

탄산화에 의한 이산화탄소 흡수량 평가에 관한 실험적 연구

최진영* · 이한승 · 이상현 · 경제운

<한양대학교>

1. 서 론

1.1 연구의 배경 및 목적

건설 재료에서 시멘트 및 콘크리트는 내구성이 우수하고 쉽게 원하는 형태로 성형이 가능할 뿐만 아니라 구하기 용이하고 경제적이기 때문에 널리 사용되어 왔다. 압축강도가 우수한 콘크리트는 인장강도가 우수한 철근과 결합하여 구조적으로 안정을 이루고 있다. 또한 부식되기 쉬운 철근을 높은 알칼리를 가진 콘크리트가 철근 주위에 부동태피막(passive protective oxide film)을 형성하여 철근의 부식을 막기 때문에 안정된 재료라고 생각되어 왔다.

하지만 콘크리트 구조물의 성능을 저하시키는 요인인 동해, 염해, 알칼리 골재 반응, 탄산화반응으로 인해 콘크리트의 내구적 성능이 감소된다. 동해, 염해, 알칼리 골재 반응은 지역적 요인에 기인하여 나타나는 열화 현상인 반면, 탄산화는 환경에 구속받지 않고 대기중의 이산화탄소와 반응하여 일어나는 현상이기 때문에 내구성 설계 시 고려되어야 한다. 또한 최근 온실가스의 증가로 인해 탄산화 현상이 가속되는 경향을 보이고 철근 부식에 관계하는 가장 기본적인 문제이기 때문에 탄산화에 의한 영향을 간과할 수 없다.

탄산화 현상은 대기 중의 이산화탄소가 콘크리트 구조물의 미세공극을 통해 내부로 침투하여 본래 높은 알칼리를 가지고 있던 시멘트 성분과 결합하여 다른 새로운 성분을 생산하고 알칼리성을 낮추어 철근 주위에 형성하였던 부동

태피막을 파괴하는 현상이다. 부동태피막의 파괴로 인하여 내부 철근은 부식하게 되어 구조적 결함을 초래, 건축물의 내구성을 감소시킨다. 탄산화 현상은 건축물의 재령에 따라 증가되는 경향을 보이기 때문에 탄산화를 예측하기 위한 방법 중 이산화탄소 흡수량을 계산을 통해 탄산화에 대해 정량적으로 파악 할 필요가 있다.

본 논문은 시멘트의 이산화탄소 흡수량을 실험적으로 평가하기 위하여 물시멘트비에 따른 모르타르 시험체를 제작하여, 모르타르 시험체 내 탄산화 가능한 물질 중 수산화칼슘의 양을 정량적으로 측정하고, 기존 논문 고찰^{1),2),4)}을 통하여 이론적으로 이산화탄소 흡수량을 산출하여 이 두 개의 결과 비교를 통해 이산화탄소 흡수량의 실험적 평가 가능성 및 타당성 검토를 목적으로 하는 기초적 논문이다.

1.2 연구의 범위 및 방법

본 논문에서는 시멘트의 이산화탄소흡수량을 실험을 통하여 정량적으로 측정하기 위하여 탄산화 가능한 물질인 CSH, Ca(OH)₂, C₃S, C₂S 중 Ca(OH)₂의 함유량만을 측정하였다. CSH는 화학식이 아직까지 정확히 밝혀지지 않아 정량적 평가가 어렵고, C₂S, C₃S는 이산화탄소 함유량에 미치는 영향이 미비한 이유로 본 연구에서는 Ca(OH)₂의 함량만을 정량적으로 측정하여, 이론적으로 계산한 결과와 비교, 평가하는 것을 연구의 범위로 하였다.

이산화탄소 흡수량의 실험적 평가 방법은 물시멘트비에 따른 모르타르 시험체를 제작하여

표 2 포틀랜드 시멘트의 화합물 구성⁵⁾

화합물 성분	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
보통 포틀랜드 시멘트(%)	53.7	19.9	11.4	8.8

C₃S와 C₂S의 몰농도를 구하기 위해서 보통 포틀랜드 시멘트의 산화물을 분석하고 이를 통해 Bogue's equations을 이용, 화합물 구성 성분을 구한다.

보통 포틀랜드 시멘트는 믹싱 후 화합물의 구성 몰 농도가 아래의 식을 따라 계산된다.

$$[i]_0 = \frac{m_i m_{cl} C}{MW_i} \quad (5)$$

$$[CSH_2]_0 = \frac{m_{gy} C}{MW_{gy}} \quad (6)$$

i는 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF의 초기 몰 농도이고 M_{cl}은 클링커의 질량비, C는 1m³에 콘크리트의 질량, MW_i는 i 성분의 분자량이다. [i]₀를 계산한 것과 같이 석고의 초기 몰농도를 다음과 같이 구할 수 있다. m_{gy}는 석고의 질량비이고 그 값은 m_{gy} = 1 - m_{cl}로 계산된다.

2.3 Ca(OH)₂ 와 CSH의 몰농도 산정

Ca(OH)₂ 와 CSH의 몰농도 산정을 위해서

표 3 석고 존재 유무에 따른 수화 반응의 차이

석고 존재	석고 소진
$2(C_3S) + 6H \xrightarrow{T_{H,C_3S}} C_3S_2H_3 + 3CH \quad (7)$	$C_4AF + 4CH + 22H \xrightarrow{T_{H,C_4AF}} C_6AF_2CHH_{26} \quad (11)$
$2(C_2S) + 4H \xrightarrow{T_{H,C_2S}} C_3S_2H_3 + CH \quad (8)$	$C_3A + CH + 12H \xrightarrow{T_{H,C_3A}} C_3ACHH_{12} \quad (12)$
$C_4AF + 2CH + 2CSH_2 + 18H \xrightarrow{T_{H,C_4AF}} C_6AF_2S_2H_{24} \quad (9)$	
$C_3A + CSH_2 + 10H \xrightarrow{T_{H,C_3A}} C_3ASH_{12} \quad (10)$	

는 수화과정을 살펴보아야 한다. 수화반응 (7) ~ (10)은 석고가 존재 하는 경우의 수화반응 식이고, (10) ~ (11)은 석고가 소진 되고 난 다음의 수화 반응식이다. 석고 유무에 따라 C₄AF와 C₃A의 수화 반응 차이를 고려해야 한다.

석고 소진 시간은 아래 식(13)을 통해 구할 수 있고 이것은 화합물의 질량을 계산할 수 있다.

$$F_i(t) = 1 - \frac{[i]}{[i]_0} = 1 - [1 - k_{H,i}t(1 - n_i)]^{1/1-n_i} \quad (13)$$

F_i(t)는 믹싱 후 수화되어진 시간 t의 i 화합물의 질량비이다. [i]는 시멘트 성분 i의 단위 함유량을 나타내고, 모든 F_i(t)는 다음의 표 4의 값으로 계수 k_{hi}, 지수 n_i로 치환을 해서 계산할 수 있다.

표 4 화합물의 몰 질량

	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	CSH
n _i	2.65	3.10	3.81	2.41	-
k _{ni} 계수 (20C)×10 ⁵ (s ⁻¹)	1.17	0.16	1.00	2.46	-
몰의 질량 MW×10 ³ (kg/mol)	228.3	172.22	485.96	270.18	172.17

$$t^* = \frac{1}{k_{H,C_3A}(1-n_{C_3A})} \left[1 - \left(1 - \frac{[CSH_2]_0}{[C_3A]_0} \right)^{(1-n_{C_3A})} \right] \quad (14)$$

t*의 계산 후 수화물의 화학적 반응을 이용하여 각 구성요소의 몰 농도를 계산 할 수 있다.

$$\begin{aligned} [Ca(OH)_2]^0 &= \frac{3}{2}[C_3S]_0 + [C_2S]_0 - 2[C_4AF]_0 F_{C_4AF}(t^*) - 4[C_4AF](1 - F_{C_4AF}(t^*)) - [C_3A]_0(1 - F_{C_3A}(t^*)) \quad (15) \\ &= \frac{3}{2}[C_3S]_0 + \frac{1}{2}[C_2S]_0 - 4[C_4AF]_0 - [C_3A]_0 + (2[C_4AF]_0 F_{C_4AF}(t^*) + [C_3A]_0 F_{C_3A}(t^*)) \\ &= \frac{3}{2}[C_3S]_0 + \frac{1}{2}[C_2S]_0 - 4[C_4AF]_0 - [C_3A]_0 + [CSH_2]_0 \end{aligned}$$

$$[CSH]^0 = \frac{1}{2}[C_3S]_0 + \frac{1}{2}[C_2S]_0 \quad (16)$$

$$[C_3S]^0 = 0 \quad (17)$$

$$[C_2S]^0 = 0 \quad (18)$$

3.4 콘크리트의 탄산화에 의한 흡수량 과정

콘크리트 탄산화를 깊이에 따른 계산이 식(19)에 제시되어 있다.

$$x_c = \sqrt{\frac{2D_{e,CO_2}^c [CO_2]^0}{[Ca(OH)_2]^0 + 3[CSH]^0 + 3[C_3S]^0 + 2[C_2S]^0} t} \quad (19)$$

여기서

$[Ca(OH)_2]^0 + 3[CSH]^0 + 3[C_3S]^0 + 2[C_2S]^0$ 는 1m³의 콘크리트에 흡수된 CO₂와 반응하는 탄산화 가능 물질의 몰 농도이고(mol/m³) D_e는 CO₂의 유효 확산계수이고 식(20)에서 제시한다.

$$D_e = 1.64 \times 10^{-6} \cdot \varepsilon_p^{1.8} \left(1 - \frac{RH}{100} \right)^{2.2} \quad (20)$$

여기서 ε_p는 콘크리트의 공극, RH는 상대습도를 나타낸다. [CO₂]는 대기 중 CO₂의 초기 몰 농도이고, T=25C, R=0.08206, C₀는 0.03%이다. 시간과 깊이를 알면 CO₂의 몰농도를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} m_{CO_2} &= [CO_2] \times A \times B \times Depth \times 44 \quad (21) \\ &= \frac{mol}{m^3} \times m \times m \times m \times \frac{g}{mol} = g \end{aligned}$$

3. 실험개요

3.1 실험내용

물시멘트비 변화에 따른 이산화탄소 흡수량 측정을 위해 그림 2와 같은 시험체를 제작하여 촉진 탄산화 시켜 pH, 탄산화 깊이, 시험체 성분 분석을 실시하였다.

3.2 시험체 일반사항

그림2, 표 5와 같이 시험체 크기는 50×50×50mm, 배합비는 C : S = 1 : 2.45 로 물시멘트비 40%, 50%, 60% 로 제작하였다. 모르타르의 혼합은 KS L5109에 준하여 실시하였다. 제작한 시험체는 타설 1일 후에 탈형하여 2주 습윤 양생, 2주 기건 양생 후, 습도 40%, 온도 20℃, CO₂ 농도 20%의 탄산화 촉진 환경에서 실험하였다. 실험체는 탄산화 촉진 실험 전 미리 시험체 6면 중 4면에 에폭시를 도포하여 이산화탄소

가 2면으로 침투하도록 하였다. 실험체는 재령 28일과 탄산화 촉진 재령 7일, 14일, 28일로 총 4번 pH, 탄산화 깊이, 탄산화 깊이별 성분 분석이 실시하였다. 이 실험 결과를 토대로 이산화탄소 흡수량 예측 및 이론에 의한 이산화탄소 흡수량 비교를 하였다.

3.3 탄산화 촉진 실험방법 및 실험인자

일반적인 환경에서 대기 중 이산화탄소 농도는 약 0.03%로 낮게 되기 때문에 실제 이산화탄소 침투를 확인하기 위해서는 실험에 오랜 시간이 걸린다. 그렇기 때문에 인공적으로 이산화탄소 농도를 높여 촉진 탄산화 실험을 실시하였다.

탄산화 깊이 측정은 탄산화 한 시험체를 그림 4와 같이 이산화탄소 침투면에 직각으로 반으로 할렬 한 후 물기를 충분히 말리고, 먼지를 제거해 KS F2596에 따라 1%의 페놀프탈레인 용액으로 분무하여 발색되지 않는 30개소의 평균 깊이로 하였다.

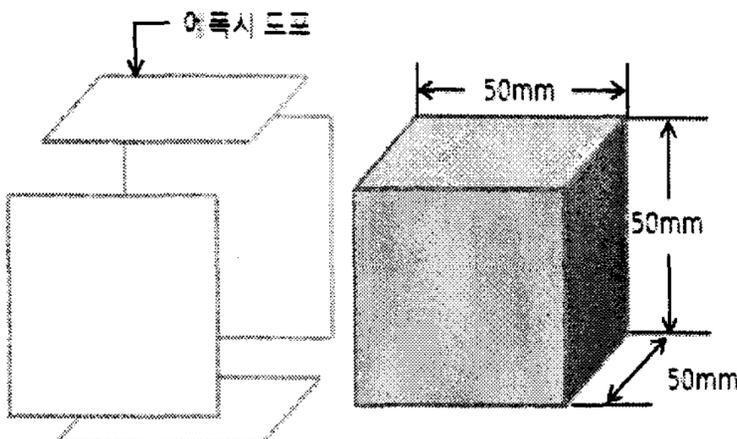


그림 2-1 에폭시 도포 모식도

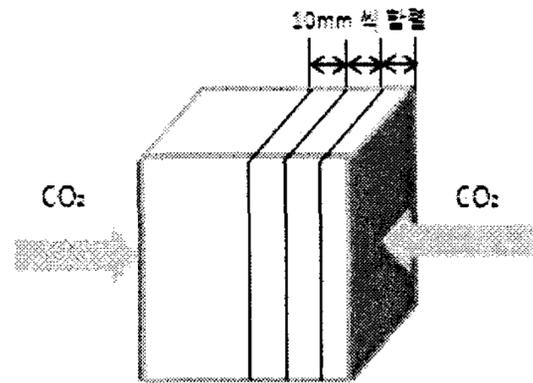


그림 2-2 시험체 할렬 모식도

그림 2 시험체 모식도

표 5 시험체 인자

No	시험체명	물시멘트비(W/C)	배합			탄산화 촉진 환경
			시멘트	모래	물	
1	OPC40	40	3.49 kg	10.34 kg	1.40 kg	온도 : 20℃ 습도 : 40% CO ₂ 농도 : 20%
2	OPC50	50	3.49 kg	10.34 kg	1.75 kg	
3	OPC60	60	3.49 kg	10.34 kg	2.09 kg	

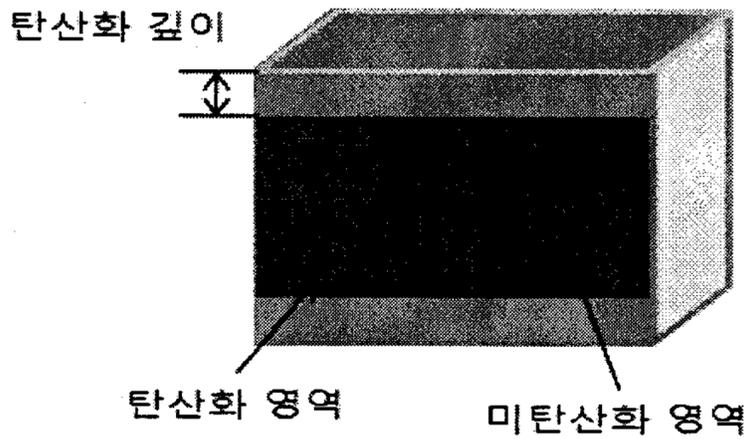


그림 4 탄산화 깊이 측정 방법

시험체의 pH 측정은 우선, 시험체의 이산화탄소 침투면에 평행하게 10mm, 20mm, 30mm 할렬하여 각각 위치의 시험체를 분쇄한다. 분쇄한 시험체를 표준체 No. 10으로 거르고 난 뒤 얻어진 시료를 증류수 10ml 당 시료 1g와 혼합하여 잘 저어준 다음 pH측정기를 넣은 뒤 1분간 그대로 두어 수치가 변하지 않을때 까지 기다린 다음 측정값을 기록한다. 측정값은 TG/DTA 시험체 별 인자 당 3개의 시험체를 측정하여 평균값으로 하였다.

시험체 성분분석은 pH측정 시료를 TG/DTA 장비를 사용하여 실시하였다. 성분 분석은 시험체에 열을 가해 열 변화에 따른 질량변화를 관찰함으로써 특정 온도 범위에서 상태 변화하는 성분을 찾아내어 온도에 따른 질량 감소를 확인하는 방법이다. 약 450°C ~ 500°C 사이에서는 Ca(OH)₂ 를 확인할 수 있으며 650°C ~ 900°C 사이에서는 CaCO₃ 를 확인할 수 있다. 측정은 Alumina 팬을 사용하고 가열 속도는 분당 10°C 씩 인자별 측정하였다.

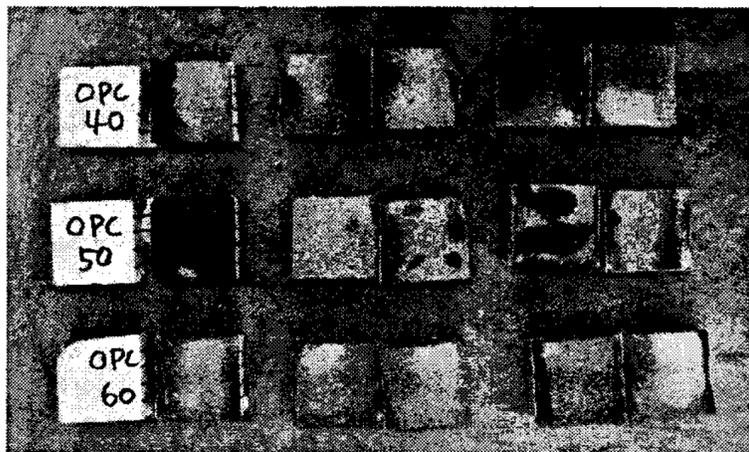


그림 5 시험체 할렬

4. 실험 결과 및 분석 고찰

4.1 물시멘트비에 따른 탄산화 깊이 변화

물시멘트비에 다른 재령별 탄산화 깊이를 표 6과 그림 7에 나타내었다. 촉진 탄산화 시간이 길어질수록 탄산화 깊이는 비례하여 증가하나, 탄산화 속도는 둔화된다. 물시멘트비 변화에 따라서 물시멘트비가 낮을수록 탄산화 깊이가 작고, 물시멘트비가 높은 시험체의 경우 탄산화가 다른 시험체에 비교하여 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

표 6 물시멘트비 변화에 따른 탄산화 재령 별 탄산화 깊이 변화

변수	탄산화 재령	탄산화 7일	탄산화 14일	탄산화 28일
W/C = 40		0 mm	33 mm	61 mm
W/C = 50		46 mm	84 mm	96 mm
W/C = 60		82 mm	133 mm	167 mm

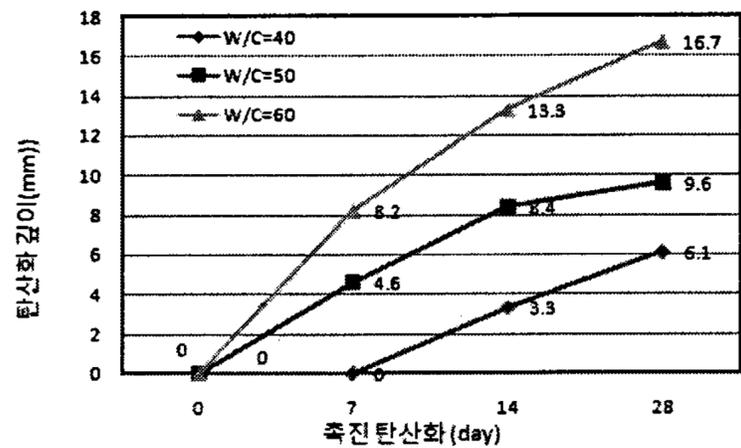


그림 7 탄산화 재령에 따른 탄산화 깊이

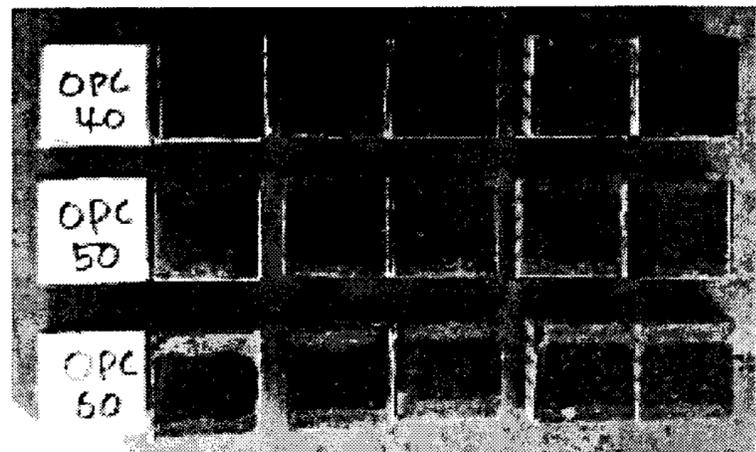


그림 6 페놀프탈레인 분무

4.2 물시멘트비에 따른 pH 변화

물시멘트비에 따른 시험체의 pH 측정 결과는 그림 8 ~ 그림 11에 나타내었다. 그림 8은 타설 후 촉진 탄산화 실시 전 재령 28일의 시험체로 pH는 물시멘트비가 높아질수록 그 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그림 9 ~ 11는 촉진 탄산화 시간에 따른 시험체 별 pH 변화를 나타낸다. pH는 이산화탄소 침투면으로부터 내부로 들어갈수록 증가하나 물시멘트비가 커질수록 측정된 pH가 비례하여 같이 커지는 경향을 보이진 않고 있다. 이는 시험체 양생 시 수화가 충분히 이루어 지지 않았기 때문에 생긴 결과라 사료되어 추후 수화 반응에 관한 연구가 필요하다고 판단된다.

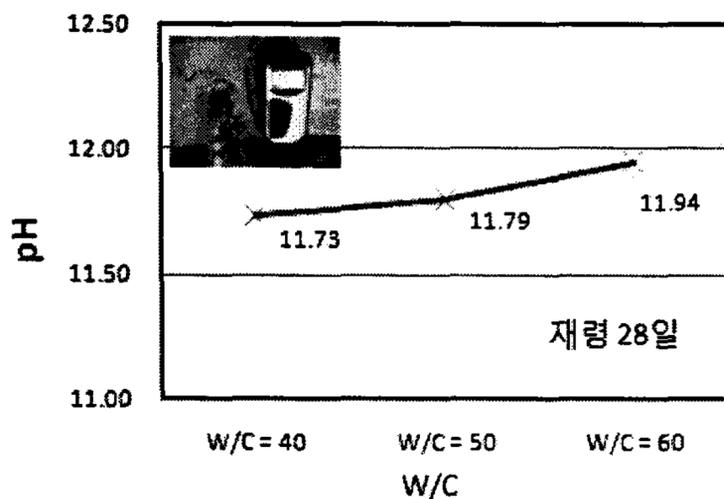


그림 8 물시멘트비 변화에 따른 pH (미탄산화 - 재령 28일)

4.3 물시멘트비에 따른 성분 변화

전체 시료 질량에 대한 각 성분의 질량비를 그림 12 ~ 그림 17에 나타내었다. 이산화탄소 침투면으로 부터 내부로 들어갈수록 수산화칼슘의 양은 증가하는 반면, 탄산칼슘의 양은 감소하는 경향을 보였다. 탄산화 결과 수산화칼슘이 이산화탄소와 결합하여 탄산칼슘을 생산하였기 때문에 탄산화 된 영역에서는 수산화칼슘의 양이 적고, 상대적으로 탄산칼슘의 양은 많은 것으로 판단된다.

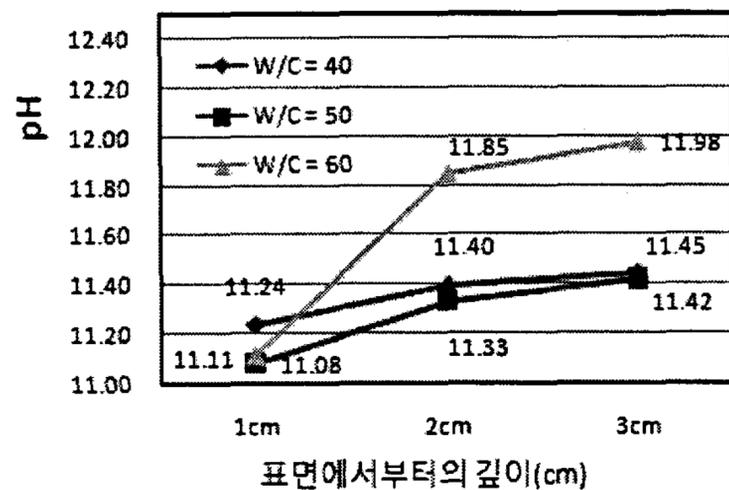


그림 9 탄산화 깊이에 따른 pH (탄산화 7일)

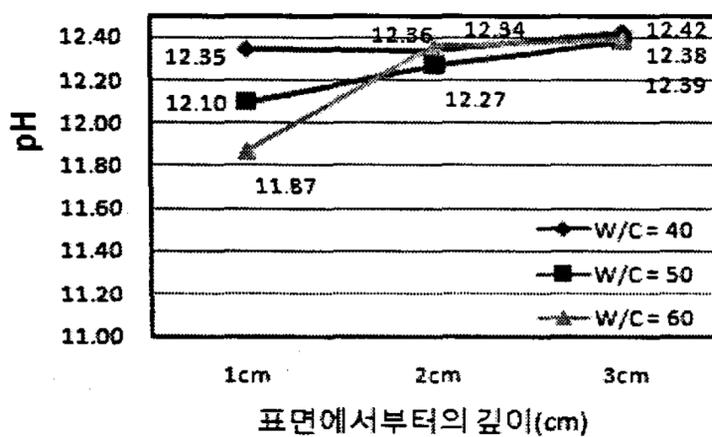


그림 10 탄산화 깊이에 따른 pH (탄산화 14일)

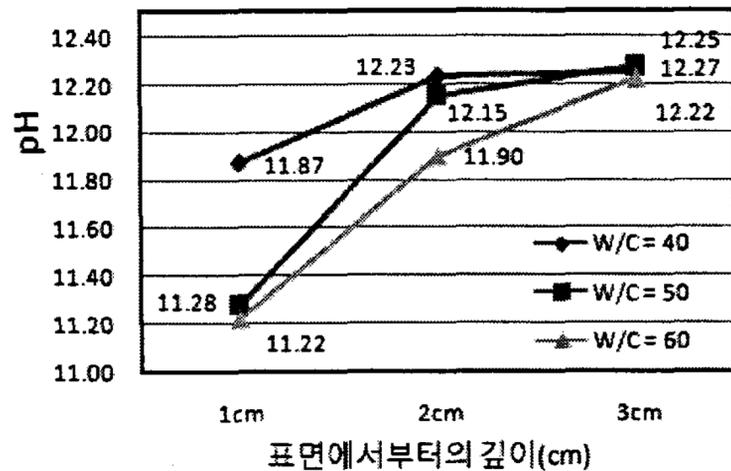


그림 11 탄산화 깊이에 따른 pH (탄산화 28일)

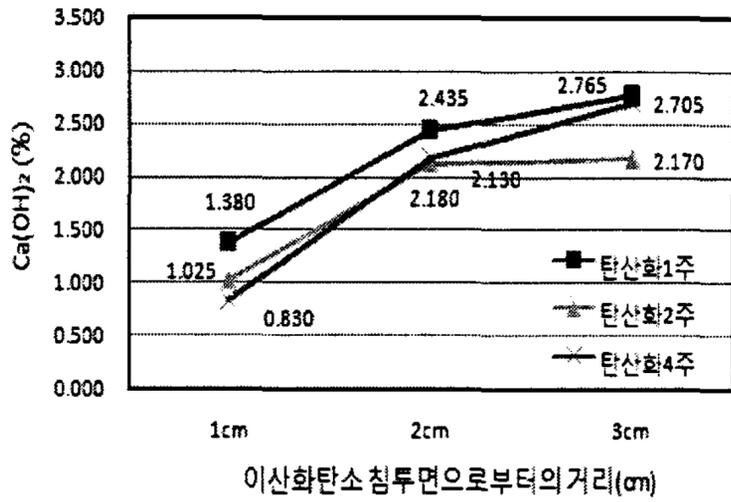


그림 12 탄산화 깊이에 따른 수산화칼슘 양 (W/C = 40)

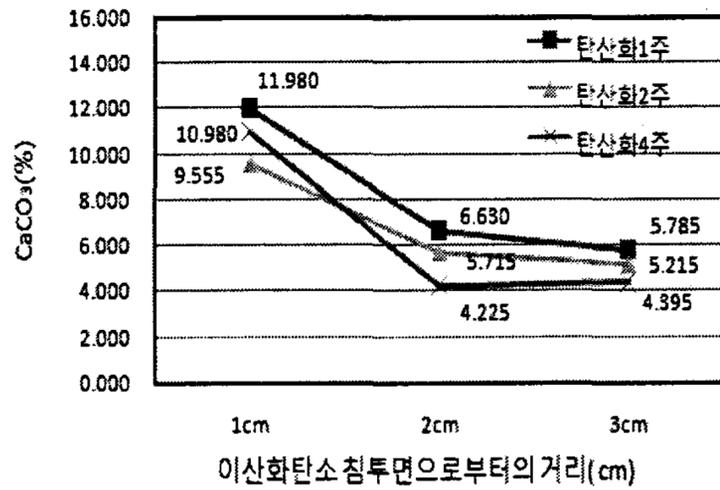


그림 13 탄산화 깊이에 따른 탄산칼슘 양 (W/C = 40)

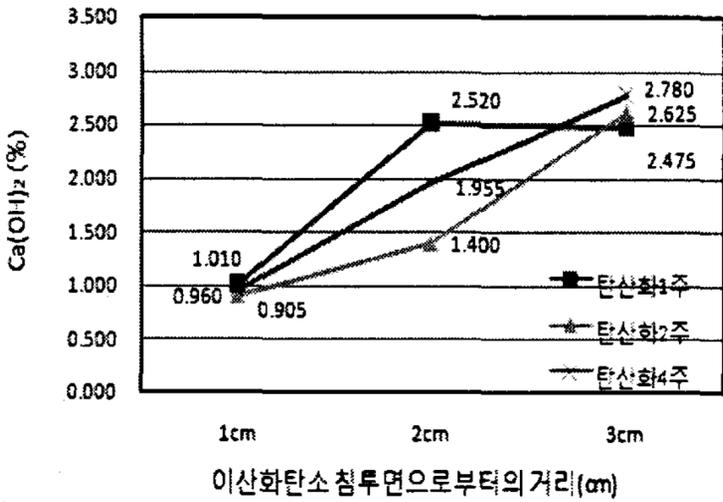


그림 14 탄산화 깊이에 따른 수산화칼슘 양 (W/C = 50)

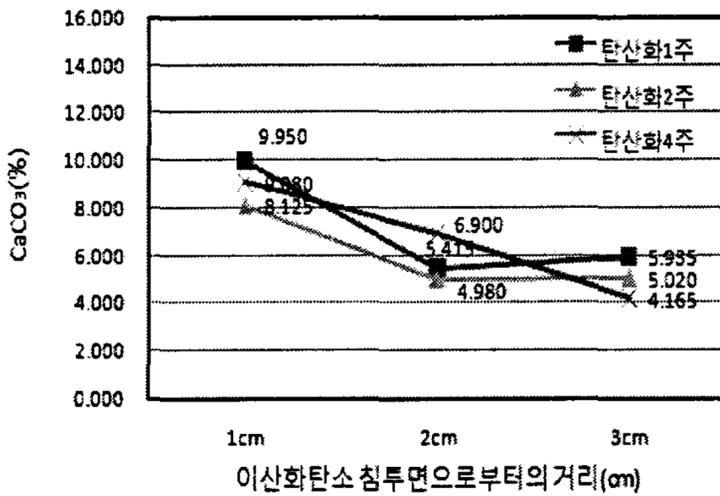


그림 15 탄산화 깊이에 따른 탄산칼슘 양 (W/C = 50)

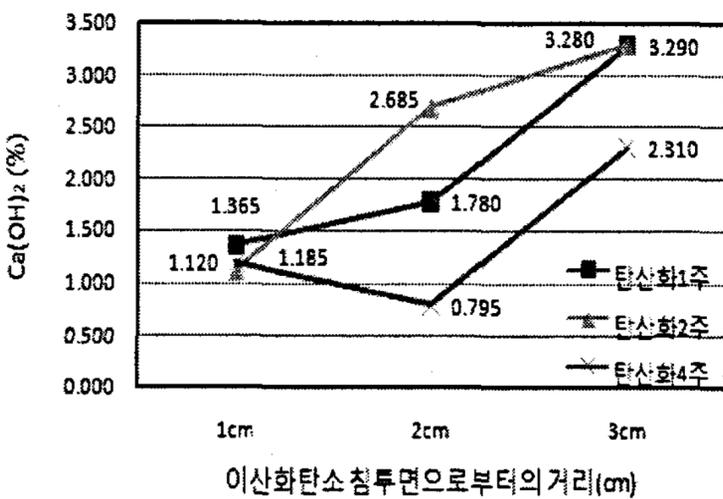


그림 16 탄산화 깊이에 따른 수산화칼슘 양 (W/C = 60)

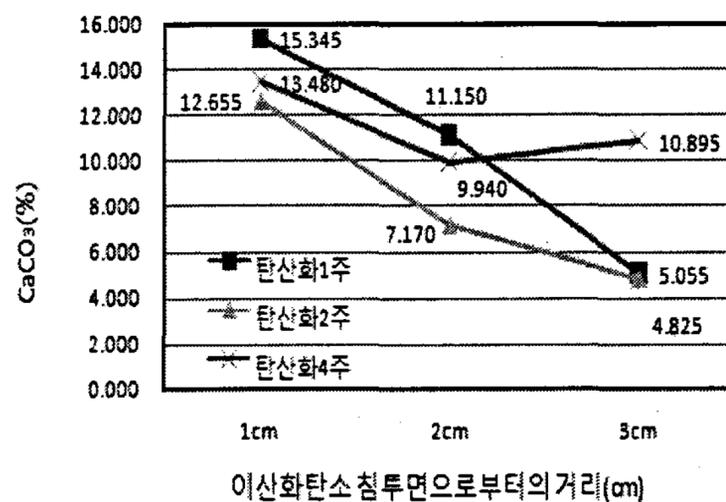


그림 17 탄산화 깊이에 따른 탄산칼슘 양 (W/C = 60)

4.4 이론에 의한 이산화탄소 흡수량 계산결과와 실험 결과의 비교

성분분석을 실시하여 물시멘트비 변화에 따른 시험체의 이산화탄소 흡수량을 정량적으로 분석하였다. 기존 이론적 식을 통한 탄산화 깊이 계산 및 이산화탄소 흡수량은 표7과 그림 18, 그림 19를 통해 알 수 있다. 이론에서는 탄산화 가능 물질 CSH, Ca(OH)₂, C₃S, C₂S 4가지를 모두 고려하였지만 제작된 된 본 실험체는 탄산화 가능 물질인 CSH, C₃S, C₂S의 양을 고려하지 않고 Ca(OH)₂만을 고려하여 계산하였다.

촉진 탄산화 재령 28일에 탄산화 깊이 약 35.24mm, 이산화탄소 흡수량 약 10.32g 이다. 실험체 분석에 의한 결과 탄산화 깊이는 최대 167mm 이고 이산화탄소 흡수량은 최대 37.76g 이 된다.

실험에 의한 결과는 물시멘트비에 대한 고려가 없기 때문에 탄산화 깊이가 비슷한 영역에서의 이산화탄소 흡수량을 비교하였다. 계산에 의한 탄산화 깊이 17.62mm에서는 이산화탄소 흡수량이 5.16g 이고, 실험에 의한 탄산화 깊이 16.7mm (W/C = 60, 촉진 탄산화 재령 28일)에서 3.78g이 얻어진다. 분석 결과를 살펴보면 이

표 7 계산에 의한 탄산화 깊이와 이산화탄소 흡수량의 계산

촉진 탄산화 재령(day)	탄산화 깊이(mm)	CO ₂ 흡수량(g)
7	17.62	5.16
14	24.92	7.30
28	35.24	10.32

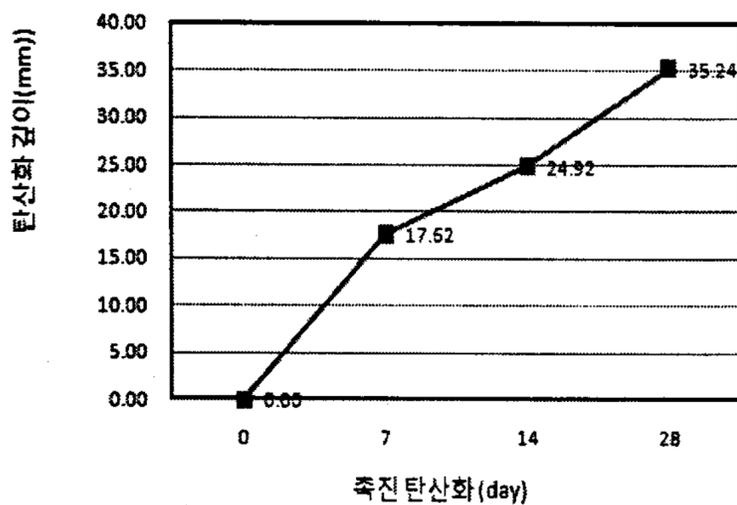


그림 18 계산에 의한 탄산화 깊이

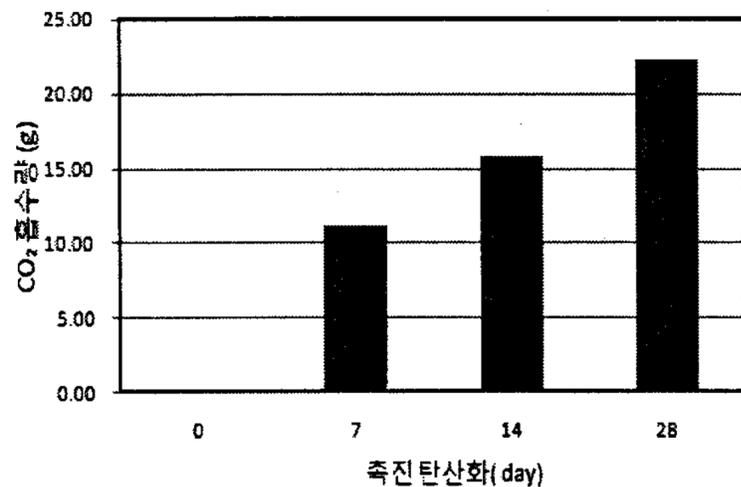


그림 19 계산에 의한 이산화탄소 흡수량

표 8 실험에 의한 탄산화 깊이와 이산화탄소 흡수량의 계산

촉진 탄산화 재령 (day)	탄산화 깊이(mm)			CO ₂ 흡수량(g)		
	W/C=40	W/C=50	W/C=60	W/C=40	W/C=50	W/C=60
7	0	4.6	8.2	0.00	1.00	1.85
14	3.3	8.4	13.3	0.56	1.82	3.01
28	6.1	9.6	16.7	1.034	2.08	3.78

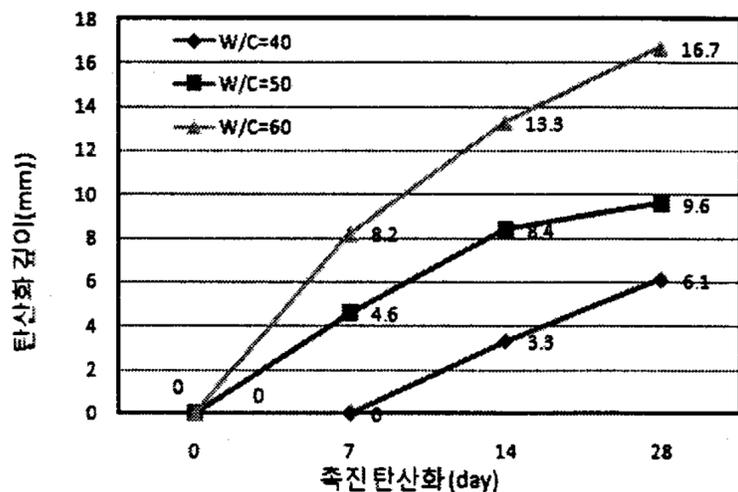


그림 20 실험에 의한 탄산화 깊이

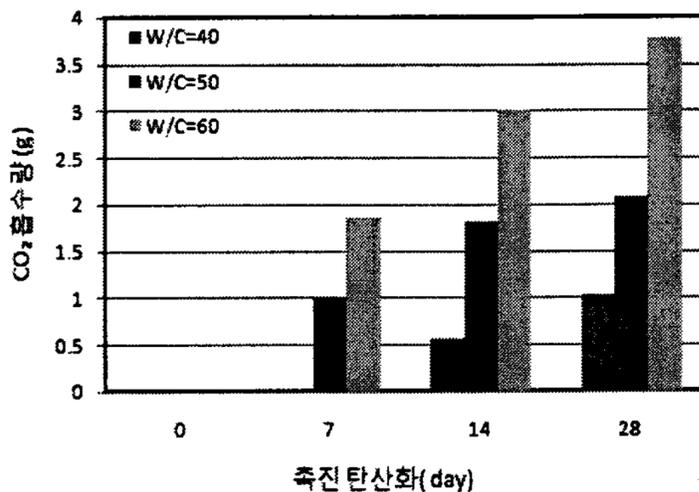


그림 21 실험에 의한 이산화탄소 흡수

론을 통해 계산되어지는 이산화탄소의 양이 실험을 통해 구해지는 이산화탄소의 양보다 더 큰 값을 가진다. 탄산화 가능 물질인 CSH의 고려가 이루어 지지 않아 실제로 측정된 이산화탄소 흡수량이 계산된 결과값 보다 큰 값을 가진 것으로 된다.

5) 정확한 결과를 얻기 위해서는 탄산화 가능 물질의 측정, 이산화탄소 흡수량의 시간에 따른 감소를 고려해야 한다고 판단된다.

5. 결 론

< 참 고 문 헌 >

본 연구에서는 Papadakis 이론을 이용한 탄산화 깊이 및 이산화탄소 흡수량 계산을 실시하고 실제로 제작된 시험체를 촉진 탄산화하여 탄산화 깊이 및 이산화탄소 흡수량 계산을 실시하여 이론적 결과와 비교하였다.

[1] Papadakis, Vagelis G.; Vayenas Costas G.; and Fardis, Michael N., (1991) Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete. ACI Materials Journal. Mar-Apr, 186-196

[2] Papadakis, Vagelis G.; Vayenas Costas G.; and Fardis, Michael N., (1991) Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation. ACI Materials Journal. July-August, 186-196

[3] 이준구 외 3인, (2003) 중성화 측정을 통한 콘크리트 잔존 수명 예측 모델. 콘크리트 학회 Vol 45, No.4 pp529 ~ 540

[4] 이한승 외 4인, (2006) CO2 배출량 및 흡수량을 중심으로 한 콘크리트의 친환경성능 평가에 관한 문헌적 연구, 한국 콘크리트 학회 Vol 18, No2, pp737 ~ 740

[5] CONCRETE, P.Kumar Mehta : Paulo J.M. Monteiro, Mc Graw Hill

- 1) 이론을 통한 탄산화 깊이 및 이산화탄소 흡수량은, 촉진 탄산화 재령 7일에 탄산화 깊이 약 17.62mm이고 이산화탄소 흡수량 약 10.32g이다.
- 2) 시험체를 통한 탄산화 깊이 및 이산화탄소 흡수량은 물시멘트비 60%의 촉진 탄산화 재령 28일의 시험체의 탄산화 깊이는 16.7mm, 이산화탄소 흡수량은 약 3.78g
- 3) 이론을 통해 계산된 이산화탄소 흡수량과 실험을 통해 얻은 이산화탄소 흡수량의 차이는 탄산화 가능 물질인 CSH의 고려가 이루어지지 않아 발생한 것으로 사료된다.