

JEMNOZRNNÉ BETONY S ČÁSTEČNOU NÁHRADOU CEMENTU PŘÍRODNÍM ZEOLITEM



Pavla Rovnaníková, Martin Sedlmajer, Martin Vyšvařil
Fakulta stavební VUT v Brně

Seminář Vápno, cement, ekologie, Skalský Dvůr 12. – 14. května 2014

Směsné cementy

Proč je používat?

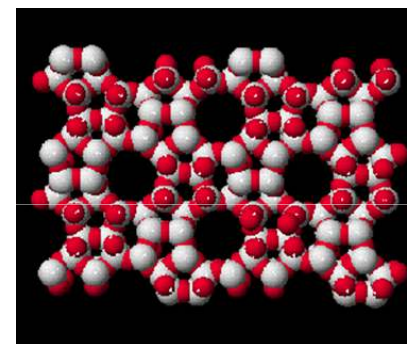
- Snížení emisí CO_2 při výrobě cementů
- Snížení energetické náročnosti výroby cementu (betonu)
- Použití reaktivních příměsí, které reakcí s cementem produkují sloučeniny, které vedou k tvorbě pevné struktury
- Využití odpadů, nebo přírodní suroviny o vhodném chemickém a mineralogickém složení s nižší energetickou náročností a nižšími emisemi CO_2
- Jsou to zejména:
 - hydraulické příměsi, přírodní a technogenní pucolány**
- Mezi využitelné pucolány patří i zeolitické tufy a přírodní zeolity

Zeolity

Přírodní zeolity - mikroporézní krystalické aluminosilikáty

- složené z SiO_4 a AlO_4 tetraedrů s atomy kyslíku připojenými na sousední tetraedry

- pro přírodní zeolity platí všeobecný vzorec:



- se zvyšujícím se poměrem Si/Al dochází k zásadním změnám

- vlastností, jako například hydrotermální stability či hydrofobnosti

- vysoká adsorpční schopnost, iontová výměna alkalických kovů za jiné ionty, velká afinita k amonným iontům

Zeolit - klinoptilolit

Klinoptilolit – tekto-silikát



- často je součástí zeolitických tufů
- tvoří jednoklonné destičkovité krystaly
- poměr Si/Al má vyšší než 2 a nižší než 5
- je mikrokrytalický, mikroporézní
- tvoří klece s průměrem menším než 2 nm spojenými do kanálků
- tvoří bílé krystaly, tvrdost podle Mohse 3,5 -4, hustota 2,1 g/cm³

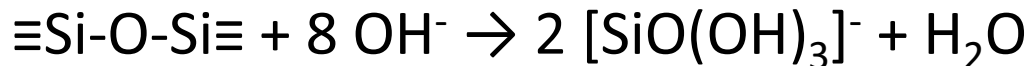


Pucolánová reakce

Pucolánová reakce – pucolánová aktivita

Reakce amorfního oxidu křemičitého a/nebo reaktivních křemičitanů, hlinitanů a hlinitokřemičitanů s hydroxidem vápenatým za běžných teplot

Schéma pucolánové reakce



CSH a CAH (křemičitany a hlinitany vápenaté) hydroghlenitu
 C_2ASH_8

Pucolánovou reakcí se snižuje obsah OH^- iontů v cementovém tmelu, tedy obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$

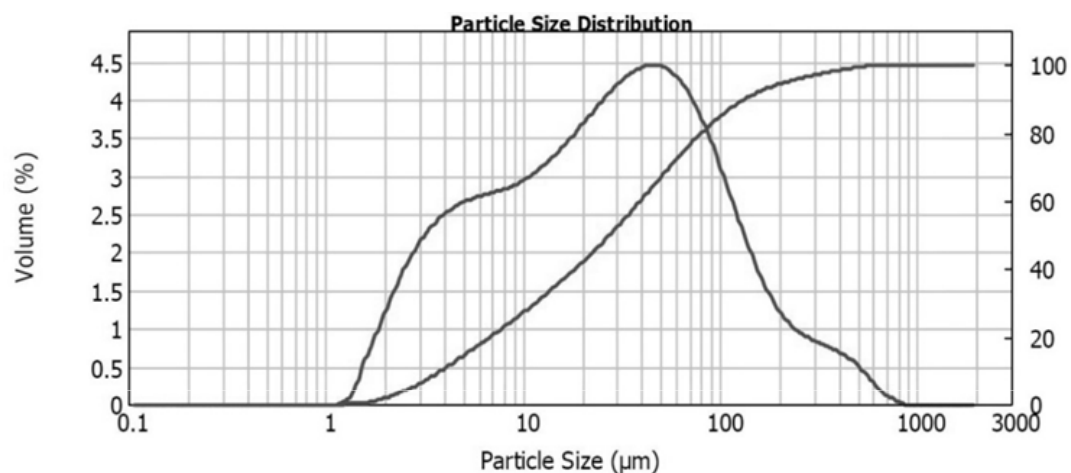
ZeoBau 200 – 598 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / 1 g zeolitu (Chapelleho test)

Reaktivita zeolitů

- Navážka 2,00 g , 24 h ve 20% roztoku NaOH

Vzorek	Podíl A (g) nerozpuštěný podíl v NaOH	Podíl A (%) nerozpuštěný podíl v NaOH	Podíl B (g) SiO ₂ v rozpustném podílu	Podíl B (%) SiO ₂ v rozpustném podílu
Geopolymer MK	1,2406	60	0,2866	14,3
Zeolit NaY	1,0042	50	0,4259	21,3
Zeolit A	1,3311	66	0,2322	11,6
ZeoBau 200	0,6853	34	0,8292	41,5

Charakteristika zeolitu ZeoBau 200



$d_{10} = 4,23 \mu\text{m}$, $d_{50} = 34,16 \mu\text{m}$, $d_{90} = 130,11 \mu\text{m}$,

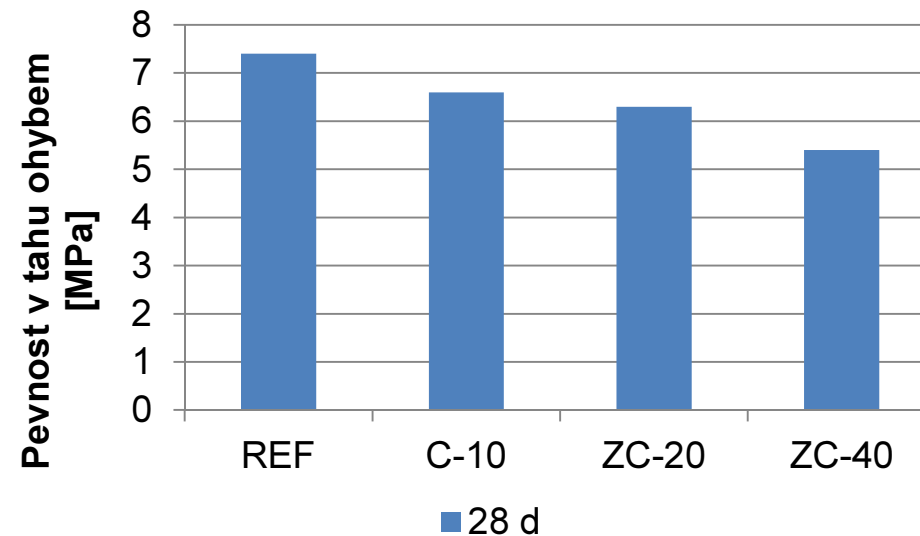
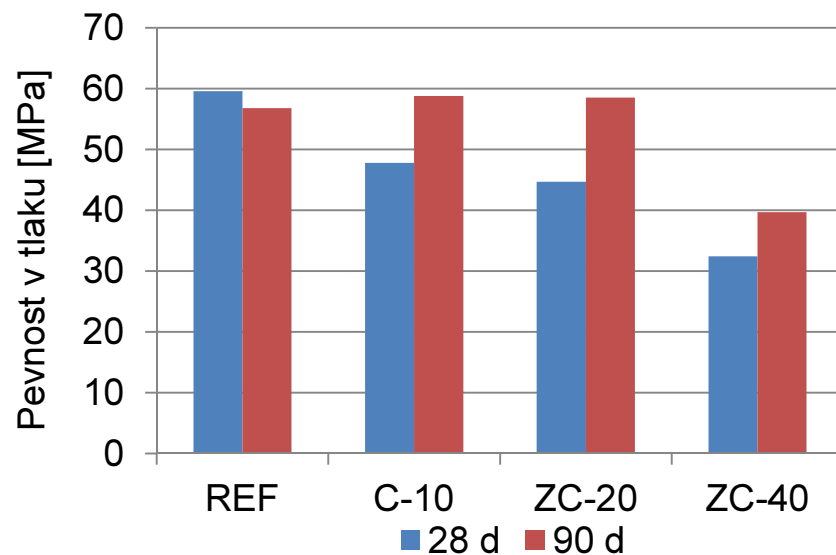
Mineralogické složení zeolitu

Složka	Obsah (%)
Klinoptilolit	44,5
Křemen	3,5
Cristobalit	9,2
Živec (albit)	2,6
Illit+slída	5,6
Amorfní fáze	34,5

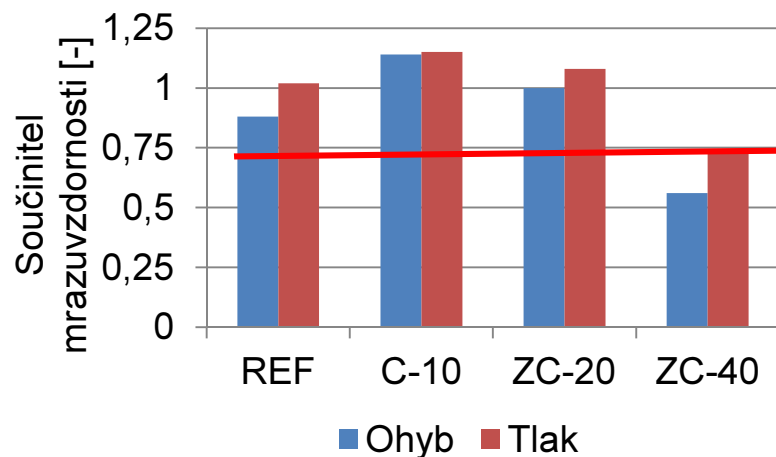
Složení betonu

Složky	Obsah složek [kg·m ⁻³]			
	ZR	ZC 10	ZC 20	ZC 40
Cement CEM I 42,5 R	350	315	280	210
Zeolit Zeobau 200	-	35	70	140
Kamenivo 0-4 mm	748	748	748	748
Kamenivo 4-8 mm	240	240	240	240
Kamenivo 8-16 mm	882	882	882	882
Mapefluid N200	3,85	3,85	3,85	3,85
Voda	160	160	160	160
Objemová hmotnost ČB [kg·m ⁻³]	2340	2330	2310	2320
Sednutí kužele [mm]	130	90	60	20

Pevnost v tlaku a tahu ohybem



Mrazuvzdornost a odolnost proti CHRL

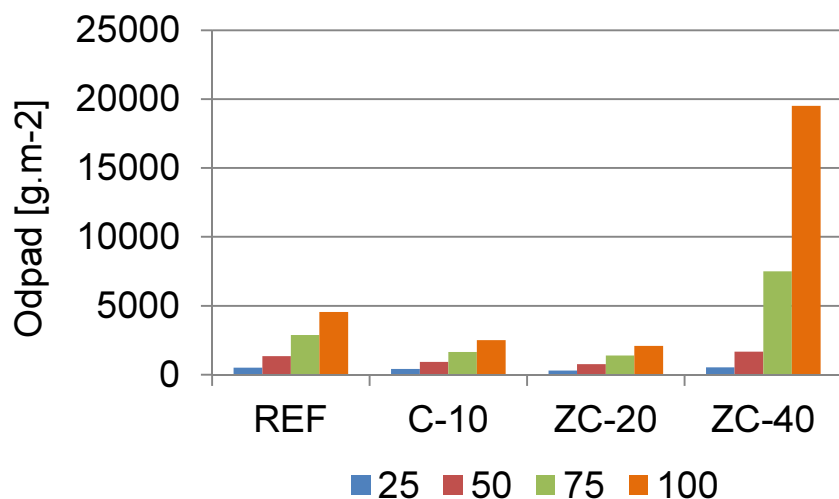


Mrazuvzdornost 100 cyklů

Součinitel mrazuvzdornosti vyjádřen

- z pevností v tlaku
- z pevností tahu ohybem

Limit pro mrazuvzdornost – 0,75



CHRL 25 až 100 cyklů

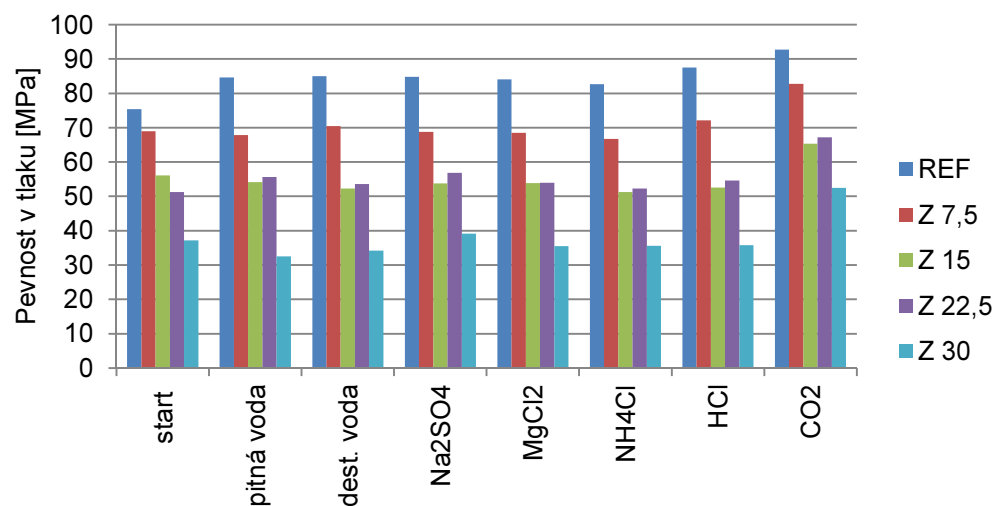
- limit – 1000 g.m⁻²

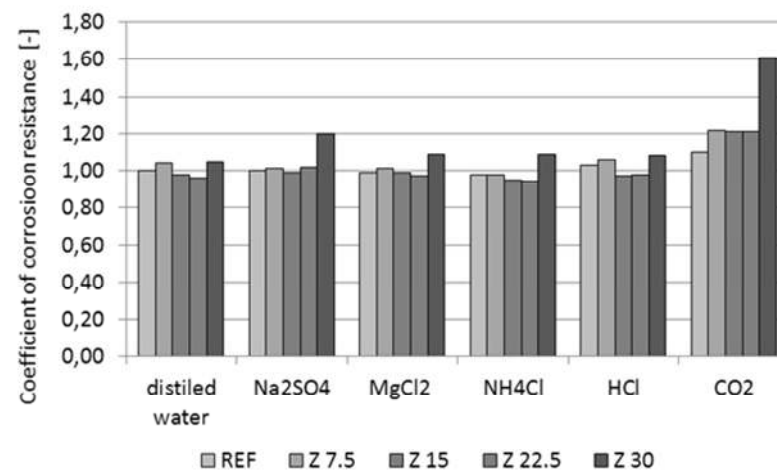
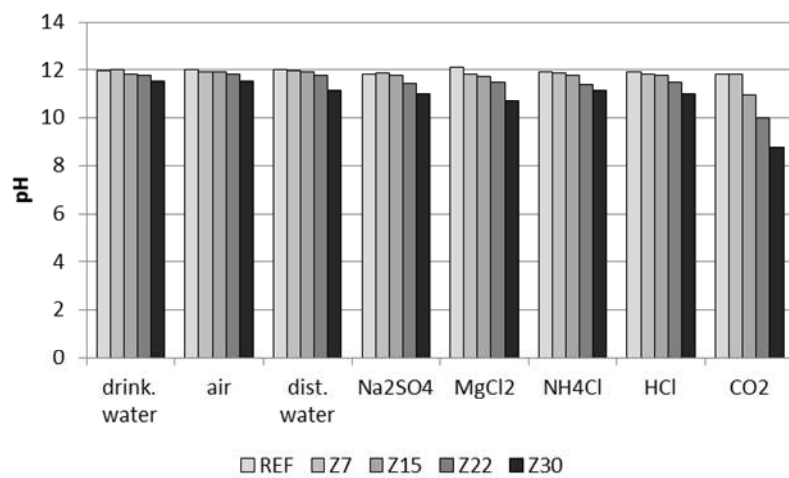
Korozní odolnost

Prostředí	Koncentrace [mg·l ⁻¹]
Vzduch	-
Pitná voda	-
Destilovaná voda	-
Mg ²⁺	4 500
NH ₄ ⁺	1 000
SO ₄ ²⁻	10 000
HCl (pH=3)	36
CO ₂	65±5% obj.

	Start		Pitná voda	
	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]
REF	2240	75.53	2319	84.60
Z 7.5	2249	68.97	2306	67.80
Z 15	2099	56.06	2232	54.17
Z 22.5	2141	51.30	2224	55.63
Z 30	2043	37.17	2169	32.57
	Dest. voda		Na ₂ SO ₄	
	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]
REF	2353	84.97	2334	84.77
Z 7.5	2335	70.46	2321	68.80
Z 15	2265	52.26	2226	53.75
Z 22.5	2227	53.63	2214	56.85
Z 30	2170	34.24	2161	39.13

	MgCl ₂		NH ₄ Cl	
	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]
REF	2371	84.05	2330	82.68
Z 7.5	2321	68.48	2311	66.76
Z 15	2221	53.88	2186	51.30
Z 22.5	2251	53.96	2253	52.29
Z 30	2172	35.54	2157	35.62
	HCl		CO ₂	
	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]	OH [kg·m ⁻³]	R _c [MPa]
REF	2370	87.49	2297	92.76
Z 7.5	2333	72.09	2283	82.71
Z 15	2203	52.54	2134	65.30
Z 22.5	2228	54.64	2201	67.16
Z 30	2122	35.82	2156	52.43





$$K_{cor} = \frac{R_c}{R_{cREF}}$$

R_c je pevnost v tlaku po 60 dnech uložení v korozním prostředí

R_{cREF} je pevnost v tlaku těles po 28 dnech zrání v klimatizační komoře

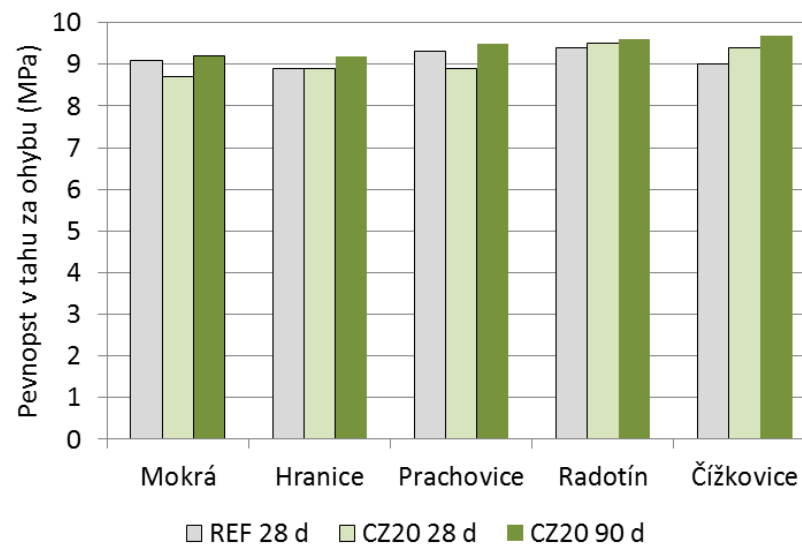
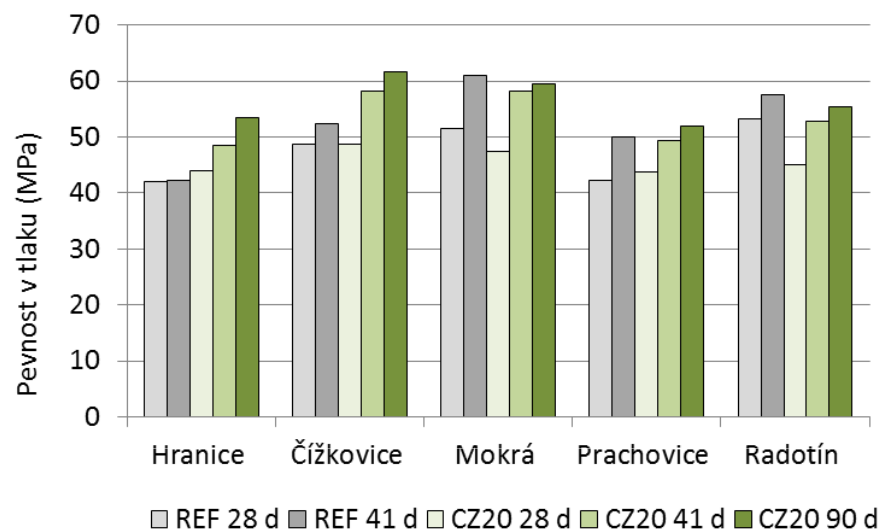
Složení směsí

	REF	Směsi se zeolitem
CEM I 42,5 R [g]	450	360
Zeolit ZeoBau 200 [g]	-	90
Normalizovaný písek CEN [g]	1350	1350
Voda [g]	225	225

Chemické složení cementů - RFA

CEM I 42,5R	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
Hranice	17,58	4,47	57,93	0,89	3,50	1,25	0,18	0,27	3,29
Čížkovice	17,86	4,95	58,74	0,91	2,20	1,00	0,11	0,27	2,71
Mokrá	18,79	4,42	59,77	0,63	3,29	1,39	0,17	0,22	2,65
Prachovice	17,90	4,59	56,81	0,93	2,75	3,06	0,29	0,27	3,06
Radotín	19,13	3,96	58,44	0,59	2,66	1,55	0,09	0,23	2,72
ZeoBau 200	67,30	11,97	3,24	3,28	1,40	0,75	0,43	0,14	0,11

Pevnost v tlaku a v tahu ohybem

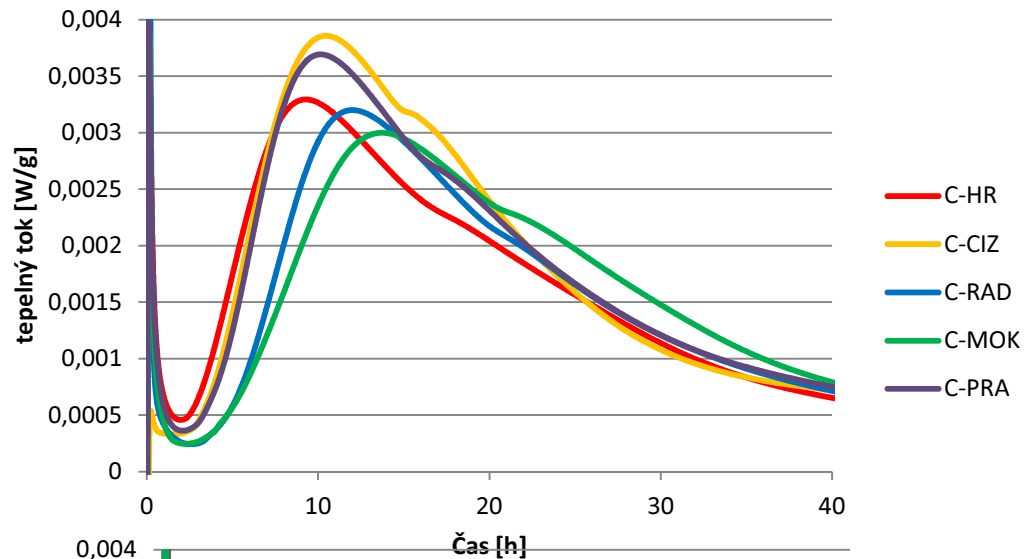


Izotermický kalorimetr

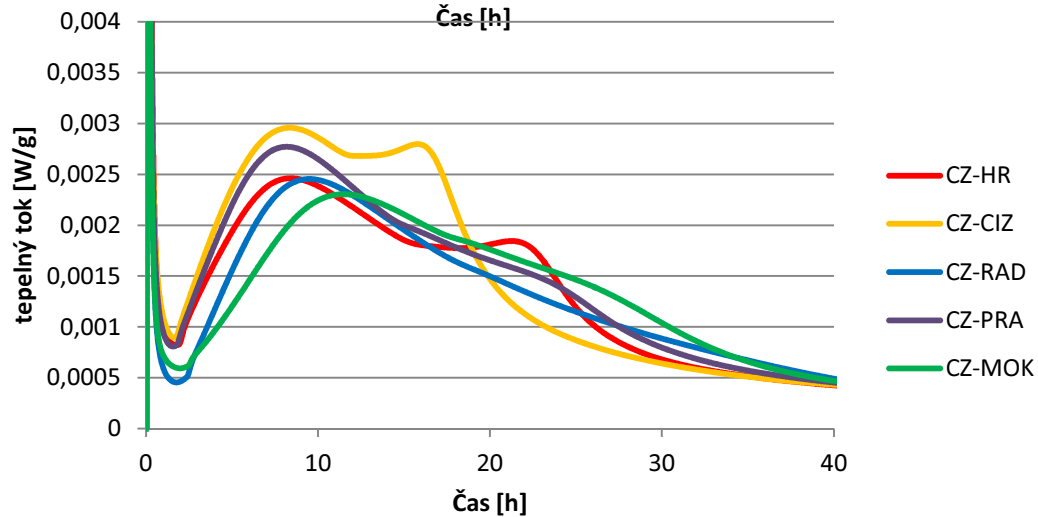
- sledování tepelných změn při chemických reakcích
 - izotermický kalorimetr – měření tepelného toku při konstantní definované teplotě
 - TAM Air – osmikanálový kalorimetr
-
- Teplota měření 5/15 – 90 °C
 - Citlivost 4 μW
 - Přesnost +/-20 μW
 - Odchylka (za 24 hodin) < +/-10 μW



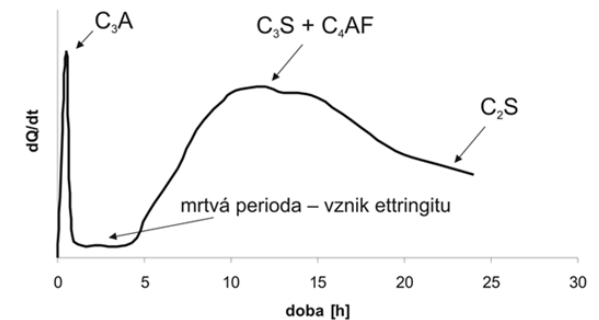
Průběh hydratace



Kalorimetrické křivky hydratace cementů CEM I 42,5 R



Kalorimetrické křivky hydratace cementů CEM I 42,5 R s náhradou 20 % zeolitem



Závěr

- Reaktivita zeolitů je závislá na obsahu amorfní fáze
- Pevnosti po 28 dnech jsou nižší u betonů s náhradou cementu zeolitem v porovnání s referenčním betonem, a to při všech zkoušených koncentracích
- Pevnosti po 90 dnech jsou při náhradě 10 a 20 % srovnatelné s pevnostmi referenčního betonu
- Mrazuvzdornost – po 100 cyklech mají betony s 10 a 20% náhradou cementu zeolitem pevnost vyšší než referenční beton
- Korozní odolnost byla u všech betonů s náhradou cementu zeolitem nižší než měl referenční beton (zkoušení korozní odolnosti po 28 dnech způsobí nižší korozní odolnost)
- Betony se zeolitem vykázaly koeficient korozní odolnosti $\div 1$, při porovnání se stejným betonem umístěným v pitné vodě

Závěr

- Cementy CEM I 42,5 R různého původu mají rozdílné složení
- Hydratační křivky mají odlišný průběh
- Výrazně se liší hydratační křivky při částečné náhradě cementu zeolitem (20 %)
- Rozdíly v hydrataci se projevily i v pevnostech v tlaku
- Pevnosti v tahu ohybem byly srovnatelné

Poděkování

Prezentované výsledky byly získány za finanční
podpory grantu GA ČR P104/12/0308

„Vliv přírodního zeolitu jako doplňkového pojiva
na fyzikální a chemické charakteristiky betonu“

Děkuji za pozornost

