

BILJANA S. MARINA
LJUBICA R. KECKAROVSKA

Tehnološko–metalurški fakultet,
Univerzitet "Sv. Kiril i Metodij"
Skopje, R. Makedonija

NAUČNI RAD

666.94:547.533.3.66.093

UTICAJ ADITIVA ZA MLEVENJE, TRITANOLAMINA, NA OSOBINE PORTLAND CEMENTA I HIDRATISANE CEMENTNE PASTE

Ispitivano je dejstvo trietanolamina na poboljšanje učinka mlevenja portland cementnog klinkera i na neke osobine hidratizane cementne paste i maltera. Određivan je uticaj veoma malih količina trietanolamina na stepen disperznosti cementnog mliva i na fizičko–hemijske, adsorpciono–površinske i mehaničke karakteristike od njih pripremljenih pasta i maltera. Stepem disperznosti cementa je praćen preko granulometrijskog sastava i karakterističnih parametara koji ga definišu kao i na osnovu vrednosti specifične površine. Specifična površina, toplota adsorpcije i čvrstoća na pritisak su ispitivani sa hidratizanim pastama. Rezultati su dopunjeni fizičko–mehaničkim karakteristikama cementnih maltera.

Trietanolamin ($C_2H_4OH)_3N$ (u daljem tekstu TEA) ubraja se u grupu površinsko–aktivnih aditiva koji se dodaju u veoma malim količinama u procesu mlevenja portland cementnog klinkera, da bi se poboljšao učinak mlevenja.

Pomoću adsorpcione izoterme TEA u rastvoru metil etil ketona, dobivene primenom cementnog klinkera kao adsorbenta, ustanovljeno je da dolazi do hemisorpcije TEA na površini klinkernih čestica [1]. Imajući u vidu polarnu prirodu i dimenzije molekule TEA, hemisorpcijom se postiže redukcija površine međusebnog kontakta cementnih čestica, redukcija athezionih sila i disperzija najfinijih čestica mliva, koje su u najvećoj meri sklone aglomeraciji.

Provedena ispitivanja se odnose na cemente dobivene mlevenjem klinkera u laboratorijskim uslovima, bez i sa dodatkom 0,05–0,15 mas.% TEA. Prikazani rezultati obuhvataju određivanje uticaja TEA na: disperzni sastav i specifičnu površinu cementnih mliva, adsorpciono–površinske karakteristike hidratizanih cementnih pasta, fizičko–hemijske i mehaničke karakteristike pasta i maltera za određeni period hidratacije.

Adsorpciono–površinske karakteristike pasta dobivene su pomoću adsorpcionih izoterma vodene pare, primenom teorije Brunauer–Emmett–Teller–a [2]. Energetske promene koje prate adsorpciju izražavane su pomoću termodinamičkog parametra izostermne toplote adsorpcije q_{st} [3]. Poznato je da je kod nižeg relativnog pritiska vodene pare, $p/p_0 < 0,45$, monoslojni kapacitet hidratizane paste proporcionalan količini stvorenog klacijum silikohidrata (CSH) u njoj, da zavisi od temperature, vodocementnog odnosa i načina sušenja [4]. Izotermskom kalorimetrijom je dokazano da TEA ima uticaja na kinetiku hidratacije cementa [5].

Na osnovu rezultata prikazanih u ovom radu vidi se da 0,10–0,15 mas.% TEA ima pozitivni uticaj na stepen disperznosti cementa, na specifičnu površinu hidratizane paste i na čvrstoću maltera.

Adresa autora: B. Marina, Tehnološko–metalurški fakultet, Ruder Bošković 16, 91000 Skopje, R. Makedonija
Rad primljen: Juli 14, 1999.
Rad prihvaćen: Maj 30, 2000.

EKSPERIMENTALNI DEO

Primenjeni materijali i uslovi mlevenja

Za provedena ispitivanja korišćen je Portland cementni klinker proizvodnje Cementare "Usje"–Skopje, prirodni gipsni kamen proizvodnje "Knauf–Radika"–Debar i trietanolamin proizvodnje "Kemika"–Zagreb ($\rho = 1126 \text{ kg/m}^3$).

Mlevenje klinkera bez i sa dodatkom TEA obavljeno je u mlinu sa kuglama prečnika 0,48 m i dužine 0,51 m, snagom pogonskog elektromotora od 2 kW sa $42^\circ/\text{min}$. Mlin je punjen sa 10 kg klinkera i 0,4 kg gipsa što je 8,26% od ukupne mase kugli za mlevenje i odgovara optimalnom punjenju [6]. Mlevenjem klinkera sa 4 mas.% gipsa bez aditiva dobijeni su cementni etaloni: etalon pc–I dobijen mlevenjem u trajanju od 50 min i etalon pc–II dobijen mlevenjem u trajanju od 80 min. Pod identičnim uslovima su dobijeni i cementi sa dodatkom TEA. Dodavana količina je iznosila 0,05, 0,10 i 0,15% u odnosu na masu klinkera. TEA je u vidu 50% vodene suspenzije nanošen finim raspršivanjem na klinkerna zrna pre onošenja u mlin. Cementni uzorci su označeni kao: pc–I+TEA (0,05%, 0,10%, i 0,15%) i pc–II+TEA (0,05%, 0,10% i 0,15%).

Metode ispitivanja

Određivanje stepena disperznosti cementa

Za definisanje granulometrijskog stanja cementnih mliva korišćen je laserski granulometar "Cilas Alcatel–715" (Francuska). Pomoću integralnih i diferencijalnih krivih raspodele veličine čestica određivani su parametri kojim se izražava disperzni sastav mliva: x_{median} , prosečna veličina čestica, \bar{x} , srednja veličina čestica i x_{mod} , najzastupljenija veličina čestica. Primenjena je i Rosin–Rammler–Sperling–Bennet–ova (RRSB) funkcija raspodele odakle su dobijene vrednosti za koeficijent jednakomernosti veličine čestica n i parametar položaja RRSB prave, $x_0(\mu\text{m})$, koji označava finoću mliva. Pomoću procentnog udela mase čestica veće od veličine x

(integralna kriva ostatka $P(x)\%$), navedeni karakteristični parametri su određivani na sledeći način:

x_{median} iz uslova $P(x = x_{\text{median}}) = 50\%$
 x primenom jednačine:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_s \cdot \Delta p}{\sum \Delta p}, \mu\text{m} \quad (1)$$

gde je:

x_s srednja veličina čestica u području veličina od x_1 do x_2 , μm

Δp – mas.% čestica u istom području

x_{mod} predstavlja maksimum diferencijalne krive raspodele veličine čestica RRSB.

RRSB funkcija raspodele veličine čestica (%) definisana je jednačinom:

$$P(x) = 100 \exp \left[- \left(\frac{x}{x_0} \right)^n \right] \quad (2)$$

gde je: n – koeficijent pravca i predstavlja parametar raspodele ili koeficijent jednakomernosti, a x_0 je parametar položaja dobijen iz uslova

$$P(x = x_0) = 36,7\%$$

Parametri n i x_0 su dobijani računski, a raspodela je predstavljena grafički (DIN 66145) da bi se uočilo eventualno odstupanje od prave linije.

Određivanje specifične površine cementa

Vrednosti specifičnih površina cementnih uzoraka određivane su na tri načina:

1) Računskim putem (S_R) pomoću integralne krive raspodele čestica manjih od veličine x (integralna kriva prolaza $D(x)\%$). Pomoću jednačine:

$$S_R = \sum \frac{\Delta D}{100 \cdot x_s} \cdot \frac{6}{\rho} \cdot 10^6, \text{ m}^2/\text{kg} \quad (3)$$

u kojoj je:

x_s – srednja veličina čestica u području veličina od x_1 do x_2 , μm

ΔD – mas.% čestica u istom području

ρ – gustina cementa, (kg/m^3).

2) Metodom gasne permeabilimetrije po Blaine–u (S_B)

3) Adsorpcionom volumetrijskom metodom (S_A) koristeći Ströhlein–ov areametar sa adsorbatom $\text{N}_2(\text{g})$ na temperaturi $T=77\text{ K}$

Određivanje specifične površine i izotermne toplote adsorpcije hidratiranih pasta

Cementne paste su pripremane samo od etalona pc-II i cementa pc-II sa dodatkom 0,10 i 0,15 mas.% TEA, jer su ispitivanja stepena disperznosti pokazala da je kod ovih cementa uticaj aditiva najizraženiji. Hidratacija se odvijala u zatvorenom polietilenskim sudovima na temperaturi $293 \pm 1\text{ K}$ uz odnos voda/cement $W/C=0,4$. Posle 7 i 28 dana hidratacioni procesi su zaustavljeni tre-

tiranjem sa acetonom i ispiranjem sa etiletom. Za sušenje do konstantne mase primenjeno je D–sušenje u sušari "Carlo Erba" (Italija) pod pritiskom od približno $6 \cdot 10^{-2}\text{ Pa}$. Adsorpcione izoterme na temperaturi od 298 K dobijene su statičkom gravimetrijskom metodom u inertoj sredini, a pritisak vodene pare je regulisan promenom koncentracije sumporne kiseline [7]. Za svaku vrednost relativnog pritiska, p/p_0 , količina adsorbovane vodene pare n pratila se do postizanja ravnotežnog stanja. Monoslojni kapacitet n_m pasta dobijen je pomoću BET jednačine (4) metodom najmanjih kvadrata

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c - 1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

u kojoj je:

n – količina adsorbovane vodene pare, mol/kg

p_0 – pritisak zasićene vodene pare na temperaturi adsorpcije, kPa

p – ravnotežni pritisak vodene pare, kPa

n_m – količina vodene pare potrebna za stvaranje monomolekularnog sloja, mol/kg

c – konstanta, mera intenziteta interakcije adsorbent–adsorbat

Specifična površina pasta (S) određivana je prema jednačini:

$$S = n_m \cdot N_A \cdot A_m \cdot 10^{-18}, \text{ m}^2/\text{kg} \quad (5)$$

gde je:

n_m – monoslojni kapacitet, mol/kg

N_A – Avogadrova konstanta, mol^{-1}

$A_m = 0,12\text{ nm}^2$ – okupirana površina paste od strane jednog molekula H_2O .

Za različite vrednosti adsorbovane količine vodene pare određivana je izotermna toplota adsorpcije q_{st} . Korišćene su dve adsorpcione izoterme na temperaturama: $T_1 = 298\text{ K}$ i $T_2 = 308\text{ K}$. Temperaturni interval od 10 K je dovoljno mali pa se može zanemariti zavisnost izotermne toplote adsorpcije od temperature [3]. Vrednosti za izotermnu toplotu adsorpcije su izračunavane na sledeći način:

$$q_{\text{st}} = \left[\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

gde je:

p_1 – ravnotežni pritisak vodene pare na T_1 , kPa

p_2 – ravnotežni pritisak vodene pare na T_2 , kPa i

n – adsorbovana količina vodene pare, mol/kg.

Grafički je prikazivana zavisnost izotermne toplote adsorpcije od stepena pokrivenosti površine paste θ sa adsorbovanim molekulama ($\theta = n/n_m$).

REZULTATI I DISKUSIJA

Cementni mliv

Hemijska analiza upotrebljenog klinkera urađena je prema standardu JUS B.C8.020, a prirodnog gipsa prema standardu JUS B.C8.032. Rezultati hemijskog

Tabela 1. Hemijski (a) i fazni sastav (b) klinkera (po Bogue-u)
Table 1. Clinker chemical (a) and phase (b) composition (according to Bogue)

a)		b)	
Jedinjenje	mas (%)	Jedinjenje	mas (%)
g.ž.	0,81	C ₃ S	59,4
SiO ₂	19,44	C ₂ S	11,2
Al ₂ O ₃	6,93	C ₃ A	10,2
Fe ₂ O ₃	4,78	C ₄ AF	14,6
CaO	63,87		
MgO	2,07		
SO ₃	1,20		
CaO _{sl}	1,35		
Na ₂ O	0,33		
K ₂ O	0,20		

Tabela 2. Hemijski (a) i mineraloški (b) sastav prirodnog gipsa
Table 2. Chemical (b) and mineralogical (b) composition of natural gypsum

a)		b)	
Jedinjenje	mas (%)	Jedinjenje	mas (%)
H ₂ O (230°C)	18,92	CaSO ₄ · 2H ₂ O	90,43
CaO	34,58	CaSO ₄	3,25
MgO	/	CaSO ₃	1,64
SO ₃	44,00	CaO	2,90
CO ₂	0,72	SiO ₂	1,08
SiO ₂	1,08	Al ₂ O ₃	0,23
Al ₂ O ₃	0,23	NaCl	0,44
NaCl	0,44		
Fe ₂ O ₃	/		

sastava i preračunati mineraloški sastav mliva prikazani su u Tabeli 1 za klinker i Tabeli 2 za gips.

U Tabeli 3 prikazani su karakteristični parametri disperznog sastava cementnih mliva: etalona pc-I i pc-II i uzoraka sa dodatkom TEA.

Tabela 3. Karakteristični parametri disperznog sastava cementa
Table 3. Characteristic parameters of the dispersity of the cement composition

Parametar	pc-I	pc-II	pc-I + TEA			pc-II + TEA		
			0,05%	0,10%	0,15%	0,05%	0,10%	0,15%
X _{median} μm	11,30	13,20	12,90	14,30	12,30	13,80	10,20	10,10
X _{mod} μm	7,50	12,50	5,00	/	/	/	3,50	5,00
\bar{X} , μm	17,50	14,39	17,52	18,26	16,47	15,32	13,27	12,14
X ₀ , μm	18,00	17,86	17,37	17,71	14,96	15,53	15,00	14,20
n	1,17	1,13	0,98	0,86	0,81	0,98	0,92	1,01

Tabela 4. Specifične površine cementa
Table 4. Specific areas of cement

m ² /kg	pc-I	pc-II	pc-I + TEA			pc-II + TEA		
			0,05%	0,10%	0,15%	0,05%	0,10%	0,15%
S _B	322	388	316	378	390	446	434	446
S _R	325	395	413	491	545	421	442	474
S _A	732	810	785	815	920	1005	1040	1080

U Tabeli 4 prikazane su vrednosti specifičnih površina istih uzoraka dobivene različitim metodama.

Iz prikazanih rezultata se vidi da kod produženog vremena mlevenja bez dodatka TEA, dolazi do aglomeracije najsitnijih čestica i da je, u tom slučaju, veća efikasnost aditiva. Manje vrednosti karakterističnih parametara i uže područje raspodele u odnosu na etalon registrovane su kod svih uzoraka sa dodatkom TEA (Tabela 3).

Podaci navedeni u Tabeli 4 ukazuju da svi uzorci mleveni sa dodatkom TEA imaju veće specifične površine od etalona, da je prirast vrednosti u odnosu na odgovarajući etalon veći kod duže mlevenih cementa (pc-II) u poređenju sa kraće mlevenim (pc-I) i da veća količina TEA doprinosi većem prirastu vrednosti specifične površine. Jasno je da se mogu međusebno upoređivati vrednosti dobijene istom metodom. Treba imati u vidu da vrednost S_A izražava ukupnu površinu pojedinačnih zrna mliva uključujući njihov oblik i pore. To je razlog velikim razlikama između vrednosti S_A i vrednosti S_R i S_B.

Cementne paste

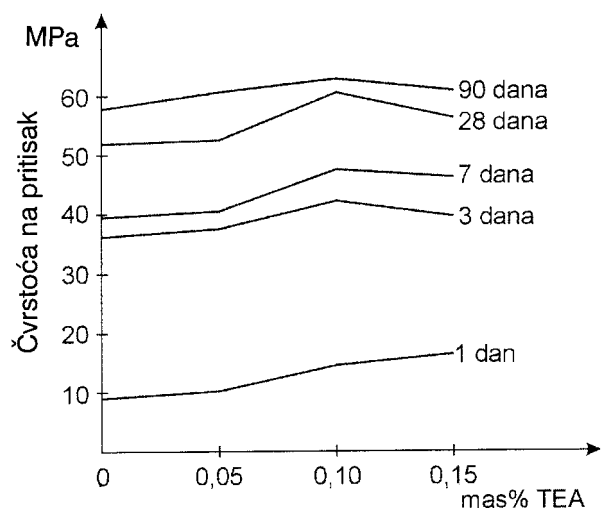
Čvrstoća na pritisak

R rezultati koji su prikazani u Tabeli 5 i na Slici 1 prikazuju čvrstoću na pritisak hidratisanih pasta pripremljenih od uzoraka pc-II bez i sa dodatkom TEA. Ovi rezultati su analizirani pošto je efekat aditiva na disperzni sastav kod ovih cementa veći nego kod cementa pc-I. Dobijene vrednosti se odnose na početni period hidratacije od 10-24h, kada najznačajniju ulogu imaju najsitnije čestice cementa, kao i za period do 90 dana kada se dobijaju konačne čvrstoće paste.

Iz Tabele 5 se vidi da su za prva 24h hidratacije veće čvrstoće na pritisak kod pasta dobivenih od cementa koji sadrže TEA i intenzivniji porast čvrstoće kada je veća količina TEA korišćena za pripremu paste.

Tabela 5. Čvrstoće na pritisak pasta za početni period hidratacije
Table 5. Pressure strength of cement pastes for the initial period of hydration

Vreme, h	Čvrstoće na pritisak, σ_p , MPa			
	pc-II	pc-II + TEA		
		0,05 %	0,10 %	0,15 %
10	1,40	1,60	1,70	2,00
12	1,70	2,10	2,10	2,10
14	2,10	2,20	2,30	2,30
16	2,90	3,80	4,10	4,80
18	3,60	6,00	7,20	7,70
20	5,80	7,00	9,20	10,50
22	8,20	9,20	12,80	14,00
24	9,00	10,20	14,50	16,40



Slika 1. Čvrstoće na pritisak pasta (1–90 dana) u zavisnosti od mas.%TEA

Figure 1. Pressure strength of cement pastes (1–90 days) in relation to the mass content (%) of TEA in the pastes

Karakteristično za hidratacione procese u ovom periodu je početak stvaranja kalcijum siliko hidrata (CSH), kalcijum hidroksida i hidrata koji sadrže sulfate, kada su od primarnog značaja dimenzije cementnih čestica, raspodela veličine čestica i njihova površinska energija. Najveće čvrstoće su registrovane kod paste od pc-II+0,15%TEA. Samo kod ove paste XRD analizom identifikovano je prisustvo visokosulfatne forme kalcijum aluminat hidrata, etringita ($C_3A \cdot 3CS \cdot 32H_2O$). Difraktogram ove paste prikazan na Slici 2 snimljen na difraktometru JEOL, $CuK\alpha$ zračenje, anodni napon 30KV i jačina struje 30A.

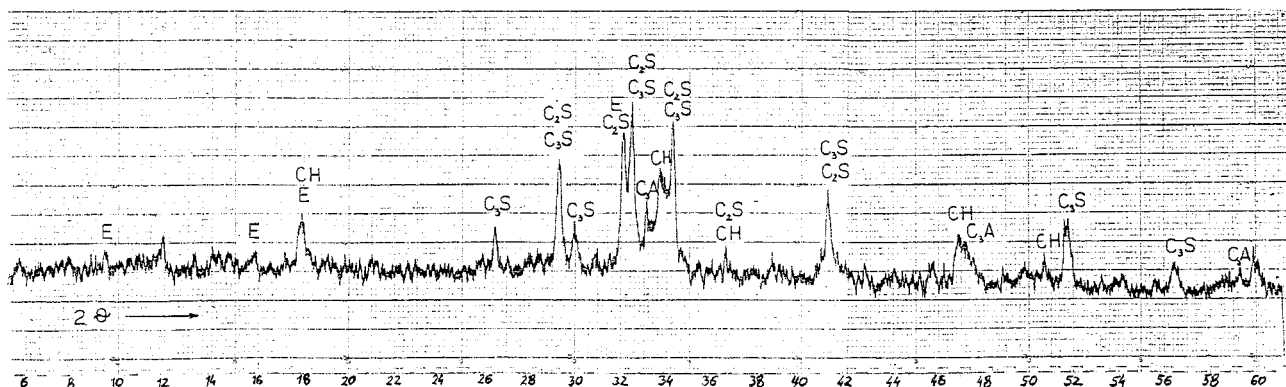
Prisustvo etringita u ovoj pasti dokaz je za intenzivniju reakciju između C_3A i gipsa, a stvoreni kristali mogu biti razlog najvećim čvrstoćama, slično lažnom vezivanju.

Na Slici 1 jasno se vidi da su za ceo period očvršćavanja, čvrstoće na pritisak pasta dobivenih od cementa sa dodatkom TEA veće od čvrstoće paste bez TEA i da rastu proporcionalno dodatnoj količini aditiva. Opadanje čvrstoće se dobija kod paste sa 0,15% TEA, kod koje su registrovane najveće početne čvrstoće ($t = 1$ dan). Da bi se došlo do nekog objašnjenja određivan je volumen dodatno uvučenog vazduha kod pasta, pomoću porozimetra konstrukcije ZRMK–Ljubljana. Pokazalo se da je sadržaj dodatno uvučenog vazduha kod spomenute paste bio za 5% veći u odnosu na etalon. To bi mogao biti jedan od razloga manje čvrstoće, a drugi je razlog različit tok početnih reakcija hidratacije kod ove paste, od kojih zavise složeni procesi očvršćavanja u dužem vremenskom periodu.

Adsorpciono–površinske karakteristike

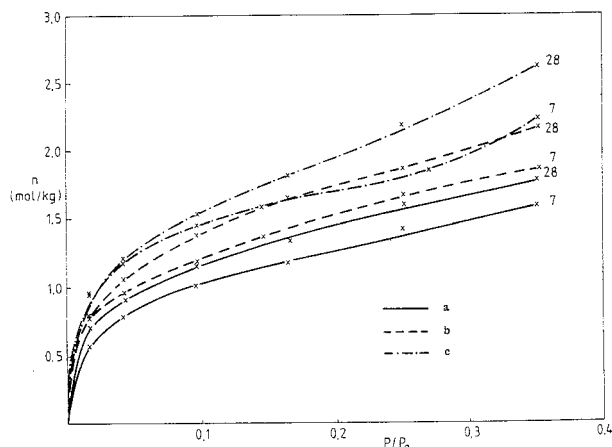
Na Slici 3 prikazane su adsorpcione izoterme vodene pare na temperaturi 298 K. Cementne paste su pripremane od pc-II bez i sa dodatkom 0,10 i 0,15 mas.%TEA uz $w/c=0,40$, a hidratacioni procesi su završeni posle 7 i 28 dana.

Prikazane izoterme ukazuju na polimolekularnu fizičku adsorpciju (II tip izoterme prema klasifikaciji Bru-



Slika 2. Difraktogram paste od pc-II+0,15%TEA posle 24h hidratacije (E–etringit)

Figure 2. X-Ray diffractogram for pc-II + 0,15% TEA after 24 h of hydration (E–etringit)



Slika 3. Adsorpcione izoterme vodene pare za različite paste posle 7 i 28 dana hidratacije

a) pc-II b) pc-II+0,10%TEA c) pc-II+0,15%TEA

Figure 3. Adsorption isotherms of water vapour after 7 and 28 days of hydration for different pastes

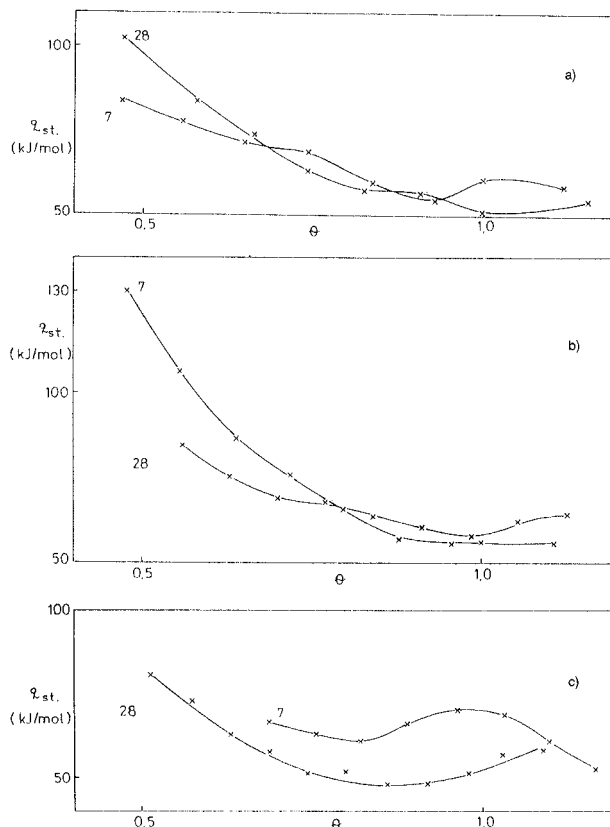
a) pc-II b) pc-II to 10% TEA c) pc-II + 0.15% TEA

Tabela 6. Monoslojni kapacitet i specifične površine pasta
Table 6. Monolayer capacity and specific area of pastes

Pasta od	n_m , mol/kg		S , m^2/kg	
	7 dana	28 dana	7 dana	28 dana
pc-II	1,0745	1,2120	77650	87580
pc-II + 0,10% TEA	1,2555	1,4219	90720	102750
pc-II + 0,15% TEA	1,4577	1,7427	105340	125930

nauer-a). Vrednosti za monoslojni kapacitet, n_m , i specifičnu površinu S , pasta, date su u Tabeli 6.

Evidentne su razlike u prikazanim vrednostima između paste pripremljene od etalona i pasta pripremljenih od cementa koji sadrže TEA, kao i između pasta od istog cementa različite starosti. Zaključak, da TEA doprinosi stvaranju veće količine proizvoda hidratacije CSH u navedenom vremenskom periodu, zasniva se na saznanju da je za ispitivano područje relativnog pritiska količina adsorbovane vodene pare potrebna za formiranje monomolekularnog sloja na površini paste, proporcionalna količini stvorenog CSH [4]. Popunjavanjem krupnijih pora novonastalim hidratacionim proizvodima, proširuje se sistem najsitnijih gel-pora u sastavu CSH, što rezultira većim vrednostima za specifičnu površinu pasta. Literaturni podaci navode vrednosti specifične površine dobijene preko adsorpcije vodene pare za skoro potpuno hidratizane D-sušene paste, reda veličine oko $200 m^2/g$ [8]. Upoređeno sa dobijenim vrednostima za ispitivane paste stare 28 dana, može se zaključiti da su hidratacioni procesi u ovom periodu znatno napredovali. Sa ovakvim tokom hidratacije mogu se objasniti mehaničke čvrstoće cementnih maltera.



Slika 4. Izotermna toplota adsorpcije vodene pare pasta posle 7 i 28 dana hidratacije

a) pc-II b) pc-II+0,10%TEA c) pc-II+0,15%TEA

Figure 4. Heat of water vapour adsorption after 7 and 28 days of hydration

a) pc-II b) pc-II+0,10%TEA c) pc-II+0,15%TEA

Izotermna toplota adsorpcije

Podaci o energiji međusobnog dejstva hidratizirane pasta-vodena para za period od 7 i 28 dana dobijeni su preko vrednosti za izotermnu toplotu adsorpcije u zavisnosti od pokrivenosti površine pasta adsorbovanim molekulama (Slika 4).

Velika početna vrednost za q_{st} kod paste pc-II+0,10%TEA posle 7 dana hidratacije ukazuje na postojanje visokoenergetskih centara adsorpcije na njenoj površini. Opadanje vrednosti q_{st} kroz celo područje površinske pokrivenosti, dokaz je za veći stepen površinske heterogenosti karakterističan za neuniformnu površinu. Kod iste paste, posle 28 dana hidratacije, primećuje se smanjena aktivnost polarnih centara i niži stepen površinske heterogenosti. U poređenju sa ovom pastom, niže vrednosti za q_{st} kod paste dobijene od cementa sa 0,15% TEA stare 7 dana, mogu se tumačiti delimično blokadom aktivnih centara molekulama aditiva. Kod iste paste stare 28 dana razlike su manje izražene zbog većeg stepena energetske homogenosti njene površine. U području oko $\theta = 1$, kada je popunjen prvi adsorpcioni sloj molekulama adsorbata, povišene vrednosti q_{st} su posledica interakcije između adsorbiranih molekula.

Tabela 7. Fizičko–mehaničke karakteristike maltera
Table 7. Physico–mechanical characteristics of cement plasters

Karakteristika	pc–II	pc–II + TEA		
		0,05 %	0,10 %	0,15 %
% H ₂ O za standardnu konzistenciju	28,40	30,00	30,00	30,00
Ostatak na situ od 90 μ m	8,50	3,00	2,00	2,00
Vreme vezivanja (min) početak kraj	85 200	60 125	60 105	odmah odmah
Čvrstoće, MPa: Savijanje (σ_s) / pritisak (σ_p)*				
3 dana	6,10/33,10	6,60/31,50	6,90/39,10	7,10/39,20
7 dana	7,70/37,50	7,50/38,70	6,90/44,70	8,40/47,20
28 dana	8,20/47,50	8,60/50,50	9,00/57,50	9,80/62,60
90 dana	9,30/52,50	8,60/55,50	10,20/59,50	9,10/64,70

*Sve vrednosti u koloni odnose se na cement sa (4+2) mas% gipsa

Opadanje vrednosti q_{st} u području oko $\theta = 1$, za pastu od pc–II+0,15% TEA staru 7, dana može se tumačiti penetracijom H₂O molekula u gel–pore, gde zbog njihovih malih dimenzija dolazi do odbijanja isto orijentisanih dipola.

Cementni malteri

U ovom su delu prikazani rezultati ispitivanja koji obuhvataju: količinu vode za standardnu konzistenciju cementnog testa, ostatak na situ od 90 μ m, vreme početka i kraja vezivanja i čvrstoće na savijanje i pritisak za period od 3 do 90 dana. Ispitivanja su vršena po JUS–u B.C8.022, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 7.

Prvi zaključak je da TEA nema nepoželjne efekte na navedene osobine maltera. Neznatno povećana količina vode za pripremu testa u skladu je sa većom specifičnom površinom cementa mlevenih sa aditivom. Dodatna količina od 2 mas.% gipsa kod cementa sa 0,15% TEA neophodna je za pravilnu regulaciju vremena vezivanja. Brzo vezivanje ovog cementa je potvrda uočnog efekta TEA na ubrzano trošenje sulfatnih jona iz gipsa pri čemu se stvara etringit. Nedostatak sulfatnih jona u određenom momentu rezultira nepravilnim usporavanjem hidratacije C₃A.

Mehaničke čvrstoće maltera su veće kod veće sadržine TEA u cementu. Ovde se ne manifestuje negativni efekat dodatno uvučenog vazduha najverovatnije zbog velikog masenog udela agregata. Poboľšane mehaničke karakteristike maltera su posledica intenzivnije hidratacije cementa mlevenim sa dodatkom TEA. Odlučujuću ulogu u tom procesu ima odgovarajući disperzni sastav ovih cementa kao i povišeni udeo najsitnijih čestica u njima. Zna se da je udeo najaktivnijeg klinkernog minerala C₃S u česticama prečnika manjeg od 30 μ m uvek povećan [9].

ZAKLJUČAK

Izvedena ispitivanja ukazuju da se pri mlevenju cementnog klinkera uz dodatak 0,05–0,15 mas.% TEA dobijaju cementi koji imaju veće specifične površine, povoljniji disperzni sastav i povećan udeo najsitnijih čestica. Efikasnost TEA je izraženija kada je vreme mlevenja duže i kada je njegova količina u cementu veća. Dodatak 0,15% TEA ima uticaj na hemizam hidratacionih procesa u prvih 24h, što se manifestuje intenzivnijim trošenjem gipsa i redukovanjem njegove uloge regulatora vremena vezivanja cementa. Specifične površine hidratiranih pasta starih 7 i 28 dana imaju znatno veće vrednosti kada su dobijene od cementa sa TEA, a primetan je i veći prirast specifične površine kod veće količine TEA. Kao posledica intenzivnije hidratacije, mehaničke karakteristike pasta i maltera dobijenih od cementa mlevenim sa TEA su znatno veće u odnosu na usvojen etalon, a najveći prirast čvrstoća je dobijen sa 0,15% TEA.

Specifičnu površinu pasta u kojima je prisutan TEA, u zavisnosti od vremena hidratacije karakteriše postojanje visokoenergetskih centara adsorpcije i različiti stepen površinske heterogenosti (u energetskom pogledu) što pozitivno utiče na hidratacione procese.

Primenom TEA kao aditiva za intenzifikaciju mlevenja, osim što se šteti energija, dobijaju se cementi više klase koji su manje skloni lepljenju na kugle i zidove mliha tokom njihovog mlevenja.

LITERATURA

- [1] L. Poczky, Colloids and Surfaces, **20** (1986) 121.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60** (1938) 309.
- [3] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York, 1967.

- [4] T.C. Powers, IV Intern. Symp. Chemistry of Cement Proc., (Washington D.C. 1960) U.S. National Bureau of Standards Monograph, **43**, vol II (1962) 577.
- [5] N. Tenoutasse, D. Czamarska, Silicat. Ind. **38** (1973) 233.
- [6] W.H. Duda, Cement Data Book, GmbH, Wiesbaden, Berlin, 1977.
- [7] W.H. Bray, Journal of Materials, **5** (1970) 233.
- [8] H.M. Jennings, P.D. Tennis, J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 5161.
- [9] H. Ritzmann, Zement-Kalk-Gips, **21** (1968) 390.

SUMMARY

THE EFFECT OF TRIETHANOL AMINE AS A GRINDING AID SUBSTANCE ON THE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT AND HYDRATED CEMENT PASTE

(Scientific paper)

Biljana Marina, Ljubica Keckarovska
Faculty of Technology and Metallurgy, The "Sv. Kiril i Metodij" University,
Skopje, Macedonia

The application of triethanol amine as an additive for intensifying the grinding of Portland cement clinker was tested in the laboratory.

The degree of dispersity of the products after grinding and the mechanical properties of the cement pastes and plasters prepared with them, were analysed.

The specific surface and heat of adsorption of hydrated cement pastes at various stages were measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method based on the adsorption of water vapour at constant temperature.

It is evident that the grinding aid (TEA) used in quantities of 0.10–0.15 (wt%) has a favorable effect on the specific surface of the cement which, considering the size and distribution of particle size is the carrier of its physical activity.

The dispersity of ground cement with the addition of additive (TEA) has a favorable effect on the surface of hydrated cement paste to a certain extent. A better quality of the final product was achieved, which means a higher class of cement which can be produced with decreased utility of energy for the grinding process.

Key words: cement • portland cement clinker • grinding • additive • triethanol amine • cement paste •
Ključne reči: cement • Portland cement • klinker • mlevenje • aditiv • trietanolamin • cementna pasta •

