

글루콘산나트륨의 Alite에의 흡착 거동과 지연 작용

송영진* 新大軌 坂井悦郎
 <H&Tech> <室蘭工業大學> <東京工業大學>

1. 서 론

글루콘산나트륨은 대표적인 시멘트 수화 응결 지연제이며 광범하게 사용되고 있다. 또한 그 수화 응결 지연작용 기구는 시멘트 표면에 흡착하여 물과의 접촉을 억제하는 것으로 여겨지고 있다. 그러나 시멘트의 주요광물조성 및 혼화 재료에 대한 흡착 거동 및 흡착 형태에 대해서는 거의 밝혀져 있지 않다.

또한 저자들은 글루콘산나트륨을 이용한 회수수의 재이용 연구에서 글루콘산나트륨의 시멘트의 수화반응을 제어에 대한 연구^{1, 2)}를 통해 기존의 응결지연기구에 대한 가설들에 대해서 부족함을 느끼게 되었고 또한 시멘트의 수화지연기구와 지연 후 재수화 메커니즘에 대하여 의문을 가지게 되었다.

따라서 본 연구에서는 시멘트의 흡착 모델에 대해서 OPC의 주요광물인 Alite에 대한 글루콘산나트륨의 흡착거동과 지연기구에 대해서 검토를 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

(1) 글루콘산나트륨

본 실험에서는 응결 지연제로서 글루콘산나트륨($C_6H_{11}O_7$)을 사용하였다. 그 분자구조의 모델(MOLDA version6.5 Pevision2.0 : Copyright 1983-2002 Hiroshi Yoshida)은 Fig. 1에 나타내

었다. 계산상, 단순화하여 원주형으로 간주한 바, 분자의 크기는 지름 0.419nm, 높이 0.856nm, 단면적은 $0.138nm^2$ 로 산출하였다.

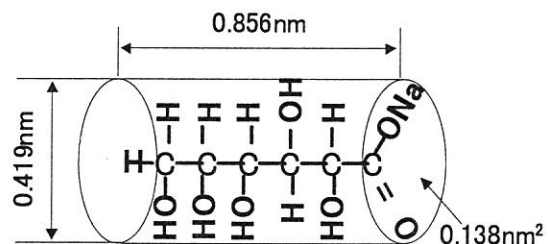


Fig. 1 Molecular structural model of sodium gluconate

(2) Alite

전기로에서 합성한 Alite를 사용하였다. 합성 방법은 야마구치(山口)에 의해 보고³⁾되어 있는 $Ca_{105} Mg_2 Al (AlSi_{35}) O_{180}$ 의 조성을 기초로 하였다.

$CaCO_3$, MgO , Al_2O_3 , SiO_2 (이상 (주)와코우(和光純藥工業)제 특급시약)을 각각 130.36 : 1.00 : 2.53 : 26.09의 비율로 계량하여 습식 혼합한 후 전기로에서 분당 $10^\circ C$ 의 속도로 온도를 증가시켜 $1450^\circ C$ 에서 3시간 유지한 후 소성, 분쇄 및 혼합을 4회 되풀이하여 합성하였다. 유성 mill ((주)이토(伊藤) 제작소, LA-PO-4)에 의해 BET비표면적 $0.50m^2/g$ 로 분쇄하였다. 한편, 합성한 실험재료는 분말 X선 회절분석기(XRD)에 의해 Alite의 단일상인 것을 확인하였다.

2.2 측정방법

(1) 글루콘산나트륨의 액상잔존농도의 측정

실험자료를 3000r.p.m에서 10분간 원심분리하고 고상의 슬러지를 제외한 액체 상태의 상층수를 채취했다. 액체 상태 중의 글루콘산나트륨의 농도를 전유기탄소계 (시마즈제작소(島津製作所), TOC 5050A, 이하 TOC으로 생략한다)에 의해 측정하고, 액상잔존농도를 측정하였다.

(2) Alite의 수화발열속도의 측정

Alite의 수화발열속도를 12점식 샌드위치형 연동식 열량계(쥬도쿄리코(東京理工))에 의해 측정했다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 최고수화발열속도까지의 도달시간을 T_1 이라고 나타내고 수화반응성을 검토하였다.

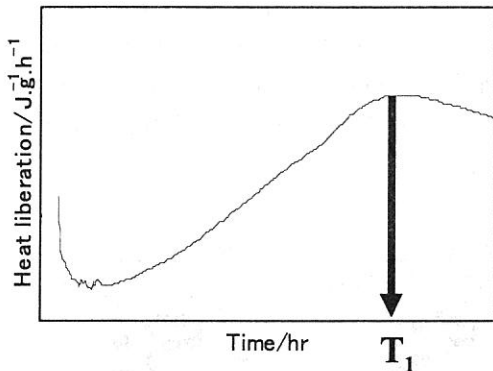


Fig. 2 Heat liberation curve

(3) Alite의 비표면적의 측정

Alite는 다량의 아세톤과 섞어 수화를 정지시키고 여과한 후, 바람 말려서 아세톤을 제거하고, 아스피레이터에서 24시간 저압 건조하였다. 비표면적은 연속 유동식 표면적계 (HORIBA SA6200시리즈)을 이용하여 질소 가스 흡착법으로 측정하였다.

2.3 시험 방법

소정의 농도 (0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0)로 조제한 글루콘산나트륨 수용액 20g과 Alite 40g (물분체비 0.5)을 10분간 섞었다. 그 후,

원심분리기(3000rpm, 10분)로 고상과 액상 분리하였다.

액상의 시료는 0.2 μ m의 필터에 통과시킨 뒤 TOC을 이용해서 액상중의 잔존탄소량을 측정하였고, 그 측정 결과로 액상 중에 잔존하는 글루콘산나트륨의 농도를 산출하였다. 그 결과와 처음에 첨가한 글루콘산나트륨의 농도와의 차이로부터 글루콘산나트륨의 Alite에의 흡착량을 산출하였다. 한편, 실험은 각각의 농도에 대해서 3회 되풀이하고 결과는 평균을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 글루콘산나트륨의 흡착 등온선

Fig. 3에 글루콘산나트륨의 액상잔존농도와 Alite 단위표면적 당 글루콘산나트륨의 흡착량과의 관계를 나타내었다. 글루콘산나트륨의 액상잔존농도가 증가함에 따라 초기의 Alite단위표면적 당의 글루콘산나트륨의 흡착량은 증가한다. 그러나 액상잔존농도 0.5%이상부터 흡착량의 증가폭이 점점 줄어들고 있음을 볼 수 있다.

이에 이 흡착 등온선을 단분자층 흡착이라고 가정하고 단분자층 흡착인 것을 나타내는 Langmuir의 흡착 등온식으로 근사하였다.

Langmuir의 식을 이하에 나타내었다.

$$V = (V_m A P) / (1 + A P) \text{ ----- ①}$$

V : 흡착량 / mg/m²

V_m : 포화흡착량 / mg/m²

P : 액상농도 / mass%

A : 정수

①을 변형하면,

$$P/V = 1/V_m \times P + 1/V_m A \text{ ----- ②이 된다.}$$

X축에 글루콘산나트륨의 액상잔존농도 (P)를, Y축에 액상잔존농도/흡착량 (P/V)을 플롯하면, 직선의 기울기에서 포화 흡착량 (V_m)을 산출할 수 있다.

위의 식에 따라 Fig. 3을 X축에 글루콘산나트륨의 액상잔존농도, Y축에 액상잔존농도/흡착량

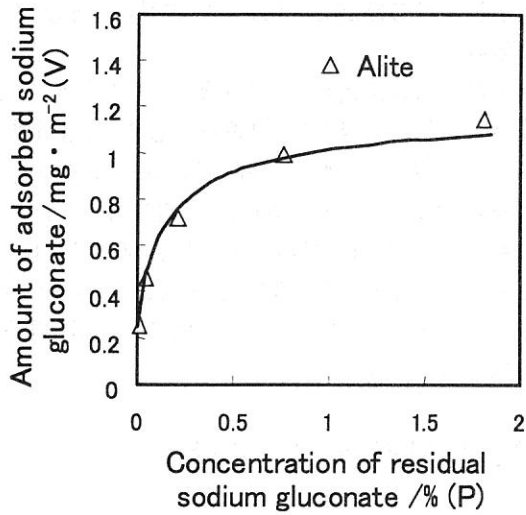


Fig. 3 Adsorption isotherm of sodium gluconate on Alite

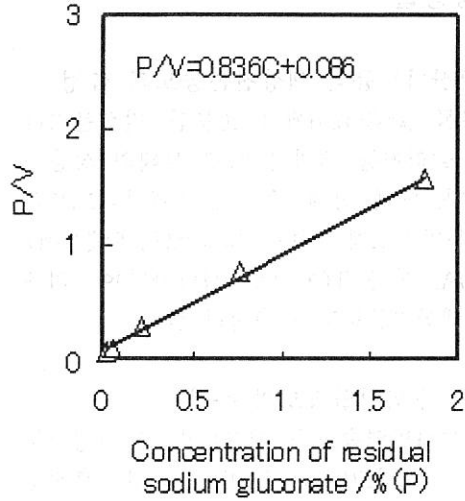


Fig. 4 Langmuir plot of sodium gluconate on Alite

으로 다시 산출하여, Fig. 4에 직선에서 근사하였다. 그 결과, 플롯트가 일차식에 회귀할 수 있는 것부터 이 흡착 거동은 Langmuir형이며, 단분자층흡착하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4의 직선의 기울기에서의 포화흡착량은 $1.196\text{mg}/\text{m}^2$, 포화상태시의 분자점유 단면적은 0.303nm^2 로 산출할 수 있다. 그 모델을 Fig. 5의 A에 나타내었다.

Alite가 수화하면 표면의 Ca^{2+} 이 순간적으로 용출한다. 그 Alite의 수화생성물의 표면에 SiO^- 가 존재하여 음전하를 띠며 용액중의 Ca^{2+} 이 반드시 표면에 흡착하므로 양전하가 된다. 거기에 글루콘산나트륨의 카르복실기가 흡착한다. 이때 Alite에 대한 글루콘산나트륨의 각도는 $83.1^\circ \sim 90^\circ$ 가 된다.

3.2 구속된 물분자를 고려한 글루콘산나트륨의 흡착

글루콘산나트륨은 물과 결합하여 한 분자당 14~15개의 많은 물분자를 구속하여 가지고 있고 그 구속된 물은 대단히 움직이기 어렵다고 하는 보고⁴⁾가 있다. 이에 따라 강하게 구속된 물분자를 포함시켜 글루콘산나트륨 한분자의 크기를 산출하면 단면적은 0.204nm^2 이 된다.

Fig. 5의 B에 이 구속된 물분자를 포함시킨 체적에서 구한 글루콘산나트륨의 흡착 형태를 나타내었다. 그리고 이하 흡착 모델에 대해서는 구속된 물분자를 고려한 체적을 바탕으로 하였다.

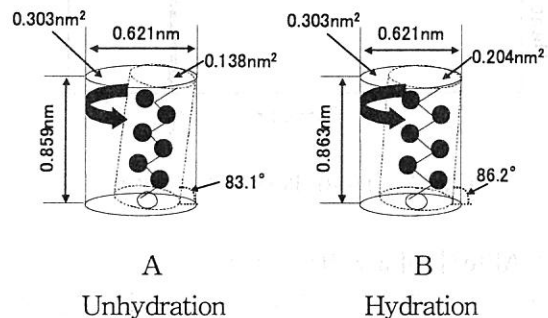


Fig. 5 Adsorption model of sodium gluconate with water molecule

3.3 글루콘산나트륨의 흡착 형태와 수화 지연

Fig. 6에 액상잔존농도와 T_1 의 관계를 나타내었다. 액상잔존농도의 증가와 함께 T_1 은 커진다. 즉, 글루콘산나트륨의 지연 효과가 커지고 있는 것을 알 수 있다.

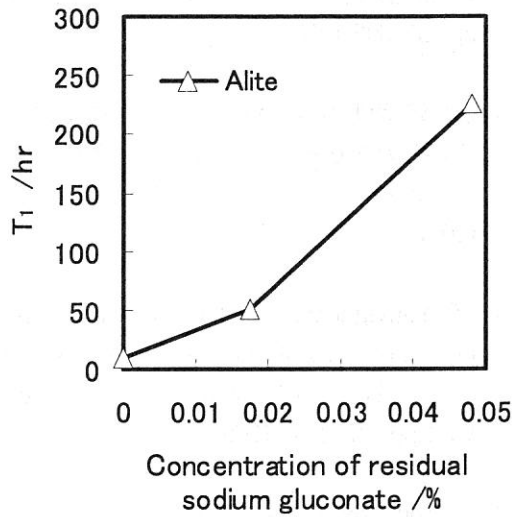


Fig. 6 Comparison of T₁ of sodium gluconate on Alite

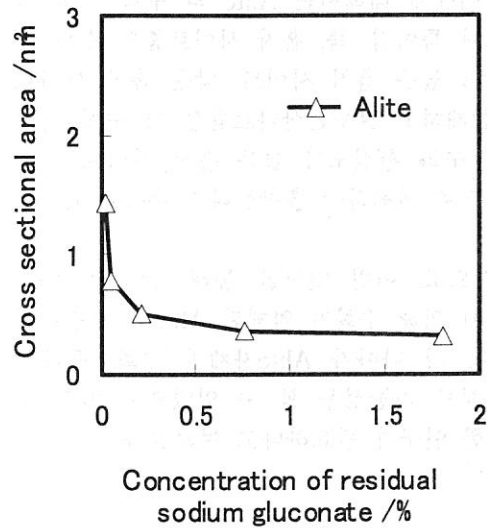


Fig. 7 Cross sectional area of sodium gluconate on Alite

또한 액상잔존농도 0.018, 0.048% 정도의 비교적 낮은 농도에서 T₁은 각각 51, 226시간 정도가 되어 큰 지연 효과가 나타나고 있다. 따라서 소량의 글루콘산나트륨의 첨가에서도 수화 반응을 상당히 지연시키고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에 액상잔존농도와 분자점유단면적의 관계를 나타내었다. 액상잔존농도가 높아지는 것에 의해 분자점유단면적은 작아진다. 다시 말해, 흡착 밀도는 작아지고, 흡착하고 있는 글루콘산나트륨 분자간 거리가 커진다. 이렇게 글루콘산나트륨 분자 사이가 벌어져 있는 흡착 형태라도 Fig. 6과 같이 수화 반응을 지연시킬 수 있다.

이와 같이 액상잔존 농도가 낮을 때의 분자점유 단면적에서의 흡착 형태를 보면 Fig. 8에 나타낸 것 같은 흡착 형태 모델을 생각할 수 있다. A는 액상잔존 농도 0.018, B는 0.048% 일때의 글루콘산나트륨의 흡착 모델이다.

이상과 같이 글루콘산나트륨은 드문드문 흡착하고 있을 경우라도 충분한 수화 반응 지연 효과를 나타낼 수 있다. 이러한 결과에 따라 다음과 같이 "Alite의 표면에 수화 활성이 높은 부분이 존재하고, 그곳에 선택적으로, 우선적으로 글루콘산나트륨이 흡착한다"고 생각할 수 있다. 이에 대해서는 이후 보다 상세한 검토가 필요하다고 여겨진다.

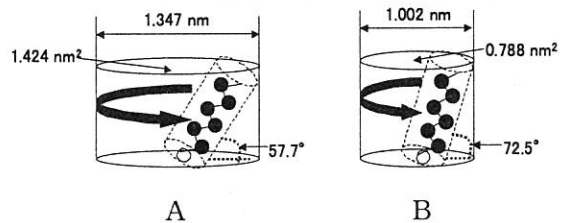


Fig. 8 Adsorption model of sodium gluconate on Alite (In case of low amount of adsorbed sodium gluconate)

4. 결 론

본 연구에서는 Alite에의 글루콘산나트륨의 흡착 거동을 밝히는 것을 목적으로 검토를 실시하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Alite에의 글루콘산나트륨의 흡착 형태는 Langmuir형이며 포화흡착 시의 분자점유 단면적은 0.303nm² 이다. 이때의 글루콘산나트륨의 흡착각도는 83.1°~0°이다.
- 2) Alite는 소량의 글루콘산나트륨 첨가로 분자간 공간이 넓게 드문드문 흡착하여도 수화반응이 지연하는 것을 알 수 있다.

3) 그 이유에 대해서는 Alite 의 수화 시작 사이트에 특이점, 즉, 흡착 사이트중의 수화 활성도가 높은 흡착 사이트, 낮은 흡착 사이트가 존재하고 글루콘산나트륨은 그 수화 사이트의 수화 활성도가 높은 흡착 사이트에 우선적으로 선택하여 흡착한다고 추측된다.

마지막으로, 이번 연구를 통해, 글루콘산나트륨 첨가에 의해 수화가 억제된 Alite의 재수화메카니즘과, 더 나아가 Alite자체의 수화반응해석에 대해서도 가능성을 볼 수 있었으며 이후 보다 자세한 연구가 필요하다고 여겨진다.

< 참고 문헌 >

- 1) 宋榮鎮 坂井悅郎 竹内徹, 大門正機 : 슬라지의 수화 반응성과 이용 가능 시간におよぼす遅延剤の影響, セメント-コンクリート, No.58, pp.601-606 (2004)
- 2) 宋榮鎮 坂井悅郎 竹内徹, 大門正機 : 遅延剤を添加した高爐セメントスラッジ水のリサイクル, セメント-コンクリート, No.61, pp.535-541 (2007)
- 3) G.Yamaguchi,S.Takagi, The analysis of Portland cement clinker, 5th. Int'l Congress on the Chemistry of Cement, vol.1, pp.181-225 (1968)
- 4) V.Aroulmoji et al. : Hydration properties of Na, K, Mg gluconates and gluconate / sucrose mixtures and their possible taste effect, Food Chemistry 70, pp.471-482 (2000)