

# KALORIMETRICKÝ 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,

## Pred rokom prednáška na tomto mieste

- PREDIKTÍVNY SPÔSOB VYHODNOCOVANIA A KVANTIFIKÁCIA AKTIVITY MLETEJ GRANULOVANEJ VYSOKOPECNEJ TROSKY – tá sa už dlhé roky využíva tak v cementárskom, ako i v betonárskom priemysle – jej aktivita sa vlni hodnotila na základe vývoja tuhúcej pasty vo Vicatovom prístroji .
- bol širšej stavebnej verejnosti predstavený novozavedený tzv „Ladecký súčiniteľ“ ako súčin troch rozhodujúcich fyzikálno-chemických faktorov, z ktorého je možné prediktívne vypočítať aktivitu a tak aj mieru kvality VPT

# LADECKÝ SÚČINITEĽ, alternatívne $SAM_{VPT}$ - teoretický výpočet

- kde jednotlivé symboly označujú :
- $K_s$  = koeficient sklovitosti – obsah sklovitej fázy,
- $M_z$  = modul zásaditosti vyjadrujúci podiel zásadotvorných a kyslotvorných prvkov vo forme hmotnostného podielu základných oxidov vo VPT
- $MP$  = merný povrch stanovený Blaineho metódou
- **Súčiniteľ Aktivity Mletej VPT,  $SAM_{VPT}$ ,  $L_s$ , rozmer ( $m^2/kg$ )**

$$SAM_{VPT} = L_s = K_s M_z MP$$

# Nová inštrumentálna metóda

- Teraz je tu posúdená aktivita VPT z iného uhla pohľadu, pretože vlni predstavená experimentálna metóda automatickým Vicatovým prístrojom je náročná na zabezpečenie tohto špecifického a drahého prístroja, teda predstavujem dostupnejší, resp. alternatívny spôsob experimentov – na jednoduchom izotermickom kalorimetri s výstupom na tlačiareň.

# STN EN 15 167-1

(metóda porovnávací – indexovítá)

Normovou metódu 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 dňovej 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 znalosti 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , a ďalších kovov, či ich oxidov
- so zvyšujúcim sa podielom  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- s jemnejším mletím, t.j. so zvyšujúcim sa merným povrchom,
- s rastúcou alkalitou prostredia vplyvom rozpustných slinkových minerálov



## Podstata nového – ďalšieho, resp. 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 **kalorimetrickou metódou** –, ktorá urýchli celý proces z 28 dní na rádovo niekoľko dní.





# Kalorimetrické hodnotenie hydraulických zložiek

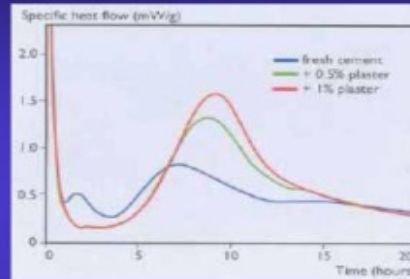
- Princíp je v tom, že citlivým wattmetrom sa meria príkon ventilátora (značenie  $P$  v miliwatoch), ktorý udržiava teplotu hydratovanej vzorky - t.j. exotermickej reakcie, na zvolenej teplote – v našom prípade vždy normou určených  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , teda v grafickom vyjadrení na osi  $y$  je tepelný tok  $dQ/dt$  prebiehajúcej exotermnej reakcie a na osi  $x$  je postupujúci čas hydratácie.



# Prístrojové vybavenie v PCLA a.s.

## (TAM Air Calorimeter)

- Isothermal calorimeter
- Able to capture initial heat
- Eight channels
- Small sample
- Less labor intensive
- Good accuracy
- More reproducible
- About \$8,000



$$P = \varepsilon \left( U + \tau \frac{dU}{dt} \right)$$

$P$	Thermal power / W
$\varepsilon$	Calibration coefficient / W.V <sup>-1</sup>
$\tau$	Time constant s

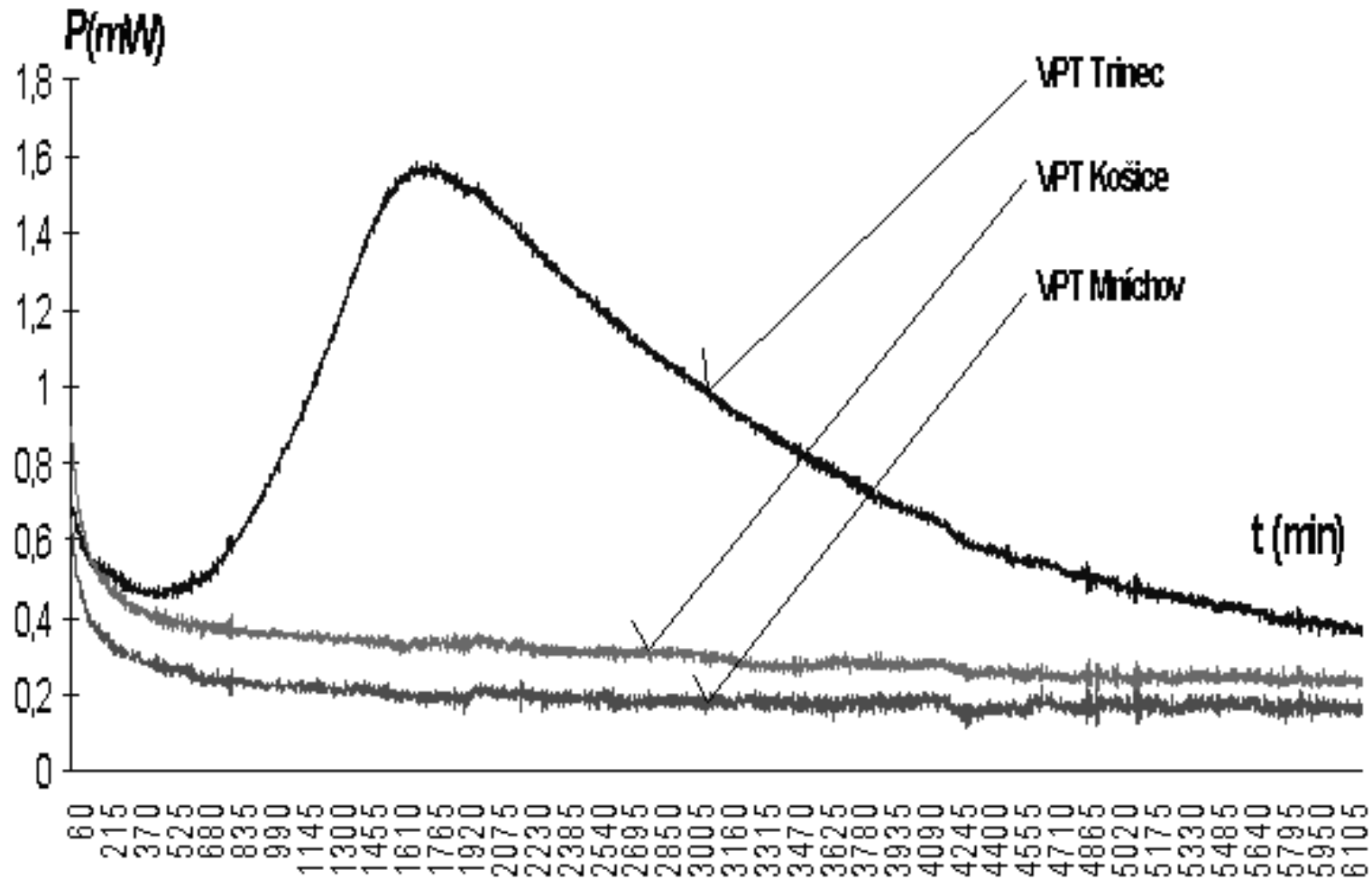


Z rady experimentov je možné na základe dlhodobého pozorovania desiatok VPT v PCLA ich vhodnosť do cementu i betónu rozdeliť na základe rýchlosti hydratácie s vodou do troch stupňov :

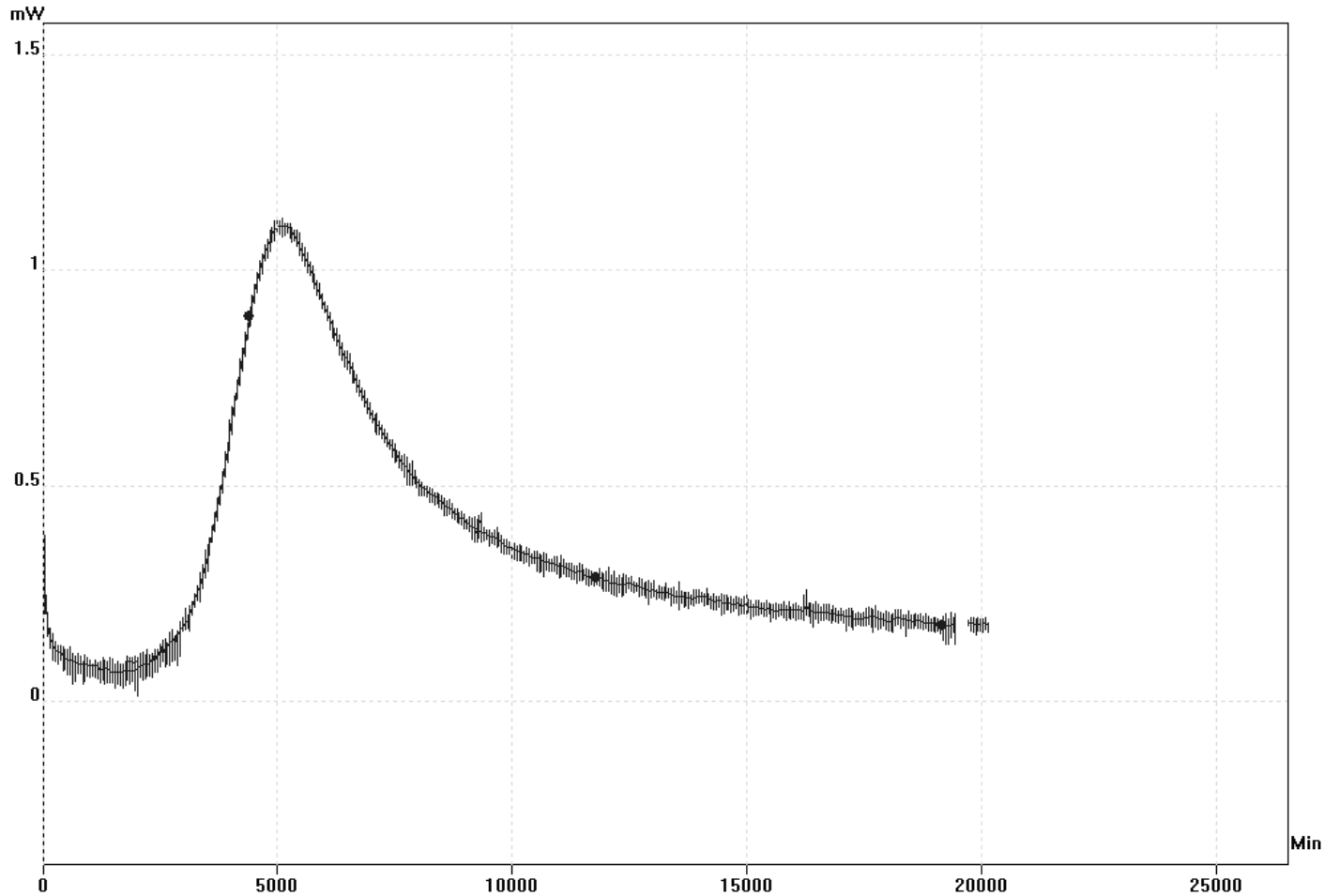
- 1. st. vyššie aktívna,
- $P_{max}$  je v čase do 3 dní,
- 
- 2. st. stredne aktívna,
- $P_{max}$  je v čase 4 – 6 dní,
- 
- 3. st. nižšie aktívna,
- $P_{max}$  je v čase viac ako 6 dní,



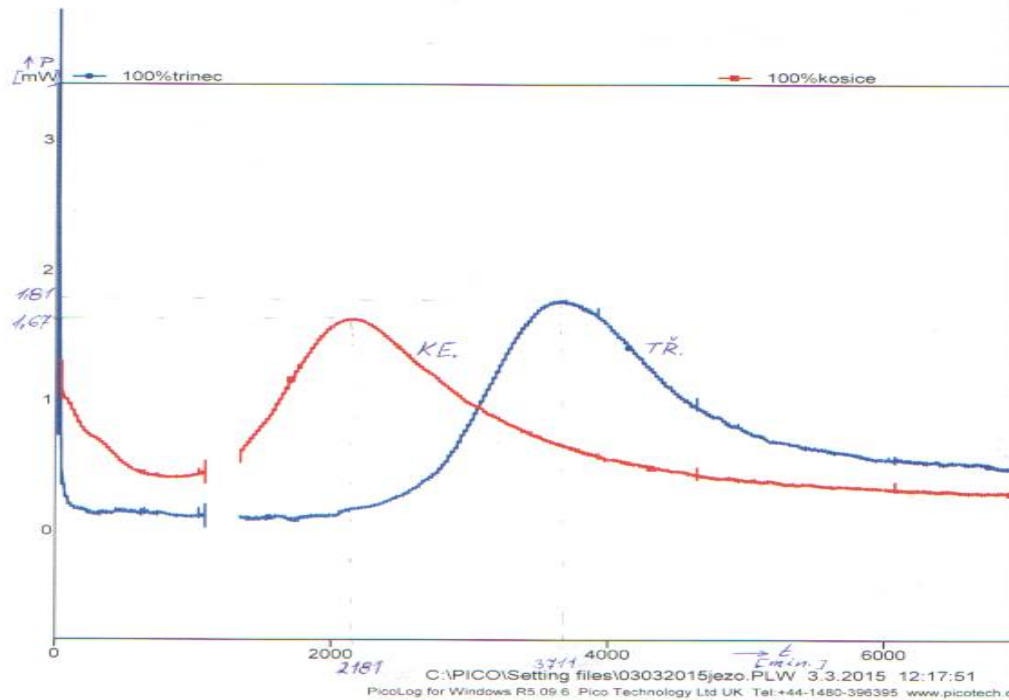
# Obr.1 Příklady hydratačných kriviek 3 rôznych VPT – jedna veľmi aktívna, dve nízkoaktívne



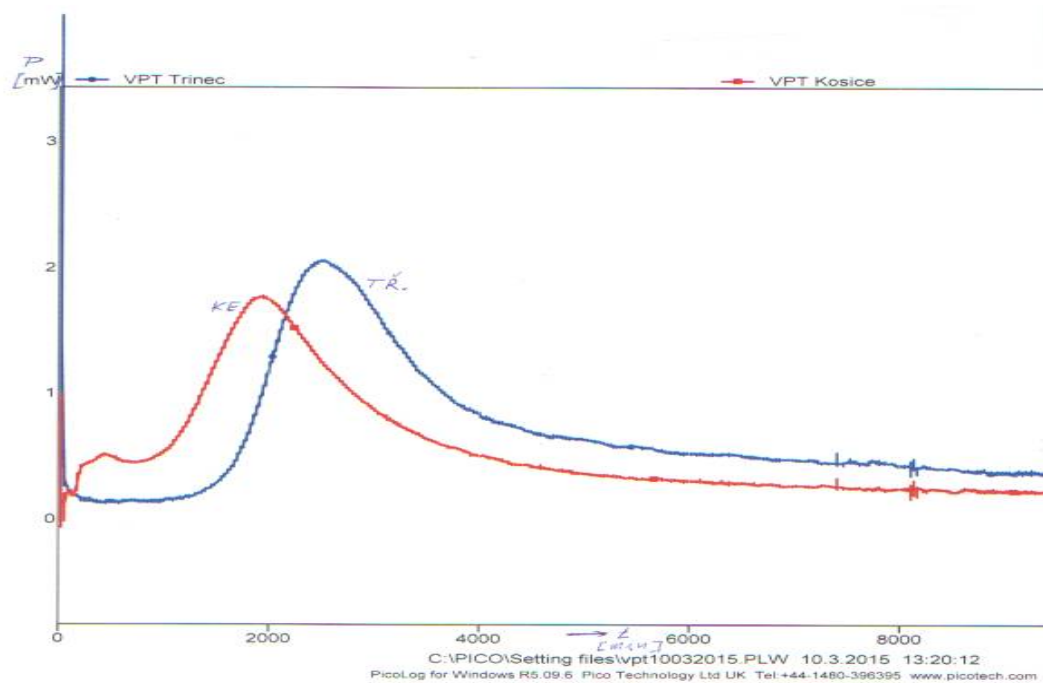
## Obr. 2 Príklad hydratačnej krivky konkrétnej stredne aktívnej VPT z Třinca



# Obr. 3 Príklad hydratačnej krivky vyššie aktívnych VPT



# Obr. 4 Príklad hydratačnej krivky d'alších vyššie aktívnych VPT



# Vývoj hydratačního tepla dvou VPT v J/g z Obr. 3

Třinecké železářny	70.5 J/g/7d	$t_{\max.}$ 3711 min
US Steel Košice	72.2 J/g/7d	$t_{\max.}$ 2181 min





## Vývoj Indexu aktivity dvou VPT v % po 28 a 90 dňoch z Obr.3

- Třinecké železárny 94,2 %/28 d 101,7 %/90 d
- US Steel Košice 104,0 %/28 d 108,5 %/90 d

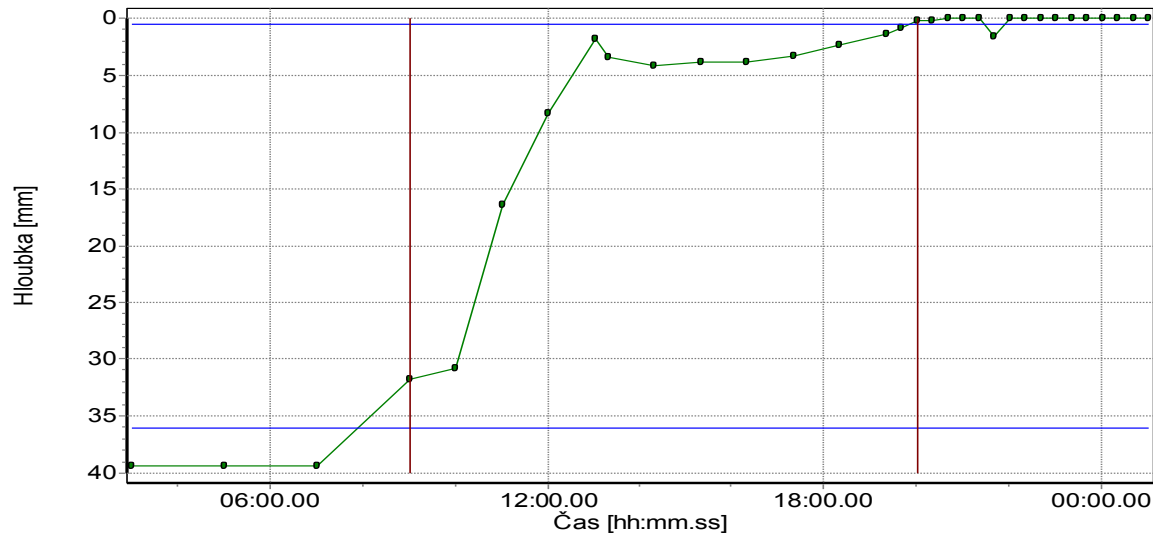


# Klasifikácia aktivity na základe $P_{max}$ pri ich hydratácií s vodou, súvislosti s $L_s$

- 1. st. vyššie aktívna,  $P_{max}$  je v čase do 3 dní, .....  $L_s = 400 - 500 \text{ m}^2/\text{kg}$
- 2. st. stredne aktívna,  $P_{max}$  je v čase 4 – 6 dní, .....  $L_s = 300 - 400 \text{ m}^2/\text{kg}$
- 3. st. nižšie aktívna,  $P_{max}$  je v čase viac ako 6 dní, .....  $L_s = 200 - 300 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,



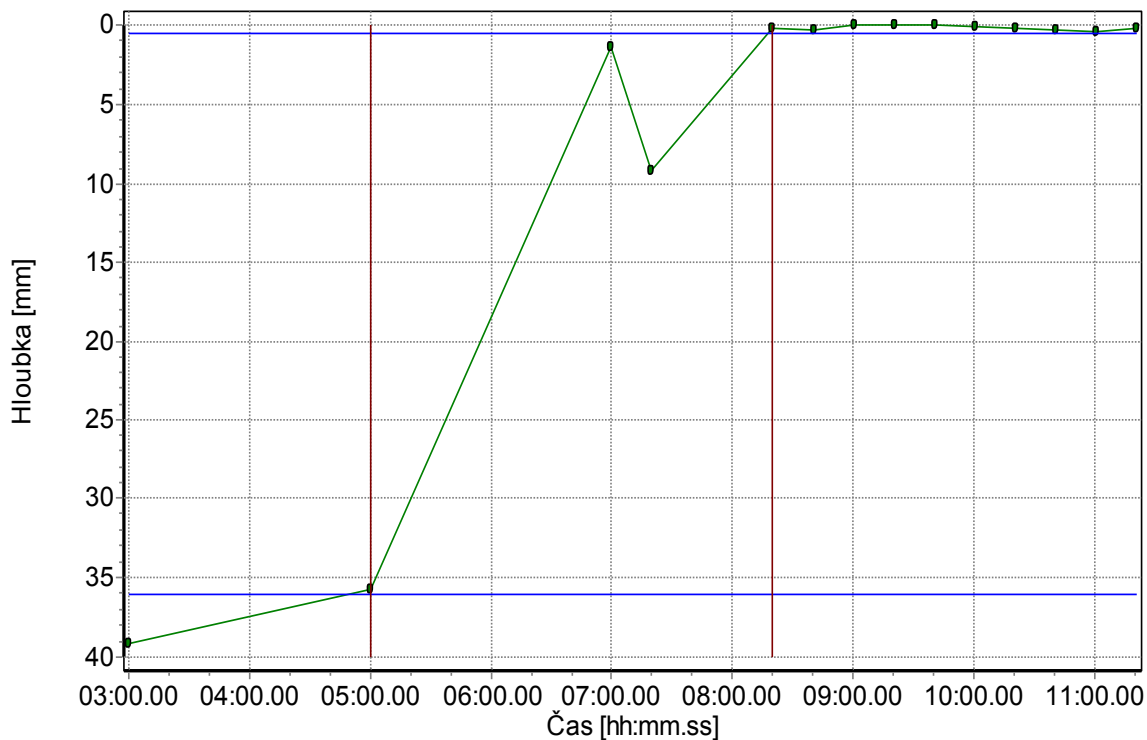
# Súvislosti s Vicatovou krivkou vyššie aktívnej VPT z Třinca z predchádzajúceho porovnania



Počiatok-auto: **36,0** [mm] Počiatok: **540:11** [min:sec]  
Koniec-auto: **0,5** [mm] Koniec: **1201:13** [min:sec]



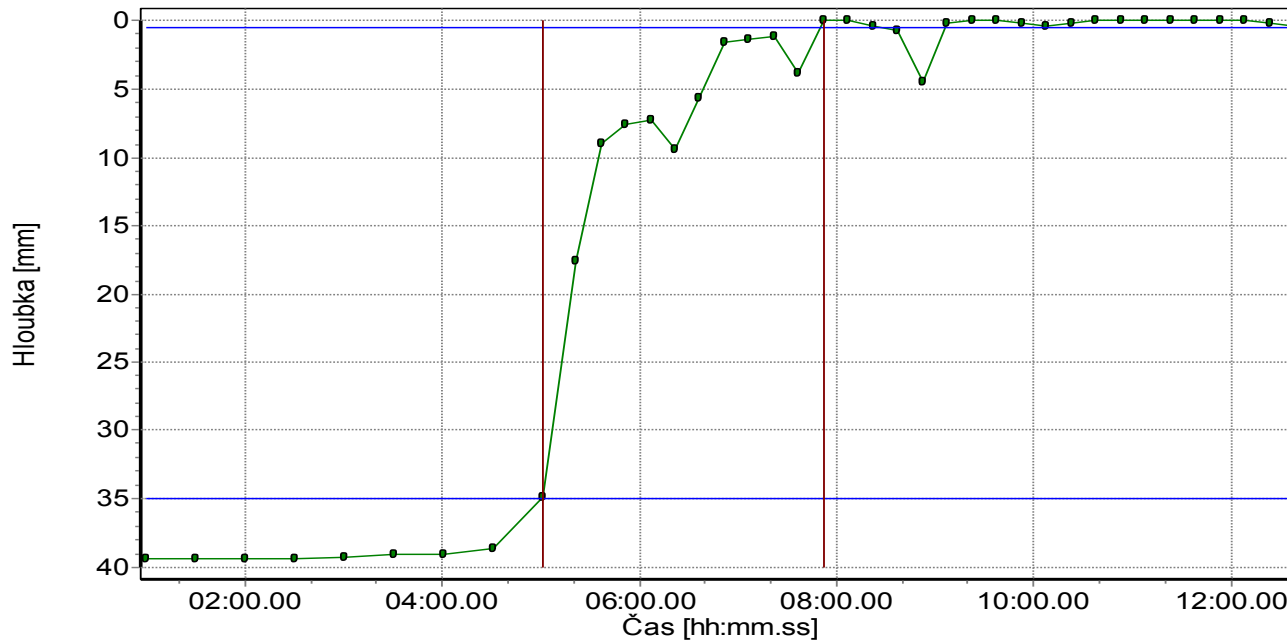
# Súvislosti s Vicatovou krivkou vyššie aktívnej VPT z predchádzajúceho porovnania – skreslené prvé meranie



Počiatok-auto: **36,0** [mm] Počiatok: **300:07** [min:sec]  
Koniec-auto: **0,5** [mm] Koniec: **500:20** [min:sec]



# Súvislosti s Vicatovou krivkou vyššie aktívnej VPT z Košíc predchádzajúceho porovnania – skorigované druhé meranie



Počiatok-auto: **35,0** [mm] Počiatok: **301:09** [min:sec]  
Koniec-auto: **0,5** [mm] Koniec: **472:07** [min:sec]



# Praktický význam Ls - nielen suchá informácia

- Na strane výrobcu (železiarne) – porovnávacou metódou má možnosť sledovať a kvantifikovať svoj výstupný produkt a **optimalizovať** svoj technologický postup nielen z pohľadu výroby finálneho produktu – železa, ale aj vedľajšieho produktu - granulovanej VPT.
- Na strane spracovateľa (cementárne) – porovnávacou metódou má možnosť vyvinúť určitý tlak na dodržiavanie dohodnutých kvalitatívnych vlastností u výrobcu VPT
- Na strane spotrebiteľa (betonárov) - korekcia, či optimalizácia množstva použitej mletej VPT do betónu
- V cementárenskom priemysle je možné pri včasnom a operatívnom sledovaní Ls 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.

