

BILJANA S. MARINA  
SNEŽANA S. BREZOVSKA  
DONČO K. BUREVSKI  
BILJANA I. PANOVA

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

NAUČNI RAD

541.183.004.2:666.9.015.66

## POROZNE I ADSORPCIONE KARAKTERISTIKE HIDRATISANE CEMENTNE PASTE

Ispitivane su hidratirane cementne paste dobijene od portland cementa mlevenog bez i sa dodatkom malih količina aditiva za mlevenje, trietanolamina (TEA) i etilenglikola (EG). Primenom benzena kao adsorbata, dobijene su adsorpcione izoterme za tri cementne paste koje su pripremane od tri cementa različite specifične površine tj. stepena disperznosti.

Adsorpcione izoterme su interpretirane jednačinama Dubinin–Astakhov–a (DA) i Dubinin–Radushkevich–Stoeckli–ja (DRS). Prikazani su rezultati na osnovu kojih se dobijaju saznanja o mikroporoznoj strukturi obrazovanog cementnog gela (C–S–H) u pastama i promeni Gibbs–ove slobodne energije adsorpcije. Ispitivanja su dopunjena mehaničkim osobinama pasta.

Hidratirana cementna pasta ima kompleksnu mikrostrukturu koju sačinjavaju produkti hidratacije, nehidratirane čestice cementa i pore.

Osnovni produkt hidratacije, kalcijum silikohidrat (C–S–H) i sam je porozan, tako da se definišu dva tipa poroziteta u hidratiranoj pasti: kapilarni porozitet između različitih produkata hidratacije i porozitet koji obuhvata sistem mikropora u sastavu C–S–H, takozvani gel porozitet [1].

Zna se da je disperzni sastav portland cementa jedan od osnovnih faktora koji imaju uticaj na proces hidratacije. Za provedena ispitivanja korišćeni su cementi sa istim mineraloškim, a različitim disperznim sastavom. Od njih su zatim pripremane paste sa istim vodocementnim odnosom, čija je hidratacija prekidana posle 28 dana. Na ovaj način, razlike u poroznoj strukturi u sastavu C–S–H i energetska heterogenost, mogu se pripisati različitim stepenu hidratacije za ispitivani period.

Analizirane su adsorpcione izoterme benzena dobijene za tri cementne paste od kojih je jedna pripremljena od portland cementa mlevenog bez aditiva, a dve su dobijene od portland cementa mlevenim sa dodatkom po 0,15 mas. % trietanolamina (TEA) i etilenglikola (EG).

Za analizu dobijenih izoterma primenjene su *Dubinin–Radushkevich–Stoeckli* (DRS) i *Dubinin–Astakhov* (DA) jednačine.

Prezentirani rezultati pokazuju da postoje razlike u određivanim parametrima, kao posledica razlike u napredovanju hidratacionih procesa.

### TEORIJSKI DEO

Proces adsorpcije gasova u porama malih dimenzija, kakve su gel pore u sastavu C–S–H u hidratiranim pastama, suštinski se razlikuje od adsorpcije u porama većih dimenzija, kapilarnim porama. Prema teoriji Dubi-

nin–a i njegovih saradnika, adsorpcija u mikroporama ne odvija se putem slojevitog pokrivanja zidova pora, već putem njihovog zapreminskog popunjavanja [2,3]. Prezentovani rezultati su dobijeni na osnovu analize dobijenih adsorpcionih izoterma pomoću DRS i DA jednačina [4,5].

DRS jednačinu predstavlja izraz:

$$W = W_0^0 \exp(-B_0 y) \exp(y^2 \Delta^2 / 2) 0,5 [1 - \operatorname{erf}(z)] \quad (1)$$

gde je:

$$y = [(T/\beta) \log(P_0/P)]^2 \quad (2)$$

$$z = (y - B_0/\Delta^2) \Delta / (2)^{1/2} \quad (3)$$

U prikazanim izrazima  $W$  je zapremina mikropora ispunjena adsorbatom u tečnom stanju pri temperaturi  $T$  i relativnom pritisku  $P/P_0$ ;  $W_0^0$  je ukupna zapremina mikropora;  $B_0$  je vrednost parametra  $B$  iz Dubinin–Radushkevich jednačine koji karakterizuje mikroporoznu strukturu, za maksimum diferencijalne krive distribucije  $dW_0/dB$ . Ova distribucija se dobija pomoću izraza:

$$f(B) = \frac{dW_0}{dB} = \frac{W_0^0}{\Delta(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(B-B_0)^2}{2\Delta^2}\right] \quad (4)$$

gde  $\Delta$  predstavlja disperziju dimenzija pora;  $\operatorname{erf}(z)$  je funkcija greške;  $\beta$  je koeficijent afiniteta korišćenog adsorbata.

Parametri DRS jednačine:  $W_0^0$ ,  $B_0$  i  $\Delta$  daju podatke o gel poroznoj strukturi C–S–H u sastavu ispitivanih pasta.

Korisni podaci o energetskoj heterogenosti dobijaju se pomoću DA jednačine:

$$W = W_0 \exp[-(A/\beta E_0)^n] \quad (5)$$

gde je:  $A$  – promena Gibbs–ove slobodne energije pri adsorpciji, definisana izrazom:

$$A = -\Delta G = RT \ln P_0/P \quad (6)$$

gde je:  $E_0$  – karakteristična energija adsorpcije;  $n$  – parametar jednačine.

Adresa autora: B. Marina, Tehnološko–metalurški fakultet, Ruger Bošković, 16, 1000 Skopje, R. Makedonija

Rad primljen: Juli 23, 2003

Rad prihvaćen: Decembar 18, 2003

Diferencijalna distribucija zapremine adsorbata u odnosu na A dobija se pomoću izraza:

$$\frac{dW}{dA} = -\frac{W_0 n A^{n-1}}{(\beta E_0)^n} \exp[-(A/\beta E_0)^n] \quad (7)$$

Za ovu distribuciju mogu se dobiti vrednosti za  $A_{mode}$  i  $A_{mean}$  [6,7].

$$A_{mode} = -\beta E_0 [(n-1)/n]^{1/n} \quad (8)$$

$$A_{mean} = \beta E_0 \Gamma(1/n+1) \quad (9)$$

gde je:  $\Gamma$  – gama funkcija,  $\beta$  – za benzen je 1.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Za pripremu uzorka korišćen je komercijalni portland cementni klinker proizvodnje "Usje" – Skopje, trietanolamin,  $(C_2H_4OH)_3N$ , proizvodnje "Kemika" – Zagreb, čistoće 99,9 % i etilenglikol,  $C_2H_4(OH)_2$ , proizvodnje "OHIS" – Skopje, čistoće 99%.

Mineraloški sastav klinkera po Bogue-u je sledeći: 59,4%  $3CaO \cdot SiO_2$ ; 11,2%  $2CaO \cdot SiO_2$ ; 10,2%  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ; 14,6%  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ . Gustine aditiva su: za TEA  $\rho = 1126 \text{ kg/m}^3$ ; za EG  $\rho = 1115 \text{ kg/m}^3$ .

Za pripremu pasta korišćen je cement mleven bez aditiva (proba 1), cement mleven sa dodatkom 0,15 mas% TEA (proba 2) i cement mleven sa dodatkom 0,15 mas% EG (proba 3).

Dobijeni su cementi sledećih specifičnih površina (po Blaine-u): S (proba 1) =  $388 \text{ m}^2/\text{kg}$ , S (proba 2) =  $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ , S (proba 3) =  $490 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

Paste su pripremane uz vodocementni odnos W/C = 0,40, a zatim su deponirane u zatvorenim polietilenskim sudovima na temperaturi  $293 \pm 1 \text{ K}$ . Posle 28 dana hidratacija je prekidana tretiranjem uzorka sa acetonom i ispiranjem sa etiletrom. Uzorci su zatim sušeni do konstantne mase u vakuum sušari ( $P \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ) što odgovara D-sušenju. Adsorpcione izoterme sa benzenom u svojstvu adsorbata dobijene su protočnom metodom na temperaturi  $T = 298 \text{ K}$  kod koje je korišćen  $N_{2(g)}$  kao nosač benzenovih para. Dobijeni rezultati su obrađivani pomoću DRS i DA jednačina primenom njihovog linearnog oblika.

## REZULTATI I DISKUSIJA

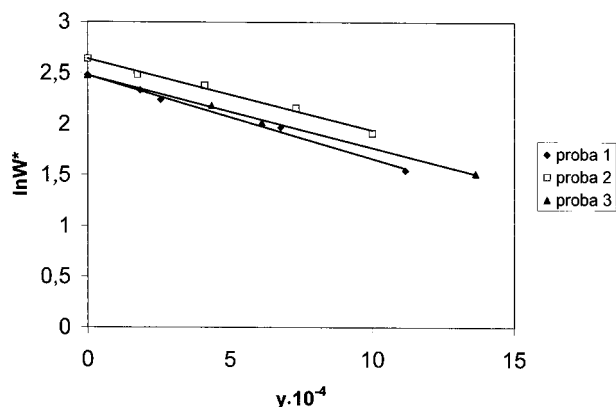
Linearni oblik DRS jednačine je:

$$\ln W^* = \ln W_0^0 - B_0 y \quad (10)$$

gde je:

$$W^* = \frac{W}{\exp(y^2 \Delta^2 / 2) 0,5[1 - \text{erf}(z)]} \quad (11)$$

Vrednosti za y i z dobijaju se iz jednačina (2) i (3). Kao prva pretpostavljena vrednost za  $B_0$  korišćena je vrednost za B dobijena iz DR jednačine, dok je vrednost za  $W^*$  dobijena pomoću različitih zadatih vrednosti za D, primenom jednačine (11) [8]. Bira se vrednost za  $\Delta$  kod



Slika 1. Adsorpcione izoterme para benzena na hidratisanjoj pasti, prema Dubinin-Radushkevich-Stoeckli jednačini

Figure 1. Adsorption isotherms of benzene vapour on cement pastes plotted according to the Dubinin-Radushkevich-Stoeckli equation

koje se najbolje slažu eksperimentalne i teorijske vrednosti. Primenom jednačine (10), metodom najmanjih kvadrata, izračunava se podatak o ukupnoj zapremini gel pora u pastama,  $W_0^0$ , kao i tačna vrednost za  $B_0$ .

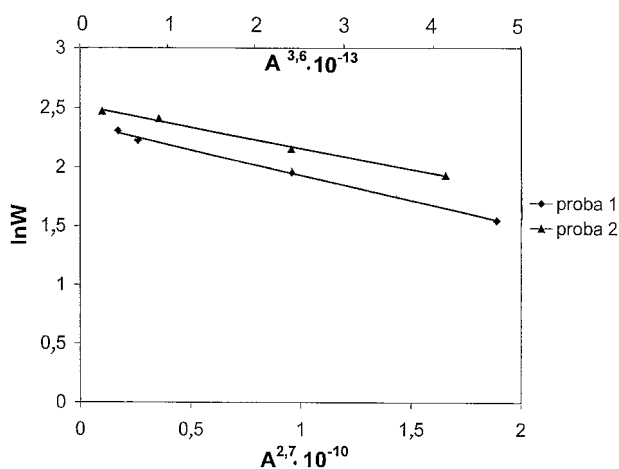
Grafički prikaz dobijenih rezultata dat je na slici 1.

Odstupanja eksperimentalnih od teorijskih vrednosti je u zadovoljavajućim granicama, sa koeficijentom regresije  $r > 0,991$ .

Parametri DA jednačine su isto tako dobijeni primenom njenog linearog oblika:

$$\ln W = \ln W_0 - \frac{1}{(\beta E_0)^n} A^n$$

Primenom metode najmanjih kvadrata izračunata je zapremina gel pora,  $W_0$ , i karakteristična energija adsorpcije  $E_0$ . Dobijene prave su prikazane na slici 2. Vrednosti na donjoj apcisi odnose se za probu 1, a vrednosti na gornjoj apcisi za probu 2.



Slika 2. Adsorpcione izoterme pare benzena na cementnoj pasti prema Dubinin-Astakhov jednačini

Figure 2. Adsorption isotherms of benzene vapour on cement pastes plotted according to the Dubinin-Astakhov equation

Pokazalo se da za probu 3 distribucija  $dW/dA$  nije modelna, zbog čega nije interpretirana DA jednačinom. Za probe 1 i 2 dobijen je visok koeficijent regresije,  $r > 0,997$ .

U tabeli 1 prikazani su preračunati parametri DRS jednačine.

Tabela 1. Parametri DRS jednačine za cementne paste  
Table 1. Parameters of the DRS equation of the cement pastes

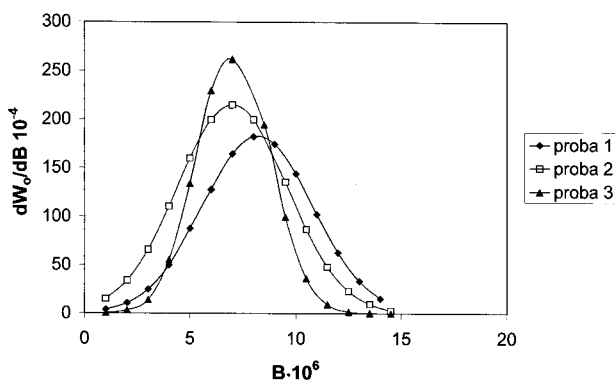
Proba	$W_0^o$ (cm <sup>3</sup> /kg)	$\Delta$ (K <sup>-2</sup> )	$B_0$ (K <sup>-2</sup> )
1	11,92	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
2	14,01	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
3	11,87	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$

Pregledom prikazanih vrednosti vidi se da su kod paste dobijene od cementa bez aditiva prisutne gel pore većih dimenzija ( $B_0 = 8,2 \cdot 10^{-6}$ ). Kod pasta dobijenih od cementa sa aditivima gel pore su slične prosečne veličine, ali postoji razlika u disperziji njenih dimenzija. Tako su kod probe 3 prisutne pore ujednačenijih dimenzija ( $\Delta = 1,7 \cdot 10^{-6}$ ) tj. u užem području veličina. Zbog toga je kod ove paste dobijena najmanja vrednost za ukupnu zapreminu gel pora ( $W_0^o = 11,87$ ). Kod paste 2 dobijena je naj-veća vrednost za ukupnu zapreminu gel pora ( $W_0^o = 14,01$ ) i pored iste disperzije veličina pora kao i kod paste 1. Moguće objašnjenje ovih rezultata je u postojanju razvijenijeg sistema gel pora kod paste 2, kao posledica veće količine stvorenog C-S-H, za posmatrani hidratacioni period. Navedene razlike se mogu primetiti i kod grafičkog prikaza na slici 3 na kojoj je predstavljena diferencijalna distribucija zapremine gel pora u odnosu na parametar B, dobijena pomoću jednačine (4).

Vrednosti parametara DA jednačine za probe 1 i 2 prikazane su u tabeli 2.

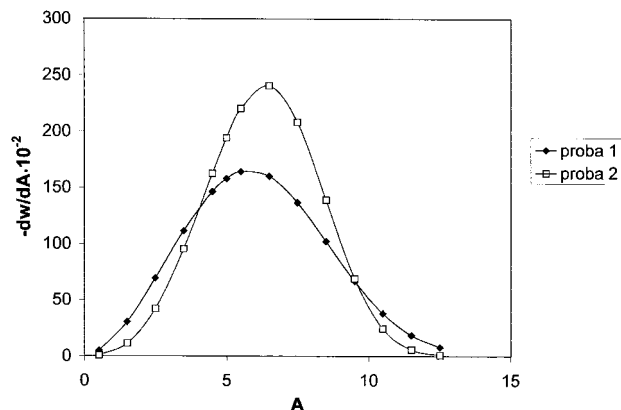
Tabela 2. Parametri DA jednačine za cementne paste  
Table 2. Parameters of the DA equation of the cement pastes

Proba	$W_0$ (cm <sup>3</sup> /kg)	n	$E_0$ (kJ/mol)
1	10,61	2,7	6,8
2	12,21	3,6	7,0



Slika 3. Diferencijalna distribucija zapremine gel pora u odnosu na parametar B

Figure 3. Differential distribution of the micropore volume as a function of parameter B



Slika 4. Diferencijalna distribucija zapremine gel pora u odnosu na promenu Gibbs-ove slobodne energije adsorpcije  
Figure 4. Differential distribution of the micropore volume as a function of the Gibbs free energy of adsorption

Veće dobijene vrednosti za ukupnu zapreminu adsorbata koji ispunjuje gel pore za pastu 2 su u korelaciji sa prethodnim rezultatima. Zbog manjih dimenzija gel pora, kod ove paste je veća vrednost karakteristične energije adsorpcije,  $E_0$ .

Podaci za energetska i strukturnu heterogenost C-S-H u pastama dobijeni su i preko diferencijalne distribucije zapremine adsorbata u porama u odnosu na promenu slobodne energije adsorpcije (jednačina 7). Dobijene distribucione krive su prikazane na slici 4.

Distribucione krive se nalaze u približno istom energetska području, zbog iste disperzije veličine pora,  $\Delta$ , kod paste 1 i 2.

Vrednosti dobijene za  $A_{mode}$  i  $A_{mean}$  za datu distribuciju, dobijene iz jednačine 8 i 9, prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti za  $A_{mode}$  i  $A_{mean}$  za cementne paste  
Table 3. Values of the  $A_{mode}$  and the  $A_{mean}$  of the cement pastes

Proba	$A_{mode}$ (kJ/mol)	$A_{mean}$ (kJ/mol)
1	5,8	6,1
2	6,4	6,3

Veće vrednosti kod paste 2 su u korelaciji sa prethodno iznesenim rezultatom za manje dimenzije gel pora kod ove paste, što rezultira većim adsorpcionim potencijalom u odnosu na primenjeni adsorbat. Sumiranjem rezultata iznesenih ispitivanja, može se doći do saznanja da cementi mleveni sa dodatkom aditiva imaju stepen disperznosti koji doprinosi intenzivnijoj hidrataciji za posmatrani period. Potvrda za to su i rezultati mehaničkih ispitivanja pasta. U tabeli 4 prikazane su čvrstoće na savijanje ( $\sigma_s$ ) i na pritisak ( $\sigma_p$ ) za ispitivani period od 28 dana.

Dobijeni rezultati kao i parametri koji karakterizuju poroznu strukturu i adsorpcione karakteristike C-S-H nastalog hidratacijom cementa mlevenog sa aditivima, ukazuju na intenzivniju hidrataciju u poređenju sa etalonom. Dobijeni rezultati su potvrda rezultata prikazanih u prethodnom radu autora [9].

Tabela 4. Mehaničke karakteristike pasta starih 28 dana  
Table 4. The mechanical characteristics of 28 day old cement pastes

Proba	$\sigma_s$ (MPa)	$\sigma_p$ (MPa)
1	18,20	57,50
2	19,80	70,60
3	19,20	60,90

## ZAKLJUČAK

Dobijeni podaci za mikroporoznu strukturu i energetske karakteristike C–S–H u ispitivanim pastama pokazuju da postoje razlike između pasta pripremljenih od cementa različite specifične površine tj. različitog disperznog sastava kao rezultat upotrebe aditiva, trietanolamina i etilenglikola. Za isti hidratacioni period utvrđene su različite vrednosti parametara DRS i DA jednačina: zapremina i veličina gel pora u C–S–H, disperzija njihovih veličina, kao i karakteristična energija adsorpcije i promena slobodne energije adsorpcije. Može se konstatovati da su hidratacioni procesi najviše napredovali kod

paste sa trietanolaminom, a da su kod paste sa etilenglikolom isto tako intenzivniji u poređenju sa pastom bez aditiva. Odlučujuću ulogu za to ima odgovarajući disperzni sastav cementa mlevenog sa aditivima. Kod primene trietanolamina treba imati u vidu i njegov uticaj na hemizam hidratacije u početnom periodu [9].

## LITERATURA

- [1] H.M. Jennings, P.D. Tennis, J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 3161
- [2] M.M. Dubinin, Progr. Surface Membrane Sci. **9** (1975) 1
- [3] M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Adv. Chem. Series, **102** (1971) 69
- [4] U. Huber, F. Stoeckli, J. Houriet, J. Colloid Interface Sci., **67** (1978) 195
- [5] M.M. Dubinin, F. Stoeckli, J. Colloid Interface Sci. **75** (1980) 34
- [6] D. Burevski, Croat. Chem. Acta, **60** (1987) 649
- [7] D. Burevski, Croat. Chem. Acta, **62** (1989) 33
- [8] D. Burevski, Carbon, **35** (1997) 1001
- [9] B. Marina, Lj. Keckarovska, Hem. Ind., **54** (2000) 236

## SUMMARY

### POROUS AND ADSORPTION PROPERTIES OF HYDRATED CEMENT PASTE

(Scientific paper)

Biljana Marina, Snežana Brezovska, Dončo Burevski, Biljana Panova  
Faculty of Technology and Metallurgy "St. Kiriil and Metodij" University, Skopje, R. Macedonia

Adsorption isotherms of benzene on hydrated cement pastes prepared by cement ground with and without the addition of grinding aids, triethanol amine (TEA) and ethylene glycol (EG) were investigated.

The adsorption isotherms were interpreted by means of the Dubinin–Astakhov (DA) and Dubinin–Radushkevich–Stoeckli (DRS) equations. The microporous structure of cement gel (C–S–H) in the cement pastes, and changes in the Gibbs free energy of adsorption were determined. The mechanical properties of the cement pastes were also measured.

It was evident that pastes with additives had different parameters of the DRS and DA equations: the volume and dimensions of the gel pores, the distribution of the dimensions, the characteristic energy of adsorption, and the change in the Gibbs free energy of adsorption. The mechanical properties were also different. The dispersity of the additive-containing ground cements had a favorable effect on the hydration processes. When applying TEA, it was also necessary to analyse its influence on the chemical behavior of hydration in the starting period.

Key words: Cement paste • Grinding aid • Triethanol amine • Ethylene glycol • Cement gel • Microporosity • Adsorption properties • Ključne reči: Cementna pasta • Aditivi za mlevenje • Trietanolamin • Etilenglikol • Cementni gel • Mikroporoznost • Adsorpcione karakteristike •