

순환골재에 의한 CO₂ 고형화 기술

CO₂ solidification Technology by Recycled Aggregate



김하석*

Ha-Seog Kim



김진만**

Jim-Man Kim

1. 서언

최근 급속한 산업발전으로 인해 인류의 생활수준은 향상 되었다. 하지만 이러한 산업 활동을 위하여 에너지원 중 약 80~85%에 달하는 화석연료가 주 에너지원으로 사용 되었으며 이는 온실가스를 대량 발생시켜 지구온난화의 문제점을 야기하였다. 전 세계에서 사용되는 화석연료는 고에너지 효율, 저장의 간편성, 사용의 편리와 낮은 비용 등의 장점으로 인해 현재는 물론 미래에도 중요한 에너지 원으로 여겨지고 있으며 이러한 인위적 재앙을 막기 위하여 1977년 12월 일본 교토의정서가 채택되어 국가간 온실 가스의 발생량을 감소시켜야 한다는 세계적인 협조체제가 요구되어졌다.¹⁾

온실가스 중 가장 많은 양을 차지하고 있는 이산화탄소는 19세기에는 290ppm 정도에서, 1958년에는 315ppm으로 증가했으며, 2007년 384ppm에 이르게 되었으며 2000년 이래로 1년 평균 2ppm의 성장 속도를 보이고 있다.²⁾

범세계적으로 연간 세계 도처에서 발생되고 있는 CO₂

는 2000년 기준 약 23.5GtCO₂yr⁻¹이며, 이들 중 약 60%가 연간 0.1 Mt 이상의 CO₂를 고정적으로 방출하고 있다. 따라서 2020년까지 29~44GtCO₂yr⁻¹ 그리고 2050년에 이르러 23~84GtCO₂yr⁻¹으로 증가될 것으로 예측된다.³⁾

국내 CO₂ 배출량은 2009년 기준 52,870만톤으로 2008년 전 세계 9위에서 8위로 1단계 상승하였으며, 국내 온실가스 배출량 중 건설 분야 비중은 42.3%로 높은 비중을 차지하고 있다. 이에 정부에서는 2020년 BAU 대비 30%로 국내온실가스 감축을 목표로 설정하고 있으며 건설 분야에서 동일하게 2020년 BAU 대비 30% 감축을 목표로 설정하고 있다. 이에 CO₂ 를 감축하는 방법으로 크게 ①에너지 생산 및 사용 효율 향상, ②저탄소 연료 또는 무탄소 연료 사용, ③화석연료에서 발생하는 CO₂ 회수 및 처리, ④자원의 CO₂ 저장 능력 증진과 같은 방안을 생각할 수 있다.

일반적으로 콘크리트를 사용한 건축물과 토목구조물은 사용경과 시간이 지남에 따라 탄산화반응을 일으킨다. 이는 시멘트중의 CaO 성분이 물과 결합하여 생성된 수산화칼슘(Ca(OH)₂)이 콘크리트의 공극과 균열로 인해 대기에 노출되어 CO₂와 반응하여 CaCO₃으로 변환되며 이는 콘크리트의 중성화 메커니즘으로 잘 알려져 있다. 하지만 구조물은 대기 노출면이 용적에 비하여 작고 구성 재료인 콘크리트는 투기성이 작기 때문에 실제 사용 중 CO₂ 재흡수량은 매우 낮다고 보고되어 지고 있다. 하지만 콘크리트 구조물이 해체되어 골재와 미분말 등으로 나뉘게 되어 콘크리트의 표면적이 대폭 증가하면 이산화탄소CO₂ 흡수

* 한국건설기술연구원 공공건축연구본부 미래건축연구실
Korea Institute of Construction Technology, Advanced Building Research Division, Building Research Department
E-mail : bravo3po@kict.re.kr
** 공주대학교 공과대학 건축학부 교수
Kongju National University
E-mail : jmkim@kongju.ac.kr

양이 증가하며 특히 시멘트 페이스트와 잔골재 등으로 이루어진 미분말은 아주 큰 비표면적으로 인하여 효과적으로 CO₂를 재흡수한다. 최근의 연구결과에 의하면 시멘트 소성과정에서 발생한 CO₂의 약 50%는 사용 중 또한 해체 후 순환과정을 통하여 재흡수가 가능하다고 보고되어지고 있다.⁴⁾ 하지만 CO₂와 반응하는 Ca(OH)₂은 알칼리계 물질로서 물과 접촉 시 이온화는 잘되지만 용해율이 낮아 신속히 제거가 어려우며 CO₂는 낮은 온도와 높은 압력에서 용해가 잘되는 특성을 가지고 있어 물에 용해되는 속도가 느리고 양도 작아 비효율적인 단점이 있다. 하지만 NaOH을 촉매제로 이용할 경우 보다 빠르고 많은 양의 CO₂를 용해할 수 있으며, 물에 희석한 NaOH에 CO₂를 반응시킨 Na₂CO₃수용액은 순환골재의 Ca(OH)₂과 반응하여 CaCO₃으로 변환된다.

일반적으로 CO₂를 포집하여 저장 및 고착화할 경우 가장 안정적으로 탄소를 고착화하는 방법은 Fig. 1과 같이 탄산염상일 때 열학적으로 가장 안정한 상태라고 보고되어져 있다. 따라서 광물탄산화는 인위적 산업 활동으로부터 야기된 CO₂ 가스 저감을 위한 매력적인 기술로 평가되어 관련 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁵⁾

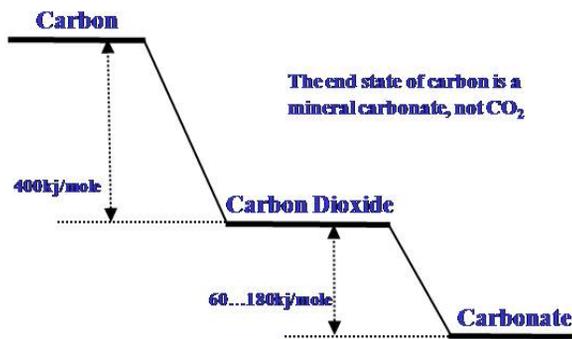


Figure 1. Thermodynamic data for the carbon species (Romanosky, 2001)

따라서 순환골재를 이용한 CO₂ 고착화 기술은 광물탄산화 반응의 한 분야로서 안정적으로 CO₂를 저감할 수 있으며 탄산화 반응을 거친 순환골재는 Ca(OH)₂의 제거로 인해 pH 12 이상의 강알칼리성 물질에서 pH 7~9 사이의 중성 및 약 알칼리성으로 바뀌어 순환골재 환경관리기준인 수소이온농도 pH9.8 이하의 기준을 만족, 순환골재의 지속적인 Ca(OH)₂의 용출에 의한 문제인 수자원 및 토양의 알카리화 문제 해결, 활용처 확대 등의 이점이 기대어진다.^{6,7,8)}

2. 순환골재를 이용한 CO₂ 고착화 실험

광물탄산화 실험을 위해 순환골재는 반응성이 비교적 좋은 잔골재를 이용하여 Table 1과 같이 Na₂CO₃의 농도는 5, 10%의 2수준, 교반시간은 3, 6, 9분의 3수준으로 하여 CO₂ 고착에 따른 골재 품질과 광물상의 변화를 검토하였다.

Table 1. Experimental plan

Factors	Levels	Test items
Concentration of sodium carbonate (%)	5, 10	pH Specific gravity Absorption ratio Grading curve
Stirring time (min)	3, 6, 9	XRD DT-TGA

2.1 용액의 제조

Na₂CO₃의 제조는 식 (1)에 나타낸 화학 반응식에 의하여 수산화나트륨을 증류수에 희석시킨 후 CO₂를 투입하여 제조하였다.

2.2 실험방법

탄산나트륨에 의한 순환골재의 알칼리 제거 효과, 품질 변화를 평가하기 위하여, 탄산나트륨 반응 전·후의 순환골재 pH와 밀도, 흡수율, 입도를 측정하였다. 순환골재의 pH는 pH meter를 이용하여 측정하였으며 Fig. 2는 본 실험에 사용한 실험 장치를 나타낸다.



Fig. 2 Manufacturing equipment of Na₂CO₃

2.3 실험결과 및 분석

1) 알칼리 제거 효과

Fig. 3은 수용액의 pH를 나타낸 것이다. A구간은 탄산

나트륨 수용액을 제조하는 과정으로, 약 10의 pH 값을 나타내었으며, A구간에서 B구간은 탄산나트륨 수용액에 수산화칼슘을 넣어 교반시킨 과정으로 pH 13정도가 상승하였다. B구간에서 C구간은 반응 후 공정수에 CO₂를 넣은 구간으로 pH가 탄산나트륨의 수용액 pH와 비슷한 정도를 나타내며 탄산나트륨수용액 제조 시에는 약염기였던 pH가 순환골재 첨가 시 강염기로 변화한다.

반응 후 상변화 관찰결과 CO₂가 Ca(OH)₂과 반응하여 Fig. 4와 같은 Calcite(탄산칼슘)으로 고형화 되었음을 볼 수 있다.

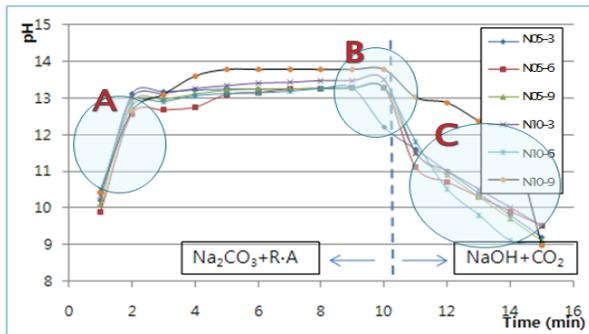


Fig. 3 Change of pH in 1 cycle process

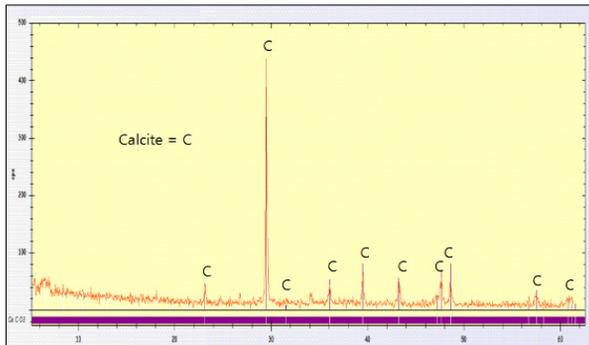


Fig. 4 Analysis result of XRD of precipitation sludge

2) 밀도 및 흡수율

탄산나트륨 농도 및 반응시간에 따른 순환잔골재의 밀도 및 흡수율 결과 밀도는 모든 수준에서 증가하고 흡수율은 탄산나트륨에 반응시키지 않은 순환잔골재의 흡수율과 농도 5%로 3분 교반한 순환잔골재의 흡수율은 비슷한 값을 나타내었으며, 나머지 수준에서는 흡수율이 낮아지는 결과를 나타냈다. 즉 반응 전 순환골재의 밀도보다 탄산나트륨 반응 후 순환골재의 밀도가 약 5~10% 향상되었고 탄산반응 후 교반시간이 늘어나도 일정 수준 밀도가 변한 후 더 이상 변화는 없는 것으로 나타났다. 흡수율은 농도가 높을수록 교반 시간이 길어질수록 흡수율은 하락하였

으며 농도 10%는 3분 교반만으로 흡수율이 크게 떨어진 결과를 나타냈다.

3) DT-TGA 분석

Fig. 5는 순환잔골재의 탄산나트륨에 의하여 반응시키는 과정에서 발생한 침전질을 DT-TGA에 의하여 열분석을 한 결과를 나타낸 것이다. 수산화칼슘의 탈수 온도인 450°C에서는 중량의 변화가 거의없어 수산화칼슘이 극소량이라는 것을 알 수 있다. 또한, 탄산칼슘의 탈 산 온도인 600~700°C 사이에서 중량의 변화가 가장 심한 것으로 나타나 탄산칼슘이 다량 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.

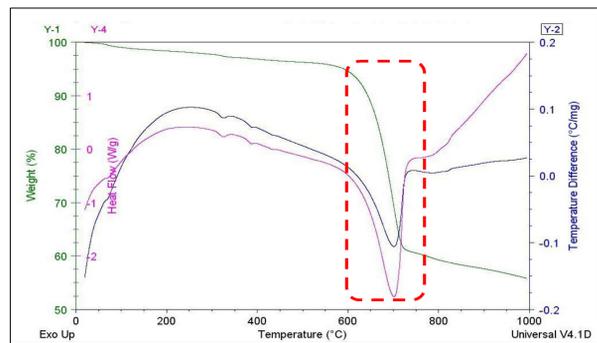


Fig. 5 Analysis result of DT-TGA

3. 폐콘크리트 미분말의 이산화탄소 고정화 실험

폐콘크리트 미분말의 함수율에 따른 CO₂ 고정화 성능을 검토 하기 위하여 Table 2와 같이 실험을 실시하였다.

Table 2. Experimental plan

Waste concrete powder(g)	Percentage of water content(%)	Test items
1000	5	<ul style="list-style-type: none"> · Amount(g) · Temp.(°C) · XRD · XRF · DT-TGA
	10	
	15	
	20	
	25	

3.1 실험방법

실험은 Fig. 6과 같이 진행하였으며 실험 수준별 동일한 CO₂ 투입량을 위해 유량계를 통한 CO₂ 유량 조절 후 동일 시간 실험하였다.

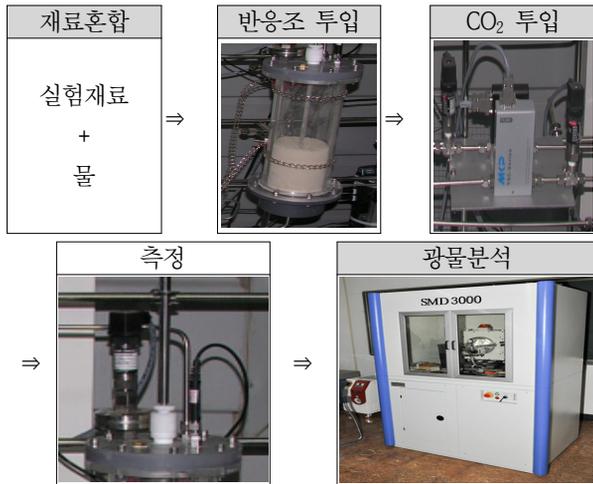


Fig. 6 Experimental method

3.2 실험결과 및 분석

실험결과 발열반응으로 인해 전 시험체에서 평균 40~50°C의 온도상승을 나타냈으며 함수율이 높을수록 온도상승 폭은 큰 것으로 나타났다. 또한 광물분석 결과 XRF의 경우 원재료와 반응재료간에 차이가 없었으나 XRD의 경우 함수율이 높아진 시료를 가지고 실험한 결과 원재료에 비해 높은 CaCO₃의 피크를 보여주었다. 이것은 함수율이 높을수록 CO₂의 고정화가 잘되는 것으로 나타났다. DT-TGA의 경우 함수율이 5~25%까지 탈탄산구간의 질량변화율이 원재료에 비해 약 2배가량 높았고 함수율의 차이에 큰차이를 보이지 않았다. 하지만 함수율 20%의 경우 다른 수준의 질량변화율보다 1.3배가량 높은 값을 나타냈다.

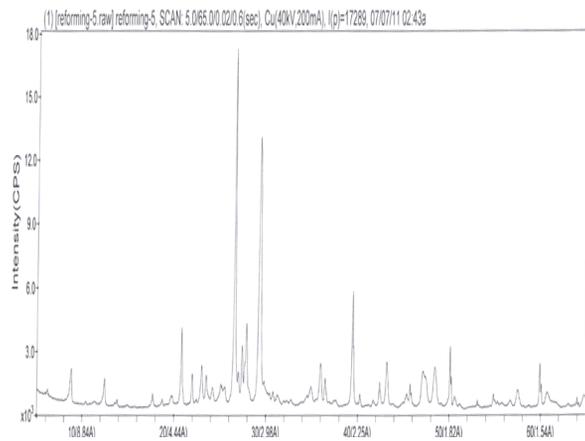


Fig 7. XRD of waste concrete powder + water(250g)

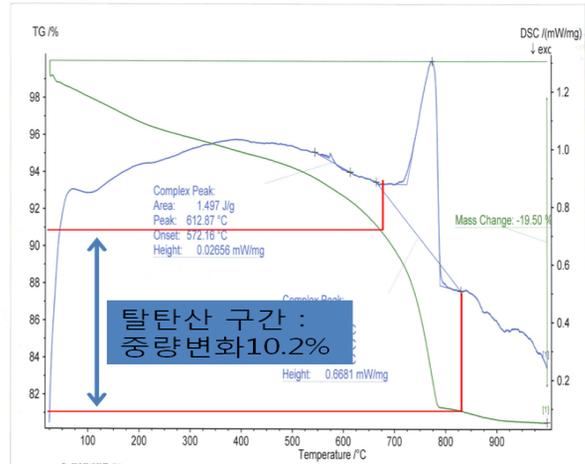


Fig 8. DT-TGA of waste concrete powder + water(250g)

참고문헌

1. Chae, Soo-Chun, Mineral Carbonation as a sequestration method of CO₂, Journal of the Geological Society of Korea, V. 45, No. 5, pp.527~555, October, 2009
2. Sipilä, J. Teir, S. and Zevenhoven, R., 2008, Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation; Literature review update 2005-2007, Report VT2008-1, Åboakademi university.
3. IPCC, 2005, Special Report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change[in: Metz, B., Davison, o., de Coninck, h., Loos, M., Meyer, L.(Eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442pp
4. 최동욱, 한국콘크리트학회 친환경콘크리트 전문위원회, 2007
5. Romanodky, R., 2001, CO₂ mineral sequestration, <http://www.nelt.doe.gov/publications/proceedings/01/miecarb/romanosky.pdf>
6. 김진만 외 5인, 탄산수 및 마쇄방법으로 제조된 순환잔골재의 품질특성에 관한 연구, 한국폐기물학회 학술발표대회논문집, 2008년, pp.239~244
7. 김하석 외 5인, CO₂ 가스를 이용한 마쇄방법에 따른 순환골재 품질 검토, 한국폐기물학회 추계학술연구회발표논문집, 2006. 11, pp.344~348.
8. 김하석 외 5인, “실험계획법에 의한 고품질 순환잔골재 제조에 관한 기초적 연구,” 한국콘크리트학회 봄학술발표회논문집, 제19권, 제1호, 2007년, pp. 617~620.