

Research Paper

폐콘크리트 미분말 치환율에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트의 광물상 분석 Mineralogical Analysis of Calcium Silicate Cement according to the Mixing Rate of Waste Concrete Powder

이향선¹ · 송훈^{2*}

Lee, Hyang-Sun¹ · Song, Hun^{2*}

¹Researcher, Carbon Neutral Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52819, Korea

²Principal Researcher, Carbon Neutral Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52819, Korea

*Corresponding author

Song, Hun

Tel : 82-55-792-2462

E-mail : songhun@kicet.re.kr

Received : December 11, 2023

Revised : February 12, 2024

Accepted: February 23, 2024

ABSTRACT

In the realm of cement manufacturing, concerted efforts are underway to mitigate the emission of greenhouse gases. A significant portion, approximately 60%, of these emissions during the cement clinker sintering process is attributed to the decarbonation of limestone, which serves as a fundamental ingredient in cement production. Prompted by these environmental concerns, there is an active pursuit of alternative technologies and admixtures for cement that can substitute for limestone. Concurrently, initiatives are being explored to harness technology within the cement industry for the capture of carbon dioxide from industrial emissions, facilitating its conversion into carbonate minerals via chemical processes. Parallel to these technological advances, economic growth has precipitated a surge in construction activities, culminating in a steady escalation of construction waste, notably waste concrete. This study is anchored in the innovative production of calcium silicate cement clinkers, utilizing finely powdered waste concrete, followed by a thorough analysis of their mineral phases. Through X-ray diffraction(XRD) analysis, it was observed that increasing the substitution level of waste concrete powder and the molar ratio of SiO_2 to $(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ leads to a decrease in Belite and γ -Belite, whereas minerals associated with carbonation, such as wollastonite and rankinite, exhibited an upsurge. Furthermore, the formation of gehlenite in cement clinkers, especially at higher substitution levels of waste concrete powder and the aforementioned molar ratio, is attributed to a synthetic reaction with Al_2O_3 present in the waste concrete powder. Analysis of free-CaO content revealed a decrement with increasing substitution rate of waste concrete powder and the molar ratio of $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$. The outcomes of this study substantiate the viability of fabricating calcium silicate cement clinkers employing waste concrete powder.

Keywords : CO_2 curing, calcium silicate cement, waste concrete powder, mineral carbonation

1. 서론

1.1 연구의 배경

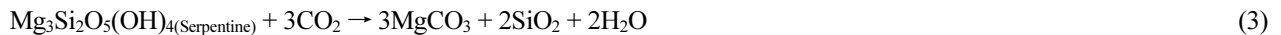
시멘트는 건설업에서 대표적인 재료로써 건설수요에 따라 생산량도 증감한다. 이러한 시멘트는 90% 이상 석회석 사용과 고온 소성이 필요한 재료로서, 시멘트 클링커 생산 시 석회석 탈탄산 반응 및 고온 소성에 의한 연료 및 에너지로부터 다량의 온실가스가 발생한다. 배출되는 온실가스는 지구 온난화 및 기후 위기를 유발하는 원인으로써 최근 많은 국가에서는 국가



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

실정에 맞는 온실가스 감축을 목표(2030 NDC)를 제시하고 이를 달성하기 위해 여러 가지 방안을 모색하고 있다. 국내 또한 온실가스 배출량 감축을 위해 산업부에서는 탄소중립을 실현할 수 있는 기술 개발이 진행되고 있다[1]. 시멘트산업은 금속 산업, 철강산업, 화학·석유산업 등에 이어 온실가스 배출량이 높은 산업으로써 시멘트 제조 시 발생하는 온실가스 감축을 위해 원료 대체 및 전환 기술, 저탄소 신열원 활용 공정효율 향상 기술, 공정 발생 CO₂ 포집 및 재자원화 기술 개발과 같은 연구들이 진행되고 있다. 시멘트의 주원료인 석회석은 약 900°C에서 탈탄산 반응으로 CO₂를 배출하며 이는 시멘트 클링커 소성 과정에서 발생하는 온실가스의 약 60%를 차지한다[2]. 이에 석회석 탈탄산에 의한 CO₂ 배출량 저감을 위해 시멘트 원료를 대체하는 방법으로 석회석을 대신하여 CaO를 함유하는 부산물 등을 사용하여 시멘트 클링커를 생산하거나 석회석 미분말 등을 혼합재로 사용하여 시멘트 클링커 비율을 최소화하는 연구들이 진행되고 있다.

또한, 광물 탄산화 기술은 산업시설 등에서 포집한 이산화탄소를 화학적 반응을 통해 탄산염 광물로 전환하여 저장하는 방법으로 칼슘이나 마그네슘 등을 포함한 금속 산화물을 이산화탄소와 반응시켜 탄산염 광물로 전환시킬 수 있으며(식 (1)), 대표적으로 광물 탄산화 반응을 할 수 있는 광물들로 규회석(이하 Wollastonite), 사문석(Serpentine), 감람석(Olivine) 등이 있다(식 (2)~(4))[3-5]. 이와 같은 방법으로 탄산염 광물로 전환된 CO₂는 안정적으로 저장되어, 이후 대기 중으로 방출되지 않으며 탄산염 광물인 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘 등은 천연광물로서 다양한 산업에서 원료로서 활용할 수 있다[6]. 이는 산업시설에서 배출되는 CO₂ 포집 및 저장하여 온실가스 배출량을 저감할 수 있으며, 자원 활용으로서 경제성이 있을 것으로 판단된다. 그러나 자연적인 광물 탄산화는 온·습도, 압력 등 다양한 환경조건에 의해 오랜 시간이 필요하여 효율성이 떨어지므로, 현재 탄소중립을 위한 광물 탄산화와 관련된 다양한 연구들이 진행되고 있다[7].



한편, 경제 발전에 따라 주거환경 개선을 위해 노후된 건축물 철거 및 재건축, 재개발 등에 건설 수주가 증가하고 이에 건설폐기물 발생량 또한 계속해서 증가하는 추세이다. 건설폐기물 중 폐콘크리트는 '21년도 기준 건설 폐자류 중 5,449만 톤/년으로 73.2%를 차지하였다[8]. 폐콘크리트는 철거된 건축물로부터 콘크리트 부분을 수거하여 건설폐기물 처리 시설에서 파쇄 및 분쇄 공정을 거쳐 순환골재 등으로 활용된다. 이때 분쇄 공정에서 폐콘크리트 미분말이 발생하는데 대부분의 폐콘크리트 미분말은 폐기 및 매립되는 실태이다[9]. 이러한 부산물을 활용하기 위해 폐콘크리트 미분말 재활용에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 폐콘크리트 미분말을 활용하여 석회석 대체재로서 이산화탄소 반응경화 시멘트 제조 가능성을 확인하고자 한다.

1.2 이산화탄소 반응경화 시멘트

이산화탄소 반응경화 시멘트는 기존 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)와 달리 비수경성 광물들로 이루어져 있는 시멘트로 물(H₂O)이 아닌 이산화탄소(CO₂)와 반응하여 경화하는 특성을 가지고 있다[10]. 본 연구에서는 Wollastonite와 랭키나이트(이하, Rankinite)를 이산화탄소 반응경화 시멘트 주요 광물로 선정하고 있지만, 이외에 광물 탄산화 반응을 통해 CO₂와 반응하여 경화성 및 반응성 등에 따라 주요 광물로 구성할 수 있을 것으로 사료한다. 상기의 광물 탄산화 반응을 할 수 있

는 대표적인 광물 중 사문석과 감람석의 경우 Mg 산화물이 포함되어있는 광물로 Ca 산화물이 포함 되어있는 Wollastonite와 Rankinite 대비 경제성이 낮을 것으로 판단되는 한편, Wollastonite와 Rankinite의 경우 Ca 산화물로 기존 OPC 제조 원료인 석회석(CaO)과 규석(SiO₂) 등으로 합성이 가능한 광물이기에 실용화가 가능할 것으로 판단된다. Wollastonite와 Rankinite는 OPC와 동일한 원료 사용 외에도 제조 과정도 유사하여 기존 OPC 제조 공정에서 별도의 변경 요소가 발생하지 않으며, OPC 대비 CaO 함량이 낮아 석회석 사용량이 감소한다. 또한, 클링커 소성온도 1,250°C로 OPC 대비 낮은 소성온도에서 합성이 이루어진다. 이는 석회석 사용량 감축에 따라 탈탄산 반응에서 발생하는 CO₂ 배출량 감축과 낮은 소성온도에 따라 소성로 원료 사용량 및 CO₂ 배출량 감축을 기대할 수 있다.

2. 실험 방법

2.1 사용재료 및 배합설계

페콘크리트 미분말을 활용하여 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커 소성성 확인을 위해 본 연구에서는 Table 1과 같은 페콘크리트 미분말을 사용하였으며 외에 클링커 화학조성을 위해 D사의 탄산칼슘(CaCO₃)과 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 산화철(Fe₂O₃) 순수 시약을 원료로 사용하였다. 사용 원료 중 Al₂O₃와 Fe₂O₃의 경우 이후 석회석 또는 규석 등과 같은 실제 원료 사용을 고려하여 실제 원료인 광물들에 함유 되어있는 소량의 성분을 참고하여 혼합하였다. 사용한 페콘크리트 미분말은 CaO 16.2wt%, SiO₂ 49.0wt%를 함유하고 있으며 입도분포는 Figure 1에 나타내었다.

본 연구에서는 페콘크리트 미분말 치환율에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커의 소성성을 비교하기 위해 화학조성 중 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비를 Rankinite와 Wollastonite가 생성되는 0.35, 0.40, 0.45 수준으로 설정하였으며 페콘크리트 미분말을 석회석 사용량 저감을 고려하여 CaCO₃ 질량 대비 5, 10, 20, 50% 치환하여 클링커 원료 배합을 설계하였다[10]. 사용 원료 중 Al₂O₃와 Fe₂O₃의 경우 Wollastonite와 Rankinite 생성에 필요한 조성이 아니기에 IM(철물) 3% 이하가 되도록 배합하였으며, 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커의 배합과 화학조성은 Table 2와 3에 나타내었다.

Table 1. Chemical compositions of waste concrete powder

	Chemical compositions(%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	lg.loss
Waste concrete powder	49.00	10.92	4.82	16.20	1.99	2.30	2.62	0.50	10.48

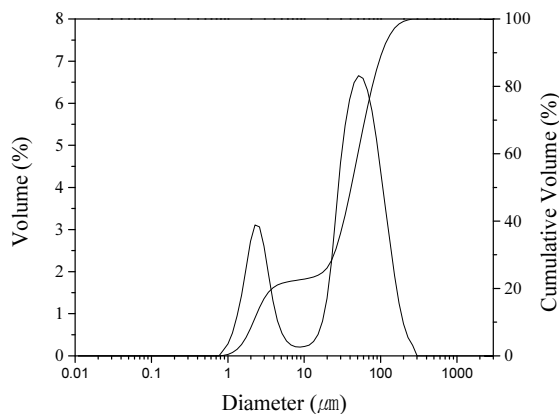


Figure 1. Particle size distribution of waste concrete powder

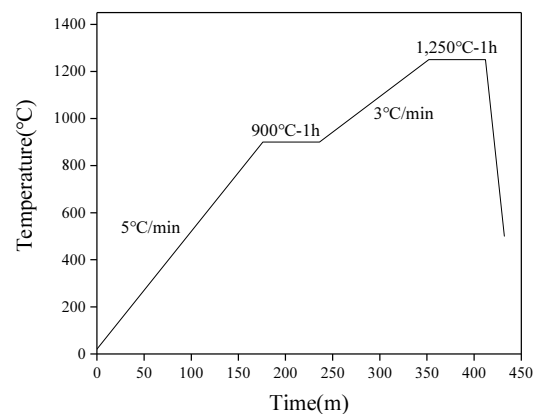


Figure 2. Illustration of clinker sintering process

Table 2. Mixing design for carbon dioxide reactive hardening cement clinker

$\frac{Mole\ SiO_2}{CaO+SiO_2}$	Replacement rate(%)	Unit weight(g)					
		CaCO ₃	Waste concrete powder	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SUM
0.35	5	70.01	3.50	20.99	4.00	1.50	100
	10	68.50	6.85	19.15	4.00	1.50	100
	20	65.65	13.13	15.72	4.00	1.50	100
	50	58.30	29.15	7.05	4.00	1.50	100
0.40	5	66.25	3.31	24.94	4.00	1.50	100
	10	64.80	6.50	23.20	4.00	1.50	100
	20	62.20	12.40	19.90	4.00	1.50	100
	50	55.35	27.68	11.48	4.00	1.50	100
0.45	5	62.30	3.10	29.10	4.00	1.50	100
	10	61.00	6.10	27.40	4.00	1.50	100
	20	58.50	11.70	24.30	4.00	1.50	100
	50	52.20	26.10	16.20	4.00	1.50	100

Table 3. Chemical composition of raw-mix materials

$\frac{Mole\ SiO_2}{CaO+SiO_2}$	Replacement rate(%)	Chemical compositions(%)									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	SUM
0.35	5	22.66	4.36	1.61	39.21	0.07	0.08	0.09	0.02	30.74	98.84
	10	22.47	4.72	1.78	38.91	0.14	0.16	0.18	0.03	30.44	98.82
	20	22.12	5.41	2.08	38.36	0.26	0.30	0.34	0.07	29.85	98.79
	50	16.79	5.64	2.24	40.79	0.46	0.53	0.60	0.11	31.51	98.67
0.40	5	26.51	4.34	1.60	37.10	0.07	0.08	0.09	0.02	29.10	98.90
	10	26.34	4.69	1.76	36.82	0.13	0.15	0.17	0.03	28.80	98.88
	20	25.93	5.33	2.04	36.34	0.25	0.29	0.32	0.06	28.29	98.85
	50	25.02	7.00	2.78	35.03	0.55	0.64	0.73	0.14	26.90	98.78
0.45	5	30.56	4.31	1.59	34.89	0.06	0.07	0.08	0.02	27.38	98.96
	10	30.33	4.64	1.74	34.65	0.12	0.14	0.16	0.03	27.13	98.94
	20	28.95	6.83	2.70	33.04	0.52	0.60	0.68	0.13	25.39	98.84
	50	29.98	5.25	2.01	34.18	0.23	0.27	0.31	0.06	26.62	98.92

2.2 실험방법

배합설계에 따라 계량한 원료들은 균질한 혼합상태를 위해 Ball mill을 이용하여 30분간 혼합하였다. 이후 클링커 성형 제조에 적절한 반죽 상태를 위해 혼합 원료 질량 대비 25~30%의 혼합수를 첨가 후 반죽하여 25%의 성형구를 제조하였다. 제조된 성형구는 내부의 혼합수 제거를 위해 100°C 건조기에 24시간 건조 과정을 거친 후 전기로를 이용하여 1,250°C에서 클링커 소성을 진행하였다. 전기로 소성은 상온에서 900°C까지 5°C/분으로 승온하였으며 CaCO₃의 탈탄산 반응이 충분하도록 900°C에서 1시간 유지하였다. 이후 최대 소성온도 1,250°C까지 3°C/분으로 승온하였으며 광물 합성을 위해 1,250°C에서 1시간 유지 후 클링커를 전기로에서 꺼내어 상온 냉각하였다. 클링커 소성 설정값은 Figure 2에 나타내었다. 냉각한 클링커는 분석을 위해 미분쇄하였다.

폐콘크리트 미분말을 활용한 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커의 소성성 분석을 위해 실험방법은 Table 4에 나타내었다. 폐콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커에서 광물탄산화 반응하는 주요 광물 합성 확인을 위해 SEM을 이용하여 광물상을 관찰하였다. 또한 XRD를 통해 클링커 광물 분석을 진행하였으며 리트벨트법을 이용하여 광물 정량화 분석을 진행하였다. 또한 주요 광물 외 클링커 소성성 분석을 위해 ASTM STP 985에 의거하여 Free-CaO 측정을 분석하였다.

Table 4. Experimental design of calcium silicate cement

Type	Replacement rate of CaCO_3 (%)	Mole $\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}+\text{SiO}_2}$	Test
Clinker	Waste concrete powder	5	- XRD(Rietveld) - Free-CaO
		10	
		20	
		50	

3. 실험결과

3.1 클링커 상태 확인

폐콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커의 소성 후 상태를 Table 5에 나타내었다. $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.35에서 폐콘크리트 미분말을 CaCO_3 질량 대비 5~20% 치환했을 경우 클링커가 회색을 띠며 이 외에 클링커에서는 황색을 띠는 것을 알 수 있었다. 또한 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.35, 0.40, 0.45에서 폐콘크리트 미분말을 5~20% 치환했을 경우 클링커의 더스팅(Dusting)이 발생함을 확인할 수 있었다.

Table 5. Conditions of calcium silicate cement clinkers

Mole $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 0.35				Mole $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 0.40				Mole $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 0.45			
5%	10%	20%	50%	5%	10%	20%	50%	5%	10%	20%	50%

3.2 XRD 분석

폐콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커의 생성 광물 분석을 위한 XRD 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 폐콘크리트 미분말을 치환하여 제조한 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커 소성 결과 Belite와 γ -belite, Lime(Free-CaO), Pseudowollastonite, Rankinite, Gehlenite를 확인할 수 있었다. 폐콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 증가할수록 Belite와 γ -belite의 피크 강도가 감소하는 것을 알 수 있었으며, 폐콘크리트 미분말 치환율 50% 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.45에서 Belite와 γ -belite의 피크 강도가 급격히 감소하거나 생성이 종료되는 것으로 판단된다. 기존 OPC 클링커의 소성성 평가를 위해 지표로 분석하였던 Lime의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.35에서 XRD 피크를 확인할 수 있었으며 폐콘크리트 미분말 치환율이 증가할수록 피크 강도가 감소하다 치환율 50%에서 피크가 생성되지 않음을 알 수 있었다.

이산화탄소 반응경화 시멘트의 주요 광물 중 Pseudowollastonite의 경우 폐콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$

몰비가 증가할수록 피크 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 다른 주요 광물인 Rankinite의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.40, 0.45에서 관찰되었으나 γ -belite와 유사한 피크 값으로 인해 경향 분석이 어려워 정량화 분석이 필요하다.

한편, Gehlenite($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) 광물 또한 CO_2 와 반응하여 탄산염 광물인 CaCO_3 를 생성하는 Ca 산화물로서 Pseudowollastonite와 Rankinite와 달리 CaO와 SiO_2 뿐만 아니라 Al_2O_3 를 함유하고 있다[11]. Gehlenite는 비교적 페콘크리트 미분말 치환율 또는 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 높은 경우 피크를 확인할 수 있었으며, 공통적으로 페콘크리트 미분말을 50% 치환한 경우 피크 강도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 페콘크리트 미분말에 함유하고 있는 Al_2O_3 가 CaO와 SiO_2 와 반응하여 Gehlenite로 합성된 것으로 판단된다.

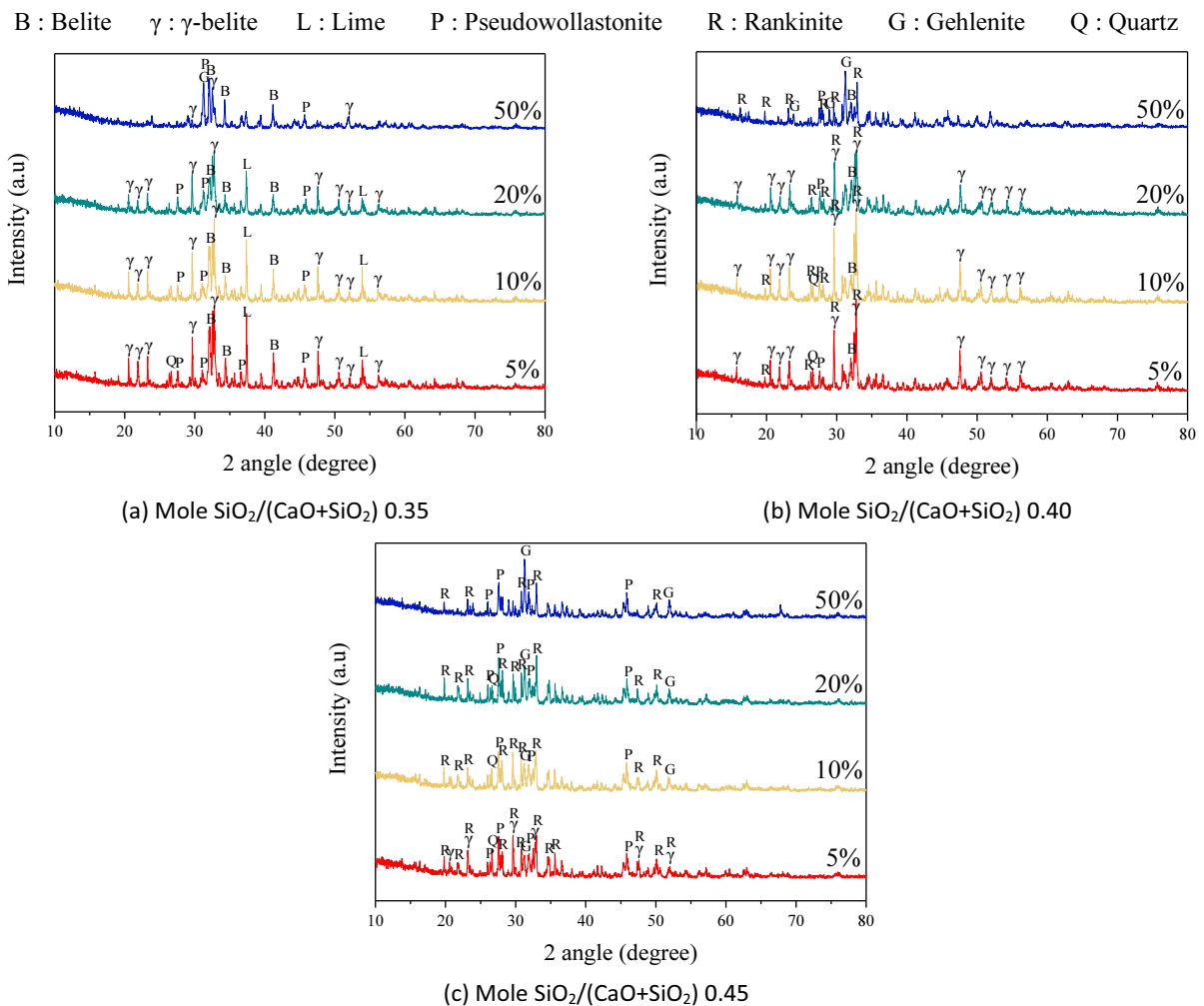


Figure 3. XRD analysis of calcium silicate cement utilizing waste concrete powder

3.3 정량화 분석

페콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커의 광물 정량화를 Figure 4에 나타내었으며, 또한 광물별 생성량 변화 분석을 위해 Figure 5와 같이 나타내었다. 페콘크리트 미분말 치환율과 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 증가할수록 Belite와 γ -belite의 생성량이 감소하였으며 Belite의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.45, 치환율 50%에서 γ -belite의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.40에서 치환율 50%, 0.45, 치환율 20%에서 생성이 종료되었다. Lime

의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.35에서 폐콘크리트 미분말 치환율이 증가할수록 생성량이 감소하다 치환율 50%에서 생성이 종료됨을 확인할 수 있었으며 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.40, 0.45에서는 생성되지 않음을 알 수 있었다.

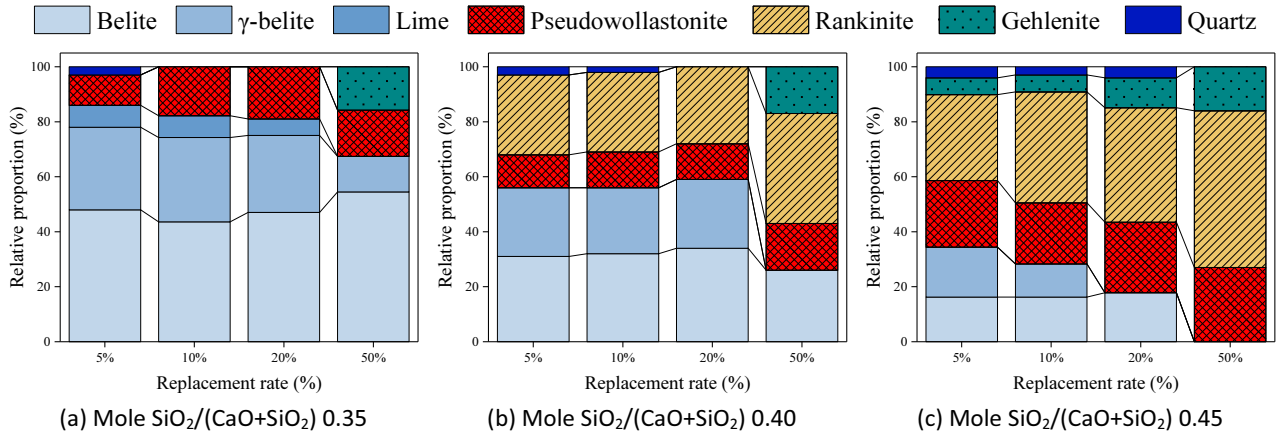


Figure 4. XRD-Rietveld analysis results for calcium silicate cement with waste concrete powder

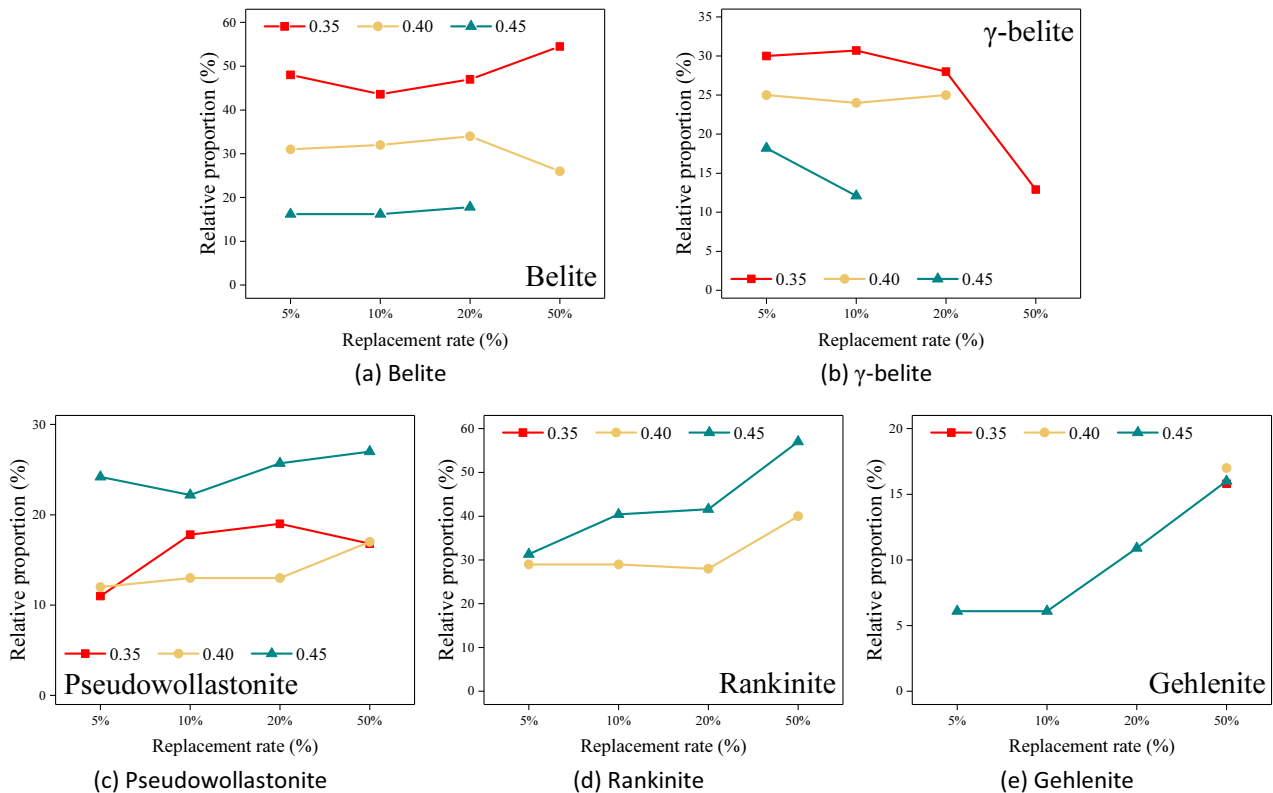


Figure 5. Variation in mineral production with changes in the replacement rate of waste concrete powder and the Mole ratio of $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$

이산화탄소 반응경화 시멘트의 주요 광물인 Pseudowollastonite와 Rankinite 및 부차적인 광물 Gehlenite의 경우 폐콘크리트 미분말 치환율과 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 증가할수록 생성량이 증가하는 것을 알 수 있었다. Figure 6(c)와 같이

Pseudowollastonite의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.40, 0.35, 0.45 순으로 생성량이 증가하는데 이는 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에서 Rankinite가 생성되면서 Pseudowollastonite 생성량이 감소한 것으로 판단된다. Rankinite의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.40, 0.45에서 생성됨을 알 수 있었으며, 0.45에서 페콘크리트 미분말 치환율에 따라 Rankinite의 생성량이 급진적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. Gehlenite의 경우 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.45에서 콘크리트 미분말 치환율 20% 이상에서 생성량이 증가하는 경향을 알 수 있었으며 페콘크리트 미분말 치환율 50%의 경우 세 가지의 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에서 Gehlenite의 생성량이 많고 유사한 것을 확인할 수 있었다. 이는 상기의 3.2 결과와 같이 페콘크리트 미분말에 함유하고 있는 Al_2O_3 에 의해 치환율이 증가할수록 Al_2O_3 가 증가하여 Gehlenite 생성량이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 Figure 5, 6을 통해 페콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 증가할수록 Belite와 γ -belite 생성량이 감소하고 Pseudowollastonite와 Rankinite, Gehlenite 생성량이 증가할수록 을 알 수 있었다.

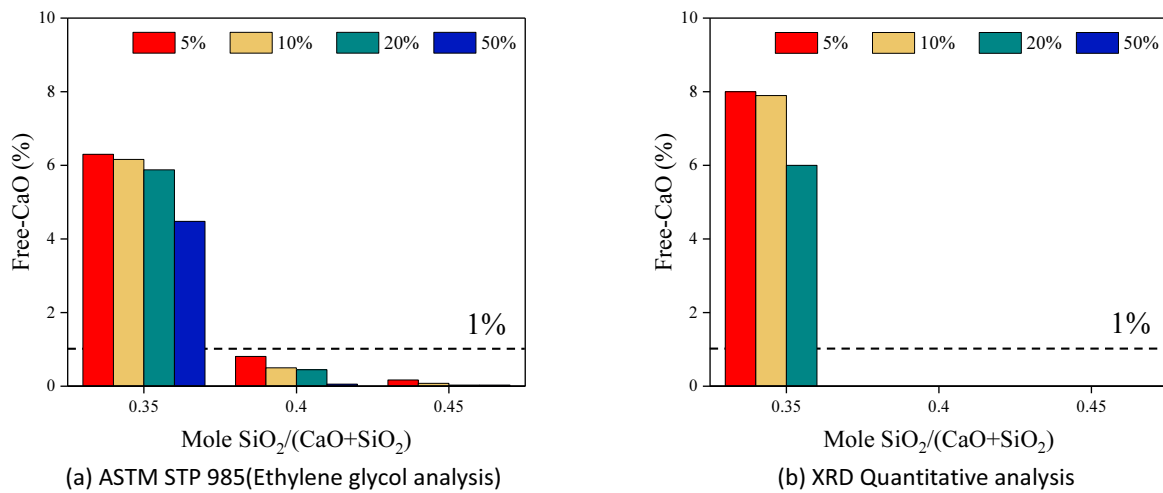


Figure 6. Free-CaO measurement results of calcium silicate cement

3.4 Free-CaO

페콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커의 소성성 분석을 위해 ASTM STP 985에 의거하여 Ethylene glycol 법으로 Free-CaO를 측정하였으며, XRD 정량화 분석과 비교하여 결과를 Figure 6에 나타내었다. ASTM STP 985에 따라 측정된 Free-CaO 분석 결과, $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비와 페콘크리트 미분말 치환율이 높을수록 Free-CaO가 감소하는 경향을 알 수 있다. 이는 1,250°C라는 낮은 소성온도와 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 낮을수록 CaO 함량이 높은 배합으로 인해 Belite나 γ -belite, 또는 Pseudowollastonite 등으로 합성되지 못한 미반응 CaO에 의해 Free-CaO가 증가하는 것으로 판단된다. 페콘크리트 미분말 치환율의 경우, 페콘크리트 미분말에 함유되어 있는 Al_2O_3 에 의해 Gehlenite가 생성되어 Free-CaO가 감소되는 것으로 판단된다. 이를 통해 이산화탄소 반응경화 시멘트 제조 시 CaO와 SiO_2 성분 외 Al_2O_3 를 혼합할 경우, Free-CaO는 낮으며 Gehlenite가 생성되어 클링커 소성성을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

Ethylene glycol 법에 따른 Free-CaO 분석과 XRD의 Free-CaO 정량화 비교 분석 결과, $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.35에서 페콘크리트 미분말 치환율이 증가할수록 Free-CaO가 감소하는 것을 확인할 수 있으나, Ethylene glycol 법 결과와 달리 XRD 정량화 분석 결과 치환율 50%의 경우 Free-CaO를 확인할 수 없었다. 이는 상기의 XRD 패턴 분석 결과 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.35에서 페콘크리트 미분말 5~20% 치환 시 Free-CaO 피크를 확인할 수 있었으나 50% 치환 시 Free-CaO 피크를 확인할 수

없었기에 정량화 분석이 산출되지 않은 것이다. 또한 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.40, 0.45의 경우 Ethylene glycol 법에 따른 Free-CaO 분석 결과, 미량이지만 페콘크리트 미분말 치환율이 증가할수록 Free-CaO가 감소하는 경향을 나타내지만, XRD 정량화 분석 결과 Free-CaO를 확인할 수 없었다.

이러한 결과 또한 XRD 패턴 분석 시 Free-CaO 피크를 확인할 수 없어 Free-CaO의 정량화 산출되지 않은 것으로 판단되어진다. 이를 통해 XRD 정량화 분석 시 Free-CaO의 경향은 확인할 수 있으나, 정확한 Free-CaO 확인 시 Ethylene glycol 법에 따른 분석을 진행할 필요가 있다.

4. 결론

페콘크리트 미분말을 이용한 이산화탄소 반응경화 시멘트 제조를 위해 광물상 분석을 진행하였고, 분석 결과는 다음과 같다.

- 1) 페콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에 따른 이산화탄소 반응경화 시멘트 클링커 소성 후 상태 확인 결과, 페콘크리트 미분말을 5~20% 치환한 경우 더스팅이 발생하며, 클링커 중 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 증가할수록 클링커의 형태를 알아보기 힘들 정도도 더스팅이 발생한다.
- 2) $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 낮은 경우 높은 CaO 함량 및 1,250°C라는 낮은 소성온도에 의해 Belite와 γ -belite가 생성되며, $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 높은 경우 이산화탄소 반응경화 시멘트의 주요 광물인 Pseudowollastonite와 Rankinite, 부차적으로 Gehlenite가 생성된다.
- 3) 페콘크리트 미분말 치환율 및 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 증가할수록 Belite와 γ -belite의 생성량은 감소하고 Pseudowollastonite와 Rankinite, Gehlenite 생성량이 증가하는데 이는 비교적 SiO_2 함량이 높은 배합과 페콘크리트 미분말에 함유하고 있는 Al_2O_3 에 의해 Pseudowollastonite와 Rankinite, Gehlenite가 생성된 것으로 판단된다.
- 4) Gehlenite 또한 Pseudowollastonite와 Rankinite와 같이 광물 탄산화를 통해 탄산염 광물인 CaCO_3 를 생성하는 Ca 산화물로서 Al_2O_3 가 함량이 높은 산업부산물을 활용하여 이산화탄소 반응경화 시멘트를 제조할 경우, 광물 탄산화 기술을 적용할 수 있는 광물로 활용할 수 있고, 향후 이에 대해 Gehlenite의 광물 탄산화 반응성에 대한 추가적인 연구가 필요하다.
- 5) 이산화탄소 반응경화 시멘트의 Ethylene glycol 법을 이용한 Free-CaO 분석 결과, $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비 0.40와 0.45에서 Free-CaO가 1% 이하를 나타낸다. 이산화탄소 반응경화 시멘트의 주요 광물인 Pseudowollastonite와 Rankinite의 경우 비교적 CaO 함량이 낮은 배합에서 함께 합성되기 때문에 이러한 조건을 만족하는 경우 Free-CaO 문제가 발생하지 않는다.

요약

석회석은 시멘트의 주원료로서 90% 이상을 사용하고 있으며, 고온 소성 과정에서 및 석회석의 탈탄산 반응으로 많은 양의 CO_2 를 배출한다. 이에 석회석 사용량 저감을 위해 원료를 대체할 수 있는 부산물에 관한 연구들이 진행 중이다. 또한 광물 탄산화는 기체인 CO_2 를 탄산염 광물로 전환하는 기술로 산업시설에서 배출되는 CO_2 를 포집하여 광물로 저장 및 자원화할 수 있다. 한편, 건설폐기물은 계속적으로 증가하는 추세로, 페콘크리트는 많은 부분을 차지하고 있다. 페콘크리트는 파쇄 및 분쇄를 통해 순환골재로서 활용되고 있으나 이때 발생하는 페콘크리트 미분말은 유효하게 재이용 되지 못하고 대부분 폐기 또는 매립되는 실정이다. 이에 본 연구에서는 페콘크리트를 석회석 대체재로서 활용하여 광물 탄산화 기술을 적용할 수 있는 이산화탄소 반응경화 시멘트 제조 가능성을 확인하고자 한다. 페콘크리트 미분말 치환율 및 이산화탄소 반응


경화 시멘트의 주요 광물이 생성되는 조건인 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에 따른 광물 분석 결과, 페콘크리트 미분말 치환율과 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 높을수록 주요 광물인 Pseudowollastonite와 Rankinite 생성량이 증가하였다. 또한 세 가지 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비에서 공통적으로 페콘크리트 미분말을 50% 치환한 경우 Gehlenite가 생성되었으며, 생성량 또한 유사하였다. 이는 콘크리트 미분말에 함유하고 있는 Al_2O_3 성분이 CaO와 SiO_2 와 반응하여 Gehlenite가 합성된 것으로 판단된다. Gehlenite의 경우 Pseudowollastonite와 Rankinite와 같이 광물 탄산화를 통해 탄산염 광물인 CaCO_3 를 생성하는 산화물 로써 이는 Al_2O_3 가 함유된 산업부산물을 원료로 사용하는 경우 이산화탄소 반응경화 시멘트의 광물로써 활용이 가능할 것으로 기대한다.

키워드 : 이산화탄소 양생, 이산화탄소 반응경화 시멘트, 페콘크리트 미분말, 광물 탄산화

Funding

This experiment research had been conducted under the financial support provided by the R&D program(Development of calcium silicate cement and cement products, RS-2022-00155521) of KEIT.

ORCID

Hyang-Sun Lee,  <https://orcid.org/0000-0001-8605-0751>

Hun Song,  <https://orcid.org/0000-0002-0498-1964>

References

1. Bae SC, Moon JH, Nam JS. Global status of cement-concrete carbon neutrality. *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2022 Jan;34(1):50-7.
2. Technology development strategy for carbon neutrality in the cement industry. [Internet]. Deagu (Korea): Institute of Industrial Technology; 2022 Aug 26. Available from: <https://rome.keit.re.kr/romeplus/biz/myis/rndData/pdIssUeReportDetaile.do?searchCdtn=&searchKeyword=%EC%8B%9C%EB%A9%98%ED%8A%B8+%EC%82%B0%EC%97%85+%ED%83%84%EC%86%8C%EC%A4%91%EB%A6%BD%EC%9D%84+%EC%9C%84%ED%95%9C+%EA%B8%B0%EC%88%A0%EA%B0%9C%EB%B0%9C+%EC%A0%84%EB%9E%B5&pageIndex=1&blId=S0000010&bltSeq=91646>
3. José MRM, Domingos DJCP, Nazaré DSLSV, Aluísio ACJ, Romulo SA. Chemical and mineralogical characterization of portuguese ceramic tiles in the historic center of são luís do maranhão (brazil): an approximation of the mineralogy and firing temperature of the raw materials. *Rem: Revista Escola de Minas*. 2013 Jan;66(1):91-8.
4. Abdulaziz A. The global carbon footprint and how new carbon mineralization technologies can be used to reduce CO₂ emissions. *Chem Engineering*. 2022 Jun;6(3):44. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6030044>
5. Jang NH, Shim HM, Hua XL, Kim HT. Evaluation of chemical pre-treatment for the optimization of CO₂ fixation using by carbonation reaction with serpentine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008 Oct;19(5):526-32.
6. Kim KH. Carbon dioxide storage by mineral carbonation. *KISTI Market Report*. 2014 Jan;4(1):16-9.
7. Hwang JH, Ji HU, Thao NH. Review of CO₂ undersea storage technology and research on environmental impact technology. *Coastal and Ocean*. 2010 Sep;3(2):13-27.
8. Nationwide waste generation and treatment status in 2021 [Internet]. Incheon (Korea): Korea Environment Corporation; 2022

Dec 20. Available from: https://www.recycling-info.or.kr/rrs/stat/envStatDetail.do;jsessionid=CwbyBKJt1EDHB5HtRcFizpybJEZieSjvnxDmneDXqdAD5nOGbQmwPTpPt3j5Iual.RCIS-WAS_servlet_engine1?bbsId=BBSMSTR_000000000002&ntId=1306&s_nttSj=KEC006

9. Song H, Shin HU, Lee JK, Chu YS, Pack DC. Image and phase analysis of low carbon type recycled cement using waste concrete powder. *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*. 2014 Dec;2(4):314-20. <https://doi.org/10.14190/JRCR.2014.2.4.314>
10. Lee HS, Song H. Component and phase analysis of calcium silicate cement clinker by raw materials mix design. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*. 2022 Jun;22(3):251-8. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2022.22.3.251>
11. Kim TY, Kim NI, Chu YS. Burnability and mineral properties of clinker added chlorine. *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*. 2020 Dec;29(6):48-56. <https://doi.org/10.7844/kirr.2020.29.6.48>