

Zastosowanie odpadu z produkcji perlitu ekspandowanego, jako dodatku mineralnego do cementu portlandzkiego

Study of expanded perlite by-product as the mineral addition to Portland cement

1. Wprowadzenie

Perlit jest naturalnym szkłem wulkanicznym zawierającym około 5% masowych wody. W wysokiej temperaturze następuje utrata wody co powoduje ekspansję szkła spowodowanego ciśnieniem pary wodnej. Proces ten powoduje utworzenie nowej mikrostruktury materiału i powstaje perlit ekspandowany, który przedstawiono na rysunku 1a. Ziarna perlitu wykazują pod elektronowym mikroskopem skaningowym bardzo porowatą mikrostrukturę złożoną z porów o cienkich ściankach.

Perlit ekspandowany stosuje się w technologii materiałów budowlanych, głównie jako lekki wypełniacz, zwiększający właściwości termoizolacyjne. W procesie produkcji, a także przy przetwarzaniu perlitu ekspandowanego, powstają duże ilości odpadu. Odpadowy perlit ekspandowany jest materiałem o bardzo drobnym uziarnieniu i małej gęstości nasypowej (50-150 kg/m³). Stanowi on problem dla producentów perlitu ekspandowanego, utrudniając transport i składowanie, a także zwiększając zapylenie.

Materiały pucolanowe stosowane w przemyśle cementowym, do których należą popioły lotne, pył krzemionkowy oraz pucolany naturalne i wypalane, wpływają korzystnie na trwałość i właściwości mechaniczne zapraw. Spowodowane jest to poprawą struktury porów powstającą fazą C-S-H, w wyniku reakcji pucolanowej. Perlit ekspandowany jest materiałem, który składem chemicznym przypomina powszechnie znane pucolany. Jest to szkło o dużej zawartości krzemionki, wynoszącej około 70% i tlenku glinu około 10%. Jest to pucolana o potencjalnej dużej reaktywności, a więc atrakcyjna z punktu widzenia technologii materiałów wiążących.

W literaturze można znaleźć informacje o stosowaniu perlitu ekspandowanego jako lekkiego wypełniacza do zapraw cementowych (1-3), a także o wykorzystaniu perlitu jako dodatku mineralnego o właściwościach pucolanowych (4-6). Spotkać można również prace dotyczące syntezy zeolitów z odpadowego perlitu ekspandowanego (7).

Celem badań zaprezentowanych w artykule było sprawdzenie możliwości wykorzystania odpadu powstającego podczas produkcji

1. Introduction

Perlite is a naturally occurring volcanic glass containing about 5% by mass of water. At high temperature the water is evaporated causing the vapour pressure formation and expansion of material. This process, which is the method of expanded perlite production, leads to the new perlite microstructure formation, which is presented in Fig. 1. The microstructure of expanded perlite, shown in Fig. 1a, reveals the presence highly porous material, composed of pores with thin walls.

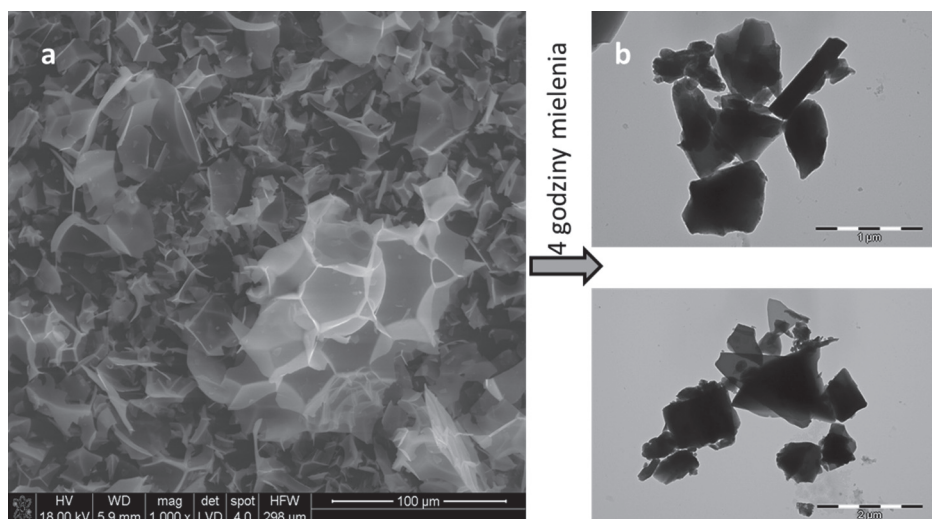
The expanded perlite is used in the building materials technology, mainly as a lightweight filler, improving the thermoinsulating properties. Unfortunately, in the production process, a huge amount of fine-grained by-product is formed. This by-product is a material of very high fineness and a very low bulk density (50-150 kg/m³), therefore several problems appear, dealing with the hazard of dusting, as the transport and storage are concerned.

Pozzolanic materials used in cement production, such as fly ash, silica fume, natural and burnt pozzolanas, have very positive impact on the durability and mechanical properties of mortars and concretes. It is caused by the pore structure amelioration by the C-S-H phase, formed as a result of pozzolanic reaction.

The expanded perlite is a material that chemical composition is similar to the commonly known pozzolanas. It is a glass with high silica content of about 70% and alumina oxide of about 10%. It is a pozzolana of high potential reactivity, thus an interesting additive in cement technology.

There are some papers in literature dealing with the expanded perlite as a lightweight filler in cement mortars (1-3), as well as a mineral addition having the pozzolanic properties (4-6). The synthesis of zeolite from the expanded perlite byproduct was also studied (7).

The goal of presented work was the study of the possibilities of the use of expanded perlite by-product as an additive playing the role of main and secondary component of Portland cements.



Rys. 1. a) Mikrostruktura odpadowego perlitu ekspandowanego pod skaningowym mikroskopem elektronowym, b) mikrostruktura odpadowego perlitu po 4 godzinach mielenia w laboratoryjnym młynku kulowym pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym.

Fig. 1. a) microstructure of expanded perlite byproduct under SEM, b) mikrostructure of expanded perlite after 4 hours grinding in laboratory mill under TEM.

perlitu ekspandowanego, jako głównego i drugorzędnego składnika cementów portlandzkich.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Przygotowano cementy z dodatkiem mielonego perlitu ekspandowanego w ilości 5%, 20% oraz 35%. Cement zawierający 5% odpadowego perlitu odpowiada normowemu cementowi CEM I, spoiwo z 20% dodatkiem odpowiada normowemu cementowi CEM II/A, natomiast spoiwo z dodatkiem 35% perlitu spełnia składem wymagania dla cementu CEM II/B. Dzięki temu możliwe było porównanie właściwości przemysłowego cementu normowego z właściwościami cementów z dodatkiem mielonego odpadu z perlitu ekspandowanego.

W badaniach stosowano cement portlandzki CEM I 42,5R. Jego skład chemiczny i fazowy obliczony z wzorów Bogue'a podano w tabelicy 1.

Ze względu na bardzo małą gęstość nasypową odpad powstający w produkcji perlitu ekspandowanego po wstępnym sprasowaniu mielono przez 4 godziny. Na rysunku 1b pokazano mikrostrukturę zmielonego odpadu, w której przeważają płaskie, blaszkowate ziarna. Oznaczono skład chemiczny odpadowego perlitu, gęstość metodą piknometryczną oraz uziarnienie granulometrem laserowym MALVERN 2000.

Na podstawie krzywej ziarnowej (rysunek 2.) stwierdzono, że mielony odpad z perlitu ekspandowanego zawiera około 25% cząstek o wymiarach $0,06 \div 1,0 \mu\text{m}$ oraz 75% ziaren w przedziale $1,0 \div 60 \mu\text{m}$. Zmielony perlit, w odróżnieniu od cementu portlandzkiego, ma znacznie większą zawartość drobnych cząstek, o wymiarach $0,06 \div 1,0 \mu\text{m}$, których w cemencie jest zaledwie kilka procent.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Cements with the ground expanded perlite byproduct addition of 5%, 20% and 35%, replacing cement, were produced. Cements with perlite addition corresponds to the following standard cements: with 5% of perlite to the type CEM I, with 20% of additive to the type CEM II/A and with 35% addition to the type CEM II/B, respectively. Therefore the industrial ordinary cement properties could be compared with these cements, containing perlite addition.

The standard Portland cement CEM I 42,5R was used in experiments. The chemical composition and calculated phase composition, according to Bogue's formulae, is given in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY CEMENTU CEM I 42,5R

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CEMENT

Skład tlenkowy		Skład fazowy (Bogue)	
Na ₂ O	0,4	C ₃ S	52
MgO	1,4		
Al ₂ O ₃	6,6		
SiO ₂	19,4	C ₂ S	17
P ₂ O ₅	0,3		
SO ₃	5,2		
K ₂ O	1,2	C ₃ A	12
CaO	61,2		
TiO ₂	0,4		
Fe ₂ O ₃	3,3	C ₄ AF	11
ZnO	0,1		

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY ODPADU Z PERLITU EKSPANDOWANEGO

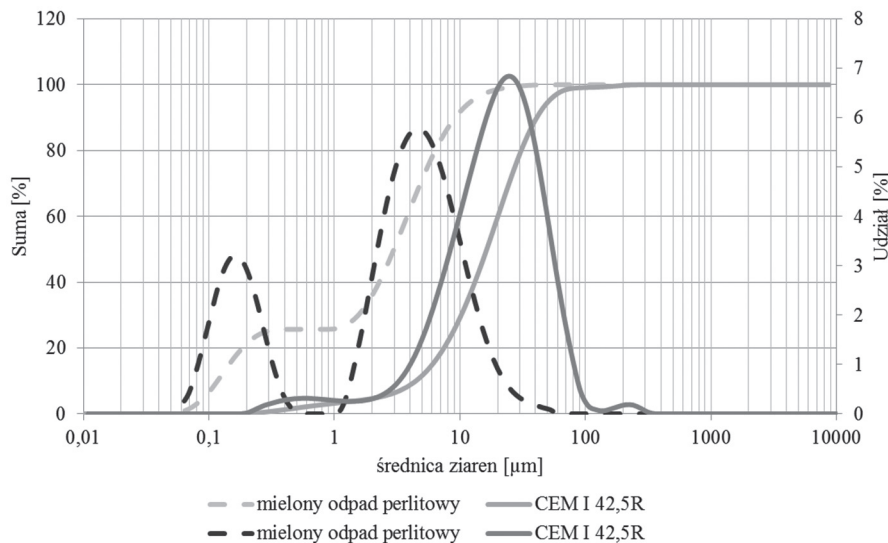
CHEMICAL COMPOSITION OF EXPANDED PERLITE BYPRODUCT

Składnik/Component	Zawartość/Content, %
Straty prażenia/Loi	0,6
SiO ₂	76,2
Fe ₂ O ₃	1,3
Al ₂ O ₃	12,5
TiO ₂	0,4
CaO	0,5
MgO	0,7
Na ₂ O	3,1
K ₂ O	4,5

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI MIELONEGO ODPADU PERLITU EKSPANDOWANEGO
 PROPERTIES OF EXPANDED PERLITE BYPRODUCT.

Właściwość/ Property	
Wilgotność/Moisture, %	0,5
Straty prażenia/ Loss on ignition, %	1,7
Gęstość/Density, g/cm ³	2,4



Rys. 2. Krzywe ziarnowe mielonego odpadu z perlitu ekspandowanego i cementu CEM I 42,5R.

Fig. 2. Grain size distribution of ground perlite byproduct and cement CEM I 42.5R

W badaniach zastosowano piasek zgodny z normą PN-EN 196-1:2006 i wodę wodociągową.

Cementy przygotowano dodając w odpowiednich proporcjach mielony odpadowy perlit do cementu portlandzkiego oraz mieszając oba składniki w laboratoryjnym młynku rolkowym przez 12 godzin. W tablicy 4 podano składy cementów.

2.2. Metody

Gęstość objętościową uzyskanych cementów oznaczono metodą piknometryczną (PN-EN 1097-7:2008), a powierzchnię właściwą metodą Blaine'a (PN-EN 196-6:2011). Szybkość reakcji cementów z wodą oceniano na podstawie pomiarów ciepła hydratacji w mikrokalorymetrze różnicowym nieizotermiczno-nieadiabaticznym,

Tablica 4 / Table 4

CEMENTS COMPOSITION.

SKŁAD CEMENTÓW

Cement designing	Consituents content	
	CEM I 42,5R [%]	Perlite [%]
CEM I	100	-
CEM 5%	95	5
CEM 20%	80	20
CEM 35%	65	35

The expanded perlite by-product was prepared for further experiments by initial pressing and grinding during 4 hours. The ground material is shown in Fig. 1b, which is composed of plate particles. The chemical composition, moisture content, loss on ignition and density of perlite was determined. The grain size distribution was measured with laser granulometer MALVERN 2000.

Basing on the grain size distribution curve (Fig. 2) it was established that the ground expanded perlite contains 25% of the particles in the range $0,06 \div 1,0 \mu\text{m}$ and 75% of $1,0 \div 60 \mu\text{m}$. The ground perlite, in a difference to the fineness of Portland cement, contains much more fine particles, under $1,0 \mu\text{m}$, which in cement is only few percent.

The standard sand according to PN-EN 196-1:2006 and tap water were used in the experiments.

The cements were produced by adding the appropriate proportion of ground perlite to Portland cement and mixing by grinding in a laboratory roller mill for 12 hours.

The cements composition is given in Table 4.

The cements composition is given in Table 4.

2.2. Methods

The bulk density of produced cements was determined by picnometry (PN-EN 1097-7:2008), and the specific surface area by Blaine method (PN-EN 196-6:2011). The rate of cements reaction with water was assessed by heat evolution

in the non-adiabatic – non-isothermal BMR type calorimeter and the consistency, water demand as well as the setting time were determined according to the PN-EN 196-3:2011 standard. The strength was measured according to the PN-EN 196-1:2006 standard. The microstructure of hardened mortars was also observed under the scanning electron microscope.

3. Results

As it should be expected the replacement of the Portland cement by perlite results in the reduction of density, because the perlite density is $2,4 \text{ g/cm}^3$ i.e. about 30% lower than the density of cement CEM I 42,5R [Table 5]. However, the specific surface area is increasing with the percentage of the ground perlite addition.

The heat of cements hydration was measured for the pastes with water to cement ratio 0,5 [Fig. 3].

On the basis of calorimetric measurements shown in Figs. 3 and 4 one can state that the ground perlite addition is accelerating the hydration process, already from the beginning, between 12 and 24 hours of hardening. The total heat evolved by cements after 41 hours of hydration is higher in the case of 5 and 20% perlite addition [Fig. 4]. However, cement with the highest perlite addition

a konsystencję, wodożądność oraz czas wiązania oznaczano zgodnie z normą PN-EN 196-3:2011. W końcu wytrzymałość po 2, 7 i 28 dniach twardnienia mierzono według normy PN-EN 196-1:2006. Przeprowadzono także obserwacje mikrostruktury stwardniałych zapraw pod skaningowym mikroskopem elektronowym.

3. Wyniki badań

Jak można było oczekiwać dodatek perlitu spowodował spadek gęstości cementu, bowiem gęstość perlitu wynosi $2,4 \text{ g/cm}^3$, to jest o około 30% mniej od gęstości cementu [tablica 5]. Natomiast zwiększyła się powierzchnia właściwa cementów.

Pomiary ciepła hydratacji cementów wykonywano przy stosunku $w/c = 0,5$ [rysunek 3].

Na podstawie pomiarów mikrokalorymetrycznych, przedstawionych na rysunkach 3 i 4, można stwierdzić, że mielony odpad perlitowy przyspiesza proces hydratacji cementu już w początkowym stadium, pomiędzy 12 a 22 godziną twardnienia. Całkowite ciepło twardnienia jest po 41 godzinach większe w przypadku cementów zawierających 5% i 20% odpadowego perlitu [rysunek 4]. Natomiast w przypadku największego dodatku perlitu [CEM 35%] ciepło hydratacji ulega zmniejszeniu, a okres indukcji nieznacznie wydłużeniu [rysunki 3-4].

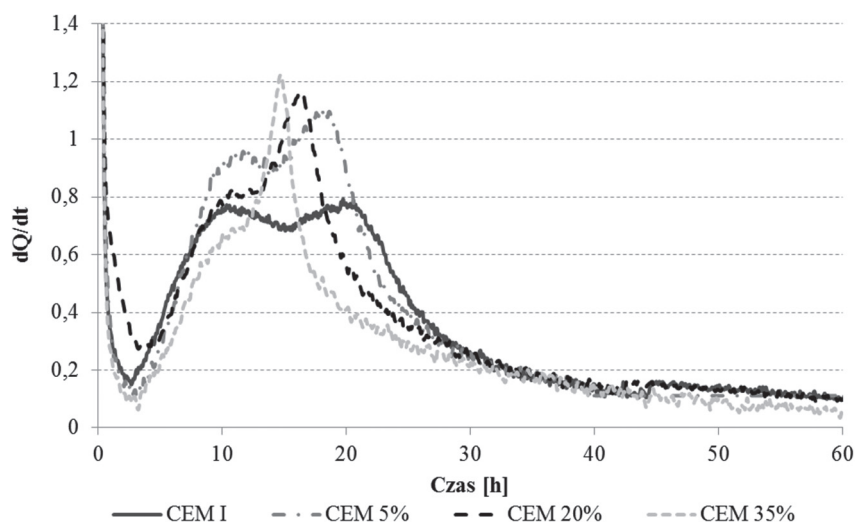
Wyniki oznaczeń czasu wiązania przedstawiono na rysunku 5. Równocześnie stwierdzono, że dodatek odpadowego perlitu ekspandowanego powoduje zwiększenie wodożądności cementu [rysunek 5]. Dodatek 5% i 20% perlitu ma mały wpływ na wodożądność, natomiast zastąpienie 35% cementu portlandzkiego perlitem powoduje niekorzystne zwiększenie wodożądności o 25%. Oznacza to w praktyce, że dodatek perlitu nie przekraczający 20% masowych nie wpłynie niekorzystnie na konsystencję zaprawy, lub mieszanki betonowej, natomiast 35% pogorszy ją.

Wyniki przedstawione na rysunku 5 pokazują wpływ mielonego perlitu ekspandowanego na hydratację cementu. Im większy dodatek perlitu tym większe wydłużenie czasu wiązania i tym późniejszy początek wiązania. Najdłużej wiązał cement zawierający 35% perlitu ekspandowanego. Można jednak stwierdzić, że wszystkie cementy zawierające dodatek mielonego perlitu spełniają wymagania normy PN-EN 197-1:2012 w zakresie czasu wiązania.

Tablica 5 / Table 5

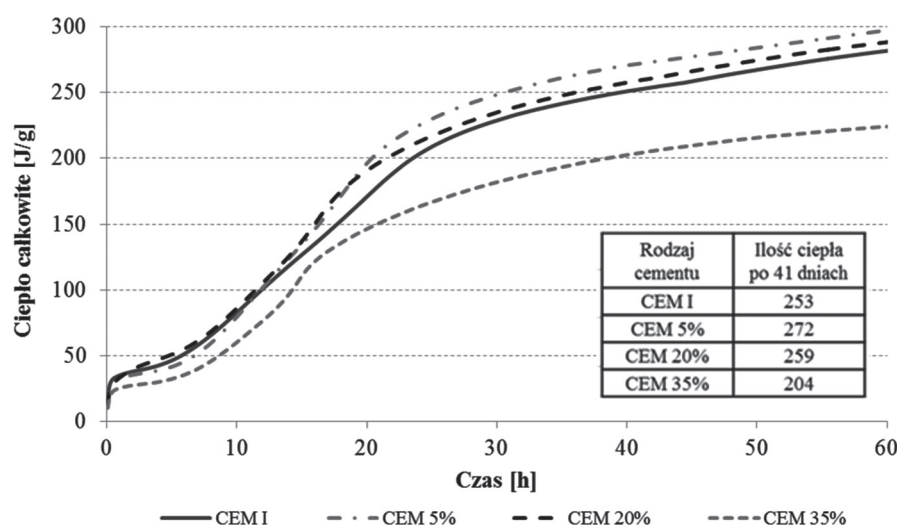
GĘSTOŚĆ I POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA CEMENTÓW.
DENSITY AND SPECIFIC SURFACE AREA OF CEMENTS

Cement	Gęstość / Density, g/cm^3	Powierzchnia / Surface, cm^2/g
CEM I	3,2	3740
CEM5%	3,0	4010
CEM20%	2,9	5240
CEM35%	2,8	5610



Rys. 3. Krzywe kalorymetryczne cementu bez i z dodatkiem odpadu perlitowego.

Fig. 3. Heat evolution curves of cements with different perlite addition

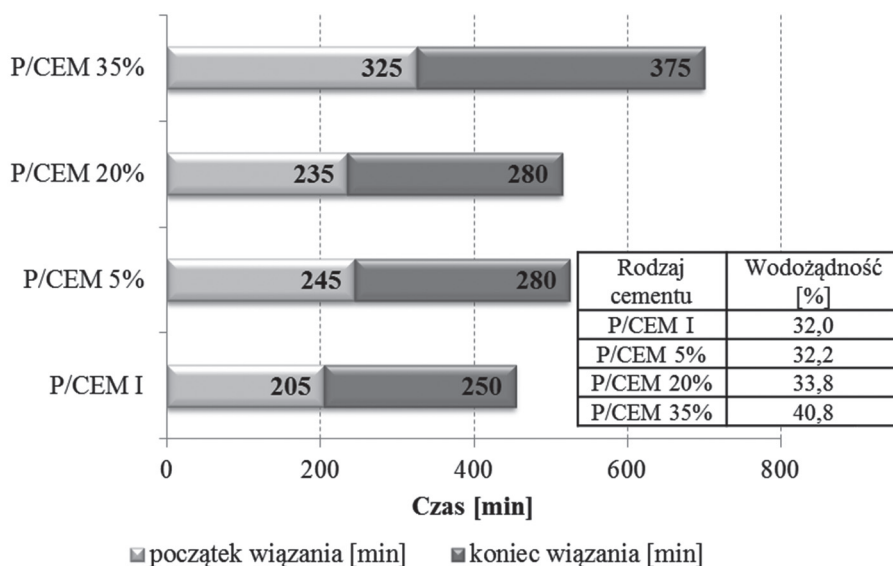


Rys. 4. Całkowita ilość wydzielonego ciepła cementów.

Fig. 4. Total heat evolution of cements.

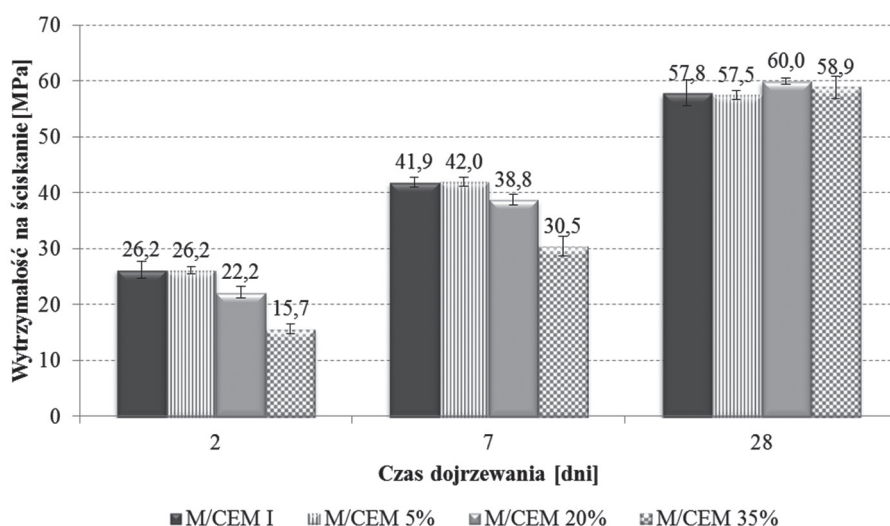
equal 35% [CEM 35%] the heat evolved after 41h of hydration is lower and the induction period is longer .

The setting time of cements is increasing with perlite addition [Fig. 5]. As higher perlite addition as longer the initial and the final setting time. However, it can be stated that all cements with



Rys. 5. Czas wiązania i wodożądność cementów

Fig. 5. Setting time and water demand of cements



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie zapraw

Fig. 6. Compressive strength of cement mortars

W celu sprawdzenia wpływu mielonego odpadu perlitowego na właściwości mechaniczne cementu, wykonano badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Zostały one przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006.

Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie, w funkcji czasu dojrzewania i zawartości perlitu.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie pokazują, że dodatek 5% masowych perlitu nie powoduje zmian wytrzymałości w całym badanym okresie w porównaniu z cementem bez tego dodatku. Natomiast większy dodatek perlitu powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie po 2 i 7 dniach dojrzewania. W przypadku zaprawy z CEM 35% wytrzymałość po 2 i 7 dniach twardnienia jest mniejsza procentowo mniej więcej o ilość dodatku. Natomiast tak

perlite addition comply the PN-EN 197-1:2012 standard requirements.

The perlite addition increases also the water demand, however, the perlite content of 5% and 20% has low effect on water demand, while 35% replacement of cement by perlite causes the water demand increase of 25%. It means in practice that the consistency of mortar (or concrete) will not be affected by perlite addition not exceeding 20%, but 35% of perlite will worsen it.

In order to verify the effect of the ground expanded perlite addition on the mechanical properties of cements the compressive and flexural strength were measured according to the requirements of PN-EN 196-1:2006 standard. The results of the strength measurements are presented in Figs. 6 and 7.

The ground expanded perlite addition of 5% did not caused the strength decrease of mortars neither after 2, 7 nor after 28 days of hardening, in comparison with the reference Portland cement. However, the higher addition brings the strength reduction after 2 and 7 days. In the case of CEM 35% the strength lowering after 2 and 7 days was almost the same as the perlite addition.

After 28 days of hardening the strength of mortars from cements CEM 20% and CEM 35% was higher than for the reference cement. This increase of strength was, without doubt, the effect of pozzolanic reaction of perlite and of the C-S-H phase increase.

It can be concluded that the cements: CEM 5% and CEM 20% comply with PN EN 197-1: 2012 standard requirement for cement of class 42,5R.

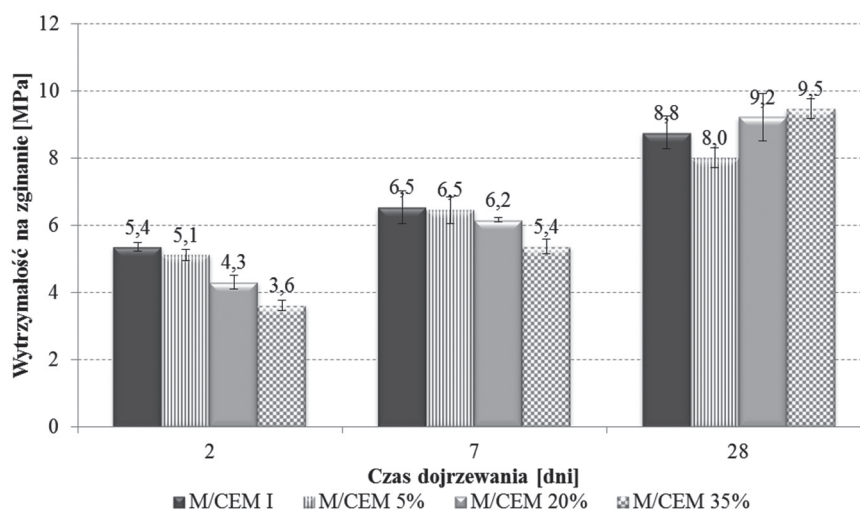
The results of flexural strength measurements are well correlated with the compressive strength. However, the CEM 35% mortars reveal about 33% lower strength after 2 days, but after 7 days the decrease was only about 17%. It is worthwhile to notice that after 28 days of hardening the flexural strength of both CEM 20% and CEM 35% mortars is higher than the reference. It is the effect of the pozzolanic reaction, that was mentioned earlier.

The microstructure of mortars with CEM20% was examined under SEM and two examples are shown in Fig. 8. It was found that perlite is participating and the proof is no visible boundaries between the perlite particles and C-S-H phase; this indicate that the hydration product are forming the layers on the surfaces of perlite particles.

w przypadku CEM 20% jak i CEM 35% nastąpił wzrost wytrzymałości po 28 dniach dojrzewania zapraw. Ten wzrost wytrzymałości był niewątpliwie spowodowany reakcją pucolanową perlitu i zwiększeniem zawartości fazy C-S-H.

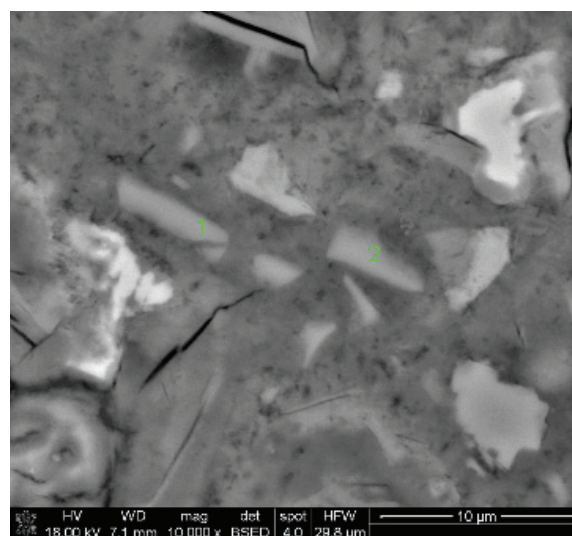
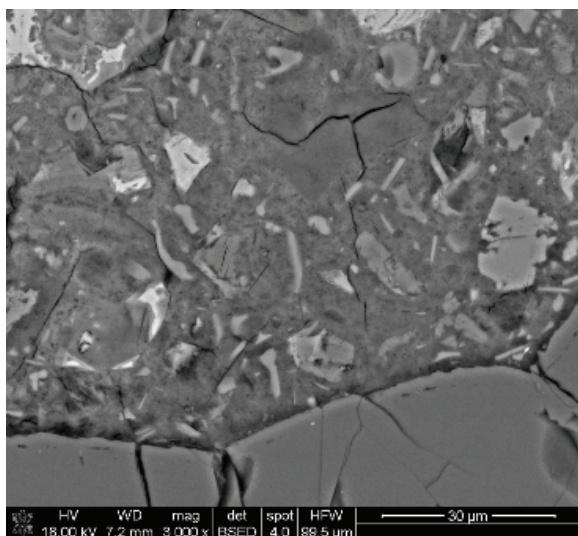
Równocześnie można stwierdzić, że cementy CEM 5% i CEM 20% spełniają wymagania normy PN-EN 197-1:2012 dla klasy wytrzymałości 42,5R.

Wytrzymałość na zginanie [rysunek 7] wykazuje dobrą zgodność z wytrzymałością na ściskanie, jednak 5% dodatku perlitu spowodowało nieznaczne zmniejszenie wytrzymałości po 2 dniach. Natomiast zaprawa z cementu CEM 35% wykazała mniejszą wytrzymałość po 2 dniach o około 33%, jednak już po 7 dniach ten spadek wyniósł



Rys. 7. Wytrzymałość na zginanie zapraw.

Fig. 7. Bending strength of cement mortars



Rys. 8. Mikrostruktura zaprawy z cementu CEM 20%, dojrzewająca 180 dni w wodzie w 20°C; a- cząstki perlitu równomiernie rozłożone w matrycy cementowej; b- blaszkowate cząstki perlitu, na przykład 1 i 2.

Fig. 8. Microstructure of mortar from cement CEM 20% cured 180 days in water at 20°C; a- perlite particles evenly distributed in cement matrix; b- perlite particles, for example 1 and 2.

tylko 17%. Wskazuje to na wpływ reakcji pucolanowej, o czym już wspomniano. Warto także podkreślić, że po 28 dniach dojrzewania zaprawy z cementów CEM 20% i CEM 35% miały większą wytrzymałość w porównaniu do pozostałych. I w tym przypadku można również mówić o wpływie reakcji pucolanowej.

Obserwacje mikrostruktury zaprawy z cementu CEM 20% za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (rysunek 8) wykazały, że perlit bierze udział w procesie hydratacji. Świadczy o tym brak wyraźnych granic pomiędzy cząstkami perlitu a fazą C-S-H, co wskazuje na powstawanie produktów hydratacji w formie warstewek pokrywających powierzchnie perlitu.

4. Summary and conclusions

The results of experiments have shown that the ground expanded perlite by-product can be an good component of Portland cements. It has pozzolanic properties, causing the mortars strength increase after 28 days of hardening.

The addition of perlite by-product replacing 20% of Portland cement did not cause the marked increase of cement water demand. However 35% addition is increasing the water demand and it will be causing the necessity of superplasticizer application.

The perlite addition is increasing the setting time of cement, and this effect is rising with the increase of its addition. However, all cements, even with 35% addition of perlite, comply with setting time requirements of the PN-EN 197-1:2012 standard requirements.

4. Podsumowanie

Wyniki doświadczeń wykazały, że zmielony odpad z produkcji perlitu ekspandowanego może stanowić dobry składnik cementów portlandzkich. Wykazuje on właściwości pucolanowe, powodujące zwiększenie wytrzymałości zapraw po 28 dniach twardnienia.

Dodatek odpadowego perlitu zastępującego 20% cementu portlandzkiego nie powoduje większego wzrostu wodożądności cementu. Jednak dodatek 35% perlitu znacznie zwiększa wodożądność cementu co pociąga za sobą konieczność stosowania superplastyfikatora.

Dodatek perlitu opóźnia wiązanie cementu, przy czym efekt ten rośnie wraz ze zwiększeniem jego zawartości w cemencie.

Dodatek mielonego perlitu ekspandowanego zwiększa wytrzymałość po 28 dniach dojrzewania co wskazuje na jego korzystne właściwości pucolanowe.

Cement CEM I 42,5R, w którym zastąpiono 5% i 20% cementu mielonym perlitem ekspandowanym spełnia wymagania normy dla klasy 42,5R. Szczególnie w przypadku 20% dodatku jest to wynik bardzo korzystny.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, projekt nr. PBS I 177206

Literatura / References

1. M. Lanzón, P.A. García-Ruiz, Lightweight cement mortars: Advantages and inconveniences of expanded perlite and its influence on fresh and hardened state and durability, *Constr. Build. Mat.* **22**, 1798–1806 (2008).
2. A. Mladenovič, J.S. Šuput, V. Ducman, A.S. Škapin, Alkali-silica reactivity of some frequently used lightweight aggregates, *Cem. Concr. Res.* **34**, 1809–1816 (2004).
3. M. Lanzón Torres, P.A. García-Ruiz, Lightweight pozzolanic materials used in mortars: Evaluation of their influence on density, mechanical strength and water absorption, *Cem. Concr. Comp.* **31**, 114–119 (2009).
4. Sinan Turhan Erdoğan, Asli Ünsal Sağlık, Early-age activation of cement pastes and mortars containing ground perlite as a pozzolan, *Cem. Concr. Comp.* **38**, 29–39 (2013).
5. L.-H. Yu, H. Ou1, L.-L. Lee, Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concreto, *Cem. Concr. Res.* **33**, 73–76 (2003).
6. T.K. Erdem, C. Meral, M. Tokyay, T.Y. Erdoğan, Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements, *Cem. Concr. Comp.* **29**, 13–21 (2007).
7. W. Pichór, W. Mozgawa, M. Król, A. Adamczyk, Synthesis of the zeolites on the lightweight aluminosilicate fillers, *Mat. Res. Bull.* **49**, 210-215

The addition of ground perlite is increasing strength after 28 days of hardening, which is caused by its pozzolanic property.

Cement CEM I 42.5R with 5% and 20% addition of ground expanded perlite complied the standard requirement for class 42.5R. The result is very favourable, particularly in the case of 20% addition.

Acknowledgement

The financial support from the Polish National R&D Centre is acknowledged (grant nr PBS I 177206)