

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ

UDK 691.54:662.613.11

Научни рад

Технички факултет у Бору Универзитета у Београду, В. Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

МОГУЋНОСТИ VEЋЕ УПОТРЕБЕ ЛП СА ТЕРИТОРИЈЕ РЕПУБЛИКЕ СРБИЈЕ У ЦЕМЕНТНОЈ ИНДУСТРИЈИ

POSSIBILITIES OF INCREASED USE OF FLY ASH IN CEMENT INDUSTRY ON THE TERRITORY OF SERBIA

Гордана Стефановић^{#1}, Љубица Тојбашић¹, Живко Секулић², Љубиша Андрић²

¹Машински факултет, Александра Медведева 14, 18 000 Ниш, Србија

²Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина,
Франше д' Епере 86, 11000 Београд, Србија

ИЗВОД

Досадашња истраживања показала су да се летећи пепео (ЛП) настао сагоревањем угља може користити у различитим областима индустрије захваљујући његовим цементним или пуцоланским особинама. У зависности од порекла, пепео може имати различит минерални састав што може утицати на квалитет цемента и бити ограничавајући фактор у његовој примени. Механичком активацијом је могуће побољшати пуцоланска својства летећег пепела.

У раду су приказани резултати испитивања могућности коришћења летећег пепела са територије Републике Србије у цементу, у зависности од његовог хемијског састава, као и квалитет цементних пасти добијених након механичке активације цементних смеша које у себи садрже ЛП. Изабране су три врсте летећег пепела познатог хемијског и минералошког састава. У циљу што веће употребе ЛП у цементу испитани су узорци смеша са учешћем сваке врсте ЛП од 10, 20, 30 и 50% масе и праћене његове механичке особине. Исте смеше су и механички активирани. Извршена је упоредна анализа активираних и неактивираних смеша и предложене области примене. Цементне мешавине које у себи имају ЛП показале су изузетно побољшање механичких карактеристика након механичке активације.

Кључне речи: летећи пепео, цемент, механичка активација

ABSTRACT

Up to date research has shown that FA produced by coal combustion can be used in various industry areas thanks to its cement or pozzolanic features. Depending on its origin, FA can have different mineralogical composition what may impact cement quality and be a limiting factor in its application. Via mechanical activation, it is possible to improve FA pozzolanic features.

This paper presents the results of examining possibilities of FA use in cement on the territory on the Republic of Serbia depending on its chemical structure and the quality of cement pastes produced after mechanical activation of cement mixtures that contain FA. Three types of FA with known chemical and mineralogical structure have been selected. Having in mind an increased use of FA in cement, the samples of mixtures have been tested with an occurrence of every type of FA of 10, 20, 30 and 50 mas %, and its mechanical features have been monitored. The same mixtures have been mechanically activated. A comparative analysis of activated and nonactivated mixtures has been performed, and respective areas of application have been suggested. Cement mixtures that have FA have shown a significant improvement of its mechanical features after mechanical activation.

Key words: fly ash, cement, mechanical activation

[#] Особа за контакт: gosa@masfak.ni.ac.yu

УВОД

Главна препрека адекватнијем коришћењу летећег пепела у цементној индустрији је непостојање информација о максималним количинама пепела које се могу употребити у цементним смешама, уз задржавање захтеваних механичких карактеристика. За било какву већу употребу у пракси потребно је испитати физичко-хемијске карактеристике појединих врста летећег пепела и њихов утицај на квалитет цементних паста и на бази тога извршити оптимизацију процентуалног

масеног учешћа различитих врста летећег пепела у цементним смешама

Проучавања су показала да се негативан утицај летећег пепела у смеси портланд цемента и летећег пепела (ПЦ+ЛП) углавном манифестује у процесу хидратације смеше услед слабе активности летећег пепела и делом због ограничења која се јављају током хидратације портланд цемента [1], [2], [3], [4], [5], [6]. Механизми и феномени хидратације неактивираних и активираних смеша ПЦ + ЛП детаљно су приказани у радовима [7], [8].

ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТА

За експериментално истраживање изабране су три врсте пепела са локалитета: Крагујевац (ЛП1), Свилајнац (ЛП2) и Вреоци (ЛП3). Употребљен је клинкер који је стандардни производ Фабрике цемента у Новом Поповцу и гипс из лежишта Груза. Хемијске и физичке карактеристике ових полазних узорака приказане су у табели 1.

Од наведених сировина направљене су три серије узорака цементних смеша. Свака серија има по четири узорка за учешће пепела од 10, 20, 30 и 50%. Тако је добијено 12 узорака. Утврђено је обележавање узорака ПцхЛПу где је ПЦ – портланд цемент са х-процентуалним учешћем летећег пепела у-врсте.

Табела 1. Хемијске и физичке карактеристике коришћених сировина

	Клинкер	Летећи пепео		
		ЛП1 Крагујевац	ЛП2 Свилајнац	ЛП3 Вреоци
Хемијске карактеристике (%)				
SiO_2	22,54	40,40	44,70	48,40
Al_2O_3	6,11	16,50	18,20	22,60
$(Fe_2O_3)_u$	2,26	5,69	17,80	9,98
CaO	65,27	27,70	11,70	12,90
MgO	2,93	1,93	1,52	3,05
Na_2O	0,32	1,17	0,42	1,75
K_2O	0,38	1,84	2,16	1,11
SO_3	0.19	2,65	0,11	0,21
Физичке карактеристике				
Специфична густина (g/cm^3)	-	2,24	2,00	1,43
Специфична површина по Блену (cm^2/g)	2426,76	4000,00	3551,82	3775,13
Цуцоланска активност (МРа)	-	9,5	10,5	15,4

Исте смеше су механички активирани у механоактиватору и обележене словом А (АПЦхЛП). Цементне смеше су испитане стандардним методама за испитивање физичко-механичких својстава. Праћени су

чврстоћа на савијање и притисак, време везивања, утросак воде и специфична површина по Блену. Резултати испитивања приказани су у табели 2.

Табела 2. Физичко-механичке карактеристике активираних и неактивираних цементних смеша

Карактеристике	АПЦ/ПЦ	АПЦхЛП1/ПЦхЛП1		АПЦхЛП3/ПЦхЛП3	
		30%	50%	20%	30%
Чврстоћа на притисак (МРа)					
2 дана	24,2/6,3 (3,84)*	16,3/2,8 (5,83)	20,9/1 (9,11)*	34,8/3,7 (9,40)*	29,4/2,4 (12,25)*
7 дана	36,5/15,9 (2,29)*	36,6/7,6 (4,82)*	34,7/6,3 (5,50)*	49,4/11,0 (4,49)*	42,0/9,8 (4,29)*
28 дана	44,6/24,2 (1,84)*	52,6/15,7 (3,35)*	51,3/14,7 (3,49)*	68,7/22,8 (3,01)*	64,1/21,4 (3,00)*
Време очвршћавања (h)					
Почетак	0,2/4,00	0,2/7,20	0,4/4,45	1,1/8,40	0,55/7,20
Крај	1,0/5,15	1,0/9,30	2,15/8,35	2,3/12,10	2,15/9,25
Потрошња воде (%)	30,0/27,00	31,6/36,00	32,0/37,00	31,0/35,0	32,0/36,00
Специфична површина по Блену (cm²/g)	4635/2427 (1,91)*	75935/2978 (2,25)*	7852/2780 (2,82)*	5899/2435 (2,42)*	10005/2819 (3,55)*

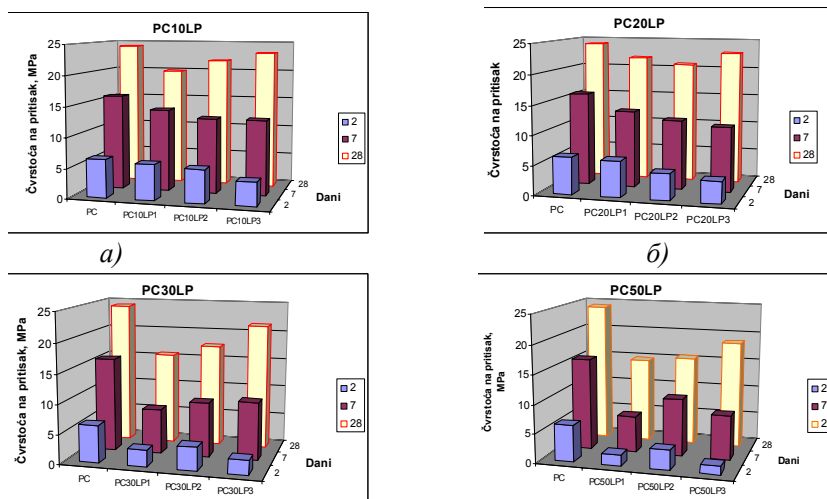
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Неактивирание смеше

На основу резултата механичких карактеристика неактивираних смеша, приказаних у табели 2, на слици 1 је дат графички приказ промене чврстоће на притисак за цементне смеше са масеним учешћем појединих врста летећег пепела у смеши од 10, 20, 30 и 50%.

Као што се са слике види, чврстоћа на притисак расте са временом очвршћавања, како код портланд цемента, тако и код цементних смеша са пепелом.

Са порастом садржаја пепела у цементној смеши, чврстоћа на притисак опада, пошто летећи пепео има мању реактивност од портланд цемента (слика 2), али се може уочити различито понашање код појединих смеша у зависности од врсте летећег пепела. Резултати истраживања, као детаљна анализа и објашњења утицаја хемијског садржаја ЛП, посебно присуства СаО, приказани су у радовима [7], [8], [9].



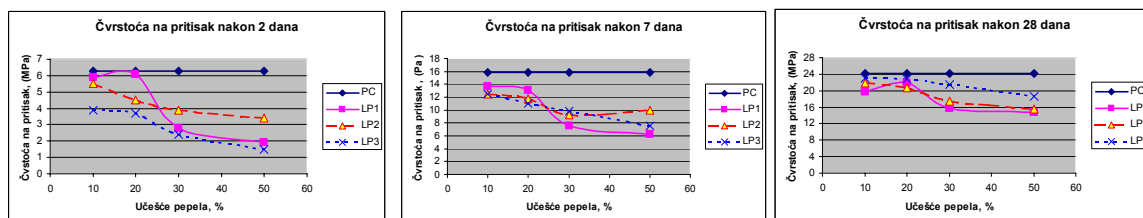
Слика 1. Упоредни приказ чврстоће на притисак испитиваних цементних смеша за учешће пепела од 10, 20, 30 и 50%

Са слика 2а и 2б се види да мешавине са ЛП1 у раном периоду очвршћавања имају највећу чврстоћу на притисак, која се до садржаја пепела у смеси од 20% може мерити са чврстоћом чистог портланд цемента.

Како период очвршћавања расте, долази до активирања реактивних компоненти пепела (SiO_2 и Al_2O_3) које учествују у пуцоланским реакцијама, тако да смеша са ЛП3, која има највећи садржај активних компоненти, има најбоље карактеристике чврстоће на притисак за све садржаје пепела у смешама (слика 2ц).

На основу напред наведеног, утврђено је максимално учешће три врсте летећег пепела и област примене тако добијених цементних смеша:

- Летећи пепео ЛП1 са локалитета Крагујевац може се користити са максималним учешћем од 20% у цементним смешама код којих је пожељно брзо очвршћавање.
- Летећи пепео ЛП2 са локалитета Свилајнац може се користити у свим условима са максималним учешћем од 10%, а када је важније касније очвршћавање цементних паста, са максималним садржајем од 20%.
- Летећи пепео ЛП3 са локалитета Вреоци може се користити у цементним смешама са максималним учешћем од 50%, у условима где је пожељно спорије очвршћавање цементне пасте.



Слика 2. Упоредни приказ чврстоћа на притисак за цементне смеси са различитим садржајем пепела за периоде очвршћавања од 2, 7 и 28 дана.

Активирани меша

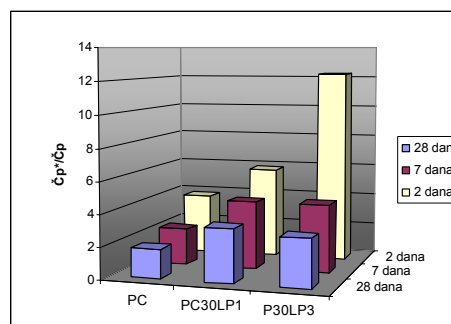
Механичка активација меша ПС + ЛП доводи до промена које се манифестују побољшањем физичко-механичких особина цементних мешавина.

Упоређењем **чврстоће на притисак** активираниог ($\text{Ч}_п^*$) и неактивираниог ($\text{Ч}_п$) портланд цемента (слика 3), уочава се да механичка активација доводи до побољшања карактеристика чврстоће на притисак неколико пута [10]. У најранијем периоду очвршћавања пораст чврстоће код ПС је скоро 4 (3,84), док је код меша још већи. Тако је код АПС30ЛП1 5,82, а код АПС30ЛП3 12,5. Са временом очвршћавања цементних меша, пораст чврстоће на притисак услед механичке активације код свих узорака опада, што говори да је до пораста активности меша највећим делом дошло услед убрзања хидратације алита и повећања ране хидратације белита [11]. Да је дошло и до убрзања пуцоланских реакција говори већи раст чврстоће након 28 дана очвршћавања активираних меша (ПС30ЛП1-3,49, ПС30ЛП3-3) у односу на чврстоћу активираниог портланд цемента (1,84). Тезу о убрзању пуцоланских реакција потврђује и раст чврстоће активираних меша у односу на неактивирани са порастом садржаја пепела у раном периоду очвршћавања. Када садржај пепела у мешама на бази пепела ЛП1 расте од 30% на 50%, пораст вредност чврстоће на притисак активираних у односу на неактивирани меша расте од 5,83 на 9,11 пута. Код меша са 20% пепела ЛП3, вредности чврстоће на притисак активираних у односу на неактивирани мешу порасла је 9,4, док је за мешу у којој је садржај пепела 30%, 12,25 пута.

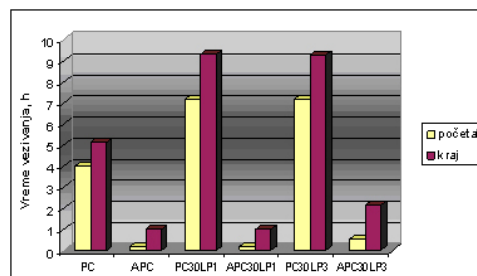
Услед механичке активације дошло је и до смањења **почетка и краја времена везивања** цементних паста (сика 4). Наиме, код АПС је почетак везивања смањен са 4 h на 0,2 h, а

крај са 5,15 h на 1 h. Код меша је смањење још израженије, па се код меша са 30% ЛП1 почетак везивања смањено са 7,2 h на 0,2 h, а крај са 9,30 h на 1,0 h. Почетак везивања код меша са 30% ЛП3 се смањено са 7,20 h на 0,55 h, а крај са 9,25 h на 2,15 h након механичке активације.

Резултати детаљне анализе приказани су у раду [10].



Слика 3. Однос чврстоће на притисак активираних и неактивираних узорака ПС и ЛП



Слика 4. Време везивања активираних и неактивираних узорака

Потрошња воде током процеса хидратације цементних мешавина на бази летећег пепела, као мерило утицаја механичке активације на физичко-механичке карактеристике цементних меша на бази летећег пепела, показала је да је дошло до веће активности елемената меша и боље

распоређености молекула воде. Код смеша на бази 30% ЛП1 потрошња воде услед механичке активације смањила се са 36% на 31%, а код смеша са 30% ЛП3 са 36% на

32%. Што се тиче портланд цемента, код њега је дошло до пораста потрошње воде са 27% на 30% (табела 2).

ЗАКЉУЧЦИ

Адекватним избором врсте летећег пепела који ће бити употребљен у одређеној врсти цемента, могуће је користити летећи пепео у већем процентуалном износу од до сада предвиђеног. Утврђена је област примене за наведене три врсте пепела. Исти принцип може да се примени за испитивање и других врста ЛП и тако омогући њихова већа примена.

Потврђено је да је механичка активација смеша ПЦ + ЛП ефикасан начин за побо-

љшање њихових хидратационих особина, односно укупног квалитета цементних паста. Тако повећана реактивност летећег пепела пружа могућност његове употребе у цементним смешама у већем процентуалном износу, што је код летећег пепела ЛП3 чак 50% учешћа у смеси, посебно у ситуацијама када постоје екстремно велики захтеви за чврстоћом цементних паста и њиховим брзим везивањем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Farry A. L. A., Bijen J. M., De Haan Y. M., "The Reaction of Fly Ash in Concrete", A Critical Examination, "Cement and Concrete Research", Vol. 19, pp.235–246, 1989
2. Pitsersen H. S. "Reactivity of Fly Ash at High pH", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176, pp.139–157, 1990
3. Ma W, Brown W. P, "Hydrothermal reactions of fly ash with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", "Cement and Concrete Research", Vol. 27, pp. 1237–1248, 1997
4. Ma W., Brown W. P, "Hydrothermal reactions of fly ash with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", , "Cement and Concrete Research", Vol. 27, No. 8, pp. 1237–1248, 1997
5. Vagelis P., "Effect of fly ash on Portland cement systems, Part I. Low- calcium fly ash", , "Cement and Concrete Research", Vol. 29, No. 11, pp. 1727–1736, 1999
6. Vagelis P., "Effect of fly ash on Portland cement systems, Part II. High - calcium fly ash", , "Cement and Concrete Research", Vol. 30, No.10, pp. 1647–1654, 2000.
7. Stefanović G., Sekulić Ž., Čojbašić Lj., "The dependence of physical - mechanical characteristics of cement on fly ash origin", "Facta Universitatis" - Series Mechanical Engineering, Vol. 2, N^o 1, pp. 141–153, University of Niš, Niš, 2004.
8. Стефановић Г., Секулић Ж., Ћојбашић Љ., „Утицај садржаја СаО у летећем пепелу на карактеристике цементне пасте настале мешањем портланд цемента и летећег пепела“, Прво саветовање о депонијама пепела и шљаке термоелектрана, Зборник радова, стр. 217–225, Обреновац, 2005.
9. Čojbašić Lj., Stefanović G., Sekulić Ž., "Influence of the fly ash chemical composition on the portland cement and fly ash mixture hydration mechanism", "Facta Universitatis" - Series Mechanical

- Engineering, Vol. 3, N° 1, pp. 117–125, University of Niš, Niš, 2005
10. Stefanović G., Čojbašić Lj., Sekulić Ž., “The influence of mechanical activation on the quality of the cement mixtures with fly ash content“, 12. simpozijum termičara SCG, Zbornik radova, Sokobanja, 2005
11. Stefanović G., Čojbašić Lj., Sekulić Ž, Matijašević S., “Hydration study of the mechanically activated mixtures of Portland cement and fly ash“, J. Serb. Che. Soc. 72 (6) 591–604, 2007