

Wpływ zeolitów na proces hydratacji spoiw mineralnych

Jan Małolepszy¹, Ewelina Grabowska²

Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH,
e-mail: ¹ j.malo@agh.edu.pl, ² evelyn@agh.edu.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych i chemicznych zeolitu - klinoptilolitu (Z), na podstawie których została oceniona jego przydatność do zastosowania w produkcji materiałów budowlanych. Analizowano wpływ zeolitu na proces hydratacji mieszanin z wapnem, cementem portlandzkim oraz wapnem, cementem i rozdrobnionym piaskiem. W celu identyfikacji produktów reakcji hydratacji w warunkach naturalnych, niskoprężnego naparzenia (80°C) i autoklawizacji (180°C) posłużono się metodą XRD, DTA/TG oraz SEM. Wyniki badań wskazują, że klinoptilolit odznacza się umiarkowaną aktywnością pucolanową oraz można go z powodzeniem stosować jako dodatek pucolanowy do cementu, a także do spoiwa w produkcji betonu komórkowego.

Słowa kluczowe: klinoptilolit, Ca(OH)₂, aktywność pucolanowa, warunki hydrotermalne, C-S-H, hydrogranaty

1. Wprowadzenie

Historia stosowania pucolan w technologii jest znana od dawna i sięga swoimi korzeniami starożytności [1,2]. Długoletnią tradycję stosowania jako pucolany mają popioły i tufy wulkaniczne, krzemionkowe i wapniowe popioły lotne, następnie ziemia krzemionkowa, diatomity i geza [3-5]. W ostatnim okresie czasu stosowany jest pył krzemionkowy, metakaolinit i popioły fluidalne [6-9]. Do pucolan można także zaliczyć zeolity [10-12].

Pierwsza wzmianka na temat zeolitów sięga roku 1756, kiedy to w szwedzki uczyony Axel Fryderyk von Cronstedt badał minerały odznaczające się specyficzną właściwością. Zauważył wtedy, że pod wpływem ogrzewania zeolity sprawiają wrażenie wrzenia – pokrywają się pęcherzykami, uwalniając zawartą w nich wodę. Dzięki temu odkryciu zyskały one nazwę „*dzeolitos*” - zeolity, czyli „wrzące kamienie” (od greckiego: *dzeo* – wrzeć, *lithos* – kamień). Badanym przez Cronstedta minerałem był stilbit, zaliczany obecnie do zeolitów naturalnych [13].

Dodatki pucolanowe zajmują szczególne miejsce we współczesnej technologii cementu i betonu. Modyfikują bowiem wiele właściwości użytkowych cementu i betonu m. in. ciepło hydratacji, czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie, wodoszczelność i odporność korozyjną [14,15]. Choć pucolany znane są od stuleci, dopiero postęp w zakresie metod badawczych na przełomie XX i XXI wieku pozwolił wyjaśnić szczegółowo ich rolę w kształtowaniu właściwości spoiw i betonu. W ostatnim okresie czasu pojawia się coraz więcej publikacji dotyczących wykorzystania zeolitów naturalnych do produkcji cementów i betonów [16,17].

Znanych jest ponad 100 różnych typów zeolitów, z których wszystkie można otrzymywać syntetycznie, a ponad 40 występuje w przyrodzie w sposób naturalny. Zeolity naturalne to grupa uwodnionych tektoglinokrzemianów, o specyficznej, bardzo zróżnicowanej strukturze zawierającej wolne przestrzenie wypełnione jonami oraz cząsteczkami wody, mającymi dużą swobodę ruchu. Jednym z głównych przedstawicieli zeolitów naturalnych jest klinoptilolit. Nieustannie prowadzone badania nad specyficznymi właściwościami zeolitów (do których zalicza się właściwości pucolanowe, katalityczne, jonowymiennie i adsorpcyjne), wskazują wszechstronne możliwości wykorzystania tych materiałów, stąd często określa się je często mianem surowców XXI wieku [18-23].

Mimo interesujących eksperymentów wielu polskich i zagranicznych autorów, poruszających tematykę pucolan (w tym zeolitów), brak jest dotychczas szczegółowych

badania na temat wpływu tych materiałów na proces hydratacji cementu i spoiw w warunkach naturalnych, niskoprężnego napażania i hydrotermalnych. Dlatego też niniejsza praca poświęcona jest temu zagadnieniu na przykładzie klinoptilolitu. Dla wyjaśnienia zjawisk związanych z procesem hydratacji oraz składu fazowego stwardniałych spoiw i cementu zawierającego zeolit, zastosowano SEM, XRD, DTA/TG i mikrokalorymetrię. Wykonano także wstępne badania właściwości wytrzymałościowych.

2. Wprowadzenie

2.1. Charakterystyka fizykochemiczna surowców

Do badań zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, zeolit naturalny, wodorotlenek wapnia oraz mielony piasek kwarcowy.

2.1.1. Cement

W badaniach użyto cement portlandzki CEM I 42,5R [24]. Właściwości tego cementu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizyko – chemiczne CEM I 42,5R

Właściwość	Wartość	Właściwość	Wartość
Powierzchnia właściwa	3500 cm ² /g	Zawartość alkaliów (eq Na ₂ O)	0,8%
Początek czasu wiązania	202 min	Wodoządnosć	28,7%
Koniec czasu wiązania	257 min	Wytrzymałość na ścisk. po 2 dniach	29,3±0,86 MPa
Gęstość właściwa	3,11 g/cm ³	Wytrzymałość na ścisk. po 7 dniach	48,1±2,17 MPa
Zawartość siarczanów SO ₃	3,06%	Wytrzymałość na ścisk. po 28 dniach	58,5±0,88 MPa
Zawartość chlorków Cl ⁻	0,03%		

2.1.2. Zeolit

Materiał badawczy stanowił zeolit naturalny klinoptilolit pochodzący ze Słowacji. Przeprowadzono badania zeolitu metodą analizy rentgenograficznej, termicznej oraz spektroskopii w podczerwieni. Właściwości fizyczne, skład chemiczny i fazowy oraz analizę sitową zestawiono w tabelach 2 i 3. Największy udział frakcji w zeolicie stanowią ziarna od 0-16µm i 16-32µm bo ok. 90%.

Tabela 2. Właściwości fizyko – chemiczne klinoptilolitu naturalnego

Właściwość	Wartość	Związek chemiczny	Zawartość związku [%]
Punkt pięknienia [°C]	1260	SiO ₂	65-71,3
Temperatura topnienia [°C]	1340	Al ₂ O ₃	11,5-13,2
Stabilność termiczna do [°C]	400	CaO	2,7-5,2
barwa	szarozielony	MgO	0,6-1,2
zapach	bezwonny	K ₂ O	2,2-3,4
Stopień białości [%]	70	Na ₂ O	0,2-1,3
Twardość w skali Mohs'a	1,5-2,5	Fe ₂ O ₃	0,7-1,9
pH	6,8-7,2	klinoptilolit	84
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	550-700	krystobalit	8
Porowatość [%]	24-32	mika	4
Rzeczywista średnica porów [Å]	4	plagioklaz	3-4
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	33	kwarc	ślady

Tabela 3. Analiza ziarnowa klinoptilolitu

Wielkość cząstek [µm]	0-4	4-8	8-16	16-32	32-63	63-125	>125
Zawartość frakcji [%]	0	0,01	41,5	48,5	8,9	1,0	0

Określono także aktywność pucolanową klinoptilolitu wg ASTM C379-65T oraz PN-EN 450-1:2009. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4. Zeolit ten wykazuje znaczną aktywność pucolanową szczególnie do krzemionkowych popiołów lotnych.

Tabela 4. Wskaźnik aktywności pucolanowej klinoptilolitu

Metoda	Parametr	Wartość		
		uzyskana	zalecana	
ASTM C379-65T	Aktywny składnik chemiczny [%mas.]	SiO ₂	48,96±1,39	-
		Al ₂ O ₃	7,05±0,09	-
		SiO ₂ + Al ₂ O ₃	56,00±1,48	>20
PN-EN 450-1:2009	Wskaźnik aktywności pucolanowej [%]	po 28 dniach	84,8	≥75

2.1.3. Piasek

Do przygotowania spoiwa stosowanego w technologii betonu komórkowego - CWPZ0, CWPZ10 i CWPZ20 użyto piasku normowego zmielonego do powierzchni 3700cm²/g. Analizę ziarnową piasku prezentuje tabela 5. Największy udział frakcji w piasku przypadał na uziarnienie 52µm, aż 5,2 %.

Tabela 5. Rozkład wielkości cząstek piasku mielonego mierzony za pomocą dyfrakcji laserowej (Malvern)

Wielkość cząstek [µm]	<1	1-10	10-100	100-1000
Zawartość frakcji [%]	3,8	25,9	64,1	6,2

2.1.4. Wapno hydratyzowane

Właściwości tego spoiwa są spełnione przez normę PN-EN 459-1:2003 [25].

3. Program badań

Autorzy podzielili tematykę badań na następujące etapy:

- pierwszy etap dotyczył badań wpływu zeolitu na proces hydratacji i skład fazowy stwardniałych zaczynów cementowych i spoiwowych z udziałem piasku mielonego
- drugi etap badań dotyczył wpływu zeolitu na właściwości wytrzymałościowe stwardniałych zaczynów cementowych, cementowo-wapiennych i spoiwowych.

Każda próbka dojrzewała w trzech różnych warunkach – naturalnych (20°C), niskoprężnego naporzania: 80°C i autoklawizacji: 180°C. Do określenia produktów hydratacji, posłużono się metodami XRD, DTA/TG oraz SEM/EDS. W tabeli 6 przedstawiono procentowy skład zaczynów i spoiw z udziałem zeolitu. Wyniki badań wytrzymałościowych zestawiono w tabeli 8. Z uwagi na zdolność zeolitu do pochłaniania wody zastosowano korektę wskaźnika w/s w celu utrzymania jednakowej konsystencji zaczynów i zapraw jak w próbkę odniesienia (bez dodatku zeolitu).

Tabela 6. Skład receptur użytych w badaniach

Nr receptury	Oznaczenie	w/s	CEM I 42,5R	Ca(OH) ₂	zeolit	piasek	
zaczyny	1	WZ85	0,60	-	15%	85%	-
	2	CZ0	0,30	100%	-	-	-
	3	CZ25	0,35	75%	-	25%	-
	4	CZ40	0,40	60%	-	40%	-
	5	CWZ0	0,60	50%	50%	-	-
	6	CWZ10	0,60	45%	45%	10%	-
	7	CWZ20	0,60	40%	40%	20%	-
	8	CWPZ0	0,80	30%	30%	-	40%
zaprawy	9	CWPZ10	0,80	25%	25%	10%	40%
	10	CWPZ20	0,80	25%	25%	20%	30%

4. Wyniki badań

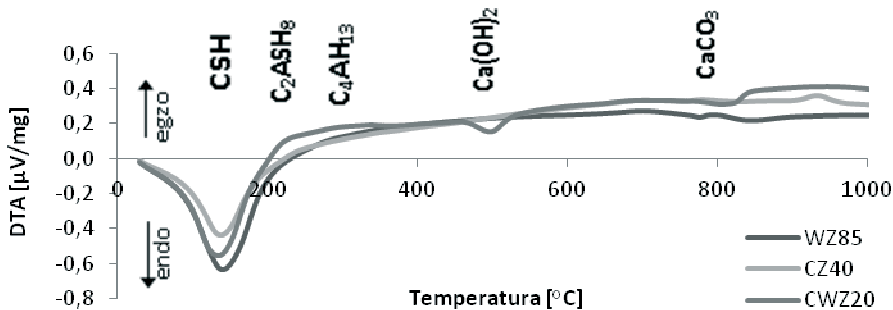
Badania składu fazowego zaczynów i zapraw cementowych, cementowo-wapiennych i spoiwowych wykazały, że istotny wpływ na ilość i rodzaj powstałych produktów hydratacji mają warunki dojrzewania i zawartość zeolitu. W przypadku naturalnego dojrzewania zaczynów głównymi produktami są: C-S-H, niewielka ilość hydrogranatu

[C_2ASH_8] oraz uwodniony glinian wapnia [C_4AH_{13}] (rys. 2a,b). Wydłużenie czasu dojrzewania i wzrost temperatury zwiększa ilość produktów hydratacji (rys. 2c-f). Badania DTA wykazały również zwiększoną aktywność pucolanową w miarę wzrostu ilości zeolitu w zaczynie cementowym (maleje ilość portlandytu). Analiza SEM/EDS potwierdziła wyniki badań XRD i DTA (rys. 1, 3).

Badania mikrokalorymetryczne (rys. 4, 5, i tabela 7) wykazały, że wraz z dodatkiem zeolitu zmniejsza się ilość ciepła w początkowym okresie hydratacji i wydłuża się okres indukcji. Jest on jednak mniejszy od efektu „rozcieńczenia” cementu w miarę dodawania zeolitu. Świadczy to o efekcie pucolanowym w pierwszym okresie hydratacji cementu.

W przypadku badania hydratacji spoiwa cementowo – wapiennego i mielonego piasku kwarcowego w warunkach hydrotermalnych stwierdzono już różnicę w jakości i ilości produktów hydratacji. Zaobserwowano, że oprócz C-S-H, tobermorytu (rys. 2c) wystąpiły niewielkie ilości ksonotlitu (rys. 2d) oraz pojawiły się już znaczne ilości hydrogranatów z grupy katoitu [$CASH$] (rys.3e) oraz scawtytu [$Ca_7Si_6O_{18}CO_3(H_2O)_2$] (rys. 2f).

Analiza badań wytrzymałościowych zaczynów i zapraw cementowych, cementowo-wapiennych i spoiwowych (tab. 8) wykazała, że wytrzymałość próbek poddanych zarówno procesowi naparzania jak i autoklawizacji wzrosła dwukrotnie przy 10% dodatku zeolitu w stosunku do matrycy bez zeolitu i trzykrotnie przy 20% dodatku zeolitu. Ponadto zaobserwowano, że wytrzymałość próbek CWPZ poddanych procesowi autoklawizacji jest o 100% większa niż wytrzymałość tych samych próbek po niskoprężnym naparzaniu. Oznacza to, że autoklawizacja jest korzystnym procesem kształtującym trwałość próbki, a zeolit stanowi jeden z czynników poprawiających właściwości wytrzymałościowe materiałów, spełniając tym samym doskonale rolę surowca do produkcji betonu komórkowego.



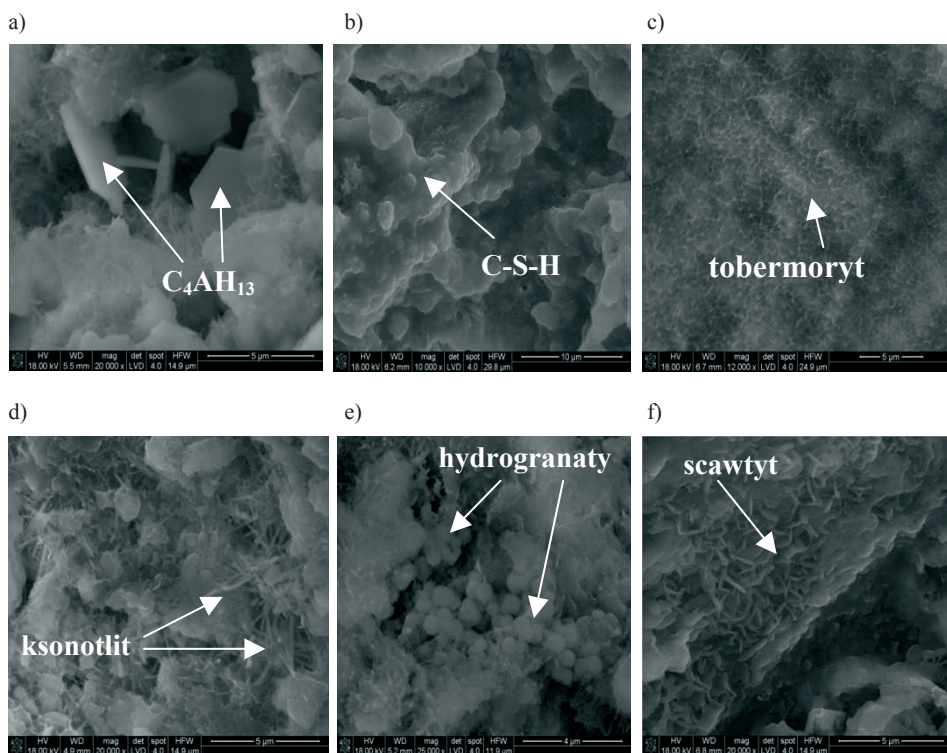
Rys. 1. Krzywe termiczne wybranych próbek po autoklawizacji

Tabela 7. Ciepło hydratacji i szybkość wydzielania ciepła cementu CEM I 42,5R z dodatkiem zeolitu

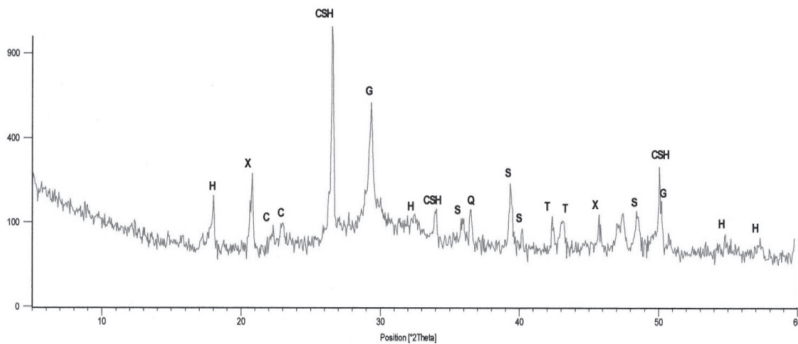
	100% CEM I	75% C + 25% Z	60% C + 40% Z
Całkowite ciepło hydratacji po 72h [kJ/g]	324,5	289,8	269,3
Szybkość wydzielania ciepła po 13h [J/g·h]	8,6	6,5	5,9

Tabela 8. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów i zapraw cementowych, cementowo-wapiennych i spoiwowych po naparzeniu (N) i autoklawizacji (A) po 7 dniach

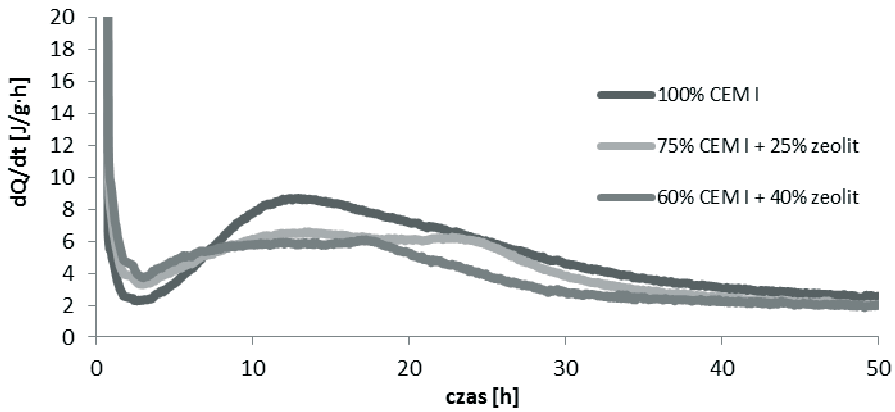
receptura	cykl	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
		N	A
WZ85		3,1±0,3	5,9±0,5
CZ0		20,5±1,6	24,2±1,7
CZ25		16,7±1,5	20,6±1,4
CZ40		11,2±0,9	16,0±1,1
CWZ0		2,1±0,2	4,3±0,3
CWZ10		2,6±0,6	5,1±0,4
CWZ20		3,2±0,4	6,0±0,4
CWPZ0		2,9±0,5	6,1±0,3
CWPZ10		3,5±0,2	6,8±0,4
CWPZ20		4,2±0,4	7,4±0,5



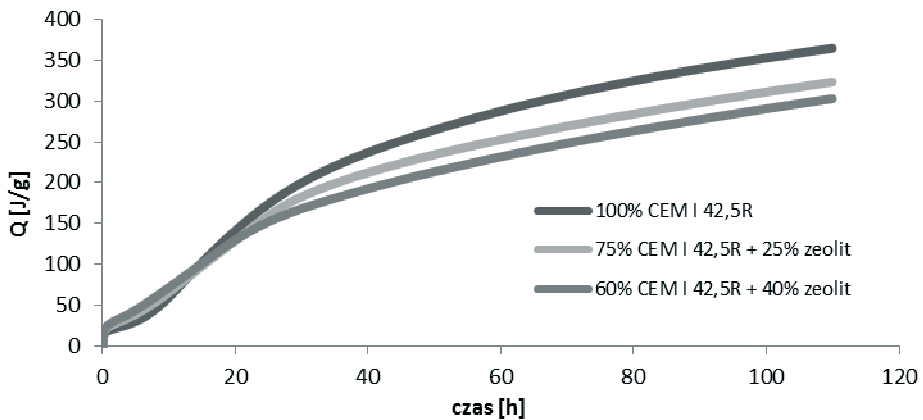
Rys. 2. Obserwacje mikroskopowe SEM wybranych próbek z różnym dodatkiem zeolitu
 a) CWZ20 – warunki naturalne (pow. 20000x) b) CWPZ20 – warunki naturalne (pow. 10000x)
 c) CWZ20 – po autoklawizacji (pow. 20000x) d) CWPZ20 – po autoklawizacji (pow. 20000x)
 e) CWZ20 – po autoklawizacji (pow. 25000x) f) CWPZ20 – po autoklawizacji (pow. 20000x)



Rys. 3. Dyfraktogram zaprawy CWPZ20 po autoklawizacji (faza CSH, G-girolit, S-scawtyt, H-hydrogrossular, X-xonotlit, C-clinoptilolit, T-tobermoryt)



Rys. 4. Krzywe szybkości wydzielania ciepła dla CEM I 42,5R hydratyzującego z dodatkiem zeolitu
Całkowite ciepło hydratacji CEM I 42,5R z dodatkiem zeolitu



Rys. 5. Całkowite ciepło hydratacji CEM I 42,5R z dodatkiem zeolitu.

5. Podsumowanie

Naturalny zeolit klinoptilolitowy może być wykorzystywany jako dodatek mineralny do cementu. Należy jednak dokonać badań składu fazy ciekłej co do zawartości wolnych jonów sodowych. Interesujące są wyniki badań składu fazowego autoklawizowanych spoiw cementowo – wapienno – krzemionkowych, które wskazały na to, że zeolity te można by wykorzystać w produkcji autoklawizowanych materiałów budowlanych takich jak cegła wapienno – piaszkowa i beton komórkowy.

Artykuł jest wynikiem badań przeprowadzonych w Katedrze Materiałów Budowlanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w ramach działalności statutowej nr 11.11.160.437

Literatura

- 1 Tkaczewska E. Metody badań aktywności pucolanowej dodatków mineralnych, *Materiały Ceramiczne*, 63, 3, (2011), 536-541
- 2 Burton T. *Wind Energy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- 3 Massazza F. Pozzolana and Pozzolanic Cement, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998, 471.
- 4 Kosior-Kazberuk M., Nowe dodatki mineralne do betonu, *Civil and Environmental Engineering / Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 2 (2011) 47-55
- 4 Stoleriu S., Teoreanu I., Chemical and hardening processes in cementitious material - pozzolana - activator binding systems, *International Conference of Building Materials*, Weimar, 2009, P.154
- 5 Giergiczny Z., Rola popiołów lotnych wapienno-krzemionkowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, *Wydawnictwo PK*, Kraków 2006
- 6 Nocuń-Wczelik W., Pył krzemionkowy – podstawy stosowania w technologii betonu, *Materiały Ceramiczne* 2/2007, tom LIX
- 7 Wang H., Li H., Yan F., Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 268, Issues 1-3, (2005), 1-6
- 8 Gosh S.N. (ed.), *Progress in Cement and Concrete. Cement and Concrete Science & Technology*, ABI Books Private Limited, Vol. 1, cz.1, 2, New Delhi 1991
- 9 Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement, Warszawa, 2010.
- 10 Skipkiūnas G., Sasnauskas V., Vaičiūkytė D., Daukšys M., Ivanauskas E., Hydration of cement paste with addition of modified zeolite, *International Conference of Building Materials*, Weimar, 2009, P.1.19
- 11 Tokushige H., Kawakami M. and Bier T. A., Physical and mechanical properties of mortar and porous concrete using natural zeolite, *International Conference of Building Materials*, Weimar, 2009, P.2.07
- 12 Snellings R., Mertens G., Elsen J., Evaluation of the pozzolanic activity of natural zeolite tuffs, *XIII ICC International Congress On the Chemistry Of Cement*, Madrid, 3-8 July, 2011, Area: 2, p.101
- 13 Handke M., *Krzystalochemia krzemianów*, UWND AGH, Kraków, 2008.
- 14 Mertens G., Snellings R., Van Balen K., Bicer-Simsir B., Verlooy P., Elsen J. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 233-240
- 15 Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material, *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 134-141
- 16 Grutzeck M., Kwan S., DiCola M. Zeolite formation in alkali-activated cementitious systems, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 949-955
- 17 Canpolat F., Yılmaz K., Köse M.M., Sümer M., Yurdusev M.A. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 731-735
- 18 Król M., Mozgawa W., Pichór W., K.Barczyk *Materiały autoklawizowane z zeolitu naturalnego*, CWB-1/2013, 1-9

- 19 Arcoya A., González A., Travieso N., Seoane X.L. Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite, *Clay Minerals* (1994) 29, 123-131
- 20 Karakurt C., Kurama H., Topçu İ.B., Utilization of natural zeolite in aerated concrete production, *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 1-8
- 21 Siemaszko-Lotkowska D., Gajewski R., Właściwości zeolitu w aspekcie zastosowania w betonie, *Ceramika* vol. 103, 2008
- 22 Bundyra-Oracz G., Siemaszko-Lotkowska D., Zeolit – dodatek puzolanowy do betonu, *Budownictwo Technologie Architektura* nr 4(52)/2010
- 23 Bogdanov B., Georgiev D., Angelova K., Yaneva K. Natural zeolites: clinoptilolite. Review, *Natural&Mathematical science*, Volume IV, s.6-11
- 24 http://www.lafarge.pl/Karta_produkcyjna_cementu_CEM_I_42_5_R.pdf
- 25 http://www.trzuskawica.pl/wpcontent/uploads/2012/nowe/karty_produktyw_wapnia/wapno%20hydratyzowane%2017.08.2012..pdf

The influence of zeolites on hydration process of mineral binders

Jan Małolepszy¹, Ewelina Grabowska²

Department of Building Materials Technology, Faculty of Material Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology, e-mail: ¹j.malo@agh.edu.pl, ²evelyn@agh.edu.pl

Abstract: This paper presents the results of physical and chemical properties of zeolite - clinoptilolite (Z), on the basis of which its usefulness in different terms and applications was assessed. Same pozzolan was also investigated and analyzed in term of the changes that it causes in the system pozzolan - cement – lime - sand - water with different content of ingredients. In order to identify the hydration products in the natural conditions, infusion (80°C) and autoclaving (180°C) XRD, DTA / TG and SEM was used.

The results indicate that clinoptilolite is characterized by moderate pozzolanic activity and can be successfully used as a pozzolanic additive for cement, and a binder in the production of aerated concrete.

Keywords: clinoptilolite, Ca(OH)₂, pozzolanic activity, hydrothermal conditions, C-S-H, hydrogarnets