

Skład fazowy zaczynów żużlowych aktywowanych alkaliami

Pastes phase composition of alkali activated slag

1. Wprowadzenie

W grupie spoiw zawierających granulowany żużel wielkopiecowy, oprócz powszechnie stosowanych cementów hutniczych i portlandzkich żużlowych, od kilkudziesięciu lat rośnie znaczenie tak zwanych spoiw żużlowo-alkalicznych nie zawierających klinkieru portlandzkiego (1-5).

Spoiva żużlowo-alkaliczne są mieszaninami mielonego żużla oraz aktywatora alkalicznego, wprowadzonego w procesie mielenia żużla lub (zdecydowanie częściej stosowane rozwiązanie) dodawanego w trakcie mieszania składników zaczynu, zaprawy lub betonu. Poza klasycznymi rozwiązaniami, w których stosuje się alkaliczną aktywację granulowanego żużla wielkopiecowego, znane są również technologie wykorzystujące inne żużle o wysokim stopniu zeszklenia (na przykład żużle pomiedziowe, granulowany żużel fosforowy) (3). Założenia alkalicznej aktywacji granulowanych żużli wielkopiecowych zostały przedstawione przez Kühla (6) już w roku 1907, a następnie rozwinięte przez Purdona (7) w roku 1940. Badania te nie doprowadziły jednak do przemysłowego zastosowania tej metody i dopiero prace Głuchowskiego (1, 8) stworzyły podstawy do rozwoju technologii spoiw żużlowo-alkalicznych. Jego prace z lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku rozwinęły technologię bezklinkierowych spoiw żużlowo-alkalicznych i doprowadziły do fazy produkcji przemysłowej (8).

Stosunkowo małe zużycie energii w procesie produkcji tych spoiw, ich duża wytrzymałość oraz bardzo dobra odporność korozyjna powodują, że spoiwa żużlowo-alkaliczne stały się w ostatnich latach atrakcyjnym obszarem badawczym z wieloma już bardzo ciekawymi zastosowaniami praktycznymi (2, 3, 5). Zainteresowanie spoiwami żużlowo-alkalicznymi wzrasta bardzo wyraźnie w latach dziewięćdziesiątych minionego stulecia. Zakrojone na wielką skalę badania podjęto między innymi w USA, Kanadzie, Holandii, Australii – okazało się bowiem, że materiały te mogą odegrać istotną rolę w procesie utylizacji wielu uciążliwych odpadów przemysłowych.

Pomimo tego, że spoiwa żużlowo-alkaliczne są już przedmiotem licznych publikacji, w dalszym ciągu ustalenie składu fazowego hydratyzujących zaczynów żużlowo-alkalicznych rodzi wiele trudności wynikających z amorficznej postaci produktów. Liczne badania pozwalają stwierdzić, że niezależnie od użytego aktywatora alkalicznego głównym produktem hydratacji są uwodnione krzemiany wapniowe (C-S-H) o małym stosunku C/S, stanowiące nawet 70% objętości wszystkich produktów hydratacji. Faza ta w przypadku spoiw żużlowo-alkalicznych jest amorficzna nawet po długich okresach dojrzewania i zazwyczaj ma postać zbitego żelu (typ IV fazy C-S-H według klasyfikacji Diamonda) (2, 9-11).

1. Introduction

Within the group of binding materials that includes granulated blast-furnace slag, and the predominant metallurgical cements and Portland slag cements, the importance of so-called alkali activated slag (AAS) has been increasing over the past few dozen years (1-5).

Alkali activated slag is mixes of ground slag and the alkali activator which is introduced during the slag grinding - or (a method applied more frequently) during the mixing of paste, mortar or concrete components. Apart from classical solutions, which are based on the alkaline activation of granulated blast-furnace slag, there are also production technologies utilising other slags with a high degree of vitrifications (e.g. post-copper slags, granulated phosphoric slag) (3). The back ground of the alkaline activation of granulated blast-furnace slags as presented by Kühn (6) as early as in 1907, and subsequently developed by Purdon (7) in 1940. This research did not, however, results in the industrial application of the above method; the foundations for the development of slag-alkaline binding material production technologies were developed in Głuchowski's works (1, 8). His works, published in the nineteen fifties and sixties, helped to advance the production technology of clinkerless slag-alkaline binding materials and led to the industrial production stage (8).

In recent years, a relatively small energy consumption required for the production of slag-alkaline binding materials, as well as their considerable strength and excellent corrosion resistance, have made them a very attractive subject of research, resulting in the development of numerous interesting practical applications (2, 3, 5). The large-scale research started among others in the USA, Canada, the Netherlands, and Australia – it turned out that these materials may play a significant role in the process of utilising numerous noxious industrial waste.

Although alkali activated slag binders have already been the subject of many papers, the description of the phase composition of hydrating slag-alkaline pastes gives rise to numerous difficulties resulting from the amorphous form of products. Numerous research projects have shown that irrespective of the alkaline activator used, the main product of hydration is hydrated calcium silicate (C-S-H) with a low C/S ratio, which comprise as much as 70% of the volume of all hydration products. For alkali activated slag binders, this numerous binders phase remains amorphous even after long maturing periods and usually has the form of a compact gel (type IV of the C-S-H phase according to Diamond's classification) (2, 9-11).

W hydratyzujących zaczynach stwierdzono także obecność C_4AH_{13} (faza typu AFm), C_2ASH_8 oraz hydrotalkitu. W dalszym ciągu występują rozbieżności dotyczące możliwości występowania wśród produktów hydratacji zeolitów. Głuchowski (1, 6), Krivenko (3) i Davidovits (12) wielokrotnie wskazywali na obecność natrolitu, analcymu i innych tego typu minerałów w hydratyzujących zaczynach żużlowo-alkalicznych. Nie znalazło to potwierdzenia w badaniach prowadzonych przez Wanga i Scrivener (9). Ostatnie badania (13) wykazują, że do utworzenia zeolitów niezbędny jest odpowiedni skład chemiczny żużla lub jego modyfikacja dodatkami, co prowadzi do utworzenia układu o relatywnie wysokim stosunku Al/Si i odpowiednio niskim Ca/Si. Procesowi tworzenia się zeolitów sprzyjają warunki podwyższonego ciśnienia i temperatury. Znalazło to potwierdzenie w pracach Brylickiego, Małolepszego i Dei (14).

2. Część doświadczalna

W celu możliwie pełnego scharakteryzowania właściwości zaczynów żużlowo-alkalicznych przeprowadzono badania dwóch rodzajów przemysłowych granulowanych żużli wielkopieczowych aktywowanych Na_2CO_3 , szkłem wodnym sodowym lub NaOH. Żużle zastosowane w badaniach znacznie różniły się zawartością Al_2O_3 i MgO, co w istotny sposób wpływa na ich aktywność hydrauliczną. Właściwości żużli przedstawiono w tabelicy 1.

Żużle aktywowano 5% dodatkiem Na_2CO_3 , 15% dodatkiem szkła wodnego o $M_k = 1,5$ lub 5-molowym roztworem NaOH (27% dodatku). Badano właściwości zaczynów po 2 i po 28 dniach naturalnego dojrzewania ($20 \pm 2^\circ C$, $RH \geq 95\%$). Dodatkowo badano zaczyny poddawane obróbce hydrotermicznej ($180^\circ C$, 24 h).

W dalszej części artykułu użyto następujących oznaczeń:

ZA, ZK – rodzaj żużla, NC – aktywacja węglanem sodu, SW – aktywacja szkłem wodnym, 5M – aktywacja 5-molowym roztworem NaOH, 2, 28 – czas naturalnego dojrzewania próbek, H – próbki poddane obróbce hydrotermicznej.

Dla określenia składu mineralnego zaczynów w przeprowadzonych badaniach zastosowano następujące techniki: mikroskop ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), spektroskopię w podczerwieni oraz magnetyczny rezonans jądrowy.

Skaningowa mikroskopia elektronowa w środowisku naturalnym

Obserwacje zaczynów żużlowych prowadzone z zastosowaniem techniki mikroskopowej ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) mają bardzo ważną zaletę wynikającą z możliwości stosowania bardzo „płytkiej” próżni, co między innymi pozwala na obserwację próbek w początkowych stadiach hydratacji. Metodą tą badano próbki zaczynów żużlowych (żużel ZK) aktywowanych Na_2CO_3 lub szkłem wodnym sodowym. Obserwacje prowadzono po 20 minutach, po 6 i 24 godzinach i po 90 dniach hydratacji. Przeciętne obrazy mikrostruktury uzyskane tą techniką pokazano na rysunkach 1 i 2.

Furthermore, the presence of C_4AH_{13} (AFm type phase), C_2ASH_8 and hydrotalcite in hydrating pastes has also been confirmed. There are still certain discrepancies concerning the possibility of appearance of zeolites among the products of hydration. Głuchowski (1, 6), Krivenko (3) and Davidovits (12) have pointed out on numerous occasions the presence of natrolite, analcime and other similar minerals in hydrating slag-alkaline pastes. This has not been confirmed by the research conducted by Wang and Scrivener (9). The most recent research (13) indicates that the formation of zeolites requires the appropriate chemical composition of slag or the modification of the bath by additives which leads to a system with a relatively high Al/Si ratio and a correspondingly low Ca/Si ratio. The process of zeolite formation is facilitated by conditions of increased pressure and temperature. This has been confirmed by the works of Brylicki, Małolepszy and Deja (14).

2. Experimental

In order to enable a comprehensive presentation of the properties of AAR pastes, we have carried out the research of two types of industrial granulated blast-furnace slag activated by Na_2CO_3 , sodium water glass or NaOH. The slags used in the research differed considerably as regards Al_2O_3 and MgO content, which exerted a significant influence on their hydraulic activity. The properties of slags have been presented in Table 1.

Tablica 1/Table 1

WŁAŚCIWOŚCI GRANULOWANYCH ŻUŻLI WIELKOPIECOWYCH.
PROPERTIES OF GRANULATED BLAST-FURNACE SLAGS.

Rodzaj żużla Type of slag	Skład chemiczny, % mas. Chemical composition, % by mass						Zawartość fazy szklistej Glass content %	Powierzchnia właściwa Specific surface m^2/kg
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O _{eq}		
ZA	35,28	40,02	12,89	8,23	0,23	1,14	95	475
ZK	38,73	45,90	8,18	4,33	0,90	1,22	90	410

Slags were activated by a 5% addition of Na_2CO_3 , a 15% addition of water glass with $M_k = 1.5$, or a 5 M NaOH solution (27% addition). The properties of pastes were examined after 2 and 28 days of curing in natural conditions ($20 \pm 2^\circ C$, $RH \geq 95\%$). Additionally, pastes after heat treatment were also examined ($180^\circ C$, 24 h).

Therefore in the present paper, we have used the following designations:

ZA, ZK – type of slag; NC – activation by sodium carbonate, SW – activation by water glass, 5M – activation by a 5-mole NaOH solution; 2, 28 – time of curing samples in natural conditions, H – samples subjected to heat treatment.

In our research, the mineral composition of hydrating pastes was determined by means of the following techniques: microscope ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), infrared spectroscopy and magnetic nuclear resonance.

Environmental Scanning Electron Microscopy

Examinations of slag pastes by ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) technique ensure the most significant ad-

