

Wpływ rodzaju regulatora czasu wiązania na właściwości cementu

Effect of set controlling agent on the properties of cement

1. Wprowadzenie

Pomimo że regulator czasu wiązania stanowi tylko około 5% masy cementu, to jednak jest jego bardzo ważnym składnikiem, biorąc pod uwagę tak znaczenie technologiczne jak i ekonomiczne. Sprzedaż cementu w Polsce w 2013 roku stanowiła 14,5 mln ton i zakładając średni udział masowy gipsu wynoszący 5%, łatwo można obliczyć, że jego zużycie wyniosło około 725 tysięcy ton. Jak wiadomo, w przemyśle cementowym rolę regulatora czasu wiązania spełniał głównie naturalny gips, a czasem anhydryt, jednak od pewnego czasu stosowane są również inne źródła siarczanów. Najbardziej popularny jest gips z odsiarczania spalin w elektrowniach opalanych węglem i siarczan wapnia w postaci odpadowych płyt gipsowo-kartonowych (1-4). W ostatnich latach można zaobserwować również wzrost zainteresowania wykorzystaniem popiołów fluidalnych, jako regulatora czasu wiązania (5). Literatura podaje, że zbadane zostały również siarczany wapnia będące produktem ubocznym wytwarzania różnych związków chemicznych, a mianowicie kwasu fosforowego, kwasu cytrynowego oraz kwasu borowego (6-8). Ten pierwszy nie może być w Polsce stosowany ze względu na zawartość pierwiastków radioaktywnych.

1.1. Rola siarczanów w procesie hydratacji cementu

Jak wiadomo jony siarczanowe, przechodzące do roztworu w wyniku dodatku siarczanu wapnia, powodują zahamowanie reakcji C_3A z wodą, w wyniku otoczenia kryształów tego glinianu nieprzepuszczalną dla wody warstwą ettringitu (9). Szybka reakcja glinianu trójwapniowego z wodą staje się możliwa dopiero po wyczerpaniu się gipsu, czyli po około 24 godzinach hydratacji. W przypadku braku jonów siarczanowych w fazie ciekłej bardzo szybka hydratacja C_3A powoduje tak zwane „błyskawiczne” wiązanie, które radykalnie pogarsza właściwości cementu (10).

Ilość dodawanego gipsu zależy przede wszystkim od zawartości fazy C_3A w cemencie, a także, w mniejszym stopniu od rozdrobnienia cementu i udziału alkaliów. Jak wykazały liczne prace, optymalny dodatek gipsu zapewnia maksymalną wytrzymałość zaczynu oraz minimalny skurcz suszenia (11, 12).

Jest wiele czynników mających duży wpływ na właściwości reologiczne zaczynu i mieszanki betonowej. Czynniki te obejmują

1. Introduction

Though the set controlling agent is a component constituting only 5% by mass of cement, its role is significant both from economy and technology point of view. Assuming the 5% by mass mean level of set controlling agent in any cement, one can calculate that at 14.5 million tons of cement delivered on the Polish market, the 725 thousand tons of calcium sulphate is needed. As it is commonly known the natural gypsum stone and anhydrite are mainly used for this purpose. The other sources of sulphates have been taken into account for a time, for example the flue gas desulphurization gypsum – a by-product from bituminous coal based power plants or the wastes from drywall gypsum board production (1-4). Recently, the attempts focused on the implementation of fly ash from the coal combustion in fluidized bed as a set controlling material (5). The possibility of the application of the other by-products from chemical industry, such as citrogypsum, phosphogypsum, borogypsum were also reported (6 – 8).

1.1. Role of sulphates in cement hydration

It is commonly accepted that in the presence of sulphate ions from gypsum, the C_3A reaction with water is hindered because of the covering of aluminate crystals with an impermeable ettringite layer (9). The rapid reaction of calcium aluminate with water is possible when gypsum is exhausted, that is after 24h hydration. On the other hand, at the shortage of sulphate ions in the liquid phase, this rapid reaction of C_3A results in the so-called “flash” setting and the properties of material are significantly worsened (10).

The amount of gypsum depends first of all on the C_3A content in cement; the effect of cement fineness and alkali content is less pronounced. As it has been proved in many reports, at the optimum gypsum addition the high strength of material is guaranteed, as well as the minimum drying shrinkage, with no expansion in micro-areas (11, 12).

There are many factors influencing the rheological properties of cement paste and concrete mixture. Among them the C_3A content, the sodium and potassium sulphate level, the type of calcium sulphate set controlling agent and, if possible, the degree of gypsum dehydration during grinding operation should be mentioned (13).

zawartość C_3A , zawartość siarczanów sodu i potasu, rodzaj siarczanu wapniowego, stosowanego jako regulator czasu wiązania oraz ewentualny stopień odwodnienia gipsu w procesie przemiana (13). Czynniki te mają wpływ na właściwości reologiczne zaczynu poprzez zmiany składu roztworu w porach zaczynu oraz przez zmiany szybkości procesu hydratacji faz klinkierowych i właściwości powstających hydratów (13, 14).

Niniejsza praca ma na celu usystematyzowanie i rozszerzenie wiadomości o roli różnych regulatorów czasu wiązania w procesie hydratacji cementu.

2. Materiały i metody badań

Celem badań było sprawdzenie wpływu rodzaju regulatora czasu wiązania na właściwości normowe cementu, a także zbadanie wpływu regulatora na zgodność układu: cement - domieszka upłynniająca. Badania przebiegały w 3 etapach.

1) Wpływ regulatora czasu wiązania na proces mielenia i właściwości fizyczne cementu. W warunkach laboratoryjnych przygotowano cementy składające się z jednego klinkieru oraz kolejno z czterech różnych regulatorów czasu wiązania. W tablicy 1 podano składy tych cementów.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CEMENTÓW UZYSKANYCH POPRZEZ MIELENIE W LABORATORIUM
COMPOSITION OF LABORATORY PRODUCED CEMENTS

Rodzaj cementu Sample notation	Zawartość składników/Percentage, %				
	Klinkier Clinkier	Gips Gypsum	Anhydryt Anhydrite	Gips z odsiarczania FGD gypsum	Płyta g-k Drywall gypsum board
CEM K+G	93,2	6,8*	-	-	-
CEM K+A	94,1	-	5,9*	-	-
CEM K+GO	92,3	-	-	7,7*	-
CEM K+PGK	93,2	-	-	-	6,8*

* Każdy regulator czasu wiązania został dodany w takiej ilości która odpowiada 3,5% SO_3

* The percentage of set controlling agent was calculated to give the constant SO_3 level – 3.5% in final mixture

Zastosowano siarczany wapnia pochodzenia naturalnego; kamień gipsowy i anhydryt oraz siarczany stanowiące surowce odpadowe: gips z odsiarczania spalin mokrą metodą wapienną (GO), (tablica 2) oraz płyty gipsowo-kartonowe (P g-k). Przed wprowadzeniem płyt g-k do młyna zdjęto teksturę zabezpieczającą.

Właściwości cementów uzyskanych laboratoryjnie porównywano z cementem przemysłowym, którym był CEM I 42,5R. Cementy wykonane w laboratorium zawierały ten sam klinkier co cement przemysłowy, co umożliwiło porównywanie ich właściwości, w zależności od dodanego regulatora czasu wiązania. Na podstawie składu chemicznego obliczono składy fazowe obu cementów, za pomocą wzorów Bogue'a (tablica 3).

Cementy zmielono w laboratoryjnym młynie kulowym do powierzchni właściwej wynoszącej 420 m^2/kg , ponieważ taką miał cement odniesienia. W tym młynku, o działaniu okresowym, jed-

These are the most important factors because they control the rheological behaviour of paste affecting the composition of pore solution and subsequently the rate of hydration product formation, as well as their properties (13, 14).

The experiments aimed in better elucidation and enlargement of the knowledge dealing with the effect of sulphate ions derived from different set controlling agents on cement hydration.

2. Materials and methods

The studies aimed in verification of the effect of set controlling agents on standard properties, as well as in determination of cement – water reducing admixture compatibility. The three – steps of experiments were performed.

First stage – Effect of set controlling agent on the grindability and physical properties of cement. The four cements based on the one Portland cement clinker and four different set controlling agents were produced in laboratory. The composition of blends is shown in table 1.

The naturally occurring sulphates: gypsum and anhydrite were taken into account, as well as the by-products: from the flue gas desulphurization by wet method (GO) gypsum (chemical composition in Table 2) and the wastes from the drywall gypsum board (P g-k) production.

The commercially available CEM I 42.5R produced from the same cement clinker as laboratory prepared cement materials was used as reference. Therefore the effects attributed to the particular set controlling components could be better compared. The phase assemblage of cements was calculated from the Bogue formulae (Table 3).

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY GIPSU Z ODSIARCZANIA SPALIN
CHEMICAL COMPOSITION OF THE FLUE GAS DESULPHURIZATION GYPSUM

Składnik Component	Zawartość Content, %
Strata prażenia L.o.i.	20,00
SiO_2	2,00
Al_2O_3	0,72
Fe_2O_3	0,16
CaO	30,80
MgO	1,00
SO_3	45,30
Suma/Total	99,98

Table 3 / Tablica 3

SKŁAD FAZOWY CEMENTÓW OBLICZONY ZA POMOCĄ WZORÓW BOGUE'A
PHASE ASSEMBLAGE OF CEMENTS CALCULATED FROM THE BOGUE FORMULAE

Nazwa próbki Sample	Skład fazowy/Phase assemblage, %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Cement przemysłowy / Industrial cement	69	4	8	9
Cement laboratoryjny / Laboratory cement	72	2	8	9

norazowy ładunek mielonego materiału mieścił się w przedziale 5÷10 kg.

W trakcie mielenia badano powierzchnię właściwą aparatem Blaine'a oraz rozkład ziarnowy za pomocą granulometru laserowego Mastersizer 2000.

2) Badanie wpływu regulatora czasu wiązania na następujące właściwości cementów: czas wiązania, konsystencja [obie zgodnie z norma PN-EN 196-3], gęstości zaprawy i zawartości w niej powietrza [PN-EN 1015-6], ciepła hydratacji oraz wytrzymałości [PN-EN 196-1]. Do pomiaru ciepła hydratacji stosowano mikrokalorymetr różnicowy, nieizotermiczno–nieadiabatyyczny (17).

3) Badanie wpływu rodzaju regulatora czasu wiązania na zgodność układu: cement - domieszka upłynniająca (superplastyfikatorem był eter polikarboksyłanowy), polegało na badaniu konsystencji [PN-EN 1015-3], gęstości zaprawy i zawartości w niej powietrza [PN-EN 1015-6 i -7], oraz wytrzymałości.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Badania normowe cementów

W celu zbadania procesu mielenia cementów z dodatkiem różnych siarczanów wykonano badanie zmian powierzchni właściwej w funkcji czasu mielenia. Warto przypomnieć, że na powierzchnię właściwą cementu portlandzkiego pewien wpływ ma stopień rozdrobnienia gipsu. Wiadomo, że gips ma dużo lepszą mielność od klinkieru i będzie się lokował w najdrobniejszej frakcji cementu.

Na rysunku 1 pokazano zmianę powierzchni właściwej cementów w trakcie mielenia. Do powierzchni 300 m²/kg cementy miały się w podobny sposób. Po przekroczeniu tej wartości szybciej rosła powierzchnia właściwa cementów z dodatkiem gipsu z odsiarczenia spalin i gipsu z płyty gipsowo-kartonowej. Całkowity czas mielenia cementu z gipsem z odsiarczenia spalin do powierzchni 420 m²/kg był najkrótszy (180 min), na co miała prawdopodobnie wpływ jego duża powierzchnia właściwa, jeszcze przed zmieleniem.

Cement z dodatkiem gipsu z płyt gipsowo-kartonowych również mielł się krócej, prawdopodobnie dlatego, że gips ten był porowaty, a przez to bardziej podatny na rozdrabnianie, w porównaniu do naturalnego gipsu czy anhydrytu. Należy zwrócić uwagę na całkowity czas mielenia cementu z anhydrytem, który mielł się około jedną godzinę dłużej, w porównaniu z cementem zawierającym naturalny kamień gipsowy. Wynika to między innymi z różnej twardości tych

The cements were ground to the specific surface of 420 m²/kg, the same as for the reference material, in the laboratory one-chamber ball mill (with the balls of 2 to 5 cm diameter) operating periodically. The 5÷10 kg fed was introduced to the mill.

The specific surface of cement was measured with Blaine device; the grain size distribution was determined with help of Mastersizer 2000 laser granulometer.

Second stage – The effect of set controlling agent on the properties of cement, such as setting time and consistency [PN-EN 196-3], density and air content in the mortar [PN EN 1015-6], rate of heat evolution and strength development [PN-EN 196-1] were tested.

Third stage - The effect of set controlling agent on the cement – water reducing admixture (polycarboxylate aether based agent) compatibility was studied; the consistency [PN EN 1015-3], density and air content [PN-EN 1015-6 and 7], as well as strength development were measured.

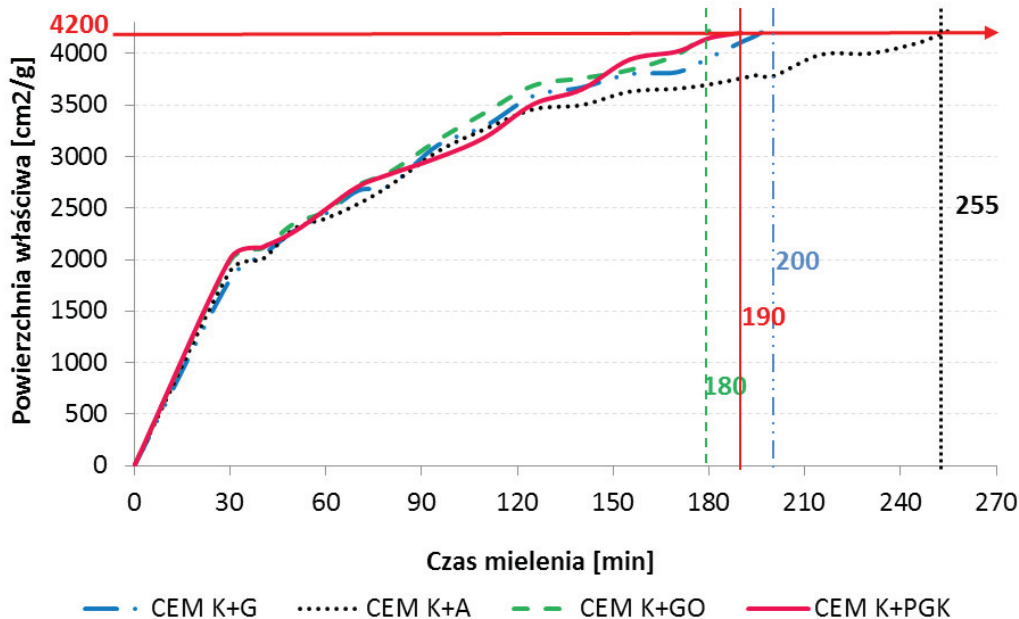
3. Results and discussion

3.1. Standard experiments

The cements with different set controlling agents were subjected to the measurements of specific surface as a function of time (see Fig. 1). One should remember that at any case the specific surface of cement is influenced by the fineness of gypsum. It is commonly known that the grindability of gypsum is significantly better than that of clinker and consequently the finest fraction of cement is dominated by this component.

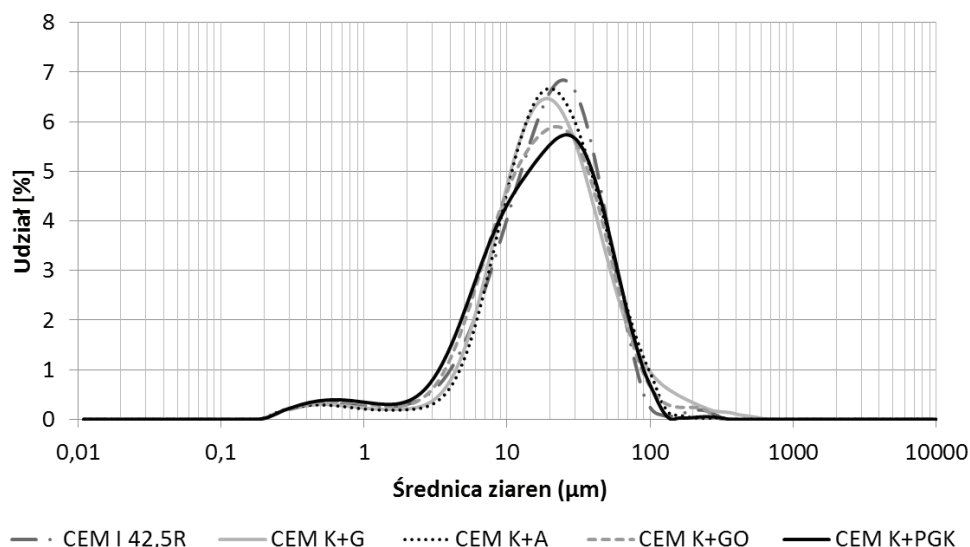
As one can notice [Fig. 1] that the changes of specific surface vs. time of grinding are almost identical for all cements ground up to 300 m²/kg. During further grinding, the cements produced with FGD gypsum and wastes from the production of drywall gypsum boards attained first the higher values of specific surface. The grinding of cement with FGD gypsum up to the specific surface 420 m²/kg was the shortest (180 min.), presumably because this gypsum occurs in the form of very fine crystals of high specific surface before grinding.

The grinding of cement with gypsum wastes from the drywall gypsum board production was shorter, presumably because of the higher porosity of gypsum component. Therefore this material is soft and reveals better susceptibility to grinding than natural gypsum or anhydrite. One can find from Fig. 1 that the cement with anhydrite needs about 1 hour longer grinding than the one with natural gypsum. This can be derived from the difference between the hardness of gypsum and anhydrite. The hardness of gypsum is 2-2.5, while the hardness of anhydrite is 3-3.5 respectively, according to the Mohs' scale. One can conclude that the time of grinding in case of cements with anhydrite set controlling agent is longer.



Rys. 1. Wzrost powierzchni właściwej w czasie mielenia

Fig. 1. Specific surface of cements vs. time of grinding



Rys. 2. Krzywe różniczkowe rozkładu wielkości ziaren we wszystkich cementach

Fig. 2. The grain size distribution of cement samples with different set controlling agents

minerałów. Gips wykazuje twardość 2-2,5 natomiast anhydryt 3-3,5, w skali Mohsa. Można powiedzieć, że cementy zawierające dodatek anhydrytu mieli się dłużej.

Zbadano również skład ziarnowy poszczególnych cementów za pomocą granulometru laserowego. Wyniki tych analiz, które przedstawiono na rysunku 2, pokazują, że objętościowe udziały frakcji we wszystkich cementach są podobne i jednocześnie przypominają rozkład ziarnowy cementu odniesienia (CEM I 42,5R).

Niewielkie różnice można zauważyć w zakresie ziaren o średnicy 10÷40 µm, których w cementach z gipsem z odsiarczenia spalin oraz z płyty kartonowej jest nieco mniej niż w pozostałych cementach.

Wydaje się, że jest to przede wszystkim konsekwencją różnych warunków występujących podczas mielenia, a także użycia środków przyspieszających proces (15, 16). Efekt drugiego składnika w cementach komercyjnych powinien być również brany pod uwagę.

Krzywe ewolucji ciepła hydratujących cementów przedstawiono na rysunku 4.

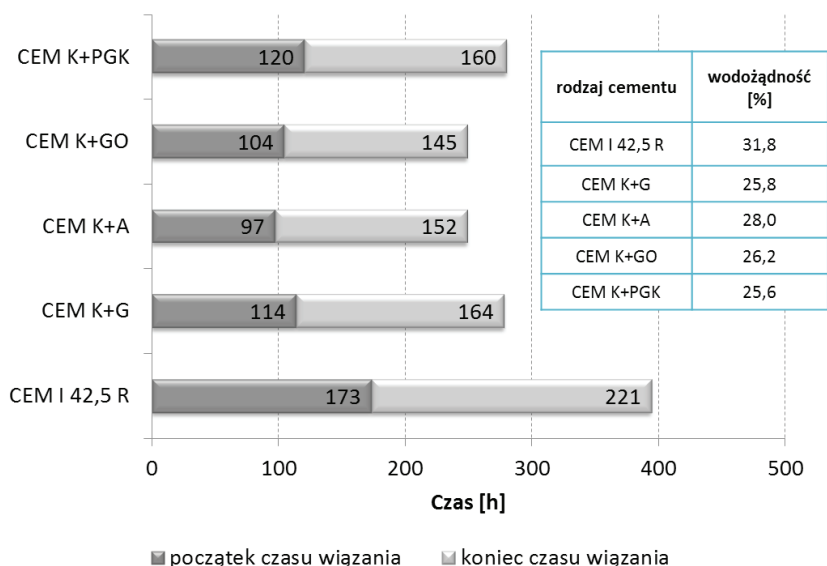
Cement referencyjny wykazuje nieco dłuższy okres indukcji i niższy, ale dłuższy główny szczyt na krzywej ewolucji ciepła; oznacza to mniej intensywne wydzielanie ciepła. Cementy „laboratoryjne” wykonane z naturalnego gipsu i gipsu FGD wykazują podobny okres indukcji, natomiast pozostałe dwa próbki „laboratoryjne” mają krótszy

rozkład wielkości ziaren w próbkach cementu z różnymi środkami kontrolującymi ustalano za pomocą granulometru laserowego. Wyniki te przedstawiono na rysunku 2. Stosunki frakcji wielkości ziaren są bardzo podobne i podobne do danych odnoszących się do cementu referencyjnego CEM I 42,5R.

W niektórych przypadkach różnice można znaleźć w zakresie 10÷40 µm. Ich zawartość jest nieco niższa w przypadku cementów z gipsem FGD i z gipsem odpadowym z produkcji płyt gipsowo-kartonowych.

Wymagania wodne cementów, a także czas początkowy i końcowy wiąznięcia, ustalano zgodnie z normą PN-EN 196-3 za pomocą aparatu Vicat.

Jak na rysunku 3, przedstawiono, cementy wykonane w laboratorium z klinkera cementu portlandzkiego z dodatkami kontrolującymi wiąznięcie wykazują krótszy czas początkowy i końcowy wiąznięcia, w porównaniu z cementem referencyjnym. Proces wiąznięcia przebiega najszybciej w pastach cementowych z anhydrytem. Jest to prawdopodobnie konsekwencją stosowania gipsu o wolniejszej rozpuszczalności, w porównaniu z innymi materiałami gipsowymi i, w konsekwencji, mniejszą ilością etringitu. Można zauważyć, że cement referencyjny CEM I 42,5R wykazuje znacznie większe wymagania wodne i dłuższy czas wiąznięcia niż materiały „laboratoryjne”. Jest to prawdopodobnie



Rys. 3. Początek i koniec wiązania cementów

Fig. 3. Initial and final setting time of cements

Zgodnie z normą PN-EN 196-3 konsystencję oraz początek i koniec czasu wiązania wyznaczono aparatem Vicata.

Jak wynika z rysunku 3 cementy otrzymane w laboratorium w wyniku wspólnego przemiału klinkieru z regulatorami czasu wiązania mają krótszy czas wiązania niż cement kontrolny. Najkrótszy czas wiązania miał cement z dodatkiem anhydrytu. Prawdopodobnie jest to związane z jego najmniejszą szybkością rozpuszczania w porównaniu do gipsów innego pochodzenia, zastosowanych w badaniach, a więc różnic w ilości powstającego ettringitu.

CEM I 42,5R z przemysłu ma znacznie większą wodoządnosc oraz dłuższy czas wiązania w porównaniu do „cementów laboratoryjnych”. Może to wynikać z innych warunków przemiału cementu w przemyśle oraz ze stosowania domieszek ułatwiających mielecie (15, 16). Może to również być wpływ dodatku drugorzędowego do cementu przemysłowego.

Na rysunku 4 pokazano krzywe ciepła hydratacji wszystkich cementów.

Cement przemysłowy ma nieco dłuższy okres indukcji oraz niższy, ale dłużej trwający efekt główny, a więc wyróżnia się nieco mniejszą szybkością wydzielania ciepła. Zbliżony okres indukcji wykazują także cementy uzyskane w laboratorium w przypadku dodatku naturalnego gipsu i gipsu z odsiarczenia spalin. Krótszy okres indukcji mają pozostałe cementy uzyskane w laboratorium. Szybkość wydzielania ciepła towarzysząca głównemu maksimum jest największa w przypadku cementów z dodatkiem anhydrytu oraz gipsu odpadowego z płyt gipsowo-kartonowych. Podkreślić należy, że przebieg krzywych wydzielania ciepła dobrze koreluje z wynikami oznaczenia początku wiązania.

W celu sprawdzenia różnic we właściwościach świeżych zapraw z wszystkich cementów oznaczono ich gęstości i zawartości powietrza, a wyniki podano w tablicy 4.

induction period. The maximum rate of heat evolution, attributed to main peak is the highest for the cements with anhydrite and the waste gypsum from the drywall gypsum board production. The compatibility of calorimetric results with the setting standard measurements should be underlined.

The determination of density and air content in cement mortars was done too, for better characterization of fresh cement mortars. The results are given in Table 4.

As one can conclude from the data given in Table 4, the density of mortars with the waste from the production of drywall gypsum boards is the lowest and the difference is 90 kg/m³. One can presume that the reduction of density is correlated with the reduction of strength. This reduction of density is accompanied by increasing up to 6.1% of air content. This can be the consequence of the presence of air entraining admixture used in the production of drywall gypsum boards.

Tablica 4 / Table 4

GĘSTOŚĆ ORAZ ZAWARTOŚĆ POWIETRZA W ŚWIEŻYCH ZAPRAWACH NORMOWYCH

DENSITY AND AIR CONTENT IN CEMENT MORTARS

Rodzaj cementu Sample notation	Gęstość, kg/m ³ Density	Zawartość powietrza, % Air content
CEM I 42,5 R	2240	5,0
CEM K+G	2250	4,9
CEM K+A	2260	4,5
CEM K+GO	2280	4,3
CEM K+PGK	2190	6,1

The consistency of mortar was determined using the flow table method according to the PN-EN 1015-3 standard; the results are plotted in Fig. 5. The mortars prepared from laboratory made cements reveal very similar consistency, while the flow diameter of CEM I 42.5R is lower.

The 25×25×100 mm bars were produced from the standard mortars and subjected to the compressive strength measurements after 1, 2, 7, 14, 28, 56 and 91 days maturing. 6 bars from every sample series was taken in order to calculate the standard deviation.

The lower strength of reference mortar at later age, just after 28 days curing, is well visible. The difference is reduced at 91 day storage. However, that with the waste from the production of drywall gypsum boards is the lowest. This can be attributed to the reduced density and consecutive higher air content. All the mortars meet the standard requirements for the 28 day strength values of the class 42.5R cement.

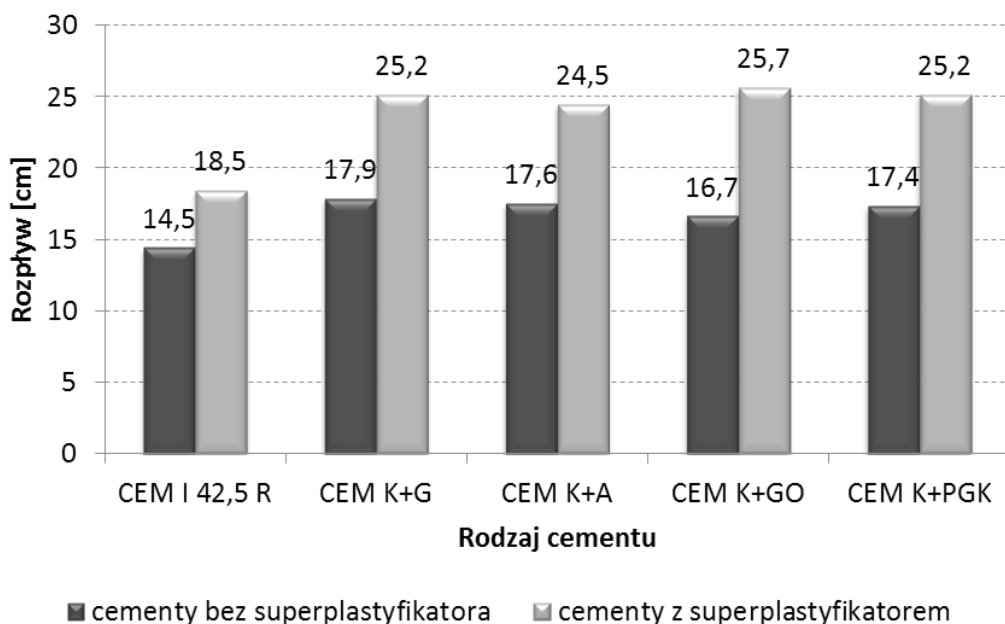
Wyniki pomiarów gęstości świeżych zapraw podane w tabelicy 4 pokazują, że jedynie cement z dodatkiem gipsu z płyt kartonowych ma znacznie mniejszą gęstość, o 90 kg/m^3 . Mniejsza gęstość zaprawy może wiązać się z mniejszą wytrzymałością.

Także zawartość powietrza w świeżej mieszance jest największa w zaprawie z cementu z gipsem z płyt kartonowych i wynosi 6,1%. Nie można wykluczyć, że prawdopodobnie jest to wpływ domieszki napowietrzającej, stosowanej w technologii produkcji płyt gipsowo-kartonowych.

Wyniki pomiarów konsystencji zapraw zgodnie z normą PN-EN 1015-3 pokazano na rysunku 5. Zaprawy sporządzone z cementów wykonanych w laboratorium mają praktycznie taką samą konsystencję, natomiast zaprawa z CEM I 42,5R wykazuje mniejszy rozptyw.

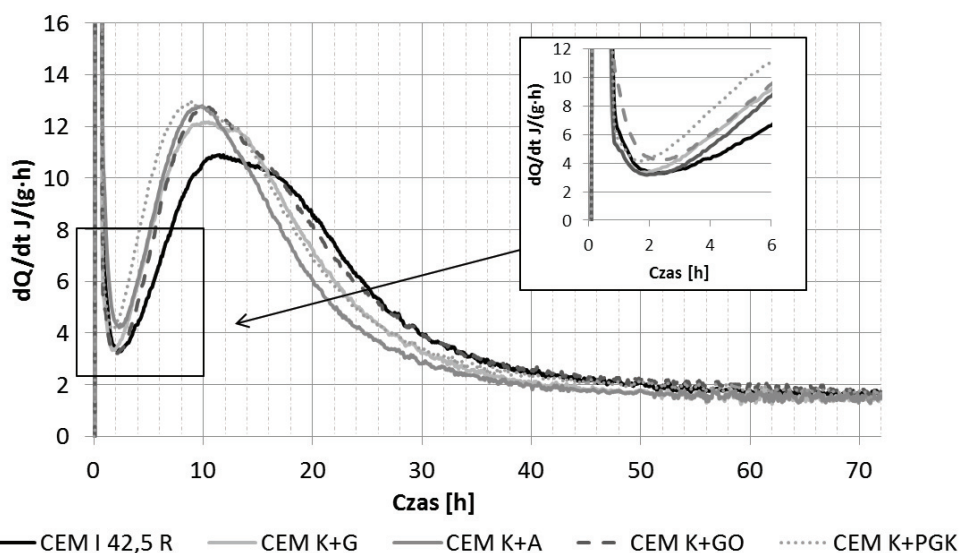
Badania wytrzymałości wykonano na beleczkach o wymiarach $25 \times 25 \times 100 \text{ mm}$ po 1, 2, 7, 14, 28, 56 i 91 dniach dojrzewania. Pomiarami objęto po 6 próbek zapraw i wyznaczono odchylenia standardowe.

Cement przemysłowy ma małą wytrzymałość na ściskanie po dłuższym czasie dojrzewania, co zaznacza się już wyraźnie po 28 dniach, natomiast różnice wytrzymałości ulegają wyraźnemu zmniejszeniu po 91 dniach. Natomiast najmniejszą wytrzymałość osiągnęła zaprawa z cementu z dodatkiem gipsu z płyty gipsowo-



Rys. 5. Rozptyw zapraw z dodatkiem i bez dodatku superplastyfikatora

Fig. 5. Flow diameter of cement mortars produced with and without superplasticizer



Rys. 4. Krzywe szybkości wydzielania ciepła cementów

Fig. 4. Heat evolution curves for cements

3.2. Effect of water reducing admixture on the properties of fresh mortar

In order to assess the effect of set controlling agent on the cement-admixture compatibility the mortars with composition given in Table 1 were produced using polycarboxylate aether based superplasticizer; the w/c ratio was lowered to 0.4. The consistency of mortars, density, air content and compressive strength were measured. The density and air content were determined in fresh mortars with no superplasticizer were measured as well. The results are shown in Table 5 and Fig. 7.

As one can see in Fig. 7 at the presence of superplasticizer the differences between the cements are reduced as the density of fresh mortar is concerned. The air contents are very similar and equal to about 5%. Only the mortar with anhydrite reveals 4% air content by volume and simultaneously the highest density. In the presence of waste from the production of drywall gypsum boards the density and compressive strength are higher; they do not decline significantly from the other ones, while in the mortars with no superplasticizer they are lower.

The data relating to the compressive strength for the mortars with superplasticizer are presented as Fig. 8.

The differences between the compressive strength for the mortars with superplasticizer are significantly reduced; undoubtedly, this is the

Tablica 5 / Table 5

GĘSTOŚĆ ORAZ ZAWARTOŚĆ POWIETRZA ZAPRAW Z DODATKIEM SUPERPLASTYFIKATORA

DENSITY AND AIR CONTENT IN THE MORTARS ADMIXTURED WITH SUPERPLASTICIZER

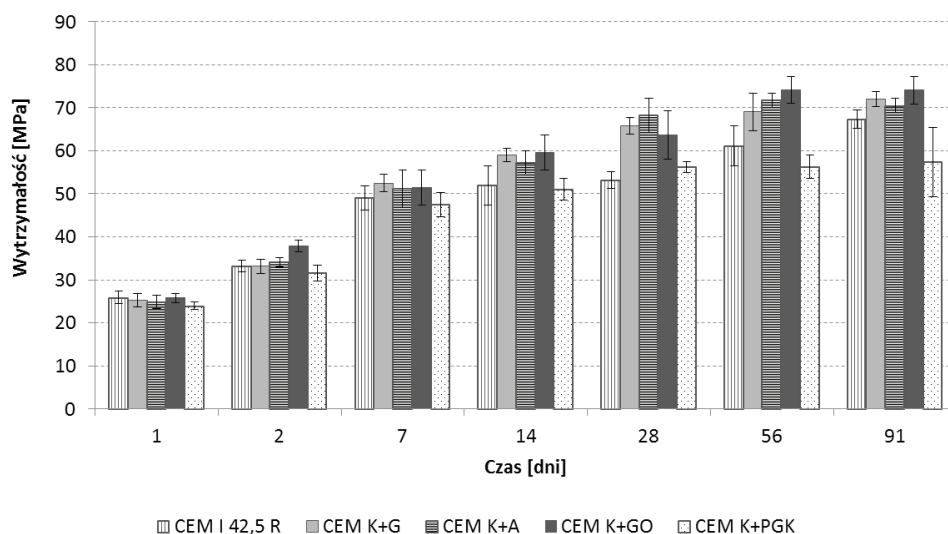
Rodzaj cementu w zaprawie Sample notation	SP, % superplasticizer	Gęstość, kg/m ³ Density	Zawartość powietrza % air content
CEM I 42,5 R +SP	0,9	2290	5,2
CEM K+G +SP	0,6	2290	5,1
CEM K+A +SP	0,6	2330	4,0
CEM K+GO +SP	0,6	2300	5,0
CEM K+PGK +SP	0,6	2290	5,1

-kartonowej. Wynika to z najmniejszej gęstości i z największej zawartości powietrza w tej zaprawie. Wszystkie zaprawy spełniały wymagania normowe, jeśli chodzi o wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach, dla klasy cementu 42,5R.

3.2. Badanie wpływu domieszki upłynniającej na właściwości świeżej zaprawy

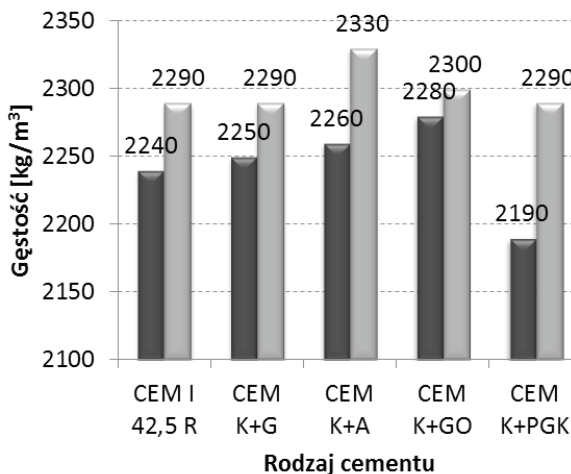
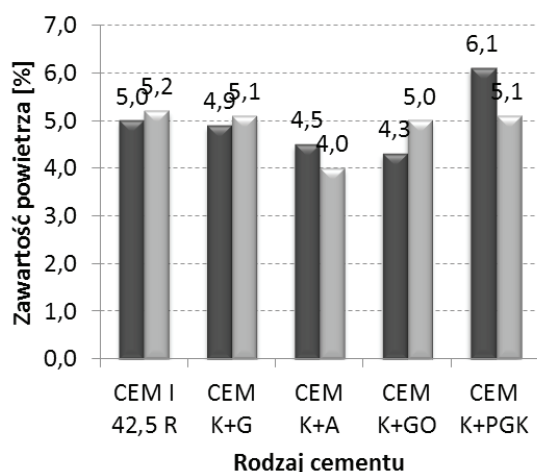
W celu sprawdzenia wpływu rodzaju regulatora czasu wiązania na zgodność układu cement-superplastyfikator wykonano zaprawy z cementów o składach podanych w tabelicy 1. Stosunek w/c został zmniejszony do 0,4. Stosowano jako superplastyfikator eter polikarboksyłowy. Zbadano konsystencję, gęstość i zawartość powietrza oraz wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem

consequence of lower w/c ratio. In this case the reference mortar from industrial cement shows the same strength as the other materials, including that produced with drywall gypsum board waste. Therefore, it has been proved that the type of set controlling agent has no impact on the cement – polycarboxylate based admixture compatibility.



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie beleczek z zapraw normowych o w/c=0,5 zawierających różne cementy

Fig. 6. Compressive strength of mortars



■ cementy bez superplastyfikatora
■ cementy z superplastyfikatorem

■ cementy bez superplastyfikatora
■ cementy z superplastyfikatorem

Rys. 7. Zawartość powietrza i gęstość zapraw zawierających superplastyfikator i bez superplastyfikatora

Fig. 7. The density and air content data for the mortars with and without superplasticizer

superplastyfikatora i zmniejszonym stosunku w/c równym 0,4. Wykonano również badanie gęstości i zawartości powietrza w świeżych zaprawach zawierających superplastyfikator. Wyniki pomiarów przedstawia tablica 5 i rysunek 7.

Jak wynika z danych pokazanych na rysunku 7 dodatek superplastyfikatora spowodował zmniejszenie różnic gęstości świeżych zapraw zawierających badane cementy. Zawartość powietrza również była porównywalna dla wszystkich zapraw i wynosiła około 5%. Jedynie zaprawa z cementu z dodatkiem anhydrytu miała tylko 4% objętościowych powietrza co spowodowało jej największą gęstość. Zastosowanie superplastyfikatora w przypadku zaprawy z cementu z dodatkiem gipsu z płyt gipsowo-kartonowych spowodowało wzrost gęstości do takiego samego poziomu jak w przypadku pozostałych cementów. Zaprawa ta bez superplastyfikatora miała najmniejszą gęstość i największą zawartość powietrza.

Na rysunku 8 zebrano wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie zapraw z dodatkiem superplastyfikatora.

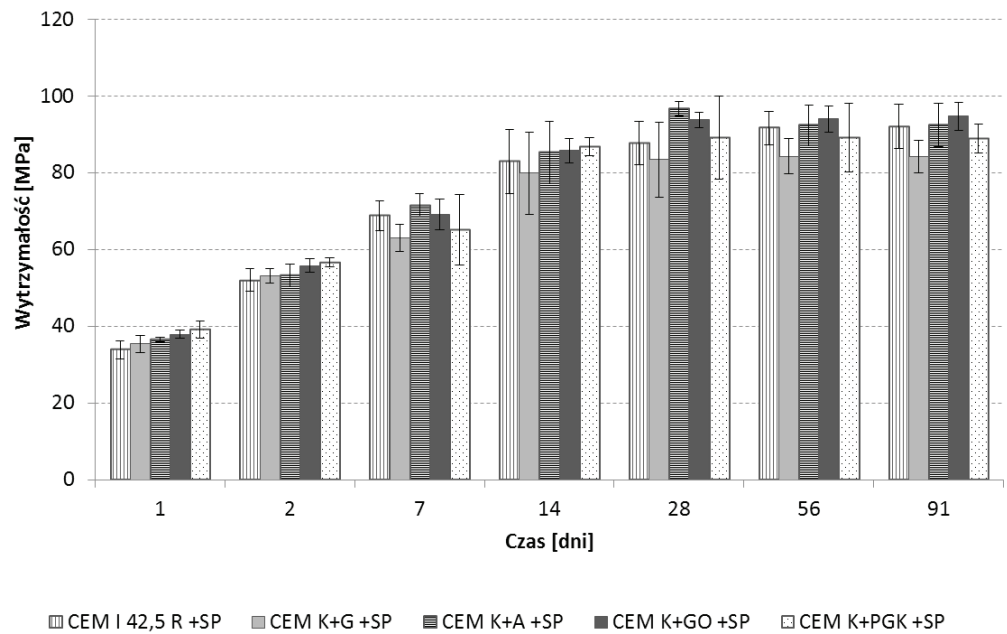
Dodatek superplastyfikatora spowodował radykalne zmniejszenie różnic wytrzymałości zapraw wykonanych z poszczególnych cementów, co niewątpliwie wynikało z mniejszego stosunku w/c. W tym przypadku zaprawa z cementu przemysłowego ma taką samą wytrzymałość jak pozostałe. Wzrosła także wytrzymałość zapraw z cementu z gipsem z płyt gipsowo-kartonowych. Tym samym nie stwierdzono również wpływu pochodzenia gipsu na zgodność układu cement-domieszka gdy stosuje się superplastyfikator będący polikarboksylianem.

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że z badanych siarczanów wapnia żaden nie powoduje pogorszenia właściwości otrzymanych cementów i spełniają one wymagania normowe. Gipsy odpadowe mają jednak wpływ na czas mielenia, szybkość wiązania i szybkość reakcji cementu z wodą. Nie stwierdzono wpływu siarczanów wapnia na zgodność układu cement-superplastyfikator polikarboksylianowy. Zaobserwowano ich wpływ na szybkość narastania wytrzymałości w czasie.

Najważniejsze wnioski jakie wynikają z niniejszej pracy są następujące:

- Całkowity czas mielenia cementu z anhydrytem do zadanej powierzchni był dłuższy w porównaniu do reszty cementów.



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem superplastyfikatora

Fig. 8. Strength development in the mortars with water reducing admixture

4. Summary and conclusions

The possibility of natural gypsum replacement, as a set controlling agent in cement, by the other calcium sulphate containing materials has been proved. The cements produced with different type set controlling components applied in this study complied well with the standard requirements. However, the grindability, setting time, kinetics of hydration are affected. As it has been found, the cement- superplasticizing admixture compatibility is not affected. Some impact of set controlling components on the strength development is observed.

The most important conclusions are as follows:

- Cements with anhydrite used as a set controlling agent attains the assumed specific surface after longer grinding, as compared to the cements with other set controlling components.
- Initial setting time is the shortest for cement paste with anhydrite.
- At the addition of wastes from the production of drywall gypsum boards the significant lowering of mortar density, resulting from higher air entrainment is observed; consequently, the strength of mortar is reduced.
- The effectiveness of superplasticizer is not affected by the type of set controlling agent.

- Cement z dodatkiem anhydrytu ma najkrótszy czas wiązania.
- Dodatek gipsu z płyty gipsowo-kartonowej powoduje zmniejszenie gęstości zaprawy poprzez większe napowietrzenie i tym samym obniża wytrzymałość.
- Rodzaj regulatora czasu wiązania cementu nie wpłynął na efektywność działania superplastyfikatora.

Literatura / References

1. G. Tzouvalas, N. Dermatas, S. Tsimas. Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders: Part I. Anhydrite, *Cem. Concr. Res.*, 2113-2118 (2004).
2. J. Bensted, Dlaczego jakość gipsu jest ważna dla cementów portlandzkich, *Cement Wapno Beton*, **72**, 4, 183-203, (2005).
3. P. Pichniarczyk, G. Malata, M. Sobala, Opinia naukowo-techniczna dotycząca jakości gipsów syntetycznych z krajowych instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną, opracowana w celu zmiany statusu gipsu syntetycznego z odpadu na surowiec będący substytutem gipsu naturalnego, maj 2004.
4. C. Chandara, K. A. M. Azizli, Z. A. Ahmad, E. Sakai, Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in Portland cement, *Waste management*, **29**, 5, 1675-1679 (2009).
5. Shen, Yan, Jueshi Qian, and Zhiwei Zhang. Investigations of anhydrite in CFBC fly ash as cement retarders, *Constr. Build. Mat.* **40**, 672-678 (2013).
6. M. Ozkul, Hulusi, Utilization of citro-and desulphogypsum as set retarders in Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 1755-1758 (2000).
7. Boncukcuoğlu, Recep, et al. Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production, *Cem. Concr. Res.*, **32**, 3, 471-475 (2002).
8. İ. Akin Altun, Yesim Sert. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 4, 677-680 (2004).
9. M. Collepardi, M. Corradi, G. Baldini, M. Pauri, *Il Cemento*, **75**, 169 (1978).
10. I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, Structure and Performance of Cements's. 250, *Appl. Science Publ.*, London 1983 cytowane z W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2010.
11. I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, Structure and Performance of Cements's. 237, *Appl. Science Publ.*, London 1983 cytowane z W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu 2010.
12. A. Łagosz, J. Małolepszy, S. Garrault, Hydration of tricalcium aluminate in the presence of various amounts of calcium sulphite hemihydrate: Conductivity tests. *Cem. Concr. Res.*, **36**, 6, 1016-1022 (2006).
13. W. Kurdowski, Inne spojrzenie na problem zgodności cementu z superplastyfikatorem, *Cement Wapno Beton*, **77**, 5, 296-304 (2010).
14. F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, *Zement-Kalk-Gips*, **33**, 271 (1980) cytowane z w. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu 2010.
15. K. Gustaw, W. Roszczynialski, Mielenie cementu w młynach minipebs z dodatkiem flotanolu jako środka powierzchniowo czynnego. *Cement Wapno Gips*, **47**, 8-9, 226 (1980).
16. J. Grzymek, K. Gustaw, W. Roszczynialski, Intensyfikacja procesu mielenia cementu przy zastosowaniu odpadowych substancji powierzchniowo czynnych. *Cement Wapno Gips*, **39**, 3, 64 (1972).
17. W. Nocuń-Wczelik, A. Bobrowski, M. Gawlicki, A. Łagosz, *Cement, Metody badań, Wybrane kierunki stosowania*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne 2010.