

Jan Bobrowicz*
Edward Kon**

NOWE PROCEDURY DOTYCZĄCE METOD BADAŃ POPIOŁU JAKO SKŁADNIKA BETONU

Omówiono nowe metody badania właściwości popiołu lotnego ujęte we wprowadzonych do stosowania normach europejskich. Metody te są konieczne przy badaniach jakości popiołu stosowanego jako dodatek do betonu.

1. Wstęp

Wprowadzanie systemu norm europejskich będzie w wielu przypadkach wymagało wdrożenia do praktyki laboratoryjnej nowych metod badawczych. Będzie to często związane z koniecznością zastosowania specjalistycznego sprzętu i przyswojenia metod dotychczas nie stosowanych.

Do chwili obecnej w badaniach popiołów lotnych stosowano metody różniące się istotnie od wprowadzanych w normach PN-EN 451-1 *Oznaczanie zawartości wolnego tlenu wapniowego* i PN-EN 451-2 *Oznaczanie miąłkości przesiewaniem na mokro*.

Początkowo przy równoległym określaniu zawartości wolnego tlenu wapnia dotychczasową metodą glikolową i nową metodą według PN-EN 451-1 stwierdzano duże różnice wyników oznaczeń (nawet do 30% zawartości oznaczanej metodą glikolową). Ponadto przy oznaczeniach metodą opisaną w normie europejskiej występowały trudności techniczne przy sączeniu ekstraktu czy jednoznacznym określeniu punktu końca miareczkowania, szczególnie przy niskich (poniżej 0,5%) zawartościach CaO.

Przy oznaczaniu miąłkości przesiewaniem na mokro przewiduje się korzystanie z nie używanego dotychczas sprzętu i stosowanie bardzo małej próbki.

2. Weryfikacja PN-EN 451-1 „Oznaczanie zawartości wolnego tlenu wapnia”

2.1. Metoda określania zawartości tlenu wapnia według PN-EN 451-1

Metoda podana w PN-EN 451-1 polega na oznaczaniu wolnego tlenu wapnia znajdującego się w popiołach lotnych poprzez jego rozpuszczanie w temperaturze wrze-

* mgr inż. – st. specjalista w ITB

** doc. dr inż.

nia mieszaniny rozpuszczalników organicznych. Mieszanina składa się w 85% z alkoholu butylowego-2 i acetylooctanu etylu w ilości 15%.

Do oznaczania zawartości tlenu wapnia zastosowano aparaturę szklaną zgodną z wymaganiami PN-EN 451-1. W trakcie badań stwierdzono, że przy niskiej zawartości wolnego CaO, po zakończeniu ekstrakcji i oddzieleniu osadu zmiana barwy błękitu bromofenylowego stosowanego jako wskaźnik końca miareczkowania alkacymetrycznego nie osiąga czystej barwy niebieskiej, lecz zieloną lub zielononiebieską. Poza odmienną od opisanej w procedurze normowej barwą roztworu na początku oznaczenia, w trakcie dodawania mianowanego roztworu kwasu solnego występuje zjawisko przejścia barwy zielonej w zielononiebieską, a dopiero później w żółtą, która oznacza koniec miareczkowania.

Problem zmiany barwy przez stadia pośrednie w próbkach zawierających więcej niż 0,5% wolnego tlenu wapnia nie występuje.

Wobec trudności w określeniu końca miareczkowania podjęto próby opracowania procedury badawczej nie powodującej wielokrotnych zmian barwy roztworu. W trakcie powtórzeń eksperymentów na tej samej próbce obserwowano, że dodanie wody do ekstraktu przed miareczkowaniem po zakończeniu procesu rozdzielania pozwala na uzyskanie niebieskiego zabarwienia roztworu zaraz po dodaniu błękitu bromofenylowego. W trakcie eksperymentów określono, że dodanie 15 ml wody jest ilością wystarczającą do tego, aby wskaźnik dodany do przefiltrowanego ekstraktu tuż przed miareczkowaniem dawał niebieskie zabarwienie roztworu, a na końcu miareczkowania żółte, bez występowania barw pośrednich.

Dodatek wody nie ma wpływu na wynik oznaczenia zawartości wolnego wapnia, a jedynie ułatwia obserwację punktu końcowego miareczkowania.

W trakcie badań stwierdzono, że sączenie ekstraktu i przemywanie osadu wymaga daleko idących modyfikacji w celu skrócenia czasu poświęcanego na oddzielenie ekstraktu, aby zapobiec reakcji wapnia z dwutlenkiem węgla z atmosfery. Mętny przesącz oznacza – zgodnie z wymaganiami normy – konieczność powtórzenia ekstrakcji. Kontakt próbki z CO₂ pochodzącym z atmosfery może mieć istotny wpływ na końcowy wynik oznaczenia zawartości wolnego CaO.

W wyniku prac nad tą częścią procedury dobrano wyposażenie umożliwiające sprawne wykonanie sączenia przez specjalny filtr tunelowy z odpowiednią wkładką filtracyjną i możliwością odcięcia dostępu dwutlenku węgla do ekstraktu (przez założenie rurki absorpcyjnej z wodorotlenkiem sodu). Używany w badaniach filtr tunelowy miał pojemność 500 ml. Zastosowane sączki, dające dobre rezultaty przy wszystkich badanych próbkach, były opisane symbolem GF/A. Na podstawie serii eksperymentów ustalono, że ilość alkoholu izopropylowego niezbędna do przemywania osadu wynosi 50 ml, co łącznie z ekstraktem daje około 150 ml roztworu, a nie 50, jak to zapisano w normie. W trakcie miareczkowania używano standardowej biurety o pojemności 25 ml klasy A i kolb szklanych ssawkowych o pojemności 500 ml.

2.2. Badania zawartości wolnego tlenu wapniowego w popiołach metodą glikolową

Porównawczo do metody według PN-EN 451-1 oznaczano zawartości wolnego tlenu wapnia w popiołach zgodnie z dotychczas stosowaną procedurą opracowaną przez

CEBET, czyli metodą glikolową. Wykazuje ona istotne różnice w postępowaniu przy ekstrakcji i oznaczaniu miareczkowym.

Oznaczanie rozpoczyna się od rozpuszczania wolnego CaO w glikolu w temperaturze 60–70° C. Po zakończeniu ekstrakcji następuje sączenie i miareczkowanie przesącza (ekstraktu) wersenianem dwusodowym wobec kalcesu w środowisku alkalicznym pH > 12. W porównaniu z metodą opisaną w PN-EN 451-1 różnice są dość istotne. Wadą tej metody – przy konieczności ciągłego pomiaru temperatury i stosowaniu mieszadła magnetycznego – są trudności z utrzymaniem założonego zakresu temperatury ekstrakcji oraz sposób zabezpieczenia próbki w trakcie ekstrakcji przed reakcją wapna z CO₂.

2.3. Podsumowanie

Na podstawie zestawionych w tablicy 1 wyników badań można stwierdzić, że w oznaczeniach wolnego CaO metodą glikolową uzyskiwano wyższe wyniki niż otrzymywane metodą opisaną w PN-EN 451-1. Należy podkreślić, że wyniki otrzymywane przy zastosowaniu jednej i drugiej metody wykazują dobrą powtarzalność w ramach badań wykonywanych daną metodą.

Nieco wyższe wartości otrzymywane za pomocą metody glikolowej mogą wynikać z trudności przy określaniu punktu końcowego miareczkowania, tzn. zmiany barwy z fioletowej na „czysto jasnoniebieską”. Przy rozmytym punkcie końcowym miareczkowania mogą występować wątpliwości dotyczące przyjęcia momentu zakończenia oznaczenia.

Lepszą powtarzalność wyników badania (mniejsze maksymalne odchylenia od wartości średniej i zmienność – patrz tablica 1) uzyskano stosując metodę według PN-EN 451-1.

W trakcie badań metodą normową obserwowano uzyskiwanie nieco wyższych oznaczeń zawartości wolnego CaO w przypadku wydłużenia czasu ekstrakcji. Obserwacja ta wymaga jednak szerszych badań kinetyki procesu ekstrakcji.

Tablica 1. Zmienność oznaczeń w przypadku metody według PN-EN 451-1 i metody glikolowej

Próbka	Oznaczenie wg PN-EN 451-1			Oznaczenie metodą glikolową		
	średni wynik serii oznaczeń, %	maksymalne odchylenie od wartości średniej, %	zmienność (maksymalny błąd względny), %	średni wynik serii oznaczeń, %	maksymalne odchylenie od wartości średniej, %	zmienność (maksymalny błąd względny), %
I	0,13	± 0,02	15,4	0,29	± 0,05	17,2
II	1,54	± 0,04	2,6	1,74	± 0,06	3,4
III	3,99	± 0,03	0,8	4,18	± 0,12	2,8
IV	0,12	± 0,02	16,7	0,15	± 0,02	13,3
V	4,55	± 0,05	1,1	4,64	± 0,08	1,7

3. Weryfikacja PN EN 451-2 „Oznaczanie mialkości przesiewaniem na mokro”

3.1. Metoda badania

Norma PN-EN 451-2 wprowadza metodę badania mialkości popiołu przez przesiewanie na mokro na sicie 0,045 mm. W praktyce dotychczasowej mialkość popiołu oceniano według normy dotyczącej popiołu lotnego do betonu komórkowego, przez przesiewanie na sucho na sicie 0,063 mm. W ostatniej spośród instrukcji dotyczących stosowania popiołu lotnego w mieszankach betonowych (nr 328 z roku 1994), opracowanej już zgodnie z projektem normy EN 450, podano wprawdzie wymaganie oznaczania mialkości przesiewaniem na mokro, jednak do czasu ustanowienia PN-EN 451-2 dopuszczano przesiewanie na sucho według PN-88/04300 *Cement. Oznaczanie cech fizycznych*.

Zgodnie z normą europejską do oznaczeń należy stosować siatkę sita odpowiadającą wymaganiom norm ISO 565 i ISO 3310-1, jednolicie naprężoną w ramce, którą jest rurą o nominalnej średnicy 50 mm i głębokości 75 mm od siatki sita do górnej krawędzi ramki. Sito jest sprawdzane za pomocą pomiaru z zastosowaniem piasku wzorcowego.

Natrysk wody na przesiewany popiół jest wykonywany przez specjalne sitko natryskowe. Sitko o średnicy 17,5 mm ma 17 otworów o średnicy 0,5 mm każdy, rozmieszczonych w dwóch koncentrycznych rzędach i wierconych odpowiednio pod kątem 5° i 10° . Intensywność natrysku jest regulowana określonym ciśnieniem wody ustawionym na manometrze.

Badana próbka, licząca około 1,0 g popiołu, jest odważana z dokładnością 0,001 g. Próbkę na sicie zwilża się i wstępnie przepłukuje, a następnie w ciągu 60 ± 10 s przemywa „prysznicem” z sitka natryskowego pod ciśnieniem wody 80 ± 5 kPa, utrzymując dolny koniec sitka natryskowego między 60 a 65 mm nad poziomem obracanego sita. Po przepłukaniu alkoholem lub wodą destylowaną pozostałość na sicie suszy się do stałej masy i waży.

Za wartość mialkości przyjmuje się średnią wartość z dwóch oznaczeń, które nie powinny się różnić więcej niż o 0,3%. Jeżeli różnica jest większa, badanie należy powtórzyć.

3.2. Weryfikacja metody

Według danych normy zaprojektowano urządzenie, w którym ramkę sita umieszczono pomiędzy dwoma tulejami, przy czym w górnej tulei umocowano sitko natryskowe. Jednak zastosowanie zbyt niskiej ramki sita powodowało, że przy sianiu – szczególnie wykonywanym bez wstępnego przepłukania popiołów na sicie – następowało wyrzucanie materiału. Sito 0,045 mm pokryte suchym popiołem nie jest dostatecznie drożne dla strumienia wody. Przy przesiewaniu na tak zamkniętym w urządzeniu sicie o niskiej ramce stwierdzono znaczne rozrzuty wyników.

Utrzymywanie żądanego ciśnienia wody na stałym poziomie nie sprawiało trudności. Wykonane według normy sitko natryskowe daje równomierny prysznic na sito i można ocenić, że proporcje urządzenia i wielkość naważki są dobrze dobrane.

Urządzenie uproszczono, oprawiając sita w wysokie tulejki, początkowo z rury PCV, następnie w lepsze, wykonane z aluminium. Nie zastosowano zewnętrznych tulei mocujących, co umożliwiało obserwację, czy nie następuje wyrzucanie materiału przez krawędź ramki sita. Przesiewanie wykonywano obracając ręcznie sito z próbką popiołu, drugą ręką wykonując ruchy okrężne sitkiem natryskowym w żądanej odległości od sita. Istotne jest początkowe przemycie próbki strumieniem wody z tryskawki.

Przyjęto sposób odważania próbki nie opisany w normie. Przy wymaganiu odważania z dokładnością 0,001 g nie jest możliwe osobne odważanie próbki popiołu i przesypywanie jej na sito, jak również wysypywanie próbki z sita po sianiu i suszeniu. Zaproponowano odważanie bezpośrednio na sicie, z zastosowaniem podkładki na szalce pod sitem. Popiół, który przy ważeniu przesypuje się przez sito, nie ma wpływu na dokładność pomiaru, gdyż jest to frakcja poniżej wymiaru oczka sita. Podkładka – jako stanowiąca część tary – musi być zastosowana przy ważeniu sita z próbką po przesianiu na mokro.

Wykonano szereg oznaczeń miarkowości różnych popiołów lotnych. W większości przypadków, zgodnie z wymaganiami normy, różnica między dwoma kolejnymi wynikami nie była większa niż 0,3%. Również odchylenia od średniej zamykają się z reguły w granicach $\pm 0,3\%$.

Kalibracja sita powinna być wykonywana nie rzadziej niż raz na sto badań, za pomocą wzorcowego piasku. Jest wątpliwe, czy wymaganie kalibracji sita ma dobre uzasadnienie, gdyż producent siatki gwarantuje jej zgodność z wymaganiami normy. Kalibracja wprowadza dodatkowe błędy, wynikające między innymi z oznaczenia uziarnienia piasku wzorcowego.

Piasek wzorcowy jest produkowany przez Community Bureau of Reference (BCR), Rue de la Loi 200, B-1049 Brussels. Próbkę wzorcową stanowi 10 g piasku, w cenie 1160 zł., przygotowanego metodą analizy sedymentacyjnej Stokesa, a dane dotyczące wielkości strat prażenia, charakterystyki chemicznej i procedury otrzymywania, są zawarte w raporcie certyfikacyjnym. Zwraca się uwagę, że przy użyciu części wzorcowej próbki piasku – a tak będzie przy kalibrowaniu sita – należy stosować specjalne postępowanie podczas dzielenia próbki na mniejsze części.

3.3. Podsumowanie

Przygotowano urządzenie do natrysku i sita 0,045 mm do przesiewania na mokro. Dobrano sposób ważenia próbek i sprawdzono tok wykonywania pomiaru.

Uznano za niecelowe zamykanie sita w rozbudowanym urządzeniu, służącym jedynie do uzyskania ruchu obrotowego sita.

Stwierdzono przydatność metody i dobrą powtarzalność wyników.

4. Wnioski

- Stwierdzono powtarzalność wyników badań przy stosowaniu obu weryfikowanych norm.
- Opracowano rozwiązania aparaturowe nie naruszające ustaleń normy, a pozwalające na sprawniejsze wykonywanie oznaczeń.

- Obie metody wdrożono do stosowania w Laboratorium Betonu ITB oraz we współpracujących z ITB kontrolnych laboratoriach budowlanych.
- Praktycznie wszystkie obserwacje dotyczące problemów związanych z realizacją metody oznaczania wolnego tlenu wapnia przeprowadzone w ITB znalazły potwierdzenie w zgłoszonej przez Danię nowej wersji EN 451-1.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 II 2000