REA-gipsz adagolással készült cementek reológiai és kötési tulajdonságai*

Papp Krisztina – Jankó András
CEMKUT Kft.

Bevezetés

A hazai cementiparban az utóbbi időben egyre nagyobb mennyiségben használják cement-kötésszabályozó anyagként a széntüzelésű erőművek füstgázainak kén-telenítésekor keletkező gipszet, az ún. REA-gipszet. Vizsgálataink szerint a REA-gipsz főkomponensét képező *kalcium-szulfát-dihidrát* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hőhatásra végbemenő vízvesztési folyamatai – melyek részben az üzemi cementmalomban is lejátszódnak – és ezzel összefüggésben *oldódási tulajdonságai* eltérnek a természetes gipszkőétől, ami hatással van a cementek, illetve a belőlük készült habarcsok, betonok stb. reológiai és kötési tulajdonságaira.

Vizsgálataink elsődleges célja volt annak tanulmányozása, hogy a REA-gipsz, valamint a természetes eredetű CaSO_4 -tartalmú cement-kötésszabályozó anyagok (gipszkő, anhidrites gipszkő, anhidrit) hogyan befolyásolják a különböző kémiai-ásványi összetételű, ill. szövetszerkezetű klinkerekből készült cementek *reológiai és kötési tulajdonságait*.

A REA-gipsz keletkezése és minősége

A hazai cementgyárak 2001 óta használnak cement-kötésszabályozóként a Mátrai Erőmű Rt.-ből származó REA-gipszet.

A REA-gipsz a széntüzelésű hőerőművek füstgázainak nedves (mészköves) mosóeljárással történő kén-telenítésekor keletkező melléktermék. A kén-telenítés során lezajló kémiai folyamatokat az 1. ábra szemlélteti.

A portalaníttott, nagy tisztaságú füstgázokat az *abszorberben* kén-telenítik, ahol a füstgázokkal szemben kalcium-karbonát- (CaCO_3) tartalmú vizes szuszpenziót permeteznek be. A abszorpciós folyadék a füstgázokban lévő *kén-dioxidot* (SO_2) felveszi, így *kalcium-szulfit* ($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) keletkezik, mely *oxidációs levegő* hozzáadásával *kalcium-szulfát-dihidrát* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) alakul át. A kalcium-szulfát-dihidrát szuszpenzió formájában az abszorber alján gyűlik össze, melyből centrifugák és szűrők segítségével nyerik ki a finom szemcsészetű, nedves terméket.

1. ábra. A füstgáz-kén-telenítés folyamata

A REA-gipsz minőségével, cement-kötésszabályozóként való alkalmazhatóságával stb. a CEMKUT Kft.-ben mélyrehatóan foglalkoztunk [1].

E vizsgálatokból, kutatásokból levont fontosabb megállapítások a következők:

- a REA-gipsz nedvességtartalma nagyobb, mint a természetes gipszkőé;
- a REA-gipsz por alakú, cementnél durvább szemcsészetű anyag;
- a kalcium-szulfát-dihidrát- ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tartalom a REA-gipszben jelentősen nagyobb, mint a hazai cementiparban használt természetes gipszkőfajtáké;
- a REA-gipsz nagyobb hőmérsékleten, ill. szélesebb hőmérsékleti intervallumban veszíti el kristályvizét, mint a természetes gipszkövek. A vízvesztési folyamatok során a *dihidrát* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) *félhidráttá* ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), majd *oldható anhidritté* (CaSO_4 (III)) alakul át.

A CaSO_4 különböző módosulatai különböző oldhatósággal rendelkeznek:

* 2004. október 18–20. között a Tihanyban rendezett XXI. Cementipari Konferencián elhangzott előadás nyomán.

1a és 1b ábra. K1 jelű klinker

$C_3A = 6,76 \text{ m/m}\%$; vízzoldható K_2O és $Na_2O = 0,51$ ill. $0,04 \text{ m/m}\%$

1c és 1d ábra. K2 jelű klinker

$C_3A = 9,28 \text{ m/m}\%$; vízzoldható K_2O és $Na_2O = 0,53$ ill. $0,06 \text{ m/m}\%$

Mivel a kalcium-szulfát különböző módosulatainak oldhatósága, illetve oldódási sebessége különböző, így várható, hogy a cement reológiai és kötési tulajdonságaira gyakorolt hatása is különböző lesz.

Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek

A vizsgálatokhoz kétféle üzemi klinkert (**K1** és **K2** jelű) használtunk, melyek kémiai-ásványi összetételükben – főleg C_3A -tartalmukban és szövetszerkezetükben – különböztek egymástól.

A vizsgálatokhoz felhasznált **K1** jelű klinker szövetszerkezete az 1a és 1b, a **K2** jelű klinker szövetszerkezete az 1c és 1d ábrákon látható.

Látható, hogy a **K1** jelű klinker alitkristályai kisméretűek, „fűrészfogas”, bomlott kristályszélűek, méreteloszlásuk szórt, ami lassú hűtés vagy túl nagy égetési hőmérséklet következménye is lehet. A klinkerben a C_3A tömörszerű, szabálytalan alakú kristályok formájában van jelen a kis mennyiségű „köztes fázisban”.

A **K2** jelű klinkerben az alitkristályok nagyobb méretűek, a kristályok széle „éles” (egyenes), méreteloszlásuk és elhelyezkedésük egyenletesebb, mint a **K1** jelű klinkerben. A klinkerben a „köztes fázis” mennyisége nagyobb, a benne lévő C_3A kristályok sötét, „cirmos jellegű”, mikrokristályos alakzatok.

A két klinkerből különböző típusú, különböző mennyiségű cement-kötésszabályozó anyagok, illetve azok keverékeinek adagolásával laboratóriumi golyósmalomban együttörléssel kb. $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületű cementeket állítottunk elő, melyeket reológiai vizsgálatnak vetettünk alá. A cement-kötésszabályozó anyagokat, ill. keverékeiket olyan mennyiségben adagoltuk a klinkerhez, hogy a cement SO_3 -tartalma $\sim 3,5 \text{ m/m}\%$ legyen.

A **K1** jelű klinkerhez adagolt cement-kötésszabályozók, ill. keverékek: rudabányai anhidrites gipszkő; REA-gipsz; $60 \text{ m/m}\%$ anhidrites gipszkő + $40 \text{ m/m}\%$ REA-gipsz; $50 \text{ m/m}\%$ anhidrites gipszkő + $50 \text{ m/m}\%$ REA-gipsz; $30 \text{ m/m}\%$ anhidrites gipszkő + $70 \text{ m/m}\%$ REA-gipsz.

A **K2** jelű klinkerhez adagolt cement-kötésszabályo-

zók, ill. keverékek: rudabányai anhidrites gipszkő; természetes anhidrit; REA-gipsz; 50 m/m % természetes anhidrites gipszkő + 50 m/m % REA-gipsz; 50 m/m % természetes anhidrit + 50 m/m % REA-gipsz.

A fent leírt módon előállított cementek, illetve cementpépek *reológiai* (folyási) tulajdonságainak összehasonlító vizsgálatát *RHEOTEST 2* rotációs viszkoziméterrel végeztük.

Bevezetésül néhány szó a reológiai vizsgálatokról általában [3].

A szilárd anyagokban, folyadékokban és szuszpenziókban az anyag mechanikai viselkedését, azaz az alakváltozást okozó erő (az anyagban ébredő feszültség) és az idő közötti összefüggést a *reológia* vizsgálja. Az alakváltozás lehet rugalmas deformáció, folyás vagy rugalmas-plasztikus deformáció. A folyadékok, szuszpenziók áramlásában igen fontos szerepet játszik a belső súrlódás, a *viszkózitás*. Newton súrlódási törvénye ($\tau = \eta \cdot D$) lamináris áramlási viszonyok között az η *dinamikai viszkozitást* arányossági tényezőként határozza meg az egymáson elcsúszó folyadékrétegek között támadó τ *nyírófeszültség* és az erre merőleges D *sebességgradiens* (deformációsebesség) között.

A különböző cement-kötésszabályozóval előállított cementek folyási tulajdonságainak összehasonlíthatósága érdekében azonos mérési tartományban, azonos körülmények között, azonos víz/cement tényezővel (0,42; 0,46) dolgoztunk. Mivel a viszkozitás hőmérsékletfüggő tulajdonság, reológiai vizsgálatainkat klimatizált helyiségben, állandó hőmérsékleten ($20 \pm 0,5$ °C-on) végeztük.

A vizsgálandó pépeket 2 perc keverés után a berendezés álló tartályába töltöttük, és a viszkoziméter bekapcsolása után a rotor (forgó henger) sebességének és fordulatszámának folyamatos változtatása mellett a mérőberendezés skálájáról leolvastuk az adott sebességhez tartozó α *szögelfordulás* értékét. A vizsgálatot egy cementpép esetében háromszor végeztük el (az összekeverés utáni 0., 15., 30. percben).

A mért értékekből kiszámítottuk az adott sebességfokozathoz tartozó τ_r pillanatnyi nyírófeszültségeket ($\tau = \tau_0 + \eta \cdot D_r$; $\tau_r = z \cdot \alpha$) és η *dinamikai viszkozitási* értékeket

$$(\eta = \tau_r \cdot f; \eta = \frac{\tau_r}{D_r} \cdot 100),$$

valamint ábrázoltuk a folyási görbéket, amelyek a nyírófeszültség és a sebességfokozatokhoz megadott sebességgradiens közötti összefüggést mutatják meg. Reogramokkal a szerkezeti viszkozitással rendelkező anyagok folyási tulajdonságai egyértelműen jellemezhetők. Ezen görbék alapján – és irodalmi források szerint is – a cementek, azaz a belőlük készített cementpépek *Bingham-plasztikus*, *nem-newtoni szuszpenziók* [3].

Megvizsgáltuk a kísérleti cementek kötési és szilárdosági tulajdonságait az MSZ EN 196-1, 3, 6:1996 sz. szabványok szerint.

Vizsgálati eredmények

A 2a ábra a **K1** jelű klinkerből rudabányai anhidrites gipszkővel, REA-gipsszel, ill. ezek 60:40, 50:50, 30:70 m/m % ará-

nyú keverékeivel előállított cementekből készült pépek nyírófeszültség-sebességgradiens görbéit – továbbiakban *nyírási diagram* – mutatja.

A **K2** jelű klinker esetén a REA-gipsz és az anhidrites gipszkő mellett természetes anhidritet is használtunk. A 2b ábra a **K2** klinkerből REA-gipsszel, természetes anhidrites gipszkővel és természetes anhidrittel, valamint az 50 m/m % anhidrites gipszkő + 50 m/m % REA-gipsz, ill. 50 m/m % természetes anhidrit + 50 m/m % REA-gipsz keverékeivel előállított cementekből készült pépek nyírási diagramjait ábrázolja.

2a ábra. K1 klinkerből készített cementek, ill. cementpépek nyírási feszültségei

2b ábra. K2 klinkerből készített cementek, ill. cementpépek nyírási feszültségei

A **K1** jelű klinkerből készített cementek nyírási diagramjaiból (2a ábra) látható, hogy a legnagyobb nyírófeszültséggel a természetes anhidrites gipszkövet tartalmazó, a legkisebb nyírófeszültséggel pedig a nyíróhatásnak kevésbé ellenálló, REA-gipsszel készített cement rendelkezik. Megállapítható továbbá, hogy a természetes anhidrites gipszkő + REA-gipsz keverékekkel készített cementeknél a REA-gipsz mennyiségi arányának növelésével csökken a cementpép nyírási feszültsége.

Hasonló tendenciát mutat a **K2** jelű klinkerből készült cementek reológiai vizsgálata is (2b ábra). Ebben az esetben a felhasznált cement-kötésszabályozók közül a legnagyobb nyírási feszültsége a *természetes anhidrittel*, valamint a *természetes anhidrit + REA-gipsz keverékével készült cementnek* van. Valamivel kisebb a nyírófeszültsége a tisztán rudabányai anhidrites gipszkövet tartalmazó cementnek, a legkisebb nyírófeszültséggel pedig a *REA-gipsszel* készült cement rendelkezik. A vizsgálatok eredményei összhangban vannak az eddigi tapasztalatokkal [2].

3. ábra. A K2 jelű klinkerből készült cementek dinamikai viszkozitása

6a ábra. A K1 és K2 klinkerből készült cementek 2 napos hajlítószilárdsága

6b ábra. A K1 és K2 klinkerből készült cementek 28 napos hajlítószilárdsága

4. ábra. A cementek vízigénye

7a ábra. A K1 és K2 klinkerből készült cementek 2 napos nyomószilárdsága

5. ábra. A cementek kötési ideje

7b ábra. A K1 és K2 klinkerből készült cementek 28 napos nyomószilárdsága

Köztudott, hogy a nyírási feszültség összefüggésben van a dinamikai viszkozitással. Ebből az következik, hogy a vizsgált cementek közül a *legnagyobb dinamikai viszkozitással a természetes anhidrittel, valamint a természetes anhidrites gipszkővel készült, a legkisebb viszkozitással pedig a REA-gipsszel készült cementpépek rendelkeznek.* Ezt mutatja a 3. ábra is.

A cementek vízigényét, ill. kötési idejét a 4. és 5. ábra, szilárdságának alakulását pedig a 6. és 7. ábra mutatja.

Az ábrákból megállapítható, hogy a természetes anhidrittel készült, ill. a természetes anhidrit + REA-gipsz tartalmú cement *vízigénye sokkal nagyobb*, mint a többi cementé. A *REA-gipsszel*, ill. az *anhidrites gipszkő + REA-gipsz keverékkel* készült cementek *kisebb vízigényűek*, mint a csak természetes anhidrites gipszkővel készült cementek (4. ábra). A REA-gipsz-tartalmú cementek kötésének kezdete és vége némileg elhúzódik, de a szabványelőírásnak megfelel (5. ábra).

A szilárdságvizsgálatok eredményeiből (6. és 7. ábrák) megállapítható, hogy mindhárom (2, 7, 28 napos) korosztály esetén a *REA-gipsszel készült cementek szilárdsága a legnagyobb*. Az 50 m/% anhidrites gipszkő + 50 m/% REA-gipsz keverékével előállított cementek nyomószilárdsága valamivel kisebb, mint az anhidrites gipszkővel vagy a REA-gipsszel készült cementeké.

A **K2** jelű klinkerből készült cementek szilárdsága minden vizsgált korosztálynál (2, 7, 28 nap) és minden cementkötés-szabályozó esetén nagyobb, mint a **K1** jelű klinkerből készült cementeké. A különbség a cementek szilárdulása folyamán *csökken*. Ez különösen a REA-gipsszel előállított cementek esetén látható.

Fontosabb megállapítások

– A cement-kötésszabályozóként felhasznált CaSO_4 -tartalmú anyag típusa hatással van a cement reológiai és kötési tulajdonságaira. A *REA-gipsz-tartalmú cementek*, ill. cementpépek *dinamikai viszkozitása és vízigénye ki-*

sebb – azaz a cementek kisebb *vízszükséglet* mellett folyékonyabbak –, mint a természetes anhidrites gipszkővel előállított cementeké. Így várható, hogy a REA-gipsz-tartalmú cementek habarcsban, ill. betonban történő felhasználása esetén a bedolgozhatóság jobb lesz.

– A klinker C_3A -tartalma és *mikroszerkezete* hatással van a cement reológiai tulajdonságaira. A *nagyobb C_3A -tartalmú klinkerből készült cementpépek nyírási feszültsége és dinamikai viszkozitása nagyobb*, mint a *kisebb C_3A -tartalmú klinkerből előállított cementpépeké*.

– A CaSO_4 -tartalmú cement-kötésszabályozó anyag típusa befolyásolja a cement szilárdsági tulajdonságait. A *REA-gipsz-tartalmú cementek szilárdsága* minden vizsgált korosztálynál (2, 7, 28 napos) *nagyobb*, mint a természetes anhidrites gipszkővel előállított cementeké.

– A cement-kötésszabályozóként felhasznált anyag típusa mellett a *cement szilárdságát* – különösen 2 napos szilárdságát – a klinker C_3A -tartalma és *mikroszerkezete* is befolyásolja. A nagyobb C_3A -tartalmú klinkerből készült cementek szilárdsága minden korosztálynál és minden cement-kötésszabályozó esetén nagyobb, mint a kisebb C_3A -tartalmú klinkerből készült cementeké. A különbség a cementek szilárdulása folyamán *csökken*, különösen a REA-gipsszel előállított cementek esetén.

A reológiai vizsgálatokat a jövőben a REA-gipsszel készült cementkiegészítő-anyagot tartalmazó kompozitcementekre kívánjuk kiterjeszteni.

Irodalom

- [1] Opoczky, L. – Jankó, A. – Papp, K.: „REA-gipsz cementipari felhasználásával összefüggésben fellépő technológiai és cementminőségi kérdések vizsgálata.” Jelentés, CEMKUT Kft., CK-3/2003, Budapest.
- [2] A. Papo – L. Opoczky – L. Sas – L. Piani: Rheological and setting properties of FGD-gypsum when used as setting regulator. Előadás, 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC) (11-16 May 2003) Durban, South Africa pp. 1371–1378 (CD).
- [3] Tarján Iván: A mechanikai eljárás technika alapjai. Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc, 1997.