

## 촉진탄산염화에 의한 마그네슘계 고화제의 강도 향상 특성

윤도윤 · 안준영 · 김철용 · 김태유 · 황인성\*

부산대학교 사회환경시스템공학과

## Enhancement of the Strength of MgO-Based Binder by Accelerated Carbonation

Do Youn Yun · Jun-Young Ahn · Cheolyong Kim · Tae Yoo Kim · Inseong Hwang\*

School of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

### ABSTRACT

MgO recently has been regarded as the alternative material for replacement of cement. The aim of this study is to investigate the effects of accelerated carbonation on the strength development of MgO-based binder which is binary mixtures of magnesium oxide (MgO) with portland cement (PC) or ground granulated blast furnace slag (GGBS) or fly ash (FA). The compressive strengths of all binders were higher in the 20% CO<sub>2</sub> condition and for longer curing time. The strength were generally higher as the following order: MgO/PC > MgO/GGBS > MgO/FA system. The binder composed of 20% MgO and 80% PC showed highest compressive strength (38.0 MPa) which was higher than PC. The correlation analysis of the porosity and compressive strength showed that compressive strength was higher when porosity was lower. The hydration and carbonation products of MgO including brucite (Ca(OH)<sub>2</sub>), magnesite (MgCO<sub>3</sub>) and nesquehonite (MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) presumably filled the pores and contributed to strength development. Thermogravimetric analyses elucidated that 0.34 kg of CO<sub>2</sub> could be stored the 50% MgO/50% PC binder which performed the maximum CO<sub>2</sub> uptake at 20% CO<sub>2</sub> condition.

**Key words :** MgO-based binder, Accelerated carbonation, Compressive strength, Industrial by-products, Portland cement

### 1. 서 론

지구온난화를 유발하는 대기 중 온실 가스는 산업혁명 이래 석탄 및 석유 등 화석 연료의 연소, 산림 파괴 등과 같은 인간의 여러 활동에 기인하여 크게 증가하였으며, 지구 온난화로 인해 지난 112년 동안 지구의 평균 기온은 0.89°C 상승하였다. 미국 해양대기관리청(NOAA)의 자료에 따르면, 2016년 대기 중 이산화탄소의 월 평균 농도가 400 ppm을 넘어섰다고 보고될 만큼 이를 제어하기 위한 노력이 필요한 실정이다.

고화 처리를 위해 대표적으로 사용되는 시멘트(Portland cement, PC)는 제조 과정에서 1 ton의 PC 생산량 당 0.8 ton의 이산화탄소를 배출하는데, 이는 인위적으로 배출되는 전체 CO<sub>2</sub>량의 5-7% 가량(Ali et al., 2011; Benhelal

et al., 2013; Morandau et al., 2015)을 차지하는 주 온실가스 배출원이다. 이에 PC를 대체할 수 있는 물질에 대한 연구의 필요성이 대두되어 미국, 유럽, 중국 등을 중심으로 대체 고화제 개발 연구가 진행되고 있다.

대체 고화제 중에서는 산화마그네슘(MgO)과 산업부산물들이 주목받고 있으며(Alhozaimy et al., 2012; Hwang et al., 2013; McCarthy and Dhir, 2005; Mo et al., 2012), 일부는 실용화가 이루어지고 있다(Atis., 2013; Choate, 2003; Jin and Al-Tabbaa, 2014a; Li et al., 2013; Maroto-Valer et al., 2005; Morandau et al., 2015; Palacios and Puertas, 2006). MgO는 생산에 필요한 에너지양과 소성과정 중 배출되는 CO<sub>2</sub> 양이 PC 보다 적으며, 상온에서 탄산염화 반응을 통해 CO<sub>2</sub> 고정을 유도할 수 있어 PC 대체재로 관심도가 높다. 산업부산물 중에

\*Corresponding author : [ihwang@pusan.ac.kr](mailto:ihwang@pusan.ac.kr)

Received : 2016. 11. 15 Reviewed : 2016. 12. 7 Accepted : 2016. 12. 8

Discussion until : 2017. 2. 28

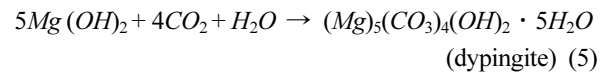
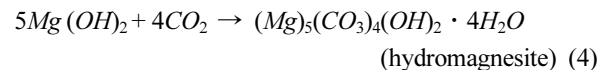
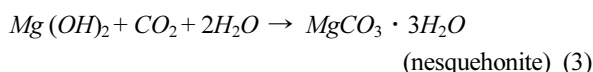
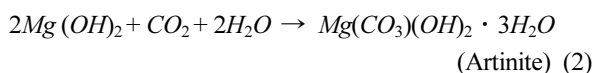
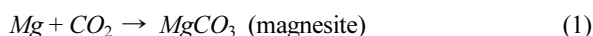
서는 철강 산업 및 화력발전소에서 배출되는 고로슬래그 (Ground granule blast furnace slag, GGBS)와 플라이 애쉬 (Fly ash, FA)가, 각각 수경성 및 포졸란 반응을 기대할 수 있어 주목받고 있다.

관련 연구는 더 나아가 MgO와 PC 또는 산업부산물을 혼합하는 마그네슘계 고화제(MgO-based binder)를 개발함과 동시에 이 고화제를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 저장하는 탄산염화 반응에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다(Mo and Panesar, 2012; Hwang et al., 2013; Unluer and Al-Tabbaa, 2013). 마그네슘계 고화제는 CO<sub>2</sub> 저장 효과 외에 기존 PC의 강도와 대등한 강도를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있어 PC 대체 고화제로서 긍정적인 가능성을 평가받고 있다(Vahid, 2012).

마그네슘계 고화제는 물과 반응하여 수산화마그네슘 (Mg(OH)<sub>2</sub>)을 생성하는데, 이 과정에서 부피 팽창을 일으킨다. 이러한 부피팽창 특성은 일반적으로 콘크리트에 유해한 영향을 미치지 않으면서 장기적인 팽창성을 지닌다 (Kim and Jun., 2015). 따라서 PC 고화제의 일부를 MgO로 대체한 마그네슘계 고화제의 경우, 수화 과정에서 수축현상을 보이는 PC의 단점을 완화시켜 PC를 단독으로 사용할 때 보다 강도, 탄성계수, 인장성 등의 물성을 더욱 향상시킬 수 있는 것으로 보고되었다(Gao et al., 2008; Mo et al., 2014).

산업부산물이 혼합된 마그네슘계 고화제는 PC와 비교하여 내구성 향상 및 장기강도 증진 현상을 나타내며, 버려진 산업부산물을 활용한다는 측면에서 환경 부하 저감 효과도 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다(McCarthy and Dhir, 2005, HaHa et al., 2011; Duxson et al., 2007; Vahid, 2012; Jin et al., 2014b).

또한, 마그네슘계 고화제가 고화 등의 공정에 사용될 경우 상온에서 탄산염화 반응을 통해 CO<sub>2</sub> 고정을 유도할 수 있으며, 강도 증진 현상을 기대(Hwang et al., 2013)할 수 있다는 장점이 있다. 이 때 아래 식 (1)~(5)와 같은 탄산염화 반응을 통해 생성된 마그네슘계 탄산염화 광물이 강도 향상에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다 (Yi et al., 2013).



최근 연구결과에 따르면, 일반적으로 대기조건보다 높은 농도의 CO<sub>2</sub>를 주입하는 촉진탄산염화 조건에서 양생된 마그네슘계 고화제의 강도는 일반 대기조건에서 양생된 경우보다 높다는 연구결과가 보고되었다(Mo and Panesar, 2012; Panesar and Mo., 2013). 그러나 촉진탄산염화 조건에서 마그네슘계 고화제의 강도가 향상되는 원인에 대하여 자세히 연구된 결과는 아직 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 MgO를 기반으로 PC, GGBS, FA를 다양한 비율로 배합한 마그네슘계 고화제를 이용하여 고농도 CO<sub>2</sub> 조건에서 촉진탄산염화 반응이 마그네슘계 고화제의 강도발현, CO<sub>2</sub> 고정량에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 또한 형상학 및 광물학적 특성을 분석하여 강도 및 탄산염화 기작을 평가하고 공극률 및 CO<sub>2</sub> 고정량과 강도의 상관성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1. 실험 재료

본 연구에 사용된 마그네슘계 고화제의 개발에는 MgO, PC, GGBS, FA가 사용되었으며, MgO는 호주 Causmag사의 순도 97.0%인 AL4 제품을 사용하였다. PC는 국내 쌍용양회공업의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, GGBS와 FA는 각각 국내 예코엠텍과 에프원테크 제품을 사용하였다. 각 재료의 화학 조성 및 물리적 성질에 대한 XRF 결과는 Table 1과 같다. 공시체에 사용된 골재는 ISO 679 규정에 따라 98% 이상의 SiO<sub>2</sub>를 함유하는 ISO 표준사를 사용하였다.

### 2.2. 공시체 설계 및 제작

#### 2.2.1. 배합

공시체 제작 시 함수율 제어를 위해 재료를 혼합하기 전에 모든 재료는 105°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 방냉하여 사용하였다. 마그네슘계 고화제는 MgO를 기본으로 하여 PC, GGBS, FA를 MgO의 무게대비 각각 20%, 50%, 80%의 일정 비율로 혼합하여 제조하였으며, MgO가 없는 100%의 PC는 대조군으로 사용하였다. 또한 PC를 MgO의 무게대비 70% 혼합한 공시체를 추가하여 제조하였는데, 이는 마그네슘계 고화제의 경제성과 환경

**Table 1.** Physical and chemical properties of raw materials

	Items	Materials	MgO	PC	GGBS	FA	Standard sand
Physical property	Mean particle size (d50, $\mu\text{m}$ )		7.62	14.97	11.66	16.77	766.27
	Water content (%)		0.2	0.1	0.6	0.1	0.09
Chemical comp.	pH		10.21	13.20	12.69	12.83	-
	MgO (%)		98.45	2.16	2.56	1.80	-
	CaO (%)		1.33	71.90	51.65	4.50	0.25
	SiO <sub>2</sub> (%)		0.02	13.60	30.46	57.30	96.98
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		0.02	3.29	11.07	25.80	1.71
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		0.18	3.71	0.62	-	0.33
	Others (%)		0	5.34	3.64	10.60	0.74

\* MgO, Magnesias; PC, Portland cement; GGBS, Ground granule blast slag; FA, Class F fly ash

**Table 2.** Blending ratio of MgO-based binder

Systems	Mixtures	Blending ratio (MgO : the other)	w/b ratio	Oxides (%)			
				MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PC (control)	P100	0:100	0.5	2.16	71.90	13.60	3.29
MgO/PC	P80	20:80	0.5	21.41	57.79	10.88	2.63
	P70	30:70	0.5	31.04	50.73	9.53	2.31
	P50	50:50	0.5	50.30	36.62	6.81	1.65
	P20	80:20	0.6	79.19	15.45	2.74	0.67
MgO/GGBS	G80	20:80	0.5	21.74	41.59	24.36	8.86
	G50	50:50	0.5	50.51	26.49	15.23	5.54
	G20	80:20	0.6	79.27	11.40	6.10	2.23
MgO/FA	F80	20:80	0.5	22.67	28.68	21.54	10.89
	F50	50:50	0.5	51.08	18.42	13.47	6.81
	F20	80:20	0.6	79.50	8.17	5.40	2.74

성을 고려하여 PC 함량을 줄일 수 있는지를 평가하기 위해 사용하였다. 공시체는 고화제와 표준사를 중량비 1:3으로 혼합하여 제작하였다. 물-결합재비(W/B)는 마그네슘계 고화제 대비 0.5와 0.6의 두 조건으로 수행하였다. MgO와 각각의 PC, GGBS, FA로 혼합된 공시체는 MgO/PC, MgO/GGBS, MgO/FA 시스템으로 명명하였으며, 20% MgO와 80% PC를 혼합한 시스템은 P80, 20% MgO와 80% GGBS를 혼합한 시스템은 G80, 20% MgO와 80% FA를 혼합한 시스템은 F80으로 명명하였다. 배합 조건에 따른 자세한 분류는 Table 2에 나타내었다.

### 2.2.2. 공시체 제작

모든 재료는 KS F 2403에 따라 각 재료를 계량한 후 증류수를 가해 버티컬 믹서(SP-502 5L, Spar mixer)를 사용하여 140 rpm에서 3분간 교반하고 260 rpm에서 30초간 추가적으로 교반하여 균질하게 섞었다. 혼합된 재료들은 직경 50.0 mm × 높이 100.0 mm의 원통형 틀에 ASTM

D1557에 따라 다짐봉을 이용하여 1/3씩 넣고 다짐하고를 반복하여 공시체 내 기포를 제거하면서 공시체를 제작하였다.

### 2.2.3. 양생

공시체는 탈형 전 양생과 탈형 후 양생의 두 단계로 진행되었으며, 먼저  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도와  $60 \pm 8\%$ 의 습도에 서 3일간 양생 후 탈형되었다. 탈형 후에는 대기조건 ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $60 \pm 8\%$  습도, 404.8 ppm)과 20% CO<sub>2</sub> 조건 ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $90 \pm 5\%$  습도, 20% CO<sub>2</sub>)에서 각각 7, 28, 60일간 양생되었다.

## 2.3. 분석방법

### 2.3.1. 압축강도

압축강도는 고화제별로 7일, 28일, 60일간 양생시킨 공시체를 KS L 2405에 따라 일축 압축강도기기(YUL-5T, 연엔지니어링)를 이용해 0.5 mm/min의 속도로 하중을 가

하여 측정하였다. 압축강도 결과는 조건별로 3개의 공시체를 제작하여 평균값으로 평가하였다.

### 2.3.2. 공극률

공극률은 60일 양생 시료의 압축강도 측정 후 반으로 절단된 부분 중 일부시료를 105°C에서 24시간 건조한 후 수은압입법(Mercury Intrusion Porosimetry)으로 공극률 분석기(AutoPore IV 9520, Micromeritics)를 이용하여 0-60000 psi의 압력에서 분석하였다.

### 2.3.3. Scanning Electron Microscope(SEM) 및 X-ray diffraction(XRD)

공시체의 형상학적 특성은 공극률 측정과 동일한 방법으로 채취된 시료를 이용하여 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Talos F200X) 분석을 통해 관찰하였다. 시료의 광물학적 분석은 시료를 가루로 분쇄하여 Shimadzu XRD-6000(Japan)모델을 이용하여 X선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)을 통해 측정하였으며, Cu K $\alpha$  radiation( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )을 광원으로

이용하였고 측정간격은 0.02°로 하여 5°~80°까지 분석하였다. 결과는 PDF2 search software와 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)database를 이용하여 분석하였다.

### 2.3.4. TG-DSC

열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)은 DSC 2910(TA Instruments)을 사용하였고, argon gas의 유량을 10 mL/min으로 설정한 상태에서 25-1000°C까지 온도를 분당 10°C씩 상승시키면서 측정하였다. 1 kg-binder 당 고정할 수 있는 CO<sub>2</sub>의 양은 아래의 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$[\text{CO}_2 \text{ 고정량(g)}] = [\text{최종 공시체 무게(g)}] \times [\text{탈 이산화탄소량(\%)}] \quad (6)$$

여기서, 최종 공시체 무게는 대기 및 CO<sub>2</sub> 조건에서 각각 60일 양생된 공시체의 무게(g)이며, 탈 이산화탄소량은 TG 분석 결과 480~800°C 구간에서 시료의 중량 감소율(%)로부터 계산되었다.

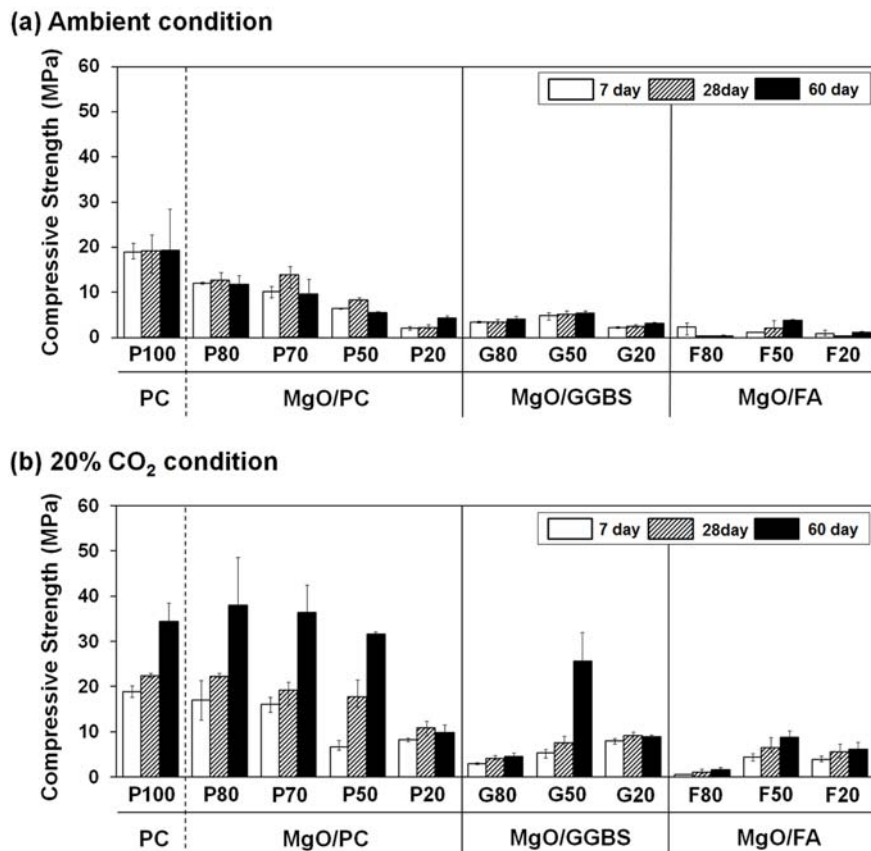


Fig. 1. Compressive strength of the specimens cured under (a) ambient condition and (b) 20% CO<sub>2</sub> condition.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 압축강도

축진탄산염화 조건을 모사한 20% CO<sub>2</sub> 조건과 대기조건에서 7일, 28일, 60일간 양생된 마그네슘계 고화제의 압축강도 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 60일간 양생된 모든 마그네슘계 고화제 및 대조군인 P100의 강도는 전반적으로 대기조건보다 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 더 높은 것으로 나타났다. P80은 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 38.0 MPa의 가장 우수한 강도를 보였으나 대기조건에서는 11.8 MPa로 20% CO<sub>2</sub> 조건과 비교하여 약 3배정도 낮았다. 이는 CO<sub>2</sub>와의 반응으로 생성된 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>를 함유한 다량의 탄산염화물에 의한 것으로 판단된다(Mo et al., 2010; Sung et al., 2015).

20% CO<sub>2</sub> 조건에서 양생된 공시체들은 전반적으로 양생기간이 길수록 강도가 증가하는 경향을 보였으며, 28일에서 60일 사이에 가파른 증가율을 나타내었다. 특히 G50의 경우 7일에서 28일 사이에 1.4배의 낮은 증가율을 보였으나 28일에서 60일 사이에는 3.4배의 높은 증가율을 보였다. 이는 고화제 내 MgO가 보통 28일 후에 수화반응을 시작하는 특성 때문인 것으로 판단된다(Du, 2005; Gao et al., 2007; Mo et al., 2010; Jang et al., 2011). 예외적으로 P20의 60일자 강도는 28일보다 1.1배 낮았는데, 이는 P20 내 80%를 차지하는 MgO가 수화 및 탄산염화물을 과다하게 생성하여 시료의 건전성 악화 및 강도 저하를 유발시킨 것으로 판단된다(Kwon et al., 2013). 전반적으로 양생기간이 길수록 압축강도가 증가한 20% CO<sub>2</sub> 조건과는 달리, 대기조건에서는 전반적으로 강도 증가가 미미하거나 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 PC는 양생기간이 길어질수록 강도가 증가하는데, 대기조건에서 양생된 P100은 이러한 경향이 관찰되지 않았다. 현 시점에서 이러한 결과의 원인을 명확히 설명할 수는 없지만 동일조건에서 양생된 다른 시스템에서도 유사한 경향을 보이는 것으로 비춰봤을 때 실험조건이나 재료의 특성 변화에 따른 실험적 오차도 배제할 수 없다.

대기 및 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 MgO/PC 시스템이 가장 높은 강도를 보였으며 MgO/GGBS, MgO/FA 시스템 순으로 높았다. 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 MgO/PC 시스템의 강도는 P100의 강도와 비교하여 비슷하거나 약간 높은 경향을 띄었다. 특히 P80과 P70의 강도는 각각 38.0, 36.4 MPa로 34.38 MPa의 P100과 비교하여 약 1.1배 더 높았다. 이는 MgO의 느린 수화 반응에 의한 팽창현상이 긴 양생 기간에 따른 PC의 수축 현상을 상쇄시켜 P100보다

높은 강도를 발현한 것으로 판단된다(Lui et al., 1992; Jang et al., 2011).

MgO/GGBS와 MgO/FA 시스템은 MgO/PC 시스템과 비교하여 낮은 강도를 보였으나 PC를 함유하지 않고 산업부산물과 MgO만을 사용하여 각각 최대 25.7, 8.83 MPa의 강도를 얻은 것은 주목할 만하다. MgO/GGBS와 MgO/FA 시스템은 MgO가 50% 함유되었을 때 최대 강도를 나타내었다. 그러나 MgO가 20% 이상 함유되었을 때는 오히려 강도 저감 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다(Table 2). 이는 알칼리 활성화 반응을 유도하는 MgO가 마그네슘계 고화제 내에 필요 이상으로 혼합되어, GGBS와 FA 내 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 물질들과 수화반응 및 CO<sub>2</sub>와 탄산염화 반응을 한 것으로 보인다. 따라서 이 과정에서 생성되는 Mg<sup>2+</sup>를 함유한 다량의 수화 및 탄산염화물이 공시체의 팽창을 일으켜 공시체의 건전성을 유지시키지 못한 것으로 판단된다(Mo et al., 2010; Hwang et al., 2013; Kim et al., 2014; Sung et al., 2015). 그러므로 마그네슘계 고화제 내 MgO가 적정량 혼합되었을 때 산업부산물의 알칼리 활성화제로 작용하여 강도 증진 효과를 촉진시키지만(Maria and Suurenda, 2003; Kwon et al., 2013), 필요 이상으로 혼합될 경우 과도한 탄산염화 물질을 생성하여 오히려 강도 저하를 일으킬 수도 있다는 것을 확인 할 수 있었다(Jang et al., 2011; Kim and Jun, 2015). 따라서 강도 향상을 목표로 하였을 때, 알칼리 활성화제로써의 MgO 혼합율은 전체 마그네슘계 고화제 대비 50% 정도 수준에서 사용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

강도결과를 종합적으로 평가해봤을 때, 마그네슘계 고화제는 전반적으로 MgO/PC, MgO/GGBS, MgO/FA 순으로 강도가 높았으며 대기조건과 비교하여 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 양생되었을 때 더 높은 강도를 보였다. 이를 통해 축진탄산염화 반응이 압축강도 발현에 영향을 끼친다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 축진탄산염화에 의한 강도 향상 기작을 보다 명확하게 규명하기 위하여 대기 및 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 60일간 양생된 시스템 중 강도가 가장 높고 낮은 시료를 각각 선정하였으며, MgO/PC 시스템 중에서는 P100보다 강도가 높으면서 MgO 함량이 높은 P70 시스템을 선별하여 공극율, TG-DSC, SEM, XRD 분석을 실시하였다.

#### 3.2. 공극률

공극률은 압축강도, 공시체 내부로의 이산화탄소 확산 등에 밀접한 영향을 미치는 요인이다(Kwon et al., 2013).

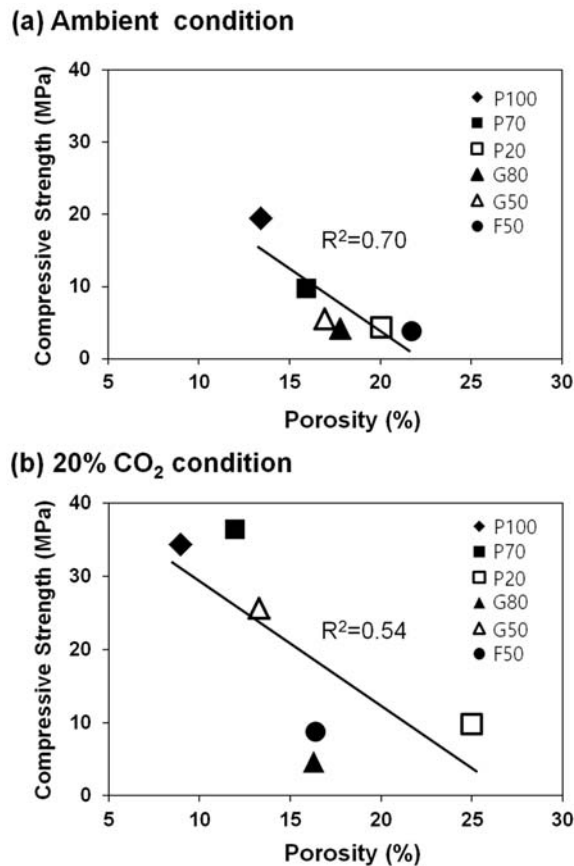


Fig. 2. Correlation between Porosity and Compressive strength of specimens cured 60 days under (a) ambient condition and (b) 20% CO<sub>2</sub> condition.

따라서 본 연구에서는 양생 조건에 따른 공극률이 압축강도에 미치는 영향을 알아보았다(Fig. 2). 20% CO<sub>2</sub> 및 대기조건에서 양생된 공시체의 공극률과 압축강도 사이의 결정계수( $R^2$ )는 각각 0.54, 0.70으로 서로 절대적인 상관성은 높지 않았다. 그러나 동일한 시스템의 양생조건에 따른 공극률과 압축강도를 비교해보면 전반적으로 공극률이 낮을수록 강도가 높은 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, P20을 제외한 나머지 시스템에서 20% CO<sub>2</sub> 조건이 대기조건에 비해 공극률이 낮지만 압축강도는 높았다.

이러한 공극률 변화는 마그네슘계 고화제 내 물질들의 수화반응(식 (7), (8))으로 생성된 Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>와의 반응(식 (9), (10))으로 MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 등의 형태로 바뀌면서 물부피가 각각 14.4%, 10.17% 증가하여 시료의 공극 구조를 변화시켰기 때문인 것으로 보였다(Kim., 2014).

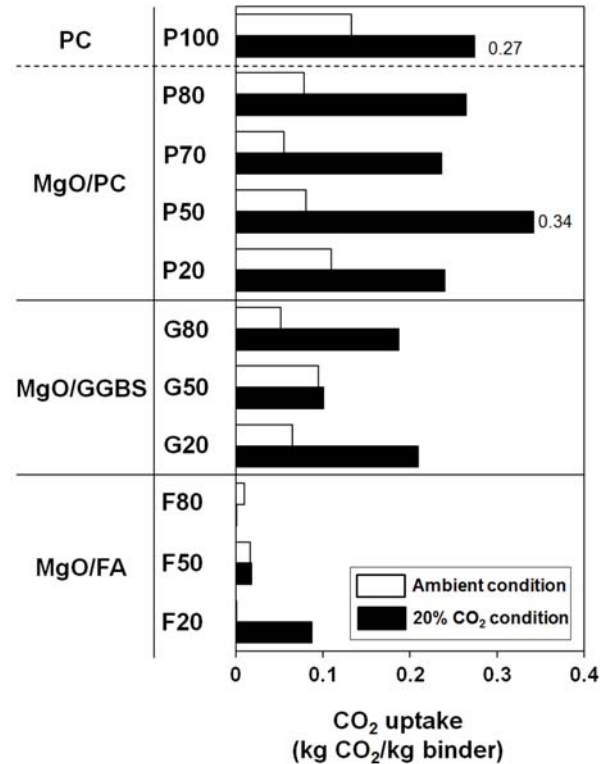
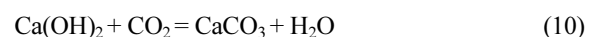
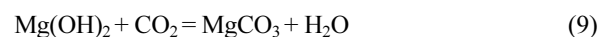
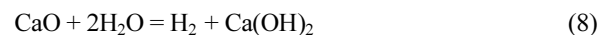
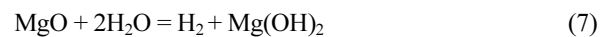


Fig. 3. CO<sub>2</sub> uptake of MgO-based binder cured under ambient condition and 20% CO<sub>2</sub> condition.



표면에 흡착되거나 수분에 용해된 CO<sub>2</sub>가 탄산염화 반응이 발생하는 동안 공시체 내부의 비표면적과 미세구조를 변화시키면서 시료의 공극을 메워 강도를 향상시킨 것으로 판단된다(Iwasaki and Tada, 1985; Hwang et al., 2013; Kim., 2014). 따라서 탄산염화 반응은 공극을 메워 공극률 감소를 유발하고 이를 통해 압축강도를 증진시키는데 긍정적인 영향을 미치는 것으로 추정되었다.

### 3.3. CO<sub>2</sub> 고정량

CO<sub>2</sub> 고정량을 평가하기 위해 양생 60일 후 각 시스템에서 생성된 Mg<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 탄산염화물의 양을 TG 분석을 통해 분석하였다(Fig. 3). 그 결과, 전반적으로 모든 양생 조건에서 100% PC 대조군을 제외한 모든 시스템 중에서는 MgO/PC 시스템이 탄산염화가 가장 많이 이루어졌고

다음으로 MgO/GGBS와 MgO/FA 시스템 순으로 탄산염화가 많이 이루어졌다. 이러한 결과는 압축강도와 유사한 경향을 보였다.

20% CO<sub>2</sub> 조건에서는 P50이 1 kg의 binder 당 최대 0.34 kg의 CO<sub>2</sub>를 저장한 반면, F50은 0.02 kg으로 가장 적은 양을 저장한 것으로 확인되었다. 대기 조건에서는 대조군인 P100이 0.13 kg으로 가장 많은 양을 저장하였으나 이는 20% CO<sub>2</sub> 조건대비 38%로 낮은 수준이었다. 전반적으로 20% CO<sub>2</sub>에서 양생 시 고화제의 탄산염화 반응이 더 많이 일어나는 것을 할 수 있었다. 따라서 모든 시스템 중에서 가장 높은 값을 보인 20% CO<sub>2</sub> 조건의 P50이 CO<sub>2</sub> 고정량 측면에서 가장 우수한 시스템인 것으로 확인되었고, 대조군인 100% PC보다도 약 24% 높은 수준으로 PC 대체재로서 충분히 활용 가치가 있다고 판단된다.

MgO와 혼합된 PC, GGBS, FA 중에서 PC가 가장 좋은 CO<sub>2</sub> 고정량을 보인 이유를 살펴보면, PC의 원재료에 포함되어 있던 CaO의 함량이 GGBS 및 FA보다 높은 것을 알 수 있다(Table 2). 이는 수화반응 시 CaO의 수축특성과 MgO의 팽창특성에 영향을 주며, 팽창과 수축의 균형을 이루는 MgO와 CaO의 특정비율이 중요한 요인으로 작용할 수 있다고 보여진다. 최적의 특정 비율을 도출하기 위해서는 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

MgO/GGBS 시스템의 경우 P100의 대조군에 비해 CO<sub>2</sub> 고정량은 낮으나 G80 및 G20과 같은 특정 배합비에서 각각 P100의 77.8, 72.2% 수준인 것을 고려해볼 때 산업부산물을 활용할 수 있다는 측면에서 PC 대체재로서 긍정적인 가능성이 있다고 판단된다.

### 3.4. 탄산염화물 생성 특성

#### 3.4.1. SEM

수화 및 탄산염화 반응으로 생성된 물질들이 강도에 미치는 영향을 알아보기 위해 SEM 분석을 통해 형상학적 특성을 평가하였다(Fig. 4). 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 60일간 양생된 G50의 SEM 결과에서, 대기조건과 비교하여 공극이 촘촘히 메워져 더욱 치밀한 구조를 형성하고 있는 것이 관찰되었다(Fig. 4 (b)). 이는 식에서처럼 공시체 내부에 H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태로 용해된 CO<sub>2</sub>가 Ca(OH)<sub>2</sub> 또는 Mg(OH)<sub>2</sub>와 반응하여 CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> 같은 탄산염화물을 생성함으로써 미세공극이 발생하는 것을 감소시켜 공극을 메워 강도를 증진 시킨 것으로 추측된다(Vandeperre and Al-Tabbaa, 2007). 반면 대기조건에서 양생된 시료는 20% CO<sub>2</sub> 조건과 비교하여 입자들이 서로 결

합되지 못하여 많은 공극을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다(Fig. 4 (a)). 즉, 대기 조건에서 양생된 시료는 내부 공극 구조가 치밀하지 못하여 20% CO<sub>2</sub> 조건과 비교하여 압축강도가 낮게 측정된 것으로 판단된다.

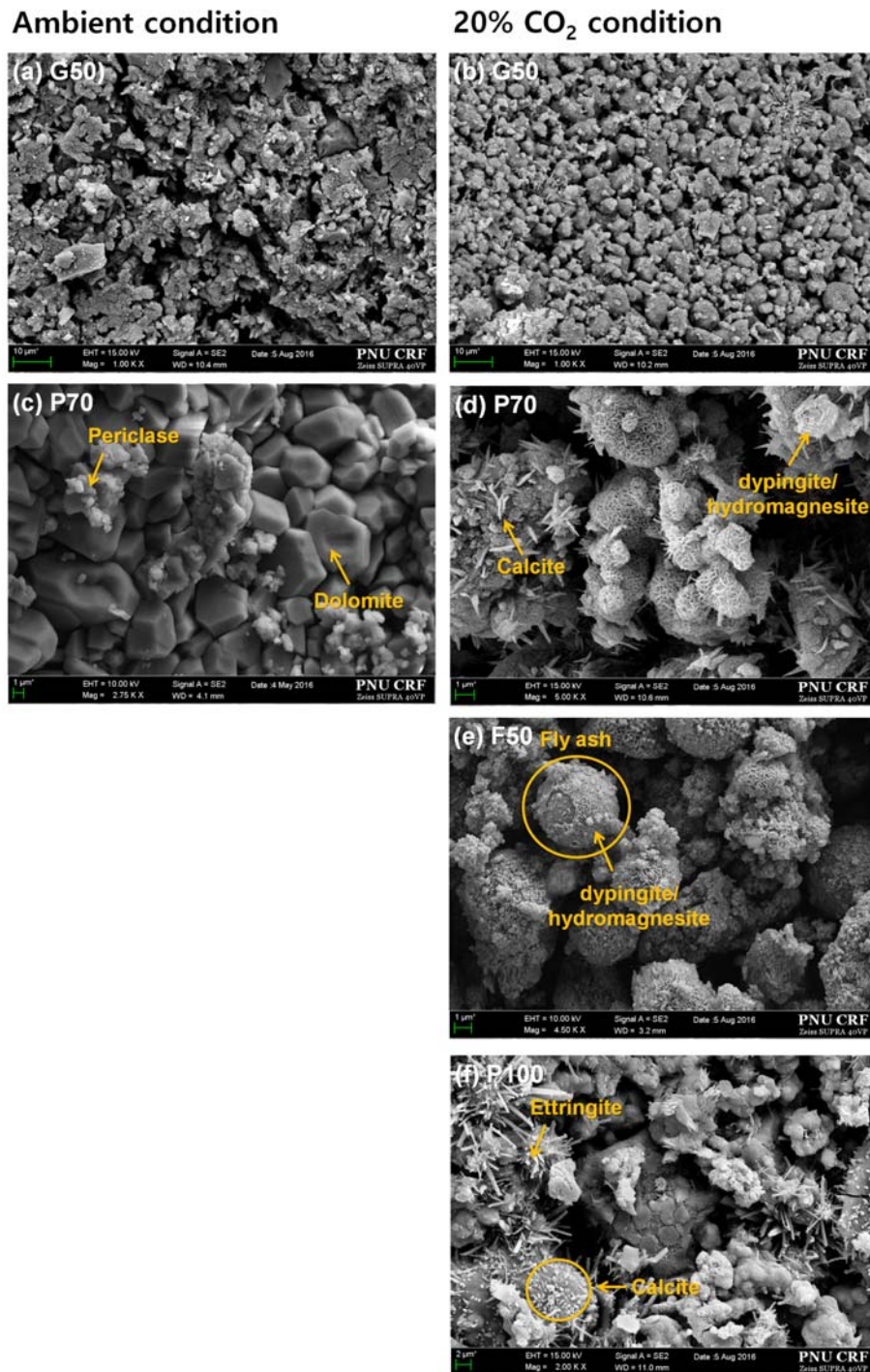
Fig. 4 (b), (c), (d), (e)를 살펴보면 칼슘탄산염화물보다는 마그네슘 탄산염화물이 주로 생성된 것을 확인할 수 있었는데 이러한 형태의 판형 및 rosette 모양의 물질들은 대체로 MgO의 탄산염화에 의해 생성되는 dolomite(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), dypingite((Mg)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O), hydromagnesite((Mg)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O) 물질일 것으로 판단된다. 특히 원재료 물질의 표면을 둘러싸고 있는 dypingite와 hydromagnesite 결정체들(Fig. 4 (d), (e))은 공시체 내부의 미세한 공극을 메워 강도를 향상시킨 것으로 판단된다(Haha et al., 2011).

Fig. 4 (c), (d)는 대기 및 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 60일간 양생된 P70의 SEM 결과이다. 대기 양생된 공시체의 경우 혼합된 MgO가 가지는 periclase 형상이 일부 발견된 것으로 보아서 모든 MgO가 수화 및 탄산염화 반응을 하지 못하고 남아 있는 것으로 판단된다(Fig. 4 (c)). 이에 반해 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 양생된 공시체는 periclase와 같은 원재료 물질을 발견되지 않았는데 이는 MgO가 대부분 수화 및 탄산염화 물질로 전환된 것으로 판단된다. 따라서 20% CO<sub>2</sub> 양생조건과 비교하여 대기양생조건은 상대적으로 수화 및 탄산염화 반응이 느린 것으로 판단된다.

산업부산물을 활용한 마그네슘계 고화제의 경우, 활성 화제로 사용된 MgO에 의해 GGBS 및 FA의 원재료 물질이 대부분 수화 및 탄산염화 반응을 하여 내구성 향상을 시킨 것으로 추측된다(Fig. 4 (b),(e)). 이는 고화제 내 포함되어 있는 MgO, CaO 성분이 CO<sub>2</sub>와의 반응으로 탄산염화 물질의 생성을 촉진시켜 공극을 메운 것으로 관찰된다. F50의 경우 구형의 FA 입자 표층이 dypigite, hydromagnesite와 같은 마그네슘계 탄산염화 물질에 의해 둘러싸여 있는 것을 확인할 수 있으며, 이 현상이 F50의 내부 치밀도를 높인 것으로 판단된다(Fig. 4 (e)). 그러나 일부의 입자는 여전히 FA 고유의 구형 형태를 띠고 있는 것으로 보아 수화 및 탄산염화 반응이 충분하게 일어나지 못한 것으로 보이며 이는 강도에도 영향을 끼쳤을 것으로 판단된다.

P100의 경우, 지속적인 수화 및 탄산염화 반응을 통해 짧고 긴 침상형태의 ettringite(Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub> · 26H<sub>2</sub>O)와 calcite(CaCO<sub>3</sub>) 물질이 형성되어 치밀한 구조를 나타내는 것을 관찰하였다(Fig. 4 (f)). 따라서 P100은 수화로 인해 생성된 ettringite를 골격으로 CO<sub>2</sub>와의 반응으로 생성





**Fig. 4.** SEM images of specimens cured for 60 days (a) G50-ambient condition, (b) G50-20% CO<sub>2</sub> condition, (c) P70-ambient condition, (d) P70-20% CO<sub>2</sub> condition, (e) F50-20% CO<sub>2</sub> condition, (f) P100-20% CO<sub>2</sub> condition.

된 calcite가 공극을 메워 강도를 형성한 것으로 판단된다.

60일간의 20% CO<sub>2</sub> 조건 양생 결과 전반적으로 calcite, dolomite, dypingite, hydromagnesite, nesquehonite와 같은 탄산염화 물질이 관측되었으므로 탄산염화 반응이 활

발히 이루어졌음을 알 수 있었다. 따라서 탄산염화 물질들이 공시체의 강도를 향상시키는데 중요한 역할을 한 것으로 판단된다. 이에 반해 강도가 상대적으로 낮은 대기 조건에서 양생된 시료는 CO<sub>2</sub> 조건과 비교하여 여전히



큰 공극을 가지고 있었으며 반응이 일어나지 않은 원재료의 형상도 찾아볼 수 있었다. 따라서 양생기간동안 주입된 CO<sub>2</sub>는 수화 및 탄산염화 반응을 촉진시켜 수화 및 탄산염화물 생성 및 강도 발현을 앞당긴 것으로 판단된다.

### 3.4.2. XRD

광물학적 특성을 평가하기 위해 대기 및 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 60일 양생된 MgO 시스템 및 P100의 XRD 분석을 수행하였으며 결과는 Fig. 5에 나타내었다. MgO 시스템에서는 혼합재료에 따라 다양한 결정체의 수화, 탄산염화물을 생성하는 것으로 확인되었다. 분석결과를 보면 두 조건 모두 전반적으로 calcite(CaCO<sub>3</sub>)와 magnesite (MgCO<sub>3</sub>), dolomite(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)와 같은 탄산염화 물질이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 공시체 표면에서 탄산염화 물질이 발견된 SEM 결과와 유사한 결과를 보였으며, 생성된 물질들에 의해 강도가 향상된 것으로 판단된다. 그러나, P100은 MgO를 거의 함유하고 있지 않기 때문에 MgO의 탄산화물인 magnesite와 dolomite 같은 물질은 검출되지 않은 것으로 보인다(Table 2).

MgO 시스템에서는 전반적으로 brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>)와 같은 MgO 수화물질이 탄산염화 반응에 사용되지 못하고 남아있는 것을 알 수 있다. 특히 전체 고화제 성분 중 50% 이상의 MgO를 함유하고 있는 고화제들은 brucite 피크가 더 높게 나오는 것을 확인할 수 있다(Table 2). 이는 MgO의 용해도 상수가  $1.2 \times 10^{-11}$ 으로 다른 물질들에 비하여 상대적으로 낮아 이온화가 느리기 때문으로 판단된다(Jang et al., 2011). 따라서 이와 같은 이유로 양생 60일째에 두 조건 모두 brucite 피크를 찾을 수 있었던 것으로 판단된다. 또한, 모든 조건에서 SiO<sub>2</sub>의 피크가 크게 나타났는데 이는 98% 이상의 SiO<sub>2</sub>를 함유하던 표준사 성분에 의한 것으로 판단된다. 그리고 XRD 패턴 중 일부 조건에서는 낮고 산발적인 피크들을 확인할 수 있는데, 이는 Nordstrandite(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 같은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크이다.

Fig. (b)를 살펴보면 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 5개의 시료 모두 칼슘계 수화물인 Portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>) 피크는 나타나지 않았고 여러 곳에서 C-S-H 겔과 calcite의 결정상을 확인할 수 있었다. 이에 반해 대기조건에서는 같은 양생 기간에도 불구하고 수화 및 탄산염화 반응이 느려 반응하지 못한 periclase (MgO)와 portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>)의 피크를 일부 관찰할 수 있었다.

산업부산물이 혼합된 고화제 중 압축강도 실험에서 우수한 강도를 나타냈던 G50은 대기 및 CO<sub>2</sub> 조건에서 모

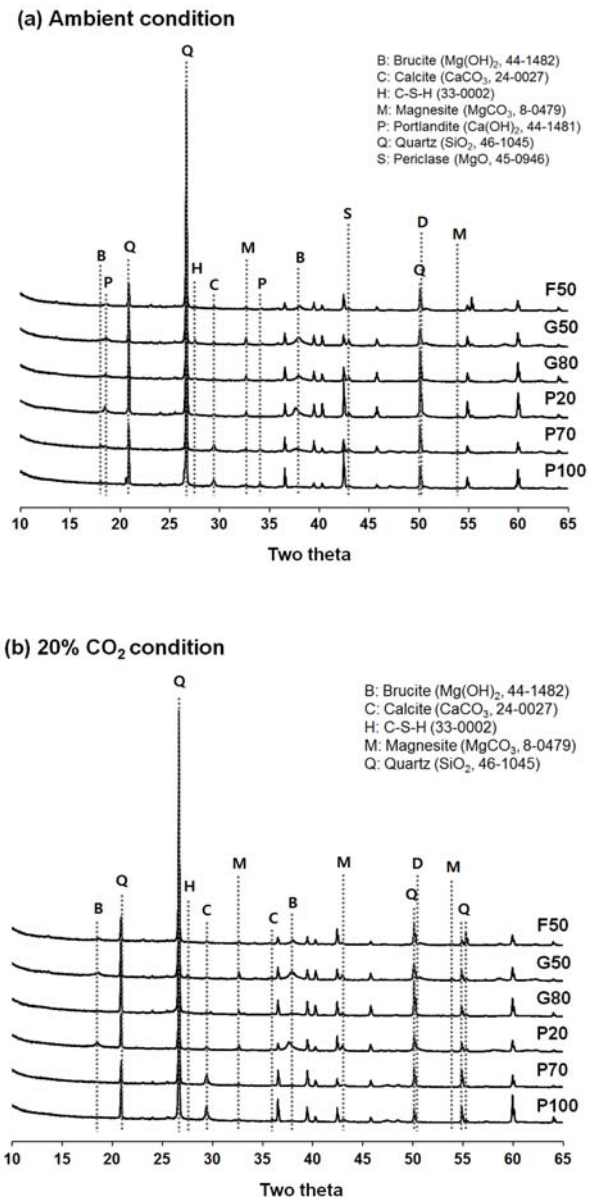


Fig. 5. XRD patterns of the specimens, (a) ambient condition for 60 days, (b) 20% CO<sub>2</sub> condition for 60 days.

두 C-S-H 겔의 피크를 찾아볼 수 있었다. 따라서 수화 반응에 의해 생성된 C-S-H가 강도 증진에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 그러나 MgO/GGBS 시스템 중 유일하게 G50에서만 C-S-H를 발견할 수 있었던 것에 대한 명확한 반응 기작 규명은 향후 규명이 필요할 것으로 보인다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 촉진탄산염화조건에서 양생된 마그네슘

계 고화제의 강도발현 특성을 대기조건과 비교분석하였고 압축강도, 공극률, SEM, XRD, TG 분석을 이용하여 고화 기작과 성능을 고찰하였다. 연구 결과를 요약하면 아래와 같다.

마그네슘계 고화제는 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 양생되었을 때 대기조건과 비교하여 강도가 향상되었으며 시간이 경과함에 따라 그 값이 증가하였다. 20% MgO와 80% PC가 혼합된 P80은 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 대조군인 100% PC(34.4 MPa)보다 높은 38.0 MPa로 가장 높은 강도를 보여 그 성능이 우수하였다.

산업부산물을 함유한 MgO/GGBS 및 MgO/FA 시스템은 MgO/PC 시스템과 비교하여 전반적으로 낮은 강도를 보였지만 각각 25.7, 8.83 MPa의 최대 강도를 보였다. 알칼리 활성화제로서의 MgO 혼합물은 전체 고화제 양 대비 50%가 효과적일 것으로 판단된다.

SEM 및 XRD 분석을 통해 dypingite, hydromagneiste, nesquehonite와 같은 마그네슘계 탄산염화 물질들이 생성되면서 조직의 치밀화가 진행되어 높은 압축강도를 발현한 것으로 확인되었다. 또한 대기조건에 비해 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 이러한 탄산염화 물질에 의한 공극 메움 현상을 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 따라서 양생조건에 따른 공극률과 압축강도는 전반적으로 공극률이 낮을수록 강도가 높은 경향을 띠는 것을 재확인할 수 있었다.

60일간 양생된 마그네슘계 고화제의 최대 CO<sub>2</sub> 고정량은 20% CO<sub>2</sub> 조건에서 P50((50%MgO/50%PC)의 0.34 kg/kg binder 였다. 산업부산물을 사용한 고화제 중에서는 G50(50% MgO/50% GGBS)이 0.21 kg/kg binder로 가장 높은 고정량을 보였다.

본 연구를 통해 촉진탄산염화 반응에 의한 마그네슘계 고화제의 강도 향상 특성을 확인하였고, 기존의 고화제인 PC의 대체 가능성에 대해서도 평가하였다. 또한 마그네슘계 고화제는 CO<sub>2</sub> 저장능력이 있어 복합 기술 개발 등의 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수오염 방지기술개발사업(2015000550003)”에서 지원받았습니다.

## References

Alhozaimy, A., Al-Negheimish, A., Alawad, O. A., Jaafar, M. S., and Noorzaei, J., 2012, Binary and ternary effects of ground

dune sand and blast furnace slag on the compressive strength mortar, *J. Cem. Concr. Compos.*, **34**, 734-738.

Ali, M.B., Saidur, R., and Hossain, M. S., 2011, A review on emission analysis in cement industries, *J. Renewable and Sustainable Energy*, **15**, 2252-2261.

Atis, C.D., 2003, Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash, *J. Constr. Build. Mater.*, **17**, 147-152.

Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E., and Bahadori, A., 2013, Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry, *J. Cleaner Prod.*, **51**, 142-161.

Choate, W.T., 2003, Energy and Emission Reduction Opportunities for the Cement Industry. U.S. Department of Energy's Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Industrial Technologies Program. p.55.

Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., and van Deventer, J.S., 2007, The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete', *J. Cem. Concr. Res.*, **37**, 1590-1597.

Du, C., 2005, A review of magnesium oxide in concrete, *Concr. Int.*, 45-50.

Gao, P., W, S., Lu, X., D, Min., Lin, P., Wu, Z., and Tang, M., 2007, Soundness evaluation of concrete with MgO, *J. Constr. Build. Mater.*, **21**, 132-138.

Gao, P., Lu, X., Geng, F., Li, X., Hou, J., Lin, H., and Shi, N., 2008, Production of MgO-type expansive agent in dam concrete by use of industrial by-products, *Build. Environ.*, **43**, 453-457.

Haha, M. B., Lothenbach, B., and Saout, G. L., and Winnefeld, F., 2011, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part I: Effect of MgO, *J. Cem. Concr. Res.*, **41**, 955-963.

Hwang, K.-Y., Seo, J.-Y., Phan, Hoang Q. H., Ahn, J.-Y., and Hwang, I., 2013, MgO-Based Binder for Treating Contaminated Sediments: Characteristics of Metal Stabilization and Mineral Carbonation, *CLEAN SOIL AIR WATER*, **42**(3), 355-363.

Iwasaki and Tada, S., 1985, Carbonation of Aerated Concrete, *Beijing Int. Symp. Cem. Concr.*, **3**, 414-423.

Jang, B., Kwon, Y., Choi, S., and Lee, K., 2011, Fundamental Properties of Cement Composites Containing Lightly Burnt MgO Powders, *J. Korea Concrete Institute*, **23**(2), 225-233.

Jin, F., Gu, K., and Al-Tabbaa, a., 2014, Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste, *J. Constr. Build. Mater.*, **51**, 395-404.

Jin, F. and Al-Tabbaa, b., 2014, Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc, *Chemosphere*, **117**, 285-294.

Kim J.Y., 2014, Characteristics of heavy metals immobilization and carbonation of MgO-based binder depending on CO<sub>2</sub> con-

- centration, Master dissertation, Pusan National University, Korea
- Kim, T. and Jun, Y., 2015, The Strength and Drying Shrinkage Properties of Alkali-activated Slag using Hard-burned MgO, *J. the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, **19**(3), 39-47.
- Kwon, Y.H., Kwon, Y.H., and Lee, D.G., 2013, A Study on the Quality Properties of Alkali-activated cement free Mortar using Industrial by-products, *J. Rec Const Resources*, **1**(1), 58-66.
- Li, X., Ma, X., Zhang, S., and Zheng, E., 2013, Mechanical Properties and Microstructure of Class C Fly Ash-Based Geopolymer Paste and Mortar, *J. Mater.*, **6**, 1485-1495.
- Lui, Z., Cui X., and Tang, M., 1992, Hydration and Setting Time of MgO-type Expansive Cement, *Cement and Concrete Research*, **22**(1), 1-5.
- Maria, S.K. and Suurenda, P.S., 2003, Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag, *J. Cem. Concr. Res.*, **33**, 1269-1267.
- Maroto-Valer, M.M., Fauth, D.J., Kuchta, M.E., Zhang, Y., and Andresen, J.M., 2005, Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1627-1645.
- McCarthy, M.J. and Dhir, R.K., 2005, Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction, *Fuel*, **84**, 1423-1432.
- Mo, L., Deng, M and Tang, M., 2010, Potential Approach to Evaluating Soundness of Concrete Containing MgO-Based Expansive Agent, *J. Mater.*, **107**(2), 99-105.
- Mo, L. and Panesar, D.K., 2012, Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO, *J. Cem. Concr. Res.*, **42**, 769-777.
- Mo, L., Deng, M., Tang, M., and Al-Tabbaa, A., 2014, MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future, *J. Cem. Concr. Res.*, **57**, 1-12.
- Morandea, A., Thiery, M., and Dangla, P., 2015, Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash, *J. Cem. Concr. Res.*, **67**, 226-236.
- Panesar, D.K. and Mo, L., 2013, Properties of binary and ternary reactive MgO mortar blends subjected to CO<sub>2</sub> curing, *J. Cem. Concr. Compos.*, **38**, 40-49.
- Palacios, M. and Puertas, F., 2006, Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(10), 3211-3221.
- Sung, M., Cho, H., and Lee, H., 2015, Properties of Cement Paste Containing High Volume  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S and MgO Subjected to CO<sub>2</sub> Curing, *Korea Institute of Building and Construction*, **15**(3), 281-289.
- Unluer, C. and Al-Tabbaa, A., 2013, Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements, *J. Cem. Concr. Res.*, **54**, 87-97.
- Vahid, R., Yixin, S., and Andrew, J.B., 2012, Carbonation curing versus steam curing for precast concrete production, *J. Mater. Civ. Eng.*, **10**, 1221-1229.
- Vandeperre, L.J. and Al-Tabbaa, A., 2007, Accelerated Carbonation of Reactive MgO Cement, *Adv. Cem. Res.*, **38**, 40-49
- Yi, Y., Liska, M., Unluer, C., and Al-Tabbaa, A., 2013, Carbonating magnesia for soil stabilization, *Can. Geotech. J.*, **50**(8), 899-905.