-분사 골재는 추출 시간 20 일 이후에도 용액의 pH < 9.8을 유지하였다. 이러한 현상은 scCO₂ 분사 프로세스 중 골재 표면의 상당 부분이 탄산염 침전물로 덮여 있기 때문에 수산화칼슘의 해리로 인한 pH 상승에 대해 석회석 결정의 방해 작용을 하기 때문에 발생한 것으로 간주된다(도 4의 SEM 사진 참조). 이는 scCO₂-분사 골재 표면에 형성된 탄산염은 추가 용해로 HCO³⁻, CO₃²⁻ 및 H⁺의 발생원으로 작용하여 pH 증가를 OH⁻로 상쇄할 수 있기 때문이다. 이러한 결과로 인해 일부 수산화칼슘이 처리된 골재에 남아 있더라도 scCO₂ 분사 1시간과 안정화 2 시간에 의해 pH < 9.8로 접촉수 pH를 유지할 수 있게 된다.

[0069] 제강슬래그 실험에 사용된 물질

[0070] 사용된 시멘트는 ASTM(American Society for Testing and Materials) 타입 I 일반 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement, OPC)였다. 실험의 효율성 증명을 위해 상대적으로 숙성과정이 짧은 신선한 제강슬래그를 사용하였다. 하기 표 1은 OPC와 제강슬래그의 화학적 구성을 나타낸다.

표 1

[0071]

										((%)
Oxide	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	CrO ₃
OPC	66.17	2.52	17.82	4.15	4.83	0.17	0.19	0.31	2.31	-
Conve-r ter slag	54.11	19.55	13.20	5.90	1.55	2.31	2.05	0.68	0.20	0.34

[0072] 제강슬래그의 CaO 함량은 54.11 %로 조사되었다. 콘크리트용 골재로 사용할 제강슬래그에 사용할 수 있는 표준이 없기 때문에 전기로 산화슬래그에 대해 확립된 표준 규격을 가지고 제강슬래그의 화학적 안정성 평가에 사용하였다. 한국 산업표준 KS F 2527 "콘크리트 골재"에 따르면, 전기로 산화슬래그는 콘크리트 골재로 사용되기 위해서는 CaO 함량이 40 % 이하, 기초(CaO/SiO₂) 비율이 2.0 이하로 규정되어져 있다. 본 실험 예에서 사용된 제강슬래그는 두 가지 기준을 모두 충족하지 않는 것으로 나타났다. 이는 본 실험에 사용되는 제강슬래그가 별도의 처리 프로세스를 적용하지 않을 경우 콘크리트용 골재로 사용되기에는 상당히 위험하다는 것을 나타낸다.

[0073] 제강슬래그의 초임계 이산화탄소 반응

[0074] 이산화탄소는 31.1 °C와 73.8 bar에서 초임계 상태가 된다고 알려져있다. 이전 실험에서는 시멘트 페이스트의 탄산화 반응이 80 °C와 100 bar의 조건에서 비교적 안정적으로 진행되는 것으로 나타나, 제강슬래그의 탄산화 과정에 필요한 scCO₂ 조건을 80 °C와 100 bar로 결정하였다. 도 10은 제강슬래그 및 scCO₂에 대한 반응 프로세스를 나타낸다.

[0075] 제강슬래그 10 g과 초순수(18.3 MΩ · cm) 20 g을 압력 셀에 넣은 후 주사기 펌프를 사용하여 100 bar 수준으로

CO₂를 주입한다(미국, Teledyne Isco).

[0076] 이 후, 80 °C의 오븐에 24 시간 동안 보관하여, 반응 프로세스를 종료한다. 반응이 종료된 제강슬래그는 압력 셀에서 분리되어 50 °C의 오븐에서 5 시간 동안 건조한다.

[0077] 이하에서, scCO₂와의 반응 전 제강슬래그는 CS-PL로, scCO₂ 반응 후 CS-SCD로 표시된다.

[0078] 제강슬래그의 밀도 및 흡수 용량

[0079] scCO₂와의 반응 전후의 제강슬래그의 물리적 특성은 밀도(진밀도, 겉보기 밀도) 및 흡수율로 측정하였다. 진밀도는 AcuPyc II 1340 Gas Pycnometer(미국, 마이크로메틱스)를 사용하여 측정하였으며, 측정 전에 두 개의 NIST 강철 볼 표준재료를 사용하여 보정하였다.

[0080] 제강슬래그의 겉보기 밀도와 흡수율은 ASTM C 128 상대 밀도(특정 중력) 및 잔골재 흡수율 측정을 위한 표준 시험 방법에 따라 진행되었다. 제강슬래그의 흡수율은 오븐 건조상태에서 표건상태가 되기 위해 필요한 물의 양을 측정하여 계산되었으며, 겉보기 밀도는 제강슬래그의 SSD 중량과 수중에서의 제강슬래그 중량을 사용하여 측정되었다.

[0081] 하기 표 2는 scCO₂와 반응하는 제강슬래그의 흡수율, 외관상 밀도 및 골격 밀도를 나타낸다.

표 2

Type	Absorption (%)	Apparent density (g/cm ³)	Skeletal density (g/cm ³)
CS-PL	1.78	3.07	3.41
CS-SCD	2.52	3.15	3.54

[0083] 반응 전 제강슬래그(CS-PL)의 흡수율은 1.78 %, 겉보기 밀도는 3.07 g/cm³, 진밀도는 3.41 g/cm³이며, 반응 후 제강슬래그(CS-SCD)의 흡수율은 2.52 %, 겉보기 밀도는 3.15 g/cm³, 진밀도는 3.54 g/cm³이다. 겉보기 밀도 및 진밀도의 상승은 반응 전에 존재하였던 포틀랜드이트(Ca(OH)₂)가 scCO₂와 반응하고 석회암이나 아라고나이트(aragonite)로 모공을 채움으로써 발생한 결과이며, 흡수율의 증가는 팽창성 물질인 CaO 및 MgO의 반응에 의해 균열이 발생한 결과이다.

[0084] 제강슬래그의 광물학적 특성

[0085] scCO₂와의 반응 전후의 광물학적 구성 변화와 탄산염 광물의 형성 여부는 X선 분말 회절(XRD)에 의해 분석되었다.

[0086] 제강슬래그 검체는 작동 전압 40 kV 및 전류 30 mA에서 Cu-K α 방사선이 장착된 X'Pert3-Powder X선 환산계(잉글랜드, PANalytical)에 배치한 후, 스캔은 스텝 크기가 0.026 ° 인 5 ~ 70 ° (2θ)에서 X'Celerator 디텍터를 사용하여 1 시간 동안 수행되었다.

[0087] 도 11은 scCO₂ 및 반응 전후의 제강슬래그의 XRD 패턴을 나타낸다. 수산화칼슘은 반응하지 않은 제강슬래그(CS-PL)의 XRD 패턴에서 관찰되었는데, 이는 숙성 기간 동안 CaO의 반응이 발생한 결과이며, 매우 미량의 탄산칼슘이 관찰되는 것을 볼 때, 탄산화 진행 정도는 낮으며, 따라서 숙성기간 또한 비교적 짧은 제강슬래그로 볼 수 있다. 자유석회 및 페리클레이즈 피크 또한 관찰되었다.

[0088] 반응 후 scCO₂와 반응 전에 존재했던 자유석회는 사라지고, 페리클레이즈 피크는 매우 작아졌지만, 약간 존재하는 것이 확인되었다. 또한, 마그네사이트(magnesite)가 관찰되었으며, 이는 MgO가 scCO₂와 반응하여 생성된 것으로 추정된다. 또한, 반응 전에는 관찰되지 않았던 석회암과 아라고나이트가 관측되었고 수산화칼슘의 피크들은 사라졌다. 이는 제강슬래그가 scCO₂와의 반응 동안 충분한 탄산화 과정을 거쳤음을 의미한다.

[0089] XRD 패턴 분석 결과, 제강슬래그가 scCO₂와 반응한 후 수산화칼슘이 사라지고, 석회석과 아라고나이트는 형성되었다. 이것은 비정형 규산염 구조에 존재하는 칼슘으로부터 추가적인 용출이 발생했다는 것을 의미한다. 밀도 측정 결과와 동일하게, 상대적으로 밀도가 낮은 수산화칼슘(2.23 g/cm³)이 석회석(2.71 g/cm³)과 아라고나이트

(2.93 g/cm^3)로 전환됨에 따라, scCO_2 에 반응하는 제강슬래그 밀도가 증가한 것으로 판단된다.

[0090] 열 중량 분석(TGA)

[0091] 열 중량 분석은 Thermo Gravimetric-Differential 열 분석기(Brukerax, 독일, TG-DTA 2020)를 사용하여 수행되었다. 수산화칼슘은 $450 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 분해되고 탄산칼슘은 $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 분해되기 때문에 수산화칼슘 및 탄산칼슘의 양을 계산하는 데 사용된다.

[0092] 제강슬래그 샘플의 약 20 mg을 백금 도가니에 넣고 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 온도를 $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 증가시켰다.

[0093] 샘플 내 수산화칼슘과 탄산칼슘의 양은 접선법에 의해 정량화하였다.

[0094] 도 12는 제강슬래그의 TG/DTA 분석 결과를 나타낸다. 도 12(a)는 반응하지 않은 제강슬래그(CS-PL)의 TG 그래프이며, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 0.66 %의 질량 손실이 관찰되었는데, 이는 XRD 패턴에서 관찰된 수산화칼슘의 존재여부를 재확인한 것이다.

[0095] 도 12(b)는 반응 후 제강슬래그(CS-SCD)의 TG/DTA 그래프를 보여준다. CS-SCD의 TG 그래프에서 CS-PL에서 관찰된 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 영역의 질량 감소는 사라졌고 $700 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 영역에서 6.59 %의 질량 감소가 관찰되었다. 이것은 scCO_2 반응 이전에 존재했던 수산화칼슘이 소비되어 석회석으로 변했다는 것을 의미한다.

[0096] 열분석을 통해 제강슬래그의 CO_2 흡수량을 분석한 결과 CS-SCD가 9.72 g/100 g 수준으로 확인되었으며, 초임계 상보다 좀 더 낮은 온도 및 압력조건에서 반응한 고로슬래그의 CO_2 흡수량이 2.95 g/100 g 수준으로 알려진 부분을 고려하면, 초임계상의 이산화탄소와의 반응을 제강슬래그 또한 상당한 수준의 CO_2 흡수량을 가질 수 있는 것으로 판단된다.

[0097] pH 측정

[0098] scCO_2 와 반응한 후 제강슬래그는 $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 실험실에서 건조시킨 후, 50 mL 비커에 5 g의 수화 시멘트 페이스트를 넣고, 25 g의 초순수($18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 비커에 채워 물 대비 제강슬래그의 비율을 1:5로 유지하였다.

[0099] 그 후, 오리온 스타 A211 pH 미터(미국, Thermo Fisher Scientific)를 사용하여 24 시간마다 침출수 용액에 대해 pH를 측정하였다. 측정 중 비커의 윗부분은 외부 공기에 의한 탄산화와 물의 증발을 방지하기 위해 종이 뚜껑으로 덮었다.

[0100] 도 13은 제강슬래그의 pH 측정을 보여준다. 반응하지 않은 제강슬래그(CS-PL)의 초기 pH는 11.37이었다. 시간이 지나면서 pH는 약간 감소했지만, 높은 pH는 열흘이 지나도 11.15로 유지된 것으로 밝혀졌다.

[0101] 반응 후 제강슬래그(CS-SCD)의 초기 pH는 9.80으로 측정되었으며, 이는 pH가 반응 이전에 비해 1.57 만큼 감소했음을 나타낸다. 또한 pH는 시간이 지남에 따라 지속적으로 감소하였고 측정 10 일째에는 9.38로 감소하였다. 또한 CO_2 를 사용한 탄산화 방법에서 관찰된 pH 회복 현상은 나타나지 않는 것으로 나타났다.

[0102] pH 측정 결과, 반응 후 pH가 감소하여 제강슬래그의 탄산화 현상이 충분히 진행되었음을 알 수 있다. 이는 XRD 및 TG/DTA로부터 얻은 결과와 동일한 경향이다.

[0103] 스캐닝 전자 현미경(SEM)

[0104] 탄산칼슘 광물의 실제 생산 여부를 확인하기 위해, scCO_2 와의 반응 전후의 제강슬래그는 MIRA 3LMH In-Beam Detector가 장착된 MIRA 현장배출 스캔 전자현미경(TESCAN, 체코 공화국)을 사용하여 분석하였다.

[0105] 도 14는 반응하지 않은 제강슬래그의 SEM 이미지이며, 제강슬래그 표면에서 사형(euhedral) 석회석 또는 아라고나이트와 같은 탄산염 광물은 관찰되지 않은 것을 확인할 수 있다. 도 15는 반응 후 제강슬래그의 SEM 이미지이며, scCO_2 와 반응하는 제강슬래그의 SEM 영상에서 제강슬래그의 표면에 다수의 사형 석회석 결정광물이 형성되는 것이 확인할 수 있었다.

[0106] 제강슬래그의 SEM 이미지를 분석한 결과, 제강슬래그가 scCO_2 와 반응하면 탄산화가 진행되어 탄산염 광물이 생성되는 것이 확인되었다. 이는 제강슬래그가 온실가스인 CO_2 의 영구적인 광물화가 가능한 물질 중 하나임을 의미한다.

[0107] **골재안정성평가**

[0108] scCO_2 와의 반응 후 제강슬래그의 안정성을 평가하기 위하여 골재의 잠재적 알칼리반응도에 대한 ASTM C 1260 표준시험방법(Mortar-bar Method)에 따라 모르타르 바 팽창시험을 수행하였다. 이 테스트 절차는 반응성 골재를 구별하도록 설계되었지만, 테스트 온도가 CaO와 MgO에 의한 반응을 가속할 수 있을 만큼 높기 때문에 유리 석회와 MgO로 인한 확장을 검사하기 위한 이 테스트 절차에도 적용이 가능하다.

[0109] 이를 위해, 25.4 mm × 25.4 mm × 295 mm 크기의 제강슬래그를 미세골재로 사용한 모르타르 막대를 하기 표 3의 혼합비율에 따라 3 조각/세트로 준비하였다.

표 3

Test	Type	W/C	Water	Cement	Sand	Converter slag
Expansion test	CS-PL	0.47	206.8	440	-	1,169
	CS-SCD					1,199
Compressive strength	Plain	0.50	228.29	456.57	1369.71	-
	CS-PL				-	1617.31
	CS-SCD				-	1659.46

[0111] 제강슬래그는 ASTM C 1260에 명시된 단계적 요구사항을 만족하기 위해 체가름을 하여 각 크기당 일정하게 정해진 비율로 구성해야 한다. 모르타르 시험체의 물 대 시멘트 비율은 0.47이며, 시멘트 대 미세골재(여기서는 제강슬래그) 비율은 1:2.5이다. 이는 보통의 잔골재에 비해 높은 제강슬래그의 밀도 특성을 고려하여, ASTM C 1260 규준에 따라 보정된 것이다.

[0112] ASTM C 305 시멘트 페이스트 및 모르타르의 기계적 혼합을 위한 표준시험방법을 참조하여 모르타르의 혼합은 기계식 믹서를 사용하여 30 초 동안 저속으로 혼합되었다.

[0113] 그 후, 혼합물을 첨가하여 60 초 동안 혼합하고, 30 초 동안 정치하였다.

[0114] 정치 기간이 끝난 후, 혼합물은 60 초 동안 중간 속도로 혼합되어 완성되어진다.

[0115] 혼합된 모르타르는 몰드에 채웠고, 24 시간 후에 몰드를 제거한 후, 80 °C 에서 1 일 동안 수돗물에 담근 후, 1 일 동안 양생을 진행하였다.

[0116] 이후, 제로 판독을 실시하였고, 이를 80 °C에서 1 M NaOH 용액에 담가 팽창률을 측정하였다.

[0117] 도 16은 제강슬래그를 scCO_2 와의 반응 전후의 미세골재로 사용한 모르타르 바의 팽창률을 보여준다. 반응 전 제강슬래그(CS-PL; as-received)의 경우, 표준으로 제시한 14 일 이내에 팽창률이 0.10 %를 넘지 않았다. 단, 도 16과 같이 측정 12 일째 되는 날 표면에서 균열이 발견되었으며, 측정 17 일째 되는 날 시편에 큰 균열이 발생하여 팽창 속도가 현저하게 증가하였다. 그 후, 측정 후 20 일째 되는 날, 담그고 있는 시험 시료가 파괴되었다.

[0118] 반응 후 제강슬래그(CS-SCD; reacted)의 경우, 표준에서 제시한 14 일 이내에 팽창률이 0.10 %를 초과하지 않았으며 균열은 관찰되지 않았다. 연속 측정 중 17 일째 되는 날 지표면에서 균열이 발견되었다. 측정 26 일째 되는 날 시험체 1개가 파괴되었고 파괴된 시험체는 CS-PL과 유사한 형태를 보였으나 훨씬 낮은 팽창률 값에서 파괴가 발생하였다. 이는 제강슬래그에 매우 미량으로 존재하는 페리클레이즈에 의한 영향으로 보인다. 파괴되지 않은 시험체도 존재하였는데, 팽창률 자체는 파괴된 샘플과 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 파괴된 샘플에 잔존 하던 미량의 MgO에 의한 팽창반응으로 제강슬래그 골재에 균열이 발생했기 때문으로 보인다.

[0119] 제강슬래그와 scCO_2 가 반응하면, 파괴 시간이 지연되거나, 파괴를 억제하는 것이 관측되었으며, 이는 scCO_2 가 제강슬래그 안정화에 기여하는 것을 나타낸다. 분사방법을 활용하는 경우, 더욱 높은 반응성이 예상되므로, 자유 석회 및 페리클레이즈에 의한 팽창을 더욱 효율적으로 억제시킬 수 있을 것으로 판단된다.

[0120] **압축 강도**

[0121] 모르타르 시료는 ASTM C 109 유압시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법(2-in 사용 또는 [50 mm] 입방체 표본)을

따라 준비하였다. 이는 제강슬래그에 대한 scCO_2 와의 반응이 압축강도에 미치는 영향을 조사하기 위한 것이다. 모르타르 시료는 ASTM C 109 유압시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법(2-in 사용 또는 [50 mm] 입방체 표본)을 따라 준비하였다. 모르타르의 혼합비율은 상기 표 3에 나타내었다.

[0122] 모르타르의 혼합 절차는 상기 골재안정성평가에서와 동일한 방법으로 수행되었다. 혼합 모르타르를 50 mm × 50 mm × 50 mm 입방체 틀로 다져 24 시간 후 탈형한 후 27 일 동안 포화 칼슘 수산화 용액에 담가 양생하였다.

[0123] 잔골재로서 제강슬래그와 scCO_2 를 사용한 모르타르를 혼합한 후, 28 일의 후에 압축 강도를 측정하였다. 상기 표 2는 제강슬래그를 잔골재로 사용하여 테스트 샘플의 압축 강도를 측정하기 위한 모르타르와 표준 모래를 사용한 테스트 샘플을 혼합한 비율이다. 압축강도는 제작된 지 28 일 후에 ASTM C 109에 따라 측정되었다.

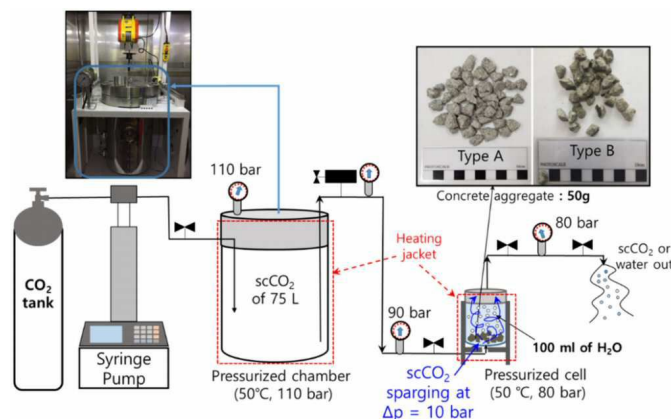
[0124] 도 17은 scCO_2 와 반응한 제강슬래그를 잔골재로 사용하여 형성한 28 일 된 모르타르의 압축 강도를 나타낸다. 제작된 지 28 일 후의 표준모래를 사용한 평시료의 압축강도는 37.99 MPa로 측정되었다. 반응 전 제강슬래그 (CS-PL)를 잔골재로 사용한 모르타르의 압축강도는 53.12 MPa였으며, 반응 후 제강슬래그(CS-SCD)를 사용한 모르타르의 압축강도는 50.16 MPa로 측정되었다.

[0125] 반응 전의 제강슬래그를 잔골재로 사용할 때 압축 강도가 반응 후의 제강슬래그를 잔골재로 사용할 때의 압축강도보다 다소 높게 나타났는데, 이는 제강슬래그의 탄산화 과정에서 먼저 발생한 팽창반응에 의한 균열 형성의 결과로 판단된다. 그러나 scCO_2 와 반응한 제강슬래그를 잔골재로 사용하더라도 표준모래에 비해 강도가 30 % 이상 향상되어 골재로서 활용도가 높은 것으로 보인다.

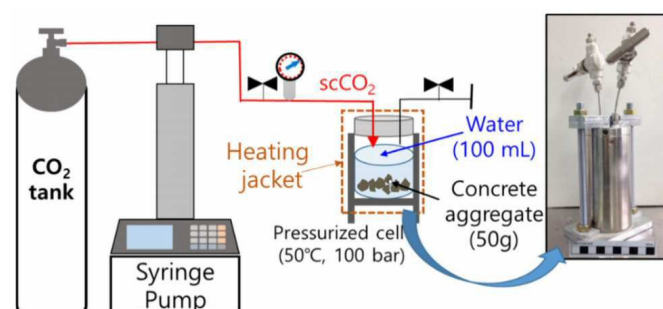
[0126] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

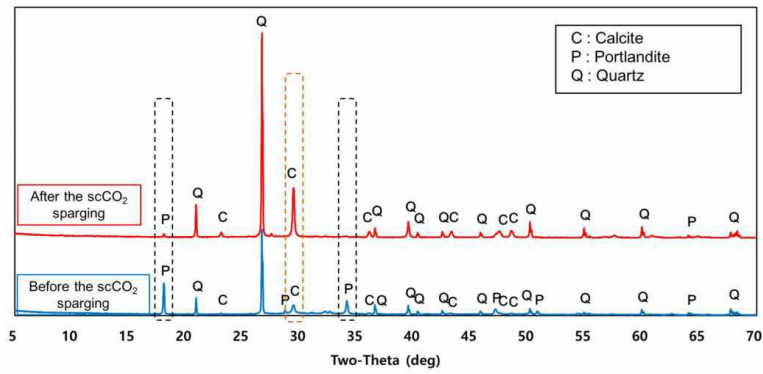
도면1



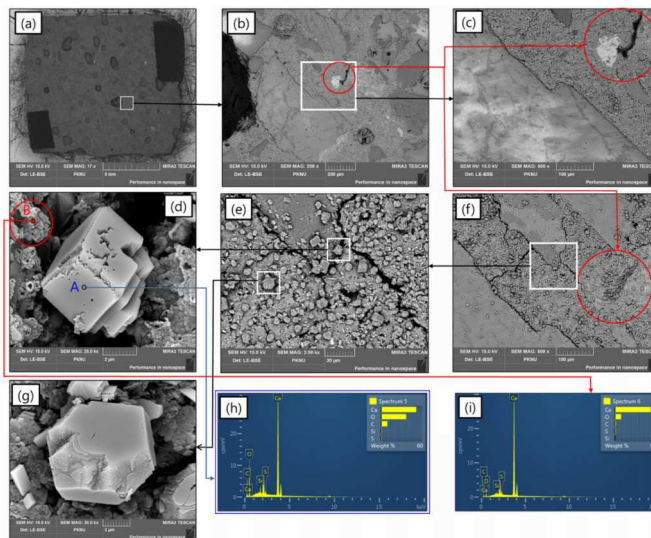
도면2



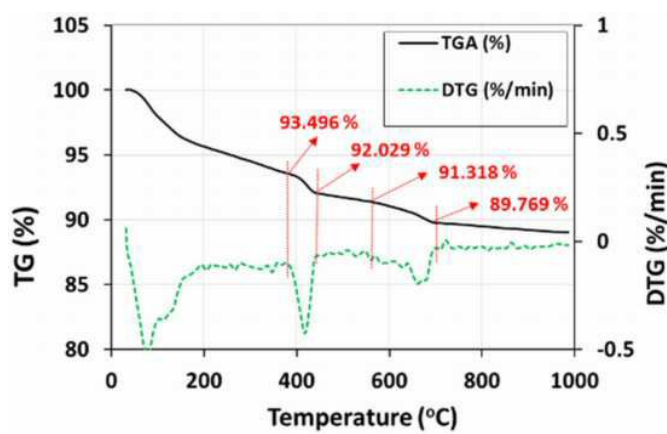
도면3



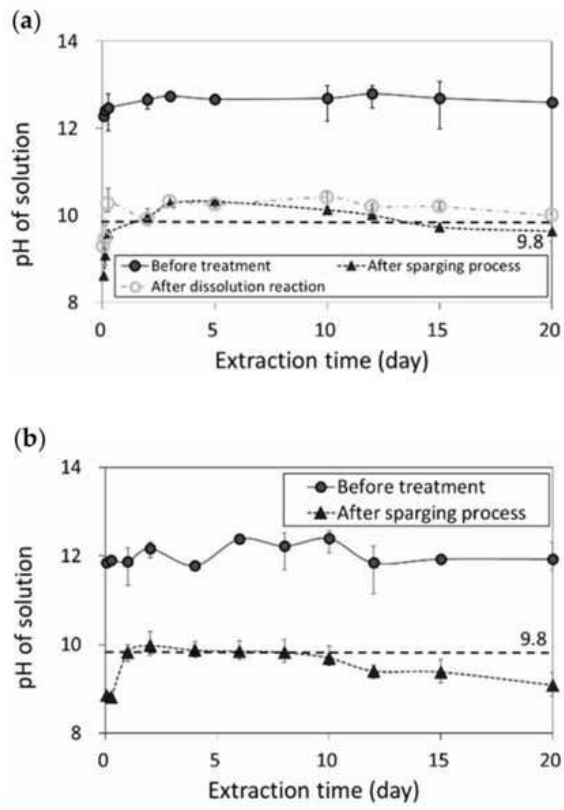
도면4



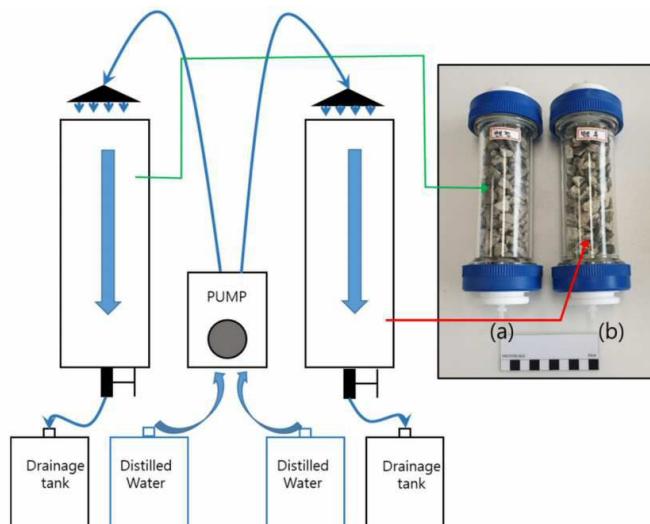
도면5



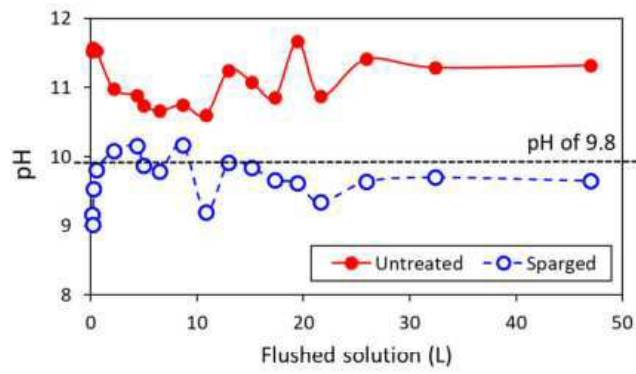
도면6



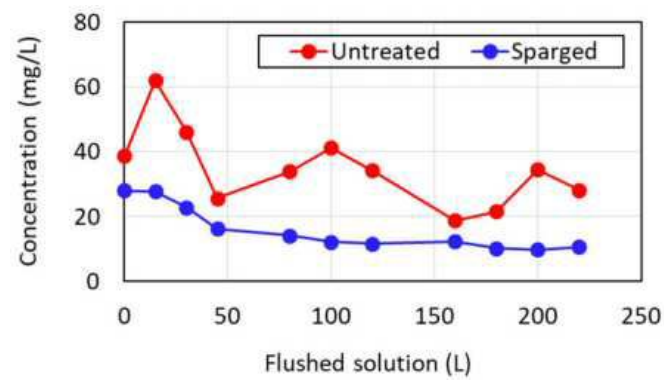
도면7



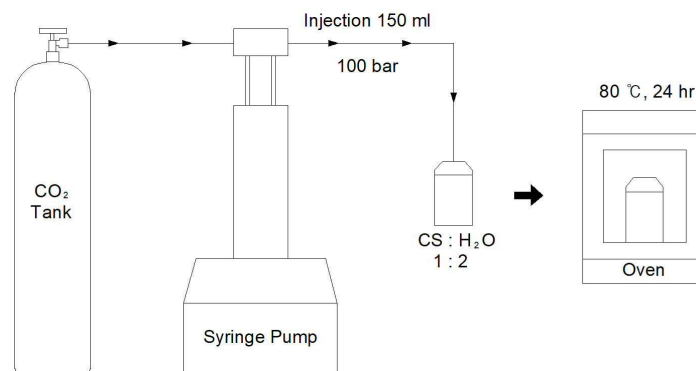
도면8



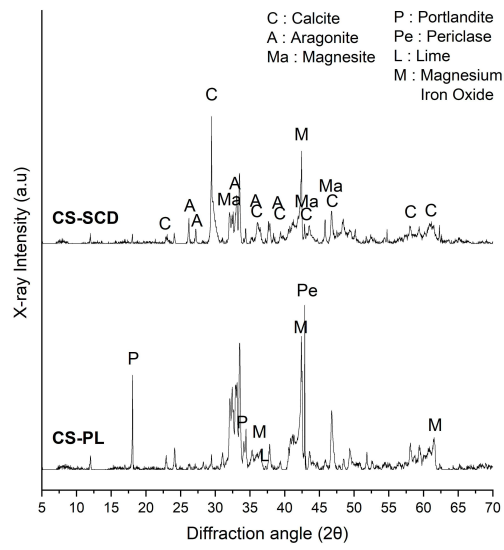
도면9



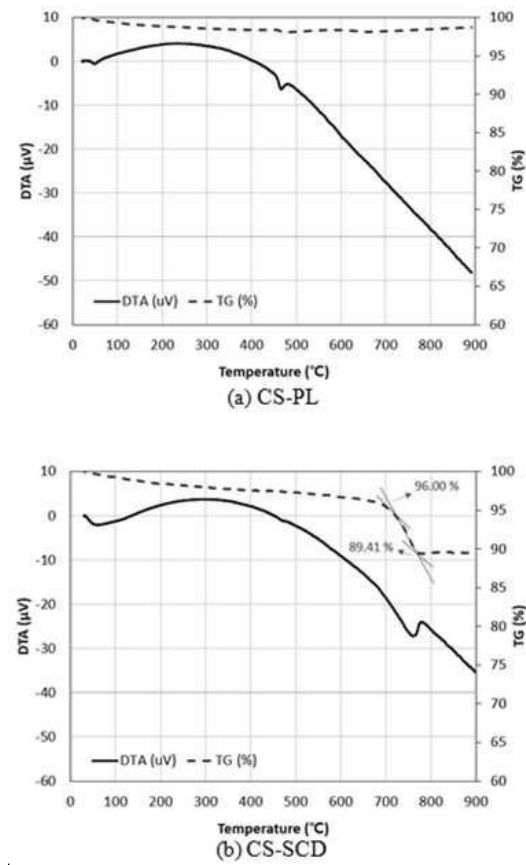
도면10



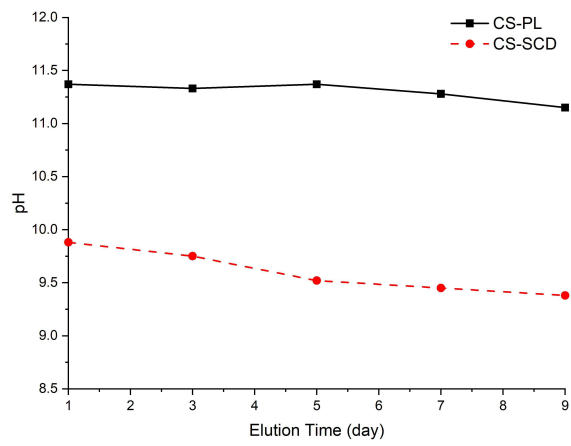
도면11



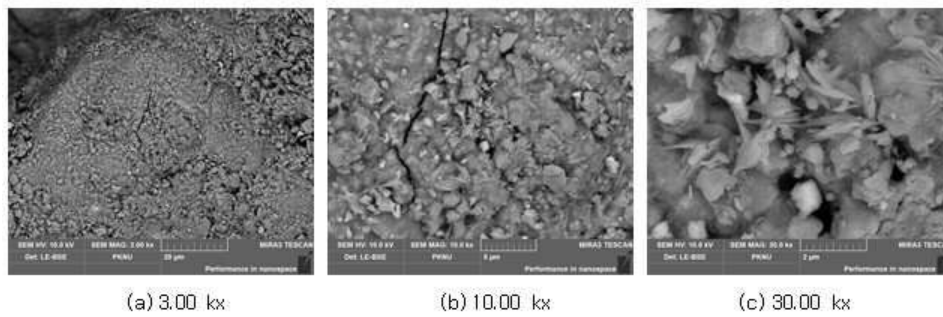
도면12



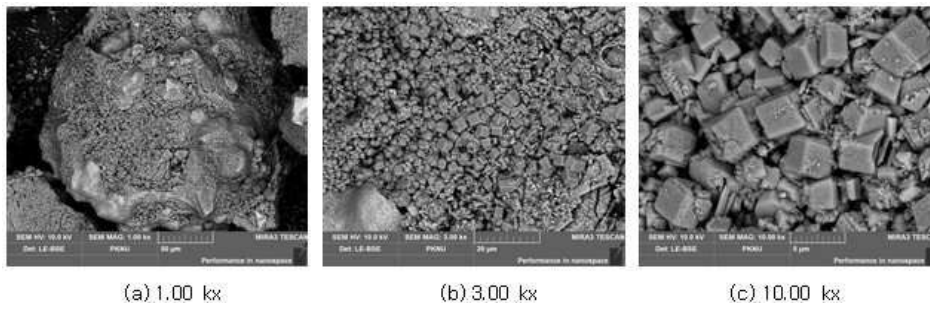
도면13



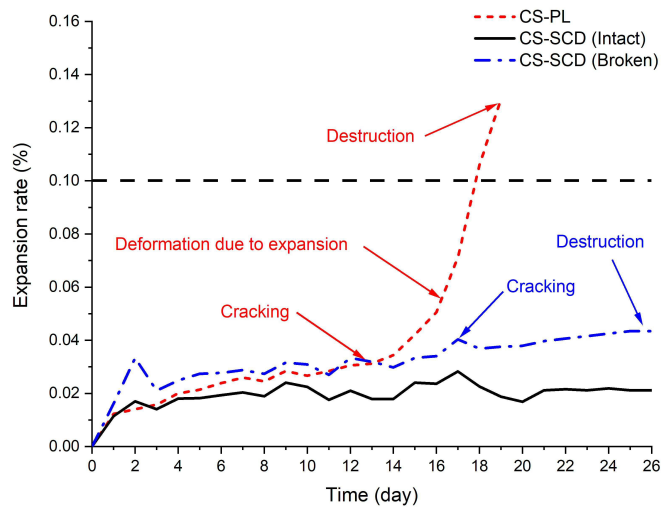
도면14



도면15



도면16



도면17

