

pH Swing법을 활용한 이산화탄소 반응경화형 시멘트 경화체의 CO₂ 고정화 성능 및 기계적 물성 개선

Improving the CO₂ Sequestration Capability and Mechanical Properties of CO₂ Reactive Cement Paste Using pH Swing Method

조성민¹ · 김경률² · 배성철^{3*}

Cho, Seong-Min¹ · Kim, Gyeong-Ryul² · Bae, Sung-Chul^{3*}

Abstract : This study aims to investigate and improve the carbon dioxide sequestration capability and the mechanical properties of non-hydraulic low calcium silicate cement especially designed for CO₂ reaction and ordinary Portland cement subjected to the carbonation curing facilitating pH swing method. Nitric acid (HNO₃) was utilized as an liquid for the mixing of cement paste to enhance the initial dissolution of Ca ions from the cements by promoting low pH environment and prevent the direct precipitation of Ca with the anion, owing to the high solubility of Ca(NO₃)₂ in water. The results presented that the higher the concentration of HNO₃, the higher the compressive strength and CO₂ sequestration (until 0.1 M). Ca dissolution caused by the harsh acid attack onto the anhydrous cement particle lead to the higher carbonation reaction degree, forming abundant CaCO₃ crystals after the reaction. However, cement paste mixed with excessively high concentration of HNO₃ presented deterioration due to the too harsh pH environment and abundant NO₃⁻ ions which are known to retard the reaction of cement.

키워드 : 이산화탄소 반응경화 시멘트, 탄산화 양생, pH swing, 질산

Keywords : CO₂ reactive cement (CSC), carbonation curing, pH swing method, nitric acid

1. 서론

1.1 연구의 목적

전세계 2050 탄소중립 전략에 따르면, 시멘트계 물질의 탄산화 반응 등을 활용한 CO₂ 포집 저장 이용 및 저장 기술은 시멘트 산업 분야의 탄소중립을 달성하는데에 핵심적인 역할을 수행할 것으로 전망된다. 이에 따라 이산화탄소와 반응하여 강도를 발현하고 CO₂를 고정화하는 이산화탄소 반응경화형 시멘트 (CO₂ reactive non-hydraulic calcium silicate cement, CSC)를 활용한 보차도용 블록, 벽돌, 지붕, 프리캐스트 부재 등의 2차 제품의 개발이 국내외에서 활발히 수행되고 있다[1]. 그러나 본 연구진의 사전 평가 결과 CSC 경화체의 경우 일반적인 OPC에 비해 낮은 압축강도를 나타내어 이에 대한 성능 개선 방안이 요구된다. CSC 및 보통 포틀랜드 시멘트 (ordinary Portland cement, OPC)의 경우 높은 양의 Ca를 함유하고 있어 양생 시 반응 단계별로 산성 물질과 염기성 물질을 각각 활용해 반응계의 pH를 조절하는 pH swing 법을 적용하면 더 높은 강도 발현 및 CO₂ 고정화량을 활성화할 수 있을 것으로 예상된다[2]. 본 연구에서는 pH swing법을 적용해 서로 다른 농도를 가진 질산과 시멘트를 배합하여 탄산화 양생한 CSC와 OPC 경화체의 기계적 성능과 CO₂ 고정화 성능에 대해 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 재료 및 실험 방법

본 연구에 사용된 시멘트 경화체는 각각 CSC(한일 시멘트)와 1종 OPC(쌍용 C&E)를 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 M의 질산(HNO₃) 용액과 0.4의 L/S (liquid to solid ratio)로 혼합 후 7×7×7mm³ 크기 몰드에 타설하고 각각 1일간 탄산화 양생하여 제작되었다. XRF를 활용한 CSC와 OPC의 산화물 조성, 배합비 및 시편의 탄산화 양생 조건은 각각 표 1, 표 2에 정리하였다. 압축강도는 마이크로 시험기 (Microtester, Deben, UK)를 활용해 0.03 mm/min의 재하 속도로 측정되었으며 결정 상 조성 및 CO₂ 고정화량은 각각 분말 X선 회절 (powder X-ray diffraction, XRD, D2 phaser, Bruker AXS, US), 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA, STA 7200, Hitachi,

1) 한양대학교 건축공학과, 석박사통합과정

2) 한양대학교 건축공학과, 석사 연구원

3) 한양대학교 건축공학부, 부교수, 교신저자(sbae@hanyang.ac.kr)

Japan)을 통해 평가되었다.

표 1. XRF를 활용한 CSC, OPC의 산화물 조성 분석 결과

Cement type	Oxide contents														
	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	SrO
CSC	5.6072	0.061	0.4595	0.3999	43.6561	0.0222	0.0359	0.2326	48.4093	0.1217	0.0198	0.1385	0.7817	0.005	0.0494
OPC	8.6081	0.2167	3.8414	5.1623	15.8879	0.1842	3.541	0.9212	57.7667	0.2721	0.02	0.1623	2.8218	0.0057	0.0392

표 2. 배합비 및 탄산화 양생 조건

Sample name	Cement type	Liquid type	Cement (wt.%)	Liquid (wt.%)	Curing condition
CSC-0	CSC	0 M HNO ₃	40	100	Initially vacuumed the pressure chamber to ~ -0.9 bar and pressurize the chamber to 1.0 bar with 99.9% CO ₂ gas
CSC-0.01		0.01 M HNO ₃			
CSC-0.05		0.05 M HNO ₃			
CSC-0.1		0.1 M HNO ₃			
CSC-0.5		0.5 M HNO ₃			
CSC-1.0		1.0 M HNO ₃			
OPC-0	OPC	0 M HNO ₃			
OPC-0.01		0.01 M HNO ₃			
OPC-0.05		0.05 M HNO ₃			
OPC-0.1		0.1 M HNO ₃			
OPC-0.5		0.5 M HNO ₃			
OPC-1.0		1.0 M HNO ₃			

3. 결론

서로 다른 농도의 질산과 배합하여 총 1일간 탄산화 양생한 CSC와 OPC 경화체의 압축강도를 그림 1에 나타내었다. CSC와 OPC 경화체 모두 배합 시 활용한 질산 농도가 0.1 M 까지 증가함에 따라 압축강도가 증가하는 경향이 확인되었다. 이는 질산에 의해 시멘트의 초반 Ca 이온 용출이 활성화되어 탄산화 양생 시 더 많은 양의 CaCO₃ 상이 형성되었기 때문으로 추측된다. 그러나 배합 시 활용한 질산 농도가 0.5 M 이상이 되면 탄산화 양생 이후 압축강도가 현저히 감소한다. 이는 과량의 수소 이온에 의해 반응 생성물의 형성에 있어 과도하게 낮은 pH가 환경이 조성되며, 과도한 NO₃⁻ 이온에 의해 반응이 지연되기 때문이다.

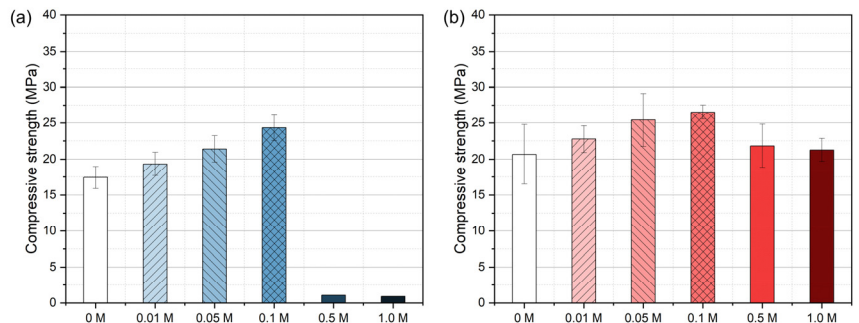


그림 1. 서로 다른 농도의 질산을 활용한 pH swing 법에 의해 탄산화 양생된 경화체의 압축강도 (a) CSC (b) OPC

감사의 글

이 연구는 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구이며 (RS-2022-00155521) 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Vincent Meyer. Solidia cement an example of carbon capture and utilization, Key Engineering Material. 2018. Vol.761. pp. 197-203.
2. Ah-Hyung Alissa Park. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. Chemical Engineering Science. 2004. Vol.59. pp. 22-23.