

DTG 분석법을 활용한 슬래그류 비탄산염 재료의 CO₂ 정량 측정방법 연구

A Study on the Method for Quantifying CO₂ Contents in Decarbonated Slag Materials by Differential Thermal Gravimetric Analysis

최재원¹ · 유병노² · 추용식³ · 한민철^{4*}

Jae-Won Choi¹ · Byoung-Know You² · Yong-Sik Chu³ · Min-Cheol Han^{4*}

(Received December 12, 2023 / Revised December 21, 2023 / Accepted December 22, 2023)

Limestone (CaCO₃, calcium carbonate), which is used as a raw material in the portland cement and steel industry, emits CO₂ through decarbonation by high temperatures in the manufacturing process. To reduce CO₂ emissions by the use of raw materials like limestone, it has been proposed to replace limestone with various industrial by-products that contain CaO but less or none of the carbonated minerals, that cause CO₂ emissions. Loss of Ignition (LOI), Thermogravimetric analysis (TG), and Infrared Spectroscopy (IR) are used to quantitative the amount of CO₂ emission by using these industrial by-products, but CO₂ emissions can be either over or underestimated depending on the characteristics of by-product materials. In this study, we estimated CO₂ contents by LOI, TG, IR and DTG(Differential Thermogravimetric analysis) of calcite(CaCO₃) and samples that contain CO₂ in the form of carbonate and whose weight increases by oxidation at high temperatures. The test results showed for CaCO₃ samples, all test methods have a sufficient level of reliability. On the other hand, for the CO₂ content of the sample whose weight increases at high temperature, LOI and TG did not properly estimate the CO₂ content of the sample, and IR tended to overestimate compared to the predicted value, but the estimated result by DTG was close to the predicted value. From these results, in the case of samples that contain less than a few percent of CO₂ and whose weight increases during the temperature that carbonate minerals decompose, estimating the CO₂ content using DTG is a more reasonable way than LOI, TG, and IR.

키워드 : CO₂, 정량평가, 비탄산염 원료, 열중량분석, 슬래그

Keywords : CO₂, Quantitative measurement, Decarbonated raw materials, Thermal gravimetric, Slag

1. 서론

CO₂ 가스가 지구온난화를 가속하는 주 요인 중 하나로 지목되면서, 각종 산업 공정에서 배출되는 CO₂ 가스를 저감하는 기술이 전세계적으로 연구 개발되고 있다. GHG(Green House Gas) Protocol에서 제시한 가이드라인에 따르면 CO₂ 등 온실가스가 배출되는 유형에 따라 Scope 1,2,3으로 구분하여 산정할 수 있다. Scope 1 직접배출은 주로 석탄, 석유 등 연료의 연소 과정에서 기인하는 combustion emissions와 석회석의 탈탄산 분해 반응 등에서 기인하는 process emissions으로 구분되며, Scope 2,3 간접

배출은 전기, 스팀 등을 구매하거나, 제품의 사용 및 폐기 과정에서 기인하는 배출을 말한다(WBCSD 2004).

포틀랜드 시멘트(PC)와 철강 산업은 공통적으로 석회석(CaCO₃)을 주요한 원료로 사용한다. 포틀랜드 시멘트의 경우 원료의 90 % 이상을 차지하는 주 원료로, 철강에서는 flux 용도로 석회석을 사용한다. 이들 산업은 석회석을 고온으로 가열해 석회석을 분해시키고, 이를 공정에 활용한다는 공통점이 있다. 특히 포틀랜드 시멘트 제조 공정의 경우 1,450 °C 이상에서 석회석을 가열하는 소성공정을 거치게 되며, 이 과정에서 약 600~800 °C에 도달하면 석회석은 다음과 같이 분해하면서 CO₂를 배출하는데, 이것이

* Corresponding author E-mail: twhan@cju.ac.kr

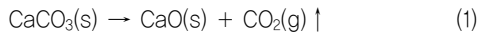
¹아세아시멘트 기술연구소 선임연구원 (R&D Center, Asiacement Co., Chungbook, 27125, Korea)

²아세아시멘트 기술연구소 책임연구원 (R&D Center, Asiacement Co., Chungbook, 27125, Korea)

³한국세라믹기술원 저탄소·디지털전환사업단 수석연구원 (Carbon Neutrality & Materials Digitalization Division, KICET, Gyeongnam, 52851, Korea)

⁴청주대학교 건축공학과 교수 (Department of Architectural Engineering, Cheongju University, Chungbook, 23456, Korea)

Scope 1 직접배출 중 process emissions에 해당한다.



이러한 화학반응은 포틀랜드 시멘트 제조공정에서 석회석을 원료로 사용하는 한, 석회석의 분해 반응에 의해 필연적으로 CO₂ 가스가 배출될 수 밖에 없음을 의미한다. 석회석의 분해 반응에 의한 CO₂ 배출을 저감하기 위한 기술 중 하나로 CaO 성분을 함유하고 있어 석회석의 대체재로 사용될 수 있는 다른 재료를 원료로 사용해 석회석의 사용을 줄이는 방법이 제안되어 있다. 이런 석회석 대체재를 적극적으로 활용하고 CO₂ 가스의 배출 저감 효과를 파악하기 위해서는 이들 원료에서 배출되는 CO₂ 가스량을 정량적으로 측정 및 평가해야 할 필요가 있다(UNFCCC 2022; KEA 2022). 석회석과 같은 carbonate 광물을 함유한 무기재료의 탈탄산 반응에 의해 배출되는 CO₂ 가스량을 정량 측정하는 방법으로는 hydrochloric acid(HCl)나 ammonium oxalate 등을 이용하는 적정법(Morera-Chavarría et al. 2016; Elfaki et al. 2016), 탈탄산 분해반응에 의한 중량변화를 이용하는 Thermogravimetric analysis(TGA)(Walenta and Füllmann 2004; Scrivener et al. 2018; Kemp et al. 2022), 적외선을 이용한 Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR)(So et al. 2020; Legodi et al. 2001a; Tatzber et al. 2007)과 Nondispersive Infrared spectroscopy (NDIR)(Karanasiou et al. 2011; Morgan et al. 1984; Eo 2018), 특정광물의 회절 특성을 이용하는 X-Ray Diffraction (XRD)(Kontoyannis and Vagenas 2000; Bruckman and Wriessnig 2013), 레이저 산란을 이용하는 Raman Spectroscopy (RS)(Smith et al. 2013; Legodi et al. 2001b) 등의 방법이 사용될 수 있다. 다만, 이들 방법중 FTIR, XRD, RS은 CaCO₃ 외에도 다른 형태의 CaO 광물을 함유한 경우 방해효과가 우려되는 등의 이유로 불순물을 함유한 CaCO₃의 정량분석 목적으로 사용하기 어렵다.

한편, 석회석 대체재로 사용될 수 있을 것으로 기대되는 원료 물질은 대부분 산업부산물이며, 각종 슬래그류 등이 대표적이다. 이들 산업부산물에는 석회석 대체재로 사용하기에 유익한 CaO 성분 뿐 아니라 다른 불순물도 함유하고 있는데, 이들 성분중 일부는 CO₂ 배출량 평가에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어 고로 슬래그에 함유된 oldhamite(CaS) 광물은 700~750 °C 이상에서 O₂와 결합하며 중량을 증가시키며(Bernal and Hussein 2016; Bernal et al. 2017), 페로니켈 슬래그도 600 °C 이상에서 중량이 증가하는 현상이 보고되고 있다(Komnitas et al. 2019; Prasetyo et al. 2019). 동 슬래그의 경우 fayalite(2FeO·SiO₂), wustite(FeO),

magnetite(Fe₃O₄) 성분은 약 500 °C 이상에서 산화(2FeO+0.5O₂ → Fe₂O₃)되면서 중량을 증가시킨다(Gaballah et al. 1978; Brinkmann and Laqua 1985; Mackwell 1992; Francis and Lees 1976). 이런 원료를 기존 Loss of Ignition(LOI)나 TGA 로 분석할 경우, 배출되는 CO₂ 가스량이 과대 혹은 과소 평가될 수 있다.

본 연구에서는 무기 물질에 carbonate 형태로 함유된 CO₂의 함량을 측정하는 방법으로 LOI, IR(NDIR), TG 및 DTG(Differential Thermo-Gravimetric Analysis) 분석의 신뢰도와, 고온에서 중량이 증가하는 산업부산물에 함유된 CO₂ 함량을 정량 측정하기 위한 방법으로서 각 분석 방법의 타당성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

탄산염 원료로서 CaCO₃는 순도 98 wt.% 이상 표준시약을 사용하였다. 고온 가열시 중량이 증가하는 산업부산물 비탄산염 원료로 구리 제련공장에서 발생한 부산물인 Copper slag(Cu Slag)를 사용하였다. 본 연구에서는 분석 방법에 따라 수 mg~수 g의 미량의 시료를 사용하기 때문에 조대한 입자에 의한 혼합 불량을 방지하고자 CaCO₃와 동 슬래그를 vibrating mill을 이용하여 각각 평균 입경 12.63 μm 및 13.27 μm, 상위 10 %에 해당하는 입경(d₉₀)은 22.69 μm 및 27.92 μm로 충분히 분쇄하여 사용하였다. XRF를 이용하여 분석한 각 재료의 화학성분을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1과 2는 CaCO₃와 Cu Slag의 XRD 분석결과를 나타낸다.

Table 1. Chemical composition of materials by XRF

(wt.%)

Materials	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	CuO	ZnO
CaCO ₃	43.92	0.18	0.03	0.23	55.57	0.01	-	-	-	-
Cu slag	-2.30	19.85	3.11	69.78	1.85	0.78	0.54	0.70	1.66	1.24

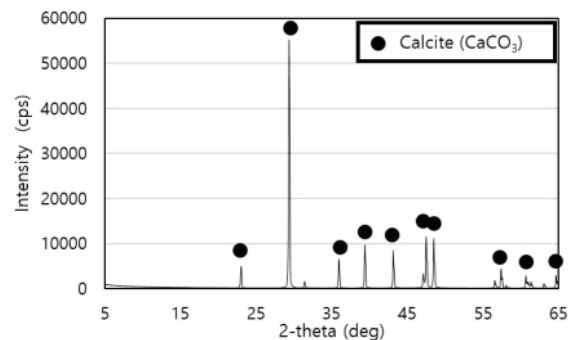


Fig. 1. XRD curve of CaCO₃

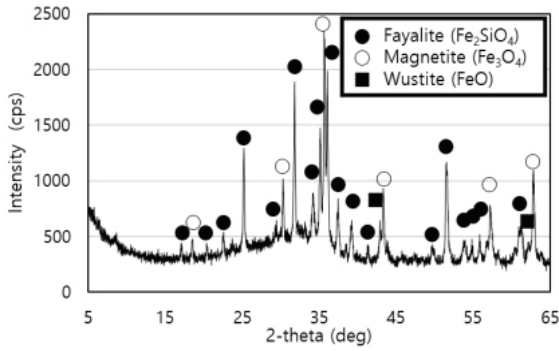


Fig. 2. XRD curve of Cu Slag

CaCO₃는 calcite(CaCO₃) 외 다른 광물의 peak를 확인할 수 없었다. Cu Slag는 선행연구에서 분석한 것처럼 fayalite, magnetite, wustite 등의 광물로 구성되어 있으며, CO₂를 함유한 광물은 함유되어 있지 않은 것으로 분석되었다.

2.2 실험 방법

ASTM C 114 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement(2018)에서는 시멘트 원료에 함유되어 있던 CO₂의 배출량에 대한 정량 분석 방법으로 Split Loss on Ignition(LOI), TGA, Combustion by Induction Furnace & Infrared Spectroscopy(IR) 등을 제시하고 있다. 이 중 LOI와 TGA은 원료중 탄산염이 600~800 °C에서 분해되면서 중량이 감소하는 현상에 착안하여 감소한 중량을 측정해 배출되는 CO₂ 함량을 정량 분석하며, IR은 고온으로 가열된 시료에서 발생하는 가스를 적외선으로 분석하여 가스 중 CO₂ 함량을 정량 분석한다. 분석 원리 측면에서 IR은 LOI나 TGA보다 정밀도는 높지만, 상대적으로 고가의 장비가 필요하고, 장비의 유지관리와 운용이 어려워 실제로는 LOI나 TGA를 이용한 분석 평가가 가장 흔하게 사용되고 있다.

LOI에 의한 분석으로 ASTM C 114 Split Loss on Ignition 시험 방법에 따라 시료 약 10 g을 소수점 3자리까지 중량을 측정하고 (W_{Initial}), alumina crucible에 담아 550 °C에서 2시간동안 가열 후 실온으로 냉각하여 중량을 측정하고(W₅₅₀), 이를 다시 950 °C에서 2시간 가열한 후 실온으로 냉각하여 중량을 측정하여(W₉₅₀) 아래 식을 이용하여 CO₂ 함량으로 산정하였다(CO_{2 LOI}).

$$CO_{2 LOI} (wt.%) = \frac{W_{550} - W_{950}}{W_{Initial}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

IR에 의한 분석으로는 연소법에 의한 직접 분석법으로, 시료

100 mg을 밀봉 상태로 furnace에 투입해 O₂ combustion 분위기에서 950 °C에서 5 분간 연소시켜 CO₂ 가스화하고, 발생한 가스를 NDIR 흡수법으로 분석하여 C 함량(C_{IR})을 정량 측정하였다. 측정된 C 함량을 아래 식을 이용하여 CO₂ 함량으로 환산하였다(CO_{2 IR}). 분석 기기로 LECO CHN628 기기를 사용하였다.

$$CO_{2 IR} (wt.%) = C_{IR} (wt.%) \times \frac{44.01 \text{ g/mol} - CO_2}{12.01 \text{ g/mol} - C} \quad (3)$$

TG에 의한 분석으로 purge gas는 사용하지 않고 normal air 분위기에서 승온 속도에 따라(10~40 °C/min) 시료를 가열하여 40~1,100 °C 범위에서 중량 감소분을 측정하고, 측정 결과값을 1초 간격으로 취하여 데이터로 저장하였다. 측정된 데이터 중 약 600~850 °C 구간내에서 TG curve를 미분하여 얻은 DTG curve의 변곡점을 탈탄산 분해 반응의 시작점(T_{Ini})과 끝점(T_{Fin})으로 정하고, 시작점에서의 중량 분율(W_{Ini})과 끝점에서의 중량 분율(W_{Fin})을 구해 아래 식을 이용하여 구한 해당 구간에서의 중량 감소를 CO₂량(CO_{2 TG})으로 산정하였다(Fig. 3,4).

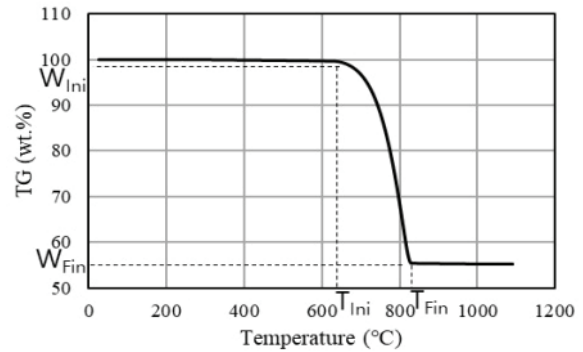


Fig. 3. Determination of W_{Ini} and W_{Fin} by TG curve

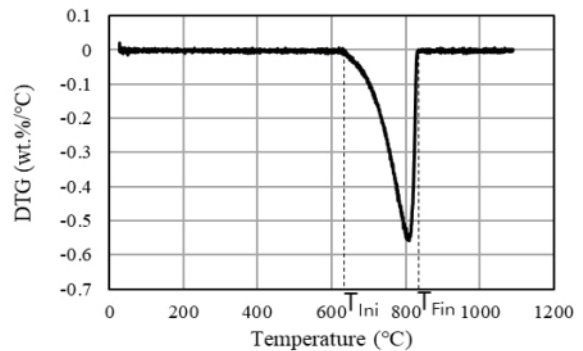


Fig. 4. Determination of T_{Ini} and T_{Fin} by DTG curve

$$CO_{2\ TG} (wt.%) = W_{Ini} (wt.%) - W_{Fin} (wt.%) \quad (4)$$

한편, 동 슬래그의 중량 증가에 의한 CO₂ 함량 과소평가를 보정하기 위한 방법으로 DTG curve의 CO₂ 중량 감소에 의한 peak를 다시 적분하여 CO₂량을 산출하였다(CO₂ DTG). 동 슬래그의 중량 증가분을 고려하여 peak 부분을 제외한 DTG curve에 8개의 지점을 선정, 곡선화하고, 이를 baseline로 설정 및 제거하여 subtract baseline을 설정하였다. real data에서 subtract baseline을 공제하여 subtract data를 생성, 이를 바탕으로 subtract curve를 생성하고, T_{in}과 T_{fin} 사이의 curve를 적분한 값을 CO₂ 량으로 정하였다(CO₂ DTG). Baseline 설정을 포함한 데이터 처리는 OriginLab 2023 프로그램의 Peak Analyzer 기능을 이용하여 실시하였다(실시 예는 Fig. 9-12 참조).

$$CO_{2\ DTG} (wt.%) = \int_{T_{ci}}^{T_{fin}} DTG_{Subtract}(T) dT \\ = \sum_{T_{ci}}^{T_{fin}} DTG_{Subtract}(T) \Delta T \quad (5)$$

TG 및 DTG 측정은 승온 속도에 따라 반응온도 및 속도 등 측정 결과에 차이가 발생할 수 있다(Seebauer et al. 1997). 그러므로 승온 속도를 10, 20, 40 °C/min의 3개 수준으로 하여 승온 속도의 영향을 확인하였다. TG 및 DTG 데이터 취득을 위한 분석 기기로 horizontal loading type의 Rigaku Thermoplus evo II 기기를 사용하였다.

Table 2는 시험 순서를 나타낸다. 먼저 각 시험방법의 재현성 및 신뢰도를 확인하기 위해 CaCO₃ 시료를 각각의 시험방법에 따라 5번씩 반복 측정하여 CO₂ 량을 구하였다. 동 슬래그도 각 시험방법에 따라 측정하여 중량 증가 및 동 슬래그에 함유된 CO₂ 함량을 측정하였다. 이어서 동 슬래그에 CaCO₃를 10 wt.% 치환한 시료에 대해 각 시험 방법에 따라 CO₂ 함량을 측정하였다. 분석을 시작

Table 2. Experimental materials and methods

Purpose	Materials	Analysis method
(1) Reliability test	CaCO ₃	LOI IR TG(DTG)
(2) Comparing test	CaCO ₃ Cu Slag Mixture(Cu Slag 90 wt.% + CaCO ₃ 10 wt.%)	

하기 전, 연구에 사용된 모든 측정기기는 제조사에서 제공한 매뉴얼에 따라 검교정을 실시하여 검교정용 표준시료와 측정오차 0.10 % 이내를 만족함을 확인하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 재현실험

Table 3에 각 시험방법에 따라 CaCO₃ 시료의 CO₂ 량을 측정된 결과와 평균(avg.), 표준편차(SD)를 나타내었다. Fig. 5와 6은 TG 및 DTG curves를 나타낸 것으로 반복측정 시험결과가 거의 동일해 재현성이 매우 뛰어난 것을 확인할 수 있다. XRF로 분석한 시료의 CaCO₃ 함량(99.01 wt.%)을 감안할 때 시료에 함유된 CO₂ 량(CO₂ predicted)은 43.75 wt.%로 예상되었다. CO₂ LOI, CO₂ DTG는 예상되는 CO₂ 값과 다소의 차이가 있기는 하지만, 표준편차를 고려하면 기대값과 유의한 차이가 없는 것으로 분석되었다. CO₂ IR과 CO₂ TG은 CO₂ predicted 값보다 크게 측정되었다. 일반적으로 유기물질, 혹은 coal과 같은 elemental C를 함유하고 있는 물질의 탄소 함량 분석에는 IR 분석이 가장 정확도가 높은 분석방법으로 여겨진다. 하지만 본 분석의 경우처럼 CaCO₃와 같은 광물 형태의 탄소를 함유한 무기 물질은 수십 % 수준의 탄소를 함유하고 있는 유기물질에 비해 탄소의 함량이 상대적으로 작고, 유기물질에 비해 상대적으로 높은 온도에서 CO₂ 가스가 발생함에 따라 측정 결과에 오차가 발생하는 것

Table 3. Reliability test results

Sample No.		Predicted CO ₂	LOI			IR		TG/DT	
Sample	TG heating rate		W ₅₅₀	W ₉₅₀	CO ₂ LOI	C _{IR}	CO ₂ IR	CO ₂ TG	CO ₂ DTG
CaCO ₃	20 °C/min	43.75	-0.04	-43.47	43.51	12.20	44.70	44.29	43.86
			-0.14	-43.72	43.58	12.20	44.70	44.30	43.92
			-0.12	-44.34	44.22	12.10	44.33	44.94	43.91
			-0.02	-43.74	43.72	12.00	43.96	44.24	44.18
			-0.06	-43.91	43.85	12.00	43.96	44.03	43.67
	Avg.	-	-	43.78	-	44.36	44.36	43.91	
SD	-	-	0.28	-	0.37	0.34	0.18		

(wt.%)

으로 판단된다. 또한 CO₂ TG와 CO₂ DTG를 비교하면, CO₂ DTG는 CO₂ TG에 비해 측정값은 약간 감소하여 CO₂ predicted 값에 보다 가까우며, 분석결과와 표준편차도 CO₂ DTG가 상대적으로 작은 것으로 분석되었다. 이는 TGA 분석의 특성상 물질의 분해반응 등이 일어나지 않아도 고온에서 부력에 의해 미세하게 중량이 감소하는 것처럼 측정

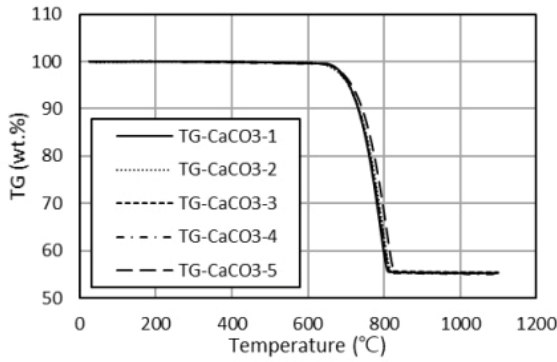


Fig. 5. TG curves of CaCO₃ repeatability test

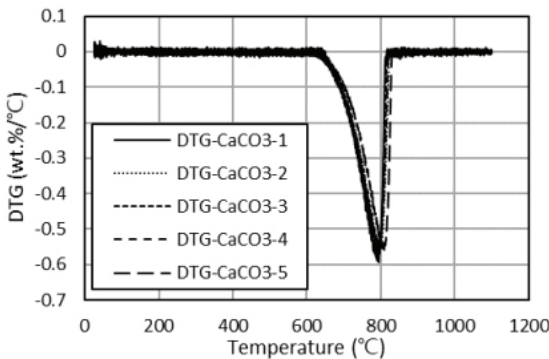


Fig. 6. DTG curves of CaCO₃ repeatability test

되는 오차를 TG 분석에서는 반영하기 어렵지만, DTG 분석에서는 이런 효과를 제거할 수 있기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

3.2 비교실험

Table 4에 각 시험방법에 따라 측정된 시료의 CO₂ 측정값을 나타내었다. TG 승온 속도별 CaCO₃ 시료의 CO₂ 분석결과(CO₂ TG, CO₂ DTG)를 고려하면 TG 승온 속도는 측정 결과에 주요한 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. Cu Slag 시료는 LOI 시험 및 TG, DTG 시험 결과로는 CO₂의 분리 배출을 확인할 수 없었으나, IR 분석결과에서는 0.10 %의 C(CO₂ 0.37 %)를 함유하고 있는 것으로 분석되었다. CO₂ predicted에 비해 CO₂ IR이 크게 분석된다는 측면에서 앞의 3.1 절에서와 같은 결과(Table 3)라고 할 수 있다. XRD 분석에서 Cu Slag에 CO₂를 함유한 광물의 존재를 확인할 수 없었고(Fig. 2), TG 및 DTG curve에서도 변곡점을 관찰할 수 없었던 점(Fig. 7, 8)을 고려하면 IR 분석을 위해 furnace로 시료를 투입하는 과정에서 시료와 함께 유입된 공기 중 CO₂가 분석과정에서 가스 및 함께 포집 것으로 판단된다. 본 연구에 사용한 IR 분석기의 검출하한은 0.02 mg로, 시료 100 mg을 사용하는 것을 고려하면 0.02 %의 검출하한을 가진다. 일반적으로 IR 분석은 시료의 가열 과정에서 발생한 가스를 포집하여 분석하므로 극미량의 CO₂의 분석이 가능한 것이 장점으로 평가되지만, 본 사례와 같이 탄소 함량이 많지 않은 시료를 분석하는 경우에는 시료와 함께 유입된 미량의 공기에 의해서도 CO₂ 함량을 과대평가될 수 있다고 판단된다. 특히 본 연구 사례와 같이 분석의 표준편차(0.86)보다 적은 양의 CO₂가 배출되는 경우에는 IR 분석에 의한 CO₂ 함량 측정 결과를 신뢰하기 어렵다고 판단된다.

Table 4. Experimental results by material & heating rate

(weight %)

Sample No.		Predicted CO ₂	LOI			IR		TG/DTG	
Sample	TG heating rate		W ₅₅₀	W ₉₅₀	CO ₂ LOI	C _{IR}	CO ₂ IR	CO ₂ TG	CO ₂ DTG
CaCO ₃	10 °C/min	43.75	0.06	43.91	43.85	12.00	43.96	44.22	44.11
	20 °C/min							44.03	43.67
	40 °C/min							44.50	44.42
Cu slag	10 °C/min	-	-1.46	-5.28	-3.83	0.10	0.37	-2.75*	-
	20 °C/min							-2.31*	-
	40 °C/min							-2.20*	-
Mixture	10 °C/min	4.38	-1.28	0.73	2.01	1.45	5.31	2.56	4.39
	20 °C/min							2.56	4.44
	40 °C/min							2.52	4.55

* negative CO₂ TG values mean the weight increase between W₆₅₀ and W₈₅₀

CaCO₃ 10 %와 Cu Slag 90 %를 혼합한 Mixture 시료의 CO₂ LOI 및 CO₂ TG 측정값은 CO₂ predicted 값에 비해 작게 나타났는데, 이는 400 °C 이상에서 Cu Slag의 중량 증가(Fig. 7)로 인해 CaCO₃의 분해 반응에 의한 중량 감소 효과가 희석되었기 때문이다(Fig. 9), 그러므로 LOI와 TG는 본 사례와 같이 고온에서 중량이 증가하는 슬래그류에 함유된 CO₂ 함량을 정량하는 시험방법으로 적합하지 않다. 또한 CO₂ IR(5.31 %)은 CaCO₃나 Cu Slag 시험결과와 동일하게 슬래그류에 함유된 CO₂ 함량(CO₂ predicted 4.38 %)을 과대평가하는 경향이 있는 것으로 판단된다.

반면, CO₂ DTG의 경우에는 승온 속도와 상관없이 다른 분석방법과 달리 CO₂ predicted에 근사한 결과를 나타내고 있다. Cu Slag의 고온에서의 중량 증가는 반응속도가 매우 느린 산화 반응에 의한 것으로 TG와 DTG curve에 명확한 변곡점을 생성하지 않는다(Fig. 7,8). 반면, CaCO₃와 같은 carbonate 물질은 분해반응의 시작온도(T_{ini})와 끝온도(T_{fin})가 명확해 변곡점을 이용해 반응의 시작점과 끝점을 정할 수 있다. Fig. 11는 OriginLab 2023 프로그램의 Peak Analyzer 기능을 이용해 DTG curve의 baseline를 산정한 예이며, Fig. 12은 baseline를 제거하고 CaCO₃의 분해반응에 의한 DTG

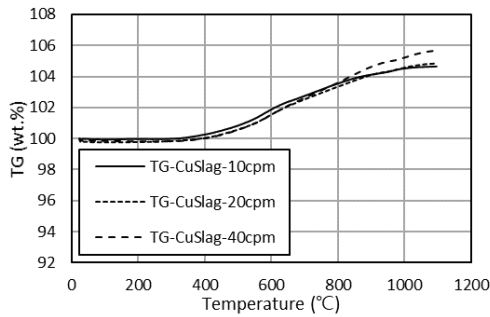


Fig. 7. TG curves of Cu slag by heating rate

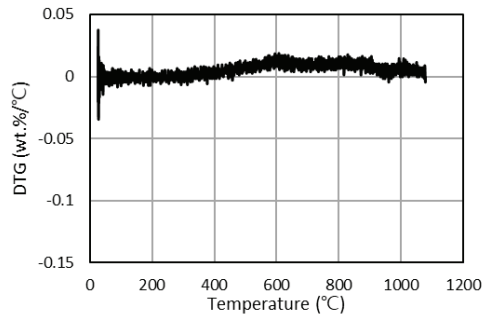


Fig. 8. DTG curve of Cu slag heating at 10 °C/min

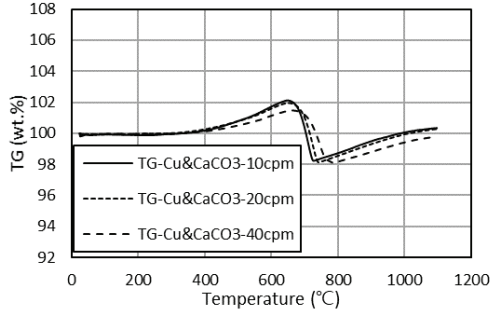


Fig. 9. TG curves of mixture by heating rate

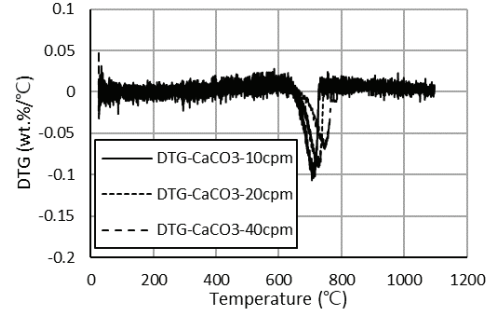


Fig. 10. DTG curves of mixture by heating rate

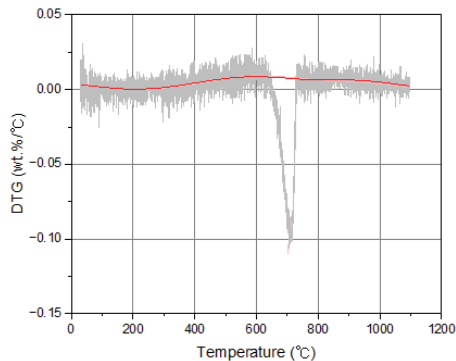


Fig. 11. Setting the baseline of the DTG curve (mixture, 10 °C/min)

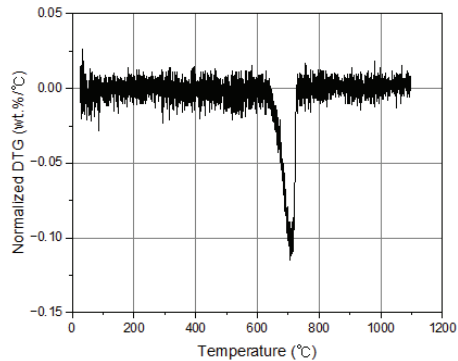


Fig. 12. Fitting the baseline of the DTG curve as "0" (mixture, 10 °C/min)

Table 5. Comparison of decomposition peak of CaCO₃ by DTG curves along various TG heating rates

Items	CaCO ₃			Mixture		
	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min
Area	44.41	43.67	44.11	4.55	4.44	4.39
T _{ini}	642.4	648.1	642.4	649.1	644.2	652.0
T _{peak}	772.2	794.2	819.5	705.5	727.7	745.9
T _{Fin}	794.0	819.2	845.4	726.8	743.9	786.5
Peak DTG	-0.6556	-0.5703	-0.5490	-0.1066	-0.0922	-0.0699

curve의 peak를 보다 명확하게 나타낸 것이다.

Table 5는 승온 속도에 따른 CaCO₃와 Mixture의 DTG curve에서 baseline를 제거하고 나온 peak의 면적(Area), peak의 시작온도(T_{ini})와 peak 온도(T_{peak}), 종말온도(T_{Fin}), peak에서의 DTG 값을 정리한 것이다. 승온 속도는 T_{ini}에는 영향을 미치지 않지만, 승온 속도가 빠를수록 T_{peak}, T_{Fin}이 증가하고, peak DTG는 감소하는 경향을 나타낸다(Fig. 10). 이는 승온 속도가 증가하면 CaCO₃의 분해 반응이 종료되기까지 충분한 시간이 확보되지 않아 더 높은 온도에서 반응이 종료하기 때문이다. 반응이 시작으로부터 종료까지의 온도 구간은 더 길어졌지만, 동시에 peak DTG가 감소하기 때문에 CaCO₃의 분해반응의 DTG peak의 면적은 동일하다(Table 4). 이상을 종합하면 탄산염 광물이 함유된 무기재료의 CO₂ 함량을 측정하고자 할 경우, 승온 속도와 관계없이 TG를 측정하고, DTG curve를 구하여 baseline를 제거, peak의 면적을 구하는 방법을 적용하는 것이 LOI 법이나 IR을 이용한 분석방법보다 합리적이라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 석회석을 대체하는 재료로서 슬래그류와 같은 탄산염 광물이 일부 함유된 무기재료의 CO₂ 함량을 정량 측정하는 방법으로 LOI, IR, TG 및 DTG를 이용해 CaCO₃ 및 Cu Slag, 두 물질을 혼합한 Mixture 시료의 CO₂ 함량을 구하였다. 주요 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. CaCO₃ 시료를 각 시험방법별로 5회 반복측정한 reliability test 결과 LOI, IR, TG 및 DTG 시험방법 모두 편차가 크지 않아 재현성이 높지만, IR과 TG에 의한 분석은 예측값보다 크게 측정되는 경향이 있었으며, LOI와 DTG 측정결과는 예측값에 근사하였다.
2. 고온에서 중량이 증가하는 Cu 슬래그 시료에 CaCO₃를 혼합한 시료의 CO₂ 함량을 시험방법별로 측정할 결과, LOI와 TG

는 시료의 CO₂ 함량을 제대로 평가하지 못했으며, IR은 예측값에 비해 CO₂ 함량을 과대평가하는 경향을 나타내었다. 반면, DTG curve를 구해 중량 증가에 의한 baseline을 제거한 후 peak 면적을 적분해 구한 값은 예측값에 근사하였다.

3. 이상의 결과를 종합하면, 수 % 미만 수준의 미량의 CO₂를 함유하고, carbonate 광물의 분해 배출 온도에서 CO₂ 배출에 의한 중량 감소 외에도 중량이 변화하는 시료의 경우 DTG를 이용하여 CO₂ 함량을 구하는 것이 LOI나 TG, IR을 이용한 평가보다 합리적이라고 판단된다.

Conflict of interest

None.

감사의 글

본 연구는 2022년도 산업통상부의 재원으로 한국산업기술평가관리원-시멘트원료(석회석)대체순환자원기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구(No. RS-2022-00154993) 지원에 의해 수행되었습니다.

References

ASTM (2018). Appendixes X2, ASTM C 114-18 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement.

Bernal, L.S., Hussein, K.X.O. (2016). Effect of testing condition on the loss on ignition results of anhydrous granulated blast furnace slags determined via thermogravimetry, Proceedings of the International RILEM conference Materials, Systems and Structures in Civil Engineering, Segment on Concrete with Supplementary Cementitious Materials, 299-307.

Bernal, S.A., Juenger, M.C.G., Ke, X., Matthes, W., Lothenbach, B.,

- Belie, N.D., Provis, J.L. (2017). Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis, *Materials and Structures*, **50**, 1–13.
- Brinkmann, K.U., Laqua, W. (1985). Decomposition of fayalite(Fe₂SiO₄) in an oxygen potential gradient at 1,418 K, *Physics and Chemistry of Minerals*, **12**, 283–290.
- Bruckman, V.J., Wriessnig, K. (2013). Improved soil carbonate determination by FT–IR and X–ray analysis, *Environmental Chemistry Letters*, **11**, 65–70.
- EO, I.S. (2018). Composite gas measurement system using NDIR method, *Journal of the Korea Academia–Industrial Cooperation Society*, **19(3)**, 624–629.
- Elfaki, J.T., Gafei, M.O., Sulieman, M.M., Ali, M.E. (2016). Assessment of calcimetric and titrimetric methods for calcium carbonate estimation of five soil types in central Sudan, *Journal of Geoscience and Environment Protection*, **4(1)**, 120–127.
- Francis, R., Lees, D.G. (1976). Some observations on the growth mechanism of hematite during the oxidation of iron at 823 K, *Corrosion Science*, **16(11)**, 847–850.
- Gaballah, I., Rraghy, S.E., Gleitzer, C. (1978). Oxidation kinetics of fayalite and growth of hematite whiskers, *Journal of Materials Science*, **13**, 1971–1976.
- Karanasiou, A., Diapouli, E., Cavalli, F., Eleftheriadis, K., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., Reche, C. (2011). On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols, *Atmospheric Measurement Techniques*, **4(11)**, 2409–2419.
- KEA (Korea Energy Agency) (2022). KVER 006 Methodology for the Emission Reduction by Replacing Carbonate Raw Materials with Non–Carbonate Raw Materials, KVER (Korea Voluntary Emission Reduction) Program.
- Kemp, S.J., Lewis, A.L., Rushton, J.C. (2022). Detection and quantification of low levels of carbonate mineral species using thermogravimetric–mass spectrometry to validate CO₂ drawdown via enhanced rock weathering, *Applied Geochemistry*, **146**, 105465.
- Komnitsas, K., Bartzas, G., Karmali, V., Petrakis, E., Kurylak, W., Pietek, G., Kanasiewicz, J. (2019). Assessment of alkali activation potential of a Polish ferronickel slag, *Sustainability*, **11(7)**, 1863.
- Kontoyannis, C.G., Vagenas, N.V. (2000). Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT–Raman spectroscopy, *Analyst*, **125(2)**, 251–255.
- Legodi, M.A., Waal, D., Potgieter, J.H., Potgieter, S.S. (2001a). Rapid determination of CaCO₃ in mixtures utilising FT–IR spectroscopy, *Minerals Engineering*, **14(9)**, 1107–1111.
- Legodi, M.A., Da Waal, D., Potgieter, J.H. (2001b). Quantitative determination of CaCO₃ in cement blends by FT–IR, *Applied Spectroscopy*, **55(3)**, 361–365.
- Mackwell, S.J. (1992). Oxidation kinetics of fayalite (Fe₂SiO₄), *Physics and Chemistry of Minerals*, **19**, 220–228.
- Morera–Chavarria A., Griffioen, J., Behrends, T. (2016). Optimized sequential extraction for carbonates: Quantification and δ¹³C analysis of calcite, dolomite and siderite, *Chemical Geology*, **443**, 146–157.
- Morgan, D.J., Barnes, P.A., Charsley, E.L., Rumsey, J.A., Warrington, S.B., Howes, R.J., Jackson, A.R.W., Raper, E.S., Gardiner, D.J., Baker R.R. (1984). Experimental techniques in thermal analysis, *Analytical Proceedings*, **21**, 3–13.
- Prasetyo, A.B., Maksum, A., Soedarsono, J.W., Firdiyono, F. (2019). Thermal characteristics of ferronickel slag on roasting process with addition of sodium carbonate (Na₂CO₃), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **541**, 012037.
- Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (2018). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, Switzerland
- Seebauer, V., Petek, J., Staudinger, G. (1997). Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis, *Fuel*, **76(13)**, 1277–1282.
- Smith, G.P.S., Gordon, K.C., Holroyd, S.E. (2013). Raman spectroscopic quantification of calcium carbonate in spiked milk powder samples, *Vibrational Spectroscopy*, **67**, 87–91.
- So, R.T., Blair, N.E., Masterson, A.L. (2020). Carbonate mineral identification and quantification in sediment matrices using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, *Environmental Chemistry Letters*, **18**, 1725–1730.
- Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzberger, C., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H. (2007). An alternative method to measure carbonate in soils by FT–IR spectroscopy, *Environmental Chemistry Letters*, **5**, 9–12.
- UNFCCC. (2022). AM0121 Emission Reduction from Partial Switching of Raw Materials and Increasing the Share of Additives in the Production of Blended Cement, *CDM Methodology Booklet*, 4th Ed.
- Walenta, G., Füllmann, T. (2004). Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions, *Powder Diffraction*, **19(1)**, 40–44.
- WBCSD. (2004). *World Business Council for Sustainable Development, A Corporate Accounting and Reporting Standard*.

DTG 분석법을 활용한 슬래그류 비탄산염 재료의 CO₂ 정량 측정방법 연구

포틀랜드 시멘트, 철강 산업 등에서 원료로 사용되는 석회석(CaCO₃, calcium carbonate)은 고온에서 탈탄산 분해 반응에 의해 CO₂를 배출한다. 석회석 사용에 의한 CO₂ 배출을 저감하기 위해 CO₂ 배출의 원인이 되는 carbonate 광물을 함유하지 않거나 함유량이 적으면서도 CaO를 함유한 산업부산물로 석회석을 대체하려는 기술이 제안되었다. 이들 산업부산물에 함유된 CO₂를 정량 측정하는 방법으로 Loss of Ignition(LOI), Thermo-Gravimetric Analysis(TG), Infrared Spectroscopy(IR) 등이 사용되나, 산업부산물의 특성에 따라 CO₂ 배출량을 과대 또는 과소 평가할 우려가 있다. 본 연구에서는 CaCO₃ 시료와 고온에서 산화반응에 의해 중량이 증가하는 시료 각각에 carbonate 형태로 함유된 CO₂의 함량을 측정하는 방법으로 LOI, TG, IR 및 DTG(Differential Thermo-Gravimetric Analysis) 방법의 신뢰도와 시험방법별 측정결과를 비교 검토하였다. CaCO₃ 시료에 대해서는 검토한 모든 시험결과는 충분한 수준의 신뢰도를 나타내었다. 반면, 고온에서 중량이 증가하는 시료의 CO₂ 함량에 대해서는 LOI와 TG는 시료의 CO₂ 함량을 제대로 평가하지 못했으며, IR은 예측값에 비해 CO₂ 함량을 과대평가하는 경향을 나타내었으나, DTG에 의한 평가 결과는 예측값에 근사하였다. 이로부터 수 % 미만 수준의 미량의 CO₂를 함유하고, carbonate 광물의 분해 배출 온도에서 CO₂ 배출에 의한 중량 감소 외에도 중량이 변화하는 시료의 경우 DTG를 이용하여 CO₂ 함량을 구하는 것이 LOI나 TG, IR을 이용한 평가보다 합리적이라고 판단된다.