

ROZPRAWA DOKTORSKA

WPLYW WAPIENIA NA KSZTAŁTOWANIE SIĘ WŁAŚCIWOŚCI CEMENTÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH WAPIENNO-ŻUŻLOWYCH

W dobie polityki zrównoważonego rozwoju, przemysł cementowy, odpowiedzialny za około 5-7% całej antropogenicznej emisji dwutlenku węgla, staje przed koniecznością ograniczenia emisji CO₂ w procesie produkcji cementu. Z tego też powodu, oraz względów ekonomicznych, coraz częściej używane są w produkcji cementu dodatki mineralne, takie jak: popioły lotne, granulowany żużel wielkopiecowy, czy zmielony wapień. Można przypuszczać, że ze względu na ograniczone ilości najczęściej stosowanych w kraju nieklinkierowych składników głównych (granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego), stosowanie wapienia jako składnika głównego cementu będzie bardziej rozpowszechnione w Polsce. Rozszerzenie stosowania wapienia w cementach przewiduje także nowelizacja normy EN-197-1, wprowadzająca cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/C o wyższej zawartości wapienia, a także nowej grupy cementów wieloskładnikowych CEM IV.

Wapień ma korzystny wpływ na szereg właściwości cementu, co jest głównie związane z jego oddziaływaniem fizycznym. Dzięki wyższej od klinkieru miąższości wynikającej z dobrej mielności, wapień działa jako mikrowypełniacz, doszczelniając strukturę zaczynu. Oprócz tego, drobne ziarna wapienia mogą działać jak zarodki krystalizacji (ośrodki nukleacji) produktów hydratacji cementu. Jednocześnie, dodatek wapienia do cementu może negatywnie wpływać na właściwości mechaniczne zapraw, obniżając wytrzymałość na ściskanie i zginanie.

Celem rozprawy doktorskiej było określenie wpływu wapienia na właściwości reologiczne, mechaniczne i ciepła hydratacji cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A,B-LL i cementach wieloskładnikowych żużlowo – wapiennych CEM II-A,B,C-M(S-LL) oraz CEM VI (S,LL).

W badaniach własnych uwzględniono dwie technologiczne możliwości stosowania składników wapienia LL w składzie cementu: homogenizację oddzielnie zmielonego wapienia LL, klinkieru i granulowanego żużla wielkopiecowego, oraz wymieszanie zmielonego wapienia z cementami portlandzkimi żużłowymi (CEM II/A,B-S) i hutniczym (CEM III/A), które są produkowane przemysłowo.

Zakres rozprawy obejmuje studium literaturowe oraz badania własne wykonane w czterech blokach. W bloku pierwszym przeprowadzono badania właściwości reologicznych, mechanicznych i ciepła hydratacji cementów portlandzkich wapiennych otrzymanych poprzez homogenizację czterech przemysłowo produkowanych cementów portlandzkich z dwoma rodzajami wapienia LL, zmielonych do dwóch powierzchni właściwych. Blok drugi obejmuje badania właściwości reologicznych i ciepła hydratacji cementów portlandzkich żużlowych, otrzymanych w wyniku homogenizacji czterech rodzajów cementu portlandzkiego z dwoma rodzajami granulowanego żużla wielkopiecowego, z których jeden został zmielony do dwóch powierzchni właściwych. W bloku trzecim przeprowadzono badania właściwości reologicznych i ciepła hydratacji cementów wieloskładnikowych żużlowo – wapiennych otrzymanych poprzez homogenizację trzech cementów portlandzkich z dwoma rodzajami granulowanego żużla wielkopiecowego i dwoma rodzajami wapienia LL o dwóch różnych powierzchniach właściwych. Ostatni blok obejmował badania właściwości reologicznych, ciepła hydratacji i właściwości mechanicznych cementów wieloskładnikowych żużlowo – wapiennych

otrzymanych poprzez homogenizację cementów portlandzkich żużlowych i cementu hutniczego z dwoma rodzajami wapienia.

Dodatek wapienia do cementu w ilości 5-10% masy nie wykazał wyraźnego wpływu zarówno na właściwości mechaniczne, jak i reologiczne, zapraw z cementami portlandzkimi wapiennymi CEM II/A,B-LL i cementami wieloskładnikowymi żużlowo – wapiennymi CEM IIA,B,C-M (S-LL). Zwiększenie zawartości wapienia powyżej 10% w składzie cementu portlandzkiego wapiennego lub cementu wieloskładnikowego miało negatywny wpływ na właściwości mechaniczne zapraw. Wpływ wapienia na właściwości reologiczne zapraw był zależny od rodzaju wapienia, co można łączyć z wyraźnie odmiennym uziarnieniem zastosowanych wapieni. Wapień charakteryzujący się nieciąglym uziarnieniem pogarszał właściwości reologiczne, natomiast wapień o rozkładzie symetrycznym i małej zawartości grubych ziaren nie miał wpływu na właściwości reologiczne.

Powierzchnia właściwa określonego rodzaju wapienia nie miała znaczącego wpływu na badane właściwości cementów portlandzkich wapiennych i cementów wieloskładnikowych żużlowo – wapiennych. Można z tego wnioskować, że stosowanie wapieni o wysokim stopniu przemiatu jest nieuzasadnione ekonomicznie i technologicznie.

Dodatek zmielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego do cementu portlandzkiego CEM I w ilości 6-30% m.c. powoduje obniżenie granicy płynięcia i wzrost lepkości plastycznej zapraw, przy czym rodzaj i powierzchnia właściwa MGŻW nie ma zauważalnego wpływu na ten efekt. W przypadku cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/A,B,C-M(S,LL) i cementu wieloskładnikowego CEM VI (S,LL) można jednakże zauważyć, że rodzaj żuźla wielkopieczowego wpływa na granicę płynięcia zapraw. W zaprawach z dodatkiem żuźla wielkopieczowego S-H, o wysokiej aktywności i powierzchni właściwej, granica płynięcia jest porównywalna do granicy płynięcia zapraw z cementu portlandzkiego CEM I. W przypadku zapraw z żuźlem S-Z, o mniejszej aktywności i powierzchni właściwej względem żuźla S-H, granica płynięcia obniża się wraz ze wzrostem zawartości żuźla wielkopieczowego.

Wapień i zmielony granulowany żużel wielkopieczowy wykazują efekt synergii w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementami wieloskładnikowymi żużlowo – wapiennymi. Zwiększenie sumarycznej zawartości żuźla i wapienia w składzie cementu nie powodowało proporcjonalnego spadku wytrzymałości.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość zastosowania wapienia zarówno w cementach portlandzkich wapiennych CEM II/A,B-LL, jak i cementach wieloskładnikowych żużlowo – wapiennych CEM IIA,B,C-M(S-LL) i wieloskładnikowych CEM VI (S,LL).

DOCTORAL THESIS

EFFECT OF LIMESTONE ON THE DEVELOPMENT OF PROPERTIES OF MULTI-COMPONENT SLAG – LIMESTONE CEMENTS

In the era of sustainable development policy, the cement industry, responsible for around 5-7% of all anthropogenic carbon dioxide emissions, faces the need to reduce CO₂ emissions in the cement production process. For this reason, as well as economic reasons, mineral additives, such as fly ash, granulated blast-furnace slag, or limestone, are increasingly used in the production of cement. It can be assumed that due to the limited quantities of the most frequently used non-clinker main components of cement (granulated blast-furnace slag and fly ash), the use of limestone as a main component of cement will be more widespread in Poland. Increased use of limestone in cement is also included in an amendment to the EN-197-1 standard, introducing multi-component Portland CEM II/C cements with higher limestone content as well as a new group of multi-component CEM IV cements.

Limestone has a beneficial effect on a number of cement properties, which is mainly related to its physical effects. Due to the high fineness in comparison to clinker, which results from its high grindability, limestone acts as a micro-filler, sealing the cement paste structure. In addition, fine limestone grains can act as nucleation seeds of cement hydration products. At the same time, the addition of limestone to cement may negatively affect the mechanical properties of mortars, reducing compressive strength and tensile strength.

The aim of the doctoral thesis was to determine the influence of limestone on rheological and mechanical properties and heat of hydration of Portland limestone cement CEM II/A, B-LL and multi-component slag-limestone cements CEM I/A,B,C M (S-LL) and CEM VI (S LL).

In the research, two technological possibilities of using LL limestone in cement were used: homogenisation of separately ground limestone LL, clinker and granulated blast furnace slag, and mixing of ground limestone with Portlands slag cement (CEM II/A,B-S) and slag cement (CEM III/A) that are produced industrially.

The scope of the dissertation includes a literature study and research carried out in four stages. In the first stage, tests of rheological and mechanical properties as well as heat of hydration of Portland-limestone cements obtained by homogenization of four industrially produced Portland cements with two types of LL limestone, ground to two specific surfaces, were carried out. The second stage includes research on rheological properties and heat of hydration of Portland-slag cements obtained as a result of homogenization of four types of Portland cement with two types of granulated blast furnace slag, one of which has been ground to two specific surface areas. The third stage examined the rheological properties and heat of hydration of multi-component slag-limestone cements obtained by homogenizing three Portland cements with two types of granulated blast furnace slag and two types of LL limestone with two different specific surface areas. The last stage included research on rheological properties, heat of hydration and mechanical properties of slag and

lime multi-component cements obtained by homogenizing Portland slag cements and slag cement with two kinds of limestone.

The addition of limestone to cement in the amount of 5-10% of cement mass did not show a significant effect on both mechanical and rheological properties of mortars with Portland limestone CEM II/A, B-LL cement and multi-component slag-limestone cements CEM II/A,B,C M (S- LL). Increasing the content of limestone above 10% in the composition of Portland-limestone cement or multi-component cement had a negative effect on the mechanical properties of mortars. The influence of limestone on the rheological properties of mortar was dependent on the type of limestone, which can be attributed to a clearly different particle size distribution of the limestones used. Limestone characterized by discontinuous particle size distribution decreased rheological properties, whereas limestone with symmetrical distribution and low content of coarse grains did not affect rheological properties.

The specific surface area of a particular type of limestone did not have a significant impact on the investigated properties of Portland limestone cements and multi-component slag-limestone cements. It can be concluded, that the use of high specific surface area limestones is not economically and technologically sound.

Addition of ground granulated blast furnace slag to Portland cement CEM I in an amount of 6-30% of cement mass causes a reduction of the yield stress and an increase in the plastic viscosity of the mortars, while the type and specific surface of the MGŻW have no noticeable effect. In the case of multi-component Portland cement CEM II/A,B,C-M (S, LL) and multi-component cement CEM VI (S, LL) it can be noted, however, that the type of blast furnace slag affects the mortar yield stress. In mortars with the addition of blast furnace slag SH, with high activity and specific surface area, the yield stress is comparable to the yield stress of Portland cement mortar CEM I. In the case of mortars with slag SZ, with a lower activity and surface area relative to SH slag, the yield stress decreases along with the increase in blast furnace slag content.

Limestone and ground granulated blast furnace slag show a synergy effect in relation to the compressive strength of mortars with multi-component slag-lime cements. Increasing the total content of slag and limestone in the cement composition did not cause a proportional drop in strength.

The results of the conducted research indicate the possibility of using limestone in both Portland limestone CEM II/A, B-LL cements as well as multi-component slag-limestone cements CEM II/A,B,C M (S-LL) and CEM VI (S, LL).