

## 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수화반응에 미치는 글루콘산나트륨의 영향(I) — 흡착 거동 —

김창은 · 이승현 · 유종석 · 최진호\*

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*서울대학교 자연대학 화학과

(1985년 12월 13일 접수)

## Effect of Sodium Gluconate on the Hydration of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) — Adsorption Behavior —

Chang-Eun Kim, Seun-Heung Lee, Chong-Suk Yoo and Jin-Ho Choy\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Department of Chemistry, Seoul National University.

(Received 13 Dec., 1985)

### ABSTRACT

The adsorption behavior of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - sodium gluconate - H<sub>2</sub>O system studied by measuring adsorption isotherm, DTA and IR spectra.

The adsorbed amount of sodium gluconate on 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is exceedingly larger than 3CaO·SiO<sub>2</sub> and portland cement.

From the DTA experiment, the formation of complex is observed by the characteristic exothermic peak of the complex at 450°C

It is now strongly deduced that the chemical bonding between gluconate anion and 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> should be coordinative, due to the complex formation on the surface 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the IR spectra of sodium gluconate only and 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - sodium gluconate - H<sub>2</sub>O.

### I. 서 론

유기화합물인 혼화제를 콘크리트에 혼합하여 사용하는 것이 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 혼화제가 시멘트 구성 화합물에 미치는 영향 즉, 감수작용, 분산작용 및 수화진행기구에 대해서는 많은 연구<sup>1-4)</sup>가 수행되어 왔으나 아직껏 불명확한 점이 많다.

시멘트 입자가 물속에 있는 상태는 일종의 분산계로 생각할 수 있다. 분산질인 시멘트 입자의 계면에너지는 그 계면에 다른 물질이 흡착되는 것에 의해 저하되고 분산계가 안정화 된다<sup>5)</sup> 즉, 시멘트

페이스트의 유동성이 향상되는 것은 흡착량과 밀접한 관계가 있다.

혼화제를 콘크리트에 배합할 때 특징적인 방법은 첫째, 물과 동시에 용해시켜서 수화물이 형성되도록 하는 O법(ordinary method)과, 둘째로 초기 수화물을 형성시키고 그 후에 혼화제를 첨가하는 F법(flowing method)을 들수 있는데 두가지 방법에 있어서 흡착량과 분산성과의 관계는 반드시 일치하지 않는다<sup>6)</sup>

현재 감수제로서는 lignin sulfonic acid염계와 hydroxy carboxylic염계로 크게 나누어 진다. lignin sulfonic acid염계 감수제가 포틀랜드 시멘트물성에

미치는 효과는 많은 연구자에 의해 연구된바<sup>7-9)</sup> 있으나 hydroxy carboxylic acid염계 감수제에 관한 연구<sup>10)</sup>는 비교적 적다.

본 실험에서는 혼화제로서 hydroxy carboxylic acid염계용인 sodium gluconate(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>5</sub>COONa)를 사용하였다. sodium gluconate(이하 SG라 약함)는 음이온 계면활성제에 속하고 국내 여러 식품공업의 부산물로서 대량 산출되나 여기서는 일급 시약을 사용하였다.

본 연구에서는 시멘트 구성광물중 초기 수화에 가장 큰 영향을 미치는 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(이하 C<sub>3</sub>A로 약함)의 수화반응에 미치는 유기혼화제의 작용기구를 규명하는 것을 목적으로 그 첫번째 연구로 C<sub>3</sub>A에 대한 SG의 흡착거동을 검토하였고, 또한 다른 시멘트 구성광물(C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF) 및 포틀랜드 시멘트와의 흡착거동을 비교, 검토하였고 DTA, IR 분석 등으로 흡착기구를 고찰하였다.

## II. 실험

### (1) 출발 물질

본 실험의 출발물질 C<sub>3</sub>A를 합성하기 위해 CaCO<sub>3</sub>(일본 Hayashi Chemical Co. 일급시약)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(일본 Kanto Chemical Co. 일급시약)을 몰비 3 : 1로 평량하여 3시간 동안 아세톤에서 습식 혼합한후 건조하고 백금 접시를 사용하여 전기로에서 1350°C로 3시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다. 이러한 과정을 네번 되풀이 하였다. 이 결과 Fig. 1 에서와 같이 C<sub>3</sub>A 이외의 뚜렷한 화합물은 찾아 볼수 없었으나 glycerol법으로 정량한 결과 0.6%의 미반응 CaO를 포함하고 있었다. C<sub>3</sub>A의 화학 분석 결과는 Table 1. 과 같다. C<sub>2</sub>S 및 C<sub>4</sub>AF는 미국 포틀랜드 시멘트협회(PCA)로 부터 입수하였고, 보통 포틀랜드 시멘트는 국내시판용을 사용하였다. SG는 일본 Junsei Chemical Co.의 일급시약을 사용하였다. BET법으로 측정한 이들 시료의 비표면적은 Table 2.와 같다.

Table 1. Chemical Compositions of Synthesized C<sub>3</sub>A.

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Free CaO
wt. %	37.6	60.2	0.12	0.03	0.6

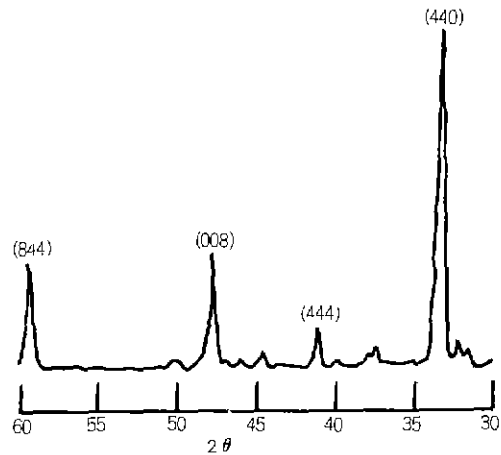


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of synthesized C<sub>3</sub>A.

Table 2. Surface Areas of Materials.

materials	m <sup>2</sup> /g
OPC	1.2
C <sub>2</sub> S	1.0
C <sub>3</sub> A	0.5
C <sub>4</sub> AF	1.0

### (2) 실험 방법

흡착실험은 고체 2g에 대하여 증류수 100ml를 가하고 여기에 소정의 SG를 첨가하여 온도 20°C의 항온조내에서 10분간 교반하였다. 그 다음 이를 잠압 여과하여 흡착하지 않은 용액중의 잔존량을 적당히 희석하여 TOC(Total Organic Carbon Analyzer ; Ionic InC. 1254 Model)로 분석하였다.

여기서 O법은 물에 SG를 용해시킴과 동시에 고체를 첨가하여 실험을 한 것이고, F법은 물에 먼저 고체를 첨가하고 나서 2분후에 SG를 혼합하여 실험한 것이다.

흡착 평형은 문헌상에 보고된<sup>11)</sup> SG와 비슷한 음이온 계면활성제에 대한 실험 결과에 따라 10분이내에 도달된다고 보았다. 따라서 본 실험에서는 흡착 평형 시간을 10분으로 하여 실험하였고, 흡착량은 처음 가해진 SG양과 잔존 농도와의 차로 구했고 잔존 농도를 평형농도로서 표시하였다.

여과물은 아세톤으로 수화 정지 시킨후 진공건조기에서 건조하였다. 이 건조된 분말을 DTA, IR 분석등에 의해 해석하였다.

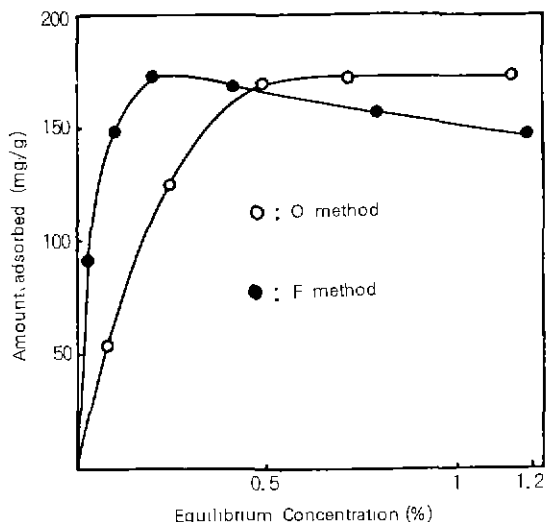


Fig. 2. Adsorption isotherm curves of SG on  $C_3A$ .

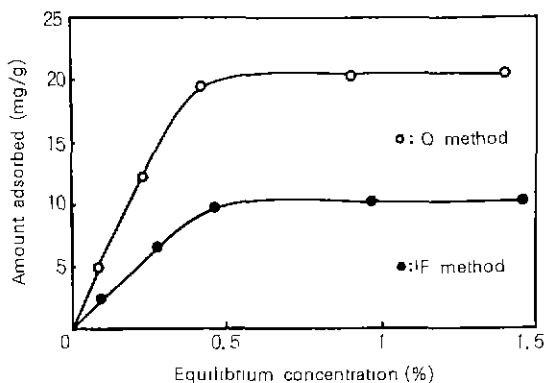


Fig. 3. Adsorption isotherm curves of SG on  $C_4AF$ .

### III. 결과 및 고찰

$C_3A$  및  $C_4AF$ 에 대한 SG의 흡착 등은 곡선은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.  $C_3A$ 에 대한 SG의 흡착은 O법에서 평형 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가되며, 흡착 평형 농도 0.5%에서 약 170mg/g이 되고, 그 이상의 농도에서는 일정하다. 한편 F법에서는 평형 농도 0.2%에서 최고의 흡착량 175mg/g에 달하고 그 이상의 농도에서는 흡착량이 감소하는 현상을 볼수 있다. Diamond<sup>13)</sup>는  $C_3A$ 에 대한 salicylic acid의 흡착이 평형 농도 0.07%에서 극대

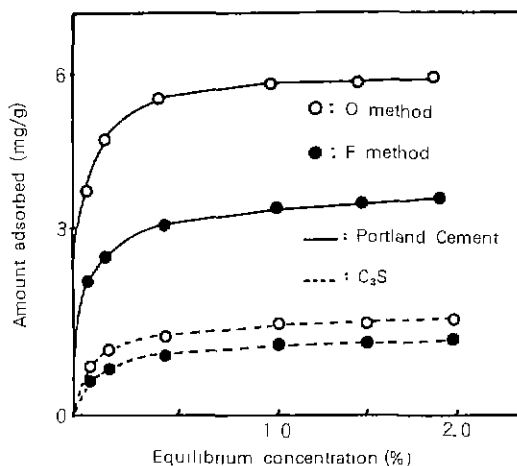


Fig. 4. Adsorption isotherm curves of SG on portland cement,  $C_3S$ .

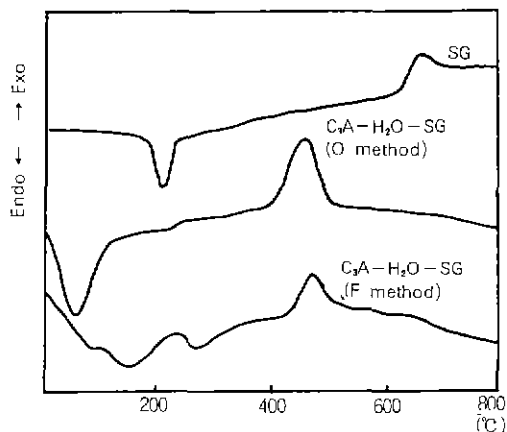


Fig. 5. DTA curves of  $C_3A-H_2O-SG$  system.

치를 갖는다고 보고하였다. 그는 이 극대의 원인을 salicylic acid의 포화용액이  $C_3A$ 의 수화반응을 지연시키나 중간적인 농도에서는 수화속도를 늦추지 않고 hexagonal 수화물을 만들며 그때의 흡착량이 크기 때문에 흡착량의 극대치가 생긴다고 하였다.

$C_4AF$ 에 대한 SG의 흡착은 O법이 20mg/g, F법이 10mg/g에서 최대의 값을 나타내고 그 이상의 농도에서는 대개 일정하다. 이것은 이미 보고된 Blank나 Rossington<sup>4)</sup>의 salicylic acid나 calcium lignin sulfonate의 흡착, 그리고 Diamond<sup>13)</sup>의 salicylic acid의 흡착등에서도 모두 정도의 차이는 있지만

C<sub>3</sub>A가 C<sub>4</sub>AF보다 흡착량이 많았다.

C<sub>3</sub>S 및 포틀랜드 시멘트에 대한 SG의 흡착 등은 곡선은 Fig. 4와 같다. 평형 농도 0.5%까지는 흡착량이 증가하고 그 이상의 농도에서는 거의 일정하다.

F법과 O법을 비교하면 F법은 2분간 수화를 진행시켜서 표면이 어느 정도 안정된 후 흡착이 일어난데 비하여 O법은 수화가 진행되면서 내부에 흡수되고 표면에 흡착되므로, O법이 F법보다 흡착량이 많다. 또한 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF가 C<sub>3</sub>S, 포틀랜드 시멘트보다 흡착량이 매우 큰 것을 알수 있다. 이러한 현저한 흡착능은 수화반응으로 인한 hexagonal 수화물과 준안정한 hexagonal 수화물 형성에 기인된다고 생각되며,<sup>15)</sup> 특히 수화물 층간에 H<sub>2</sub>O와 같은 극성 화합물 또는 이온종이 층간에 interlamella complex를 형성하는 것으로 생각된다.<sup>14)</sup> 이러한 것은 분산질의 측면에서 관찰된 것이지만, C<sub>3</sub>A나 C<sub>4</sub>AF는 용해도가 매우 크므로 용출된 양이온이 gluconate 음이온과 침전물을 형성하므로서 흡착량이 증가된 것으로도 추측할 수 있다. 이에 대해서는 현재 연구 중이다.

Fig. 5는 DTA실험 결과이다. SG 단독의 경우는 200°C 부근에서 흡열 피크가 있고 670°C에서 발열 피크가 있다. 200°C의 흡열 피크는 SG의 용점 196°C와 일치하고 670°C의 발열 피크는 산화에 의한 피크이다. C<sub>3</sub>A-H<sub>2</sub>O-SG계 (평형농도 : 1.0%, 수화 반응시간 : 10분)는 O법의 경우 SG에 의해 C<sub>3</sub>A의 수화반응이 현저히 억제되어 입자 표면에 물리 흡착된 H<sub>2</sub>O가 낮은 온도(70°C)에서 탈수되며, F법에서는 초기 수화가 극대에 달하므로 약 85°C에서 물리흡착된 H<sub>2</sub>O가 탈착되며, 150°C와 260°C의 흡열 피크는 hexagonal 수화물의 탈수반응<sup>15)</sup>이다. 여기서 특이할만한 피크는 O법과 F법에서 동시에 나타나는 450°C 부근의 발열 피크이다. 이것은 흡착된 gluconate 음이온의 산화반응으로 보기에 온도가 너무 낮다. gluconate 음이온은 관능기로서 COO<sup>-</sup>를 갖고 있기 때문에 C<sub>3</sub>A로 부터 용출된 양이온과 배위화합물을 형성할 수 있다. 즉 gluconate 음이온은 donor (ligand)로, 양이온은 acceptor로 작용하여 착화합물을 형성한다. 笠井<sup>16)</sup> 등은 착화합물이 형성되는 Ca(OH)<sub>2</sub>-EDTA-H<sub>2</sub>O계에서 450°C의 발열 피크를 착화합물 특유의 피크로 보고하였다. 따라서 여기에서도 착화합물 피크로 생각할 수 있다.

C<sub>3</sub>A-H<sub>2</sub>O-SG계 (평형농도 : 1.0%)에서 10분간 수화반응 시킨후 C<sub>3</sub>A에 대한 SG의 흡착을 확인하고 화학결합에 관한 정보를 얻기 위해 IR분석을 하였다. (Fig 6) SG계의 경우 3,450cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 진동 band는 free H<sub>2</sub>O에 기인된 것이며 2,800cm<sup>-1</sup>에서 C-H신축운동이 확인되었고 carboxylate 음이온인 (-C(=O)O<sup>-</sup>)<sub>2</sub> group의 비대칭 신축진동 및 대칭 진동이 각각 1,640cm<sup>-1</sup> 및 1,440cm<sup>-1</sup>에서 확인되었다. C<sub>3</sub>A-H<sub>2</sub>O-SG계에서는 대부분의 피크 위치는 잘 일치하였다. 그러나 (C≡O)<sub>2</sub>비대칭 신축운동은 순수한 SG의 {ν<sub>as</sub>C(≡O)<sub>2</sub>; 1,640cm<sup>-1</sup>}에 비하여 낮은 주파수쪽으로 약 70cm<sup>-1</sup>정도 변환되었음을 알 수 있다. 이는 C<sub>3</sub>A 수화물에 gluconate 음이온이 흡착하여 음이온 ligand로 배위결합을 형성하므로써 (C≡O)<sub>2</sub> 결합이 약화된 것으로 설명할 수 있다.

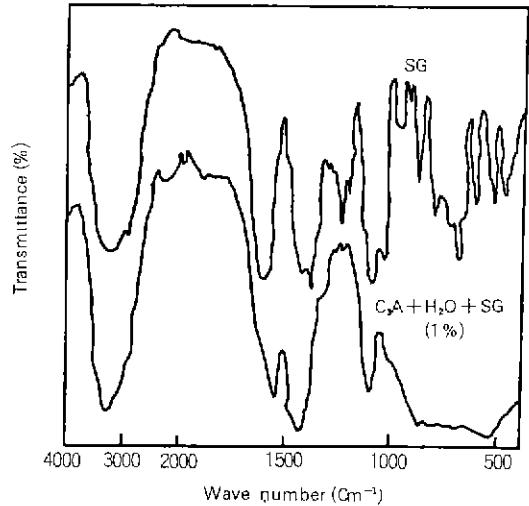


Fig. 6. IR spectra of solid phase of C<sub>3</sub>A-H<sub>2</sub>O-SG system.

IV. 결 론

C<sub>3</sub>A에 대한 hydroxy carboxylic acid염제 화합물인 SG의 흡착 거동을 실험한 결과로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C<sub>3</sub>A에 대한 흡착량은 C<sub>3</sub>S, OPC에 비해 현저하게 많았다. 이는 수화 초기에 생성된 hexagonal 수화물의 영향으로 생각할 수 있다.
2. 열분석 결과 O법과는 달리 F법에서는 hexa-

gonal 수화물의 탈수 거동이 100°C에서 부터 300°C 온도 영역에서 측정되었으며, 450°C에서 O법 및 F법 모두 착화합물의 발열 피크가 관찰되었으므로 gluconate 음이온의 화학 흡착을 확인할 수 있었다.

3. C<sub>3</sub>A에 대한 gluconate 음이온의 흡착 기구는 carboxyl group의 비대칭 신축운동  $\{\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})\}$ 가 1,640 → 1,570 cm<sup>-1</sup>로 약 70 cm<sup>-1</sup> 변환되었으므로, 음이온 ligand인 -COO<sup>-</sup> 관능기와 complex 양이온간의 배위결합에 의한 흡착으로 설명할 수 있다.

REFERENCE

1. J. F. Young, "A Review of the Mechanism of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures", *Cem. Concr. Res.*, **2**(4), 415~433 (1972).
2. J. F. Young, "Effect of Organic Compounds on the Interconversion of Calcium Aluminate Hydrate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(2), 65~69 (1970).
3. N. B. Singh, "Effect of Gluconates on the Hydration of Cement", *Cem. Concr. Res.*, **6**(4), 455~460 (1976).
4. D. R. Rossington, L. A. Weinland, "Adsorption of Admixtures on Portland Cement", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(8), 395~399 (1963).
5. 児玉和巳, "高性能減水剤のメカニズム", *セメント・コンクリート*, No. 427, 8~16 (1982).
6. 服部健一, "高性能減水剤のセメントへの吸着", *セメント・コンクリート*, No. 416, 10~19 (1981).
7. N. B. Milestone, "Hydration of Tricalcium Silicate in the Presence of Lignosulfonates, Glucose and Sodium Gluconate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(8), 321~326 (1979).

8. T. D. Ciach, E. G. Swenson, "Changes in Hydration of Tricalcium Aluminate along in the Presence of Triethanol Amine or Calcium Ligno Sulfonate", *Cem. Concr. Res.*, **1**(2), 143~158 (1971).
9. N. B. Milestone, "The Effect of Lignosulfonate on the Hydration of Tricalcium Aluminate", *Cem. Concr. Res.*, **6**(1), 89~102 (1976).
10. E. Sakai, "Influence of Sodium Aliphatic Carboxylic Acids on the Hydration of Cement and Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>", *Yogyo-Ky. Kai-Shu*, **87**(6), 31~36 (1979).
11. K. Hattori, "The Adsorption Behavior of Superplasticizer on Portland Cement", *CAJ Review* 1976, **30**, 202~205 (1976).
12. S. Diamond, "Interactions Between Cement Minerals and Hydroxycarboxylic Acid Retarders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(4), 177~180 (1972).
13. S. Diamond, "Apparent Adsorption of Salicylic Acid on Cement and Hydrated Cement Compounds", *ibid.*, **54**(6), 273~276 (1971).
14. W. Dosch, "Interlamellar Reactions of Tetra-calcium Aluminate Hydrates with Water and Organic Compounds", *Proc. 15th, Nat. Conf. on Clay and Clay Mine.*, 273~292 (1966).
15. Saveria Monosi, Giacomo Moriconi, "Influence of Lignosulphonate, Glucose and Gluconate on the C<sub>3</sub>A Hydration", *Cem. Concr. Res.*, **13**(4), 568~574 (1983).
16. 笠井順一, 露木尚光, "焼セシユウの水和におよばすケトカルボン酸類の作用", *日本化学会誌* No. 9, 1690~1696 (1973).