

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

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

NAUČNI RAD

666.942+666.971:541.183

MONOSLOJNI KAPACITET I SPECIFIČNE POVRŠINE CEMENTNIH PASTA ODREĐENIH IZ ADSORPCIONIH IZOTERMI BENZENA

U ovom radu su ispitivane hidratizane cementne paste dobijene od portland cementa različitog stepena disperznosti, postignutog primenom veoma malih količina aditiva za mlevenje (trietanolamina i etilenglikola). Adsorpcione izoterme benzenovih para na hidratizanim cementnim pastama su interpretirane jednačinama: Brunauer–Emmett–Teller-a (BET), N–slojna Brunauer–Emmett–Teller (N–BET) i Huttig–a. Određeni su monoslojni kapaciteti i specifične površine pasta posle 28 dana hidratacije. U poređnom analizom dobijenih rezultata izabrana je najprikladnija jednačina i dobijeno saznanje o uticaju disperznog sastava cementa na površinu stvorenog cementnog gela u pastama. Ispitivanja su dopunjena rezultatima fizičko–hemijskih osobina maltera koji su pripremljeni od ispitivanih cemenata.

Osnovni konstituent hidratizane cementne paste je kalcijum silikohidrat, tj. C–S–H gel sa karakterističnim sistemom gel pora. Zbog veoma malih dimenzija ovih pora, specifična površina cementne paste određuje se metodom fizičke adsorpcije gasova.

Prema teorijskim postavkama Brunauer–Emmett–Teller–a, specifična površina se može dobiti iz monoslojnog kapaciteta koji se dobija analizom adsorpcionih izoterma različitih gasnih adsorbata.

Kod cementnih pasta specifična površina je proporcionalna količini nastale C–S–H faze [1,2].

Paralelno sa napredovanjem hidratacije, povećava se sadržaj C–S–H u pasti, proširuje se sistem gel pora i uvećava vrednost specifične površine paste. Kolika će ona biti zavisi od više promenljivih između kojih se uvek spominju: dimenzija molekula adsorbata, vodocementni odnos i način sušenja [3].

Imajući u vidu da je veličina čestica cementa jedan od osnovnih faktora u procesu hidratacije, u ovom su radu analizirane adsorpcione izoterme benzenovih para dobijene za tri cementne paste iste starosti. Paste su pripremane od portland cementa istog mineraloškog a različitog disperznog sastava što je postignuto dodatkom po 0,15 mas % aditiva: trietanolamina (TEA) i etilenglikola (EG). Vodocementni odnos i način sušenja pasta bio je isti.

Adsorpcione izoterme su interpretirane primenom tri jednačine: BET, N–BET i Huttig–a. Komparirani su podaci za monoslojni kapacitet i specifičnu površinu za pastu od istog cementa i za paste od različitih cemenata dobijene pomoću navedenih jednačina. Kao potvrda za različito napredovanje hidratacije cemenata različitog stepena disperznosti, ispitane su fizičko–mehaničke karakteristike maltera pripremljenih od njih.

TEORIJSKI DEO

Specifična površina hidratizane cementne paste se može odrediti iz monoslojnog kapaciteta dobijenog analizom adsorpcione izoterme. Za interpretaciju dobijene izoterme mogu se koristiti one jednačine koje se najbolje slažu sa eksperimentalnim podacima. U ovom su radu korišćene jednačine: BET, N–BET izvedene od Brunauer–Emmett–Teller–a i jednačina Huttig–a, koje se odnose na polimolekularnu fizičku adsorpciju gasova. Teorija Huttig–a, za razliku od BET teorije, prihvata mogućnost desorpcije iz svih adsorbovanih slojeva, a ne samo iz prvog sloja.

Spomenute jednačine su predstavljene sledećim izrazima:

BET:

$$n^a = \frac{n_m^a CX}{(1-X) [1+(C-1) X]} \quad (1)$$

Kada je adsorpcija ograničena na formiranje N–molekularnih slojeva, BET se transformiše u N–BET ili Huttig jednačinu:

N–BET:

$$n^a = \frac{n_m^a CX [1-(N+1) X^N + NX^{N+1}]}{(1-X) [1+(C-1)X - CX^{N+1}]} \quad (2)$$

Huttig:

$$n^a = \frac{n_m^a CX(1+X)}{1} + CX \quad (3)$$

U navedenim izrazima je:

n^a (mol kg⁻¹) – količina adsorbovanog gasa za relativni pritisak X

n_m^a (mol kg⁻¹) – monoslojni kapacitet

X = P/P₀ gde je P₀ pritisak para adsorbata na temperaturi adsorpcije, a P ravnotežni pritisak adsorbata.

C – konstanta u jednačinama, mera za intenzitet interakcije adsorbent–adsorbat

N – broj adsorbovanih slojeva.

Adresa autora: B. Marina, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet "Sv. Kiril i Metodij", Skopje, R. Makedonija
Rad primljen: Avgust 21, 2004.
Rad prihvaćen: Novembar 22, 2004.

Vrednosti za specifičnu površinu se dobijaju pomoću izraza:

$$a_s = n_m^a \cdot N_A \cdot A_m \cdot 10^{-18} \quad (4)$$

gde je:

a_s (m^2kg^{-1}) – specifična površina adsorbenta

N_A (mol^{-1}) – Avogadrova konstanta

A_m (nm^2) – površina koju zauzima jedan molekul benzena ($0,45 \text{ nm}^2$).

EKSPERIMENTALNI DEO

Paste su pripremane od portland cementnog klinera sledećeg mineraloškog sastava (po Bogue-u): 59,4% $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 11,2% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 10,2% $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; 14,6% $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Cementi su mleveni uz dodatak 4 i 6 mas % gipsa, bez i sa dodatkom 0,15 mas % trietanolamina i 0,15 mas % etilenglikola. Dobijena su tri cementna uzorka: CE1 (bez aditiva), CE2 (sa 0,15% TEA) i CE3 (sa 0,15% EG). Za granulometrijsku analizu korišćen je laserski granulometar Cilas-Alcatel 715 (France). Disperzni sastav cementata je definisan preko karakterističnih parametara: x_{median} – prosečna veličina čestica, \bar{x} – srednja veličina čestica, x_{mod} – najzastupljenija veličina čestica kao i pomoću specifične površine mliva, koje su određivane računskim putem iz integralnih distribucionih zavisnosti (S_R) i metodom gasne permeabilimetrije po Blaine-u (S_B) [4,5].

Od uzoraka CE1, CE2 i CE3 pripremane su cementne paste kojima ja određivan monoslojni kapacitet posle 28 dana hidratacije i cementni malteri kojima su ispitane fizičko-mehaničke karakteristike. Pasta 1 je pripremana od CE1, pasta 2 od CE2 i pasta 3 od CE3 uz vodocementni odnos $W/C = 0,40$. One su deponovane 28 dana u zatvorenim posudama na $293 \pm 1\text{K}$, a zatim je hidratacija prekinuta tretiranjem uzoraka sa acetonom i etiletom. Uzorci su sušeni do konstantne mase u vakuum sušnici ($P \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$) što odgovara D – sušenju.

Adsorpcione izoterme su određene na 298 K pomoću modifikovane protočne metode primenom azota kao nosača benzenovih para. Za interpretaciju izoterma, korišćeni su linearni oblici jednačina 1, 2 i 3. Metodom najmanjih kvadrata određen je monoslojni kapacitet pasta i izračunate su njihove specifične površine. Cementni malteri su pripremani i ispitivani saglasno važećim EU standardima [6].

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 prikazani su karakteristični parametri disperznog sastava cementnih mliva i njihove specifične površine.

Iz prikazanog se vidi da cementi sa dodatkom TEA (CE2) i EG (CE3) imaju niže vrednosti karakterističnih parametara i veće vrednosti specifične površine od cementa bez aditiva (CE1). Treba imati u vidu da su preračunate vrednosti specifične površine (S_R) tačnije od

Tabela 1. Karakteristični parametri disperznog sastava i specifične površine cementa

Table 1. Characteristic parameters of the dispersity and specific surface area of cements

	CE1	CE2	CE3
$x_{\text{median}} (\mu\text{m})$	13.20	10.10	11.20
$x_{\text{mode}} (\mu\text{m})$	12.50	5.00	7.50
$\bar{x} (\mu\text{m})$	14.39	12.14	12.98
$S_R (\text{cm}^2/\text{g})$	3950	4740	4400
$S_B (\text{cm}^2/\text{g})$	3880	4500	4090

vrednosti dobijene Blaine-ovim permeabilimetrom (S_B) zbog poznatih nedostatka ove metode.

Za određivanje monoslojnog kapaciteta, analizirane su adsorpcione izoterme pasta pripremljenih od ovih cementata primenom linearnih oblika jednačina 1, 2 odnosno 3:

BET:

$$\frac{X}{n^a(1-X)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} X \quad (5)$$

N-BET:

$$\frac{\Phi(N, X)}{n^a} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{\Theta(N, X)}{n_m^a} \quad (6)$$

gde je:

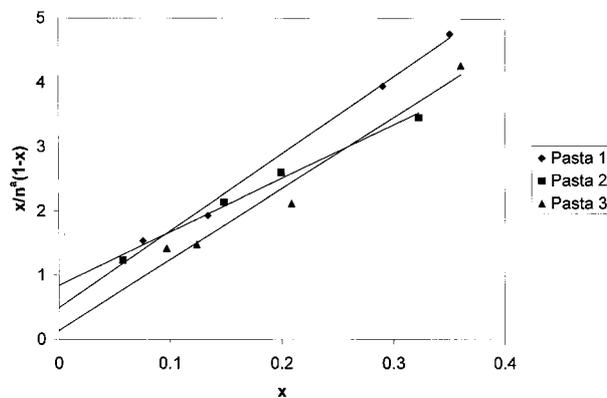
$$\Phi(N, X) = \frac{X [(1-X)^N - NX^N (1-X)]}{(1-X)^2} \quad (7)$$

$$\Theta(N, X) = \frac{X(1-X^N)}{1-X} \quad (8)$$

Huttig:

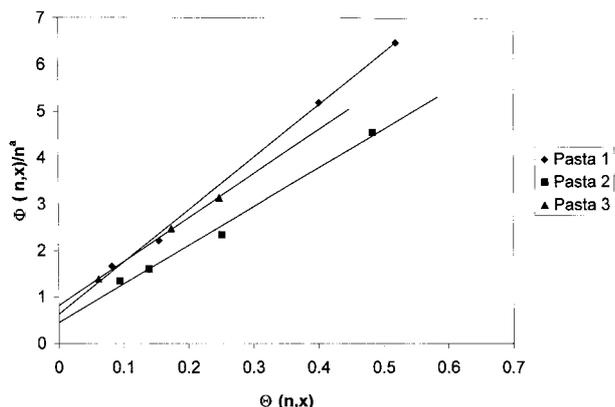
$$\frac{X(1+X)}{n^a} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{X}{n_m^a} \quad (9)$$

Na slikama 1, 2 i 3 prikazane su dobijene prave za hidratizane paste 1, 2 i 3 posle 28 dana hidratacije.



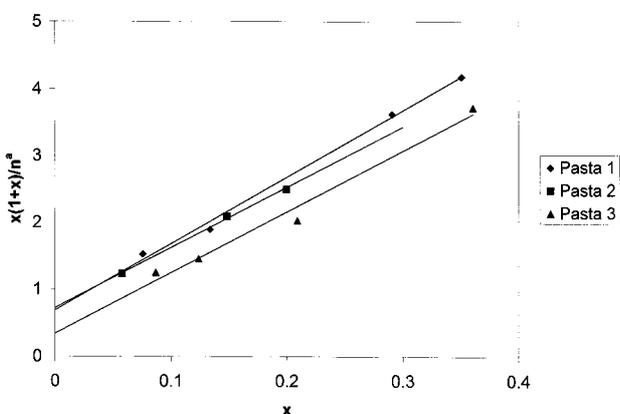
Slika 1. Grafik BET jednačine za adsorpciju benzena na cementnoj pasti

Figure 1. BET plots for the adsorption of benzene on cement paste



Slika 2. Grafik N-BET jednačine za adsorpciju benzena na cementnoj pasti

Figure 2. N-BET plots for the adsorption of benzene on cement paste



Slika 3. Grafik Huttig-ove jednačine za adsorpciju benzena na cementnoj pasti

Figure 3. Huttig plots for the adsorption of benzene on cement paste

Tabela 2. Monoslojni kapacitet i specifične površine pasta određene BET jednačinom

Table 2. Values of monolayer capacity and specific surface areas of pastes determined from the BET equation

Pasta	n_m^a (mol kg ⁻¹)	a_s (m ² g ⁻¹)
1	0.0800	21.67
2	0.1088	29.47
3	0.0893	24.19

Metodom najmanjih kvadrata izračunate su vrednosti za monoslojni kapacitet (n_m^a) i specifičnu površinu (a_s) pasta i prikazane u tabelama 2, 3 i 4.

Rezultati pokazuju da se eksperimentalne vrednosti najbolje slažu sa teorijskim kada se koristi N-BET jednačina (koeficijent regresije $r > 0,999$), a zatim jednačina Huttig-a odnosno BET, kod koje su najmanji koeficijenti regresije ($r < 0,990$). Isto tako vrednosti specifične površine dobijene N-BET i Huttig-ovom jednačinom, za sve tri paste, manje se razlikuju međusobno, dok se

Tabela 3. Monoslojni kapacitet i specifične površine pasta određene N-BET jednačinom

Table 3. Values of monolayer capacity and specific surface areas of pastes determined from the N-BET equation

Pasta	n_m^a (mol kg ⁻¹)	a_s (m ² g ⁻¹)	N
1	0.0887	24.03	3.1
2	0.1199	32.48	1.9
3	0.1055	28.58	2.8

Tabela 4. Monoslojni kapacitet i specifične površine pasta određene Huttig jednačinom

Table 4. Values of monolayer capacity and specific surface areas of pastes determined from the Huttig equation

Pasta	n_m^a (mol kg ⁻¹)	a_s (m ² g ⁻¹)
1	0.1005	27.23
2	0.1110	31.06
3	0.1093	29.61

Tabela 5. Fizičko-mehaničke karakteristike maltera

Table 5. Physical-mechanical characteristics of cement plasters

Karakteristika	Malter od CE1	Malter od CE2*	Malter od CE3
% H ₂ O za standardnu konzistenciju	28.40	30.00	30.00
vreme vezivanja			
početak (min)	85	60	65
kraj (min)	180	115	105
čvrstoća (MPa)			
savijanje, σ_s	8.20	9.80	9.00
pritisak, σ_p	47.50	62.60	65.20

*Kod pripreme maltera od CE2 neophodna je bila veća količina gipsa (6 mas%) za usporavanje vremena vezivanja, što se može objasniti ubrzanim trošenjem sulfatnih jona zbog prisustva TEA [5]. Izrazito bolja čvrstoća maltera od CE2 i CE3 u odnosu na malter od CE1 je u skladu sa napred iznesenim rezultatima.

primenom BET jednačine dobijaju manje vrednosti. Iz N-BET jednačine dobija se podatak o broju adsorbovanih slojeva (N) koji je najmanji kod paste 2, a najveći kod paste 1. Najveću specifičnu površinu ima pasta 2, dok su vrednosti za pastu 3 između vrednosti za paste 1 i 2. Manji broj adsorbovanih slojeva kada je i veća specifična površina pasta ukazuje na veću razvijenost gel pora u pasti. Ovo je u potpunosti u skladu sa rezultatima prethodnog rada istih autora, kada je utvrđena veća ukupna zapremina gel pora, manja dimenzija pora i veći adsorpcioni potencijal cementnih pasta ako se koristi benzen kao adsorbat [7]. Sve ovo ukazuje da se kod pasta pripremljenih od cementa mlevenih sa TEA i EG, kod kojih su zastupljene čestice manjih dimenzija (<10 μm) i koji

imaju veću specifičnu površinu, stvara veća količina C–S–H gela tokom ispitivanog perioda hidratacije od 28 dana. Dokaz za ovo tvrđenje su rezultati fizičko–mehaničkih ispitivanja maltera pripremljenih od istih cementa.

U tabeli 5 prikazane su fizičko–mehaničke karakteristike maltera.

ZAKLJUČAK

Prikazani rezultati pokazuju da se jednačinama N–BET i Huttig–a može dati prednost u odnosu na BET jednačinu kod određivanja monoslojnog kapaciteta i specifične površine hidratirane cementne paste kao adsorbensa i benzena kao adsorbata.

Isto tako može se zaključiti da povoljni disperzni sastav cementa, postignut primenom trietanolamina i etilenglikola podrazumeva povećani udeo najsitnijih česti-

ca i veću specifičnu površinu, što utiče na napredovanje hidratacije. To se manifestuje većim monoslojnim kapacitetom i specifičnom površinom C–S–H iz hidratiranih pasta i konačno izrazito boljim mehaničkim karakteristikama cementnih maltera.

LITERATURA

- [1] The Science of Engineering Materials, Edited by J.E. Goldman, New York, 1957.
- [2] E.E. Bodor, J. Skalny, S. Brunauer, J. Hagumassy, M. Yundenfreund, J. Colloid Interface Sci. **34** (1970) 560
- [3] H.M. Jennings, P.D. Tennis, J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 3161
- [4] R. Zisselmar, H. Kellerwessel, Part. Charact. **2** (1985) 49
- [5] B. Marina, Lj. Keckarovska, Hem.Ind., **56** (2000) 236
- [6] EN 196–2 1994.
- [7] B. Marina, S. Brezovska, D. Burevski, B. Panova, Hem. Ind. **58** (2004) 6

SUMMARY

MONOLAYER CAPACITY AND SPECIFIC SURFACE AREA OF CEMENT PASTES DETERMINED FROM BENZENE ADSORPTION ISOTHERMS

(Scientific paper)

Biljana Marina, Snežana Brezovska, Donco Burevski, Biljana Angjuševa
Faculty of Technology and Metallurgy The "St. Kiril and Metodij" University, Skopje, R. Macedonia

Hydrated cement pastes, prepared from portland cements with different degrees of dispersity obtained by adding small quantities of triethanol amine and ethylene glycol as a grinding aids were investigated.

The adsorption isotherms of benzene vapor on the pastes were interpreted by means of the Brunauer – Emmet – Teller (BET), N – layer Brunauer – Emmet – Teller (N – BET) and Huttig equations.

The monolayer capacity and specific surface areas of the pastes after 28 days of hydration were determined.

By comparison of the results obtained using different equations, the most suitable equation could be selected and used to determine the monolayer capacity and specific surface area.

The influence of the dispersity of the cement on the specific surface area of the cement gel in the pastes could also be analysed from the obtained results. The investigations were in accordance with the results of the physical – mechanical properties of cement plasters.

Key words: Cement paste • Adsorption • Benzene • Monolayer capacity • Specific surface area • Cement gel •

Ključne reči: Cementna pasta • Adsorpcija • Benzen • Monoslojni kapacitet • Specifična površina • Cementni gel •