

Krzysztof FLIGIER
Politechnika Śląska

BEZCEMENTOWE TWORZYWO POPIOŁOWO-PYŁOWE DO FORMOWANIA BUDOWLANYCH WYROBÓW CIENKOŚCIENNYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono cel, zakres i sposób prowadzenia badań bezcementowego tworzywa na bazie odpadowych pyłów energetycznych i krzemionkowego pyłu hutniczego, wiążącego i twardniejącego w środowisku alkalicznym lub siarczanowym. Tworzywo to przewidywane jest do produkcji drobnych, cienkościennych wyrobów wytłaczanych ekstruzyjnie. Zamieszczono niektóre rezultaty i wnioski.

1. Wstęp

W Instytucie Technologii i Organizacji Budownictwa Politechniki Śląskiej od lat prowadzone były badania i prace teoretyczne dotyczące prasowania betonów na kruszywach naturalnych i sztucznych oraz piaskobetonów [1], [6].

Opracowano podstawy teoretyczne i praktyczne parametrów składu, struktury, dodatków, reologii mieszanek i betonu oraz czynników technologicznych (ciśnienie prasujące, podciśnienie, temperatura) oraz zakresu wpływu wartości parametrów na cechy betonu w różnych fazach jego dojrzewania i twardnienia oraz wyprodukowano szereg wyrobów [2], [5]. Obecnie rozpoczęto prace nad techniką prasowania ciągłego, a więc wytłaczania ekstruzyjnego, umożliwiającą formowanie elementów cienkościennych o skomplikowanych kształtach, finalnie w agregatach, w których możliwe do uzyskania wydajności wynikające z ciągłości procesu znacznie przekraczają wielkości uzyskiwane na stanowiskach stacjonarnych.

2. Tworzywo

W odniesieniu do spoiw i wypełniaczy prowadzi się nurt badań w celu zwiększenia udziału substytutów z grupy odpadów przemysłowych. Istnieją podstawy by sądzić, że cechy reologiczne takich mieszanek odpowiadają pożądanym parametrom mieszanek wytłaczanych ekstruzyjnie.

Wyniki badań H. Krausego, E. Pichockiego [3], W. Roszaka [4] i badaczy zagranicznych, zwróciły uwagę na możliwość znacznej redukcji cementu w mieszankach na drodze schudzenia ich dodatkami o właściwościach pułcolanowych.

Idzie tu o tzw. hutnicze pyły pofiltracyjne z produkcji żelazokrzemu (FeSi), będące w istocie amorficzną krzemionką SiO_2 zwane w literaturze *silica fume*, *microsilica*, *mikropoz* itd. oraz energetyczne popioły elektrowniane.

Mieszanki betonowe z dużą zawartością wymienionych składników odpadowych, dalszymi dodatkami i domieszkami występującymi również jako odpady poprodukcyjne, reologicznie wykazują duże podobieństwo do glin i materiałów ilastych używanych do formowania wyrobów ceramicznych, metodami tłoczenia pasmowego.

Popioły energetyczne są ponadto jednym z najbardziej uciążliwych odpadów, występujących masowo na terenie całego kraju. Pył hutniczy krzemionkowy, jako produkt pofiltracyjny wylapywany będzie docelowo w Hucie Łaziska w ilości około 50 tys. Mg rocznie, a jego zapasy w formie zwalówisk o nieutralizowanej aktywności określa się na około 300 tys. Mg.

Mieszanki pyłowo-popiołowe w środowisku alkalicznym lub siarczanowym bez dodatku cementu uzyskują właściwości wiążące, jak wykazano to w dalszej części niniejszej pracy.

Istnieje w kraju duża liczba zakładów chemicznych, gdzie alkalia lub siarczany są również produktami odpadowymi.

3. Cel i zakres badań

Celem badań było znalezienie kompozycji mieszanek popiołowo-pyłowych przy współudziale domieszek chemicznych, które przy odpowiednich cechach fizyczno-mechanicznych i reologicznych w stanie świeżym, uzyskują odpowiednie, wymagane parametry w stanie twardnienia i dojrzałym, głównie w warunkach naturalnych.

Wstępnie badano możliwości i kolejność mieszania poszczególnych komponentów oraz wpływ stopnia wymieszania na cechy technologiczne i fizyko-chemiczne mieszanek.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie próbek popiołopopiołobetonowych oraz gęstości objętościowej i nasiakliwości.

Badania mieszanek poprzedzono badaniami surowców. W pierwszym rzędzie zlecono przeprowadzenie pomiarów stężeń naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w popiole energetycznym i pyłe hutniczym. W obydwu przypadkach stwierdzono, że próbki spełniają wymagania odnośnej instrukcji ITB i mogą być wykorzystane do produkcji materiałów budowlanych z przeznaczeniem do budownictwa mieszkaniowego.

4. Składniki i sposób prowadzenia badań

Stosowano wagowe odmierzanie składników i mieszanie w laboratoryjnej miazarce do zapraw normowych typu ML1. Po uzyskaniu odpowiedniego stopnia wymieszania próbki formowano ręcznie w formach potrójnych 40x40x160 mm (jak do zapraw). Zdecydowano się na powyższy kształt ciał próbnych z uwagi na:

- przewidywany finalnie produkt - małowymiarowy pustak cienkościenny,
- względną łatwość formowania próbek, gdyż wobec stosowanych konsystencji (spójność, adhezja, lepkość), stolik wstrząsowy i wibracja okazały się

bezużyteczne. Ręczne "wcieranie" w formę mieszanki za pomocą szpachelki w pewnym stopniu imituje wyciskanie mieszanki w wylotniku ekstrudera. Rozformowanie mogło być praktycznie przeprowadzone natychmiast, lecz zwykle dokonywane było po około 20 godz. Próby wytrzymałościowe i inne wg programu przebiegały po 1,3,7,14 i 28 dniach twardnienia.

4.1. Charakterystyka składników mieszanki

4.1.1. Odpadowy, pofiltracyjny pył krzemionkowy

Składem i właściwościami odbiega on znacznie od popiołów energetycznych. Charakteryzuje się bardzo wysoką zawartością amorficznej krzemionki SiO_2 od 82 do 89%, niską zawartością Al_2O_3 - około 0.9% oraz małą zawartością $\text{CaO} + \text{MgO}$ - 1.1% i Fe_2O_3 około 2%. Uziarnienie - około 60% ziarn w granicach 0-5 μ . Powierzchnia właściwa wynosi 24.000 cm^2/g . Gęstość nasypowa pyłu wynosi 210 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Wyniki badań dyfraktometrycznych pyłu hutniczego odbiegają znacznie od wyników popiołu energetycznego - nie stwierdza się żadnych śladów fazy krystalicznej. Potwierdzają to badania DTA i DTG.

4.1.2. Energetyczne popioły lotne (Elektrownia "Łaziska")

Stosowane frakcje popiołów posiadają skład chemiczny zbliżony do siebie. I tak : Fe_2O_3 - od 6 do 12%, SiO_2 około 46%, Al_2O_3 około 27%, $\text{CaO} + \text{MgO}$ - około 7%. Badania dyfraktometryczne stosowanych frakcji popiołów wykazały zbliżony skład fazowy substancji charakterystycznych dla tego typu popiołów

4.1.3. Wapno

Stosowano wapno hydratyzowane. Zastosowano je w celu uzyskania:

- środowiska alkalicznego z wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- środowiska alkalicznego z wodorotlenku sodu NaOH , na drodze reakcji z węglanem sodu Na_2CO_3 i CaO w obecności wody.

4.1.4. Chlorek wapnia CaCl_2

Stosowany był jako aktywator w niektórych seriach badań.

4.1.5. Węglan sodu Na_2CO_3

Traktowano jako ewentualny substytut wodorotlenku sodu w skali technicznej, z uwagi na występowanie jako odpad przemysłowy. W mieszankach daje w wyniku reakcji z CaO i wodą wodorotlenek sodu o właściwym pH w roztworze.

4.1.6. Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

W jednej z serii przewidziano dodatek gipsu dla przesledzenia przebiegu wiązania i twardnienia w środowisku siarczanowym.

4.2. Sposób prowadzenia badań

Wskazany zakres badań przeprowadzony został na próbkach wykonanych z mieszanek na bazie krzemionkowego pyłu hutniczego i popiołu lotnego w stosunku wagowym 1:1, który wg badań wstępnych okazał się najkorzystniejszy. Stosowano trzy receptury składu (A,B,C) różniące się zawartością i ilością aktywizatorów wiązania i twardnienia.

4.2.1. Badania wytrzymałościowe

Oznaczenia wytrzymałości dokonywano na maszynach wytrzymałościowych do badań zginania i ściskania. Wytrzymałości określano po 24 godz., 3, 7, 14, i 28 dniach.

4.2.2. Badania cech fizycznych

Przygotowanie próbek do badań nasiąkliwości i gęstości objętościowej przeprowadzono zgodnie z normą .

4.2.3. Badania składu fazowego

Prowadzono w celu rozpoznania reakcji chemicznych i przemian fazowych. Wykorzystano do tego celu okruchy pozostałe po próbach wytrzymałościowych. Wykonano badania rentgenowskiej analizy strukturalnej, DTA i DTG.

5. Wyniki badań

Badania wstępne wykazały, że najlepsze rezultaty w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie oraz zginanie uzyskuje się przy stosunku wagowym 1:1 pyłu hutniczego do popiołu energetycznego. Ilustruje to wykres uwidoczniony na rys.1.

Największą kinetykę przyrostu wytrzymałości próbek przy najkorzystniejszych rezultatach wytrzymałościowych uzyskuje się przy 6% stosunku NaOH do pyłu hutniczego (wagowo).

Na rys. 2,3 i 4 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie trzech serii próbek dojrzewających w warunkach powietrzno-suchych.

Próbki sporządzone były z mieszanki pyłowo-popiołowej z dodatkami i domieszkami w następującym układzie:

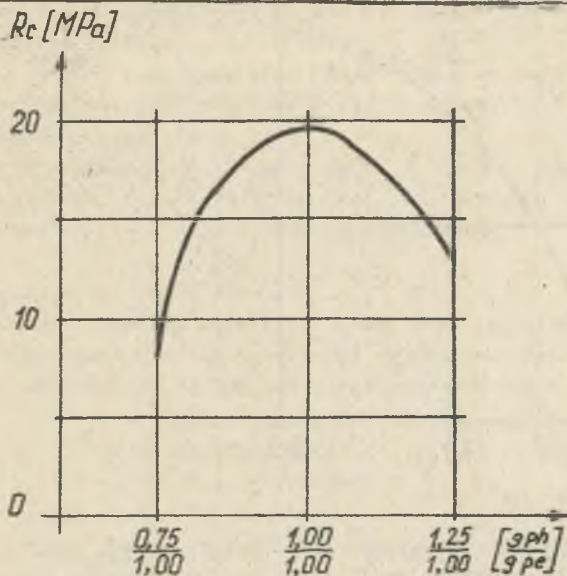
- Receptura A z gipsem i chlorkiem wapnia. Seria I - wapno hydratyzowane i pył hutniczy dodawano w stanie sypkim. Seria II - polegała na dodawaniu wapna i pyłu w formie emulsji wodnej.

- Receptura B z dodatkiem NaOH i wapna hydratyzowanego.

- Receptura C z dodatkiem CaO i węglanem sodu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

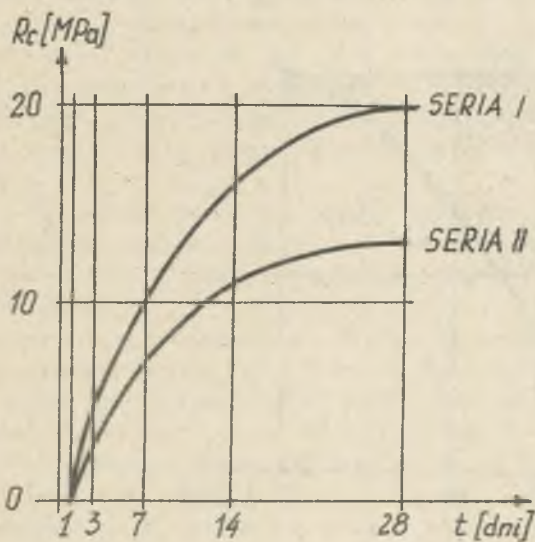
Uzyskano następujące gęstości objętościowe i nasiąkliwości próbek po 28 dniach, odpowiednio:

- Receptura A	-	1,30 g/cm ³	i	20%,
- Receptura B	-	1,41 g/cm ³	i	23%,
- Receptura c	-	1,44 g/cm ³	i	18%.



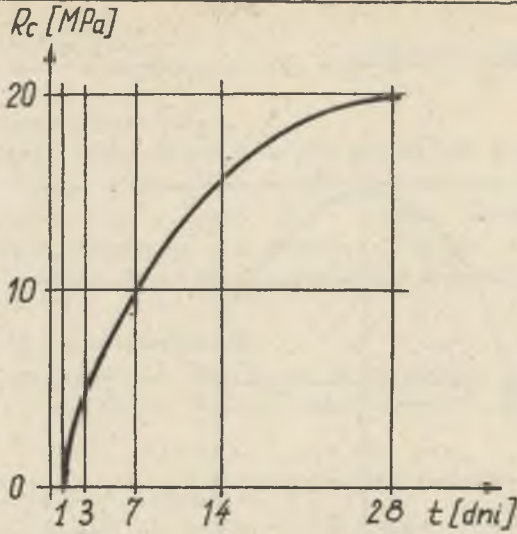
Rys. 1. Wykres zależności wytrzymałości na ściskanie (R_c) od stosunku wagowego pyłu hutniczego (ph) do popiołu energetycznego (pe).

Fig. 1. Relation between the compressive strength (R_c) and the weight ratio of silica-fume (ph) to fly-ash.



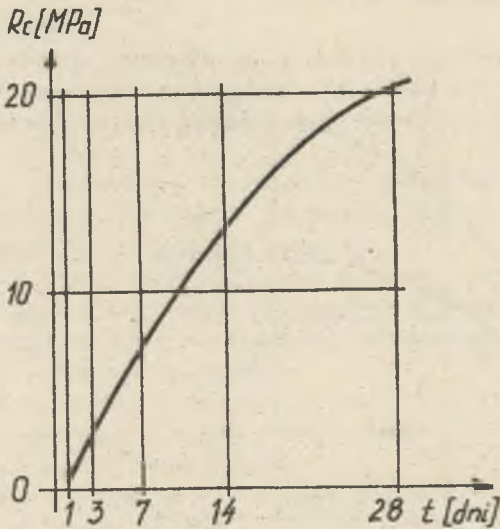
Rys. 2. Wykres przyrostu wytrzymałości na ściskanie w czasie 28 dni (Creceptura A), seria I i II - opis w tekście.

Fig. 2. Development of the compressive strength in 28 days specimens made of the formula A composite. Series I and II the description in the text.



Rys. 3. Wykres przyrostu wytrzymałości na ściskanie w czasie 28 dni próbek z tworzywa wg receptury B.

Fig. 3. Compressive strength increase in the first 28 days specimens made of the formula B composite.



Rys. 4. Wykres przyrostu wytrzymałości na ściskanie w czasie 28 dni próbek z tworzywa wg receptury C.

Fig. 4. Compressive strength increase in the first 28 days specimens made of the formula B composite.

Rezultatów badań strukturalnych nie zamieszcza się w niniejszej pracy, ograniczając się jedynie do dwóch głównych wniosków:

- zbadane próbki popielopyłobetonu z dodatkiem wapna hydratyzowanego i domieszek aktywizujących, twardnieją na powietrzu i w wodzie na skutek wiązania chemicznego,
- wiązanie przebadanych próbek wynika głównie z reakcji wapna z dwutlenkiem węgla i tworzenia kalcytu, jak również w wyniku powstawania żelu krzemionkowego oraz krzemianów wapniowych.

8. Omówienie wyników i wnioski

- 1/ Porównując zebrane wyniki i niektóre rezultaty zilustrowane na rysunkach zamieszczonych w niniejszej pracy, można stwierdzić, że przy utrzymaniu zasadniczego składu krzemionki do popiołu w stosunku 1:1, wpływ dodatków i domieszek chemicznych jest bardzo istotny lecz jednocześnie ekwiwalentny. Wartości wytrzymałości na zginanie i ściskanie są zbliżone, różna jest jednak kinetyka wytrzymałości.
- 2/ Z analizy rysunków od 2 do 4 wynika, że wykresy zależności R_c od czasu twardnienia próbek mają w przybliżeniu charakter zbliżony do paraboli.
- 3/ Najszybszy przyrost wytrzymałości obserwuje się w pierwszych 3 dniach dojrzewania i co interesujące, utrzymanie próbek w warunkach suchych i podwyższonej temperatury do około 80°C , prowadzi do znacznie szybszych przyrostów wytrzymałości bez spadku po 28 dniach.
- 4/ Zaobserwowano znaczący wpływ dodatku chlorku wapnia w niewielkiej domieszce na kinetykę i wytrzymałość po 28 dniach.
- 5/ Węglansodu z dodatkiem CaO jest substytutem wodorotlenku sodu w tworzeniu zbliżonego skutku chemicznego - aktywacji własności wiążących pyłów i popiołów. Rozstrzygnięcie ewentualnej stosowalności praktycznej nastąpi po uwzględnieniu czynników techniczno-ekonomicznych i zdrowotno-ekologicznych.
- 6/ Ogólnie najlepszym okazał się zestaw surowcowy twardniejący w warunkach powietrzno-suchych, w którym zastosowano popiół energetyczny i pył hutniczy dodany w stosunku 1:1 z dodatkiem NaOH lub $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, w stosunku wagowym do pyłu hutniczego.

Charakteryzuje się on następującymi uśrednionymi własnościami:

- wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach około 8 MPa,
- wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach około 20 MPa,
- wytrzymałość na zginanie po 28 dniach około 2,5 MPa,
- gęstość objętościowa około $1,40 \text{ g/cm}^3$,
- nasiąkliwość około 21%,
- wytrzymałość na ściskanie po około 2 dniach od zarobienia mieszanki pozwala na technologiczny transport wyrobów,
- użyte surowce są masowymi i odpadami przemysłowymi, w związku z czym wyroby powinny być tanie,

- dalszymi badaniami obejmie się modyfikację receptur w kierunku dodatku wypełniacza piaskowego i innych.

LITERATURA

- [1] FLIGIER K. Influence of hot mix pressing and vaccum procesing on
MIKOŚ J.: properties of highweight concrete. Contributions to
Symposium on Lghtweight Concrete. Comité Européen du Beton.
Kraków 1973.
- [2] FLIGIER K.: Sposób badania jednoczesnego wpływu czynników technologicz-
nych przyspieszających przyrost wytrzymałości betonu.
XX Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB. Krynica 1974.
- [3] KRAUSE H. Pucolanowe własności hutniczego popiołu lotne. Cement Wapno
PICHOCKI E.: Gips nr 3 1973 r.
- [4] ROSZAK W.: Stosowanie popiołów lotnych, pyłu krzemowego i pucolany
naturalnej do betonu. Materiały Budowlane nr 7 1986 r.
- [5] MIKOŚ J.: Wybrane zagadnienia technologii prefabrykacji. PWN, Warszawa
1987 r.
- [6] MIKOŚ J.: Związki fizyczne struktury porowatości z cechami betonu
cementowego. Zeszyty Naukowe Politechniki śląskiej
"Budownictwo" z. 48 1979 r.

NO-CEMENT FLY-ASH--SILICA-FUME COMPOSITE FOR PRODUKTION OF THIN-WALLED
BUILDING ELEMENTS

S u m m a r y

In the paper are described: the objective, the scope, and the procedure of carrying out the resarch work on the no-cement composite of fly-ashes and silica fume, which sets and hardens in alkaline or sulphate medium.

It is expected that the composite will be used for produktion of small thin-walled elements by the extrusion method. Some test results and conclusion are presented.

БЕЗЦЕМЕНТНОЕ ЗОЛЬНО-ПЕПЕЛНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ ТОНКОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

С о д е р ж а н и е

В статье рассматривается цель, объем и способ проведения исследований безцементного вяжущего вещества на основе отходов энергетических зол и микропоза (металлургический силикагель), схватывающего и твердеющего в щелочной или сульфатной среде. Предусматривается применение этого вещества для производства тонкостенных изделий методом экструзии.

В статье приводятся некоторые результаты исследований и выводы.

Przyjęto do Redakcji 20.03.1988 r.