

Characteristic analysis of mortar using desulfurization gypsum and carbon dioxide conversion capture materials as a cement admixture

Hye-Jin Yu, Sung-Kwan Seo[†], Yong-Sik Chu and Keum-Dan Park

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Carbon Neutral Materials Center, Jinju 52851, Korea

(Received May 29, 2024)

(Revised June 12, 2024)

(Accepted June 13, 2024)

Abstract In this study, the characteristics of mortar using carbondioxide conversion capture materials (CCMs), fabricated by reacting CO₂ with desulfurization gypsum (DG) by-produced from a oil refinery, as a cement mixture. Based on the chemical component and particle size analysis results, it estimated that desulfurized gypsum reacted with carbon dioxide to produce carbonate crystals such as CaCO₃. Using CCMs as a cement mixture, physical property and durability analysis were conducted by measuring such as workability, compressive strength, compressive strength ratio after freezing-thawing and accelerated carbonation depth. The experimental results showed that as the content of the admixture increased, workability and compressive strength characteristics decreased. Compressive strength after freezing-thawing and accelerated carbonation depth also showed similar characteristics to the physical property measurement results. In addition, compared to desulfurized gypsum, using CCMs showed better physical properties and durability. This was assumed to be due to differences in the crystal phases of the mixed materials such as free-CaO and CaCO₃.

Key words Carbondioxide conversion capture materials, Direct mineral carbonation, Cement admixture, Mortar durability

탈황석고와 탄산화물을 혼합제로 사용한 모르타르의 특성 분석

유혜진, 서성관[†], 추용식, 박금단

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터, 진주, 52851

(2024년 5월 29일 접수)

(2024년 6월 12일 심사완료)

(2024년 6월 13일 게재확정)

요약 본 연구에서는 국내 정유사에서 발생하는 탈황석고(DG)와 이산화탄소를 반응시켜 제조한 이산화탄소전환탄산화물(CCMs)을 시멘트 혼합제로 적용한 모르타르의 특성 분석을 실시하였다. 화학성분, 입도 분석 결과를 통해 탈황석고와 이산화탄소가 반응하여 CaCO₃ 등의 탄산화물 결정이 생성된 것을 추정할 수 있었으며, 이를 시멘트 혼합제로 활용하여 작업성, 압축강도 등의 물성과 동결융해 후 압축강도 및 축진탄산화 깊이 측정을 실시하여 내구성 분석을 실시하였다. 실험 결과, 혼합제의 함량이 증가할수록 작업성 및 압축강도 특성이 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 동결융해 후 압축강도, 축진 탄산화 깊이 또한 물성 측정 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 아울러 탈황석고 대비 탄산화물을 혼합할 경우 물성 및 내구성이 양호하게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 미반응 CaO 및 CaCO₃ 등 혼합제의 결정상 차이에 따른 것으로 판단되었다.

1. 서론

2011년부터 2020년까지 10년간 지구 평균온도는 산업화 이전 대비 1.1°C 상승하였으며, 1°C 이상 진행된 지구온난화에 의해 전 세계는 폭염, 가뭄, 폭설, 한파, 태풍 등 이상기후 현상의 강도와 빈도가 심해져 기후위기는 점차 가시화되고 있다. 국제사회에서는 기후변화협약(UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change)이 채택(1992년)된 이후, 산업화 이전 대비 지구 평균기온 상승을 어느 수준으로 억제해야 하는지에 대한 논의가 대두되었다. 교토의정서(1997년)에서 기후변화를 억제하기 위한 국제적인 협력이 있었으며, 파리협정(2015년 12월)에서는 전 세계 195개국이 만장일치로 전 지구 평균기온 상승을 산업혁명 이전(1850~1900년 평균) 대비 2°C보다 훨씬 아래로 유지하고, 나아

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

가 1.5°C 아래로 억제하기 위해 노력해야 한다는 목표를 설정하게 되었다[1]. 국제사회 및 세계 각국의 탄소중립 노력 가속화와 함께 세계 11위(‘17년 기준) 온실가스 다배출국으로서 한국의 책임이 부각되고 있으며, 우리나라는 국제사회의 기후변화 노력에 동참하기 위해 LEDS (Long-term low greenhouse gas Emission Development Strategies, 장기저탄소발전전략) 수립을 결정하여 5대 기본방향과 부문별 추진 전략이 포함된 ‘대한민국 2050 탄소중립 전략’을 마련하였다. 아울러 국가 온실가스 감축목표(NDC, Nationally Determined Contribution)는 기후변화 파리협정에 따라 당사국이 스스로 발표하는 것으로, 2030 NDC는 탄소중립의 중간 목표이다. 세계 주요국은 탄소중립 선언 후 NDC를 상향하고 있으며, 우리나라도 기후위기의 심각성, 국제사회 구성원으로 역할 등을 종합적으로 고려하여 2030 국가 온실가스 감축목표를 상향하였다[2].

한편 시멘트 업종의 온실가스 배출량은 39백만톤/년(‘19년 기준) 수준으로 국내 산업계 배출량의 약 11%를 차지하는 이산화탄소 다배출 산업이다. 시멘트산업에서 CO₂ 배출량 감축을 위한 수단으로 원료 및 연료전환, 기기 및 공정 효율 개선 등을 통해 클링커 제조단계의 CO₂ 배출량을 감축하는 방법과 혼합시멘트의 사용 확대 및 CCUS 기술 적용을 들 수 있다[3-5].

따라서 본 연구에서는 시멘트 산업에서의 온실가스 배출 저감을 위해 정유공장 순환유동층 보일러 연소 과정에서 부산되는 탈황석고(DG, Desulfurization gypsum)에 직접 광물탄산화 기술을 적용하여 제조한 탄산화물(CCMs, Carbondioxide conversion capture materials)의 시멘트 혼합재 적용 가능성에 대해 검토하고자 하였다. 아울러 탈황석고 및 탄산화물의 혼합비율을 제어하여 모르타르를 제조, 물성 및 내구성을 일반 포틀랜드 시멘트를 사용한 모르타르의 특성과 비교·검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 국내 H 정유사 순환 유동층 연소 보일러(CFBC, Circulation Fluidized Bed Combustion)에서 부산되는 탈황석고와 직접 광물탄산화 기술을 적용하여 제조한 탄산화물을 사용하여 시멘트 혼합재 적용 가능성을 검토하고자 하였다. 탄산화물은 정유사 탈황석고와 이산화탄소를 반건식 직접 광물탄산화 반응시켜 제조한 것을 사용하였다.

탈황석고 및 탄산화물의 기초 특성 분석을 위해 화학 성분 및 입도 분석, 분말도 측정 및 미세구조 관찰을 실시하였다. 화학성분 분석을 위해 유도결합 플라즈마 분광 분석기(ICP-OES 8300, Perkin Elmer사, USA)를 사용하

Table 1
Mixture Proportions of mortar with DG and CCMs (Unit: wt.%)

No.	Type	w/b	b/c	OPC	DG	CCMs
1	Ref.			100	-	-
2	DG-5%			95	5	-
3	DG-10%			90	10	-
4	DG-15%			85	15	-
5	DG-20%	0.5	3.0	80	20	-
6	CCMs-5%			95	-	5
7	CCMs-10%			90	-	10
8	CCMs-15%			85	-	15
9	CCMs-20%			80	-	20

였으며, 입도분석기(PSA, LA-950V2, Horiba사, JAPAN) 및 주사전자현미경(SEM, SM300, Topcon사, JAPAN)를 이용하여 각 시료의 주요 입도 분포 분석 및 미세구조 관찰을 실시하였다. 아울러 시료의 분말도는 KS L 5106(공기 투과 장치에 의한 포틀랜드 시멘트의 분말도 시험 방법)에 준하여 측정하였다.

Table 1에서와 같이 탈황석고와 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용 가능성을 검토하기 위하여 각 시료의 혼합량을 0%(Ref.), 5%, 10%, 15%, 20%로 제어한 후 모르타르 시편 제작 및 물성 측정을 실시하였다. 모르타르는 KS L ISO 679(시멘트의 강도 시험방법) 및 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 준하여 시편 제작 및 플로우와 재령별 압축강도를 측정하였으며, 이를 통해 탈황석고와 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용시 물성 변화를 검토하고자 하였다.

제조한 모르타르 시편을 활용하여 동결융해 후 압축강도, 축진 탄산화 깊이 측정을 실시하여 탈황석고와 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용시 내구성 분석을 실시하였다. 동결융해 후 압축강도는 제작한 시편을 28일간 수중 양생한 후, KS F 2456(급속 동결 융해에 대한 콘크리트의 저항 시험방법) 방법 B(기중 급속 동결 후 수중 융해 시험방법)에 준하여 진행하였다. 동결융해의 1 cycle은 4°C에서 영하 18°C까지 온도를 낮춰 동결 후, 다시 4°C로 융해시키는 것으로 하며, 이 과정을 총 100 cycle로 고정하여 시험하였다. 이후 KS L ISO 679(시멘트-시험방법-강도 측정) 규격에 따라 압축강도 측정을 실시하였다. 아울러 KS F 2584(콘크리트의 축진 탄산화 시험방법) 규격에 준하여 축진 탄산화 시험을 진행하였으며, 재령 28일의 시험체를 온도 약 20°C, 습도 60%, 이산화탄소 농도 5%의 환경의 챔버에 정치시켜 탄산화를 진행했다. 이후 3, 7, 14, 28, 56일에 시험체의 탄산화 깊이를 측정하였다. 탄산화 깊이의 측정은 시험체를 할렬하고 페놀프탈레인 1% 용액을 할렬면에 분무기로 분사한 후 표면으로부터 적자색으로 변색된 구간까지의 깊이를 총 6점 측정하여 0.5 mm 단위로 평균값을 계산하였다.

Table 2
Chemical composition of DG and CCMs (Unit: wt%)

	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	LOI
DG	49.9	32.8	4.3	0.94	0.78	0.52	0.40	0.32	0.05	9.4
CCMs	43.7	29.7	2.5	0.78	0.69	0.44	0.22	0.13	0.02	21.4

3. 실험 결과

3.1. 원료 특성 분석

국내 H 정유사 순환 유동층 연소 보일러에서 부산되는 탈황석고와 직접 광물탄산화 기술을 적용하여 제조한 탄산화물을 사용하였으며, Table 2에서와 같이 주성분은 CaO 및 SO₃로 검출되었다. 아울러 탈황석고 대비 탄산화물의 강열감량이 대폭 증가(9.4 → 21.4 wt%)한 것으로 나타났으며, 이는 탈황석고의 CaO와 직접 광물탄산화 반응하여 생성된 CaCO₃(~ 650~ 800°C) 결정의 열분해에 의한 것으로 판단되었다[6,7].

입도 분석기를 이용한 원료의 입도 분석 결과, 탈황석고 및 탄산화물의 평균 입자 크기는 각각 8.28 μm, 9.50 μm로 나타났으며, 이는 탈황석고의 직접 광물탄산화 반응에

따라 CaCO₃ 결정이 생성되어 평균 입자 크기가 소폭 증가한 것으로 추정되었다(Fig. 1). 아울러 공기 투과 장치를 사용한 원료의 분말도 측정 결과 탈황석고 3,320 cm²/g 및 탄산화물 3,600 cm²/g으로 나타났다. 즉 CaCO₃ 결정 생성에 따른 탈황석고의 비표면적 증가로 추정되었으며 입도 분석 결과와 유사한 경향을 나타내는 것으로 판단되었다. 주사전자현미경을 사용한 탄산화물의 미세구조 관찰 결과, 불균일한 직사각형 또는 마름모꼴 형상의 CaO 입자에 CO₂가 반응하여 CaCO₃ 결정이 생성된 것으로 추정·관찰되었다(Fig. 2).

3.2. 탈황석고 및 탄산화물 혼합 모르타르 특성 분석

탈황석고 및 탄산화물 혼합 모르타르의 물리적 특성을 검토하기 위하여 모르타르 플로우 및 압축강도 측정시험을 실시하였다. Table 3에서와 같이 탈황석고 및 탄산화물을 시멘트 혼합재로 활용할 경우, 원료의 혼합량이 증가할수록 플로우는 감소하는 것으로 나타났다. 아울러 탄산화물 대비 탈황석고의 플로우 감소폭이 더욱 큰 것으로 나타났으며 이는 탈황석고에 존재하는 미반응 CaO가 혼합수와 급결 반응하여 나타난 결과로 판단되었다.

탈황석고 및 탄산화물 혼합 비율별 모르타르 강도 특

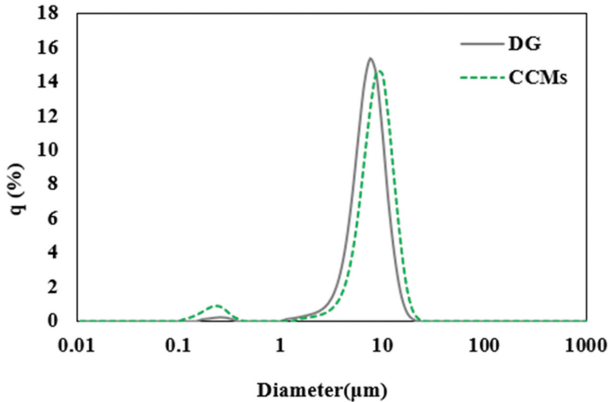
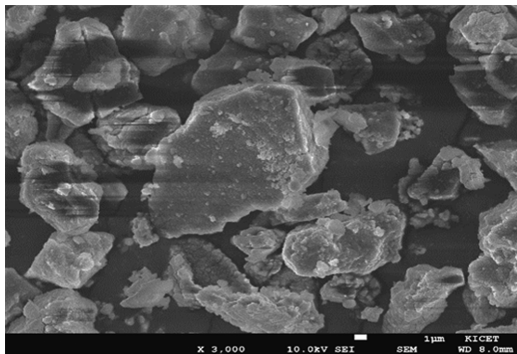


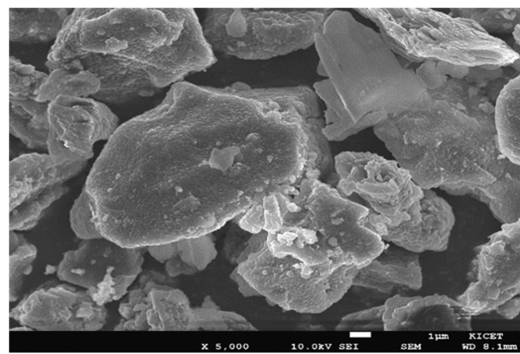
Fig. 1. Particle size distribution of DG and CCMs.

Table 3
Mortar flow of different DG and CCMs mixture ratio (Unit: mm)

	0%	5%	10%	15%	20%
DG	212	200	192	183	168
CCMs	206	199	195	195	190



(a) DG



(b) CCMs

Fig. 2. SEM images of DG and CCMs.

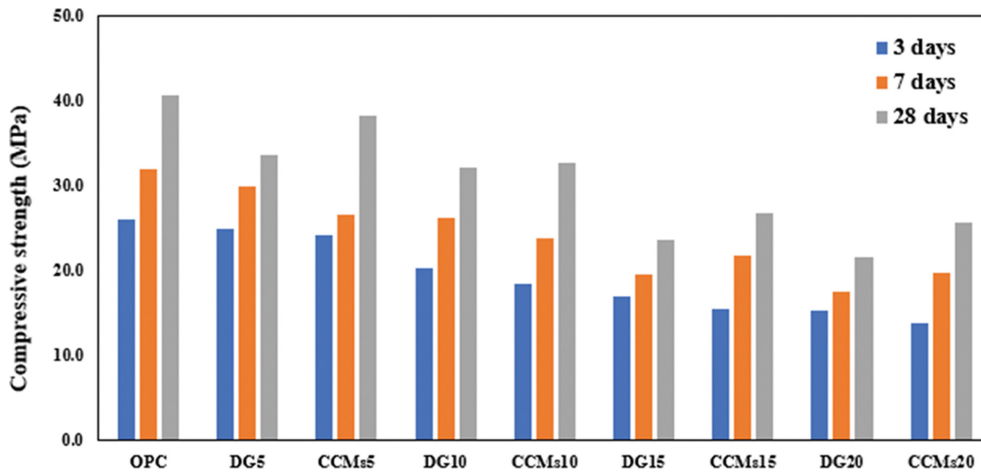


Fig. 3. Compressive strength test results of different DG and CCMs mixture ratio.

Table 4
Mortar flow of different DG and CCMs mixture ratio (Unit: mm)

	OPC	D5	D10	D15	D20	C5	C10	C15	C20
Ref.	40.7	33.6	32.1	25.7	21.7	41.9	39.1	33.4	25.6
CS*	40.5	31.3	29.5	21.6	15.8	38.3	32.8	26.8	19.2
Ratio**	99.5	93.2	91.9	84.0	72.8	91.4	83.9	80.2	75.0

*Compressive strength after freezing-thawing test.

**CS/Ref. × 100

D: Desulfurization gypsum (DG) C: carbondioxide conversion capture materials (CCMs)

성을 비교하여 원료의 시멘트 혼합재로서 적용성 평가를 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 탈황석고 및 탄산화물 혼합 모르타르의 압축강도는 재령 3, 7, 28 일에 측정하였으며 이때 OPC 100 % 조건(Ref.)에서의 압축강도는 각각 26.0, 31.9 및 40.7 MPa로 나타났다. 3 일 재령 탈황석고 혼합비율별 모르타르 압축강도는 각각 25.1, 20.3, 17.0 및 15.4 MPa로 나타났으며, 탄산화물 혼합비율별 모르타르 압축강도는 각각 24.3, 18.4, 15.5 및 13.8 MPa로 나타났다. 즉, 탈황석고 및 탄산화물의 혼합비율이 증가할수록 3일 재령 압축강도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 탄산화물 대비 탈황석고를 시멘트 혼합재로 사용할 경우 초기강도가 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탈황석고에 존재하는 미반응 CaO가 혼합수와 급결반응하여 Portlandite(Ca(OH)₂) 등의 수화물이 생성된 결과로 판단되었다. 아울러 28일 재령 탈황석고 혼합비율별 모르타르 압축강도는 각각 33.6, 32.1, 23.6 및 21.7 MPa로 나타났으며, 탄산화물 혼합비율별 모르타르 압축강도는 각각 38.3, 32.8, 26.8 및 25.6 MPa로 나타났다. 즉 초기강도와 마찬가지로 탈황석고 및 탄산화물의 혼합비율이 증가할수록 28일 재령 압축강도는 감소하는 경향을 나타내었으나, 탈황석고 대비 탄산화물을 시멘트 혼합재로 사용할 경우 장기강도가 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄산화물에

존재하는 CaCO₃의 미세공극 충전 효과 등에 의한 것으로 판단되었다[8].

동결융해 후 압축강도 시험 진행을 위해 40×40×160 mm 크기의 탈황석고 및 탄산화물 혼합 모르타르 시편을 제작하고 20±1°C로 제어된 항온수조에서 28일간 수중 양생하였다. 재령 28일의 시편을 “KS F 2456 방법 B”에 준하여 100 cycle 기준 동결융해 후 압축강도를 측정하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 시험 결과 OPC 시편의 동결융해 전후 압축강도는 유사한 것으로 나타났다. 그러나 탈황석고와 탄산화물을 혼합한 모르타르의 동결융해 후 압축강도는 혼합재의 혼합량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 아울러 탈황석고의 혼합량이 증가할수록 동결융해 후 압축강도 감소폭이 더욱 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 시멘트의 수화반응 초기에 탈황석고에 존재하는 미반응 CaO의 급결 현상 등으로 인해 C-S-H 등의 시멘트 수화물이 치밀하게 생성되지 못한 결과로 판단되었다[9,10].

탈황석고와 탄산화물 혼합 모르타르의 탄산화 저항성을 평가하기 위해 40×40×160 mm 크기의 탈황석고 및 탄산화물 혼합 모르타르 시편을 제작하고 20±1°C로 제어된 항온수조에서 28일간 수중양생하였다. ‘KS F 2548’에 준하여 촉진 탄산화 시험을 진행하였으며, 재령 28일의 시편을 20°C-60%R.H., CO₂ 5 %로 제어된 챔버

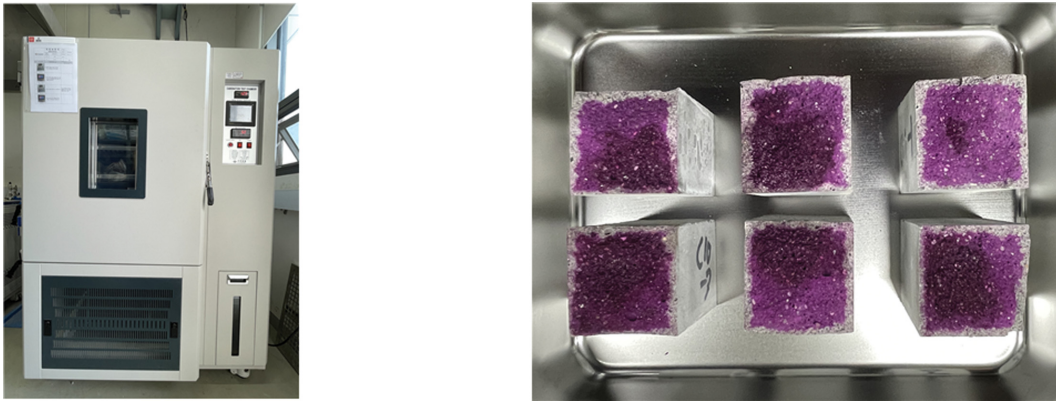


Fig. 4. Test equipment and accelerated carbonation depth test result.

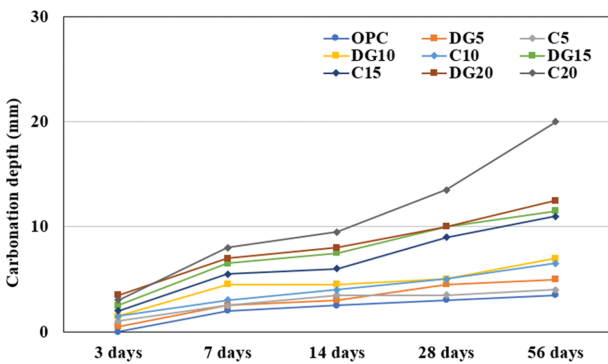


Fig. 5. Accelerated carbonation depth test result of different DG and CCMs mixture ratio.

에 정치시켜 탄산화를 진행하였다(Fig. 4 참조). 이후 3, 7, 14, 28, 56일에 시편의 탄산화 깊이를 측정하였다. 탄산화 깊이의 측정은 시험체를 할렬하고 페놀프탈레인 1% 용액을 할렬면에 분무기로 분사한 후 표면으로부터 적자색으로 변색된 구간까지의 깊이를 총 6점 측정하여 0.5 mm 단위로 평균값을 내었다. Figure 5에서와 같이 탈황석고 및 탄산화물 혼합량이 증가할수록 탄산화 깊이 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 아울러 탄산화물 20% 혼합 모르타르를 제외하고 탈황석고 대비 탄산화물을 혼합할 경우 탈황석고 대비 탄산화 깊이가 낮게 나타났다. 이는 탄산화물에 존재하는 CaCO₃의 미세공극 충전 효과 및 탈황석고의 미반응 CaO로 인한 시멘트 수화물 차이에 기인한 것으로 판단되었다[11].

4. 결 론

본 연구에서는 정유사에서 부산되는 탈황석고와 직접 광물탄산화 반응을 통해 제조한 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용 가능성을 검토하고자 하였으며, 이를 위해 원료의 화학성분, 입도, 분말도 분석 및 미세구조 관찰을 실

시하였다. 아울러 탈황석고 및 탄산화물의 혼합비율을 제어하여 모르타르를 제조, 플로우, 압축강도 등의 기초 물성 및 동결융해 후 압축강도, 촉진 탄산화 깊이 등의 내구성을 측정하였으며, 상기 분석을 통한 연구 결과는 다음과 같다.

1) 화학성분 분석 결과, 탈황석고 및 탄산화물의 주성분은 CaO 및 SO₃로 검출되었으며, 탈황석고 대비 탄산화물의 강열감량이 대폭 증가(9.4 → 21.4 wt%)한 것으로 나타났다. 이는 탈황석고의 CaO와 직접 광물탄산화 반응하여 생성된 CaCO₃ 결정의 열분해에 의한 것으로 판단되었다.

2) 원료의 입도 분포 측정 결과, 탈황석고의 직접 광물탄산화 반응으로 인해 생성된 CaCO₃의 영향으로 평균 입자 크기가 소폭 증가(8.28 → 9.50 μm)한 것으로 나타났으며, 비표면적 또한 소폭 증가(3,320 → 3,600 cm²/g)한 것으로 나타났다.

3) 탈황석고 및 탄산화물 혼합비율별 모르타르의 기초 물성 측정 결과, 원료의 혼합량이 증가할수록 작업성 및 압축강도가 감소하는 것으로 나타났다. 작업성의 경우 탈황석고에 존재하는 미반응 CaO의 급결 반응으로 인해 탄산화물 대비 탈황석고의 플로우 감소폭이 더욱 큰 것으로 나타났다. 아울러 초기강도는 탈황석고가 높게, 장기강도는 탄산화물이 높게 나타났다. 이는 탈황석고에 존재하는 미반응 CaO의 수화물 생성 차이 및 탄산화물에 존재하는 CaCO₃의 미세공극 충전 효과에 따른 것으로 판단되었다.

4) 탈황석고 및 탄산화물 혼합비율별 모르타르의 내구성 측정 결과, 혼합재의 혼합량이 증가할수록 내구성은 감소하는 것으로 나타났으며, 탈황석고 대비 탄산화물 혼합 모르타르의 내구성이 보다 양호하게 나타났다. 이는 기초물성 측정 결과와 유사한 경향으로, 탈황석고의 미반응 CaO로 인한 시멘트 수화물 차이 및 탄산화물에 존재하는 CaCO₃의 미세공극 충전 효과에 기인한 것으로 판단되었다.

5) 상기 결과들을 바탕으로 탈황석고 및 탄산화물을 시멘트 혼합재로 적용할 수 있을 것으로 판단되며, 향후 콘크리트 2차제품 등 다양한 시멘트 건설소재로 활용하여 시멘트 산업에서의 이산화탄소 저감에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부의 규제자유특구혁신사업육성 지원에 의한 연구임.

References

- [1] L. Chen, G. Msigwa, M. Yang, A.I. Osman, S. Fawzy, D.W. Rooney and P.S. Yap, "Strategies to achieve a carbon neutral society: a review", *Envi. Che. Letters.* 20 (2022) 2277.
- [2] J.R. Song and C.H. Kim, "A study on strategies of public R&D to achieve national carbon neutrality: Focusing on the implications of the Republic of Korea", *Asian J. Inno. Pol.* 11 (2022) 3.
- [3] W.T. Kwon, "Carbon neutrality and the technology for the application of waste synthetic resin in the cement industry", *Kor. Rec. Const. Res. Inst.* 16 (2021) 45.
- [4] Y.K. Kong, S. Ruan and K. Kurumisawa, "Recycling of calcined carbonated cement pastes as cementitious materials: Proposed CCUS technology for calcium looping", *J. Env. Che. Eng.* 10 (2022) 1.
- [5] S.H. Kim and J.P. Hwang, "The CO₂ emission in the process of cement manufacture depending on CaO content", *JKCI* 25 (2013) 365.
- [6] S.W. Lee, Y.J. Kim, Y.H. Lee, H.U. Guim and S.M. Han, "Behavior and characteristics of amorphous calcium carbonate and calcite using CaCO₃ film synthesis", *Mat. Des.* 112 (2016) 367.
- [7] Y.C. Choi and S.W. Yoo, "Characteristics of carbon capture by the accelerated carbonation method of circulating fluidized bed combustion ash", *J. Korea Inst. Struct. Maint. Insp.* 25 (2021) 165.
- [8] S.R. Klaus, J. Neubauer and F. Goetz-Neunhoeffler, "Hydration kinetics of CA₂ and CA-Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement", *Cem. Conc. Res.* 43 (2013) 65.
- [9] P. Reiterman, O. Holcapek, O. Zobal and M. Keppert, "Freeze-thaw resistance of cement screed with various supplementary cementitious materials", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 58 (2019) 66.
- [10] S.W. Cha, S.E. Lee, W.J. Lee and Y.C. Choi, "Effect of carbonation curing on the hydration properties of circulating fluidized bed boiler ash", *J. Rec. Const. Resources* 11 (2023) 324.
- [11] S.M. Jeong, W.H. Yang and D.C. Park, "An experimental study on the carbonation depth of cemen paste using carbonation reaction accelerator", *J. Rec. Const. Resources* 11 (2023) 349.