A redukálószer hatása a cementek reológiai és kötési tulajdonságaira

Papp Krisztina, CEMKUT Kft.

cemkut@mcsz.hu

Bevezetés

2005 óta előírt követelmény az EU tagországaiban, hogy a cementek vízdoldható Cr(VI)-tartalma maximálisan 2 mg/kg (ppm) lehet. Ez a követelmény a cementipari gyakorlatban csakis megfelelő minőségű redukálószeres megfelelő mennyiségben történő adagolásával teljesíthető.

A cementhez adagolandó redukálószer mennyiségének meghatározásánál ismerni kell a cement vízdoldható [Cr(VI)-] krómtartalmát, a redukálószer összetételét, minőségét. A biztonságos és hatékony redukáláshoz a cementipari gyakorlatban a sztöchiometriailag kiszámított redukálószer-igényhez képest redukálószer-„túladagolást” kell alkalmazni, mely irodalmi adatok és külföldi tapasztalatok szerint akár 30-szoros is lehet. A redukálószer adagolandó mennyiségét, ill. a túladagolás mértékét az adott üzem tapasztalatainak, ill. tényleges méréseinek figyelembevételével állapítják meg.

A hazai cementgyárak részéről felvetődött a kérdés, hogy a redukálószer mennyisége befolyásolja-e a cement minőségét, elsősorban reológiai és kötési tulajdonságait.

Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek

A vizsgálatokhoz redukálószer nem tartalmazó üzemi CEM I 42,5 N portlandcementet (*alapcement*), valamint *Ferro Duo* redukálószer használtunk, mely halványzöld színű, a cementnél durvább szemcsézetű, összetapadt agglomerátumokat, csomókat tartalmazó porszerű anyag. Röntgendiffrakciós vizsgálataink szerint az általunk használt redukálószer vas(II)sulfát-hidrát módosulatok – heptahidrát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), tetrahydrát ($\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) és monohidrát ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – keveréke. (Finomság: $>200 \mu\text{m} = 49,0 \text{ m/m} \%$; $>90 \mu\text{m} = 73,0 \text{ m/m} \%$) [1].

A kísérleti cementeket a redukálószer-mentes *alapcementből* (C_{V0}), *Ferro Duo* redukálószer különböző mennyiségű (0,4; 0,8; 1,6; ill. 3,2 $\text{m/m} \%$) adagolásával, laboratóriumi keverőtartályban homogenizálással állítottuk elő (a cementek jele: **K1**, **K2**, **K3**, **K4**), majd megvizsgáltuk a cementek SO_3 -tartalmát, valamint reológiai és kötési tulajdonságait.

Az előállított cementek, illetve cementpépek reológiai (folyási) tulajdonságainak összehasonlító vizsgálatát *RHEO-TEST 2* rotációs viszkoziméterrel végeztük (1. ábra).

1. táblázat

Redukálószer nem tartalmazó üzemi CEM I 42,5 N cement (alapcement) kémiai és ásványi összetétele

Kémiai összetétel	[m/m%]	Ásványi összetétel (Bogue szerint számított)	[m/m %]
Izzítási veszteség	2,9	C ₃ S	62,69
SiO ₂	19,07	C ₂ S	7,16
Fe ₂ O ₃	3,13	C ₃ A	8,32
Al ₂ O ₃	5,54	C ₄ AF	9,52
TiO ₂	0,3	CaSO ₄	4,85
CaO	63,59		
MgO	1,94	Modulusok számított értékei	
K ₂ O	0,47	AM	1,77
Na ₂ O	0,11	SM	2,2
SO ₃	2,85	TT	0,95
Oldhatatlan maradék	0,16	KSt	98,33%
CaO _{szabad}	0,66		
„összes” (Cr)-króm*	110 mg/kg [ppm]		
Vízdoldható [Cr(VI)]- króm**	11,69 mg/kg [ppm]		

* MSZ 21978-18:1986 sz. szabvány szerint – a minták $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ -vel történő roncsolása után – ICP-AES (Atomemissziós plazmaspektrometriás) módszerrel.

** TRGS 613:2002 sz. Műszaki Szabályok szerint.

1. ábra. RHEOTEST 2 rotációs viszkoziméter

* A 2005. októberi Cementipari Konferencián elhangzott előadás szerkesztett változata.

Néhány szó a reológiai vizsgálatokról általában [2]. 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 viszkozitás. 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 (deformáció sebesség) között.

A különböző mennyiségű Ferro Duo redukálószerrel előállított cementek folyási tulajdonságainak összehasonlíthatósága érdekében azonos mérési tartományban, azonos körülmények között, azonos víz/cement tényezőkkel ($v/c = 0,42$ ill. $0,46$) dolgoztunk. Mivel a viszkozitás hőmérsékletfüggő tulajdonság, reológiai vizsgálatainkat klimatizált helyiségben, állandó hőmérsékleten ($20 \pm 0,5$ °C-on) végeztük [3]. A vizsgálat ideje mindkét v/c tényező esetén 60 perc volt.

Vizsgálati eredmények

1. A cementek reológiai tulajdonságai

Az 2–5. ábrák a cementek nyírási feszültségeinek, ill. dinamikai viszkozitásainak alakulását mutatják a $0,46$ v/c tényező esetén a 0., ill. a 60. percben.

2. ábra. A cementek nyírási feszültsége $v/c = 0,46$ esetén a 0. percben

Látható, hogy a cementpépek τ nyírási feszültsége és η dinamikai viszkozitása – $0,46$ víz/cement tényező mellett általában minden vizsgált mérési idő (0., 15., 30., 60. perc) esetén – a redukálószer mennyiségének növekedésével nőtt, azaz a nagy (1,6; 3,2 m/m%) redukálószer-tartalmú cementpépek sűrűbbé, nehezebben kezelhetővé váltak, mint a kis (0,4; 0,8 m/m%) redukálószer-tartalmú pépek. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a nagy redukálószer-tartalmú cementek vízigénye nő, bedolgozhatósága nehe-

3. ábra. A cementek dinamikai viszkozitása $v/c = 0,46$ esetén a 0. percben

4. ábra. A cementek nyírási feszültsége $v/c = 0,46$ esetén a 60. percben

5. ábra. A cementek dinamikai viszkozitása $v/c = 0,46$ esetén a 60. percben

zebbé válik. Hasonló megállapításra jutottunk $v/c = 0,42$ víz/cement tényező esetén is.

Megfigyelhető továbbá, hogy minél több a redukálószer-tartalom a cementpépben, annál nagyobb lesz nyírási és viszkozitási görbéinek meredeksége (rövidebb idő alatt nő meg a nyírási feszültség és a dinamikai viszkozitás). A ce-

6. ábra. A cementek nyírási feszültsége $v/c = 0,46$ esetén a 150. percben

8. ábra. A cementek dinamikai viszkozitásának alakulása az idő függvényében; $D = 3 \text{ s}^{-1}$

7. ábra. A cementek dinamikai viszkozitása $v/c = 0,46$ esetén a 150. percben

9. ábra. A cementek dinamikai viszkozitásának alakulása az idő függvényében; $D = 16,2 \text{ s}^{-1}$

mentpépek reológiai tulajdonságai közti különbségek az idővel egyre szembetűnőbbé válnak.

Ez utóbbit támasztják alá az $1,6 \text{ m/m}\%$, ill. a $3,2 \text{ m/m}\%$ redukálószer-tartalmú (K_3 és K_4 -jelű) cementmintákból, $v/c = 0,46$ -tényezővel készült cementpékek 150 perces vizsgálatának eredményei is (6. és 7. ábra).

Megállapítható, hogy a nagy redukálószer-tartalmú cementpékek nyírási feszültsége és dinamikai viszkozitása hosszabb idő (150 perc) után is nagyobb, mint a kis redukálószer-tartalmú cementeké.

Az elmondottakat támasztja alá a cementpékek η dinamikai viszkozitásainak vizsgálata a viszkoziméter rotorjának (forgó hengerének) adott forgási sebessége (D) esetén. A viszkozitás-idő függvényeket a 8–9. ábrák szemléltetik ($v/c = 0,42$).

Látható, hogy a dinamikai viszkozitásgörbék változásának jellege hasonló. A nagy ($3,2 \text{ m/m}\%$) redukálószer-tartalmú (K_4 -jelű) cement görbéi a 15. és 30. perc között hirtelen meredekség- (azaz viszkozitás-) növekedést mutatnak.

2. A cementek kötési tulajdonságai

A 10–11. ábrák az előállított cementek vízigényét és kötési idejének alakulását mutatják.

A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy a cementek vízigénye a redukálószer mennyiségének növekedésével nő. A redukálószer mennyiségének növekedésével a cementek kötésének kezdete és kötési ideje elhúzódik.

3. A cementek SO_3 -tartalma és térfogat-állandósága

Redukálószer alkalmazása esetén a cement-kötésszabályozó anyagok mellett a redukálószer-adagolástól függő mennyiségben szulfátok kerülnek a cementbe, melyek növelik annak SO_3 -tartalmát.

A kísérleti cementek SO_3 -tartalmának meghatározását az MSZ EN 196-2:1996, szabványos térfogat-állandósági vizsgálatát az MSZ EN 196-3:1996 sz. szabványok szerint végeztük.

A 12. ábra a különböző redukálószer-tartalmú cementek SO_3 -tartalmát, a 13. ábra a Le Chatelier-gyűrűvel mért térfogatváltozását mutatja.

A cementek SO_3 -tartalmának az adott tartományban történő növekedésével a térfogatváltozás mértéke is némileg változott, de egyik esetben sem haladta meg a szabvány által előírt értéket ($3,2 \text{ m/m}\%$ esetén is csak $3,0 \text{ mm}$).

Munkavédelmi szempontból fontos, hogy a redukálószer hatása a cement vízzel történő összekeverése során azonnal és minél nagyobb mértékben érvényesüljön.

10. ábra. A cementek vízigénye

12. ábra. Különböző redukálószer-tartalmú cementek SO₃-tartalma

11. ábra. A cementek kötési idejének alakulása

13. ábra. Különböző redukálószer-tartalmú cementek térfogatváltozása

Köztudott, hogy a redukálószer redukáló hatékonysága elsősorban a redukálószer *oldhatóságától* függ, mely utóbbit a redukálószer *finomsága és összetétele* – heptahidrát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), tetrahydrát ($\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), monohidrát ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – határozza meg [4].

Megvizsgáltuk, hogy a *redukálószer mennyisége*, ill. *koncentrációja a cementpépben* hogyan befolyásolja a redukálószer oldhatóságát.

Megállapítottuk, hogy a kis mennyiségű (0,4; 0,8 m/m%) redukálószer-tartalmazó cementekben a redukálószer szemcséi a 60 perces vizsgálat végéig feloldódtak, a megszilárdult, 28 napos hasáb töretében jele sem volt fel nem oldódott, ill. oxidálódott (rozsdás) redukálószer-szemcséknek.

Ezzel szemben nagy mennyiségű (pl. 1,6; 3,2 m/m%) redukálószer-tartalmú cementekben a durva redukálószer-szemcsék mérete az idő előre haladtával csökkent, de ezek a 60 perc alatt, tehát a vizsgálat végéig sem oldódtak teljes mértékben. Még a 28 napig szilárdult hasáb töretében is láthatók voltak fel nem oldódott, ill. később feloldódott szemcsék nyomai (14. ábra).

A vizsgálati eredményekből olyan következtetés vonható le, hogy a redukálószer oldhatóságát, ill. hatékonyságát a cementhez adagolt *redukálószer mennyisége*, ill. a cementpépben lévő *koncentrációja* is befolyásolja, mely bizonyos mennyiségen túl már hátrányos is lehet.

14. ábra. 1,6 m/m% redukálószer-tartalmú cementpépből készült 28 napos, kisméretű próbatest törete

Fontosabb megállapítások és következtetések

A laboratóriumi körülmények között előállított, különböző mennyiségű redukálószerrel tartalmazó cementek reológiai és kötési tulajdonságainak vizsgálata során a következő megállapításokra jutottunk.

- A redukálószer, ill. annak mennyisége a cementpép reológiai és kötési tulajdonságaira egyaránt befolyással van. A redukálószer mennyiségének növekedésével a cementpépek τ nyírási feszültsége, η dinamikai viszkozitása, valamint a cementek vízigénye nő, kötésének kezdete és kötési ideje elhúzódik. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a nagy redukálószer-tartalmú cementek *bedolgozhatósága nehezebbé válik*.
- A cementhez adagolt redukálószer mennyisége hatással van a redukálószer *oldhatóságára*, ill. *oldódási idejére*. Nagy mennyiségű (pl. 1,6 ill. 3,2 $\text{m/m}\%$) redukálószer nehezebben, ill. hosszabb idő alatt oldódik fel a cementpépben, mint kisebb (pl. 0,4 ill. 0,8 $\text{m/m}\%$) mennyiségben történt adagolás esetén.

- A cement redukálószer-tartalmának 3,2 $\text{m/m}\%$ -ig történő növelésével a cementek SO_3 -tartalma és a térfogatváltozás mértéke is némileg változott, de egyik esetben sem haladta meg a szabvány által előírt értéket.

Irodalom

- [1] *Opoczky, L.*: A kromátszegény cementek üzemi előállításával összefüggő cementkémiai, cementtechnológiai és cementminőségi kutatások, vizsgálatok. Szaktanácsadás a témát érintő kérdésekben. Részjelentés. CEMKUT Kft., CK-7/2005, Budapest.
- [2] *Tarján Iván*: A mechanikai eljárás technika alapjai. Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc, 1997.
- [3] *Jankó, A. – Papp, K.*: A REA-gipsz felhasználásával összefüggésben fellépő technológiai és cementminőségi kérdések vizsgálata, különös tekintettel a cementek reológiai és kötési tulajdonságaira. Jelentés. CEMKUT Kft., CK-21/2004, Budapest.
- [4] *Opoczky, L.*: Alternatív anyagok cementipari hasznosításával összefüggésben cementkémiai, cementtechnológiai, környezeti hatásainak vizsgálata. Kutatása, különös tekintettel a nyers-, ill. cementkiegészítő anyagként felhasználható alternatív anyagokra. Jelentés. CEMKUT Kft., CK-8/2003, Budapest.

* * *