

초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 양생  
Treating of Cement Curing with Supercritical Fluid Carbon Dioxide

이재민, 신태욱, 박광현, 황주호  
경희대학교  
경기도 용인시 기흥읍 서천1

요 약

시멘트 양생의 주요 반응으로 포틀랜드이트( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )의 형성과 calcium silicate hydrates (CSH)의 형성을 들 수 있다. 시멘트는 자연적으로 공기중의  $\text{CO}_2$ 와 반응하여 칼슘 탄화물 ( $\text{CaCO}_3$ ), calcite를 형성한다. 이 반응으로 인하여 시멘트는 화학적으로 안정하고 기계적으로 향상된 성능을 얻을 수 있다. 초임계 이산화탄소(SCCO<sub>2</sub>)에 일반 포틀랜드 시멘트를 반응시키면 탄화반응이 매우 가속되었다. 실험 시편의 XRD 분석을 통하여 탄화반응의 가속과 압축 강도 시험을 통하여 기계적 특성의 향상을 확인할 수 있었다.

Abstract

The main curing reactions of a portland cement are the formation of portlandite,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and calcium silicate hydrates, CSH. In nature, the cement extracts  $\text{CO}_2$  from air and convert the calcium hydroxide and CSH to calcium carbonate( $\text{CaCO}_3$ ), calcite. By this process, chemically stable and mechanically enhanced cement is formed. By exposing an OPC to supercritical  $\text{CO}_2$  (SCCO<sub>2</sub>), the carbonate reaction was greatly accelerated. XRD analysis of experimental sample showed the acceleration of carbonate reaction and the test of compressive strength showed the mechanical enhancement.

1. 서 론

원자력발전에서 있어 부산물인 폐기물 중 중저준위 방사성폐기물은 고화 과정을 거쳐 최종처분하게 된다. 방사성 폐기물의 고화의 방법에는 시멘트고화, 아스팔트고화 및 유리화 등이 있다. 이 중 시멘트고화는 공정의 용이성 및 경제성의 이유로 지금까지 국내 원자력발전소에서 널리 이용되었

다. 그러나 시멘트 고화 공정에 있어서 폐수지의 경우, 폐수지 자체의 특성으로 균열 등의 문제가 발생하고 있으며 봉산폐액 고화체의 경우 봉산이 시멘트의 수화를 방해하여 고화가 지연되는 현상이 발생하고 있다[1],[2]. 이러한 결점을 보완하기 위하여 시멘트 고화 공정에 있어 초임계 CO<sub>2</sub>가 도입되고 있다. 초임계 CO<sub>2</sub>는 기체처럼 유동성이지만 액체와 같은 수준의 밀도를 갖고 있기 때문에 고체내부를 쉽게 이동하며, 동시에 용해물을 운반하는 특성이 있다[3]. 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 시멘트 고화 공정은 압력용기에 시멘트 시편을 넣은 후 이산화탄소 기체를 초임계상태에 이를 때까지 압축시키고 적당한 온도로 가열하여 일정시간 지속시키면 초임계 CO<sub>2</sub>가 시멘트 내의 수분을 제거하며 경화를 가속시키게 된다.

초임계 CO<sub>2</sub>는 포틀랜드 시멘트의 탄화작용과 수분, 기공 및 pH의 감소를 가속시키는 역할을 하는 것으로 알려졌다. 대부분 시멘트의 pH는 대기에서 자연적으로 탄화가 될 때까지 매우 높고 (13.8) 큰 구조물의 완벽한 탄화를 위해서는 대기 상태에서는 수세기가 걸린다. 시멘트는 수분이 대기로부터의 CO<sub>2</sub>에 의해 다공을 막기 때문에 천천히 굳지만, 침투력이 있는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해 수분이 다공 밖으로 쉽게 나오게 된다. 압축시험에서 초임계 CO<sub>2</sub> 공정을 거친 제품이 그렇지 않은 것보다 두배 가까운 강도를 지니고 있음이 입증되고 낮은 투수능 및 화학적 안정성 등의 방사성 폐기물 고화체로서 가져야할 우수한 특성을 지닌 것으로 밝혀졌다. 초임계 고화후 pH는 7근 처로 낮아져 고알칼리 저항 재료를 사용하지 않아도 되는 장점이 있다.[4],[5]

## 2. 본 문

### 2.1 초임계 유체의 특성 및 초임계 장치

초임계 유체는 많은 상업적인 공정에서 용매로 사용되며 커피 내 카페인 추출, 담배에서 니코틴 제거, 발전소에서 오일추출 등을 들 수 있다. 용매로써의 초임계 유체의 장점은 기체와 액체의 특성을 혼합한 점이다. 초임계 유체는 액체 성질과 같은 높은 밀도를 가지며 기체성질의 점성이나 확산 성질을 지녀 미세 공극으로의 이동이 용이하다. 이산화탄소는 여러 환경적, 경제적 이유로 큰 규모의 처리공정에 탁월하다. 이산화탄소는 비독성이며 불용성이고 값이 싸다. 이산화탄소는 -78.5℃, 1atm(14.696psi)에서는 고체 상태로, 20℃, 1atm에서는 기체로, 50atm(734.8), 20℃에서는 액체 상태로 존재한다. 72atm(1,058psi), 31℃ 이상에서는 초임계유체가 된다. 기체처럼 유동하지만 액체와 같은 수준의 밀도를 갖고 있기 때문에 고체 물질을 관통하면서 동시에 용해물을 운반하는 특성이 있다.[6]

초임계 반응기는 공급 CO<sub>2</sub> 저장조, 부스터, 반응용기, 분리기, 폐기물 수거 저장조로 구성된다. 공급 CO<sub>2</sub> 저장조는 반응용기 내 초임계 CO<sub>2</sub>를 충분히 공급할 수 있는 양이 저장되어 있고, 부스터는 반응용기에 적정 압력을 걸어 주며, 반응 용기에 히터가 붙어 있어 반응 온도를 조절한다. 반응 용기내부에는 회전망이 있어 초임계 CO<sub>2</sub>와 시멘트와의 반응을 촉진하고, 부산물인 물을 시

멘트에서 분리한다. 분리기내에는 감압 장치가 설치되어 물과 CO<sub>2</sub>를 서로 분리한다. 분리된 CO<sub>2</sub>는 펌프로 가압되어 재사용된다.

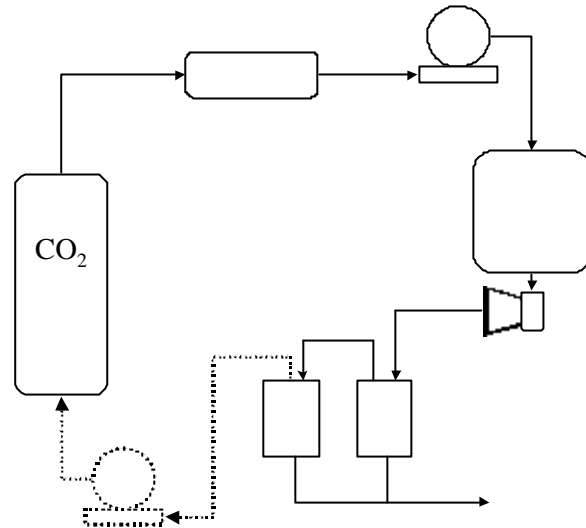


그림 1. 초임계 시멘트 반응 장치 구성도  
(점선은 개발중)

## 2.2 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화연구 현황

외국의 경우 초임계 유체를 이용한 시멘트의 고화 및 방사성핵종 제거 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국의 경우 초임계 공정의 특허를 확보한 상업용 플랜트 설계 및 건설회사가 설립된 상태이다. 각각의 연구 및 상업용 회사의 사례는 다음과 같다. 미국의 Los Alamos National Laboratory에서는 초임계 이산화탄소에서 시멘트 고화에 대한 연구를 수행하고 있다. 자연적인 탄화 반응의 가속을 위해 그리고, 시멘트 고화 폐기물들의 나쁜 특성들을 좋게 바꾸기 위하여 초임계 CO<sub>2</sub> 유체를 이용하였다. 즉, 초임계 이산화탄소에 포틀랜드 시멘트를 노출시킴으로써, 탄화 반응이 크게 가속된다는 것을 발견하였다. 초임계 시멘트의 제조는 초임계 유체를 추출 용기로 보내 처리된 시멘트와 접촉시켜 만든다. 이때 유기 혼합물과 물은 시멘트로부터 추출되며, 이산화탄소 속에서 용해된다. 추출 용기로 유입되는 이산화탄소의 유체는 처리되어, 다시 깨끗하고 건조한 이산화탄소로 되어 계속 시멘트에 공급된다. 비록 물이 0.2-0.5물 % 정도로 녹지만[4], 연속적인 장치에 의해서 상대적으로 짧은 시간에 많은 양의 물을 제거하게 된다. 추출용기와 분리 용기에서 CO<sub>2</sub>내 불순물은 분리기의 바닥에 침적된다. 분리기의 상부에 존재하는 이산화탄소 기체는 깨끗한 상태로 존재하며, 저장용기로 다시 들어가기 전에 냉각기에 의해서 액화된다. 이러한 재순환 시스템에서는 2차 폐액이 발생하지 않는다. 분리된 오염 물질들은 분리기에서 응축되며, 폐기물의 부피를 줄인다.

초임계 유체를 이용한 상업용 회사로는 미국의 Supramics사를 들 수 있다. 현재 관련 기술의 특

허를 보유하고 있고 초임계를 이용한 다양한 공정을 개발하였는데 상업화된 공정은 다음과 같다.

㉠ 초임계 CO<sub>2</sub> 가공 시멘트

제조된 시멘트 모양이 원래의 알칼리성을 중화시켜주는 초임계 상태의 CO<sub>2</sub>에 노출되면, CO<sub>2</sub>는 시멘트내의 CaOH를 CaC 와 물로 변환시키고 높은 압력에 의해 다공 혹은 모세관을 따라 결정들을 정렬시키고, 이로 인해 시멘트는 균질성, 강도, 결합력 등이 향상된다.

㉡ 초임계 강화 시멘트

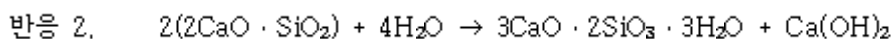
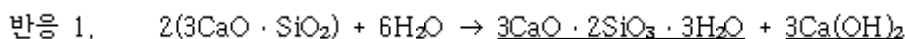
기존 시멘트의 강도를 높이고 투수성을 거의 없앴다. 단순하고 저렴한 이 공정은 강도를 매우 높이고, 충격을 완화시키는 패널 등을 생산하는데 사용된다. 아주 적은 에너지가 필요한 점을 제외하곤 압력솥의 원리와 매우 비슷하다. 고가의 화학적 거품형태의 시멘트보다는 저렴한 압축 공기 거품형태의 시멘트를 사용한다. 일단 주조 혹은 사출 과정을 거친 판은 공정을 거치면서 시멘트내의 다공과 모세관이 붕괴되고, pH를 거의 7에 가깝게 떨어뜨린다. 이런 pH치는 경제성과 관련이 된다. 비싼 알칼리 저항성이 있는 유리 혹은 플라스틱 코팅 유리섬유 보다는 보통의 강화 E-glass를 사용할 수 있다.

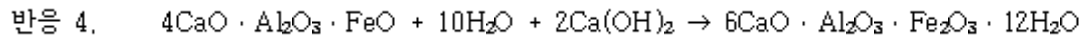
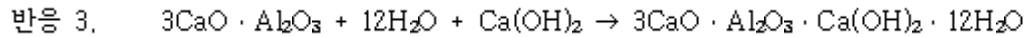
㉢ 초임계 혼합폐기물 시멘트 드럼 안정화 공정

혼합 시멘트 방사성 폐기물의 영구처분을 위해 사용되는 공법이 있다. 이 공법은 현재 Los Alamos 국립 연구소에서 개발중이며 실증규모 시험에서 효율성이 입증되었다. 간단하고 저렴한 이 공정은 영구적이다. 플루토늄과 트리클로에틸렌등을 포함하고 있는 혼합 폐기물 드럼은 적절한 조치를 받게 되고 가능한 모든 반응에 대해 반 영구적 안전성을 갖는다. 혼합 시멘트 폐기물을 담고 있는 드럼은 폐쇄된 반응로에 놓여지고, 그곳으로 CO<sub>2</sub>가 주입된다. 온도와 압력이 임계점 이상으로 올라가고 콘크리트내의 반응을 가속화 시키기 위해 드럼의 온도를 올린다. 대부분의 공극 등은 제거되고 콘크리트는 CaC로 변환된다. 투수성은 기본적으로 0에 가깝게 줄어들고 장전성 또한 최대가 된다.

### 2.3 시멘트의 경화과정

시멘트가 물과 혼합된 후 수화반응은 용액상 반응과 고체상 반응에 의해 이루어지는데 시멘트 구성 성분의 용해도가 낮아 주로 가수분해에 의해 생성된 이온들의 결합하여 침전하게 된다. 이러한 주요 반응식은 다음과 같다.[1]



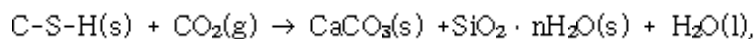
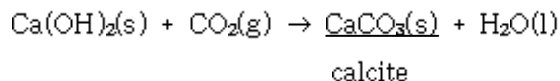


## 2.4 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화

고온 고압의 상태에서 이산화탄소는 먼저 액체 상태로, 다음에 초임계 상태로 된다. 초임계 이산화탄소는 먼저 기체 상태로 확산한 후 다공을 채우게 되고, 물질을 용해시킨 후 운반할 것이다. 이 과정에서 초임계 이산화탄소는 물 분자를 잡고 시멘트 밖으로 밀어 낼 것이다. 화학적으로, 물을 부생성물로 하면서 수산화물을 탄소로 전환시키는 이 탄화과정은 자연적으로도 일어나지만 수천년이 걸릴 것이다. 초임계 이산화탄소는 포틀랜드 시멘트의 탄화 작용과 수분, 다공 및 pH의 감소에 가속적인 역할을 하는 것으로 알려졌다.[4] 부분 시멘트의 pH는 대기에서 자연적으로 탄화가 될 때까지 13.8까지 이른다.[4] 구조물의 완벽한 탄화를 위해서는 대기 상태에서는 수 세기가 걸린다. 시멘트는 수분이 대기로부터의 이산화탄소에 의해 다공을 막기 때문에 천천히 굳지만, 용해력이 있는 초임계 이산화탄소에 의해 수분이 다공 밖으로 쉽게 나오게 된다.

자연적인 탄화 반응의 가속을 위해 시멘트 고화 폐기물들의 쓸데없는 특성들을 바꾸기 위하여 이산화탄소 초임계 유체를 이용하는 것이 본 연구의 목표이다. 이러한 자연적인 탄화반응에는 포틀랜드이트(portlandite,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), calcium silicate hydrates(CSH) 등을 탄산칼슘(calcite,  $\text{CaCO}_3$ )으로의 전환을 포함한다. 사실상 이러한 전환들은 반응체의 입구나 배출구에 대한 방해물이나 기공을 좁히거나 봉쇄하는 역할을 하며 시간에 대한 반응율을 급격히 감소시킨다. 따라서 반응시간의 증가는 장기적으로 시멘트 고화체의 거동을 예측하는데 어려움을 준다. 초임계 이산화탄소에 포틀랜드 시멘트를 노출시킴으로써, 탄화반응이 크게 가속된다는 것을 발견하였다. 이러한 가속화의 이유는 초임계 유체에서의 반응 생성물인 용해도와 같이 새로운 반응물과 탈화학양론으로 인한 연속적인 이용성을 제공하며, 방해요소의 제거를 촉진함으로써 초임계 유체가 시멘트의 미세공극을 쉽게 통과하기 때문이다. 구조와 화학의 변화는 감소된 공극, 침투성과 pH와 마찬가지로 유기혼합물과 유리수의 양을 줄임으로 화학적 안정성을 낳는다. 나아가 이러한 전환은 지상과 지하의 처분장에 있는 방사성핵종의 유동을 감소하는 결과를 예측할 수 있다.

수화반응에 의하여 생성된 CSH(tobermorite)와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite)가  $\text{CO}_2$ 와 반응하는 주요 탄화 반응식은 다음과 같다.[4],[5]



C-S-H : calcium silicate hydrate (tobermorite)

초임계 CO<sub>2</sub>와 반응한 C-S-H(tobermorite)와 Ca(OH)<sub>2</sub>(portlandite)는 탄화반응하여 CaCO<sub>3</sub>(calcite)로 바뀌는데 일반적인 특성 및 형태는 다음 표 1과 그림 2와 같다.

표 1. Calcite의 특성

밀도	2.7 g/cm <sup>3</sup>
경도	3 (Mohs)
입자 형태	사방형 결정 (crystalline rhombohedral)
pH	9
색깔	주로 흰색이나 노랑, 오렌지, 파랑, 분홍, 빨강, 회색, 초록 등을 약간 띤 무색

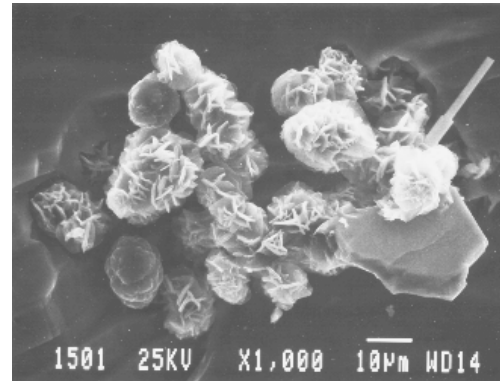


그림 2. Calcite의 형태

### 3. 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 실험

초임계를 이용한 시멘트 고화의 타당성을 평가하기 위하여 실험실 규모의 장치를 개발하여 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화를 수행하였다. 시멘트 시편은 기존 양생 방법과의 비교 평가를 위하여 KS의 압축강도 시험방법(KS-L-5105)에 준하여 제작하였으며, 시편의 크기는 지름 5cm, 높이 10cm의 원통형으로 제작하였다. 시멘트의 경화를 위하여 첨가제를 사용하였으며 첨가제로는 플라이애쉬, 소석회, 무수규산소다를 사용하였다. 실험은 압축강도 측정을 위한 실험과 탄화과정에 의한 성분변화를 관찰하기 위한 실험 그리고 수화과정이 거의 다 일어난 시멘트의 탄화가능성을 보기 위한 실험을 수행하였다.

압축강도 측정을 위한 실험에 있어서 초임계 장치에 불산폐액을 함유하지 않은 시편의 경우 압력용기 속에 120기압, 60℃ 인 상태로 120분간, 폐액을 함유한 경우 120기압, 60℃ 인 상태로 300분간 초임계 이산화탄소와 반응한 후 공기중에서 양생하였으며 일반 양생의 경우 실온 25℃의 공기 중에서 양생하였다. 압축강도 측정은 KS의 압축강도 시험방법(KS-L-5105)에 준하여 실시하였다. 제작한 시멘트 시편의 종류와 특성을 표 2에 나타내었다.

표 2. 제작 시편의 종류

양생 방법	첨가제		소석회	무수규산소다	Fly ash
	폐액함유				
초임계	붕산폐액	×	×	W/C=0.35 A/C =0.10 붕산농도 = 12w/o	×
	물	W/C=0.35 A/C =0.10	×	W/C=0.35 A/C =0.10 붕산농도 = 12w/o	W/C=0.35 A/C =0.14
기존 양생	붕산폐액	×	×	W/C=0.35 A/C =0.10 붕산농도 = 12w/o	×
	물	W/C=0.35 A/C =0.10	×	W/C=0.35 A/C =0.10 붕산농도 = 12w/o	W/C=0.35 A/C =0.14

초임계 이산화탄소와 반응하여 탄화반응이 가속된 시멘트의 구조변화를 평가하기 위하여 SEM 측정에 의한 미세구조 변화 관찰과 XRD 분석을 통하여 성분변화를 측정하였다. 그리고 수화과정 이 거의 다 일어난 시멘트의 탄화 가능성을 평가하기 위한 실험에서는 100일간 공기중에서 양생된 시멘트 시편을 초임계 이산화탄소와 반응시켜 탄화의 유무를 XRD 분석에 의하여 측정하였다. 위 두 실험에서는 시편 제작시 반응실내의 압력은 3000 psi, 반응실 온도는 40℃, 반응시간은 2시간으로 하였으며 반응용기 내 CO<sub>2</sub> 순환을 위하여 500 rpm의 회전날개를 장착하여 반응실 내 이산화탄소의 순환을 용이하게 하였다. 참고로 시멘트 주요구성성분의 XRD 회절각도를 다음 표 3에 나타내었다.

표 3. 시멘트 수화물 및 calcite의 회절각도

수화물	2θ		
Calcite (CaCO <sub>3</sub> )	29.4	38.4	43.14
Gypsum(CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	11.7	20.8	29.2
Portlandite(Ca(OH) <sub>2</sub> )	34.08	18.09	47.12
Ettringite	9.08	15.78	18.91, 32.26
C-S-H(I)	7.07, 29.06	31.94, 49.78	54.98
C-S-H(II)	29.06	9.02, 31.94, 49.78	45.30
C <sub>3</sub> S	34.4	32.2	32.8

\* 자료제공 : 동양중앙연구소

#### 4. 실험결과

압축강도 실험결과 초임계 시멘트가 압축강도면에서 30% 가량 우수한 것으로 나타났다. 압축강도 측정 결과는 다음 표 4와 같다. 양생기간 28일 후 측정한 압축강도 수치는 공기중에서 양생한 시멘트의 경우 약 300 kgf/cm<sup>2</sup> 정도의 압축강도를 나타내었다. 이 수치는 일반적인 시멘트의 압축강도 시험결과와 유사한 값이다. 초임계 이산화탄소와 반응한 시편은 공기중에서 양생한 시편보다 약 30% 높게 나왔으며 14일간 양생한 경우 역시 22% 정도 높게 나왔다. 압축강도 증가의 원인으로는 초임계 이산화탄소와 시멘트 구성물질과의 탄화반응에 있어 시멘트 내의 기공들이 상당 부분 좁혀지거나 봉쇄되었음을 들 수 있다. 시멘트 내의 기공은 시멘트의 압축강도를 결정하는 주요 인자로서 기공의 감소는 압축강도의 증가로 이어진다. 또한 기공의 감소는 우수한 침출 특성을 갖게한다. 이는 처분안전성의 측면에서 방사성폐기물 고화체로서 가져야할 중요한 특성 중의 하나이다. 이러한 기공의 감소 및 탄화물 생성으로 치밀해진 시멘트의 미세구조는 다음에 언급한 시멘트의 SEM 분석 그림을 통하여 알 수 있다. 봉산폐액을 함유한 경우는 초임계 양생의 경우 51.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 수치를 나타냈으며 기존 양생의 경우 거의 균지 않은 상태로 관찰되었다.

표 4. 압축강도 시험결과

시편	압축강도 [kgf/cm <sup>2</sup> ]	양생방법	첨가제	봉산폐액 사용유무	양생기간	비고
1-1	449.2	초임계	소석회	무	28일	초임계 : 120기압, 60°C 120분
1-2	318.3	기존양생	소석회	무	28일	
2-1	450.4	초임계	플라이애쉬	무	28일	초임계 : 120기압, 60°C 120분
2-2	298.6	기존양생	플라이애쉬	무	28일	
3-1	465.0	초임계	무수규산소다	무	14일	초임계 : 120기압, 60°C 120분
3-3	367.1	기존양생	무수규산소다	무	14일	
4-1	51.0	초임계	무수규산소다	유 (12w/o)	14일	초임계 : 120기압, 60°C 300분
4-2	균지 없음 (10이하)	기존양생	무수규산소다	유 (12w/o)	14일	

시멘트의 구성물질의 성분 변화를 알아보기 위하여 XRD 및 SEM 분석을 하였다. XRD 측정 자료와 SEM 측정자료를 그림 3 ~ 그림 8에 나타내었다. 공기중 양생의 경우 양생 후 2일, 28일 경과한 시편을 분석하였으며 이는 각각 그림 3,4와 그림 5,6이다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 고화한 시편의 경우는 그림 7,8에 나타내었으며 탄화반응의 가속에 의하여 공기 중 양생 시편에 비해 Ca(OH)<sub>2</sub>(portlandite)가 감소하고 CaCO<sub>3</sub>(calcite)의 피크가 두드러지게 커짐을 알 수 있다.

SEM 분석에 의하면 그림4는 시멘트 반응물과 물과의 수화반응이 상당히 덜 진행되었음을 알 수 있다. 따라서 그림3의 C<sub>3</sub>S와 portlandite의 비가 그림5의 C<sub>3</sub>S와 portlandite의 비보다 크게 나타나



고 있다. 또한 그림6에서는 수화반응이 상당히 진행 되어 CSH가 짧은 섬유 형태의 결정체로 발달되어 있음을 알 수 있다. 공기중 양생에서도 대기의 이산화탄소와 수화생성물과 반응하여  $\text{CaCO}_3$ (calcite)를 형성하게 되는데 그림3과 그림5의 XRD결과에서 보듯이 그 양은 상당히 미비하다 이는 시멘트 바깥부분의 수화물이 먼저 이산화탄소와 반응하여  $\text{CaCO}_3$ (calcite)가 형성됨으로써 공극이 차단되어 이산화탄소가 내부와 쉽게 반응을 하지 못하기 때문이다.

반면에 초임계 상태에서 반응시킨 시편의 SEM과 XRD 분석 결과를 보면 먼저 그림8에서 보듯이 부분적으로 탄화반응이 이루어지지 않은 CSH등의 수화물이 관찰되어지나  $\text{CaCO}_3$ (calcite)에 의한 결정성분이 많이 관찰되고 있다. XRD분석에 의하면 portlandite의 양이 상대적으로 크게 감소한 반면에  $\text{CaCO}_3$ (calcite)의 피크가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 시멘트 경화 초기에 초임계 유체인 이산화탄소와의 탄화반응이 그 만큼 촉진 되었음을 알 수 있다. portlandite은 육각 판상모양의 결정체로서 수화반응 방해 및 균열을 초래하므로 경화 초기의 탄화반응에 의한 portlandite의 양적 감소는 시멘트 고화체의 건정성에 상당히 좋은 영향을 미친다고 할 수 있다.

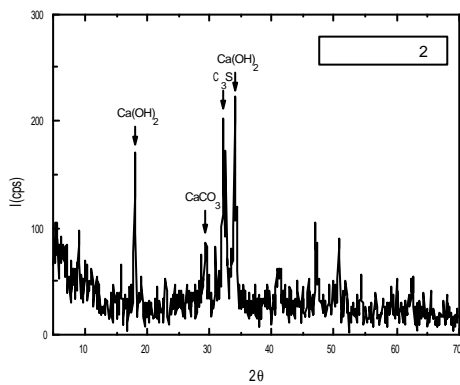


그림 3. 공기중 양생 2일 후 XRD 분석

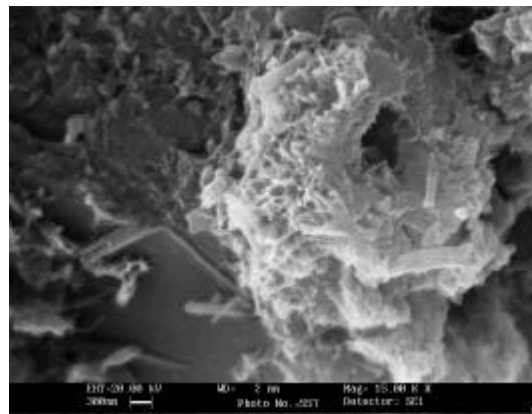


그림 4 공기중 양생 2일 후 SEM 분석

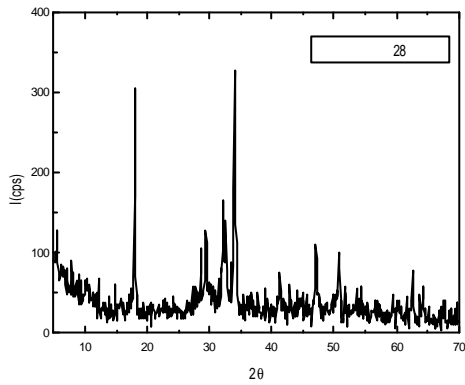


그림 5 공기중 양생 28일 후 XRD 분석

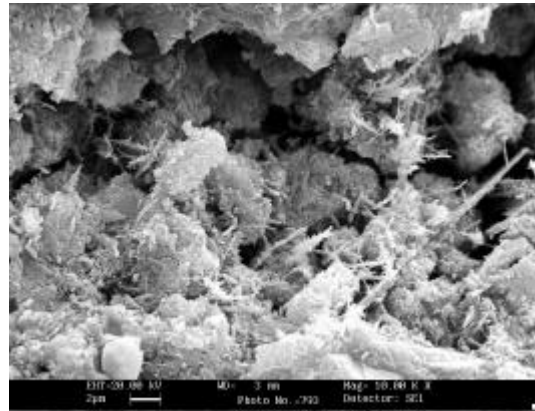


그림 6. 공기중 양생 28일 후 SEM 분석

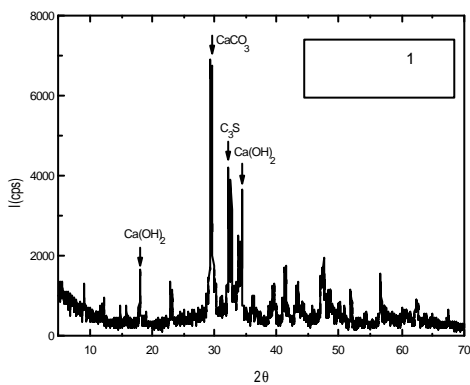


그림 7. 공기중 양생 1일 후 초임계  
반응시편 XRD 분석

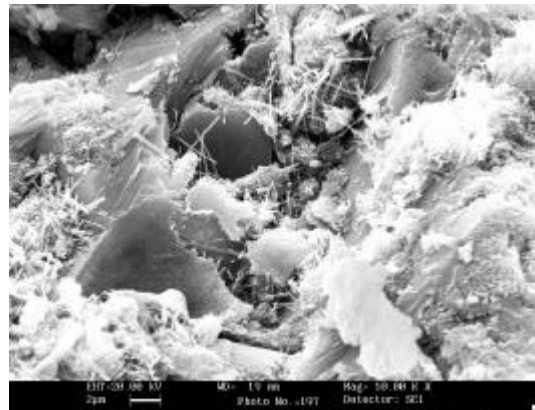


그림 8. 공기중 양생 1일 후 초임계  
반응시편 SEM 분석

다음은 공기중에서 100일간 양생하여 수화과정이 상당히 일어난 시멘트 시편의 탄화 가능성을 평가한 실험 결과이다. 이 역시 탄화반응의 가속에 의하여 공기중 양생 시편에 비해  $\text{Ca(OH)}_2$ (portlandite)가 감소하고  $\text{CaCO}_3$ (calcite)의 피크가 두드러지게 커짐을 알 수 있다.

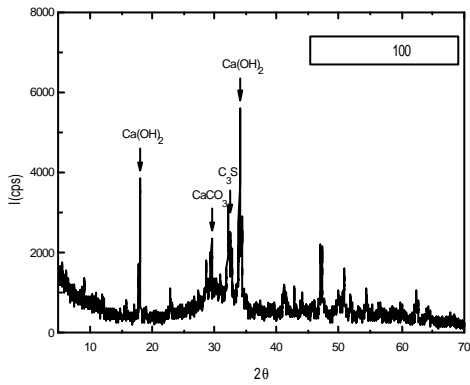


그림 9. 공기중 양생 100일 후 XRD 분석

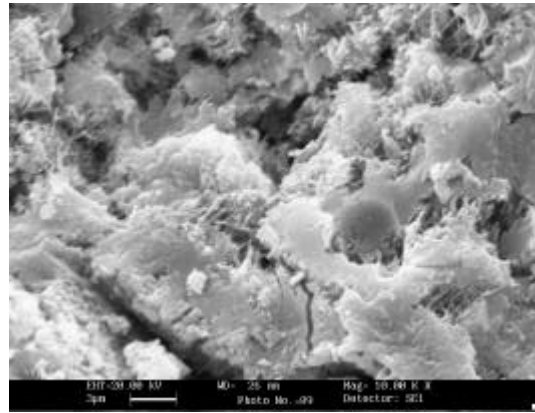


그림 10. 공기중 양생 100일 후 SEM 분석

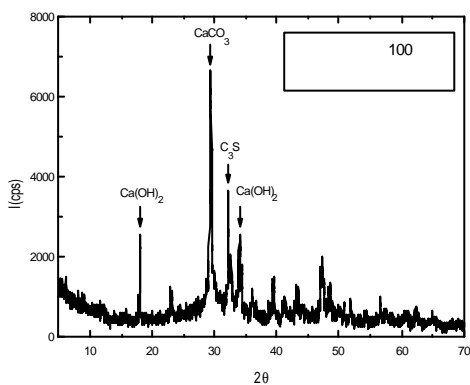


그림 11. 공기중 양생 100일 후 초임계 반응 시편 XRD 분석

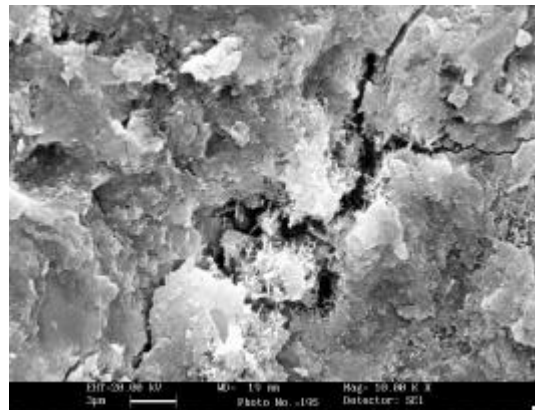


그림 12. 공기중 양생 100일 후 초임계 반응 시편 SEM 분석

그림9와 10은 100일 동안 공기중에서 양생한 시편에 대한 XRD, SEM 분석의 결과이다. 100일 동안 양생한 시편 또한 탄화반응에 의한  $\text{CaCO}_3$ (calcite)의 양은 미비하고 상당량의 portlandite가 발달 되어 있음을 알 수 있다. 이는 대기중의 이산화탄소에 의한 탄화반응 속도가 매우 느림을 의미한다. 또한 이 결과로부터 28일 양생 시멘트와 수화반응에 의한 변화는 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 하지만 28일 양생 시편에 비해 탄화반응을 일으키기 위한 이산화탄소의 출입이 용이하지 못함을 예측 할 수 있다. 하지만 그림11과 12의 결과 분석을 보면 상당량의 수화 생성물이 이산화탄소와의 탄화반응에 의하여  $\text{CaCO}_3$ (calcite)로 변화 되었음을 알 수 있다. 이 결과로부터 초임계

유체 이산화탄소의 탄화반응 가속화 현상의 용이성이 더욱 크게 나타난다고 할 수 있다. 이와 같은 초임계 유체 이산화탄소의 탄화반응 가속화의 이점으로 인하여 오래전에 만들어진 시멘트 고화체의 건전성을 초임계 반응에 의하여 더욱 향상 시킬수 있음을 말 할 수 있다.

## 5. 결론 및 향후 연구 방향

초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화를 위한 평가에 있어서 초임계 이산화탄소에 의하여 시멘트의 탄화과정이 촉진됨을 알 수 있었다. 또한 시멘트 시편의 압축강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 단지 기계적 특성의 향상과 고화에 걸리는 시간이 단축되는 장점뿐 아니라 초임계 이산화탄소와의 반응으로 일어난 구조와 화학의 변화는 감소된 공극, 침투성과 pH와 마찬가지로 유기혼합물과 유리수의 양을 줄임으로 화학적 안정성을 얻음을 의미한다. 나아가 이러한 전환은 지상과 지하의 처분장에 있는 방사성핵종의 유동을 감소하는 결과를 예측할 수 있다. 그리고 100일간 양생한 시멘트 시편의 탄화를 확인함으로써 기존 발전소에 저장중인 중저준위 시멘트 고화체의 초임계 고화를 통하여 처분시 요구되는 기계적 성능 및 화학적 성능을 향상시켜 처분안전성을 확보할 수 있음을 알 수 있었다. 향후연구 방향은 초임계 이산화탄소와의 반응으로 탄화과정이 촉진된 시멘트 고화체의 화학적 안전성 및 침출 특성 등의 실험을 통하여 처분안전성 측면의 평가를 하고자한다.

## 참고문헌

1. "방사성 폐기물 고화공정 프로그램 개발," 한국전력공사 기술연구원, KRC-87N-J05, 1989
2. 이해찬, "모의해수에서 봉산폐액과 폐수지 고화체의 침출에 관한 연구," 한국과학기술원 원자력공학과, 석사학위논문, 1994
3. Erdogan Kiran, Johanna M. H., Levelt Senger, Supercritical Fluids Fundamentals for Application, 1994
4. James B. Rubin, Craig M. V. Taylor, " Radioactive Wastes Dispersed in Stabilizes Ash Cement," Los Alamos national Laboratory, USA, LA-UR-97-3578(1009), 1997
5. James B. Rubin, Craig M. V. Taylor, " Replacement of Portland Cement with Fly Ashes and Klin Dusts Using Supercritical Carbon Dioxide Processing," Los Alamos national Laboratory, USA, 1997
6. 박승현, "초임계 CO2를 사용한 오염기름 제거 연구," 경희대학교 원자력공학과, 석사학위논문, 1999