

PREDIKTÍVNY SPÔSOB VYHODNOCOVANIA A KVANTIFIKÁCIA AKTIVITY MLETEJ GRANULOVANEJ VYSOKOPECNEJ TROSKY (VPT)

JEŽO Ľubomír, ING., PhD., Považská cementáreň, a.s., Ladce, SK,

PALOU T. Martin, Prof., ING., DR., Slovenská akadémia vied, FCHPT STU, BA,

Požiadavky na kvalitu : kvalitatívne hodnotenie zomletej VPT v cementárskom a stavebnom priemysle platí v súčasnosti európska harmonizovaná norma STN EN 15 167-1 (je to metóda porovnávacia – indexovitá)

Normovou metódou pre sledovanie aktivity je stanovenie indexu aktivity po 7 a 28 dňoch, kedy sa indexom, resp. percentom porovnávajú 7 a 28 dňové pevnosti v tlaku u zmesi cementu s 50 %-nou náhradou sledovanej VPT a u rovnakého čistého cementu druhu CEM I 42,5, alebo vyššej pevnostnej triedy . Index aktivity na úrovni minimálne 70 % 28 dňové pevnosti v tlaku je pre bežné cementárske VPT podľa normy postačujúce.



Nevýhody tohto normového spôsobu vyhodnocovania kvality :

- 1./ relatívne dlhý čas, než je známy výsledok – pevnosti sa stanovujú po 28 dňoch uloženia normových trámčekov vyrobených zo sledovanej VPT a cementu
- 2./ relatívne vysoká prácnosť
- 3./ potreba špecializovaného laboratória s regulovanou teplotou s viacerými veľmi drahými meracími prístrojmi
- 4./ široká škála dosahovaných výsledkov s vysokým variačným koeficientom medzi rôznymi laboratóriami



Obecné súvislosti v kvalitatívnom hodnotení VPT

Aktivita VPT je závislá od viacerých fyzikálno-chemických faktorov, zvyšuje sa s :

- so zvyšujúcim sa podielom sklovitej fázy, ktorá je v termodynamicknej nerovnováhe
- so zvyšujúcim sa modulom zásaditosti, t.j. s vyšším pomerom $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$,
- so zvyšujúcim sa modulom aktivity $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$,
- so znižujúcim sa podielom Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , a ďalších kovov, či ich oxidov
- so zvyšujúcim sa podielom Na_2O , K_2O ,
- s jemnejším mletím, t.j. so zvyšujúcim sa merným povrchom,
- s rastúcou alkalitou prostredia vplyvom rozpustných slinkových minerálov



Podstata nového - alternatívneho riešenia

- Sledovať a klasifikovať aktivitu mletej VPT v súčinnosti s alternatívnou fyzikálnou metódou aj bez nutnosti prácneho overovania pevností, je možné aj iným spôsobom, v podstatne kratšom období Vicatovou penetračnou metódou – STN EN 196 - 3, ktorá urýchlí celý proces z 28 dní na rádovo 1 až maximálne niekoľko dní.



Z rady experimentov je možné na základe dlhodobého pozorovania desiatok VPT v PCLA ich vhodnosť do cementu i betónu rozdeliť na základe rýchlosti tuhnutia pri ich hydratácii s vodou na Vicatovom prístroji do troch stupňov :

- 1.st./ vyššie aktívna mletá VPT, počiatok tuhnutia je v čase menej ako 1000 min.,
- 2.st./ stredne aktívna mletá VPT, počiatok tuhnutia je v čase 1000 – 2000 min.,
- 3.st./ nižšie aktívna mletá VPT, počiatok tuhnutia je v čase viac ako 2000 min.
- Koniec tuhnutia je spravidla nasledovný :
 - 1.st./ vyššie aktívna mletá VPT , KT je v čase 900 - 1500 min.,
 - 2.st./ stredne aktívna mletá VPT, KT je v čase 1500 – 4000 min.,
 - 3.st./ nižšie aktívna mletá VPT, KT je v čase 4000 - 10000 min.



„Súčiniteľ Aktívnosti Mletej VPT“ - SAM_{VPT} =
= L_s „Ladecký súčiniteľ“

$$L_s = SAM_{VPT} = K_s \cdot M_z \cdot MP \quad (m^2/kg) :$$

- K_s = koeficient sklovitosti, t.j. podiel sklovitej fázy vo VPT – bezrozmerná hodnota, stanovená napr. mikroskopickou metódou počítaním sklovitých zrn a vykryštalizovaných zrn v prechádzajúcom svetle podľa STN P ENV 196-2 Doba stanovenia na štandardnom mikroskope vrátane prípravy vzorky je cca 1 – 2 hod.
- M_z = modul zásaditosti vyjadrujúci podiel zásadotvorných a kyslotvorných prvkov vo forme hmotnostného podielu základných oxidov vo VPT : $(CaO + MgO) / (Al_2O_3 + SiO_2)$, bezrozmerná hodnota, vypočítaná po chemickej analýze, ktorá stanovená na röntgenoflórescencnom analyzátore vrátane prípravy vzorky trvá menej ako 0,5 hod
- MP = merný povrch stanovený Blaineho metódou permeability vzduchu vzorkou cementu, či iného práškového spojiva podľa STN EN 196-6. Výsledok je uvedený v m^2/kg .
- Doba stanovenia na jednoduchom predpísanom prístroji – známej to U trubici vrátane prípravy vzorky je menej ako 1 hod.



Fyzikálny význam :

Ls vyjadruje mieru nárastu, či poklesu aktivity jemne zomletej VPT

- Ls môžeme nazvať aj „efektívny MP“, oproti teoretickému ideálnemu stavu, kedy je podiel sklovitej fázy Ks maximálnych 100 %. Taktiež zohľadňuje činiteľ dôležitého chemického zloženia a známu skutočnosť, že základnejšie VPT sú podstatne aktívnejšie, než VPT menej základné
- Hodnota $Mz \geq 1$ je takmer ideálna, hoci existujú aj VPT s priaznivejším - vyšším modulom zásaditosti, avšak dosiaľ preverované VPT dostupné v stredoeurópskom regióne zvýšené hodnoty Mz nad 1,2 dosahovali len ojedinele.
- Dosahovaný MP u mletej VPT je najvýznamnejšou i najviac variabilnou premennou a vzhľadom na vysoké náklady na mletie VPT je určujúci parameter jej kvality – jej hlavný hodnotiaci parameter .
- Veličina **Ls** môže relatívne rýchlo, komplexne a exaktne určiť užitočnú hodnotu vyrábaných a na trhu dostupných mletých VPT v zmysle hodnotiacej normy formou „efektívneho merného povrchu“



Matematický význam : V trojrozmernom iluzórnom priestorovom diagrame vytvára **Ls** kubický útvar – kváder, v imaginárnom fyzikálno-chemicko-mechanickom priestore

- Označenie troch osí :
- x mierka 0 – 1,20 hodnota Mz , bezrozmerná veličina
- y mierka 0 – 1,0 hodnota Ks , bezrozmerná veličina
- z mierka 0 – 500 m^2/kg hodnota MP v jednotke m^2/kg , .
- Veľkosť takéhoto imaginárneho kvádra a teda hodnota Ls je pri relatívne stabilných bezrozmerných členoch Ks a Mz viacmenej blízkych hodnote 1 určená najvýznamnejšou premennou MP , v užšom pracovnom rozsahu použitia mletej VPT v bežne používaných hraniciach 350 – 500 m^2/kg je linearita preukázateľná, pretože Ls je vo vyhovujúcej korelácii s indexom aktivity VPT stanoveným po 7 i 28 dňoch tvrdnutia v zmysle predmetnej normy



Základná úžitková hodnota L_s a súvislosti s kvalitou mletej VPT

- K_s - vyjadruje fyzikálny vplyv, rýchlosť ochladenia VPT, teda podiel sklovitej fázy, t.j. zachovanie si dostatočne vysokej termodynamickej nerovnováhy a tak vysokej vnútornej energie,
bežné hodnoty sú na úrovni 75 - 95 %,
- M_z - vyjadruje chemický vplyv, tzn. zásaditosť VPT stanovenú bežným jednoduchým chem. rozborom,
bežne dosahuje hodnoty 0,90 – 1,10
- MP – nutný predpoklad dostatočnej aktivity VPT v cemente či betóne je jej dostatočne jemné zomletie na min. 350 m²/kg, optimálne 400 – 450 m²/kg, ideálne nad 500 m²/kg
 - umožní to dostatočne rýchly nábeh procesu tuhnutia pri bežnej laboratórnej teplote
 - dosiahnutý činiteľ MP možno s určitým priblížením charakterizovať ako premenu mechanickej energie mlecieho zariadenia na potencionálnu chemickú energiu zjemnenej VPT schopnej reagovať s vodou počas 1 až max. niekoľkých dní za vzniku pevnej hydrátovej štruktúry typu CSH I.



Výpočet súčiniteľa L_s reálnej jemne zomletej VPT :

- Príklad 1 – výpočet aktivity a kvality obecné konkrétnej vysokokvalitnej veľmi jemne zomletej VPT :

a./ Sklovitosť VPT na priaznivej úrovni 95 %,

$K_s = 0,95$.

b./ Vyšší podiel CaO a nižší podiel MgO, rovnaké množstvo kyslotvorných oxidov SiO₂ a Al₂O₃, modul zásaditosti ideálnych :

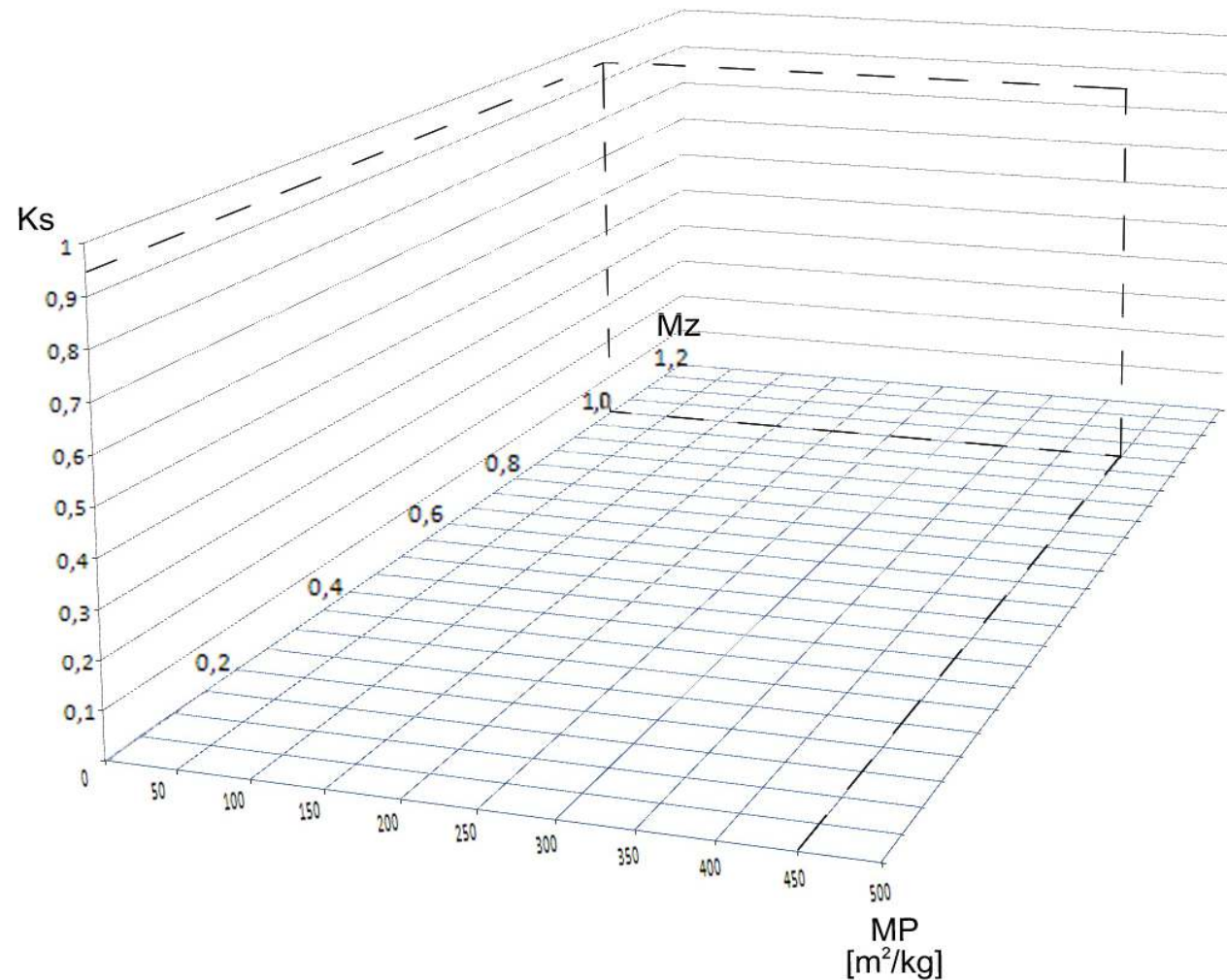
$M_z = 1$

c./ kvalitne – veľmi jemne zomletá VPT na **$MP = 450 \text{ m}^2/\text{kg}$**

$L_s = 0,95 \cdot 1,0 \cdot 450 \text{ m}^2/\text{kg} = 427,5 \text{ m}^2/\text{kg}$ = vyššie aktívna VPT, ktorá tuhne v čase pod 1000 min. merané Vicatovou metódou .



Trojrozmerné znázornenie imaginárneho priestorového útvaru -
(mierka je len iluzórna) L_s v jednotke efektívneho merného povrchu v m^2/kg , $L_s = 0,95 \cdot 1,0 \cdot 450 m^2/kg = 427,5$



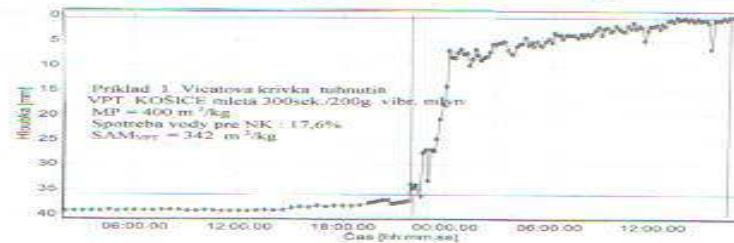
Obecná kategorizácia a kvantifikácia kvality VPT, vzájomná súvislosť Ls a PT

- Podľa vyššie uvedených kritérií možno empiricky, na základe dlhodobého pozorovania desiatok VPT v PCLA ich vhodnosť do cementu i betónu rozdeliť na základe rýchlosti tuhnutia (PT Vicatovou skúškou) pri ich hydratácii s vodou do troch kategórií :
 - - vyššie aktívna,
PT je v čase menej ako 1000 min., $L_s = 400 - 500 \text{ m}^2/\text{kg}$
 - - stredne aktívna,
PT je v čase 1000 – 2000 min., $L_s = 300 - 400 \text{ m}^2/\text{kg}$
 - - nižšie aktívna,
PT je v čase viac ako 2000 min., $L_s = 200 - 300 \text{ m}^2/\text{kg}$.



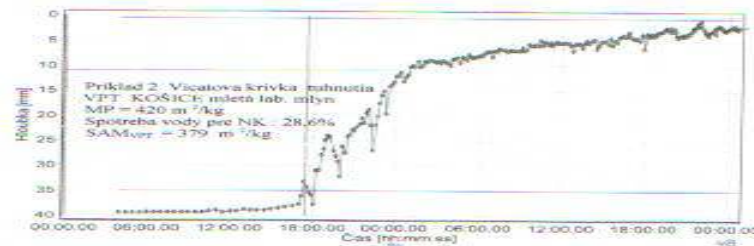
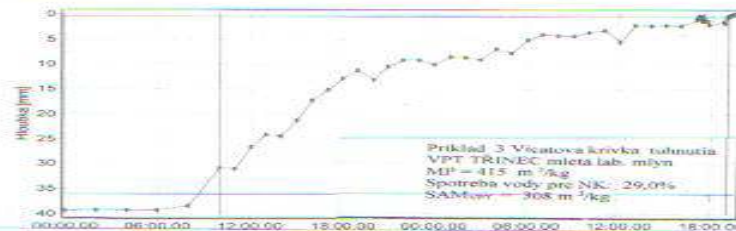
Niekoľko príkladov Vicatových kriviek štyroch stredneaktívnych VPT s $L_s=342, 308, 379, 384 \text{ m}^2/\text{kg}$

Príklady 1, 2, 3, 4, stredne aktívnej VPT – Vicatove krivky tuhnutia



Počiatok-čas:36,0 [min]
Konec-čas:9,5 [min]

Počiatok:1325:00 [min:sec]
Konec:2415:00 [min:sec]

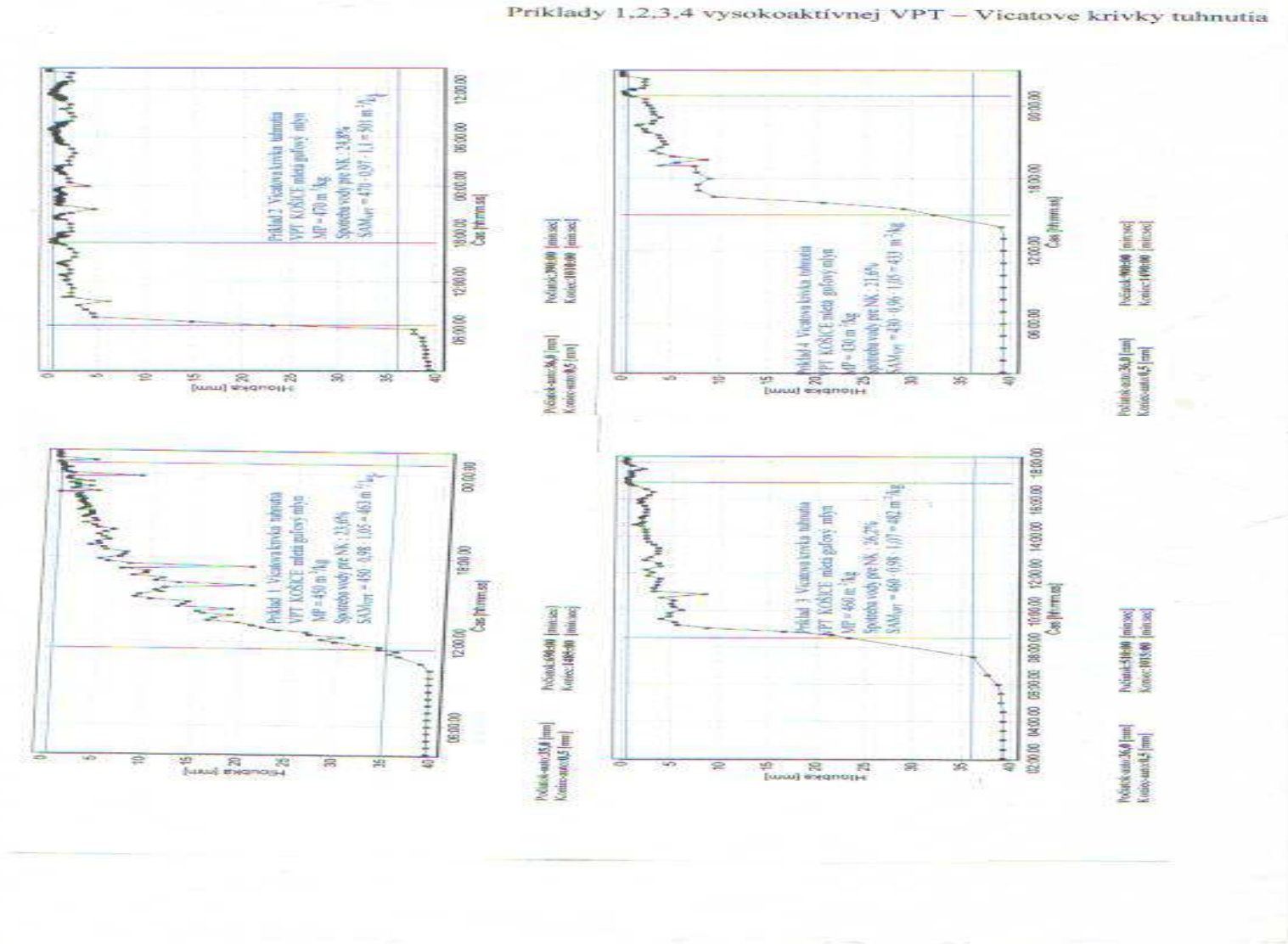


Počiatok-čas:35,0 [min]
Konec-čas:9,5 [min]

Počiatok:1045:00 [min:sec]
Konec: 9:00 [min:sec] ≈ 5240



Niekoľko príkladov Vicatových kriviek štyroch vyššie aktívnych VPT s $L_s=463, 501, 482, 433 \text{ m}^2/\text{kg}$



Praktický význam Ls - nielen suchá informácia

- Na strane výrobcu - operatívne v reálnom čase 1-2 hodín vykonávať kvalifikovaný zásah do procesu výroby jemnemelejtej VPT.
- Na strane spotrebiteľa - korekcia, či optimalizácia množstva použitej mletej VPT do betónu
- V cementárenskom priemysle je možné pri včasnom a operatívnom sledovaní parametrov Mz a Ks vykonávať určitú korekciu množstva VPT pri namieľaní cementov druhu CEM II a CEM III a tak optimalizovať jemnosť namieľania cementu pri zachovaní jeho konštantnej kvality, resp. maximalizovať obsah VPT v cementoch.



Ďakujem za pozornosť.

