

EFFECT OF SURFACTANTS UPON GRINDING AND HARDENING OF CEMENT WITH ADVANCED FINENESS

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS UPON GRINDING AND HARDENING OF CEMENT WITH ADVANCED FINENESS

IONELA PETRE^{1*}, MARCELA MUNTEAN², ADRIANA MOANȚĂ¹

¹S.C. CEPROCIM S.A., Bd. Preciziei nr.6, Sector 6, București, România

²Universitatea POLITEHNICA București, Str. Gheorghe Polizu nr.1, Sector 1, București, România

Articolul prezintă informații cu privire la influența aditivului surfactant HEA2 (acetat de trietanolamină) asupra consumurilor specifice de energie la măcinare, distribuției granulometrice și caracteristicilor mecanice ale cimenturilor unitare și cu adaos de zgură granulată de furnal cu finețe avansată. Aditivul a fost dozat în trei proporții diferite (0,03%, 0,05% și 0,1%), raportat la masa cimentului supus măcinării. Finețea de măcinare a cimenturilor, exprimată prin suprafața specifică Blaine, a fost de 8000 cm²/g. S-a constatat că, la măcinarea zgurii și a cimenturilor cu adaos de zgură, fără aditiv surfactant, consumul de energie este semnificativ mai scăzut decât în cazul cimentului portland. Efectul aditivului asupra consumurilor de energie la măcinare este evident mai mare în cazul cimentului unitar decât pentru cimenturile cu zgură. Din punct de vedere a efectului aditivului asupra distribuției granulometrice se poate observa o influență certă a HEA2 manifestată prin restrângerea spectrului granulometric, respectiv creșterea atât a proporției fracțiilor foarte fine, sub 3 μm cât și a celor sub 16 μm, față de cimentul etalon (fără aditiv).

Utilizarea aditivului HEA2 la măcinarea cimenturilor cu adaos de zgură granulată de furnal conduce la creșteri ale rezistențelor mecanice la compresiune, la toate termenele de întărire, comparativ cu cimenturile etalon.

The paper presents investigations with regard to the influence of the surfactant additive HEA2 (triethanolamine acetate) on the specific power consumption at grinding, the particle size distribution and the mechanical properties of unitary cements and with addition of blast furnace slag with advanced fineness. The additive was dosed in three different ratios (0.03%, 0.05% and 0.1%), reported at the weight of cement subject to grinding. Grinding fineness of the cements, expressed through Blaine specific surface, was of 8000 cm²/g. It was found that even if grinding the blast furnace slag and the blast furnace slag cement were carried out without any surfactant, the power consumption was lower than when grinding the ordinary Portland cement. The effect of the surfactant on the specific power consumption at grinding is greater for the ordinary Portland cement than for the blast furnace slag cement. In terms of the surfactant effect on the particle size distribution, HEA2 was found to lead to a particle size distribution gliding towards finer fractions, namely, to a higher ratio of the fractions smaller than 3 and 16 microns, respectively, as compared to the reference cement (without additive).

Using of the additive HEA2 at grinding of the cements with addition of blast furnace slag lead to increasing of mechanical strengths at compression, at all hardening terms, in comparison with etalon cements.

Keywords: grindability, surfactants, advanced fineness cement, slag cement

1. Introducere

În industria cimentului, măcinarea constituie o importantă operație atât la prepararea materiilor prime cât și la mărunțirea clincherului. În cazul cimenturilor cu finețe avansată, datorită unui consum mai mare de energie față de cel al cimenturilor cu finețe uzuală, măcinarea intervine cu o pondere însemnată în prețul de cost al acestora.

În afara perfecționării, realizării și punerii în funcțiune a unor noi instalații și noi tehnici de măcinare eficiente, o modalitate la îndemână este utilizarea aditivilor surfactanți ca intensificatori ai procesului de măcinare. Astfel, folosirea aditivilor constituie unul din mijloacele cele mai eficiente de reducere a consumului specific de energie electrică

1. Introduction

In the cement industry, grinding is an important process not only to raw material preparation, but also to clinker comminution by breaking. In the case of cement with advanced fineness, the higher specific power consumption at grinding as compared to that for cement ground up to an ordinary fineness value leads to higher cement costs.

Apart from developing, improving and commissioning new and cost-effective grinding technologies and grinding plants, another convenient way to enhance the grinding process is by employing surface active agents. Using surfactants is one of the most cost-effective ways of reducing the specific power consumption at

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: 004 021 3188893.; e-mail: ionela.petre@ceprocim.ro

[1-4]. Prin cercetări corespunzătoare, se pot stabili condițiile optime de lucru, adecvate clincherelor portland folosite, respectiv natura și proporția surfactantului, natura și proporția adaosurilor componente.

Asociind folosirea surfactanților la măcinare, cu o mai evidentă conversie a fabricării cimenturilor spre creșterea ponderii cimenturilor cu adaos, poate fi sporit și demersul ecologic al dezvoltărilor din industria cimenturilor (prin reducerea emisiei de CO₂, pentru care nu sunt semnalate realizări relevante). Rezultatele acestui demers se adaugă reducerii consumurilor specifice de energie, la măcinare, fără a dăuna calității cimenturilor obținute, ci dimpotrivă [5-9].

Aditivii surfactanți, folosiți pentru intensificarea măcinării cimenturilor, provoacă, în același timp, consecințe asociate, inevitabile, asupra comportării cimenturilor rezultate, în particular la întărire. Aceste efecte nu trebuie să conducă la înrăutățirea performanțelor cimenturilor, în operare și în utilizare, după întărire, ci dimpotrivă.

Investigațiile efectuate au avut drept scop, stabilirea efectului utilizării HEA2 (acetat de trietanolamină), ca aditiv la măcinarea cimenturilor cu finețe avansată (unitare și cu adaos de zgură granulată de furnal). S-a urmărit efectul HEA2 asupra consumurilor specifice de energie la măcinare, distribuției granulometrice, respectiv asupra caracteristicilor mecanice ale cimenturilor cu finețe avansată.

2. Materiale și proceduri experimentale

2.1. Materiale utilizate și condiții experimentale

La prepararea cimenturilor cercetate s-a folosit clincher portland, ghips și zgură granulată de furnal. Compoziția oxidică a acestora este prezentată în tabelul 1. Pentru clincherul portland se prezintă, de asemenea, în tabelul 2, compoziția mineralogică potențială (calculată cu formulele lui Bogue), precum și caracteristicile modulare.

grinding [1-4]. Diligent investigations may set the best working conditions for the Portland cement involved, such as the nature and ratio of the surfactant and the nature and ratio of the components.

By coupling the use of surfactants at grinding with a markedly biased cement manufacture towards cement sorts with additions, the sustainability of new developments in the cement industry can be enhanced (by reducing the emission of CO₂, for which there has been no relevant development yet).

The surfactants employed to enhance the cement grinding process entail collateral, unavoidable consequences on the behaviour of the obtained cement sorts, particularly at hardening. Such effects should lead to improving the performance of the cement both in operation and in use after hardening, not the other way round [5-9].

The purpose of the present investigation was to find out the effect the use of HEA2 as surfactant has on grinding ordinary Portland cement sorts and blast furnace slag cement sorts with advanced fineness. The effect of HEA2 was explored in relation with the specific power consumption at grinding, the particle size distribution and the mechanical properties of the cement with advanced fineness.

2. Materials and experimental procedures

2.1 Materials and experimental conditions

The manufacture of the cement under investigation involved the use of Portland clinker, gypsum and granulated blast furnace slag (GBFS). The oxide composition of the obtained cement sorts is presented in Table 1. For the Portland clinker, Table 2 presents also the potential mineralogical composition (according to the Bogue formulas) and the modular composition.

There is a correspondence between the potential mineralogical composition of the Portland cement clinker and the X-ray diffraction analysis

Tabelul 1

Compoziția chimică a materialelor utilizate / Chemical composition of the materials

Caracteristica Characteristics (%)	Clincher Clinker	Zgură granulată de furnal Granulated blast furnace slag	Ghips Gypsum
PC	2.81	2.47	–
SiO ₂ + ins. HCl	20.58	34.60	0.68
Al ₂ O ₃	6.23	11.87	0.61
Fe ₂ O ₃	3.66	0.6	0.16
CaO	64.80	42.24	32.56
MgO	0.82	4.71	0.00
Rez.ins.HCl-Na ₂ CO ₃	0.27	0.8	–
SO ₃	0.58	0.84	44.33
CaO liber/Free CaO	0.25	-	–
CaSO ₄ · 2H ₂ O	-	-	93.40
CaSO ₄	-	-	1.50
Subst. argiloase / Clayey matter	-	-	1.56

Tabelul 2

Compoziția mineralogică și caracteristicile modulare ale clincherului folosit la prepararea cimenturilor cu finețe avansată
Mineralogical composition and modular characteristics of the clinker used to obtain cement sorts with advanced fineness

Compoziție mineralogică Mineralogical composition (%)		Compoziție modulară/Modular composition	
C ₃ S	62.32	S _k / LM	0,98
C ₂ S	12.47	M _{Si} / SM	2,0
C ₃ A	10.32	M _{Al} / AM	1,7
C ₄ AF	11.13		

$$LM : \text{Lime Modulus} = \frac{\%CaO}{2.8 \%SiO_2 + 1.1 \%Al_2O_3 + 0.7 \%Fe_2O_3}; \quad SM : \text{Silicate Modulus} = \frac{\%SiO_2}{\%Fe_2O_3 + \%Al_2O_3};$$

$$AM: \text{Aluminate Modulus} = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$$

Tabelul 3

Caracteristici impuse de EN 197-1 / Properties laid down in EN 197-1

Caracteristica Characteristics (%)	Valori determinate Obtained values	Condiții impuse de EN 197-1 Requirements in EN 197-1
CaO + MgO + SiO ₂	81.55	min. 66%
(CaO + MgO) / SiO ₂	1.35	min. 1.0
CaO / SiO ₂	1.22	-
Conținut fază vitroasă / Content in vitreous phase	65-67	min. 2/3 din masa/of the weight

Compoziția mineralogică potențială a clincherului de ciment portland este în concordanță cu analiza de difracție de raze X efectuată pe acesta. Clincherul folosit se înscrie în domeniul clincherelor portland normale.

Zgura utilizată este localizată în subsistemul oxidic melilite – C₂S – C₃S₂ încadrându-se în condițiile impuse de EN 197-1/2011 [10] prezentate în tabelul 3.

Spectrul de difracție pentru clincher și zgură este prezentat în figura 1.

carried out on such clinker. The clinker belongs to the ordinary Portland cement clinker sorts.

The blast furnace slag belongs to the oxide subsystem: melilite – C₂S – C₃S₂ and corresponds to the requirements laid down in EN 197-1/2011 [10] and presented in Table 3.

Figure 1 presents the X-ray diffraction diagram for clinker and blast furnace slag.

All cement sorts used to examine the behaviour at grinding and hardening were prepared by using 5% gypsum as a setting

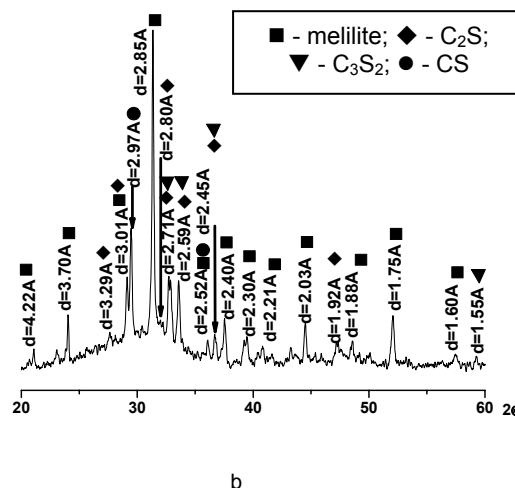
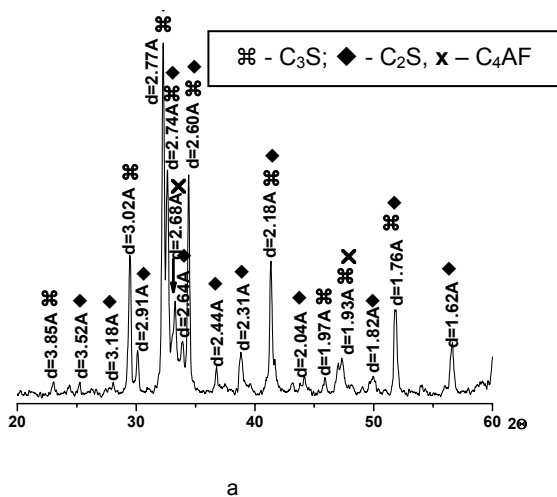


Fig. 1 - Spectrul de difracție pentru proba de clincher (a) și zgură granulatată de furnal (b) / X-ray diffraction spectrum for the clinker sample (a) and the GBFS sample (b).

Pentru toate cimenturile preparate în vederea investigării lor în ceea ce privește comportarea la măcinare s-a folosit ghips – regulator de priză, cu un conținut de 93,4% CaSO₄ · 2H₂O, în proporție de 5%.

Aditivul surfactant utilizat (HEA2) este fabricat de firma GRACE Construction Products și este o soluție apoasă de acetat de trietanolamină,

regulator. The gypsum contained 93.40% CaSO₄ · 2H₂O.

Surfactant additive used (HEA2) is manufactured by GRACE Construction Products and is an aqueous solution of triethanolamine acetate, density 1.15 g/cm³ and viscosity 33 cP at 21°C.

The investigations regarding the behaviour

cu densitate 1,15 g/cm³ și viscozitate 33 cP la 21°C.

Investigațiile privitoare la comportarea la măcinare s-au realizat atât asupra cimentului fără adaos (CEM I - conform EN 197-1/2011) și zgurii, cu sau fără aditiv surfactant, cât și asupra cimenturilor cu adaos de zgură granulată de furnal tip CEM II/A-S (15% zgură) și CEM III/A (45% zgură). Aditivul folosit – HEA2, a fost dozat în trei proporții diferite: 0,03, 0,05 și 0,1%, raportat la masa cimentului supus măcinării.

Cimenturile au fost realizate la o finețe, exprimată prin suprafața specifică Blaine de 8000 cm²/g.

2.2. Proceduri experimentale

Măcinarea s-a realizat în mori de laborator cu diametrul de 540 mm și lungimea de 560 mm. Încărcătura cu corpuri de măcinare, pentru prima fază a măcinării (grosieră), a fost: 76,90 kg bile cu Φ 65 – 75 mm; 38,55 kg bile cu Φ 55 – 65 mm; 28,85 kg bile cu Φ 45 – 55 mm. Măcinarea finală s-a realizat cu o încărcătură echivalentă de biconuri (~ 144,3 kg). Pentru măsurarea consumului specific de energie, moara a fost prevăzută cu un contor de energie. Din măsurătorile de energie și de suprafață specifică realizată corespunzător energiei consumate, s-au obținut informații despre dependența consumului specific de energie de suprafața specifică realizată cu diferite proporții de aditiv surfactant folosit la măcinare, respectiv despre dependența consumului specific de energie și proporția de aditiv surfactant folosit la măcinare pentru realizarea unei anumite suprafețe specifice a cimentului măcinat.

Estimarea consumului specific de energie la scară industrială, la finețea de măcinare $S=8000$ cm²/g, s-a realizat pe baza coeficientului energetic de corelare cu morile industriale și a datelor obținute în laborator pentru măcinarea cimenturilor la finețea de referință $S_r = 2500$ cm²/g [11], utilizând relația:

$$w_i = c \cdot w \cdot (S/S_r)^{1,5}$$

unde: w_i – consumul specific de energie al morii industriale pentru finețea S ; w – consumul specific de energie determinat în laborator la finețea de referință; c – coeficient energetic de corelare cu morile industriale.

Urmărirea influenței aditivului asupra distribuției granulometrice a cimenturilor s-a realizat prin determinări granulometrice laser asupra lianților aditivați și neaditivați (etalon) cu ajutorul unui granulometru Malvern Mastersizer 2000E. Rezistența la compresiune s-a determinat pe prisme de mortar, conform EN 196-1 [12].

3. Rezultate și discuții

3.1. Efectele HEA2 la măcinare

Rezultatele cercetărilor privind influența

at grinding were conducted both on cement sort without addition (CEM I according to EN 197–1/2011) and the blast furnace slag with and without surfactant and on cement sorts with addition of granulated blast furnace slag type CEM II/A–S (15% GBFS) and CEM III/A (45% GBFS).

The surfactant HEA2 was employed in three different ratios: 0.03%, 0.05% and 0.1%, calculated in relation with the cement undergoing grinding.

The cement sorts were ground up to a fineness value expressed as Blaine specific surface area of 8000 cm²/g.

2.2 Experimental procedures

Grinding was carried out in $\Phi 540$ mm, 560 long laboratory mills. The grinding media for the coarse grinding consisted of 76.90 kg of $\Phi 65$ –75 mm balls, 38.55 kg of $\Phi 55$ –65 mm balls and 28.85 kg of $\Phi 45$ –55 mm balls. The finished grinding was conducted using an equivalent charge of bicones (~144.3 kg). In order to meter the specific power consumption, the mill was equipped with a power meter. Measurements of consumed power and subsequently attained specific surface area have revealed information on the relation between the specific power consumption and the specific surface area attained with various ratios of surfactant, and finally on the relation between the specific power consumption and the surfactant ratio to attain certain specific surface areas of the comminuted cement.

Assessment of energetic specific consumption at industrial scale, at grinding fineness $S=8000$ cm²/g, was performed based on energetic coefficient of correlation with industrial mills and of the data obtained in laboratory for cement grinding at reference fineness $S_r = 2500$ cm²/g [11], using the relation:

$$w_i = c \cdot w \cdot (S/S_r)^{1,5}$$

where: w_i – energetic specific consumption of industrial mill for the fineness S ; w – energetic specific consumption determined in laboratory at reference fineness; c – energetic coefficient of correlation with industrial mills.

The effect of the surfactant on the particle size distribution of the cement was determined by laser granulometer measurements on the cement sorts obtained with or without additives (reference samples). The particle size distribution was carried out by using a Malvern Mastersizer 2000E particle size analyzer.

The hardening performance was determined as per EN 196–1 [12].

3. Results and discussion

3.1 The effect of HEA2 on the grinding process

Table 4 presents the results of the investigation regarding the effect of HEA2 on the estimated specific power consumption for an industrial plant to reach a fineness value

Tabelul 4

Consumul specific de energie electrică estimat industrial, în corelație cu dozajul aditivului surfactant
The specific power consumption estimated for an industrial plant in relation with the amount of surfactant employed

Liantul supus măcinării <i>The binder undergoing grinding</i>	Proporția de aditiv surfactant / Ratio of surfactant (%)						
	0	0.03		0.05		0.1	
	Consum specific de energie <i>Specific power consumption</i> (kWh/t)	Consum specific de energie <i>Specific power consumption</i> (kWh/t)	Variația ¹⁾ consumului specific de energie <i>Variation of the specific power consumption</i> (%)	Consum specific de energie <i>Specific power consumption</i> (kWh/t)	Variația ¹⁾ consumului specific de energie <i>Variation of the specific power consumption</i> (%)	Consum specific de energie <i>Specific power consumption</i> (kWh/t)	Variația ¹⁾ consumului specific de energie <i>Variation of the specific power consumption</i> (%)
CEM I	171.52	158.20	- 7.77	141.43	-17.54	155.25	-9.49
100% zgură / <i>granulated blast furnace slag</i>	168.62	164.37	-2.52	142.91	-15.25	160.18	-5.00
CEM II/A-S (15%zgură/ <i>granulated blast furnace slag</i>)	151.30	140.10	-7.40	139.85	-7.57	140.68	-7.02
CEM III/A (45%zgură/ <i>granulated blast furnace slag</i>)	148.73	141.69	-4.73	128.48	-13.64	138.09	-7.15

¹⁾ Variația consumului specific de energie se raportează la liantul fără aditiv. S-a notat valoarea variației consumului de energie cu -, după cum consumul specific scade în raport cu liantul neaditivat (diferență).

The variation of the specific power consumption is related to the no-surfactant cement. For lower specific power consumptions as compared to the cement without addition, the value of the variation of the specific power consumption has a "minus" sign before it.

HEA2 asupra consumului specific de energie electrică estimat industrial, pentru o finețe, exprimată prin suprafața specifică Blaine de 8000 cm²/g – sunt prezentate în tabelul 4.

Examinând valorile consumului specific de energie la măcinare estimat industrial, în absența aditivilor surfactanți, se constată că cimenturile cu adaos de zgura granulată de furnal (CEM II/A-S și CEM III/A) prezintă o aptitudine la măcinare mai bună decât componenții lor - cimentul portland (CEM I) și zgura. Se remarcă existența unui minim al consumului specific de energie pentru cimentul CEM III/A caracterizat printr-un conținut de 45% zgură [13]. Aptitudinea la măcinare a acestor cimenturi nu este o proprietate adițională; este sugerată o anumite interacțiune a celor doi componenți, un efect „de condiționare reciprocă”, în procesul de mărunțire, prin interfețele comune create, efect care minimizează consumul specific de energie, într-un anumit domeniu compozițional al cimentului [3, 13-16].

Intensificarea măcinării solidelor, de către aditivii surfactanți utilizați la măcinare, este consecința adsorbției acestora pe suprafețele interioare – ale microfisurilor în care pătrund și exterioare - ale granulelor care alcătuiesc sistemul solid supus mărunțirii, prin efectele pe care acest fenomen le determină: efectul Rebinder, respectiv micșorarea microdunității materialelor și diminuarea fenomenelor de adeziune și aglomerare [1,2,17-19]. Pentru solidele oxidice, ionocovalente, efectele menționate sunt maxime la realizarea unui strat

expressed as Blaine specific surface area of 8000 cm²/g.

By examining the estimated values of the specific power consumption at grinding for an industrial plant, without surfactants, it was found that the cement with GBFS addition (CEM II/A-S and CEM III/A) showed a better grindability than the respective components: the ordinary Portland cement (CEM I) and the granulated blast furnace slag. The lowest value of the specific power consumption was found for the cement CEM III/A featuring a 45% content of granulated blast furnace slag [13]. The grindability of the cement is not an accrued property. It was suggested that there is a certain interaction of the two components, a mutual conditioning effect at grinding through the shared interfaces created in the process. This effect diminishes the specific power consumption for a certain compositional domain of the cement [3, 13-16].

Grinding enhancement of solid materials in the presence of surfactants is a consequence of surfactant adsorption on the inner surface of the micro-cracks where the surfactant manages to get and the outer surface of the grains making up the system undergoing grinding by means of the effects the phenomenon determines: the Rebinder effect or diminishing the micro-hardness of the materials and the cohesion and agglomeration phenomena [1, 2, 17-19].

Such effects are uppermost in solid oxides with ionic and covalent bonds if the surfactant gets

adsorbiv monomolecular continuu de surfactant (proporție optimă de surfactant), în funcție de capacitatea de adsorbție a solidelor. Cu cât polaritatea suprafețelor este mai mare (componenta ionică a legăturilor chimice aferente este mai mare) cu atât capacitatea de adsorbție a acestora este mai mare. În cazul lucrării de față, clincherul portland este un solid mai polar decât zgura; aceasta din urmă (cu microstructură mai poroasă, friabilă) se caracterizează prin structuri policondensate (în care covalența crește), spre deosebire de clincherul portland ai căror componenți, în particular silicații de calciu – preponderenți, se caracterizează printr-o structură insulară. Apare, în consecință, explicabil efectul de scădere a consumului specific de energie, mai mare, pentru toate proporțiile de aditiv folosite la măcinarea clincherului portland față de ceea ce s-a constatat la măcinarea zgurii și a cimenturilor cu adaos de zgură granulată de furnal. Cea mai mare scădere a consumului specific de energie la măcinare, estimat industrial, are loc în cazul tuturor cimenturilor studiate, atunci când proporția de aditiv HEA2 folosit este de 0,05%.

3.2. Efectele HEA2 asupra distribuției granulometrice a cimenturilor

Conform datelor din literatura de specialitate, utilizarea surfactanților la măcinare, intensificând măcinarea, determină simultan cu creșterea gradului de dispersie a cimentului și o îngustare a spectrului granulometric al acestuia [7,8,13]. S-a urmărit influența HEA2 asupra distribuției granulometrice pentru cimenturile tip CEM I, CEM II/A-S și CEM III/A și pentru zgură prin comparare cu rezultatele obținute în cazul neutilizării aditivului.

Valorile determinate pentru fracțiunea sub 3 μm și sub 16 μm , fracțiuni care au influență asupra caracteristicilor specifice ale cimenturilor cu finețe avansată [20,21], în urma analizei granulometrice laser a cimenturilor și a zgurii măcinate, cu și fără aditiv, la o finețe de 8000 cm^2/g , sunt prezentate în tabelul 5.

adsorbed as continuous monomolecular layers (for an optimum ratio of surfactant) and in close relation to the adsorbability of the solid matter. As bigger is surfaces polarity (ionic component of afferent chemical connections is higher) as their adsorption capacity is higher.

The Portland clinker in the present investigation has higher polarity than the blast furnace slag. The blast furnace slag (with a brittle, more porous microstructure) features poly-condensed structures (in which the covalence increases) as compared to the Portland clinker whose components, particularly the calcium silicates—pervading the system—, feature an insular structure.

Therefore, the higher decrease of the specific power consumption at grinding for all additive ratios employed at grinding Portland clinker is justifiable in comparison with what has been found at grinding the blast furnace slag and the cement with addition of granulated blast furnace slag. The highest decrease of the specific power consumption, estimated at an industrial scale, for all the ratios of additive employed in Portland clinker comminution took place for all the investigated cement sorts when the ratio of additive HEA2 was 0.05%.

3.2. The effect of HEA2 on the cement particle size distribution

According to literature data, the use of surface active agents at grinding enhances the grinding process and determines alongside of an increase of the degree of dispersion of the cement a shrinking of the particle size spectrum [7, 8, 13].

The effect of HEA2 on the particle size distribution of the cement sorts CEM I, CEM II/A–S and CEM III/A and the blast furnace slag was monitored as compared to the result obtained when no additive was employed.

Table 5 presents the values determined for the fractions smaller than 3 microns and 16 microns, both of which influenced the specific properties of the cement with advanced fineness

Tabelul 5

Distribuția granulometrică a cimenturilor / Particle size distribution of the cements

Ciment Cement	Proporție aditiv Ratio of additive	Distribuția granulometrică / Particle size distribution (%)	
		sub / Below 3 μm	sub / Below 16 μm
CEM I	-	39,0	80,2
	0.03%	53.9	87.7
	0.05%	54.6	88.6
	0.1%	53.8	88.2
Zgură / granulated blast furnace slag	-	52.4	82.1
	0.03%	52.5	80.9
	0.05%	52.4	80.4
	0.1%	50.6	79.7
CEM II/A-S	-	51.9	82.5
	0.03%	55.7	86.2
	0.05%	55.8	86.4
	0.1%	54.2	86.7
CEM III/A	-	55.2	84.8
	0.03%	55.1	86.7
	0.05%	54.9	87.3
	0.1%	54.6	87.5

În urma analizării datelor prezentate în tabelul 5, se poate observa o influență certă a HEA2 asupra măcinării cimenturilor, manifestată, în general, prin restrângerea spectrului granulometric, respectiv creșterea atât a proporției fracțiilor foarte fine, sub 3 μm cât și a celor sub 16 μm , față de cimentul etalon (fără aditivi).

Astfel, în cazul cimentului tip CEM I utilizarea HEA2, ca aditiv de măcinare, pentru toate cele 3 proporții dozate, se observă creșterea proporției fracțiunii sub 3 μm cu aproximativ 39% și a celei sub 16 μm cu aproximativ 10%.

În cazul zgurii granulate de furnal se poate observa că aditivul utilizat nu influențează favorabil distribuția granulometrică a acesteia. Se remarcă totuși în cazul dozării HEA2 în proporție de 0,03% și 0,05%, că fracțiunea sub 3 μm se menține în limitele probei neaditivate, în timp ce creșterea dozajului de aditiv la 0,1% determină o scădere de aproximativ 3% a acestei fracțiuni. În cazul fracțiunii sub 16 μm utilizarea celor trei dozaje de aditiv determină scăderea acesteia cu cca. 2%.

La cimenturile tip CEM II/A-S (cu adaos de 15% zgură granulată de furnal) utilizarea celor trei dozaje de HEA2 are un efect de îngustare a spectrului granulometric constând în creșteri de până la 8% a fracțiunii sub 3 μm respectiv de cca. 5% pentru fracțiunea sub 16 μm .

Pentru cimenturile tip CEM III/A (cu adaos de 45% zgură granulată de furnal) un efect favorabil al utilizării aditivului din punct de vedere al modificării distribuției granulometrice, se manifestă, pentru toate cele 3 dozaje aplicate, prin creșteri de aproximativ 3% numai în cazul fracțiunii sub 16 μm .

3.3. Efectele HEA2 asupra caracteristicilor mecanice ale cimenturilor

Evoluția rezistențelor mecanice la compresiune la termenele 2, 7 și 28 zile ale cimenturilor cu finețea de 8000 cm^2/g aditivate/neaditivate este prezentată în figurile 2-4.

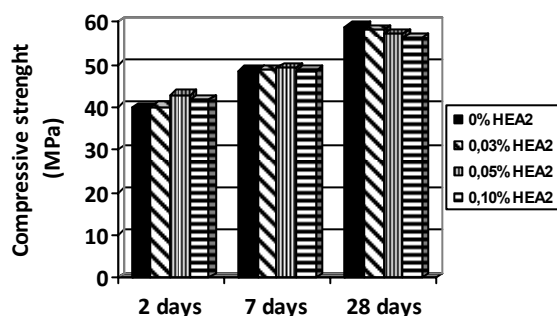


Fig.2 - Evoluția rezistenței mecanice la compresiune a cimenturilor CEM I aditivate cu HEA2/ Evolution of the compressive strength of the HEA2-interground CEM I.

[20, 21], following the laser particle size analysis on the cement and the ground blast furnace slag, with and without additive, for a fineness of 8000 cm^2/g .

An analysis of the data in Table 5 reveals an obvious effect of HEA2 on cement grinding, which led generally to a lower particle size distribution and an increase of the ratio of both the finer fractions, below 3 microns, and that below 16 microns as compared to the reference cement (without additives).

Thus, when using HEA2 in all the three chosen ratios as grinding aid in the case of the cement type CEM I, an increase in the fraction below 3 microns by approx. 39% and in that below 16 microns of approx. 10% was noticed.

In the case of the granulated blast furnace slag, it was noticed that the additive employed had no favourable effect on the particle size distribution. However, in the case of using HEA2 in a ratio of 0.03% and 0.05% it was found that the fraction below 3 microns remained within the values of the reference sample while an increase of the additive ratio to 0.1% led to a decrease of approx. 3% of the respective fraction. In the case of the fraction below 16 microns, the use of the three ratios of additive led to a decrease of the fraction by approx. 2%.

For the cement type CEM II/A-S (with 15% granulated blast furnace slag), the use of the three ratios of HEA2 had an effect of lowering the particle size distribution, which led to an increase in the fraction smaller than 3 microns by up to 8% and of the fraction smaller than 16 microns by approx. 5%.

For the cement type CEM III/A (with 45% granulated blast furnace slag), the only favourable effect of the additive on the particle size distribution was found in an increase by approx. 3% of the fraction smaller than 16 microns for all the three ratios of additive.

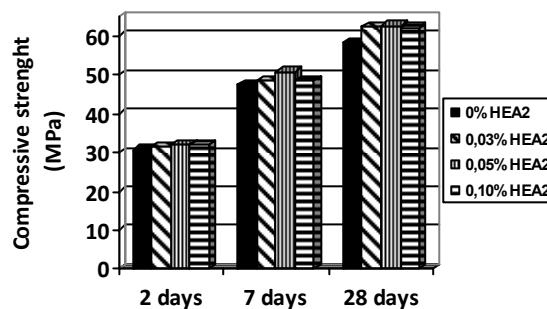


Fig.3 - Evoluția rezistenței mecanice la compresiune a cimenturilor CEM II/A-S aditivate cu HEA2/ Evolution of the compressive strength of the HEA2-interground CEM II/A-S.

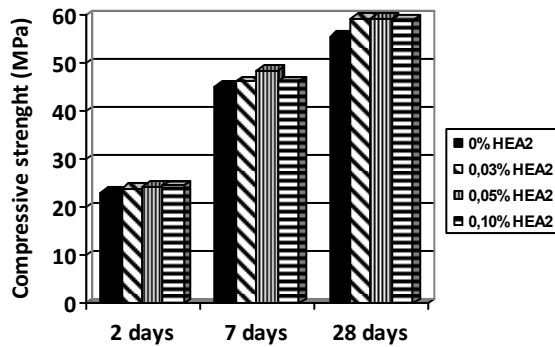


Fig.4 - Evoluția rezistenței mecanice la compresiune a cimenturilor CEM III/A aditivate cu HEA2/ Evolution of the compressive strength of the HEA2-interground CEM III/A.

S-au constatat modificări diferențiate ale comportării mecanice, după întărire, a cimenturilor aditivate la măcinare, în raport cu cimenturile etalon corespunzătoare.

Astfel, din figura 2 se observă că cimenturile portland unitare (CEM I), evidențiază, rezistențe superioare la întărirea timpurie (2 zile). Creșterile de rezistență, în continuare, se atenuază, astfel că la 28 zile de întărire, cimenturile portland unitare aditivate la măcinare prezintă rezistențe mecanice, mai mici decât proba etalon, de cca. 5%, pentru cimentul obținut cu folosirea unei proporții de HEA2 de 0,1%.

Cimenturile cu adaos de zgură granulată de furnal (CEM II/A-S și CEM III/A), cu sau fără aditiv la măcinare (fig. 3 și 4), prezintă creșteri mai accentuate de rezistențe mecanice, la durate mai mari de întărire, după primele zile de conservare, urmare a unei perioade relativ mari de inducție a interacțiilor cu apa a zgurii aflată în proporție mare. Prin hidroxidul de calciu format, la hidroliza clincherului portland constituent, are loc activarea zgurii, deci accelerarea interacției sale cu apa, cu dezvoltarea de structuri de întărire rezistente, proprii, alături de cele dezvoltate de cimentul portland.

Cimenturile aditivate la măcinare prezintă sporuri de rezistență, în raport cu etalonul, mai cu seamă în cazul cimenturilor cu adaos de zgură; pentru cimenturile portland unitare, acest spor este mai semnificativ la întărirea timpurie (2 zile) și ajunge la valori de până la cca. 8%, în funcție de proporția de aditiv folosită la măcinare.

Din informațiile prezentate în figurile 2-4, se observă că cimenturile cu adaos de zgură granulată de furnal aditivate dezvoltă structuri de întărire cu rezistențe la compresiune, după 28 zile, mai mari decât cele dezvoltate de cimenturile portland unitare cu până la 9,5% în cazul cimenturilor CEM II/A-S și cu până la 4,5% în cazul cimenturilor CEM III/A.

Folosirea la măcinare a HEA2, pentru realizarea cimenturilor cu adaos de zgură

3.3. The effects of HEA2 on the mechanical properties of the cement

The evolution of the compressive strength at 2, 7 and 28 days for the cement with a fineness of 8000 cm²/g both with additive and without additive is illustrated in Figures 2 to 4.

The mechanical behaviour of the HEA2-interground cement sorts after hardening was distinct as compared to the corresponding reference cement.

Thus, the ordinary Portland cement (CEM I) showed higher compressive strength at 2 days (Figure 2). Thereafter, the compressive strength increases diminished so that at 28 days of hardening the HEA2-interground ordinary Portland cement sorts showed lower compressive strength values than the reference cement by approx. 5% for the cement obtained by using a HEA2 ratio of 0.1%.

The cement with addition of granulated blast furnace slag (CEM II/A-S and CEM III/A) with or without intergrinding additive (Figures 2,3) showed greater increases of the compressive strength at longer curing terms, after the first curing days, as a result of a relatively large period of induction of the interaction with water of the blast furnace slag existing in a large proportion. As a result of the formation of the calcium hydroxide in the hydrolysis of Portland clinker, the blast furnace slag is activated and so is its interaction with water with development of own, robust hardening structures alongside those developed by the Portland cement.

The HEA-interground cement sorts showed compressive strength increases as compared with the reference cement particularly in the case of the cement with blast furnace slag addition. For the ordinary Portland cement sorts, this increase was more evident at shorter terms (2 days) and reached values of up to approx. 8% depending on the intergrinding additive ratio.

The data in Figures 2-4 show that the cement with GBFS addition, obtained with the intergrinding additive, developed hardened structures with higher 28-day compressive strength values than those developed by the ordinary Portland cement by up to 9.5% for the cement type CEM II/A-S and by up to 4.5% for the cement type CEM III/A.

Intergrinding with HEA2 at developing cement sorts with granulated blast furnace slag addition showed a positive behaviour at hardening as well, which adds up to the lower specific power consumption at grinding.

4. Conclusion

Upon examining and interpreting the results obtained in the present investigations, the following conclusions could be drawn up:

- Using surfactants at grinding led to both

granulată, prezintă și din punctul de vedere al comportării la întărire o influență pozitivă notabilă, care se alătură la consumurile mici de energie specifică la măcinare realizate.

4. Concluzii

În urma cercetărilor efectuate, prin prelucrarea și interpretarea rezultatelor obținute, se pot formula următoarele concluzii:

- Prin utilizarea surfactanților în procesul de măcinare se obțin simultan, economii de energie electrică la măcinare și îmbunătățiri ale distribuției granulometrice, cu efect direct asupra rezistențelor la întărire a cimenturilor preparate, în raport cu cimentul neaditivat la măcinare.

- Cimenturile cu adaos de zgură granulată de furnal au o aptitudine la măcinare mai bună decât componenții lor - cimentul (clinkerul) portland și zgura. La finețea de 8000 cm²/g pentru cimentul cu 15% zgură granulată de furnal, consumul specific de energie electrică estimat industrial este mai scăzut cu 17,32 kWh/t, iar al cimentului cu 45% zgură granulată de furnal este mai scăzut cu 19,84 kWh/t în raport cu zgura. În raport cu energia consumată la măcinarea cimentului portland unitar, pentru cimentul (având aceeași suprafață specifică menționată) cu 15% zgură, consumul specific de energie la măcinare estimat industrial este cu 20,22 kWh/t mai mic, iar al cimentului cu 45% zgură este cu 22,79 kWh/t mai mic.

- La folosirea aditivului HEA2 la măcinarea cimenturilor unitare și cu adaos de zgură granulată de furnal, efectul cel mai bun (în sensul scăderii consumului specific de energie la măcinare) se obține pentru o valoare a proporției de surfactant de 0,05%. La măcinarea cimenturilor cu zgură aditivate, cel mai mic consum specific de energie electrică estimat industrial îl are cimentul cu 45% zgură granulată de furnal, valoarea acestuia fiind de cca. 128 kWh/t. Măcinarea simultană a componenților cimenturilor cu adaos de zgură, în prezența unei proporții optimizate de aditiv surfactant, este deci, cu relevanță, un mod de procesare eficient a acestora.

- Din punct de vedere al influenței HEA2 asupra distribuției granulometrice a cimenturilor cu adaos de zgură granulată de furnal, aditivate și neaditivate la măcinare, se constată modificări ale acestora în funcție de proporția de zgură din sistem. Influența HEA2 se manifestată, în general, prin restrângerea spectrului granulometric, respectiv creșterea atât a proporției fracțiilor foarte fine, sub 3 μm cât și a celor sub 16 μm, față de liantul etalon (fără aditiv).

- Comportarea la întărire a cimenturilor cu adaos de zgură granulată de furnal, este influențată pozitiv de utilizarea la măcinare a HEA2. Astfel, cimenturile cu adaos de zgură granulată de furnal aditivate prezintă rezistențe la

power savings at grinding and particle size distribution improvements with a direct effect on the compressive strength at hardening of the cement sorts in comparison with the reference cement.

- The cement with granulated blast furnace slag addition showed better grindability than the components (the Portland cement (clinker) and the blast furnace slag). At a fineness of 8000 cm²/g of the cement with 15% GBFS, the estimated specific power consumption for industrial use was lower by 17.32 kWh/t, and that of the cement with 45% GBFS was lower by 19.84 kWh/t in relation to the blast furnace slag. In terms of the specific power consumption at grinding for the ordinary Portland cement, for the cement (with the same specific surface area) with 15% blast furnace slag, the specific power consumption at grinding for industrial application was lower by 20.22 kWh/t, while that of the cement with 45% blast furnace slag was lower by 22.79 kWh/t.

- When using the surfactant HEA2 at grinding the ordinary Portland cement and the cement with GBFS addition, the best effect (with respect to decreasing the specific power consumption at grinding) was obtained for a surfactant ratio of 0.05%. When grinding the surfactant-interground cements with blast furnace addition, the lowest specific power consumption in industrial application was metered for the cement with 45% GBFS, and its value was of approx. 128 kWh/t. Concomitant intergrinding of the components of the cement with blast furnace slag addition in the presence of an enhanced surfactant ratio is therefore a cost-effective way to process them.

- The HEA2 effect on the particle size distribution of the cement with granulated blast furnace slag addition, both with and without use of surfactant at grinding, was found to differ depending on the blast furnace slag ratio in the system. The effect of HEA2 was perceived generally by a lower particle size distribution and an increase of both the ratio of the very fine fractions, smaller than 3 microns, and those smaller than 16 microns as compared to the reference cement.

- The hardening behaviour of the cement sorts with granulated blast furnace slag addition was positively influenced by the use of HEA2 at grinding. Therefore, the cements with blast furnace slag addition and intergrinding surfactant showed 28-day compressive strength values higher by approx. 7% as compared to those without surfactant.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Romanian Ministry of Labour, Family and Social Protection through the Financial Agreement POSDRU/107/1.5/S/76909.

compresiune, după 28 zile de întărire, mai mari cu cca. 7% față de cele neaditivate.

Mulțumiri

Autorii mulțumesc Ministerului Muncii, Familiei și Protecției Sociale prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/107/1.5/S/76909 .

References

1. I.Teoreanu, G. Guslicov, Mechanisms and effects at the Portland cements grinding with additives from the dihydroxy-compound class, Cement and Concrete Research, 1999, **29**, 9.
2. I. Teoreanu, The role of surface forces for powder obtaining through grinding. Effects of surfactants, Romanian Journal of Materials, 2002, **32** (2) 153.
3. Sun Suzhen, Yu Yanmei, The Effect of Grinding Aids on Grinding Portland Cement with High Proportions of Slag, Applied Mechanics and Materials, 2012, **174-177**, 191.
4. J. Assaad, S. Assaily, J. Harb, Effect of specific energy consumption on fineness of portland cement incorporating amine or glycol-based grinding aids, Materials and Structures, 2009, **42**, 1077.
5. I.Teoreanu, G. Guslicov, Portland cements with surfactants, Advances in Cement Research, 1999, **11**, 43.
6. M. Magistri, A. Lo Presti, Influence of grinding aids on cement hydration, World Cement, 2007 June, 39.
7. N. Tourjman, N. Varley, Throwing additives into the mix, World Cement, 2010, December, 93.
8. M. Katsioti, P.E. Tsakiridis, P. Giannatos, Z. Tsibouki, J. Marinos, Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance, Construction and Building Materials, 2009, **23**, 1954.
9. Hong Huang, Xiao-gong shen, Statistical study of cement additives with and without chloride on performance modification of Portland cement, Progress in Natural Science: Materials International, 2011, **21**, 246.
10. xxx, EN 197-1:2011, Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements
11. C. Dimitrescu, A. Mandru, D. Puscasu, I. David, Grinding, in: Guidebook of the cement industry engineer, Technical Publishing House, Bucharest, 1999, 666.
12. xxx, EN 196-1:2006, Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength.
13. A.Moanță, PhD thesis, Silicate composite cement additivated, University „Politehnica” of Bucharest, Romania, 2009
14. H. Yang, F. Zhou, Effects of Grinding Aids on Grinding Fineness and Activity Index of Ground Blast Furnace Slag, ICECE '10 Proceedings of the 2010 International Conference on Electrical and Control Engineering, 5191-5194.
15. J.-F. Pérez Calvo, F.-J. Ayuela Díaz del Río, Development of low-cost grinding aids for cement with high performance as compressive strength enhancers, Cemento Hormigon, 2012, **950**, 22.
16. A. Perez-Velazquez, J.-F. Pérez Calvo, J. Martin Rubio, Getting ahead with grinding aids, Word Cement, 2009, 95.
17. P.A. Rebinder, On the thermodynamically equilibrated phase dispersed systems, Colloid Journal 1970, **32**, 480. (in Russian),
18. I. Tanaka, The behaviour of grinding aids, Zement Kalk Gips International, 1962, **15**, 28.
19. A. Moanță, G.Guslicov, G.Stanciu, The effect of surfactants on grinding and hardening the Portland slag cement containing high blast furnace slag proportions, Romanian Journal of Materials, 2008, **38** (4) 293.
20. H. Vikan, H. Justnes, F. Winnefeld, R. Figi, Correlating cement characteristics with rheology of paste, Cement Concrete Research, 2007, **37**, 1502.
21. S. L. Sarkar, J. Wheeler, Important properties of an ultrafine cement – Part I, Cement Concrete Research, 2001, **31**, 119.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS

The New Boundaries of Structural Concrete

October 3, 2013 to October 4, 2013
University of Bergamo, Bergamo, Italy

PROGRAM

The workshop is organized into four sessions, as follows:

Session A – Performance and life-cycle costs of new concrete structures

Session B – Controlled-performance concrete

Session C - New scenarios for concrete

Session D – Concrete quality control on site

For more information, contact:

Prof Paolo Riva, University of Bergamo

E-mail: paolo.riva@unibg.it
