

Analysis of carbonation characteristics on waste concrete

Nam Il Kim, Jong Tae Lee and Yong Sik Chu[†]

Low-carbon & DX R&D Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received July 28, 2022)

(Revised August 11, 2022)

(Accepted August 16, 2022)

Abstract In this study, the waste concrete sample obtained as various particle size (0~2.36 mm) was carried out the basic measurements and carbonation for analyzing the possibility of its carbonation. It was then investigated some analysis such as crystallization (XRD pattern), microstructure (SEM), and the production of CaCO_3 through the ignition loss (TG-DTA). The content of CaCO_3 in the waste concrete sample before carbonation was found in 14.51 % and 28.52 % after carbonation in 24 hours. Moreover, the content of CaCO_3 carbonated in 24 hours with fine grinded waste concrete sample was 32.73 %. The carbonation of the waste concrete sample was rapidly performed up to 6 hours, but gradually increased from 12 to 24 hours. Especially, the amount of CaCO_3 between 12 and 24 hours was only produced 2.32 %. The calcite-shaped CaCO_3 crystals after carbonation of the waste concrete sample were found in microstructure and their peaks were strongly detected on XRD pattern.

Key words Carbonation, Waste concrete, Carbon neutral, Calcite, Calcium carbonate

폐콘크리트의 탄산화 특성 분석

김남일, 이종태, 추용식[†]

한국세라믹기술원 저탄소&디지털 전환사업단, 진주, 52851

(2022년 7월 28일 접수)

(2022년 8월 11일 심사완료)

(2022년 8월 16일 게재확정)

요약 본 연구에서는 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화 가능성 검토를 위해 폐콘크리트 분쇄물의 기초물성 측정 및 탄산화를 실시하였으며, 탄산화 시료의 CaCO_3 생성량, 결정성 분석 및 미세구조를 관찰하였다. 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화 전 CaCO_3 함량은 14.51 %이었으며, 24시간 탄산화 시 CaCO_3 함량은 28.52 %, 미분쇄 후 24시간 탄산화 시의 CaCO_3 함량은 32.73 %이었다. 탄산화 시간에 따른 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화는 초기 6시간까지 급격히 이루어졌으나, 12시간 이후 24시간까지의 탄산화는 서서히 진행되었다. 특히 12시간 이후 24시간까지의 CaCO_3 생성량은 2.32 % 수준에 불과하였다. 폐콘크리트 탄산화 후 미세구조 관찰 시 calcite 형상의 CaCO_3 결정을 발견할 수 있었으며, 또한 XRD 패턴에서도 동일 결정 피크를 검출할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 생성된 CaCO_3 결정은 calcite라는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

국내 건설폐기물 및 폐콘크리트 발생량은 매년 증가하는 추세이며, 건설폐기물 발생량은 2010년 178,120톤/일에서 2019년 221,102톤/일로 크게 증가하였다. 이에 따라 폐콘크리트 발생량도 2010년 114,302톤/일에서 2019년 137,816톤/일로 증가하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다 [1]. 국내 발생 폐콘크리트 중 골재는 재처리하여 순환골

재로 사용되고 있으며, 순환골재 이외 성분들은 단순 메움제 및 성토재 등으로 재활용되고 있다[2]. 따라서 순환골재 이외 성분 중 시멘트 페이스트가 많이 함유된 성분들을 더욱 유효한 자원으로 재사용할 필요성이 대두되고 있다.

폐콘크리트에서 순환골재를 얻기 위한 방법으로는 수처리 방식과 가열 마쇄 방식이 적용되고 있다[3]. 수처리 방식은 폐콘크리트의 파쇄·선별공정을 거친 골재를 유수분리장치와 세정수 저장 수조에 투입함으로써 무거운 순환골재는 가라앉고, 가벼운 부유물질과 미분말 함유 세척수는 외부로 배출하는 방식이다. 가열 마쇄 방식

[†]Corresponding author
E-mail: yschu@kicet.re.kr

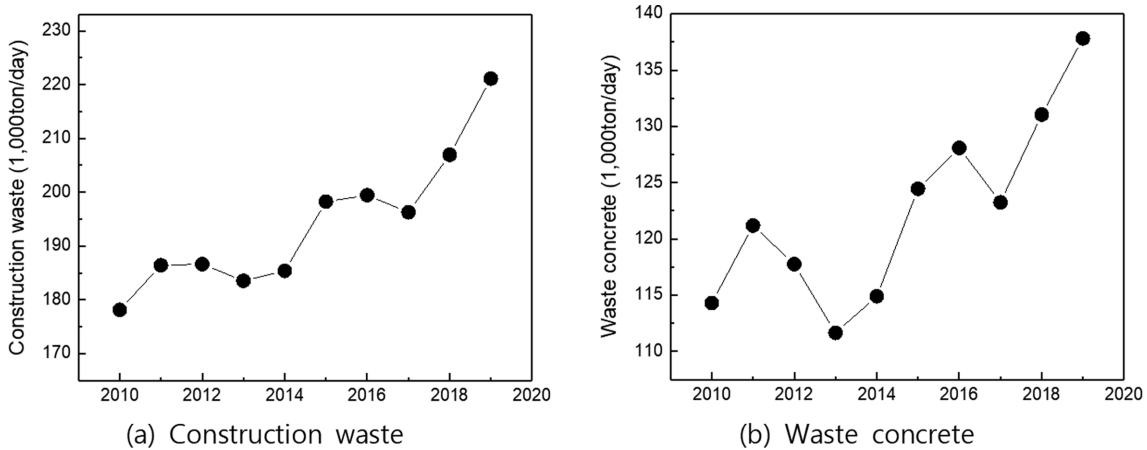


Fig. 1. Generation of construction waste and waste concrete in Korea [1].

은 페콘크리트를 가열하여 시멘트 페이스트를 탈수·열화시킨 후 골재가 파쇄되지 않는 정도로 마쇄하여 모르타르와 시멘트 페이스트를 제거하는 방식이다. 이때 분리된 모르타르 및 시멘트 페이스트 성분은 메움재 및 성토재 등으로 사용되고 있다. 이에 따라 페콘크리트에서 분리된 미분말 등을 재활용하기 위한 연구도 다수 추진되었다. 일부 연구에서는 순환골재 처리 과정에서 발생한 미분말을 열처리하여 시멘트 대체재를 제조하며, 이때 열처리 과정에서 시멘트 수화물이 분해되어 수화 활성을 되찾는 것으로 알려져 있다[4-6]. 일부 연구자들은 페콘크리트에서 얻어진 미분말을 탄산화시킨 후 시멘트 혼합재로 사용하기 위한 연구를 수행하였다. 이들은 탄산화 미분말 제조 시 CO₂ 가스 온도를 상승시켜 탄산화 반응성을 향상시키거나 진공 챔버 내에 CO₂를 주입하여 탄산화 반응성을 높이고자 하였다. 하지만 상기 방법들은 미분말 수득을 위해 열처리와 분쇄 방법을 새롭게 도입하여 에너지 비용이 상승하며, 탄산화 반응성을 높이기 위한 공정구축 비용 및 관리에도 어려움이 존재한다[7,8]. 즉 페콘크리트 미분말을 새롭게 제조하거나, 또는 분쇄과정을 추가 도입하는 방식이 아닌 기존 공정을 최대한 활용할 수 있는 방식이 검토되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 페콘크리트 분쇄공정에서 얻어진 페콘크리트 분쇄물을 입도 선별(시멘트 페이스트 성분을 다량 함유한 입도 범위)하여 탄산화를 진행하였다. 또한 선별된 페콘크리트 분쇄물(0~2.36 mm)과 이를 미분쇄한 미분말을 탄산화시켜 두 가지 조건의 탄산화 정도를 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 페콘크리트 분쇄물의 탄산화 가능성 검토를 위해 국내 G사 페콘크리트 분쇄물을 입수·사용하

였으며, 본 연구의 실험방법 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 입수한 페콘크리트 분쇄물의 기초 물성 파악을 위해 체가름시험 및 함수율을 측정하였다. 또한 페콘크리트 분쇄물 중 입도를 선별하여 탄산화용 시료로 선정하였으며, 이때 탄산화용 시료의 입도는 0~2.36 mm이었다. 선별된 페콘크리트 분쇄물은 2가지 조건(분쇄하지 않은 상태 및 20분간 분쇄한 미분말 상태)으로 탄산화를 진행하였다. 이때 시료 50 g, 증류수 150 g을 비커에 장입하여 온도 20°C, 습도 50%, CO₂ 농도 20%(화력발전소 및 시멘트 공장 등의 배출가스 중 CO₂ 농도) 조건에서 0, 3, 6, 12 및 24시간 동안 교반 탄산화하였다. 탄산화 교반 시 교반기(Wisd사, MSH-20D, 한국)를 사용하였으며, 교반속도는 450 rpm으로 고정하였다. 교반이 종료된 용액은 진공펌프(WOOSUNG사, W2V10, 한국)를 사용하여 여과한 후 여과지 위의 잔류물을 50°C 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 시료의 미세구조 관찰

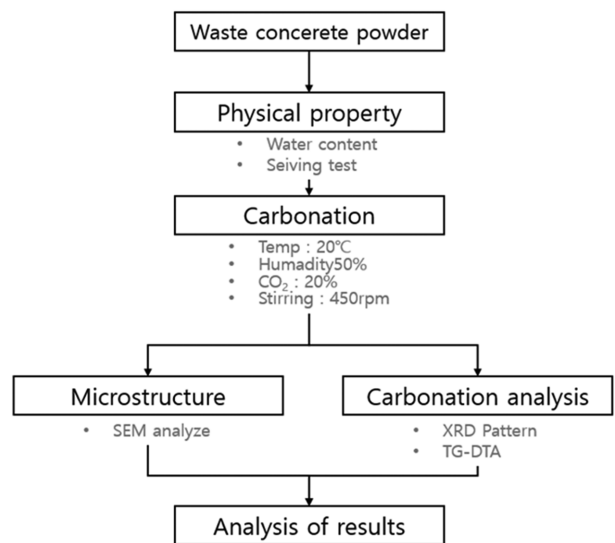


Fig. 2. Schematic diagram of experimental process.

을 위해 주사전자현미경(JEOL사, JSM-6380, 일본), 탄산화를 분석하기 위해 TG-DTA(Seiko사, TG/DTA 7300, 일본)를 사용하였으며, X-선 회절 분석기(Rigaku사, Smartlab®, 일본)를 사용하여 결정구조를 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1. 폐콘크리트 분쇄물 분석

국내 G사에서 입수된 폐콘크리트 분쇄물의 외관 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 외관 관찰 시 2.36 mm 이상에서는 시멘트 페이스트의 회색보다는 회갈색의 골재가 좀 더 많이 보였으며, 더불어 골재에 부착된 시멘트 페이스트 양도 매우 적게 관찰되었다. 즉 폐콘크리트 분쇄물의 육안 관찰 시 2.36 mm 이상 입도에서는 폐콘크리트 중 골재 함량이 높은 것으로, 2.36 mm 미만에서는 시멘트 페이스트가 많이 함유된 것으로 판단되었다. 따라서 2.36 mm 이하의 입도를 가지는 시료를 선별하여 탄산화 실험에 적용하였다.

폐콘크리트 분쇄물의 함수율 측정을 위해 시료를 50°C 건조기에서 항량이 될 때까지 건조하였다. 폐콘크리트 분쇄물 건조 후 질량은 94.31 g으로 함수율은 5.69%이었다. 또한 폐콘크리트 분쇄물의 입도를 파악하기 위해 체가름 시험을 진행하였으며, 체가름 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1과 같이, 폐콘크리트 분쇄물은 2.36 mm 이상이 38.8%, 1.18~2.36 mm 20.7%, 0.6~1.18 mm 15.6%, 0.3~0.6 mm 14.6% 및 0~0.3 mm 10.3%이었다. 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화를 진행하기 위해 2.36

Table 1
Size analysis of crushed waste concrete

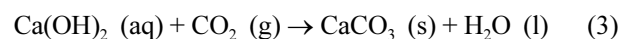
Size	Weight (g)	Ratio (%)
2.36 mm over	2496.3	38.8
1.18~2.36 mm	1330.3	20.7
0.60~1.18 mm	1007.0	15.6
0.30~0.60 mm	941.6	14.6
0.3 mm under	663.7	10.3
Sum	6438.9	100

mm 통과분의 분쇄물을 샘플링하였으며, 이때 각각의 질량 비율을 고려하여 탄산화용 시료를 채취하였다.

3.2. 탄산화 특성 분석

3.2.1. 분쇄 여부에 따른 CaCO₃ 생성량 분석

일반적으로 CaO는 물과 반응하여 Ca(OH)₂로 전환되며, Ca(OH)₂는 수중에서 용해되어 알칼리 용액으로 존재한다. 이때 Ca(OH)₂ 수용액에 CO₂ 가스를 불어 넣어 줄 경우, Ca(OH)₂ 수용액에 존재하는 Ca(OH)₂는 CO₂와 반응하여 탄산칼슘으로 전환 및 침전된다. 이와 같은 탄산화 반응 정도를 판단하기 위해 열분석 장비(TG-DTA 등)를 다수 사용하고 있으며, 본 연구에서도 열분석 장비를 사용하여 CaCO₃ 생성량 등을 분석하였다[9,10].



본 연구에서는 Seiko사의 TG-DTA를 사용하여 열중

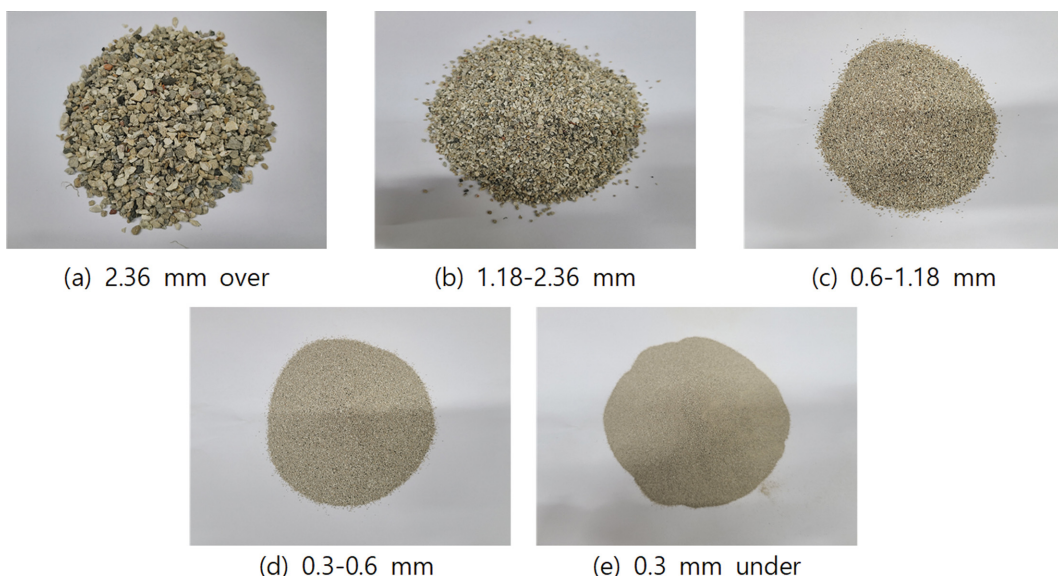


Fig. 3. Appearance of crushed waste concrete as each sizes.

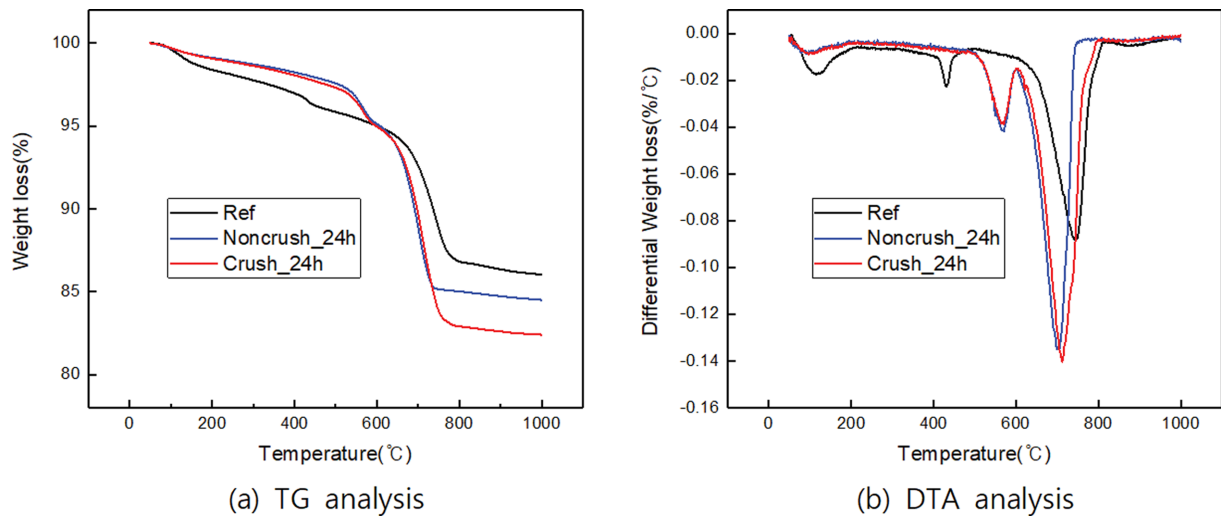


Fig. 4. Thermal analysis characteristics of waste concrete.

Table 2
Calculation of Ca(OH)₂ and CaCO₃

Sample	Weight loss (%)		Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)
	400~450°C	500~800°C		
Ref.	0.66	6.38	2.73	14.51
Non Crush (24 hr)	-	12.55	-	28.52
Crush (24 hr)	-	14.40	-	32.73

량 변화를 관찰하였으며, 폐콘크리트 분쇄물에 존재하는 Ca(OH)₂(Portlandite) 중량 감소 및 CaCO₃(Calcite) 생성량을 정량적으로 확인하였다. 또한 대기 중에서의 탄산화 분석을 분석하기 위해 입수 시료(Ref.)에 대한 열중량 분석을 진행하였다. 더불어 비표면적이 탄산화 증가에 미치는 영향을 파악하기 위해 분쇄 과정을 거치지 않은 시료(Non Crush), 분쇄(Crush) 시료를 24시간 동안 탄산화시켰으며, 각각의 열분석 결과를 Fig. 4 및 Table 2에 나타내었다. 탄산화 시험 전 시험체의 열중량 분석 결과, 400~450°C 구간에서 약 0.66%의 감량 현상을 확인하였다. 이는 시험체 내에 Ca(OH)₂ 존재 및 Ca(OH)₂의 분해(Ca(OH)₂ → CaO + H₂O↑)에 기인하는 것이며, 감량분 0.66%를 H₂O로 고려 시 Ca(OH)₂ 함량은 약 2.73%로 계산되었다. 또한 500~800°C 온도 구간에서는 CO₂ 분해에 따라 약 6.38%의 중량 감소가 발생하였으며, CO₂ 분해량을 고려한 CaCO₃ 생성량은 약 14.51%로 계산되었다. 이는 건설 구축물인 콘크리트가 건설 후 장기간 대기 중 CO₂와 반응하여 탄산화가 일부 진행되었다는 것을 나타내는 것이다.

Non Crush는 CO₂ 분해온도인 500~800°C 구간에서 약 12.55%의 감량이, Crush는 14.40%의 감량이 발생하였다. 이는 폐콘크리트 분쇄물을 미분쇄하여 비표면적을 증가시킬 경우, 탄산화량이 증가한다는 것을 의미하

는 것이다. 즉 비표면적 증가는 CO₂와의 반응 면적 증가에 기여하며, 이는 탄산화량 증가에 일정 역할을 수행하는 것으로 추정되었다.

3.2.2. 탄산화 시간에 따른 CaCO₃ 생성량 분석

탄산화 시간에 따른 콘크리트 분쇄물의 탄산화 분석을 위해, 탄산화 시간을 0, 3, 6, 12 및 24시간으로 변화시켰다. 이후 슬러리 상태의 탄산화 시료를 여과, 건조 및 미분쇄 후 열중량 분석을 실시하였으며, 이를 Fig. 5 및 Table 3에 나타내었다. 0 hr 시료는 Ca(OH)₂가 존재하였으며, 3, 6, 12 및 24 hr 조건에서는 400~450°C 범위에서 Ca(OH)₂ 중량 감소가 확인되지 않았다. 이는 탄산화 전 존재하는 Ca(OH)₂가 대부분 탄산화 반응에 참여하여 CaCO₃로 전환되었기 때문이다. 탄산화 시간 제어에 따른 CaCO₃ 생성량은 0 hr 시료에서 14.51%, 3 hr 25.54%, 6 hr 25.85%, 12 hr 30.41% 및 24 hr 32.73%로 계산되었다. 즉 3시간 이상 탄산화할 경우, 기존에 존재하던 Ca(OH)₂가 대부분 탄산화된 것으로 판단되었으며, 기존 Ca(OH)₂ 양보다 많은 양의 CaCO₃가 생성된 것은 칼슘 알루미네이트 수화물(xCaO-yAl₂O₃-zH₂O) 또는 칼슘실리케이트 수화물(xCaO-ySiO₂-zH₂O)의 추가적인 탄산화에 기인한 것으로 추정되었다[11].

폐콘크리트 분쇄물의 탄산화 시간에 따른 CaCO₃ 함량

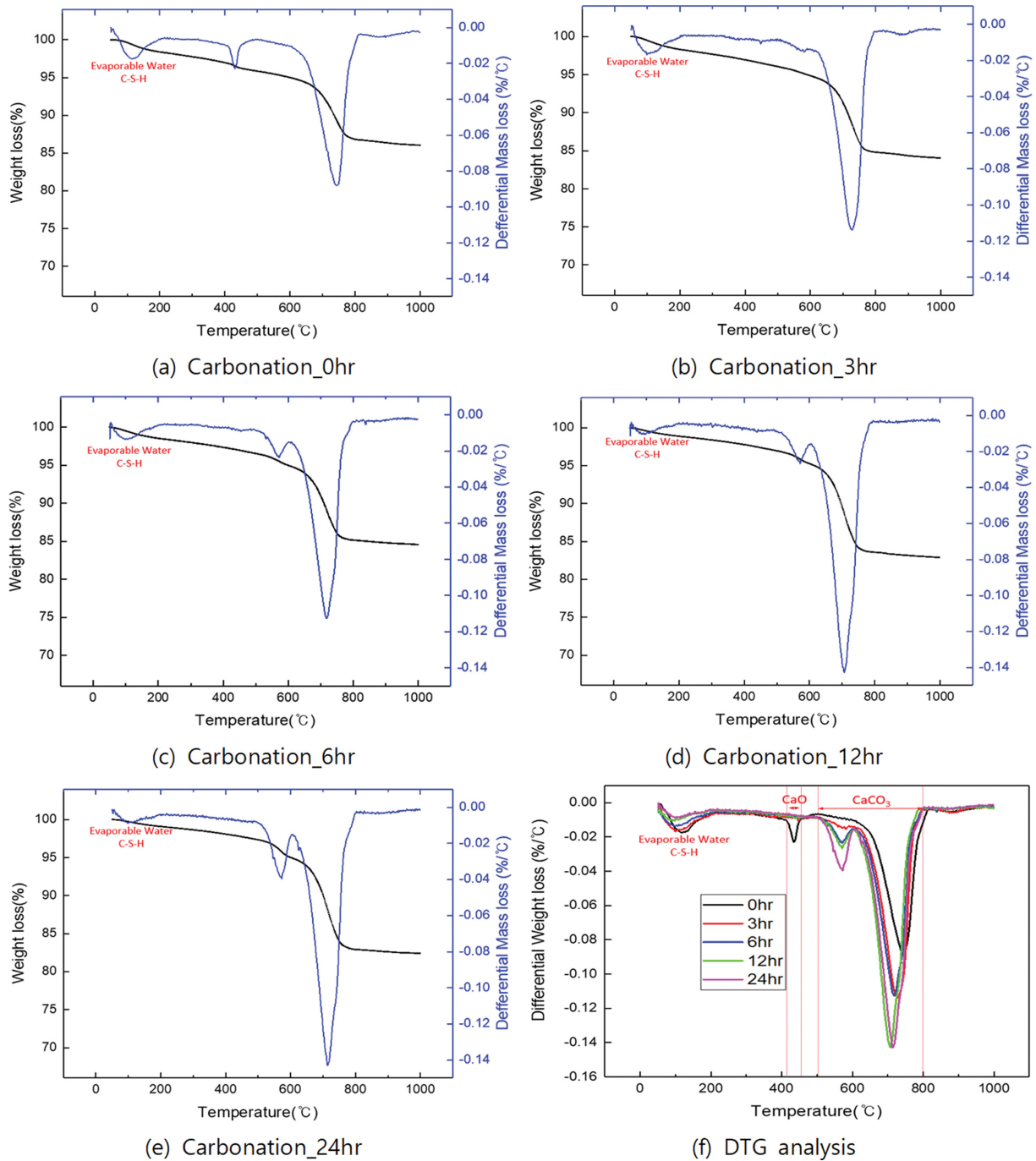


Fig. 5. Thermal analysis as carbonation time.

Table 3
Calculation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 as carbonation time

Sample	Weight loss (%)		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	CaCO_3 (%)
	400~450°C	500~800°C		
0 hr	0.66	6.38	2.73	14.51
3 hr	-	11.24	-	25.54
6 hr	-	11.38	-	25.85
12 hr	-	13.38	-	30.41
24 hr	-	14.40	-	32.73

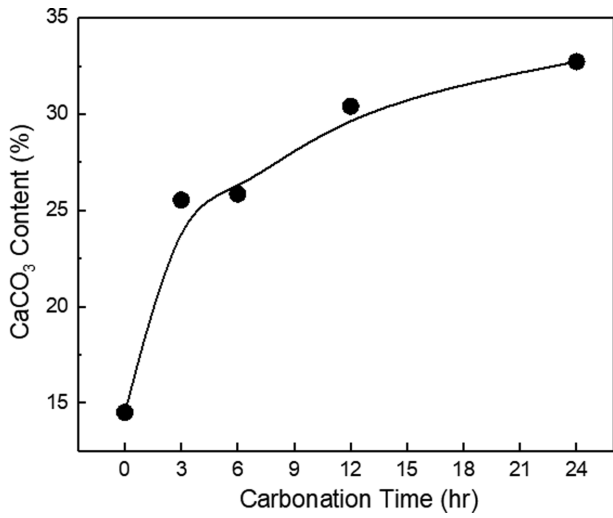


Fig. 6. CaCO₃ contents as carbonation time.

을 Fig. 6에 B-스플라인 곡선으로 나타내었다. 초기 6시간까지 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화는 급격히 이루어졌으며, 이후 탄산화는 서서히 진행되었다. 특히 12시간 이

후 24시간까지의 CO₂ 분해량은 1.02%로 매우 적었으며, 이를 CaCO₃ 생성량으로 환산 시 2.32% 수준이었다(이는 초기 6시간까지의 CaCO₃ 생성량 11.34%와 비교 시 약 9.0%에 불과).

3.3. 탄산화에 따른 결정 분석

3.3.1. 결정성 분석

탄산화 시간 제어에 따른 결정 변화를 확인하기 위한 XRD 패턴을 Fig. 7에 나타내었다. Ref. 시료의 XRD 패턴에서는 폐콘크리트 중 골재에 해당하는 SiO₂(quartz)가 주 피크로 관찰되었다. 또한 Ca(OH)₂ 및 CaCO₃ 피크도 검출되었다. 대표적 시멘트 수화물인 C-S-H 피크는 관찰이 매우 어려웠으며, 이는 C-S-H 수화물이 주로 비정질 상태로도 다량 존재하여 XRD 피크 검출이 어려우며, 또한 SiO₂(quartz) 피크 강도가 매우 높아 C-S-H 수화물 피크 강도는 상대적으로 매우 낮아지기 때문으로 추정되었다[12].

탄산화 시간 3 hr, 6 hr 및 24 hr 조건에서는 Ca(OH)₂

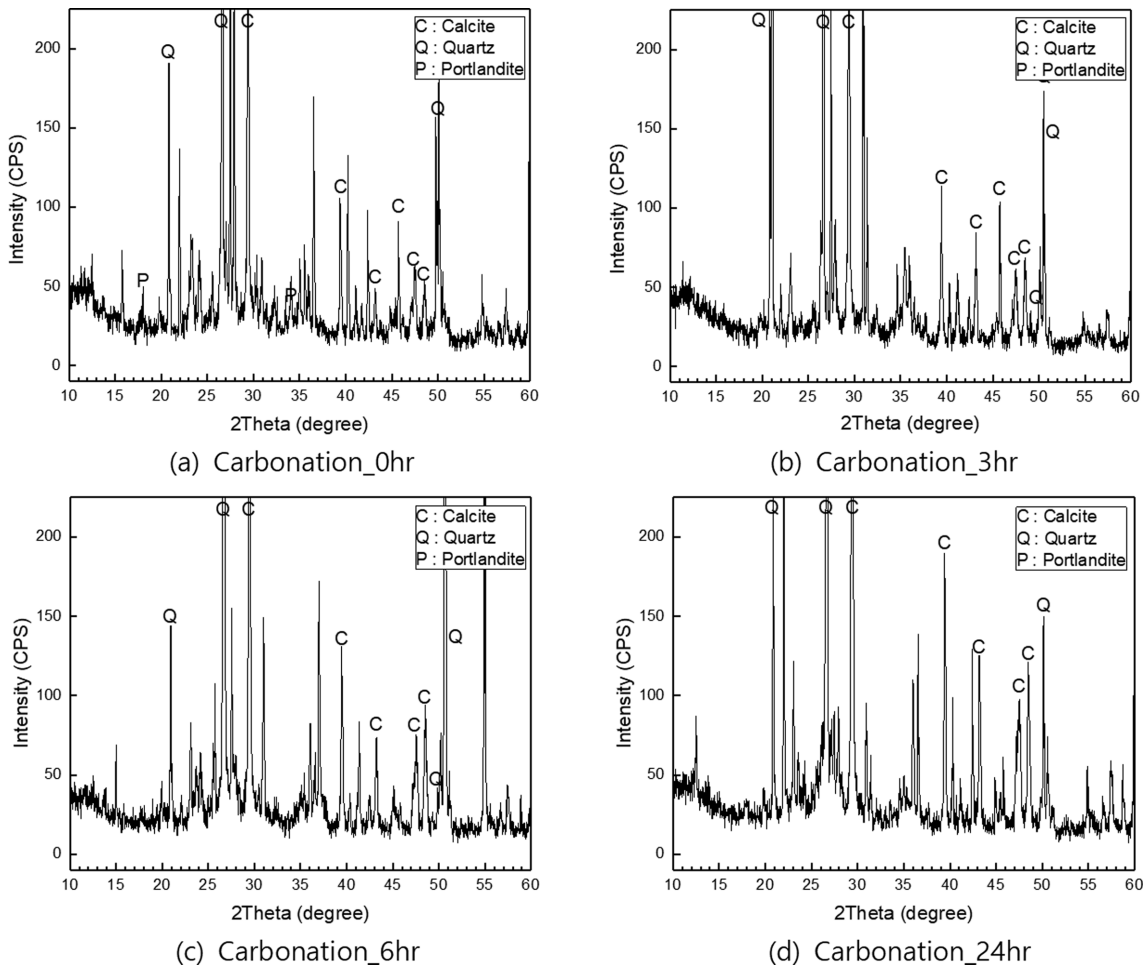


Fig. 7. XRD patterns as carbonation time.

피크를 확인하기 어려웠으며, 이는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 매우 소량 존재하거나, 또는 존재하지 않기 때문으로 추정되었다. 이는 상기 Fig. 5의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 열분해 피크 관찰 불가와도 일치하는 결과이다. 또한 CaCO_3 단독 피크(약 39.4°)는 0 hr에서 100 CPS(Counts Per Sec.), 3 hr 114 CPS, 6 hr 131 CPS 및 24 hr 190 CPS로 검출되었으며, 이는 탄산화 반응 시간이 증가에 따라 CaCO_3 생성량이 증가한다는 것을 의미하는 것으로 판단되었다.

3.3.2. 미세구조 분석

24시간 탄산화시킨 폐콘크리트 분쇄물의 미세구조를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 4,000배로 관찰한 미세구조 사진이며, (b)는 (a)의 점선 원형 부분을 20,000배로 확대하여 관찰한 미세구조 사진이다. 폐콘크리트 분쇄물은 탄산화 과정을 거치면서 CaCO_3 가 생성되며, 방해석(Calcite) 결정형을 나타내는 판상 결정을 쉽게 관찰할 수 있었다. 일반적으로 시멘트 페이스트 중 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

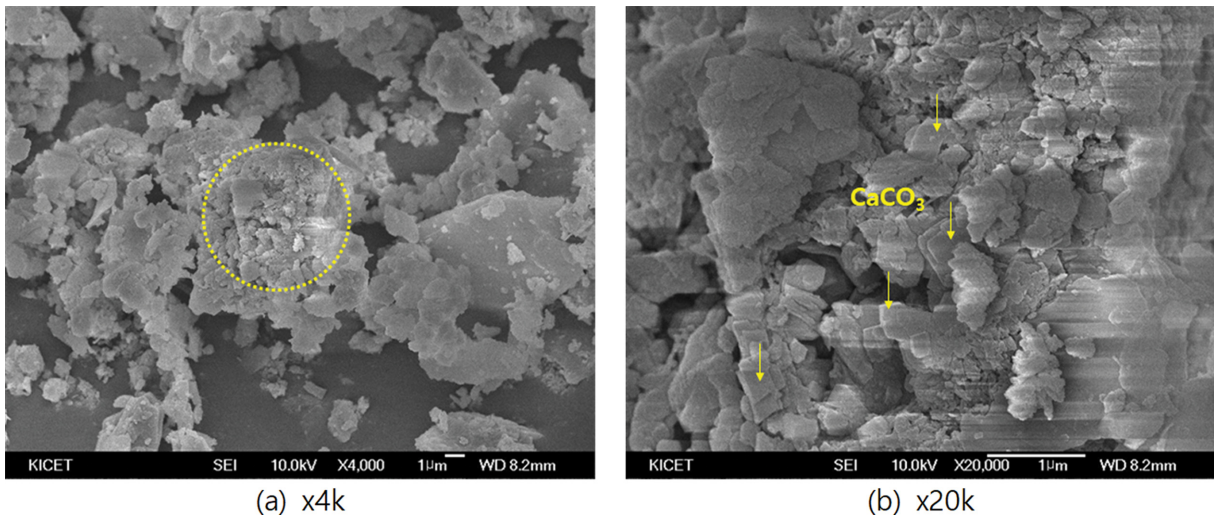


Fig. 8. Microstructure after 24 hr carbonation.

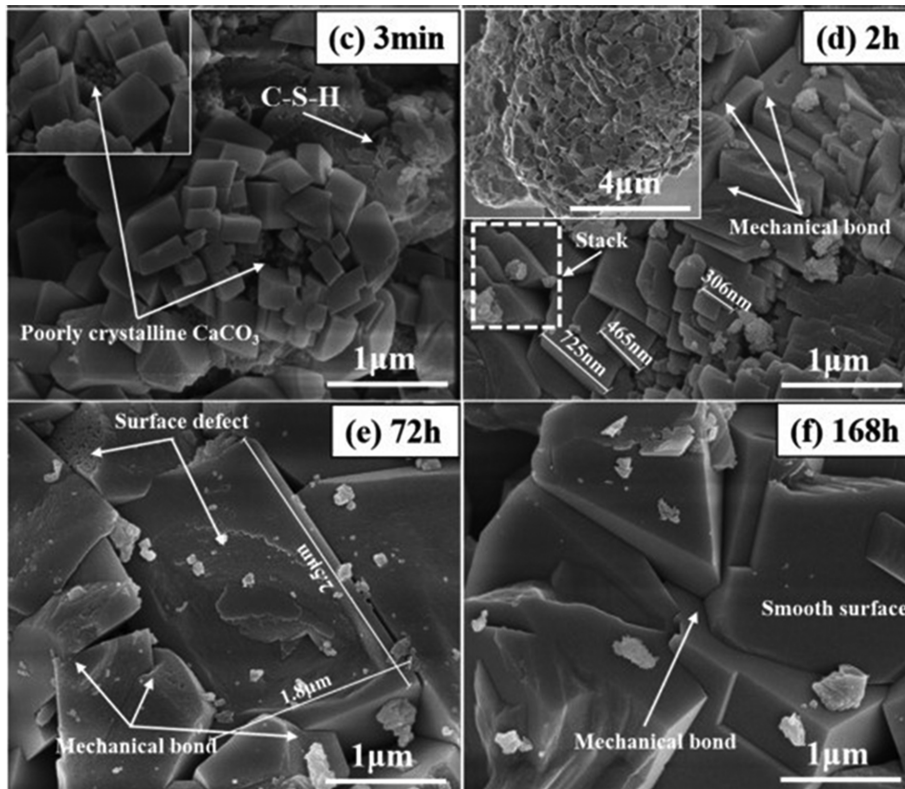


Fig. 9. Microstructure of calcite [13].

는 탄산화의 진행에 따라 타원형 핵이 생성되며, 이후 타원형 핵은 점차 결정으로 성장하게 된다. Dan Wang [13] 등은 β - C_2S 수화물 탄산화 시 초기 결정 형상은 판상형으로 구성되어 있으며, 이후 마름모 형태의 rhombic 결정 형상으로 성장하게 된다고 보고하였으며, 이를 Fig. 9에 나타내었다. 본 연구에서 관찰한 탄산화 결정들도 대부분 판상형으로 구성되어 있었으며, 추가적인 탄산화 진행 시 rhombic 형상으로 성장할 것으로 추정되었다. 또한 본 연구에서 관찰된 $CaCO_3$ 결정 크기는 약 0.1~1 μm 수준으로 존재하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화 가능성 검토를 위해 폐콘크리트 분쇄물의 기초물성 측정 및 탄산화를 실시하였으며, 탄산화 시료의 $CaCO_3$ 생성량, 결정성 분석 및 미세구조를 관찰하였다. 또한 탄산화 시간을 변화시켜 $CaCO_3$ 생성량을 추정하였으며, 상기 분석을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화 전 $CaCO_3$ 함량은 14.51%이었으며, 24시간 탄산화 시 $CaCO_3$ 함량은 28.52%, 미분쇄 후 24시간 탄산화 시의 $CaCO_3$ 함량은 32.73%이었다. 즉 미분쇄 조건에서 좀 더 우수한 탄산화율을 나타내었으며, 이는 비표면적 증가에 따른 탄산화 반응성 증가에 기인하는 것으로 추정되었다.

2) 탄산화 시간에 따른 폐콘크리트 분쇄물의 탄산화는 초기 6시간까지 급격히 이루어졌으나, 12시간 이후 24시간까지의 탄산화는 서서히 진행되었다. 특히 12시간 이후 24시간까지의 $CaCO_3$ 생성량은 2.32% 수준에 불과하였다.

3) 폐콘크리트 분쇄물 탄산화 후 미세구조 관찰 시 calcite 형상의 $CaCO_3$ 결정을 발견할 수 있었으며, 또한 XRD 패턴에서도 동일 결정 피크를 검출할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 생성된 $CaCO_3$ 결정은 calcite라는 것을 확인할 수 있었다.

References

- [1] Generation of construction waste and waste concrete in Korea, National statistics portal, Korea statistical office Homepage.
- [2] H.Y. Shin, S.W. Ji, J.Y. Woo, G.O. Ahn and S.H. An, "A feasibility study on the utilization of by-product sludge generated from waste concrete recycling process", J. KIRR 25 (2016) 29.
- [3] C.S. Na and J.H. Park, "Production facilities and manufacturing technology of recycled aggregate", J. Rec. Const. Resources 5 (2010) 15.
- [4] D.G. Kim, K.H. Yang, E.A. Seo and H.S. Yoon, "Assessment on the physical and chemical properties of granulated ground waste concrete powders compiled from waste concrete and mortar", JKCI 33 (2021) 327.
- [5] J.C. Ahn, J.H. Lee and B.H. Kang, "Properties of recycled cement made of cementitious powder from concrete waste by conditions of burning", AIK 19 (2003) 109.
- [6] X. Chen, Y. Li, Z. Zhu and L. Ma, "Evaluation of waste concrete recycled powder on the preparation of low exothermic cement", J. Bulid. Eng. 53 (2022) 104511.
- [7] Y. Wu, H. Mehdizadeh, K.H. Mo and T.C. Ling, "High-temperature CO_2 for accelerating the carbonation of recycled concrete fines", J. Bulid. Eng. 52 (2022) 104526.
- [8] Y. Zhang, H. Chen and Q. Wang, "Accelerated carbonation of regenerated cementitious materials from waste concrete for CO_2 sequestration", J. Bulid. Eng. 55 (2022) 104701.
- [9] M. Zajac, J. Skibsted, F. Bullerjahn and J. Skocek, "Semi-dry carbonation of recycled concrete paste", J CO2 Util. 63 (2022) 102111.
- [10] X. Xian, D. Zhang and Y. Shao, "Flue gas carbonation curing of cement paste and concrete at ambient pressure", J. Clean. Prod. 313 (2021) 127943.
- [11] L. Liu, Y. Liu, X. Tian and X. Chen, "Superior CO_2 uptake and enhanced compressive strength for carbonation curing of cement based materials via flue gas", Constr Build Mater. 346 (2022) 128364.
- [12] K. Okano, S. Miyamaru, A. Kitao, H. Takano, T. Aketo, M. Toda, K. Honda and H. Ohtake, "Amorphous calcium silicate hydrates and their possible mechanism for recovering phosphate from seawater", Sep. Purif. Technol. 144 (2015) 63.
- [13] D. Wang, Y. Fang, Y. Zhang and J. Chang, "Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β - C_2S ", J CO2 Util. 34 (2019) 149.