



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0073621
 (43) 공개일자 2012년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C04B 41/48 (2006.01) C04B 28/16 (2006.01)
 C04B 24/16 (2006.01) C04B 103/40 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0135442
 (22) 출원일자 2010년12월27일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
한양대학교 산학협력단
 서울 성동구 행당동 17 한양대학교 내
 (72) 발명자
박재우
 서울특별시 서초구 신반포로 9, 72동 104호 (반포동)
장준원
 서울특별시 노원구 하계2동 장미아파트 603동 1406호
박효정
 서울특별시 노원구 중계로16길 10, 5층 (중계동, 문화빌딩)
 (74) 대리인
특허법인충현

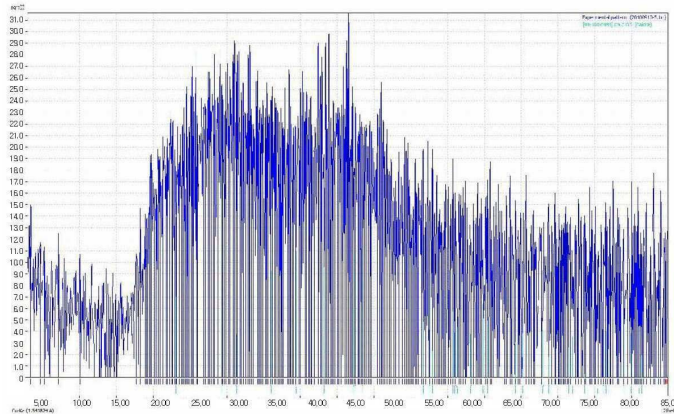
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡수력이 촉진된 이산화탄소 저장 콘크리트 및 그 제조방법.**

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 흡수력이 촉진된 이산화탄소 저장 콘크리트에 관한 것으로서, 시멘트와 모래를 2.5-3.5 : 1의 비율로 혼합하며, 상기 시멘트 및 모래 혼합물 100 중량부에 물 40 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 성형틀에 넣고 양생하여 제조된 콘크리트 및 상기 콘크리트에 도포된 이산화탄소 친화성 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하며, 콘크리트 표면에 이산화탄소 친화형 계면 활성제가 도포되어 있어서 콘크리트 표면으로 이산화탄소의 흡수가 빠르고, 이산화탄소의 포집 및 저장을 동시에 수행할 수 있는 이산화탄소 저장 콘크리트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

시멘트와 모래를 2.5-3.5 : 1의 비율로 혼합하며, 상기 시멘트 및 모래 혼합물 100 중량부에 물 40 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 성형틀에 넣고 양생하여 제조된 콘크리트 및 상기 콘크리트에 도포된 이산화탄소 친화성 계면활성제를 포함하는 이산화탄소 저장 콘크리트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 시멘트는 시멘트 총중량 기준 실리카(SiO₂) 20-25중량%, 알루미늄(Al₂O₃) 4-5중량%, 산화철(Fe₂O₃) 2-5중량%, 마그네시아(MgO) 1-2중량%, 석회(CaO) 20-40중량% 및 석고 1-3중량%을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 저장 콘크리트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소 친화성 계면활성제는 2-에틸헥실설포숙신산나트륨 (sodium bis-2-ethyl-hexyl sulfosuccinate, AOT), 폴리(헵타데카플루오르데실아크릴레이트) (poly(heptadecafluorodecyl acrylate), poly(HDFDA)) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 저장 콘크리트.

청구항 4

시멘트와 모래를 2.5-3.5 : 1의 비율로 혼합하며, 상기 시멘트 및 모래 혼합물 100중량부에 물 40중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 성형틀에 넣고 양생하여 콘크리트를 제조하는 단계; 및

상기 양생된 콘크리트 표면에 이산화탄소 친화성 계면 활성제를 미셀화하여 도포하는 단계를 포함하는 이산화탄소 저장 콘크리트의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 시멘트 총중량 기준 실리카(SiO₂) 20-25중량%, 알루미늄(Al₂O₃) 4-5중량%, 산화철(Fe₂O₃) 2-5중량%, 마그네시아(MgO) 1-2중량% 및 석회(CaO) 20-40중량%을 포함하는 시멘트를 물에 혼합한 후, 1100-1300℃에서 1-2시간 동안 건조시키고 이를 1분당 -20℃로 1-1.5시간 동안 하소시켜서 건조시키고, 상기 건조된 시멘트에 시멘트 총중량 기준 석고 1-3중량%을 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 저장 콘크리트의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 이산화탄소 친화성 계면활성제는 2-에틸헥실설포숙신산나트륨 (sodium bis-2-ethyl-hexyl sulfosuccinate, AOT), 폴리(헵타데카플루오르데실아크릴레이트) (poly(heptadecafluorodecyl acrylate, poly(HDFDA)) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 저장 콘크리트의 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

이산화탄소 친화성 계면활성제를 아세톤, 증류수 및 데케인(n-decane) 용매 중에서 선택되는 어느 하나에 녹여서 0.05-0.2 M의 농도로 미셀화하여 도포하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 저장 콘크리트의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡수력이 촉진된 이산화탄소 저장 콘크리트에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 콘크리트 표면에 이산화탄소 친화형 계면 활성제가 도포되어 있어서 콘크리트 표면으로 이산화탄소의 흡수가 빠르고, 이산화탄소의 포집 및 저장을 동시에 수행할 수 있는 이산화탄소 저장 콘크리트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계 에너지의 98 % 이상이 화석연료 공급에 의해 이루어지며, 화석연료의 연소는 온실가스의 가장 대표적인 물질인 CO₂ 배출의 주된 원인이 된다. 또한 CO₂ 배출량은 연평균 9.7%씩 증가하는 추세이며, 지속적으로 늘어날 것으로 전망되고 있다. 이러한 문제점의 해결방안으로 이산화탄소의 포집기술 및 이산화탄소의 저장기술이 있다.

[0003] 이산화탄소의 포집기술에 사용되는 대표적인 흡착제로는 활성탄, 알루미늄 옥사이드, 분자체(Molecular sieve), 실리카(Silica), 제올라이트(Zeolite) 등이 있다. 최근 기존의 흡착제의 개질 및 개량에 관한 연구는 현재 국내의 경우 전무한 상태이며, 미국과 일본의 경우 일부의 연구가 아민기(amine group)를 실리카 표면에 반응시키는 형태의 연구가 진행되어 발표되었으나, 아직 많은 부분에 개량이 필요한 단계이다.

[0004] 이산화탄소 저장기술로는 이산화탄소의 탄산염광물화가 대표적이며, 이산화탄소를 칼슘(Ca)이나 마그네슘(Mg)과 같은 양이온을 포함하는 암석, 광물, 산업폐기물 등과 반응시켜 고체 상태의 탄산염광물로 전환하여 저장하는 방식이다. 탄산염 광물화는 자연계 내에서 매우 오랜 시간에 걸쳐 대부분의 규산염질 암석에서 일어난 자연현상으로서, 이러한 현상은 지금까지 지질학적인 이산화탄소 저장능력을 제공하여 왔다. 탄산염 광물화의 화학반응식으로 설명하면 다음과 같다.

[0005] $Mg_2SiO_4(\text{감람석}) + 2CO_2 \rightarrow 2MgCO_3 + SiO_2$ 식(1)

[0006] $MgSiO_3(\text{사문석}) + 3CO_2 \rightarrow 3MgCO_3 + SiO_2 + H_2O$ 식(2)

[0007] $CaSiO_3(\text{규회석}) + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2$ 식(3)

[0008] 탄산염 광물화의 문제점은 과정이 진행되는 반응물 표면에 탄산염 광물이나 규산염 광물층이 형성되면서 이산화탄소와의 접촉이 어려워짐에 따라 더 이상의 반응이 제한되거나 반응이 물속에서 일어나는 경우 기체상태에서 수용액 상태로 용해되어 반응에 참여하는 이산화탄소의 양이 크게 제한된다는 것이다.

[0009] 이산화탄소 회수 및 저장에 관한 기술 연구 중 국내 연구는 주로 이산화탄소 회수에 집중되어 있다. 고정원에서 배출되는 이산화탄소 회수가 1차적인 목표이긴 하나 회수된 이산화탄소를 저장할 공간이 확보되지 못하면 무용지물이 될 수밖에 없다. 특히 우리나라의 경우, 지질학적으로 지중저장, 해양저장이 어렵기 때문에 새로운 저장기술의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

[0010] 또한, 하나의 형태로 반응체를 제조함으로써, 이산화탄소의 흡착과 저장을 동시에 효율적으로 달성하며, 이산화탄소의 흡수 저장체가 콘크리트인 경우에 대한 연구 보고는 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 이산화탄소 흡수가 빠르고, 동시에 이산화탄소를 효율적으로 저장할 수 있는 이산화탄소 저장 콘크리트를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 이산화탄소 흡수력이 촉진된 이산화탄소 저장 콘크리트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0014] 시멘트와 모래를 2.5-3.5 : 1의 비율로 혼합하며, 상기 시멘트 및 모래 혼합물 100 중량부에 물 40 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 성형틀에 넣고 양생하여 제조된 콘크리트 및 상기 콘크리트에 도포된 이산화탄소 친

화성 계면활성제를 포함하는 이산화탄소 저장 콘크리트를 제공한다.

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 시멘트는 시멘트 총중량 기준 실리카(SiO_2) 20-25중량%, 알루미늄(Al_2O_3) 4-5중량%, 산화철(Fe_2O_3) 2-5중량%, 마그네시아(MgO) 1-2중량%, 석회(CaO) 20-40중량% 및 석고 1-3중량%을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 이산화탄소 친화성 계면활성제는 비스-2-에틸-헥실-숙신산나트륨 (sodium bis-2-ethyl-hexyl sulfosuccinate, AOT), 폴리 (헵타데카플루오르데실아크릴레이트) (poly(heptadecafluorodecyl acrylate), poly (HDFDA)) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0017] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,
- [0018] 시멘트와 모래를 2.5-3.5 : 1의 비율로 혼합하며, 상기 시멘트 및 모래 혼합물 100 중량부에 물 40 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 성형틀에 넣고 양생하여 콘크리트를 제조하는 단계 및 상기 양생된 콘크리트 표면에 이산화탄소 친화성 계면 활성제 미셀화하여 도포하는 단계를 포함하는 이산화탄소 저장 콘크리트의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 시멘트 총중량 기준 실리카(SiO_2) 20-25중량%, 알루미늄(Al_2O_3) 4-5중량%, 산화철(Fe_2O_3) 2-5중량%, 마그네시아(MgO) 1-2중량% 및 석회(CaO) 20-40중량%을 포함하는 시멘트를 물에 혼합한 후, 1100-1300℃에서 1-2시간 동안 건조시키고 이를 1분당 -20℃로 1-1.5시간 동안 하소시켜서 건조시키고, 상기 건조된 시멘트에 시멘트 총중량 기준 석고 1-3중량%을 첨가하여 제조할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이산화탄소 친화성 계면활성제는 비스-2-에틸-헥실-설포숙신산나트륨, 폴리(헵타데카플루오르데실아크릴레이트) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 이산화탄소 친화성 계면활성제를 아세톤, 증류수 및 데케인(n-decane) 용매 중에서 선택되는 어느 하나에 녹여서 0.05-0.2 M의 농도로 미셀화하여 도포할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수력이 촉진된 이산화탄소 저장 콘크리트는 그 표면에 이산화탄소 친화형 계면 활성제가 도포되어 있어서 콘크리트 표면으로 이산화탄소의 흡수가 빠르고, 이에 의해서 이산화탄소의 포집 및 저장을 동시에 효율적으로 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 콘크리트의 탄산화에 따른 페놀프탈레인 테스트 실험 결과를 나타낸 이미지이다.
 도 2는 이산화탄소가 흡수가 이루어지지 않은 초기 콘크리트를 XRD로 분석한 그래프이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라서 이산화탄소의 흡수가 이루어진 콘크리트를 XRD로 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명은 이산화탄소 친화성 계면활성제를 특정의 구성성분을 갖는 시멘트로 제조된 콘크리트에 도포하여 이산화탄소의 흡착 및 포집을 촉진시킬 수 있는 이산화탄소 저장 콘크리트인 것을 특징으로 하고, 또한 기존의 콘크리트 구조물에도 본 발명에 따른 이산화탄소 친화형 계면활성제를 도포하여 이산화탄소의 저장을 획기적으로 증대할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명에 따른 이산화탄소 저장 콘크리트는 시멘트와 모래를 2.5-3.5 : 1의 비율로 혼합하며, 상기 시멘트 및 모래 혼합물 100 중량부에 물 40 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 성형틀에 넣고 양생하여 제조된 콘크리트 및 상기 콘크리트에 도포된 이산화탄소 친화성 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 상기 시멘트는 시멘트 총중량 기준 실리카(SiO_2) 20-25중량%, 알루미늄(Al_2O_3) 4-5중량%, 산화철(Fe_2O_3) 2-5중량%, 마그네시아(MgO) 1-2중량%, 석회(CaO) 20-40중량% 및 석고 1-3중량%을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 다만, 시멘트, 골재, 물 등의 혼련 공정 및 형틀이나 압축, 압출 등의 기존 성형공정을 거친 일반적인 콘크리

트에 상기 이산화탄소 친화형 계면활성제를 도포한 경우도 가능하다. 그리고, 건물이나 교량 등의 목적이 아닌 이산화탄소 저장만을 목적으로 할 경우에는 시멘트를 주성분으로 철근을 포함하지 않는 콘크리트도 가능하다.

- [0029] 본 발명에 따른 콘크리트는 주성분인 시멘트가 수화 반응에 의해 수화물이 형성되며, 수화물 중에 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이 20-30 중량%를 차지하고, 이 수산화칼슘은 대기 중에 이산화탄소와 반응하여 탄산칼슘(CaCO_3)를 형성하는 중성화 반응을 일으킬 수 있다. 중성화 반응식은 다음과 같고, 이러한 중성화 반응에 의해서 일반적으로 콘크리트는 대기 중의 이산화탄소를 고정시킬 수 있다.
- [0030] $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 식(4)
- [0031] 상기의 탄산화 반응만으로는 대기 중의 이산화탄소 흡수 및 저장 효과가 미미하여 이산화탄소 흡수를 촉진시키기 위하여 본 발명은 이산화탄소 친화성 계면활성제를 콘크리트에 도포하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명에서, 이산화탄소 포집을 위한 이산화탄소 친화성 계면활성제는 이에 한정되지는 않으나, 바람직하게는 비스-2-에틸-헥실-설포숙신산나트륨과 불소계 고분자계열(fluorinated polymer)의 폴리(헵타데카플루오르데실 아크릴레이트)일 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 이산화탄소 저장 콘크리트 제조방법은 시멘트와 모래를 2.5-3.5 : 1의 비율로 혼합하며, 상기 시멘트 및 모래 혼합물 100 중량부에 물 40 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 성형틀에 넣고 양생하여 콘크리트를 제조하는 단계 및 상기 양생된 콘크리트 표면에 이산화탄소 친화성 계면 활성제를 미셀화하여 도포하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 시멘트 총중량 기준 실리카(SiO_2) 20-25중량%, 알루미늄(Al_2O_3) 4-5중량%, 산화철(Fe_2O_3) 2-5중량%, 마그네시아(MgO) 1-2중량% 및 석회(CaO) 20-40중량%를 포함하는 시멘트를 물에 혼합한 후, 1100-1300℃에서 1-2시간 동안 건조시키고 이를 1분당 -20℃로 1-1.5시간 동안 하소시켜서 건조시키고, 상기 건조된 시멘트에 시멘트 총중량 기준 석고 1-3중량%를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 이산화탄소 친화성 계면활성제를 아세톤, 증류수 및 데케인(n-decane) 용매 중에서 선택되는 어느 하나에 녹여서 0.05-0.2 M의 농도로 미셀화하여 콘크리트에 도포할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 비스-2-에틸-헥실-설포숙신산나트륨을 용매에 녹여 0.1 M의 농도로 하고, 이를 폴리(헵타데카플루오르데실아크릴레이트)와 함께 각각 마그네틱 스테러를 이용하여 교반을 통해 에멀전 상태로 유지하여 도포할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 콘크리트에 상기 이산화탄소 친화성 계면활성제를 고루 도포한 후에 그늘에 건조시키고 2-3회 정도 이 과정을 반복하여 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0038] <실시예>
- [0039] 제조예
- [0040] 시멘트 제조에 필요한 시약은 Sigma Aldrich와 Ducksan에서 구입하여 사용하였으며, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , 가소 MgO 를 각각 중량비 21:3:4.5:116:1.5로 혼합하여 분쇄하였다.
- [0041] 미립자로 된 혼합물에 물을 가하고, 충분히 분쇄하여 혼합하였다. 이 후 혼합물을 건조시켜 괴상으로 만든 후, 도가니에 넣어 전기로에서 1200℃로 온도를 유지하고 약 1시간 가량 강열하였다. 강열한 시료를 철판에 옮겨 급히 냉각시킨 다음, 덩어리를 잘게 분쇄하여 1-3 %의 석고를 첨가하여 혼합하는 것으로 시멘트를 제조하였다.
- [0042] 상기 이산화탄소 친화형 계면활성제는 증류수에 1-5% 가량을 넣어 50℃ 가량의 온도에서 3시간 가량 격렬하게 교반하였다. 외관상 용액표면에 거품이 생성되면, 실험실 온도에서 30분 가량 방치하여 냉각시킨 후, 제조된

콘크리트의 표면에 충분히 젖을 수 있도록 도포하였고, 이 후 이 과정을 3회 이상 반복하였다.

[0043] 시험예 1. 페놀프탈레인 테스트에 의한 이산화탄소의 흡수 평가

[0044] 도 1의 콘크리트의 탄산화 측정을 위하여 KS M 8001에 따라 1%의 페놀프탈레인 용액 (증류수에 1%의 중량비 phenolphthalein첨가)으로 제작된 콘크리트의 표면에 분무하여 변색의 정도별 탄산화 깊이를 측정하였다.

[0045] 하기 도 1은 콘크리트 탄산화에 따른 페놀프탈레인 테스트 이미지로서, 시간 순서대로 나열하였다. 왼쪽에서 순서대로 각각 초기, 6시간 후, 24시간 후의 이미지이다. 순수한 콘크리트의 경우 페놀프탈레인의 분홍색이 선명하게 나타났으나, 이산화탄소 친화성 계면활성제를 도포한 후 시간이 경과됨에 따라 이전의 콘크리트 색으로 돌아오는 것을 확인할 수 있다. 이는 초기 순수한 콘크리트의 경우 pH가 8-10의 알칼리 상태를 유지하여 페놀프탈레인 지시약이 선분홍색을 띄었으나, 이산화탄소 친화성 계면활성제의 도포 이후에는 빠르게 이산화탄소를 흡수하여 중성화되어 예전의 콘크리트 색으로 돌아온 것을 알 수 있다.

[0046] 시험예 2. 이산화탄소를 흡수한 콘크리트의 XRD 분석

[0047] 이산화탄소의 흡수로 생성되는 탄산칼슘의 결정형 분석을 위해 X-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAX RINT 2500)을 수행하였으며, Cu K α radiation 40kV, 100mA의 조건에서 2 θ 가 0° 에서 90° 사이를 0.05° (step size)씩 변화시켜 분석하였다. 한 샘플당 분석시간은 15분씩 소요하였으며, 이 후 데이터는 범용으로 사용되는 JCPDS 카드와 Crystallmaker사의 Match 프로그램을 이용해서 분석하였다.

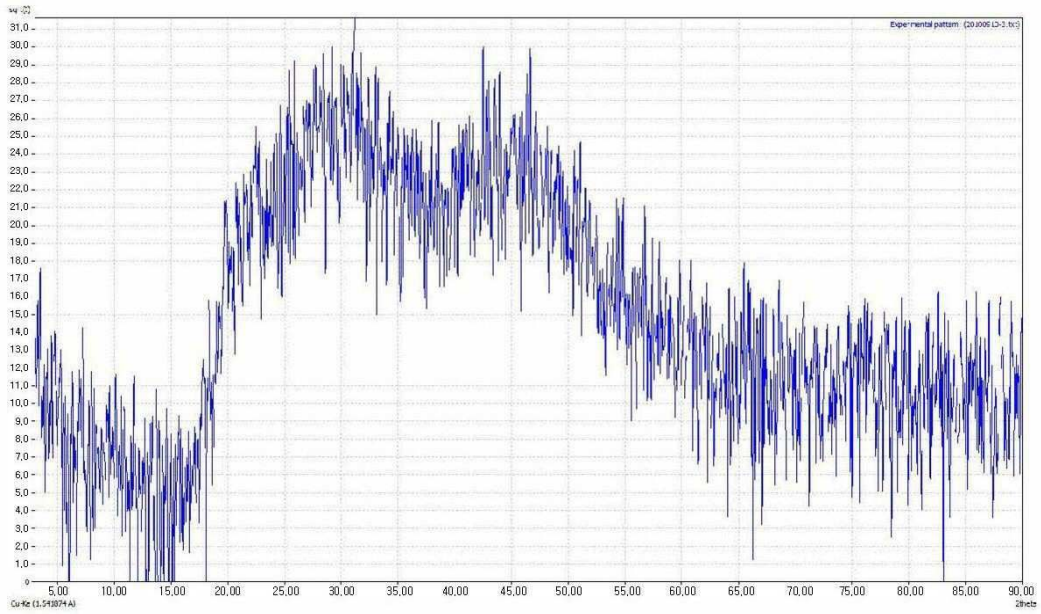
[0048] 하기 도 2는 초기 콘크리트에 대한 분석으로서, 분석결과 탄산칼슘(CaCO₃)의 결정형이 나타나지 않았으나, 하기 도 3은 이산화탄소 흡수한 본 발명의 일 실시예에 따른 콘크리트를 XRD로 분석한 그래프로써, 분석결과 탄산화로 인한 (CaCO₃)의 결정형이 나타났음 확인할 수 있어 이산화탄소의 흡수 및 저장 효과가 있음을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

