

# Zeolit

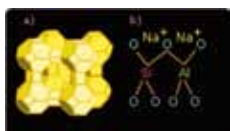
## – dodatek pucolanowy do betonu

Zeolity to naturalne wulkaniczne minerały posiadające wiele unikalnych właściwości. Materiał ten może być stosowany jako substytut części cementu portlandzkiego w mieszance betonowej lub może być wprowadzony w dodatkowych ilościach do mieszanki w celu zwiększenia wytrzymałości betonu na ściskanie.



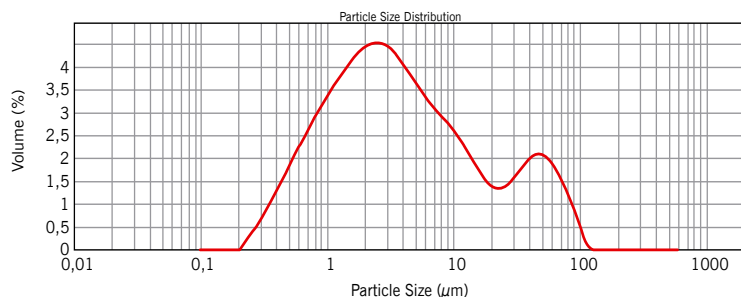
Rys. 1. Zeolity (źródło: www.answers.com)

Zeolity to naturalne wulkaniczne minerały posiadające wiele unikalnych właściwości. Powstały one, kiedy wulkaniczny popiół osadził się w dawnych zasadowych jeziorach. Reakcja wulkanicznego popiołu z solami obecnymi w jeziorach spowodowała jego przekształcenie w różne zeolitowe minerały. Za odkrywcę zeolitów uważany jest szwedzki mineralog Axel Fredrik Cronstedt. W 1756 odkrył, że stilbit, naturalny minerał, traci wodę, gdy zostaje podgrzany. Nazwał wówczas tę grupę minerałów zeolitami, od greckiego słowa „wrzące kamienie”. Od XVIII wieku, kiedy odkryto pierwszy z zeolitów, stilbit, do chwili obecnej znaleziono już ponad 40 typów naturalnych zeolitów stanowiących najliczniejszą grupę wśród krzemianów [1]. Od 1900 roku materiały te są także otrzymywane syntetycznie [2]. Zeolity są glinokrzemianami pierwiastków alkalicznych (Na, K, Li) i pierwiastków ziem alkalicznych (Ca, Mg, Bar, Sr) i różnią się między sobą budową strukturalną oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi. Skład chemiczny zeolitów decyduje o ich zachowaniu w określonych warunkach. Podstawową jednostką krystalicznej struktury zeolitu są tetraedry (Si, Al)  $O_4$ , charakteryzujące się zmiennym stosunkiem krzemu do glinu i tworzące różne konfiguracje wielościenne – jednostki oktaedryczne (rysunek 2) [3]. Oktaedry są połączone i tworzą ciągłą sieć przestrzenną



Rys. 2. Fragment struktury zeolitu [3]  
a) przykład komory  
b) schemat struktury

Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek zeolitu



o strukturze szkieletowej. Najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie i tworzącym największe zasoby zeolitem jest klinoptylolit. Klinoptylolit, z uwagi na właściwości sorpcyjne i jonowymiennie, jest z powodzeniem stosowany w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w rolnictwie i ochronie środowiska. Zeolit może być stosowany także w budownictwie. Badania z zastosowaniem zeolitu do mieszanki betonowej prowadzone były w Chinach [4, 5], Rosji [6, 7]. Wiele prac poświęconych jest badaniom zeolitów jako składnika spoiw do specjalnych zastosowań [1, 8-18].

### Badania zeolitu

Makroskopowo zeolit jest skałą drobnoziarnistą barwy szarej, miejscami ma widoczne niewielkie ciemne blaszki biotyту. Mikroskopowo zeolit ma teksturę zbitą, słabo zwięzłą, bezładną, miejscami fluidalną. Skład fazowy zeolitu: klinoptylolit jako minerał główny w ilości około 70% oraz kwarc, skalenie, biotyt, illit i smektyty. Skład chemiczny zeolitu to:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO,  $Na_2O$ , a więc zbliżony do składu chemicznego popiołu lotnego.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań zeolitu z zastosowaniem tego materiału o rozdrobnieniu do uziarnienia poniżej 0,125 mm. Rozkład wielkości cząstek przy zastosowaniu techniki laserowej przedstawiono na rysunku 3.

Zeolit jest materiałem o gęstości 2,4 g/cm<sup>3</sup> i charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią właściwą równą 18,280 m<sup>2</sup>/g (około 50-krotnie większą od powierzchni właściwej cementu).

Poniżej tabelaryzowano właściwości zaczynu cementowego z różną zawartością zeolitu. Badania przeprowadzono według PN-EN 196-3 w temperaturze 20°C. Jako spoiwo wzorcowe (odniesienia) zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R.

Wyniki zamieszczone w tablicy 1 wskazują, że dodatek zeolitu nie wpływa w znaczący sposób na początek i koniec wiązania spoiwa. Przy udziale zeolitu w ilości 50% masy spoiwa zarówno początek jak i koniec wiązania jest wydłużony o około 30 minut w stosunku do zaczynu bez dodatku. Natomiast zeolit w istotny sposób wpływa na konsystencję normową spoiwa. Jego obecność zwiększa wartość konsystencji normowej proporcjonalnie do udziału masowego; zawartość zeolitu w ilości 50% masy spoiwa wpływa na zwiększenie konsystencji normowej o 45% w stosunku do zaczynu bez dodatku.

Dla porównania przeprowadzono badania właściwości zaczynu cementowego z różną zawartością klasycznego krzemionkowego popiołu lotnego zgodnego z normą PN-EN 450-1. Zastosowany popiół lotny nieznacznie wpłynął na obniżenie konsystencji normowej spoiwa. Natomiast miał istotny wpływ na czas wiązania, wydłużając zarówno początek jak i koniec wiązania proporcjonalnie do udziału w spoiwie; zawartość popiołu lotnego w ilości 50% masy spoiwa wydłuża ponad dwukrotnie początek i koniec wiązania.

Badania wpływu zawartości zeolitu w spoiwie na parametry wytrzymałościowe przeprowadzo-

no według PN-EN 196-1. Jako spoiwo wzorcowe (odniesienia) zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R. Wyniki zamieszczono na rysunku 4. Wyniki badań wytrzymałości wskazują na wysoki wskaźnik aktywności pucolanowej zeolitu dla zapraw wykonanych z udziałem do 30% zeolitu, nawet już po 3 dniach dojrzewania. W tabelicy 2 przedstawiono uzyskane wartości i porównano z wynikami uzyskanymi dla krzemionkowego popiołu lotnego oraz z wymaganiami dla popiołu lotnego zawartymi w PN-EN 450-1 dla składu normowego: 75% cementu i 25% popiołu lotnego po 28 i 90 dniach dojrzewania.

Wyniki wskazują na porównywalną wartość wskaźnika aktywności pucolanowej dla zeolitu i klasycznego krzemionkowego popiołu lotnego po 3 dniach dojrzewania zapraw. Natomiast wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 i 90 dniach dojrzewania jest większy przy zastosowaniu zeolitu w porównaniu z próbkami zawierającymi popiół lotny, co przedstawiono graficznie na rysunku 5 dla próbek w wieku 28 dni. Przy zawartości zeolitu do 30% wskaźnik aktywności pucolanowej wynosi powyżej 100%. Badania wpływu zeolitu na właściwości betonu wykonano na sześciu mieszankach betonowych. Składy i właściwości betonu zamieszczono odpowiednio w tabelicach 3, 4 i 5.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie przeprowadzonych na próbkach sześciennych o wymiarach 10x10x10cm przedstawiono na rysunku 6.

Badania wykazały, że wprowadzenie dodatkowo do mieszanki betonowej dodatku zeolitu w ilości 20% m.c. (przy niezmiennym wskaźniku W/C i obniżonym wskaźniku W/S) zwiększa wytrzymałość na ściskanie betonu o około 15%, co w tym przypadku pozwoliło na zakwalifikowanie betonu z zeolitem do wyższej klasy wytrzymałości na ściskanie (betony B1 i B2). Zwiększenie ilości dodatkowo wprowadzonego do mieszanki betonowej zeolitu do 30% m.c. spowodowało wzrost wytrzymałości w stosunku do betonu bez zeolitu o około 27% (betony B3 i B4). Wprowadzenie do mieszanki betonowej zeolitu w ilościach odpowiednio: 90 i 120 kg w 1m<sup>3</sup> betonu powoduje konieczność wprowadzenia dodatkowo 30 i 40 kg wody na 1m<sup>3</sup> betonu w celu uzyskania tej samej konsystencji jak przy betonie bez zeolitu (betony B3; B5 i B6).

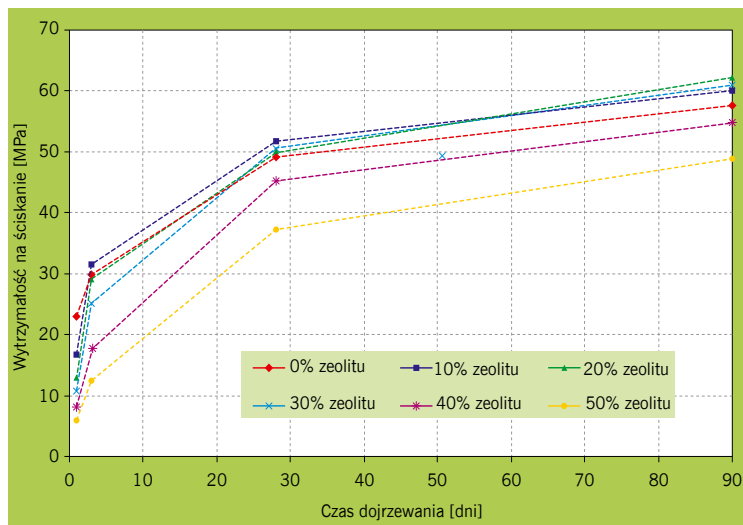
### Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań zeolitu pozwalają na stwierdzenie, że materiał ten może być stosowany jako substytut części cementu portlandzkiego w mieszance betonowej lub wprowadzony w dodatkowych ilościach do mieszanki w celu zwiększenia wytrzymałości na ściskanie betonu. Dodatek zeolitu nie wpływa w tak znaczący sposób na początek i koniec wiązania spoiwa jak powszechnie stosowany do betonu popiół lotny. Natomiast w istotny sposób wpływa na konsystencję mieszanki betonowej. Jego obecność zwiększa wodożądność proporcjonalnie do udziału masowego. Cecha ta powoduje, że przy stosowaniu zeolitu do betonu należy wziąć pod uwagę konieczność zastosowania dodatkowej ilości superplastyfikatora lub zastosować superplastyfikator o większej efektywności. Badania wykazały, że zeolit jest dodatkiem o właściwościach pucolanowych lepszych niż krzemion-

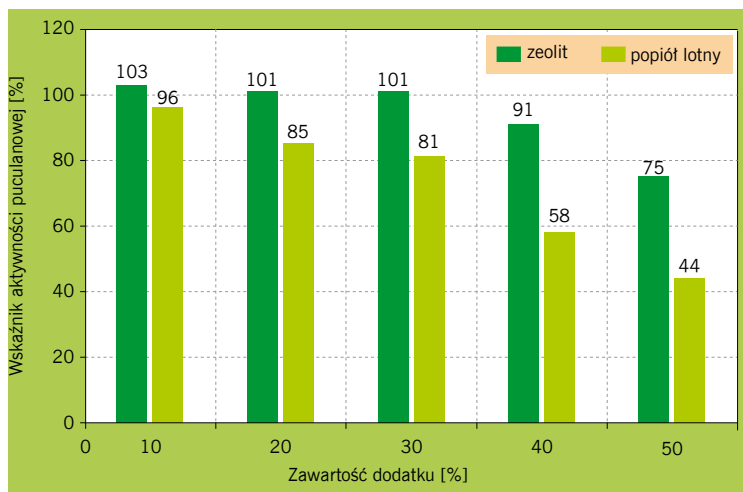
Tabela 1. Wpływ zeolitu na czas wiązania i konsystencję normową

Skład/Parametr	Jedn.	Z0	Z1	Z2	Z3	Z4
CEM I 42,5 R	%	100	90	80	70	50
zeolit	%	0	10	20	30	50
woda	g	130	140	150	160	189
konsystencja normowa w/s <sup>1</sup>	%	26,0	28,0	30,0	32,0	37,8
początek wiązania	min.	57	68	80	80	93
koniec wiązania	min.	132	123	133	124	160

<sup>1</sup> – s – spoiwo jako suma cementu i zeolitu



Rys. 4. Wpływ zawartości zeolitu na wytrzymałość zapraw na ściskanie



Rys. 5. Wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach dojrzewania

kowy popiół lotny. Uzyskano porównywalne wartości wskaźnika aktywności pucolanowej dla zeolitu i popiołu lotnego po 3 dniach dojrzewania. Wskaźnik aktywności pucolanowej zeolitu po 28 i 90 dniach dojrzewania był większy w porównaniu do popiołu lotnego. Przy zawartości zeolitu do 30% masy spoiwa uzyskano porównywalne wy-

Tabela 2. Wpływ zawartości zeolitu i popiołu lotnego na wskaźnik aktywności pucolanowej

Zawartość dodatku [%]	Wskaźnik aktywności pucolanowej po czasie [%]						Wymagania
	3 dni		28 dni		90 dni		
	zeolit	popiół lotny	zeolit	popiół lotny	zeolit	popiół lotny	
10	105	107	103	96	105	99	≥ 75% po 28 dniach
20	97	84	101	85	107	92	≥ 85% po 90 dniach
30	84	84	101	81	106	91	
40	60	63	91	58	95	70	
50	41	40	75	44	85	53	

Tablica 3. Skład receptury betonowej

Lp.	Składnik	Jedn.	Identyfikator betonu					
			B1	B2	B3	B4	B5	B6
1	CEM I 42,5 R	kg	360	360	300	300	300	280
2	Zeolit	kg	0	75	0	90	90	120
3	Kruszywo drobne 0/2 mm	kg	715	680	715	685	685	685
4	Kruszywo grube 2/8 mm	kg	491	456	491	461	461	461
5	Kruszywo grube 8/16 mm	kg	720	685	720	690	690	690
6	Woda	w/c	0,45	0,45	0,52	0,52	0,62	0,70
		w/s	0,45	0,37	0,52	0,40	0,48	0,49
		kg	162	162	156	156	186	198
7	Superplastyfikator	% m.c.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
8	Plastyfikator	% m.c.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tablica 4. Parametry mieszanki betonowej

Badana cecha	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Zawartość powietrza [%]	2,4	2,2	1,7	3,2	2,5	2,8
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	2372	2366	2385	2328	2328	2310
Konsystencja; opad stożka [cm]	10	5	17 po 1 h 16	2	17 po 1 h 15	16 po 1 h 12

Tablica 5. Właściwości betonu

Właściwość	Identyfikator betonu					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Klasa wytrzymałości	C 50/60	C 60/67	C 35/45	C 50/60	C 35/45	C 30/37
Nasiąkliwość [%]	4,5	4,7	5,0	3,7	5,1	6,2
Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem [cm]	1,7	2,2	5,8	3,5	6,5	9,0

trzymałości zapraw w stosunku do zaprawy normowej (na samym cemencie CEM I 42,5R) po 28 dniach dojrzewania, natomiast po 90 dniach uzyskane wartości są średnio około 5% wyższe. Przy większej zawartości zeolitu w spoiwie (powyżej 30%, do 50%) wartość wskaźnika aktywności pulcolanowej jest niższa w porównaniu do zaprawy normowej na cemencie CEM I 42,5, ale zdecydowanie wyższa w porównaniu do zapraw wykonanych z dodatkiem popiołu lotnego.

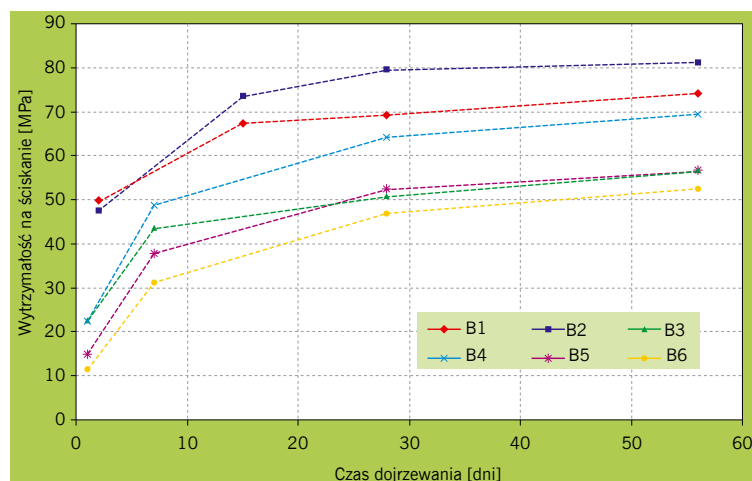
**dr inż. Grażyna Bundyra-Oracz**  
**dr inż. Dorota Siemaszko-Łotkowska**  
**Instytut Materiałów Budowlanych i Technologii Betonu Sp. z o.o.**

Niniejszy artykuł został opracowany na podstawie wyników prac realizowanych w ITB

#### Literatura

- 1 W. Brylicki, S. Stryczek, A. Gonet, Zaczyny geopolimerowe do prac iniekcyjnych, „Wiernictwo, Nafta, Gaz”, Tom 23/1, 2006

Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie betonów bez i z dodatkiem zeolitu



- 2 <http://tczew.net.pl/~mgrmiesiek/Technologia%20Chemiczna/referat.pdf>
- 3 [http://64.233.183.104/search?q=cache:WPJcP\\_ngtjC:www.dami.pl/~chemia/liceum/liceum13/pierwiastki2.htm+klinoptylolit&hl=pl&ct=clnk&cd=16&gl=pl&lr=lang\\_pl](http://64.233.183.104/search?q=cache:WPJcP_ngtjC:www.dami.pl/~chemia/liceum/liceum13/pierwiastki2.htm+klinoptylolit&hl=pl&ct=clnk&cd=16&gl=pl&lr=lang_pl)
- 4 N. Q. Feng, High performance concrete, Press of China Construction Industry, Beijing, China 1996
- 5 N.Q. Feng, J.T. Ding, Q.F. Zhuang, Durability of high performance concrete, Science Press, Beijing, China 1997
- 6 L.B. Jacuk, L.G. Szyszczenko, L.G. Zacharec, F. Kobrin, Ispolzowanie prirodnykh zeolitow sokirnickowo miestorożdienia w betonach, Strojmaterialy, Kijów, UDK 691.32:549.67, Czerkassy 1991
- 7 M.D. Topolskij, Ispolzowanie modifitsirovannykh zeolitow sokirnickowo miestorożdienia dla uludżenja fiziko-mechanicszeskich i eksploatacyjnykh kaczestw stroitielnykh giermietikow, Nauczno-issliedowatelskij Institut Stroitielnykh Konstrukcii, Kijów, UDK 691.58:549.67, Czerkassy 1991
- 8 H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, pp. 299-302, London 1999
- 9 T.W. Swaddle, Inorganic Chemistry, An Industrial and Environmental Perspective, Academic Press, pp. 134-140, Toronto 1997
- 10 C.S. Poon, L. Lam, S.C. Kou, Z.S. Lin, A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, Construction and Building Materials 13, p. 427, 1999
- 11 D. Fragoulis, E. Chaniotakis, M.G. Stamatakis, Zeolitic tuffs of Kimolos Island, Aegean Sea, Greece and their industrial potential, Cement and Concrete Research 27, p. 889, 1997
- 12 E.A. Ortega, C. Cheeseman, J. Knight, M. Loizidou, Properties of alkali activated clinoptilolite, Cement and Concrete Research 30, p. 1641, 2000
- 13 I. Janotka, L. Stevula, Effect of bentonite and zeolite durability on cement suspension under sulfate attack, ACI Materials Journal, Technical Paper Title No. 95-M70, p. 710, 1998
- 14 R. Sersale, G. Frigione, Portland-zeolite-cement for minimizing alkali-aggregate expansion, Cement and Concrete Research 17, p. 404, 1987
- 15 I. Janotka, L. Krajci, The properties of mortar using blends with Portland cement clinkier, zeolite tuff and gypsum, Ceramics-Silikaty 39 (3), pp.81-120, 1995
- 16 K. Luke, Microstructure of early age hydration of natural zeolite with pure cement phases, ICMA, Denver, CO, USA, 2006
- 17 K. Luke, F.P. Glasser, Internal Chemical Evolution of the Constitution of blended cements, Cement and Concrete Research 18, pp. 495-502, 1988
- 18 N.Q. Feng, H.W. Jai, E.Y. Chen, Study on the suppression effect of natural zeolite on expansion of concrete due to alkali-aggregate reaction, Magazine of Concrete Research 50 (1), p. 17, 1998