

## MgCO<sub>3</sub>와 사문석을 사용한 마그네시아 시멘트의 무기 첨가제 영향

이종규<sup>†</sup> · 소정섭

한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

### Effect of Inorganic Admixture for Magnesia Cement Using MgCO<sub>3</sub> and Serpentine

Jong-Kyu Lee<sup>†</sup> and Jung-Sub Soh

Energy & Environment Div. Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech. Seoul 153-801, Korea

(Received November 20, 2014 : Received in revised form November 20, 2015 : Accepted January 2, 2015)

**Abstract** The carbon dioxide(CO<sub>2</sub>) released while producing building materials is substantial and has been targeted as a leading contributor to global climate change. One of the most typical method to reducing CO<sub>2</sub> for building materials is the addition of slag and fly ash, like pozzolan material, while another method is reducing CO<sub>2</sub> production by carbon negative cement development. The MgO-based cement was from the low-temperature calcination of magnesite required less energy and emitted less CO<sub>2</sub> than the manufacturing of Portland cements. It is also believed that adding reactive MgO to Portland-pozzolan cements could improve their performance and also increase their capacity to absorb atmospheric CO<sub>2</sub>. In this study, the basic research for magnesia cement using MgCO<sub>3</sub> and magnesium silicate ore (serpentine) as main starting materials, as well as silica fume, fly ash and blast furnace slag for the mineral admixture, were carried out for industrial waste material recycling. In order to increase the hydration activity, MgCl<sub>2</sub> was also added. To improve hydration activity, MgCO<sub>3</sub> and serpentine were fired at 700 °C and autoclave treatment was conducted. In the case of MgCO<sub>3</sub> as starting material, hydration activity was the highest at firing temperature of 700 °C. This MgCO<sub>3</sub> was completely transferred to MgO after firing. This occurred after the hydration reaction with water MgO was transferred completely to Mg(OH)<sub>2</sub> as a hydration product. In the case of using only MgCO<sub>3</sub>, the compressive strength was 3.5MPa at 28 days. The addition of silica fume enhanced compressive strength to 5.5 MPa. In the composition of MgCO<sub>3</sub>-serpentine, the addition of pozzolanic materials such as silica fume increased the compression strength. In particular, the addition of MgCl<sub>2</sub> compressive strength was increased to 80 MPa.

**Key words** magnesia cement, Carbon dioxide, hydration activity, waste recycling, MgCl<sub>2</sub>.

## 1. 서 론

시멘트 산업은 대표적인 자원 및 에너지 다소비 산업이며 특히 이산화탄소를 다량으로 발생하는 산업중 하나이다. 최근 사회적인 이슈인 친환경, 에너지 절약기술 및 신재생에너지 기술과 더불어 이산화탄소 배출 저감 기술이 주목받고 있다. 따라서 국가적인 시멘트 감축목표를 달성하기 위해서는 이산화탄소를 다량 배출하는 시멘트 산업의 역할이 더욱 더 중요해지고 있다.

현재 시멘트 산업에서 이산화탄소를 줄이기 위한 연구

가 전 세계적으로 진행되고 있으며, 고효율 설비를 도입하고 대체연료 및 혼합시멘트의 활용 그리고 CCS (carbon capture and storage)을 도입하는 등의 노력을 기울이고 있다.<sup>1-6)</sup> 국내에서는 이산화탄소를 줄이기 위한 가장 대표적이고 비교적 손쉬운 방법으로 슬래그나 플라이 애쉬 같은 포졸란 물질을 다량으로 첨가하는 혼합시멘트의 개발과 OPC를 전혀 사용하지 않는 비소성시멘트 개발 등에 연구를 집중하고 있다.<sup>7-10)</sup>

최근 영국의 Novacem에서 마그네슘실리케이트 광물을 이용한 기술로 저온소성 및 대기 중의 이산화탄소를 흡

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [ljk25@kicet.re.kr](mailto:ljk25@kicet.re.kr)(J. K. Lee, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수하는 carbon negative cement에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>11-13)</sup> Carbon negative cement는 마그네시아 시멘트를 기본으로 하는 것으로 보통시멘트의 이산화탄소 배출공정인 하소공정, 클링커 소성 공정을 Low-CO<sub>2</sub> 하소공정의 신 공정으로 대체하여 제조 공정 중에서 발생하는 이산화탄소보다 사용과정에서 흡수하는 이산화탄소가 더 많은 새로운 소재이다.<sup>14-16)</sup> 그러나 아직 국내에서는 이 기술에 대한 연구개발은 전혀 진행되고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 carbon negative cement 개발에 대한 기초 연구로서 magnesium silicate 광물인 사문석 및 MgCO<sub>3</sub>를 출발원료로 사용하여 마그네시아계 시멘트를 제조하고 각종 광물 첨가제 및 반응 촉진제를 사용하였을 때의 기본 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험재료

출발 원료로 국내산의 magnesium silicate(xMgO·ySiO<sub>2</sub>·z(OH)<sub>2</sub>-사문석)과 공업용탄산마그네슘(MgCO<sub>3</sub>)를 주원료로 사용하였으며 광물 혼합재료 실리카 흙(Silica fume), 플라이 애쉬(Fly ash) 고로슬래그 미분말(Blast furnace slag)을 사용하였으며 또한 반응촉진제로 시약급의 MgCl<sub>2</sub>를 사용하여 특성분석을 하였다. Table 1에 사문석, MgCO<sub>3</sub> 및 실리카 흙, 플라이 애쉬 그리고 고로슬래그 미분말의 조성 표를 나타내었다.

2.2 시료준비

탄산마그네슘을 전기로에서 10 °C/min 의 승온 속도로 700 °C, 까지 승온하고, 각 온도에서 1시간 동안 유지한 후, 곧바로 상온의 공기 중에서 냉각하여 시험의 재료로 사용하였다. 그리고 사문석은 180 °C에서 오토클레이브 처리 후 700 °C에서 1시간 동안 소성하여 탄산마그네슘 700 °C에서 소성한 것과 일정 비율로 혼합, 분쇄하여 사용하였다. Fig. 1에 실험 절차를 나타내었다.

2.3 시편제조 및 특성평가

각각의 온도에서 소성한 시료를 물과 혼합하여 2 × 2 × 2 cm의 정육면체 시편 제작하고 w/c = 1의 조건에서 1, 3, 7, 28일간 항온항습기내에서 습윤양생(R.H. 95 % 이

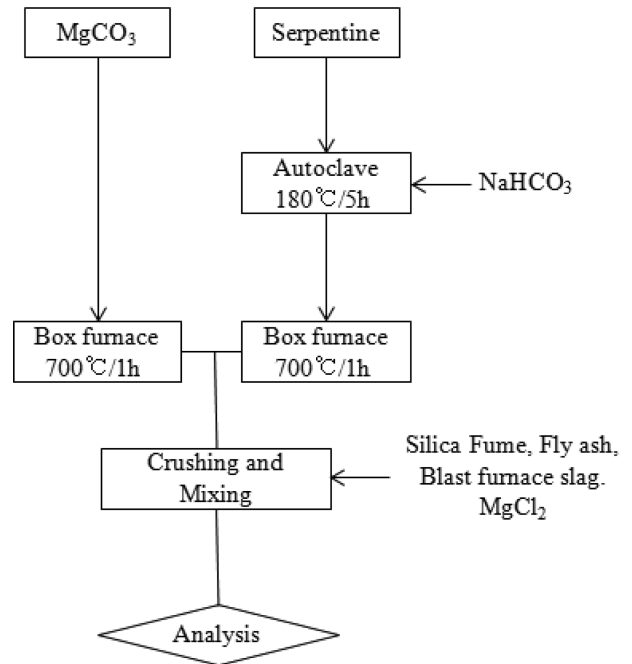


Fig. 1. Experimental procedure.

상)하였다. 또한 수화반응을 활성화시키기 위하여 소성 사문석, 실리카 흙, 플라이 애쉬, 고로슬래그 미분말을 소성 탄산마그네슘에 각각 일정 비율로 치환 혼합한 후 시편을 제작하였고, 또한 반응 첨가제로 MgCl<sub>2</sub>를 소량 첨가하였다. 각 조건에서 제조한 시험체는 수화시간별로 압축강도, XRD 및 SEM 등을 측정하여 수화반응의 기초 특성을 조사하였다.

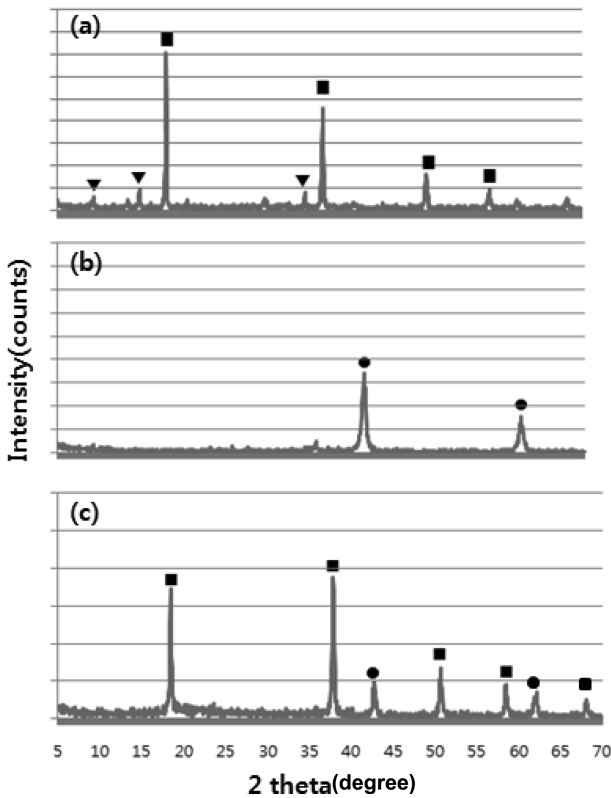
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 MgCO<sub>3</sub>의 수화특성

마그네시아 시멘트의 주원료인 주요원료인 MgCO<sub>3</sub>의 활성도를 높이기 위해서는 소성공정이 필요하다. 본 연구에서는 MgCO<sub>3</sub>를 각각 700 °C에서 소성한 것을 사용하였다. 소성전과 전후의 MgCO<sub>3</sub> 원료의 XRD 결과를 Fig. 2의 (a), (b)에 나타내었다. 먼저 소성전의 시료에서는 대부분 MgCO<sub>3</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub> 상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 소성전의 원료 자체로는 반응성이 없기 때문에 원료를 700 °C로 소성을 하였다. 마그네시아 원료를

Table 1. Chemical composition of starting materials (unit : wt%).

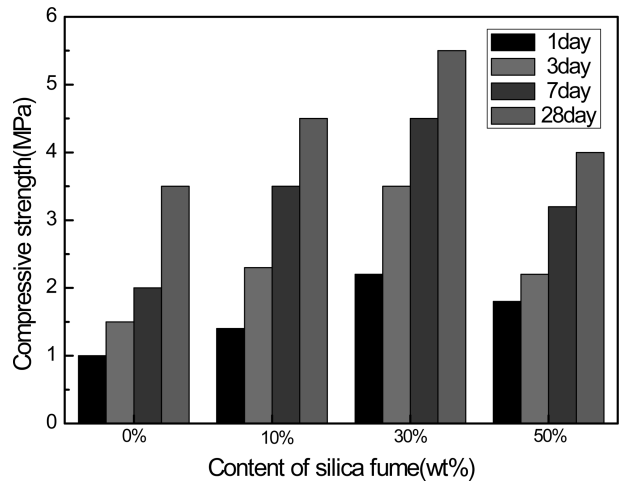
Materials	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Ig.Loss
MgCO <sub>3</sub>	1.05	0.36	0.33	0.11	0.42	55.9	40.9
Serpentine	2.3	33.8	9.01	-	2.03	38.6	2.03
Silica fume	95.2	-	-	0.9	-	0.04	3.69
Fly ash	2.8	54.8	5.5	0.2	28.9	0.7	3.59
Blast furnace slag	42.7	33.4	5.2	0.88	16.7	4.3	0.19



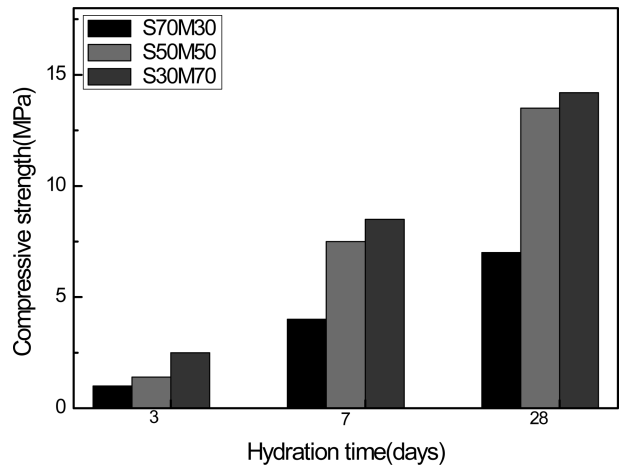
**Fig. 2.** XRD patterns of MgCO<sub>3</sub> with different condition (a) before firing (b) firing at 700 °C (c) after hydration (▼: MgCO<sub>3</sub>, ■: Mg(OH)<sub>2</sub>, ●: MgO).

소성함에 따라 CO<sub>2</sub> 및 OH가 분해되어 전부 MgO로 전이됨을 알 수 있다. Fig. 2의 (C)에 출발원료를 1일간 수화반응 시킨 후의 XRD를 나타내었다. 반응전의 MgO 피크는 물과 반응 후 대부분 Mg(OH)<sub>2</sub>의 수화물 결정상으로 변화하였으며 일부 미반응의 MgO 피크가 보이고 있으나 수화반응이 더욱 진행되면 미반응의 MgO 피크는 전부 Mg(OH)<sub>2</sub>의 수화물 피크로 전이를 한다.

출발원료인 MgCO<sub>3</sub>의 소성온도를 700 °C로 하고 시료에 후기강도와 내구성 향상을 목적으로 포졸란 물질인 실리카흙을 무게비로 0%, 10%, 30%, 50% 첨가하였을 때의 압축강도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 전체적으로 실리카흙을 첨가할수록 압축강도가 약간 증가하고 있음을 알 수 있다. 실리카흙 첨가하지 않았을 경우 수화 1일 약 1 MPa 정도의 약한 강도를 보이고 있다. 수화경과 시간과 더불어 강도는 약간 증가하여 수화 28일에는 약 3.5 MPa의 강도 값을 보여주고 있다. 실리카흙 첨가량이 증가함에 따라 약간의 강도 증진을 보여주고 있으며 실리카흙 30% 첨가하였을 경우 1일 압축강도는 2.0 MPa로 무첨가에 비해 약 2배정도로 높아지고 있으며 28일 후의 압축강도는 약 5.5 MPa의 값을 보여주고 있다. 그러나 50%의 실리카흙을 첨가하였을 경우 압축강도 값은 다시 약간 감소하고 있음을 알 수 있다. 수화



**Fig. 3.** Compressive strength with content of silica fume.



**Fig. 4.** Compressive strength with content of serpentine.

생성물의 경우 앞의 Fig. 2(C)에 나타낸 것과 같이 수화 1일부터 수화생성물인 Mg(OH)<sub>2</sub> 피크가 주로 나타났으며 일부 미반응의 MgO 피크를 보여주고 있으나 수화시간의 경과에 따라 MgO 피크는 전부 수화물인 Mg(OH)<sub>2</sub> 피크로 전이 되었다. Silica fume의 경우 유리질의 비정질이기 때문에 결정상의 피크는 관찰되지 않았다.

### 3.2 활성 사문석 첨가에 따른 압축강도 변화

마그네시아 시멘트의 주원료인 MgCO<sub>3</sub> 만으로는 압축강도가 높지 않고 내구성에 문제가 있을 수 있기 때문에 이를 개선하기 위한 노력이 필요하다. 본 연구에서는 국산제품이면서도 값싸게 구입할 수 있는 마그네슘 실리케이트 광물인 사문석을 활용가능성을 검토하였다. 사문석 자체만으로는 활성도가 낮기 때문에 활성도를 높이기 위하여 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 NaHCO<sub>3</sub> 와 혼합하여 오토클레이브에서 5시간 처리를 하였다. 이후 전

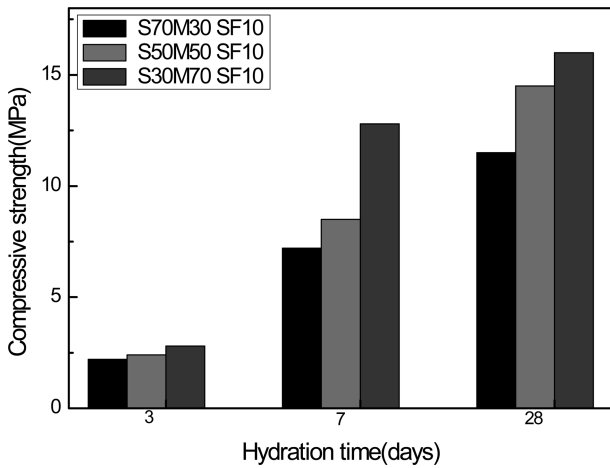


Fig. 5. Compressive strength with content of silica fume.

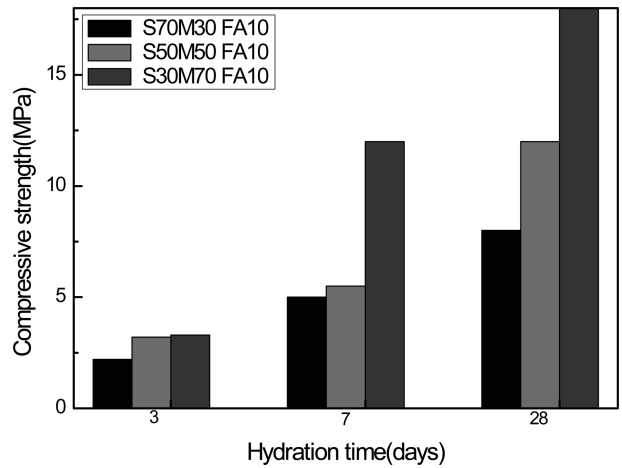


Fig. 6. Compressive strength with content of fly ash.

기로부터 700 °C, 1시간 소성을 한 후 분쇄하여 출발 원료로 사용하였다. Fig. 4에 700 °C에서 소성한 MgO와 오토클레이브처리 후 마찬가지로 700 °C로 소성한 사문석을 각각 7:3(S70M30), 5:5(S50M50), 3:7(S30M70)비율로 혼합하여 수화반응 시킨 후의 압축강도 변화를 나타내었다. MgCO<sub>3</sub>와 사문석 비가 무게비로 3:7의 조성에서 28일 압축강도는 6.5 MPa값을 보여주고 있으며 MgCO<sub>3</sub>와 사문석 비가 무게비로 7:3의 조성에서 28일 강도는 약 14.2 MPa로 가장 높은 압축강도 값을 보여주고 있다. 따라서 MgCO<sub>3</sub> 단독으로 사용하는 것 보다 마그네슘 실리케이광물을 혼용해서 사용하는 것이 더욱 바람직할 것으로 생각된다.

3.3 무기물 첨가제에 따른 특성변화

마그네시아계 시멘트의 강도개선 및 내구성 확보를 위하여 사문석과 포졸란 물질인 실리카흙, 고로슬래그, 플라이애쉬를 첨가하였을 때의 압축강도 변화를 알아보았다. Fig. 5에 MgCO<sub>3</sub>와 사문석의 배합비를 변화 시키고 실리카흙을 10% 첨가하였을 경우의 압축강도 변화를 나타내었다. 전 조성에서 실리카흙을 첨가하였을 경우가 첨가하지 않은 경우보다 압축강도가 증가하고 있음을 알 수 있으며, MgCO<sub>3</sub>와 사문석의 무게비가 7:3의 비율에 실리카흙을 10% 첨가한 조성에서 수화 28일의 압축강도는 약 16 MPa로 가장 높게 나왔다.

Fig. 6 및 Fig. 7에 MgCO<sub>3</sub>와 사문석의 배합비를 변화 시키고 플라이애쉬 및 슬래그 미분말을 각각 10% 첨가하였을 경우의 압축강도 변화를 나타내었다. 마찬가지로 사문석의 함량이 높으면 압축강도는 낮아지는 경향을 보이고 있다. MgCO<sub>3</sub>와 사문석의 비가 3:7 및 5:5의 조성에서는 실리카흙의 첨가에 비교해서 장기강도의 증진효과 적게 나옴을 알 수 있으나 MgCO<sub>3</sub>와 사문석

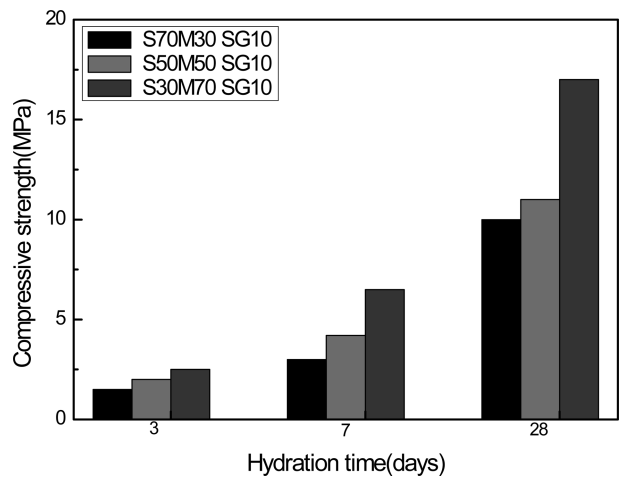


Fig. 7. Compressive strength with content of blast furnace slag.

의 무게비가 7:3의 조성에서는 28일 강도는 약 18 MPa로 실리카흙을 첨가한 시료보다 높게 나타났다. 30% 슬래그를 첨가한 시료에서는 전 조성에서 7일까지의 압축강도는 약간 낮게 나타났지만 28일의 압축강도는 비슷하거나 오히려 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

3.4 MgCl<sub>2</sub> 첨가에 따른 특성평가

반응 첨가제의 영향을 알아보기 위하여 MgCl<sub>2</sub> 용액 첨가하였을 경우의 압축강도 변화를 나타내었다. Fig. 8에 MgCO<sub>3</sub>와 사문석의 무게비 5:5 조성(S50M50) 실리카흙, 플라이 애쉬 고로슬래그 미분말을 각각 10% 첨가하고 MgCl<sub>2</sub> 25% 용액을 첨가하였을 경우의 압축강도 변화를 나타내었다. MgCl<sub>2</sub> 용액의 첨가에 따라 현저하게 압축강도의 증진되고 있음을 알 수 있다. 특히 수화 초기부터 압축강도 증진이 뚜렷하며 장기강도의 발현성도 높게 나타났다. 실리카 흙이나 플라이 애쉬를 첨가한 경우에는 수화 3일의 압축강도는 모두 30 MPa 이상

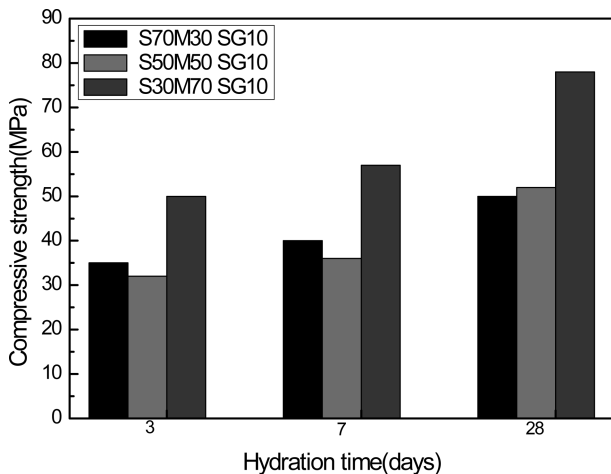


Fig. 8. Compressive strength with content of MgCl<sub>2</sub>.

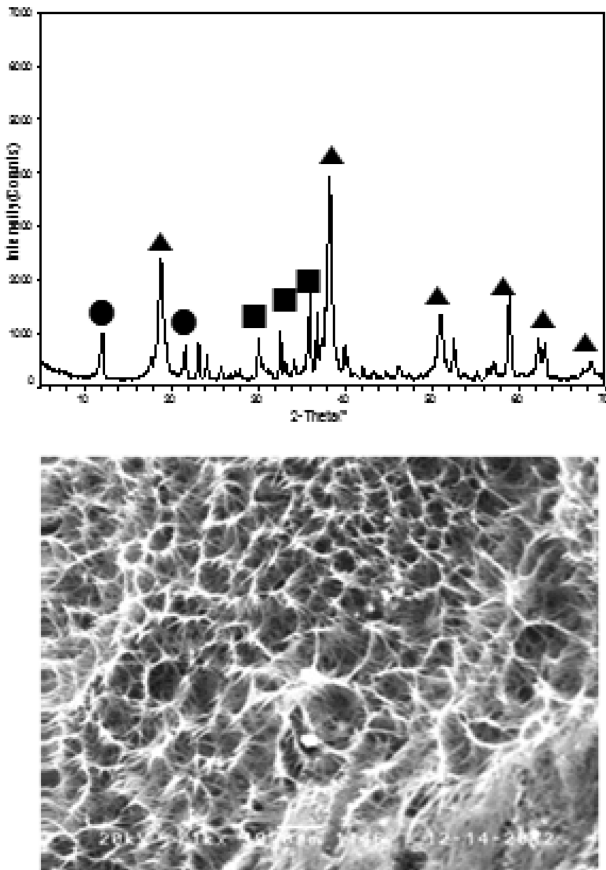


Fig. 9. XRD Pattern and SEM Photograph of MgO-Serpentine-slag system with MgCl<sub>2</sub> addition (▲: Mg(OH)<sub>2</sub>, ●: Mg-Cl hydroxide hydrate, ■: Mg-Si hydrate).

을 보여주고 있으며 28일 강도가 약 50 MPa로 높게 나타나고 있다. 특히 고로 슬래그 미분말을 첨가한 시료에서의 압축강도는 수화 3일에 약 50 MPa로 높은 값을 보여주고 있으며 수화반응 28일에는 약 80 MPa의 고강도 값을 보여주고 있다.

Fig. 9에 강도가 가장 높은 MgCO<sub>3</sub>와 사문석의 무게비 5:5 조성에(S50M50) 대하여 고로슬래그 미분말을 10% 첨가하고 MgCl<sub>2</sub> 25% 용액을 첨가하였을 경우의 28일 후의 XRD 및 SEM 사진을 나타내었다. 28일 후의 수화생성물은 Mg(OH)<sub>2</sub>와 마그네슘실리케이트 수화물 그리고 Mg-Cl-hydroxide 수화물(Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O) 구성되어 있음을 알 수 있었다. 또한 SEM 사진에서도 비교적 치밀한 침상의 Mg-Cl-hydroxide 수화물(Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O) 보여주고 있으며 이러한 수화물들이 강도증진에 영향이 있다고 생각된다.

#### 4. 결 론

사문석과 MgCO<sub>3</sub>를 오토클레이브와 전기로에서 처리한 결과, 활성화된 사문석과 MgO를 얻을 수 있었다. 활성화 사문석과 MgO의 혼합비를 변화하면서 물성을 측정된 결과, MgO 첨가량이 많을수록 압축강도가 향상되는 것을 알 수 있었다.

또한 활성화 사문석과 MgO 혼합물에 실리카 흙, 플라이 애쉬, 고로슬래그 미분말 3종의 혼합재를 각각 일정비로 첨가하여 시험체 제조하여 측정된 결과, 압축강도의 발현에는 유사한 경향을 나타내었지만, silica fume을 첨가한 시편의 압축강도 발현이 가장 우수하였다.

또한, MgCl<sub>2</sub> 용액을 첨가하여 제조한 시험체의 경우, 그렇지 않은 시험체에 비하여 압축강도 증진이 최고 10배 이상으로 나타났다. 이것은 초기에 생성된 섬유상의 수화물(SEM 관찰 결과)의 영향이 큰 것으로 판단되며, 이 섬유상의 수화물이 장기강도에도 지속적으로 생성되었다. 특히, 고로슬래그 미분말을 첨가한 시편의 경우, 실리카 흙이나 플라이 애쉬를 첨가한 시편보다 강도증진이 두드러지는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 국토해양부 건설기술혁신사업의 연구비 지원(11기술혁신F04)에 의해 수행되었습니다.

#### References

1. M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin and H. Bolio, *Cem. Concr. Res.*, **41**(7), 642 (2011).
2. J. Harder, *Zement-Kalk-Gips*, **59**(2), 58 (2006).
3. Ashok Santra and Ronald Sweatman, *Energy Procedia*, **4**, 5243 (2011).
4. B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon and L. Linger, *Cem. Concr. Compos.*, **34**(9), 1009 (2012).

5. B Uzal and L Turanli, *Cem. Concr. Res.*, **33**(11), 1777 (2003).
6. L. Turanli, B. Uzal and F. Bektas, *Cem. Concr. Res.*, **34**(12), 2277 (2004).
7. J. Temuujin, A. van Riessen and K. J. D. MacKenzie, *Constr. Build. Mater.*, **24**(10), 1906 (2010).
8. Tawatchai Tho-in, Vanchai Sata, Prinya Chindapasirt and Chai Jaturapitakkul, *Constr. Build. Mater.*, **30**(5), 366 (2012).
9. Daniel L.Y. Kong and Jay G. Sanjayan, *Cem. Concr. Res.*, **40**(2), 334 (2010).
10. Ebrahim Najafi Kani, Ali Allahverdi and John L. Provis, *Cem. Concr. Compos.*, **34**(1), 25 (2012).
11. Ellis M. Gartner and Donald E. Macpee, *Cem. Concr. Res.*, **41**, 736 (2011).
12. L. J. Vandeperre, M. Liska and A. Al-Tabbaa, *Cem. Concr. Compos.*, **30**(8), 706 (2008).
13. M. Liska and A. Al-Tabbaa, *Constr. Build. Mater.*, **22**(8), 1789 (2008).
14. Emmanuel Soudée and Jean Péra, *Cem. Concr. Res.*, **32**(1), 153 (2002).
15. Quanbing Yang, Beirong Zhu, Shuqing Zhang and Xueli Wu, *Cem. Concr. Res.*, **30**(11), 1807 (2000).
16. P. Frantzis and R. Baggott, *Cem. Concr. Res.*, **27**(8), 1155 (1997).