

Nowa technologia aktywacji granulowanego żużla wielkopiecowego za pomocą wody z produkcji betonu towarowego

New technology of blastfurnace slag activation with recycling water from ready-mixed concrete production

1. Wprowadzenie

W całkowitej emisji CO₂ z działalności przemysłowej na świecie udział przemysłu cementowego wynosi 5%. W związku z tym, że produkcja jednej tony klinkieru portlandzkiego wiąże się z emisją CO₂ wynoszącą 0,7 – 0,9 tony więc zmniejszenie zużycia cementu w przemyśle budowlanym spowoduje poprawę tej sytuacji. Prowadzone są liczne badania mające na celu opracowanie spoiw, które mogłyby zastąpić cement. W związku z dużym zainteresowaniem nowymi rodzajami spoiw w wielu krajach prowadzone były badania nad aktywacją alkaliczną żużli wielkopiecowych z przemysłu metalurgicznego. Przegląd rodzaju aktywatorów i właściwości zaczynów i betonów z żużli aktywowanych alkalicznie (ŻAA), w tym składu hydratów w tych zaczynach, przeprowadzili Bakharov i in. (T. Bakharov i in. 1999).

Reaktywność żużli wielkopiecowych zależy głównie od zawartości szkła, składu chemicznego, stopnia rozdrobnienia i powierzchni właściwej (ACI Committee 226, H. Uchikawa 1986, P.K. Mehta 1989). Shi (C. Shi 1995) badał wpływ różnych aktywatorów alkalicznych na właściwości spoiw gipsowych i potwierdził wyniki wcześniejszych prac (Kühl 1952, Gluhovsky 1981, Małolepszy 1986).

Wang i in. (Wang i in. 1995) podsumowali korzystne i niekorzystne właściwości cementów i betonów z aktywowanych alkalicznie żużli dokonując przeglądu prac badawczych prowadzonych w Anglii, Rosji i Chinach. Przedyskutowano problemy teoretyczne i zagadnienia praktyczne. Wpływ roztworów zasadowych o różnym pH na hydratację żużli wielkopiecowych przedstawili Song i in. (Song i in. 2000).

Cement żużlowy ma małe ciepło hydratacji i dużą odporność na siarczany i wody morskie. Równocześnie popiół lotny jest tradycyjnie stosowany jako dodatek pucolanowy w celu poprawy fizycznych i chemicznych właściwości betonu. W oparciu o te właściwości obu dodatków mineralnych Puertas i in. (F. Puertas i in. 2000) badali wytrzymałość spoiw z popiołów lotnych i żużli aktywowanych alkalicznie.

1. Introduction

In the global CO₂ emissions from whole industrial activity in the world cement industry have reached a 5% level. As with every 1 ton of Portland cement clinker produced, CO₂ emission is in the range of 0.7-0.9 ton, so reducing cement consumption in the building industry will certainly decrease this emission. Several number of researches involving the development of materials that can replace cement have been conducted. Due to the significant interest in new types of binders, researches on the alkali activation of blastfurnace slag from metallurgical industry have also been conducted in many countries. Alkaline activators, the strength behaviors of cementitious constituents, hydration products, and properties of alkali activation slag (AAS) paste and concrete have been studied (T. Bakharev et al., 1999).

The blastfurnace slag hydraulic reactivity depends primarily on its glass phase content, chemical composition, particle size distribution, and surface morphology (ACI Committee 226; H. Uchikawa, 1986; P. K. Metha, 1989). Shi (C. Shi, 1995) studied the variety of alkaline activator influence on slag and confirmed the results of earlier works (Kühl 1952, Gluhovsky 1980 and Malolepszy 1986).

Wang (Wang et al., 1995) summarized the advantageous and disadvantageous properties of alkali-activated slag cement and concrete by reviewing relevant research works in UK, Russia, and China. The practical problems and theoretical questions were then discussed.

Slag cement is characterized by its low hydration heat and high sulfate and water-sea resistance. On the other hand, fly ash has been traditionally used as pozzolanic materials to enhance the physical and chemical properties of concrete. Based on these properties, Puertas (F. Puertas et al., 2000) studied the strength behavior of fly ash and alkali-activated blastfurnace slag binders.

The effects of alkali solutions with different pH on the hydration of blastfurnace slag were reported by Song (Song et al., 2000).

Celem tej pracy było zbadanie właściwości zapraw z żużla wielkopieczowego aktywowanego różnym dodatkiem odpadowej wody z produkcji betonu towarowego (WPBT) i ich porównanie z wzorcową zaprawą z cementu portlandzkiego. Praca miała także na celu stwierdzenie czy WPBT może być stosowana jako aktywator alkaliczny żużla i czy uzyskane w ten sposób spoiwo może zastępować cement w betonie.

2. Materiały i metody

W doświadczeniach stosowano cement portlandzki. Stosowany żużel spełniał wymagania normy ASTM C989. Jego skład chemiczny spełniał wskaźnik aktywności $(CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2$ według DIN EN 15167, który wynosił 1,77. W tabelicy 1 podano skład chemiczny i powierzchnię właściwą żużla.

Table 1 / Tablica 1

COMPOSITION (%) AND PHYSICAL PROPERTIES OF GRANULATED BLASTFURNACE SLAG
SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE WIELKOPIECOWEGO ŻUŻLA GRANULOWANEGO

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Loss on ign.	Specific gravity g/cm ³	Surface area cm ² /g
34.95	17.29	0.69	41.42	3.27	0.03	0.01	2.90	4,900

Table 2 / Tablica 2

COMPOSITION OF SOLID PHASE IN RWRMC, %

SKŁAD FAZY STAŁEJ TWORZĄCEJ ZAWIESINĘ W WODZIE ODPADOWEJ Z PRODUKCJI BETONU TOWAROWEGO

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Insol.	K ₂ O	Na ₂ O	Loss on ign.
21.53	4.04	2.78	36.7	2.03	5.03	10.67	0.23	0.05	2.5

Table 3 / Tablica 3

THE MIX PROPORTIONS OF MORTAR USED IN THIS EXPERIMENT

SKŁAD MIESZANKI DO WYTWARZANIA ZAPRAW

Mortar	W/B	Weight, g			
		W	Binder		S
			C	GGBFS	
Control	0.5	1000	2000	-	6000
R01		1000(1%)	0	2000	
R03		1000(3%)			
R05		1000(5%)			
R07		1000(7%)			
R10		1000(10%)			

* W: Water, B: Binder (C or GGBF), GGBF: Ground Granulated Blast Furnace Slag, C: Cement, S: Fine aggregate (Sand)

* W: woda, B: spoiwo złożone z cementu lub aktywowanego żużla, GGBF – zmielony, granulowany żużel wielkopieczowy, C – cement, S – piasek

Table 4 / Tablica 4

THE pH MEASUREMENT OF RWRMC

ZMIERZONE pH ODPADOWEJ WODY (ZAWIESINY)

RWRMC	R01	R03	R05	R07	R10
pH	12.0	12.1	12.5	12.5	12.7

The objective of this work was to compare the properties of reference Portland cement mortar and of activated blastfurnace slag (ABS) mortar cast with various additions of recycling water from ready-mixed concrete (RWRMC). The goal of this work was also to determine if RWRMC is suitable as an alkali activator of slag and produced binder can replace cement in concrete.

2. Materials and methods

Portland cement was used in this investigation. The blastfurnace slag fulfilled the requirement of ASTM C 989. Its chemical composition was giving the basicity formula $(CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2$ equal 1.77 (DIN EN 15167). Table 1 shows the chemical composition and specific surface area of the blastfurnace slag. The fine aggregate was mixed with river sand and crushed aggregate giving density 2.55 g/cm³ and absorption ratio of 1.24%. RWRMC from

ready-mixed concrete production was mixed for 24 hours by an agitator before using as mixing water for blastfurnace slag activation. Table 2 shows the content and chemical composition of solid phase in RWRMC. These material consisted of suspensions obtained from washing both the agitator truck drum and the mixer or hopper of B/P. The content of solid phase in RWRMC, determined in a series of 30 RWRMC samples, has shown that in the majority of cases this content was in the range from 5 to 10% by mass. Figure 1 shows the relation between the RWRMC weight and concentration of solid phase and its regression line. In our experiments we use samples of RWRMC containing 1, 3, 5, 7, and 10% of the solid phase.

A reference batch from Portland cement was evaluated and compared with ABS mortars activated with RWRMC. Table 3 shows the mix proportions of the mortars used in this experiment with RWRMC containing different concentration of solid phase (1, 3, 5, 7, and 10%). These mortars were designed as R01, R03, R05, R07, and R10, respectively (Table 3).

The pH value of all used RWRMC samples, used as mixing water was measured and the results are presented in Table 4. All pH values were over 12. For microstructure observation SEM was used and qualitative phase composition was determined using XRD. Before XRD analysis the samples of cement paste were dried in normal temperature. For SEM analysis mortar samples were cut into 5x5x5 mm

Kruszywo drobne zmieszano z piaskiem rzecz-
nym i łamanym kruszywem uzyskując gęstość
średnią wynoszącą 2,55 g/cm³ i wodożądność
1,24%.

WPBT z produkcji betonu towarowego miesza-
no przez 24 h przed jej użyciem jako wodę za-
robową do aktywacji żużla. W tabelicy 2 podano
skład chemiczny fazy stałej zawartej w WPBT.
Zawiesina ta powstała z płukania samochodów
cystern używanych do transportu mieszanki
oraz mieszarek i zbiorników stosowanych
w trakcie produkcji mieszanki betonowej. Za-
wartość fazy stałej w WPBT, oznaczona na 30
próbkach zawiesiny, wykazała że w większo-
ści przypadków jest ona zawarta w zakresie
od 5 do 10% mas. Na rysunku 1 pokazano za-
leżność zawartości fazy stałej od jednostkowej
masy WPBT i znaną linię regresji. W do-
świadczeniach stosowano WPBT zawierającą
1, 3, 5, 7 i 10% fazy stałej.

Zbadano właściwości wzorcowej zaprawy z ce-
mentu portlandzkiego i porównano z zaprawa-
mi uzyskanymi z ŻAA aktywowanymi za pomo-
cą WPBT. W tabelicy 3 podano składy zapraw
stosowanych w doświadczeniach z żużli akty-
wowanych WPBT z zawartościami fazy stałej
podanymi wcześniej. Zaprawy te oznaczono
kolejno R01, R03, R05, R07 i R10.

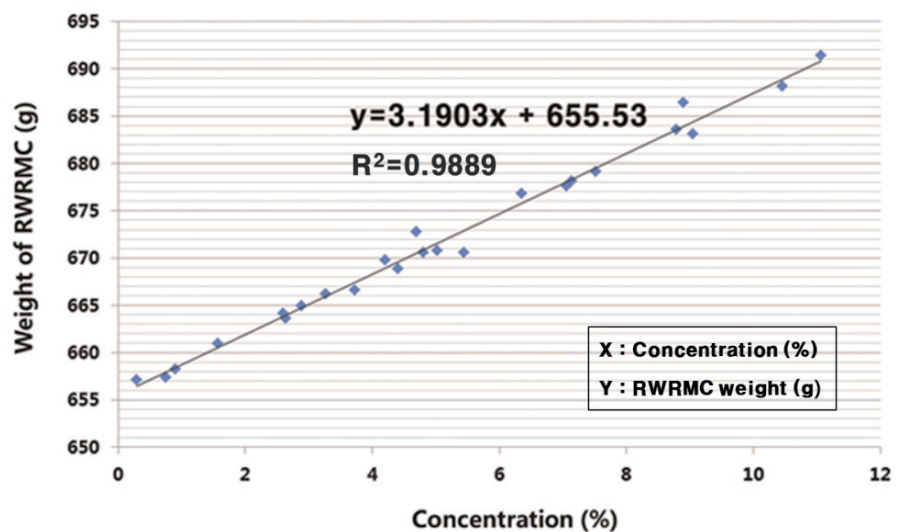
Oznaczono pH wszystkich próbek WPBT, sto-
sowanych jako woda zarobowa, a uzyskane
wartości, utrzymujące się na poziomie więk-
szym od 12, podano w tabelicy 4.

Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono za
pomocą elektronowego mikroskopu skaningo-
wego, a jakościowy skład fazowy oznaczono
rentgenograficznie. Próbkę przeznaczoną do
tej analizy suszono w temperaturze pokojo-
wej. Do obserwacji mikroskopowych prepara-
ty uzyskano z próbek pociętych do wymiarów 5x5x5 mm. Zaczyn
cementowy przed tymi obserwacjami dojrzał trzy dni w warun-
kach laboratoryjnych.

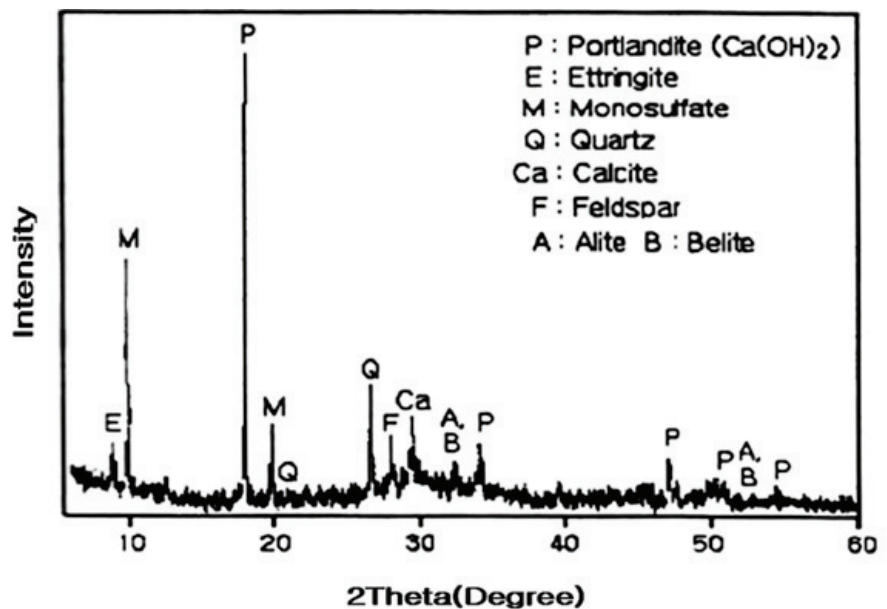
Czas wiązania i wytrzymałość na ściskanie próbek mierzono zgo-
dnie z normą ASTM C109. Natomiast pomiar skurczu wykonywano
na trzech próbkach zaprawy, o wymiarach 40x40x160 mm i pro-
wadzono je zgodnie z normą ASTM C596.

3. Wyniki i ich omówienie

Pomiary pH próbek WPBT wykazały ich alkaliczność i potwierdzi-
ły możliwość jej stosowania jako zasadowego aktywatora (tabli-
ca 5). Wyniki te potwierdziły dodatkowo badania rentgenograficz-



Rys. 1. Skład fazy stałej w zawieszynie i masa objętościowa WPBT
Fig. 1. Solid phase concentration in sludge and RWRMC weight



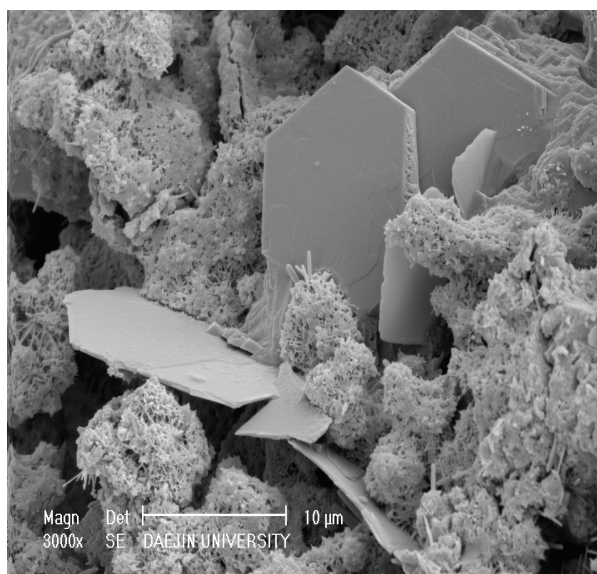
Rys. 2. Dyfraktogram fazy stałej tworzącej zawieszinę
Fig. 2. X-ray pattern of sludge solid phase

sized specimens. Cement pastes before SEM observation were
cured three days.

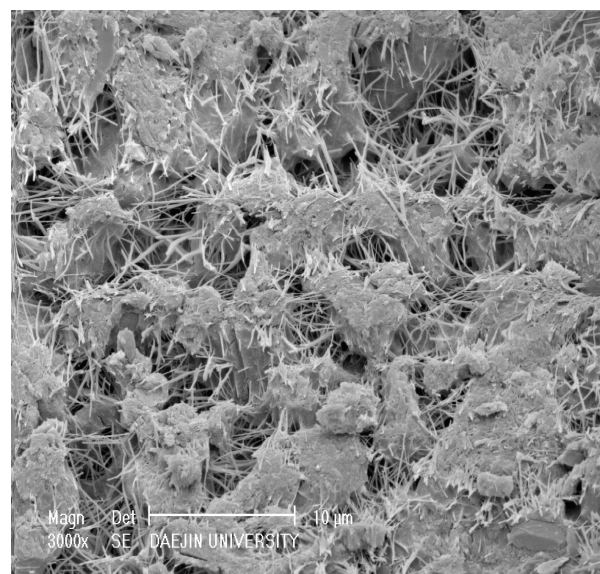
Setting time and compressive strength of samples were measured
according to ASTM C109. For drying shrinkage measurement of
mortars three specimens 40x40x160 mm³ were used and tested
according to ASTM C 596.

3. Results and discussion

The results of pH measurements of RWRMC have shown that
they were over 12 and confirmed the possibility of their use as
slag alkaline activator (Table 5). These results were additionally
confirmed by XRD which has shown the high content of portlandite
and some relicts of alite and belite (Fig. 2).



control mortar



(b) ABSF mortar

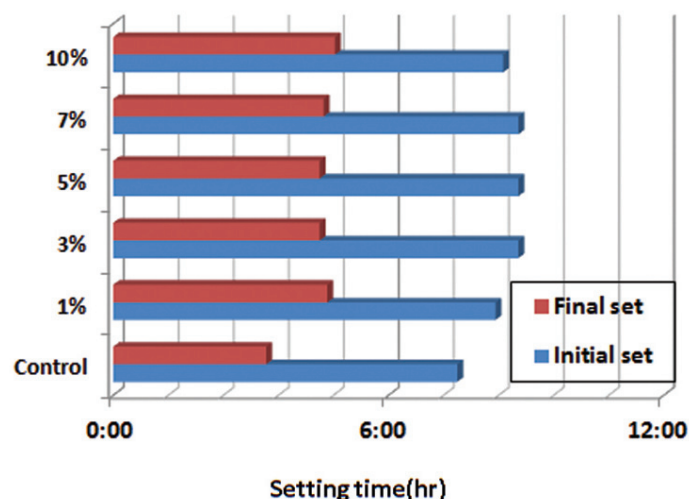
Rys. 3. Mikrofotografie zapraw

Fig. 3. Micrograph of the mortars

ne, które wykazały, że ta zawiesina zawiera portlandyt i relikty alitu oraz belitu (rysunek 2).

Obserwacje mikrostruktury zapraw żużlowych potwierdziły postęp procesu hydratacji żużla, pojawiły się bowiem nowe hydraty, a mianowicie ettringit i wzrosła zawartość portlandytu. Potwierdzono także obecność zbitą fazę C-S-H, co pokazano na rysunku 3. Ta ostatnia faza jako amorficzna nie mogła zostać wykryta rentgenograficznie. Stwierdzono także, że różnice pomiędzy aktywowanymi za pomocą WPBT, o różnej zawartości fazy stałej były minimalne. Te wyniki stanowią dowód, że WPBT jest dobrym aktywatorem żużla, którego hydratacja rozpoczyna się wcześniej.

Czas wiązania wszystkich zaczynów żużlowych (rysunek 4) jest tylko nieznacznie dłuższy od spotykanych dla cementów normowych. Nie ma także praktycznie różnic w przebiegu tego procesu w przypadku próbek z dodatkiem aktywatora, o rosnącej zawartości fazy stałej.



Rys. 4. Czas wiązania zaczynów

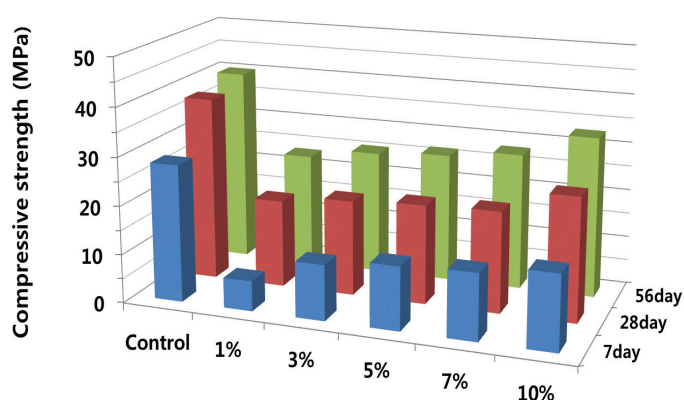
Fig. 4. Setting time of pastes

The microstructure analysis of slag mortar revealed the advancement of hydration process consisting in new phases formation, namely ettringite and portlandite. Also compact C-S-H phase was found, which is shown in micrograph (Fig. 3). The last one as amorphous was not found by XRD method. Also the differences between the samples activated with RWRMC containing all increasing amount of solid phase is negligible. It is the proof that the RWRMC is a good activator of slag, which hydration starts early.

Setting time of all pastes (Fig. 4) is only a little longer than can be found for standard cements. There are practically no differences between the samples with activator containing increasing amount of solid phase.

Also the compressive strength measured according to ASTM 109, is relatively high for all mortars, however, is increasing for samples with RWRMC containing higher amount of solid phase i.e. in the sequence R01 to R10. Especially the strength after long hardening period equal 56 days is high. It can be stated that RWRMC activation is very effective and the hydraulic properties of slag is adequate. The results of compressive strength of mortars are shown in Figure 5. It should be noted that mortar R10 strength reached about 80% of reference sample from Portland cement after 28 days of hardening. After 28 days till 56 days all slag developed over 30% of strength.

The results of drying shrinkage measurement of ABS mortars are shown in Figure 6. The drying shrinkage of R01 and R03 mortars were close to that of Portland cement sample. However, R05 to R10 shrinkage was much higher in comparison to that of the control samples after two and till seven days. It is in accordance with Mehta results (P. K. Mehta et al., 2006) which found that mortars with high slag content have higher shrinkage. Taking drying shrinkage into consideration, the RWRMC should be limited to the sludge containing 3% of solid phase. This is the reason for the loss of



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw
Fig. 5. Compressive strength of mortars

Także wytrzymałość na ściskanie (tablica 5), oznaczana zgodnie z normą ASTM C109, jest stosunkowo znaczna dla wszystkich próbek, jednak wzrasta w przypadku próbek z aktywowanych zawieszin z rosnącą zawartością fazy stałej, to znaczy w kolejności od R01 do R10. Szczególnie wytrzymałość próbek po dłuższym okresie hydratacji, to znaczy po 56 dniach jest duża. Potwierdza to wcześniejsze stwierdzenia o dobrej jakości aktywatora i dodatkowo o dobrych właściwościach hydraulicznych żużla. Jest godne podkreślenia, że wytrzymałość zaprawy R10, osiągnęła około 80% wytrzymałości zaprawy referencyjnej z cementu portlandzkiego po 28 dniach twardnienia. W okresie pomiędzy 28 i 56 dniem wytrzymałość wszystkich zapraw żużlowych wzrosła o ponad 30%.

Pomiary skurczu zapraw żużlowych pokazano na rysunku 6. Skurcz zapraw R01 i R03 był bliski skurczowi zaprawy referencyjnej z cementu portlandzkiego. Jednak, skurcz zapraw od R05 do R10 był znacznie większy w porównaniu do próbek referencyjnych i to w całym okresie pomiarowym od dwóch do siedmiu dni. Zgadza się to z wynikami Mehty (P.K. Mehta i in. 2006), którzy stwierdzili, że zaprawy z dużą zawartością żużla mają większy skurcz. Przy uwzględnieniu skurcz suszenia należałoby ograniczyć stosowanie aktywatora do zawieszin zawierających tylko 3% fazy stałej. Jest to równocześnie powód utraty płynności przez zaprawy z aktywatorem o większej zawartości fazy stałej oraz większego skurczu, pomimo lepszego wypełnienia pustek w betonie.

4. Posumowanie

W oparciu o uzyskane wyniki doświadczalne można wyciągnąć następujące wnioski:

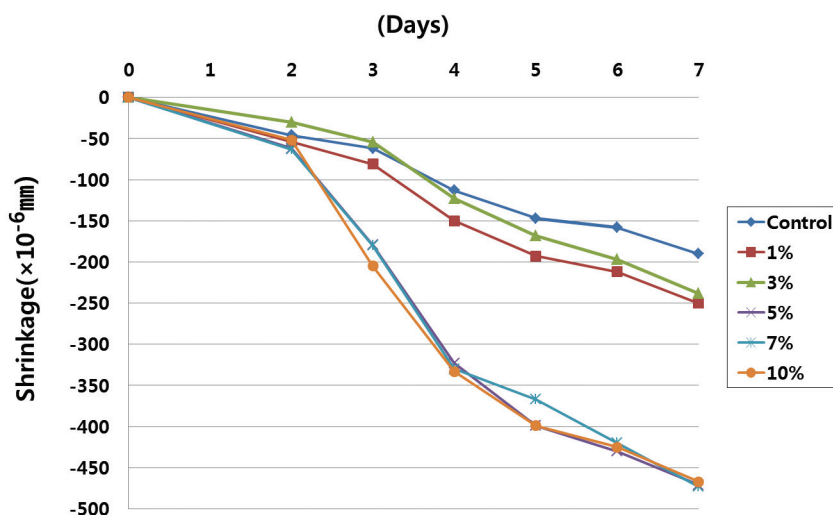
1. Odpadowa woda z produkcji betonu towarowego (WPBT) jest dobrym aktywatorem granulowanego żużla wielkopieczowego,
2. pH WPBT ma wystarczającą zasadowość i może być stosowana jako zasadowy aktywator, niezależnie od zawartości fazy stałej,

fluidity due to the use of RWRMC, and for the stronger effect of drying shrinkage compared to the filling effect of voids in concrete.

4. Summary

On the basis of this study results the following conclusions can be drawn:

1. RWRMC is suitable for activation of blastfurnace slag,
2. The pH of RWRMC is sufficiently high alkaline for use as an alkaline activator, irrespective of the solid phase concentration in sludge.
3. Setting time of slag paste with RWRMC activator was close to the standard Portland cement. No correlation between the setting time and solid phase concentration in RWRMC was found.
4. The compressive strength of all the ABS mortars was in the range of 55-80%, after 28 days compared to the strength of Portland cement mortar. The significant increase of AAS mortars strength was found after 56 days of curing. This increase can be listed in the sequence R01-R10, thus in relation to the content of solid phase in RWRMC.
5. The drying shrinkage of AAS mortars R01 and R03 was similar to Portland cement, whereas those activated with RWRMC of higher solid phase content i.e. equal 5, 7, and 10% showed higher shrinkage. Considering the results of drying shrinkage measurements for slag activation the RWRMC with solid phase content up to 3% should be used.



Rys. 6. Skurcz suszenia zapraw w funkcji stężenia fazy stałej w WPBT

Fig. 6. Drying shrinkage of mortars in dependence on the concentration of solid phase in RWRMC

Acknowledgement

This research was supported by the Nuclear Power Technology Development Project, "Development of the Advanced Technology of Nuclear Power Plant Structures Quality on Performance Improvement and Density Reinforcement" (No. 201016101004L).

3. Czas wiązania zaczynów żuźlowych aktywowanych za pomocą WPBT są zbliżone do spotykanych dla cementów portlandzkich. Nie znaleziono korelacji pomiędzy zawartością fazy stałej w zawieszynie, a czasem wiązania zaczynów ,
4. Wytrzymałość na ściskanie wszystkich zapraw żuźlowych, po 28 dniach twardnienia, leżała w zakresie od 55 do 80% wytrzymałości referencyjnej zaprawy z cementu portlandzkiego. Znaczny przyrost wytrzymałości tych zapraw następował po 56 dniach dojrzewania. Ten wzrost był zgodny z powiększeniem zawartości fazy stałej w zawieszynie, a więc układał się w szereg R01 – R10,
5. Skurcz suszenia zapraw żuźlowych R01 i R03 był zbliżony do skurczu próbek z cementu portlandzkiego, natomiast zaprawy zawierające zawieszinę z większą ilością fazy stałej to znaczy 5, 7, i 10% wykazywały większy skurcz. Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów skurczu należy stosować do aktywacji żuźła wodę odpadową zawierającą fazę stałą w ilości nie przekraczającej 3%.

Podziękowanie

Badania były wspierane finansowo przez Nuclear Power Technology w ramach Projektu: „Rozwój zaawansowanych technologii i jakości konstrukcji w elektrowniach jądrowych”.

Literatura / References

1. ACI Committee 226. ACI Manual of Concrete Practice. 226.1R., pp. 1–16 (1989).
2. Y. Arai, Materials Chemistry of Cement. Pressed by Chonnam National University. Korea. pp. 155-202 (1998).
3. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. B. Cheng, Alkali activation of Australian slag cements. Cem. Con. Res. pp. 113-120 (1999).
4. DIN EN 15167. Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout.
5. V. D. Gluhovsky, G. S. Rostoisikaia, G.V. Rumina, Silicates Ind., **48**, 197 (1983).
6. J. W. Ko, Low Carbon, Geopolymer Concrete Technology. Jour. Kor. Rec. Cons. Reso. Ins., **6**, 3. p. 18 (2011).
7. H. Kúhl, Zement Chemie, Verlag Technik, Berlin 1952.
8. KS F 4009, Ready-mixed concrete.
9. J. Malolepszy, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. IV, p. 104, Rio de Janeiro 1986.
10. P. K. Metha, Paulo J. M. Monteiro, Concrete Microstructure, Properties, Materials. The McGraw-Hill Companies, Inc. pp. 99-105 (2006).
11. P. K. Metha, Presented at the 3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim, Norway, pp. 1-43 (1989).
12. S. Mindess, J. F. Young, D. Darwin, Concrete. Pearson Education, Inc. pp. 193-220 (2003).
13. F. Puertas, S. MartóÁnez-RamóÁrez, S. Alonso, T. VaÁzquez, Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behavior and hydration products., Cem. Con. Res. pp. 1625-1632 (2000).
14. C. Shi, L. D. Robert, Chemical Activation of Lime-Slag Blends, ACI SP 153-61, pp. 1165-77 (1995).
15. S. Song, D. Sohn, H. M. Jennings, T. O. Mason, Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag, Jour. Mater. Sci., pp. 249-257 (2000).
16. H. Uchikawa, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Vol. 3, p. 249 (1986).
17. S. D. Wang, X. C. Pu, K. L. Scrivener, P. L. Pratt, Alkali-activated slag cement and concrete; a review of properties and problems, Adv. Cem. Res., pp. 93-102 (1995).