

Henryk KRAUSE

PODSTAWY PROCESU KSZTAŁTOWANIA NIEKTÓRYCH WŁASNOŚCI CHUDYCH
ZACZYNÓW CEMENTOWO-POPIOŁOWYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono podział pomiędzy zaczynami cementowymi z dodatkiem popiołów lotnych a chudymi zaczynami cementowo-popiołowymi. Poddano analizie podstawy procesu kształtowania własności chudych zaczynów uwzględniające istotę doboru granulometrycznego popiołów lotnych.

1. Uwagi wstępne

Kształtowanie własności zaczynów cementowych należy rozpatrywać przede wszystkim jako efekt uwodnienia rozdrobnionych minerałów klinkieru cementowego tworzącego w czasie wiązania i twardnienia jednorodną strukturę.

Zaczyny cementowo-popiołowe posiadają niewątpliwie bardziej złożoną strukturę. Struktura zaczynu cementowo-popiołowego staje się tym bardziej złożona i odbiegająca od zaczynu cementowego, im w zaczynie znajduje się większa ilość popiołów lotnych.

Rozpatrując wpływ popiołów lotnych na kształtowanie zaczynów cementowo-popiołowych, można stwierdzić, że:

- w zaczynach o małej ilości popiołu na jego własności w głównej mierze będą wpływały cechy użytego cementu. Zaczyny te zaliczono do "zaczynów cementowych z dodatkiem popiołów lotnych";
- w zaczynach o większej ilości popiołów lotnych cechy zaczynu uzależnione będą w znacznym stopniu od jakości i ilości użytych popiołów, w mniejszym zaś cementu. Zaczyny tego rodzaju zaliczono do tzw. "chudych zaczynów cementowo-popiołowych".

Granicę pomiędzy tymi dwoma rodzajami zaczynów można określić, zakładając, że o wpływie składnika na własności zaczynów deocydować będzie jego ilość w jednostce objętości.

Przyjmując, że gęstość gatunkowa cementu (C) wynosi ok. $3,0 \frac{g}{cm^3}$, zaś popiołu (P_1) ok. $2,0 \frac{g}{cm^3}$, to przy ich jednakowych ilościach jednostka objętości będzie zawierała wagowo 60% cementu i 40% popiołów lotnych.

Wyrażając powyższe dane wskaźnikiem koncentracji popiołu w zaczynie "a", do chudych zaczynów zakwalifikowano te zaczyny, w których:

$$a = \frac{P_1}{P_1 + C} > 0,40.$$

Z danych literaturowych [2], [3], [8] wynika, że dotychczasowe badania ograniczały się do zaczynów, w których zawartość popiołów lotnych nie przekraczała wagowo 40%, czyli do zaczynów cementowych z dodatkiem popiołów lotnych.

2. Charakterystyka użytych składników

Do przeprowadzonych badań użyto:

- popioły lotne z "Elektrowni Łaziska" (P_e) z bloku energetycznego o mocy 200 MW z trzech sekcji jego elektrofiltrów.

Popioły te oznaczono:

1 sekcja - P_{eA} , 2 sekcja - P_{eB} , 3 sekcja - P_{eC}

Skład chemiczny badanych popiołów wahał się w granicach:

SiO_2 - 46,5 + 47,0%, Al_2O_3 - 27,6 + 27,9%, Fe_2O_3 - 7,7 + 8,0%,
 $CaO + MgO$ - 5,6 + 5,9%, SO_3 - 0,5 + 0,8%.

oraz straty prażenia 7,9 + 10,5%.

- popiół lotny hutniczy (P_h) z "Huty Łaziska", powstający w piecach łukowo-oporowych przy produkcji żelazokrzemu.

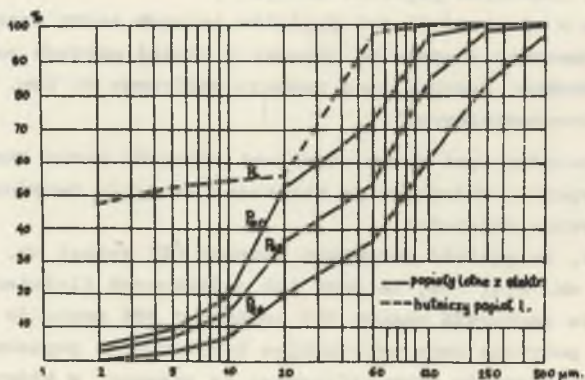
Skład chemiczny popiołu wynosił:

SiO_2 - 88,6%, Al_2O_3 - 0,90%, Fe_2O_3 - 2,0%
 $CaO + MgO$ - 1,0% SO_3 - 1,0% straty prażenia 4,0%

- cement portlandzki "Grodziec 350" (C)

o C_3S - 54,5%, C_2S - 19,1% oraz $CaO : SiO_2 = 3,12$.

Przeprowadzono szczegółowe badania składu granulometrycznego popiołów i cementu przy użyciu automatycznej wagi sedymentacyjnej typu "Sartorius". Uzyskane dane przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Skład granulometryczny popiołów lotnych

3. Badania chudych zaczynów

Skład ilościowo-jakościowy chudych zaczynów scharakteryzowano następującymi parametrami:

- wskaźnikiem koncentracji popiołów w zaczynie

$$a = \frac{P_e + P_h}{P_e + P_h + C} \quad (1)$$

- wskaźnikiem rozproszenia hutniczego popiołu w mieszaninie popiołowej

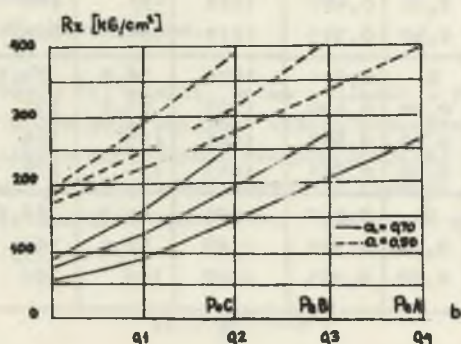
$$b = \frac{P_h}{P_e + P_h} \quad (2)$$

- wskaźnikiem wodno-spoiwowym

$$\frac{W}{S} = \frac{W}{P_e + P_h + C} \quad (3)$$

Ilość wody (W) przyjmowano w oparciu o zdolność do utrzymania wody przez chudy zaczyn w czasie jego zagęszczenia na aparacie Ve-Be [4]. Badania chudych zaczynów przeprowadzono na beleczkach 4 x 4 x 16 cm, które do 28 dni twadnienia przechowywano w komorze klimatyzacyjnej o temperaturze 18-20°C i wilgotności względnej 90%, dalej w warunkach powietrzno-suchych.

Uzyskane wyniki badań chudych zaczynów przedstawiono w tablicy 1 i na rysunku 2.



Rys. 2. Wytrzymałość na ścislenie chudych zaczynów R_z po 28 dniach w zależności od wskaźnika rozproszenia "b"

Tablica 1

Zbiorecze zestawienie własności chudych zaczynów cementowo-popiołowych

Nr	Rodzaj popiołu	Parametry składu			Gęstość pozorna świeżego zaczynu kg/m ³	Wytrzymałość na ścis- skanie kg/cm ²			Gęstość pozorna pow.-su- chego zaczynu kg/m ³
		a	b	$\frac{W}{S}$		7	28	90	
1	A	0,5	0	0,471	1582	91,4	171	208	1349
2			0,10	0,423	1590	131	219	275	1377
3			0,20	0,388	1615	180	277	339	1392
4			0,30	0,367	1645	235	336	422	1428
5			0,40	0,360	1681	288	395	466	1450
6	B	0,5	0	0,409	1621	105	188	221	1410
7			0,10	0,379	1632	151	246	289	1418
8			0,20	0,357	1651	201	317	372	1444
9			0,30	0,349	1690	276	409	458	1467
10	C	0,5	0	0,378	1676	105	193	239	1490
11			0,10	0,350	1684	177	286	355	1480
12			0,20	0,339	1697	245	389	438	1502
13	A	0,7	0	0,572	1440	27,4	52,8	61,3	1051
14			0,10	0,497	1472	54,4	97,2	130	1110
15			0,20	0,441	1520	88,6	149	199	1180
16			0,30	0,407	1568	137	210	273	1256
17			0,40	0,396	1619	184	267	331	1341
18	B	0,7	0	0,491	1476	36,6	74,5	85,8	1138
19			0,10	0,430	1497	73,4	131	169	1178
20			0,20	0,407	1546	113	195	244	1256
21			0,30	0,381	1613	171	274	321	1320
22	C	0,7	0	0,442	1574	45,7	86,8	110	1278
23			0,10	0,385	1588	92,9	163	197	1304
24			0,20	0,365	1620	149	259	307	1338

4. Omówienie wyników badań

Własności chudych zaczynów cementowo-popiołowych jako jednorodnych ciał fizycznych ze względu na ich makrostrukturę należy rozpatrywać jako końcowy efekt zachowania się zbiorowości cząstek popiołów lotnych i cementu w obecności wody.

Znaczone zróżnicowanie własności fizykomechanicznych chudych zaczynów (tablica 1) należy tłumaczyć różnym zakresem przemian energetycznych zachodzących na powierzchniach cząstek, składników.

Strefa przebiegu przemian zachodzi głównie poprzez oienkie warstewski wody rozdzielające przyległe powierzchnie cząstek. W tych to miejscach zachodzą podstawowe zjawiska związane z adsorpcją i dyfuzją reagentów na powierzchniach rozgraniczających fazę stałą.

Zjawiska te są ściśle związane z napięciem powierzchniowym wyrażonym równaniem Gibbsa [1], [6].

Zmiany kinetyki wiązania i twardnienia chudych zaczynów mają być określone przy pomocy wzoru J. Mikosia [6] dotyczącego kinetyki twardnienia betonu

$$\frac{dh}{dt} = \frac{F_k}{V_Z \cdot \delta_Z} \frac{C}{W \cdot K \cdot e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (4)$$

gdzie:

- F_k - powierzchnia rozwinięta popiołu,
- V_Z - objętość zaczynu cementowego,
- δ_Z - grubość otoczki zaczynu cementowego na cząstkach popiołu,
- C - ilość cementu,
- W - ilość wody,
- K - stała dyfuzji,
- E - energia aktywizacji,
- R - stała gazowa,
- T - temperatura bezwzględna.

Z przytoczonego wzoru (4) wynika, że na wielkość i zakres zachodzących przemian istotny wpływ mają wzajemne układy przestrzenne cząstek [6], które determinują wielkość powierzchni rozgraniczającej F_k . Układy te można kształtować głównie poprzez dobór geometrii frakcji cząstek popiołu w taki sposób, aby współczynnik upakowania "Up" stosu popiołowego był najbliższy jedności [9].

$$Up = \frac{V_{rz}}{V_p} \rightarrow 1 \quad (5)$$

gdzie:

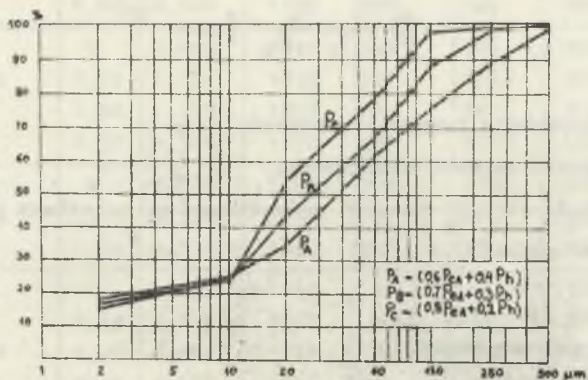
- V_{rz} - objętość rzeczywista popiołów,
- V_p - objętość pozorna popiołów.

Upakowanie drobnych cząstek hutniczego popiołu (P_h) w luki układu elektrownianego popiołu (P_g) prowadzi do wzrostu struktury kontaktów pomiędzy cząstkami układu, co niewątpliwie pociąga za sobą zwiększenie ich aktywności adsorpcyjnej.

Zagadnienie to wiąże się bezpośrednio z procesem przemian w przestrzennym układzie wszystkich składników $f(C + P_e + P_h + W)$. Bardzo korzystne układy cząstek można uzyskać poprzez dodatek hutniczego popiołu lotnego (P_h). Ilość dodawanego popiołu powinna być taka, aby nie spowodowała zmniejszenia współczynnika upakowania "Up" poprzez rozpychanie układu cząstek elektrownianego popiołu lotnego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że najszczelniejszy stos popiołowy powinien posiadać "punkt mikropyłowy", tzn. procentowy udział $[4], [5]$ frakcji od 0 - 10 μm w granicach od $25 \pm 27\%$.

Chude zaczyny nr 5, 9, 12, 17, 21, 24, posiadające najwyższe wytrzymałości przy danym wskaźniku koncentracji "a", spełniają powyższy warunek (rys. 3).



Rys. 3. Skład granulometryczny stosów popiołowych chudych zaczynów P_A -5; 17
 P_B - 9 ; 21 P_C - 12; 24

Kinetyka wiązania i twardnienia chudego zaczynu, obok przestrzennej geometrii układu popiołów, zależy również od ilości cząstek cementu (C), gromadzących energię aktywacji E większą od średniej energii powierzchniowej cząstek popiołu ($P_e + P_h$).

Zwiększenie współczynnika upakowania "Up" pozwala na zmniejszenie ilości cementu (C), co prowadzi do zmniejszenia objętości zaczynu cementowego V_z oraz zmniejszenia grubości otuliny δ_z (patrz wzór 4) na poszczególnych cząstkach absorbenta. Zmniejszenie V_z i δ_z prowadzi do zwiększenia zakresu kinetyki twardnienia i wiązania chudego zaczynu.

4. Wnioski

Przedstawione w artykule zagadnienia nie wyczerpują złożoności problemu. Istnieje bowiem jeszcze cały szereg istotnych czynników tak związanych z energią powierzchniową cząstek i ich układów, jak również z defektami struktury chudego zaczynu [1], [7], [9].

Blizsze poznanie poszczególnych czynników, tak w zakresie jakościowym jak i ilościowym, pozwoli nam na pełniejsze kształtowanie własności chudych zaczynów oraz wykorzystanie uzyskanych efektów przy produkcji zapraw i betonów w nowo powstających wysoko zautomatyzowanych zakładach prefabrykacji.

LITERATURA

- [1] Adamson A.W.: Chemia fizyczna powierzchni. Warszawa 1963.
- [2] Bastian S.: Uszlachetnianie tworzyw cementowych popiołem oraz kryteria jego przydatności. Rozprawa doktorska. Gdańsk 1964.
- [3] Bukowski B.: Technologia betonu. cz. I. Warszawa 1963.
- [4] Krause H.: Wpływ hutniczego popiołu lotnego na własności chudych zaczynów cementowo-popiołowych. Praca doktorska. Gliwice, 1973.
- [5] Krause H., Pichocki E.: Uszlachetnianie popiołów lotnych. Cement. Wapno, Gips 1/1974.
- [6] Mikoś J.: Specyfika obróbki termicznej elementów z lekkiego betonu kruszywowego. Biuletyn Branżowy Zjedn.Przem.Bet. 2/22/70.
- [7] Mikoś J., Lekki J., Sobieraj S., Szwabowski J.: Własności geometryczne i energetyczne powierzchni kruszyw stosowanych do betonu. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 30/72.
- [8] Washa G.W., Witkey N.H.: Strength and durability of concrete containing Chicago fly ash. Jour of Amer.Concr.Inst. IV/1953.
- [9] Van Vlak L.H.: Fizykochemiczne podstawy nauki o materiałach. Warszawa 1964.

ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
ТОЩИХ ЦЕМЕНТНО-ЗОЛОВЫХ СМЕСЕЙ

Р е з ю м е

В статье представлен раздел между цементными смесями при добавлении летучей золы, а тощими цементно-зольными смесями. Проведено анализ основы процесса формирования свойств тощих смесей, учитывая суть подбора гранулометрических летучих зол.

FOUNDATIONS OF THE PROCESS OF FORMING SELECTED
PROPERTIES OF LEAN CEMENT-ASH PASTES

S u m m a r y

In the paper a demarcation line between cement pastes with addition of fly ash and lean cement - ash pastes is proposed. Taking into account the essence or granulometric selection of fly ashes, the essentials of the process of forming properties of lean pastes are analysed.