

시멘트 풀을 이용한 CO₂ 포집과 탄산염광물의 생성에 관한 연구

Studies for CO₂ Sequestration Using Cement Paste and Formation of Carbonate Minerals

최 영 훈(Younghun Choi) · 황 진 연(Jinyeon Hwang) · 이 효 민(Hyomin Lee)*
오 지 호(Jiho Oh) · 이 진 현(Jinhyun Lee)

부산대학교 지질환경과학과
Department of geological Environmental Sciences, Pusan National University

요약 : 폐콘크리트 처리 시 발생하는 시멘트 미분은 CO₂ 포집을 위한 광물탄산화 재료로 활용할 수 있다. 이번 연구에서는 폐콘크리트를 활용한 CO₂ 포집을 위한 기초연구로 수화시멘트의 수성탄산화 방안과 탄산염광물 형성 특성에 대한 자료를 확보하고자 하였다. 실험을 위해 물 : 시멘트 비를 6 : 4로 하여 28일간 수중 경화하여 시멘트 풀을 제작하고, 첨가제(NaCl과 MgCl₂)를 활용한 용출실험과 두 종류의 수성탄산화(직접수성탄산화와 간접수성탄산화)실험을 수행하였다.

용출실험 결과, Ca²⁺ 이온의 용출은 시험된 최대 농도에서 보다 0.1 M NaCl과 0.5 M MgCl₂에서 최대로 나타났으며, MgCl₂는 NaCl에 비해 10배 이상의 Ca²⁺ 이온을 용출력을 보였다. 미분(< 0.15 mm)의 시멘트 풀은 직접수성탄산화에 의해 1시간 이내에 탄산화에 의해 포트랜드아이트가 거의 모두 탄산염광물로 변화하고, CSH(calcium silicate hydrate)의 분해에 의한 탄산화도 진행되는 것으로 나타났다. 그러나 직접수성탄산화에는 NaCl과 MgCl₂와 같은 첨가제가 크게 효율적이지 못하였다. NaCl과 MgCl₂를 첨가제로 사용한 용출액에 대한 간접수성탄산화로 100% 순수한 방해석을 생성되었다. MgCl₂에 의한 용출액의 경우 탄산화를 위해 알칼리용액 의한 pH의 조절이 필요하였으며, Mg²⁺ 이온의 영향으로 탄산화가 느리게 진행되었다. 수성탄산화 방법과 첨가제의 종류가 생성되는 탄산칼슘광물의 종류와 결정도 영향을 미치는 것으로 나타났다.

주요어 : CO₂ 포집, 광물탄산화, 시멘트 풀, 폐콘크리트, NaCl, MgCl₂

ABSTRACT : Waste cement generated from recycling processes of waste concrete is a potential raw material for mineral carbonation. For the CO₂ sequestration utilizing waste cement, this study was conducted to obtain basic information on the aqueous carbonation methods and the characteristics of carbonate mineral formation. Cement paste was made with W:C= 6:4 and stored for 28 days in water bath. Leaching tests using two additives (NaCl and MgCl₂) and two aqueous carbonation experiments (direct and indirect aqueous carbonation) were conducted.

The maximum leaching of Ca²⁺ ion was occurred at 1.0 M NaCl and 0.5 M MgCl₂ solution rather

*Corresponding author: +82-51-510-3455, E-mail: hmlee61@pusan.ac.kr

than higher tested concentration. The concentration of extracted Ca^{2+} ion in MgCl_2 solution was more than 10 times greater than in NaCl solution. Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) was completely changed to carbonate minerals in the fine cement paste (< 0.15 mm) within one hour and the carbonation of CSH (calcium silicate hydrate) was also progressed by direct aqueous carbonation method. The both additives, however, were not highly effective in direct aqueous carbonation method. 100% pure calcite minerals were formed by indirect carbonation method with NaCl and MgCl_2 additives. pH control using alkaline solution was important for the carbonation in the leaching solution produced from MgCl_2 additive and carbonation rate was slow due to the effect of Mg^{2+} ions in solution. The type and crystallinity of calcium carbonate mineral were affected by aqueous carbonation method and additive type.

Key words : CO_2 sequestration, mineral carbonation, cement paste, waste concrete, NaCl , MgCl_2

서 론

산업발달로 인한 화석연료의 사용증가는 이산화탄소, 메탄 등의 온실가스의 대기 중 농도를 상승시켜 지구온난화의 중요한 원인이 되었다(Chae *et al.*, 2009). 지구온난화의 원인이 되는 여러 온실가스 중 가장 주목을 받는 것이 CO_2 이며(O'connor *et al.*, 2000), CO_2 를 줄이기 위한 여러 노력들이 행해지고 있다. 1997년 교토의정서가 채택된 이후 전 세계적으로 온실가스, 특히 CO_2 를 포집 저장하는 기술인 CCS(carbon capture and storage)에 대한 전 세계적인 이슈가 되었다. CCS 기술은 CO_2 분리 및 포집, 수송 후 알맞은 장소에서 반영구적으로 저장, 탄산염 광물형태로 전환하는 일련의 기술들을 말한다(Chae *et al.*, 2009; IPCC, 2005). 이러한 기술들 중 지질학적인 방법으로는 CO_2 를 지중에 저장하는 방법, 바닷물에 용해시키는 방법, 광물학적으로 탄산염광물 형태로 치환하는 방법 등이 있다(Chae *et al.*, 2009).

CCS 기술 중 광물의 탄산화(mineral carbonation)기술은 Seifritz *et al.*, (1990)에 의해 최초로 언급된 이후 많은 연구가 이루어졌다. 광물탄산화에 의한 CO_2 포집은 탄산염 광물이 열역학적으로 매우 안정하고, 지속적인 모니터링 없이도 반영구적으로 CO_2 를 저장할 수 있다는 장점이 있다(Chae *et al.*, 2009; Lackner *et al.*, 1995). 광물의 탄산화에 사용할 수 있는 물질은 많은 양의 CO_2 를 치환할 수 있도록 풍부해야 하며 CO_2 와 반응할 수 있는 Ca^{2+} 이온이나 Mg^{2+} 이온이 풍부해야 한다(Park, 2004). 이와 같은 조건을 만족하는 천연 광물에는 감람석(Mg_2SiO_4), 사문석($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), 규회석(CaSiO_3) 등이 있다(Jo *et al.*, 2012a). 천연

광물 이외에도 인간의 산업 활동 과정에서 필수적으로 배출되는 철강슬래그, 페콘크리트, 시멘트, 화력발전과정에서 발생하는 재(fly ash) 등의 산업 부산물을 이용해서도 CO_2 의 포집이 이루어질 수 있다(Han *et al.*, 2011).

광물탄산화기술에는 크게 직접탄산화(direct carbonation)와 간접탄산화(indirect carbonation)가 있다(Sipilá *et al.*, 2008). 직접탄산화법은 단일공정에 의한 탄산화 방법으로, 직접 가스-고체 탄산화와 직접수성탄산화법이 있다. 이 중 직접수성탄산화법은, 같은 반응기 내에서 금속이온들의 용출과 이산화탄소와의 반응에 의한 탄산염광물이 동시에 이루어지는 방법이다(Sipilá *et al.*, 2008). 또한 직접수성탄산화 방법은 가장 간단하며, 반응이 빠르게 일어나기 때문에 가장 유망한 탄산화 방법이다(Huijgen and Comans, 2005). 간접탄산화법은 먼저 Ca^{2+} 이온이나 Mg^{2+} 이온이 풍부한 물질에서 이러한 이온들을 먼저 추출한 다음, CO_2 와 반응시켜 탄산염광물을 형성하는 방법으로 두 가지 단계로 나누어 탄산화 시키는 방법이다(Sipilá *et al.*, 2008). 간접수성탄산화 방법으로 Ca^{2+} 이온이 풍부한 용출액을 CO_2 와 반응시키면, 직접수성탄산화에 의해 형성되는 탄산칼슘에 비해 산업적으로 고부가가치를 가지는 순수한 탄산칼슘을 생산할 수 있는 장점을 가진다(Katsuyama *et al.*, 2005).

페콘크리트, 슬래그 등의 산업부산물을 광물탄산화의 원료로 사용하는 방법은 친환경적으로 산업폐기물/부산물을 처리할 수 있다는 관점에서 상당한 장점을 가진다. 최근 페콘크리트에서 굵은 골재를 분리하여 재활용하는 기술이 개발되어 재생골재가 활용되고 있으나, 처리과정에서 발생하는 페콘크리트의 20%를 차지하는 페콘크리트 미분말

의 재활용법은 아직 개발되지 못하여 이의 처리에 고심하고 있다. 페콘크리트 미분말에는 수화된 시멘트가 포함되어 있어 CaO 및 CaO·SiO₂ 성분은 광물탄산화에 의한 CO₂ 포집의 주요 재료로 활용될 수 있다. 또한 열역학적으로 불안정하고 CO₂와의 반응성이 매우 좋아 천연광물보다 용이하게 탄산화가 이루어질 수 있으며(Jo *et al.*, 2012b), 탄산화에 의해 순도 높은 탄산칼슘을 생산할 수 있다면 산업적으로 고 부가가치를 가지는 물질로 재활용이 가능하다는 장점이 있다(Teir *et al.*, 2005). 이러한 장점에도 불구하고, 일부 기초적인 연구(Domingo *et al.*, 2006; Deborah *et al.*, 2009; Shao *et al.*, 2010; Uliasz-Bocheńcyk and Pomykała, 2011; Jo *et al.*, 2012a and b) 등이 수행되고 있으나, 관련된 국내외의 연구는 아직 미비한 수준이다.

이번 연구에서는 페콘크리트의 광물탄산화에 기초자료로써 활용하기 위해서 시멘트를 수화시킨 시멘트 풀(cement paste)을 제작하여 직접수성탄산화 실험과 용출실험을 통한 간접수성탄산화 실험을 실시하였다. Ca(OH)₂ 과포화용액을 사용한 수성탄산화를 위한 기초실험도 수행하여 탄산화의 최적 pH조건, 고체 Ca(OH)₂의 영향 등의 탄산화 과정을 파악하였다. 그리고 탄산화의 효율성을 증가시키기 위해, 수용액에 첨가할 첨가제의 종류와 농도, 반응시간 등의 여러 가지 요소를 다르게 조합하여 시멘트의 탄산화에 가장 효율적인 방법을 찾고자 하였다. 이러한 모든 실험과정에서 나타나는 탄산염광물의 생성반응과 광물학적 특성을 자세히 검토하였다.

연구방법

연구재료

페콘크리트 내에 존재하는 수화시멘트 성분이 탄산화의 재료가 됨으로 본 연구에서는 시멘트 풀(Cement paste)을 제작하여 실험에 사용하였다. 시멘트 풀은 S사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트(ordinary portland cement)를 사용하여 물과 시멘트의 비율을 6 : 4로 하여 제작하고, 24시간 후 탈영하여 28일간 수중에서 경화시켜 수화시멘트의 광물들이 잘 형성 되도록 하였다. 수중 경화시킨 시멘트 풀은 상온에서 건조시킨 다음, 죠크러셔로 분쇄하여 0.15 mm 미만으로 체질하여 밀폐용기에 보관하였다. 실험에 사용한 시멘트와 제작된 시멘

트 풀에 대한 X-선 형광분석(X-ray Fluorescence, XRF), X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 실시하였다. X-선 회절분석은 Rigaku사의 CuKα선 분석 장치를 사용하였다. X-선 회절분석 측정 시에 전압 30KV, 15 mA, Scan speed 2° 2θ/min, 시정수 1 sec, slit 1°(diverging slit) ~ 0.3 mm (receiving slit) ~ 1°(scatter slit)로 측정하였다. X-선 형광분석은 SHIMADZU사의 XRF-1700 모델을 이용하여 화학성분을 분석을 실시하였다.

용출실험

직접수성탄산화를 촉진하기 위한 첨가제로 NaCl과 MgCl₂의 효과를 알기 위하여 용출실험을 실시하였다. 0.15 mm 이하로 체질한 시멘트 풀 15 g을 500 ml 밀폐용기(HDPE bottle)에 넣고 NaCl과 MgCl₂·6H₂O 용액 200 ml을 주입하여 24시간 동안 상온과 상압에서 자력교반기(magnetic stirrer)를 작동시켜 반응시켰다. 각각의 용액의 농도에 따른 용출량의 차이를 알아보기 위해 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 M로 세분하여 용출실험을 진행하였다. 실험의 대조군으로 첨가제를 넣지 않고 증류수만을 이용하여 용출실험을 진행하였다.

실험 종료 후 반응용액은 필터(45 μm membrane filter)로 여과시킨 다음 필터를 통과한 여액의 pH와 Ca²⁺ 이온의 농도를 pH/이온 미터(Orion Versa Star pH/ISE Multiparameter)를 사용하여 측정하였다. Ca²⁺ 이온 농도의 측정은 0.1 M CaCl₂ 25 ml를 100 ml 메스플라스크(volumetric flask)에 넣고 증류수 75 ml를 넣어 제작한 1000 ppm Ca²⁺ 이온 표준용액과 이를 희석한 100 ppm Ca²⁺ 이온 표준용액으로 pH/이온 미터를 교정하였다. 측정 시에는, Ca²⁺ 이온 ISA(ionic strength adjuster) 표준용액을 50 : 1의 비로 넣어서 배경 이온강도를 일정하게 유지 시킨 뒤 측정하였다.

직접수성탄산화 실험

직접수성탄산화 실험은 0.15 mm 시멘트 미분말 15 g을 500 ml 밀폐용기(HDPE bottle)에 넣고, 탄산화를 위한 반응용액으로 0.64M NaHCO₃ 200 ml를 사용하였다. 용출실험결과를 근거하여, 1.0 M NaCl과 0.25 M MgCl₂·6H₂O를 직접수성탄산화의 효율성을 시험하기 위한 첨가제로 사용하였다. 두 가지 종류의 첨가제를 각각 혹은, 혼합하여 사용할 때의 탄산화 효율을 알아보기 위하여 다음의 5가지 조합으로 실험을 진행하였다.

Table 1. Major element composition of cement and cement paste

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	ZnO	SrO	SO ₃	계
Cement	62.55	20.29	4.56	3.80	2.42	1.13	0.31	0.19	0.18	0.07	0.04	4.45	100.20
Paste	64.23	20.85	4.55	3.02	2.84	0.68	0.26	0.16	0.19	0.08	0.05	3.12	100.01

(wt.%)

H: 첨가제를 사용하지 않고 0.64 M NaHCO₃ 용액만 넣고 반응

HN: 0.64 M NaHCO₃ 용액과 첨가제로 1M NaCl 첨가

HM: 0.64 M NaHCO₃ 용액과 첨가제로 0.25 M MgCl₂ · 6H₂O 첨가

HMN: 0.64 M NaHCO₃ 용액과 첨가제로 1 M NaCl과 0.25M MgCl₂ · 6H₂O 첨가

Di-water: 증류수 200 ml만 넣어서 반응

용액 A: 고상의 Ca(OH)₂를 포함하는 Ca(OH)₂ 과 포화용액

용액 B: 고상의 Ca(OH)₂가 최대한 제거된 Ca(OH)₂ 용액

각각의 실험은 시간에 따른 탄산화 효율을 알기 위해 1시간, 24시간으로 세분하여 반응시켰다. 반응이 종료된 시료는 5000 rpm에서 원심 분리하여 상등액과 반응물을 분리하고, 분리된 반응물은 증류수로 2회 세척하였다. 세척 후 반응물은 60 °C 항온기에 건조한 후 광물조성의 변화를 알아보기 위해 X-선회절분석과 열중량분석(thermogravimetric analyzer, TGA/DSC)을 실시하였다. 탄산화 반응결과 생성된 광물의 형태적 특징을 EDS가 장착된 전계방사형 주사현미경(field emission scanning electron microscope, Hitachi-S47000)을 이용하여 분석하였다.

Ca(OH)₂ 용액을 활용한 탄산화 실험

수산화칼슘(Ca(OH)₂) 미분으로 과포화용액을 제조하여 다음의 두 가지 용액을 만들어 수성탄산화를 위한 기초실험을 수행하였다. 이 실험의 목적은 (1) Ca 이온을 포함하는 알칼리 용액으로부터 CO₂ 가스의 주입에 따른 용액 중 pH와 Ca²⁺이온농도의 변화를 연속적으로 측정하여 탄산칼슘을 생성시키기 위한 기본적인 pH 조건, 탄산화 과정과 효율성을 검토하는데 있으며, (2) 용액 중 Ca(OH)₂ 고체가 존재할 경우와 없을 때의 탄산화 과정의 차이를 규명하는데 있다.

제작된 용액 A는 7.4 g의 고체 수산화칼슘 미분을 증류수 1 L에 넣어 제작된 Ca(OH)₂ 과포화용액으로 고체 Ca(OH)₂를 다량 포함하는 용액이며, 용액 B는 용액 A를 필터(45 μm membrane filter)를 통과시켜 고체 Ca(OH)₂를 최대한 제거한 포화용액이라 할 수 있다. 직접가스 수성탄산화를 위해, 100 ml 용액 A와 B를 각각의 반응용기에 넣고 99% CO₂ 가스를 20 ml/min의 속도로 용액 내에서 버블(bubble)이 생성되도록 주입하였다. 실험 중에 pH/이온 미터를 사용하여 반응용액의 pH와 Ca²⁺ 이온농도를 1분 간격으로 연속 측정하고, 용액의 pH가 7 이하로 떨어질 때까지 실험을 계속하였다. 탄산화 반응이 끝난 용액은 필터(45 μm membrane filter)에 여과시킨 후 고형물질에 대한 XRD 분석과 SEM/EDS 분석을 실시하였다.

간접수성탄산화 실험

용출실험에서 좋은 결과를 나타낸 1.0 M NaCl과 0.25 M MgCl₂ · 6H₂O 용액을 이용하여 용출 실험 후 나온 반응여액을 이용하여 간접수성탄산화 실험을 진행하였다. 먼저 1.0 M NaCl을 이용하여 용출시킨 여액 100 ml를 반응용기에 넣고, 순도 99% CO₂ 가스를 20 ml/min의 속도로 용액 내에서 버블(bubble)이 생성되도록 주입하였다. 반응 중에 pH/이온 미터를 사용하여 반응용액의 pH와 Ca²⁺ 이온농도를 연속적으로 측정하고, 용액의 pH가 7이하로 떨어질 때까지 실험을 지속하였다. 0.25M MgCl₂ · 6H₂O를 이용하여 용출시킨 여액의 경우 pH가 8 정도로 다소 낮아, 바로 CO₂ 가스를 주입한 경우 방해석 침전이 잘 일어나지 않았다. 따라서 1.0 M NaOH 용액 30 ml를 주입하여 용

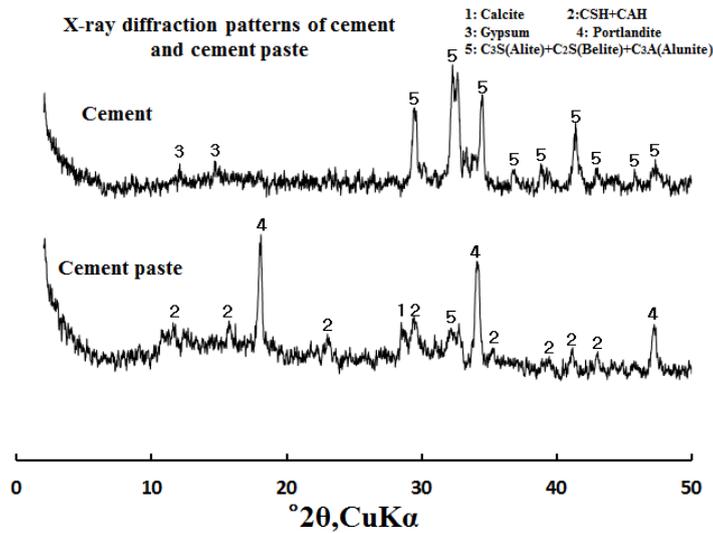


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of cement and cement paste.

Table 2. pH and Ca ion concentration of leachates from leaching test

		pH	Ca concentration
NaCl solution	0.25 M	12.58	860.5 ppm
	0.50 M	12.65	890.1 ppm
	1.00 M	12.68	971.3 ppm
	1.50 M	12.57	806.4 ppm
MgCl ₂ solution	0.25 M	8.92	9153.0 ppm
	0.50 M	8.74	9411.0 ppm
	1.00 M	8.90	8584.0 ppm
	1.50 M	8.94	8200.0 ppm
Di-water		12.37	15.6 ppm

액의 pH를 12 이상으로 조절한 다음, CO₂가스를 주입하여 탄산화 실험을 진행하였다.

간접수성탄산화 실험 종료 후 반응용액은 필터(45 um membrane filter)에 여과시킨 후 고형물 질에 대한 XRD 분석과 SEM/EDS 분석을 실시하였다.

결과 및 토의

시멘트 풀의 특성

Table 1과 Fig. 1에 각각 실험에 사용한 보통 포틀랜드 시멘트와 제작한 시멘트 풀의 화학분석결과와 XRD분석결과를 나타내었다. 수화된 시멘트

(시멘트 풀)는 원래의 시멘트의 화학성분과 동일하나, 광물 조성에서 뚜렷한 차이를 보인다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이, 일반 포틀랜드 시멘트는 C₃S (tricalcium silicate, 3CaO · SiO₂, alite), C₂S (dicalcium silicate, 2CaO · SiO₂, belite), C₃A (tricalcium aluminate, 3CaO · Al₂O₃, alunite), 석고 (CaSO · 2H₂O) 등으로 이루어져 있었지만, 28일간 수화시킨 시멘트 풀 내에는 C₃S와 C₂S의 수화산물인 CSH (calcium silicate hydrate; 3CaO · SiO₂ · 3H₂O, tobermolite gel)와 포틀랜드이트(Ca(OH)₂) 및 CAH (calcium aluminate hydrate; 3CaO · Al₂O₃ · Ca(OH)₂ · 12H₂O)가 형성되어 광물의 조성이 많이 바뀌어 있었다.

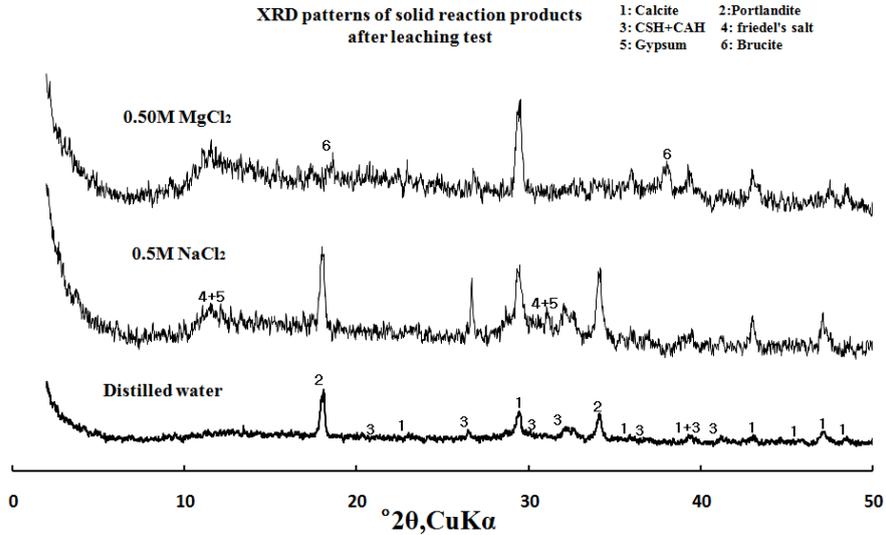
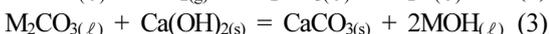
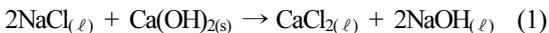


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of solid reaction products after leaching test.

폐콘크리트로부터 재활용 골재를 생산하는 과정에서 발생하는 시멘트풀 미분에 포함된 포틀랜드이트와 CSH가 광물탄산화의 주요 대상이 된다. 그러나 폐콘크리트로부터 분리된 시멘트풀의 미분은 탄산화가 많이 진행되어 탄산화의 주된 원료가 되는 포틀랜드이트와 CSH가 적게 포함되어 있고, 잔골재와 다양한 불순물들이 포함되어 있어 탄산화 과정에 대한 연구와 분석에 제약이 따를 수 있다. 따라서 새로 제작된 시멘트 풀은 폐콘크리트를 이용한 탄산화 연구를 위한 더욱 유리한 대표시료로 활용할 수 있다.

용출실험 결과

NaCl용액과 MgCl₂·6H₂O용액을 이용하여 용출실험을 실시한 다음 pH/이온 미터를 이용하여 pH와 Ca²⁺ 이온농도를 측정된 결과를 Table 2에 도시하였다. 첨가제로 NaCl용액을 사용하는 경우 다음의 반응들을 통해 시멘트 내의 Ca²⁺ 이온의 용출을 가속화 할 수 있다(West, 1995; Lee, 2002):



(식에서, M = Na, K와 같은 알칼리 성분)

상기의 반응으로 인해 NaCl 용액은 포틀랜드이

트 내 Ca²⁺ 이온의 용출이 가속화되고, 시멘트 내에 더 많은 공극을 형성한다. 그리고 용해된 Ca²⁺ 이온은 탄산화 반응을 통해 방해석을 형성을 촉진한다(Heffman, 1984). 첨가제로 NaCl 용액을 사용한 경우 NaCl의 농도가 증가함에 따라 Ca²⁺ 이온의 용출이 증가하였고, 1.0 M NaCl 용액에서 971.3 ppm으로 최대로 나타났다. 이러한 결과는 Jo *et al.*, (2012a)의 결과와 유사하다(Table 2).

MgCl₂를 첨가제로 사용하여 각각의 농도에서 실험을 진행한 결과, 0.5 M MgCl₂에서 9411.0 ppm으로 Ca²⁺ 이온의 최대 용출이 나타났으며, NaCl과 비교하여 10배 이상의 Ca²⁺ 이온이 용출되었다(Table 2). 이러한 MgCl₂에 의한 용출량의 증가는 두 가지의 반응으로 결과 될 수 있다. 첫 번째로, MgCl₂를 첨가제로 사용하는 경우 Lee *et al.*, (2003)에서 제안한 아래와 같은 반응(Modified from Bonen's (1992))을 통해 Mg²⁺ 이온이 시멘트 수화물 내의 CSH의 Ca²⁺ 이온을 치환하여 MSH (Magnesium silicate hydrate; 3MgO·SiO₂·3H₂O)화가 진행되고, 이에 의한 CSH의 탈칼슘화 (decalcification)로 인해 Ca²⁺ 이온을 용출시킨다.

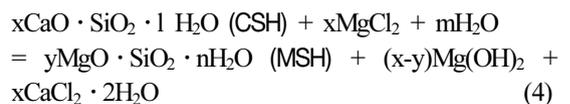


Table 3. TGA data of solid reaction products after direct aqueous carbonation experiments

	(wt.%)										
	Cement paste	Di-water		H		HN		HM		HMN	
	untreated	1hr	24hrs	1hr	24hrs	1hr	24hrs	1hr	24hrs	1hr	24hrs
CSHs (MSHs)	55.4	49.6	43.8	31.0	29.7	28.2	27.5	(40.1)	(29.9)	(40.2)	(35.1)
CaCO ₃	4.3	8.2	14.7	40.2	44.8	36.3	40.4	27.2	43.5	28.8	38.3
Ca(OH) ₂	7.9	7.0	5.2	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

* HM과 HMN의 경우 ()의 숫자는 MSHs로 환산된 결과임.

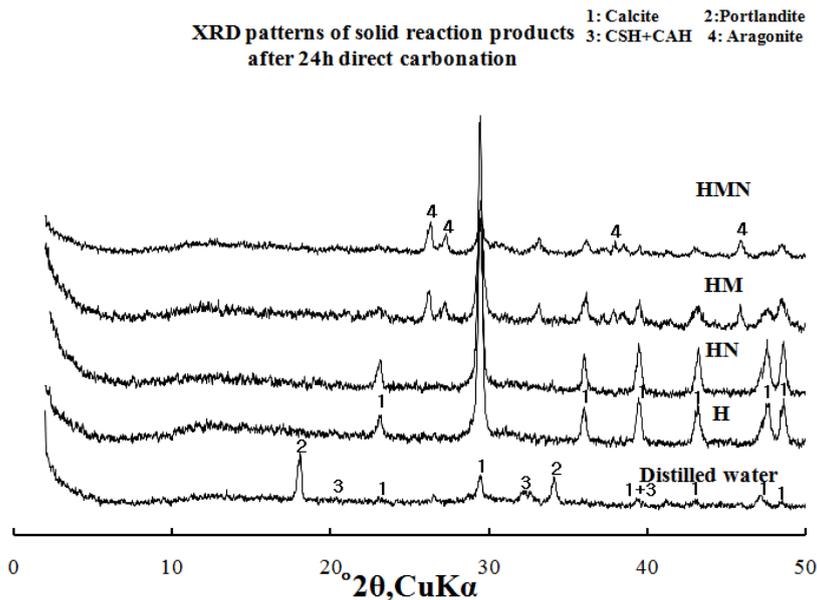


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of cement paste after 24 hours direct aqueous carbonation test.

여기서 $1 + m = n + 3x - y$

두 번째로, Mg²⁺ 이온이 용액 내의 (OH)⁻ 이온과 반응하여 Brucite(Mg(OH)₂)를 형성하고 pH가 낮아짐에 따라 Ca²⁺ 이온의 용출량이 증가 수 있다. 이는 MgCl₂를 이용한 용출실험 후 반응물의 XRD 분석결과 Brucite가 검출된 것으로 알 수 있다(Fig. 2).

1.0 M NaCl과 0.25 M MgCl₂를 이용하여 용출 실험을 진행한 후 시멘트 풀의 광물조성 변화를 알아보기 위해 XRD 분석 결과(Fig. 2)를 보면, NaCl 용액을 이용한 용출실험을 실시한 경우 염소이온

이 시멘트 풀 내의 CAH와 반응하여 형성되는 프리델시염(friedel's salt)이 검출되었다. MgCl₂ 용액의 경우, 특징적으로 브루사이트(brucite)가 생성되었다.

직접수성탄산화 실험 결과

직접수성탄산화 실험을 실시한 다음 반응산물에 대한 시차 열분석(TGA/DSC)을 실시하여 주 구성 물질의 함량을 계산한 결과를 Table 3에 도시하였다. 정량에 사용한 수식은 Jo *et al.*, (2012a)에서 제안한 식을 기초하고, 여러 연구결과(Marsh and Daty, 1988; Pane and Hansen, 2005)를 종합한 아

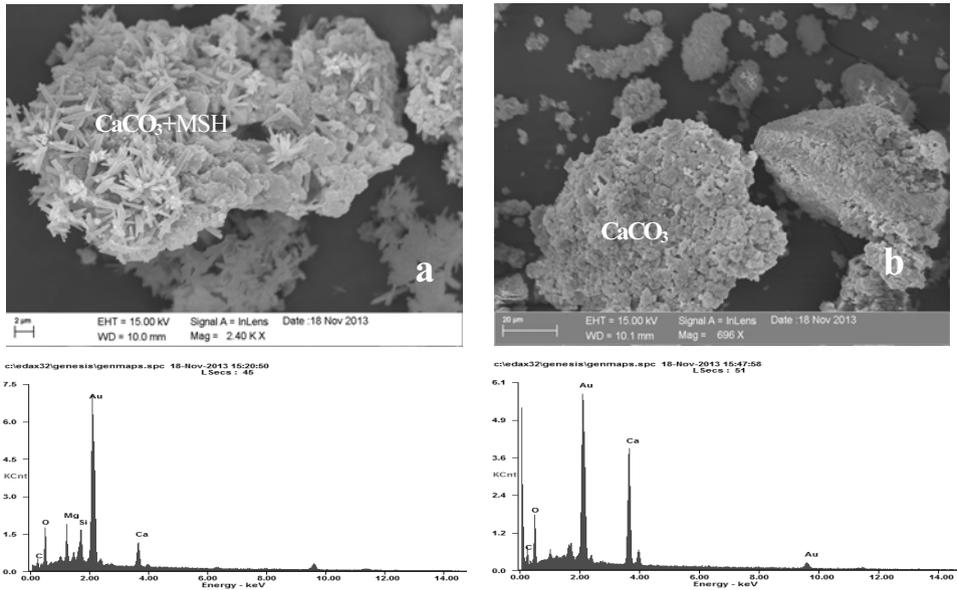


Fig. 4. SEM images of solid reaction products obtained from direct aqueous carbonation (a: HM, b: HN).

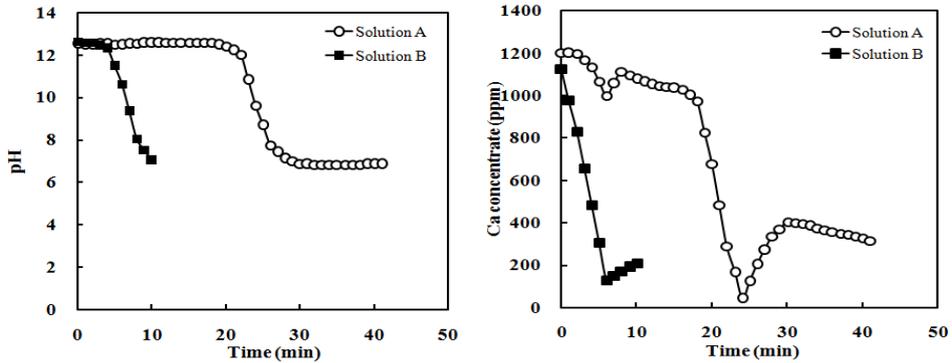


Fig. 5. Changes of pH and Ca^{2+} ion concentration during carbonation experiment (solution A: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ supersaturated solution containing solid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, solution B: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution after removing solid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with filtering).

래의 식을 통하여 계산하였다.

$$W_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = (W_{410} - W_{450}) \times \frac{MW_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2MW_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$$

$$W_{\text{CaCO}_3} (W\%) = (W_{600} - W_{750}) \times \frac{MW_{\text{CaCO}_3}}{MW_{\text{CO}_2}}$$

$$W_{\text{C-S-H}} (W\%) = (W_{105} - W_{400}) \times \frac{MW_{\text{C-S-H}}}{3MW_{\text{H}_2\text{O}}}$$

여기서 $W_{\text{C-S-H}}$, W_{CaCO_3} 및 $W_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ 는 각각 CSH와 탄산칼슘, 포틀랜드이트의 중량 비를 나타내며, W_{105} , W_{410} , W_{450} , W_{600} 및 W_{780} 는 각 온도에서의 중량 비를 나타낸다. $MW_{\text{C-S-H}}$, $MW_{\text{H}_2\text{O}}$, MW_{CaCO_3} , MW_{OH} , $MW_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$, MW_{CO_2} 는 각각 CSH, H_2O , CaCO_3 , OH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 CO_2 의 몰중량을 나타내며 그 값은 순서대로 342.47 g/mol, 18.00 g/mol, 100.09 g/mol, 74.00 g/mol, 44.01 g/mol이다.

열분석결과 0.15 mm 미만 미분말 시멘트 풀의

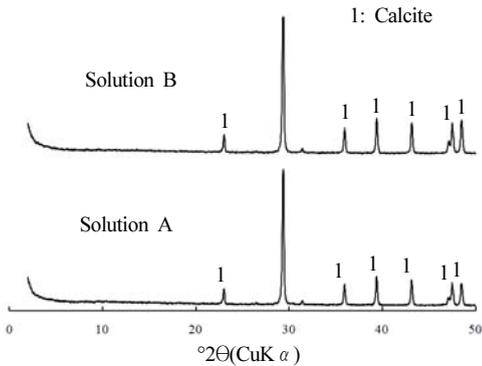


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of solid reaction products obtained from carbonation experiment using two Ca(OH)₂ solution (solution A: Ca(OH)₂ supersaturated solution containing solid Ca(OH)₂, solution B: Ca(OH)₂ solution after removing solid Ca(OH)₂ with filtering).

경우, 실험된 모든 조건에서 1시간의 탄산화 반응으로 시멘트 풀 내 거의 모든 포틀랜드아이트의 탄산화가 이루어지며, 일부 CSH의 탄산화도 진행됨을 알 수 있다. 첨가제를 사용하지 않은 실험과 NaCl을 첨가제로 사용한 실험에서, 반응시간이 길 경우에도 CSH에 대한 탄산화 효율은 크게 증가하지 않았다. 그러나 MgCl₂가 첨가제로 사용된 경우, 탄산화가 진행되어도 CSH가 MSH로 전환됨에 따라 상대적으로 많은 양의 MSH가 남는다. 또한 용출실험결과 많은 양의 Ca²⁺ 이온이 용출됨에도 불구하고, 1시간의 반응에서는 탄산화의 효율이 낮게 나타났으며, 반응시간이 길어짐에 따라 탄산화 효율이 증가하였다. 이는 MgCl₂가 첨가제로 사용될 경우 탄산화가 느리게 진행됨을 시사한다.

직접수성탄산화 실험을 실시 한 후 광물 조성의 변화를 알아보기 위해 XRD 분석을 실시한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 열분석 결과와 같이, 모든 시료에서 포틀랜드아이트가 사라지고 방해석이 잘 형성 되어있음이 확인되었다. 특징적으로 MgCl₂가 첨가 된 시료의 경우 방해석 이외에 아라곤나이트가 형성되었다(Fig. 3). 이러한 광물학적 차이는 반응 용액안의 Mg²⁺ 이온의 존재로 인한 결과이다. Krauskopf (1979)와 Wada *et al.*, (1995)에 의하면, 용액 중 Mg²⁺ 이온은 방해석의 형성을 지연하고 아라곤나이트를 형성시킨다고 보고하였다.

직접수성탄산화 실험 반응 후 반응물의 형태학

적 차이를 알아보기 위해 전계방사형 주사현미경(field emission scanning electron microscope)을 이용하여 관찰한 결과 판상, 주상, 괴상 및 침상 내지 장미상의 탄산칼슘이 침전 되어있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 특징적으로 MgCl₂·6H₂O가 첨가제로 사용된 시료의 경우 침상 내지 장미상의 탄산칼슘이 침전 되어있음이 확인되었다(Fig. 4). 위에서 언급한 바와 같이 MgCl₂가 첨가된 시료의 경우, XRD 분석결과 방해석과 더불어 아라곤나이트가 형성되었음이 확인되었다. 이로 미루어 보아 침상 내지 장미상의 탄산칼슘은 아라곤나이트일 것으로 생각된다. 주사전자현미경 관찰결과 MgCl₂가 들어간 시료의 경우 시멘트 내의 CSH가 MSH로 변환되었음이 잘 관찰되었다(Fig. 4). 이는 MgCl₂를 첨가제로 사용한 경우 CSH내의 Ca²⁺ 이온을 Mg 이온이 교대하여 Ca²⁺ 이온의 용출을 가속화시킨다는 앞선 용출실험 결과를 잘 시사한다.

Ca(OH)₂ 용액의 탄산화 실험결과

고체 Ca(OH)₂를 최대한 제거한 용액 B의 pH는 12.68이며 Ca²⁺ 이온의 농도는 1127 ppm이었다. 이 용액 100 ml에 pH가 7 이하로 떨어질 때까지 CO₂ 가스 버블(bubble)을 20 ml/min로 주입하면서 연속으로 pH, Ca²⁺ 이온농도를 측정한 결과는 Fig. 5와 같다. 용액에 CO₂를 주입함에 따라 방해석이 침전되면서 용액 내의 Ca²⁺ 이온의 농도가 감소하였으며, pH가 10을 전후하여 Ca²⁺ 이온의 농도가 130 ppm으로 최저로 나타났다. pH가 7이 될 때까지 CO₂ 가스를 계속 주입함에 따라 다시 Ca²⁺ 이온의 농도가 다시 210 ppm으로 증가하였다. 고상의 Ca(OH)₂를 포함하는 용액 A도 역시 pH가 약 10정도가 될 때 Ca²⁺ 이온의 농도가 43.93 ppm으로 최저였으며, pH가 10 이하로 떨어짐에 따라 Ca²⁺ 이온의 농도가 267 ppm까지 증가하였다. 이러한 결과는 pH가 낮아짐에 따라 방해석의 용해도가 변화함에 따라 탄산화에 의해 침전된 일부 방해석의 재용해가 일어난 결과로 생각된다. 따라서 CO₂ 가스를 주입하는 간접수성탄산화에서, 실험 용액의 탄산화의 최대효율을 위한 최적의 pH 범위를 산정하고 유지하는 것이 중요하다고 판단된다.

고상의 Ca(OH)₂를 포함하고 있는 용액 A와 고체를 포함하지 않은 용액 B는 탄산화과정에서 뚜렷이 구분되는 pH와 Ca 농도 변화 양상을 보인다(Fig. 5). 고상의 Ca(OH)₂를 포함하는 용액 A의 경우, 용액 B를 이용한 탄산화 실험에 비하여 CO₂

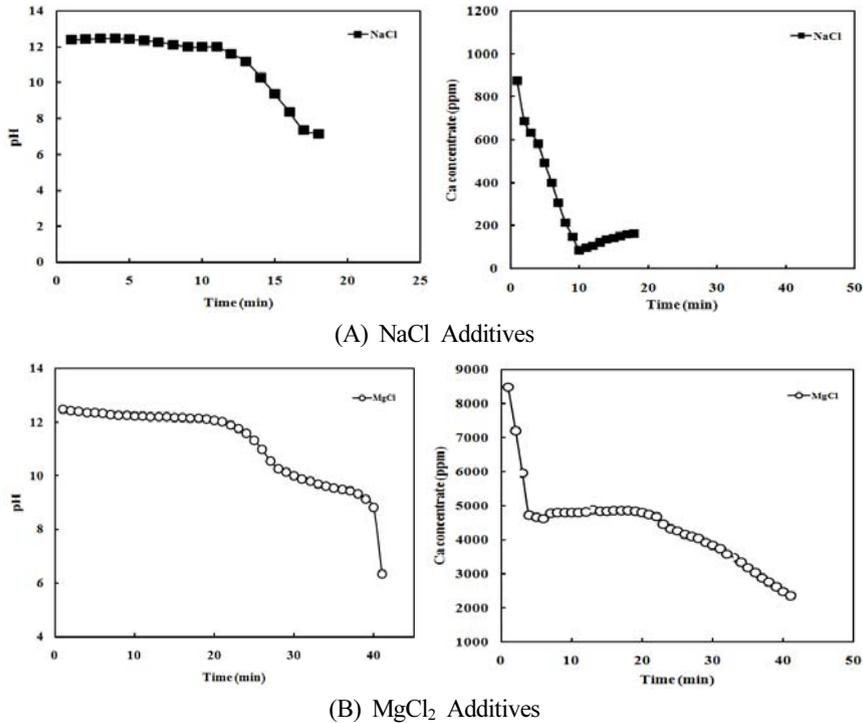


Fig. 7. Change of pH and Ca^{2+} ion concentration during indirect aqueous carbonation experiment.

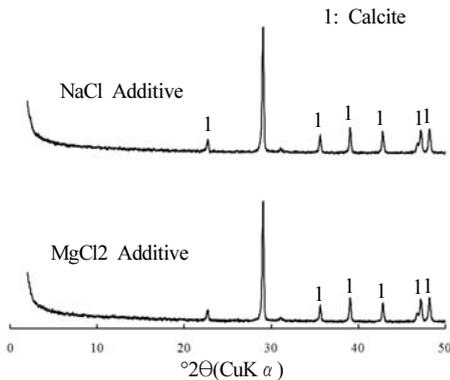


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of solid reaction products obtained from indirect aqueous carbonation.

주입 초기 단계에서 상대적으로 오랜 시간동안에 용액의 pH가 12 이상으로 유지되며, 이 시기에는 용액 중 Ca^{2+} 이온의 농도도 아주 적은 변화만 나타난다. 이러한 결과는 고상의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함하고 있는 용액의 탄산화에서 초기에 주입된 CO_2 는 고상의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탄산화에 우선적으로 소모됨에

따라 용액의 pH와 Ca^{2+} 이온의 농도를 크게 낮추지 못하며, 고상의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탄산화가 종료된 이후에 용액 중에 녹아있는 Ca^{2+} 이온의 탄산화로 탄산칼슘으로 침전됨에 따라 용액의 pH와 Ca^{2+} 이온의 농도가 급격하게 감소된다는 것을 시사한다.

탄산화 실험이 끝난 후 반응물을 여과하여 필터 위에 남은 물질의 XRD와 SEM/EDS 분석으로 두 경우 다 결정도가 좋은 능면체의 방해석이 침전됨을 알 수 있었다(Fig. 6).

간접수성탄산화 실험결과

1.0 M NaCl을 첨가제로 사용하여 용출실험을 진행한 뒤 필터(45 μm membrane filter)를 통과한 용출액의 pH는 12.39이고 Ca^{2+} 이온의 농도는 950.2 ppm으로 나타났다. 이 용출액 100 ml에 20 ml/min으로 CO_2 가스 버블(bubble)을 주입한 즉시 흰색의 방해석 침전이 일어났다. CO_2 가스를 약 12분 동안 주입한 결과 용액내의 Ca^{2+} 이온의 농도가 100 ppm 정도로 최저로 나타났다. 그리고 CO_2 가스를 계속하여 주입하여 pH가 10 이하로 떨어짐에 따라 Ca^{2+} 이온의 농도가 163.7 ppm으로

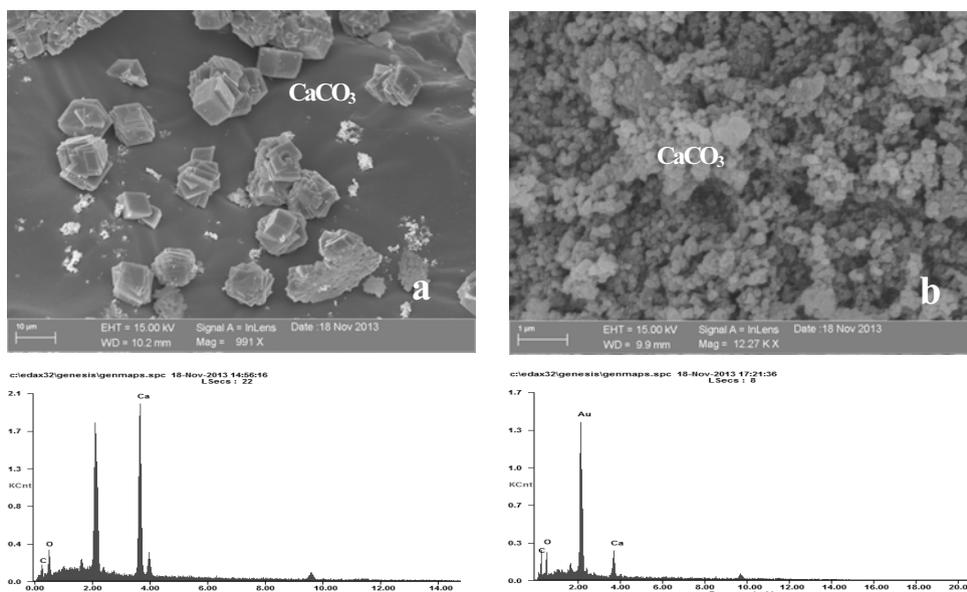


Fig. 9. SEM images of solid reaction products after indirect aqueous carbonation (a: with NaCl additive, b: with MgCl₂ additive).

증가하였다. 이러한 양상은 앞선 Ca(OH)₂ 용액을 이용한 실험 결과와 유사한 경향을 보이는 것이다 (Fig. 7-A).

0.25M MgCl₂ · 6H₂O 용액과 시멘트 풀을 반응시켜 나온 여액의 경우 pH가 8.92로 다소 낮아 바로 CO₂ 가스를 주입하였을 때 방해석의 침전이 잘 일어나지 않았다. 이 여액의 pH를 12 이상으로 증가시키기 위하여 1 M NaOH 용액 30 ml를 주입한 결과 즉시 흰색 침전이 생성되었다. 침전된 물질의 분석을 위해 45 μm 필터로 여과시켜 남은 물질을 XRD 분석한 결과 포틀랜드이트와 방해석으로 나타났다. Ca²⁺ 이온이 많은 여액에 NaOH 용액을 주입함으로써 생성되는 고체는 포틀랜드이트이나, 일부 방해석이 침전된 것은 밀폐된 계에서 실시한 실험이 아니기 때문에 여과하는 과정에서 대기 중의 CO₂가 녹아들어가 방해석을 침전시킨 결과로 생각된다. 1.0 M NaOH 용액을 주입하여 pH를 12 이상으로 상승시킨 여액에 CO₂ 가스를 20 ml/min으로 주입한 결과, 역시 방해석이 침전되면서 Ca²⁺ 이온의 농도가 감소하였다. NaCl을 이용하여 나온 용출액을 이용하여 간접수성탄산화 실험을 한 결과와 초기의 변화 양상은 유사하나, MgCl₂를 첨가제로 사용하여 나온 용출액의 경우 pH가 7까지 내려가도 Ca²⁺ 이온의 농도가 지속적

감소하나 용액 중 Ca²⁺ 이온의 탄산화가 모두 이루어지지 않았다(Fig. 7-B). CO₂ 가스 주입에 따른 용액의 pH 감소에 비해 용액 중 Ca²⁺ 이온의 감소가 느린 것은 용액 중에 존재하는 Mg²⁺ 이온이 탄산칼슘의 형성을 지연한 결과(Wada *et al.*, 1995; Zhang and Dawe, 2000)로 생각된다. MgCl₂ 용액내의 모든 Ca²⁺ 이온을 탄산화와 탄산화속도를 증가하기 위해서는 pH 조절을 위한 더 많은 알칼리용액의 투입이 필요한 것으로 나타났으며, 이에 대한 자세한 연구 결과는 추후 다른 논문으로 발표할 예정이다.

간접수성탄산화 실험결과 생성된 물질에 대하여 XRD분석한 결과, 시험된 두 용출액의 탄산화로 100% 순수한 방해석을 생성할 수 있음을 확인하였다(Fig. 8). SEM/EDS 분석으로 NaCl 용출액을 이용한 실험으로 능면체의 결정형이 잘 발달한 순수한 방해석이 침전되는 것으로 나타났다. 그러나 MgCl₂ 용출액을 이용한 실험으로 생성된 방해석은 결정도가 낮고 결정의 크기가 매우 작은 특징을 보였다(Fig. 9). 이는 방해석이 침전될 때 Mg²⁺ 이온 등의 불순물들이 방해석 결정의 성장을 억제한 결과(Wada *et al.*, 1995; Zhang and Dawe, 2000)이며, 이는 전술한 간접수성탄산화 실험에서 용액의 pH 감소에 비해 용액 중 Ca²⁺ 이온의 감소가

느리게 나타나는 결과를 반영한다 할 수 있다. 그러나 직접수성탄산화에서 생성되는 아라고나이트는 생성되지 않았다.

결 론

본 연구는 폐콘크리트를 이용하여 CO₂를 포집하기 위한 기초연구로서 실시되었다. 이를 위해 폐콘크리트 내의 수화시멘트 성분과 유사한 시멘트 풀(Cement paste)을 제작하여, 탄산화 실험을 진행하고 그 특성에 대하여 연구하여 다음의 결과들을 도출하였다.

1. NaCl과 MgCl₂의 시멘트 풀로부터 Ca²⁺ 이온에 대한 용출효과를 실험한 결과, Ca²⁺ 이온의 용출은 시험된 최대 농도에서 보다 1.0 M NaCl과 0.5 M MgCl₂에서 최대로 나타났으며, 각각의 시험된 농도에서 MgCl₂는 NaCl에 비해 10배 이상의 Ca²⁺ 이온을 용출시켰다.

2. MgCl₂에 의한 용출량의 증가는 다음의 두 반응의 결과로 생각된다: (1) 시멘트 풀의 주 구성요소인 CSH(calcium silicate hydrate)의 Ca²⁺ 이온을 Mg²⁺ 이온이 교환해서 MSH(magnesium silicate hydrate)를 형성함에 따른 Ca²⁺ 이온의 용출을 증가와 (2) Mg²⁺ 이온이 용액 내의 (OH)⁻와 반응하여 brucite(Mg(OH)₂)를 형성함으로써 용액의 pH가 낮아짐으로 인한 Ca²⁺ 이온의 용출의 증가.

3. 0.15 mm 미만의 시멘트 풀은 직접수성탄산화에 의해 1시간 이내에 탄산화에 의해 포트랜드이트가 거의 모두 방해석으로 변화하고, CSH의 분해에 의한 탄산화도 진행되는 것으로 나타났다. 그러나 MgCl₂가 첨가제로 사용될 경우, 1시간의 반응에서는 탄산화의 효율이 낮으며 탄산화가 늦게 진행되는 것으로 나타났다. 이는 MgCl에 의해 많은 양의 Ca²⁺ 이온이 용출됨에도 불구하고, 용액으로부터 방해석의 형성이 느리게 진행됨을 시사한다.

4. 미분의 시멘트 풀의 직접수성탄산화에는 NaCl과 MgCl₂와 같은 첨가제가 크게 효율적이지 못한 것으로 나타났다.

5. 탄산화 반응산물의 형태학적인 특성을 알아보기 위해 SEM/EDS 분석결과, 직접수성탄산화에 의해 생성된 탄산칼슘은 판상, 괴상, 침상 내지 장미상의 다양한 형태로 나타났다. 무 첨가제와 NaCl이 첨가제로 사용된 시료에서는 판상 및 괴상의 방해석이 형성되나, MgCl₂가 첨가제로 사용된 시료에서는 방해석과 함께 침상 내지 장미상의 아

라고나이트가 형성되었다. 또한 MgCl₂가 첨가제로 사용된 시료에서 일부 CSH(calcium silicate hydrate)가 MSH (magnesium silicate hydrate)로 전환되었다.

6. 고상의 Ca(OH)₂를 포함하고 있는 용액의 탄산화에서 초기에 주입된 CO₂는 고상의 Ca(OH)₂의 탄산화에 우선적으로 소모됨에 따라 용액의 pH와 Ca²⁺ 이온의 농도를 크게 낮추지 못하였으며, 고상의 Ca(OH)₂의 탄산화가 종료된 이후에 용액의 Ca²⁺ 이온이 탄산칼슘으로 침전됨에 따라 pH와 Ca²⁺ 이온의 농도가 급격하게 감소하였다. 그리고 CO₂ 가스 주입에 의해 pH가 10 이하로 떨어지면, 용액 중 Ca²⁺ 이온의 농도가 다시 증가되어 탄산화 효율이 감소되는 것으로 나타났다.

7. 간접수성탄산화 실험 결과, NaCl을 첨가제로 사용한 여액은 CO₂ 가스의 주입으로 탄산화 반응이 빠르게 진행되었으나, pH가 10 이하로 떨어짐에 따라 용액 중 Ca²⁺ 이온의 농도가 다시 증가하여 탄산화효율이 감소하였다. MgCl₂를 첨가제로 사용한 여액은 용출된 Ca²⁺ 이온의 탄산화를 위해 알칼리 용액으로 pH의 조절이 필요하며, Mg²⁺ 이온의 영향으로 탄산화가 느리게 진행되었다.

8. 간접수성탄산화 실험결과 생성된 물질에 대한 XRD와 SEM/EDS 분석 결과, 시험된 두 용액의 탄산화로 100% 순수한 방해석이 생성됨이 확인되었다. NaCl을 첨가제로 사용한 용출액에서는 능면체의 결정형이 잘 발달한 순수한 방해석이 침전되었다. 그러나 MgCl₂를 첨가제로 사용한 여액에서는 결정도가 낮고 크기가 아주 작은 방해석이 침전되었으며, 이는 Mg²⁺ 이온에 의해 방해석의 결정성장이 억제된 결과로 생각된다. 그러나 직접수성탄산화에서 생성되는 아라고나이트는 생성되지 않았다.

사 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2012R1A1A2007741)이며, 논문을 세심하게 검토 해주신 한국지질자원연구원의 장영남 박사님과 익명의 심사위원님들께 감사드립니다.

참고문헌

- Chae, S.C., Jang, Y.N., and Woo, K.W. (2009) Mineral Carbonation as a sequestration method of CO₂. *Journal of the Geological Society of Korea*, 45, 527-555.
- Han, K.W., Rhee, C.H., and Chun, H.D. (2011) Feasibility of Mineral Carbonation Technology as a CO₂ Storage Measure Considering Domestic Industrial Environment, *The Korean Institute of Chemical Engineers*, 49, 137-150.
- Lee, H.M., Hwang, J.Y., and Jin, C.S. (2003) Concrete Deterioration Near Coastal Area and Characteristics of Associated Secondary Mineral Formation, *The Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 36, 365-374.
- Bonen, D. (1992) Composition and appearance of magnesium silicate hydrate and its relation to deterioration of cement-based materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 10, 2904-2906.
- Deborah, N.H., John, S.G., Lawrence, L.S., Kawatra, S.K., and Timothy, C.E. (2009) Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 31-37.
- Domingo, C., Loste, E., Gomez-Morales, J., Garcia-Carmona, J., and Fraile, J. (2006) Calcite precipitation by high-pressure CO₂ carbonation route, *The Journal of Supercritical Fluids*, 36, 202-215.
- Huijgen, W.J.J., and Comans, R.N.J. (2005) Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues; Literature overview and selection of residue, ECN-C--05-074, Energy research Centre of The Netherlands, Pettem, The Netherlands.
- Heffman, D.W. (1984) Change in structures and chemistry of cement mortars stressed by a sodium chloride solution, *Cement and Concrete Research*, 14, 49-56.
- IPCC (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. In: Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M., Meyer, L.A. (Eds.), Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge.
- Jo, H., Jang, Y.N., and Jo, H.Y. (2012a) Influence of NaCl on mineral carbonation of CO₂ using cement material in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*. 80, 232-241.
- Jo, H.Y., Kim, J.H., Lee, Y.J., Lee, M., and Choh, S.J., (2012b) Evaluation of factor affecting mineral carbonation of CO₂ using coal fly ash in aqueous solution under ambient condition. *Chemical Engineering Journal*, 183, 77-87.
- Katsuyama, Y., Yamasaki, A., Iizuka, A., Fujii, M., Jumagai, K., and Yanagisawa, Y. (2005) Development of a process for producing high-purity calcium carbonate(CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂. *Environmental Progress*, 24, 162-170.
- Krauskopf, B.K (1979) Introduction to geochemistry, 2nd ed., McGraw-Hill, Inc., 617.
- Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, E.L., and Sharp, D.H. (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate mineral, *Energy*, 20, 1153-1170.
- Marsh, B.K., and Day, R.L. (1988) Pozzolanic and cementitious reaction of fly ash in blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 18, 301-310.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Walters, R.P., and Tunner, P.C. (2000) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid, DOE/ARC, 008.
- Pane, I., and Hansen, W. (2005) Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, *Cement and Concrete Research*, 59, 5241-5247.
- Park, A.H.A., and Fan, L.S. (2004) CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process, *Chemical Engineering Science*, 59, 5241-5247.
- Shao, Y., Monkman, S., and Boyd, A.J. (2010) Recycling carbon dioxide into concrete : a feasibility study, *Proceeding of the 2010 concrete sustainability conference*. 1-10.
- Sipilä, J., Teir, S., and Zevenhoven., R. (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation; Literature review update 2005-2007, Report VT2008-1, Abo Akademi University.
- Seifritz, W. (1990) CO₂ disposal by means of silicate, *Nature*, 345, 486.
- Teir, S., Eloneva, S., Zevenhoven, R. (2005) Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicate and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 46, 2954-2979.
- Uliasz-Bocheńczyk, A., and Pomykała, R. (2011) Mineral sequestration of CO₂ with the use of cement waste, *Emergy Procedia*, 4, 2855-2860.

Wada, N., Yamashita, K., and Umegaki, T. (1995) Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. *Journal of Crystal Growth*, 498, 297-304.

West, G. (1996) Alkali-aggregate reaction in concrete roads and bridges, *American Society of Civil Engineers*, 15.

Zhang, Y., and Dawe, R. (2000) Influence of Mg^{2+} on the kinetic of calcite precipitation and calcite crystal morphology, *Chemical Geology*, 163, 129-138.

접수일(2014년 2월 10일), 수정일(1차 : 2014년 3월 19일),
게재확정일(2014년 3월 21일), 책임편집위원 : 김영규