

## Wpływ naturalnego zeolitu na właściwości betonu wysokowartościowego

## Effect of natural zeolite on the properties of high performance concrete

### 1. Wstęp

Dodatki mineralne są dzisiaj powszechnie stosowane w przemyśle betonów. Najbardziej znane są produkty uboczne, do których należą popioły lotne (1, 2), pył krzemionkowy (3) i żużle hutnicze (4). Rośnie stosowanie odpadów rolniczych, na przykład popiołu z łusek ryżowych, popiołu ze słomy pszenicznej, popiołu z wyłoków z trzciny cukrowej i skorupki z orzechów laskowych, szczególnie w krajach, w których są one wytwarzane. Zastosowanie odpadów różnego rodzaju jako dodatków mineralnych w produkcji betonu stanowi oczywistą korzyść dla środowiska ponieważ po pierwsze, odpady z roślin, które były uprawiane są wykorzystywane, a po drugie niekorzystne oddziaływania związane z produkcją cementu, a mianowicie zużycie energii i emisja CO<sub>2</sub> ulegają zmniejszeniu gdy częściowo cement jest zastąpiony dodatkami mineralnymi. Metakaolin, który może być wytwarzany z kaolinitu, przy mniejszej emisji CO<sub>2</sub>, stanowi inny rodzaj dodatku mineralnego, o potencjalnej możliwości przemysłowego wykorzystania (6, 7). Naturalne metody były stosowane już w starożytności jako spoiwa, w związku z posiadanymi właściwościami pucolanowymi. W Rzymie drobne popioły wulkaniczne mieszano w tym celu z wapnem. Także obecnie naturalne pucolany są stosowane jako dodatki mineralne do betonu z cementu portlandzkiego w krajach, w których są łatwo dostępne. Naturalne zeolity są prawdopodobnie najczęściej stosowanymi naturalnymi dodatkami mineralnymi.

Zeolity są naturalnymi glinokrzemianami pochodzenia wulkanicznego, lub otrzymywanymi sztucznie, o otwartej budowie. Dzięki ich dużej powierzchni właściwej są one szeroko stosowane, głównie w przemyśle chemicznym jako nośniki w katalizatorach, sita molekularne i sorbenty, których wykorzystanie jako pucolan sięga starożytnych czasów, w których wchodziły w skład hydraulicznych materiałów wiążących złożonych z mieszaniny tufów wulkanicznych, zawierających zeolity i z wapna (8). Obecne badania i wykorzystanie zeolitów jako dodatków do betonu obejmuje głównie naturalne materiały mineralne, które są wydobywane w wielu krajach (Chiny, Japonia, a w Europie głównie Słowacja), lecz także

### 1. Introduction

Supplementary Cementitious Materials (SCM) became quite common in today's concrete industry. The most popular are industrial byproducts such as fly ashes (1, 2), silica fume (3), and metallurgical slags (4). Agricultural wastes represented for instance by rice husk ash, wheat straw ash, sugarcane bagasse ash and hazelnutshell (5) come in an increasing use particularly in countries where they are produced. Use of waste materials of any kind as SCM in concrete production leads to clear and immediate environmental benefits because on the one hand the waste which was once landfilled is now reused, and on the other hand some negative effects of producing cement, namely the high energy consumption and emission of greenhouse gases, are reduced if part of cement in concrete is replaced by SCM. Metakaolin as an environmental-friendly material which can be prepared from kaolinic clays without CO<sub>2</sub> production is a representative of another type of SCM with a potential for industrial utilization (6, 7). Natural materials were used as supplementary binders since ancient times, due to their pozzolanic properties. In the old Rome, fine volcanic (pozzolanic) ashes were used in a mixture with lime. At present natural pozzolanas are used as SCM for Portland cement concrete mainly in the countries where they are easily available. Natural zeolites are probably the most often used natural SCM.

Zeolites are natural volcanic or synthesized aluminosilicate minerals with typical microporous framework structure. Thanks to their high specific surface, they are widely used mainly in chemical engineering as catalyst support, molecular sieves and sorbents, but their utilization as pozzolanas dates back already to ancient times when the mixture of zeolites containing tuff and lime was used as hydraulic binder (8). Today's research and utilization of zeolites as concrete additions is obviously focused on naturally occurring minerals which are exploited in several countries (China, Japan; the most important European producer of natural zeolites is Slovakia) but certain attention has been paid also to recycling of spent zeolite catalysts from petrochemistry (9). Natural zeolites,

zaczyna się zwracać uwagę na powtórne zastosowanie zużytych katalizatorów z petrochemii (9). Naturalne zeolity, podobnie jak inne pucolany, biorą udział w reakcjach hydratacji i mają wpływ na wytrzymałość tworzyw wiążących, Poon i in. (10) porównywali reaktywność pucolanową różnych pucolan i stwierdził, że w tym szeregu zeolity lokują się pomiędzy najaktywniejszym pyłem krzemionkowym i najmniej aktywnym popiołem lotnym z węgla. Feng i in. (11) porównywali wpływ różnych pucolan, w tym także naturalnych zeolitów, na przepuszczalność ładunku przez beton. Ahmadi i Sherkarchi (12) stwierdzili korzystny wpływ na wytrzymałość i wyeliminowanie reakcji alkaliów z krzemionką w wyniku zastąpienia części cementu przez zeolit w zaprawach.

Stwierdzono także korzystny wpływ zeolitu na odporność betonu na korozję siarczanową (13). Bilim (14) oraz Sisman i Gezer (15) zalecają zastąpienie tylko niewielkiej ilości cementu naturalnym zeolitem (5%). Najimi i in. (16) stwierdzili, że dodatek 15% naturalnego zeolitu poprawia wytrzymałość i trwałość betonu. Karakurt i Topçu (17) donoszą o zwiększonej trwałości betonu, w którym część cementu portlandzkiego zastąpiono zeolitem.

W pracy stosowano naturalny zeolit jako dodatek mineralny w betonie wysokowartościowym zastępując nim aż do 40% cementu portlandzkiego. Zbadano podstawowe właściwości fizyczne, mechaniczne, cieplne, wilgotnościowe oraz trwałość szeregu doświadczalnych betonów i porównano ze standardowym betonem.

## 2. Metody

### 2.1. Badanie podstawowych właściwości materiałów

Objęto badaniami następujące podstawowe właściwości fizyczne materiałów: gęstość nasypowa  $\rho_b$ , porowatość otwarta i gęstość matrycy  $\rho_{mat}$ , wykorzystując metodę nasycania wodą w próżni (18). Każdą próbkę suszono w celu usunięcia większości wody związanej fizycznie. Następnie próbki przechowywano w ekzykatorze w atmosferze pozbawionej wody. W ciągu trzech godzin usuwano powietrze z ekzykatora za pomocą pompy próżniowej. Następnie próbki umieszczano w wodzie na co najmniej 24 godziny. Porowatość badano za pomocą porozymetrii rtęciowej. Stosowano aparaty Pascal 140 i 440. Zastosowane ciśnienie odpowiadało zakresowi promieni porów od 2 nm do 2000  $\mu\text{m}$ . W związku z tym, że wielkość próbek musiała odpowiadać objętości wynoszącej 1  $\text{cm}^3$ , a próbki zawierały kruszywo o mniej więcej tych samych wymiarach, badania wykonano na próbkach bez kruszywa grubego.

### 2.2. Wytrzymałość na ściskanie

Do badania wytrzymałości stosowano prasę VEB WPM Lipsk ze sztywną ramą o sile obciążającej 3000 kN. Pomiary wykonywano zgodnie z normą ČSN EN 12390-3 (19), po 28 dniach przechowywania próbek w normowych warunkach.

### 2.3. Trwałość

Odporność betonu na działanie soli odladzających badano zgodnie z czeską normą ČSN 731326/Z1:1984 (20). Badane próbki nasycano

podobnie do innych pozzolanów, biorąc udział w reakcjach hydratacji i mogą przyczynić się do zwiększenia wytrzymałości materiałów cementowych. Poon et al. (10) porównali reaktywność kilku pozzolanów i stwierdzili, że aktywność pozzolanowa zeolitów leży między dymem krzemionkowy a popiołem lotnym z węgla. Feng et al. (11) porównali wpływ różnych pozzolanów, w tym także naturalnego zeolitu, na przepuszczalność ładunku przez beton. Ahmadi i Sherkarchi (12) obserwowali pozytywny efekt zastąpienia cementu zeolitem w zaprawach na wytrzymałość i odporność na reakcję alkali-silica. Pozytywny wpływ zeolitu na odporność betonu na korozję siarczanową został również obserwowany (13). Bilim (14) oraz Sisman i Gezer (15) zalecają umiarkowane (5%) zastąpienie cementu naturalnym zeolitem. Najimi et al. (16) stwierdzili, że dodatek 15% naturalnego zeolitu poprawia wytrzymałość i trwałość betonu. Karakurt i Topçu (17) donoszą o zwiększonej trwałości betonu, w którym część cementu portlandzkiego zastąpiono zeolitem.

W niniejszym artykule naturalny zeolit jest używany jako dodatkowy materiał cementowy w wysokiej wydajności betonie (HPC), zastępując cement portlandzki w ilości do 40% masy. Podstawowe właściwości fizyczne, mechaniczne, termiczne, hydriczne i trwałościowe kilku mieszanek betonu są badane i porównywane z betonem referencyjnym.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Basic material characteristics

As fundamental physical material characteristics, bulk density  $\rho_b$ , open porosity and matrix density  $\rho_{mat}$  were determined using the vacuum water saturation method (18). Each sample was dried in a drier to remove majority of the physically bound water. After that the samples were placed into the desiccator with deaired water. During three hours air was evacuated with vacuum pump from the desiccator. The sample was then kept under water not less than 24 hours.

Characterization of pore structure was performed by mercury intrusion porosimetry. The experiments were carried out using the instruments Pascal 140 and 440. The range of applied pressure corresponded to pore radius from 2 nm to 2000  $\mu\text{m}$ . Since the size of the specimens was restricted to the volume of approximately 1  $\text{cm}^3$  and the studied materials contained some aggregates about the same size, the porosimetry measurements were performed on samples without coarse aggregates.

### 2.2. Compressive strength

The measurement of compressive strength was done by the hydraulic testing device VEB WPM Leipzig having a stiff loading frame with the capacity of 3000 kN. The tests were performed according to ČSN EN 12390-3 (19) after 28 days of standard curing.

### 2.3. Durability tests

The resistance of studied concrete against de-icing salts was measured according to ČSN 731326/Z1:1984 (20). The tested

no wodą i umieszczano w kąpeli w 3% roztworze NaCl. Następnie poddawano cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu. W trakcie jednego cyklu badaną próbkę chłodzono najpierw w automatycznym urządzeniu z 20°C do -15°C w ciągu 45 minut, pozostawiano w tej temperaturze przez 15 minut, następnie ogrzewano do 20°C w ciągu 45 minut i przetrzymywano w tej temperaturze przez 15 minut. Po kolejnych 25 cyklach próbki wyjmowano z kąpeli, oznaczano ich masę ulegającą zmianie w wyniku powstawaniu odprysków powierzchniowych, zmieniano roztwór NaCl i próbki umieszczano znowu w kąpeli. Badanie kończono albo po osiągnięciu wyznaczonej liczby cykli albo gdy ubytek masy przekraczał 1 kg/m<sup>2</sup>.

#### **2.4. Właściwości wilgotnościowe**

Transport wody określano oznaczając współczynnik absorpcji. Boczne powierzchnie zabezpieczono przed dostępem wody i pary, natomiast jedną zanurzono w wodzie na głębokość 1-2 mm. Stały poziom wody w zbiorniku by zapewniony przez flaskę Mariotta wyposażoną w dwie kapilary. Jedna z nich o średnicy wewnętrznej 2 mm znajdowała się poniżej poziomu wody, a druga o średnicy wewnętrznej 5 mm powyżej tego poziomu. Waga automatyczna rejestrowała wzrost masy. Współczynnik absorpcji wody  $A$  wyliczano z krzywej sorpcyjnej (21).

Metodę mokrego i suchego naczynia stosowano do pomiaru parametrów transportu pary wodnej (18). Suche, uszczelnione naczynie zawierające żel krzemionkowy umieszczano w komorze klimatyzowanej o wilgotności względnej wynoszącej 50% i okresowo ważono. Mokre, uszczelnione naczynie zawierające wodę umieszczano w środowisku o wilgotności względnej 50%. Pomiary prowadzono w 25°C przez dwa tygodnie. Ustalenie się masy próbek w ciągu pięciu kolejnych odczytów wykorzystywano do określenia dyfuzyjnego transportu pary w próbkach. Wskaźnik oporu dyfuzyjnego  $\mu$  obliczano w oparciu o dane pomiarowe [patrz (18) gdzie podano szczegóły].

Pomiary izoterm adsorpcji wykonywano umieszczając próbki w komorze klimatyzowanej, w której stosowano różną wilgotność względną (18). Stan wyjściowy dla wszystkich pomiarów odpowiadał suchemu materiałowi. Masę próbek mierzono po wyznaczonych okresach aż do ustalenia się jej stałej wartości. W tych warunkach obliczano zawartość wilgoci. W przypadku izoterm desorpcji stosowano także tę samą metodę, jednak w stanie początkowym próbki posiadały maksymalną wilgotność higroskopijną.

#### **2.5. Właściwości cieplne**

Przewodność cieplną i ciepło właściwe mierzono używając przyrządu Isomet 2104 (Applied Precision Ltd.). Isomet 2104 jest wyposażony w różnego rodzaju sondy, przy czym sondy igłowe są przeznaczone dla porowatych, włóknistych lub miękkich materiałów, natomiast sondy powierzchniowe do materiałów twardych, do których należy beton. Pomiar opiera się na analizie zmian temperaturowych badanego materiału wywołanych impulsami cieplnymi. Te ostatnie są wywołane przez ogrzewanie elektrycznym opornikiem, który ma bezpośredni kontakt z powierzchnią próbki.

specimens were saturated by water and put into a bath with 3% NaCl solution. Then, freeze/thaw cycles were applied. In one cycle the tested specimen was cooled at first in an automatic conditioning device from 20°C to -15°C during 45 minutes, then it was left at -15°C for 15 minutes, subsequently heated to 20°C during 45 minutes and left 15 minutes at that temperature. After every 25 cycles the specimens were removed from the bath, their mass loss due to scaling of particles on the surface was determined, the NaCl solution replaced and specimens put into the bath again. The test was finished either after the prescribed number of cycles or after the mass loss exceeded 1000 g/m<sup>2</sup>.

#### **2.4. Hydric properties**

The liquid water transport was characterized by the water absorption coefficient. The specimen was water- and vapour-proof insulated on four lateral sides and the face side was immersed 1-2 mm in the water. Constant water level in the tank was achieved by a Mariotte bottle with two capillary tubes. One of them, inside diameter 2 mm, was ducked under the water level. The second one, inside diameter 5 mm, was above water level. The automatic balance allowed recording the increase of mass. The water absorption coefficient  $A$  was calculated from the sorptivity plot (21).

The wet cup method and dry cup method were employed in the measurements of water vapour transport parameters (18). In the dry cup method the sealed cup containing silica gel was placed in a controlled climatic chamber with 50% relative humidity and weighed periodically. For wet cup method sealed cup containing water was placed in an environment with 50% relative humidity. The measurements were done at 25°C in a period of two weeks. The steady state values of mass gain or mass loss determined by linear regression for the last five readings were used for the determination of water vapour transport properties. The water vapour diffusion resistance factor  $\mu$  was calculated from the measured data [see (18) for details].

In the measurement of adsorption isotherms the samples were placed into a climatic chamber where different values of relative humidity were simulated (18). The initial state for all the measurements was dry material. The mass of samples was measured in specified periods of time until steady state value of mass was achieved. Then, the moisture content by mass was calculated. In the case of desorption isotherms the measurement procedure was analogous but the initial state was the material with maximum hygroscopic moisture content.

#### **2.5. Thermal properties**

Thermal conductivity and specific heat capacity were measured using the commercial device Isomet 2104 (Applied Precision, Ltd.). Isomet 2104 is equipped with various types of optional probes, needle probes are for porous, fibrous or soft materials, and surface probes are suitable for hard materials such as concrete in this paper. The measurement is based on the analysis of the temperature response of the analysed material to heat flow impulses. The heat

### 3. Materiały i próbki

Mieszanki betonów wysokowartościowych przedstawione w tablicy 1 sporządzono z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (powierzchnia właściwa 341 m<sup>2</sup>/kg), jako głównego materiału wiążącego. Część cementu (10-40%) zastępowano naturalnym zeolitem (powierzchnia właściwa 589 m<sup>2</sup>/kg). Skład chemiczny cementu i zeolitu podano w tablicy 2. Ilość wody w mieszankach dobierano w ten sposób, aby zachować tę samą urabialność wszystkich mieszanek. W przypadku większej zawartości zeolitu konieczny był większy dodatek wody do mieszanki w celu uzyskania tego samego opadu stożka. Było to spowodowane rozwiniętą strukturą porowatości naturalnego zeolitu, który absorbował wodę w trakcie mieszania, uniemożliwiając jej wchodzenie w reakcje hydratacji. To samo zjawisko obserwowali na przykład Chan i Ji (22) oraz Canpolat i in. (23).

Wszystkie pomiary właściwości stwardniałego betonu wykonywano po 28 dniach normowego dojrzewania, chyba, że podano inaczej. Prowadzono je w klimatyzowanym laboratorium w temperaturze 22±1°C i wilgotności względnej 25-30%. Stosowano następujące kształtki:

- w przypadku pomiarów właściwości fizycznych – 6 próbek o wymiarach 50x50x25 mm
- pomiarów wytrzymałości na ściskanie – 3 próbki 150 x 150 x 150 mm,
- pomiarów odporności na odladzającą sól – 3 próbki 100 x 100 x 400 mm,
- właściwości transportowych pary wodnej – 6 próbek 150 x 150 x 20 mm,
- transportu wody – 5 próbek 100 x 100 x 20 mm,
- izoterm sorpcji – 5 próbek 40 x 40 x 10 mm,
- właściwości cieplnych – 3 próbki 70 x 70 x 70 mm.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH  
COMPOSITION OF CONCRETE MIXTURES

Component	Composition, kg·m <sup>-3</sup>			
	CNZ-ref	CNZ-10	CNZ-20	CNZ-40
CEM I 42.5 R	484	436	387	305
Zeolite	-	48 (10%)	97(20%)	179(40%)
Aggregates 0-4 mm	812	812	812	812
Aggregates 8-16 mm	910	910	910	910
Plasticizer Mapei Dynamon SX	5.3	5.3	5.3	5.3
Water	172	194	221	244

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I ZEOLITU  
CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND ZEOLITE

Component		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Amount % by mass	Cement	21.89	5.6	3.75	62.33	1.4	0.92	0.11	0.3	0.17	2.88
	Zeolite	68.15	12.3	1.3	2.63	0.9	2.8	0.75	0.2	-	-

flow is induced by electrical heating using a resistor heater having a direct thermal contact with the surface of the sample.

### 3. Materials and samples

The high performance concrete mixtures presented in Table 1 were prepared from Portland cement CEM I 42.5 R (its specific surface area was 341 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>) as the main binder. A part of cement (10-40%) was replaced by natural zeolite (its specific surface area was 589 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>). The chemical composition of cement and natural zeolite is shown in Table 2. The amount of water in the particular mixes was chosen in such a way that the workability was the same for all of them. At higher contents of natural zeolite, higher amount of water had to be added to the mix for the achievement of the same slump. This was caused by the fine pore structure of natural zeolite which absorbed water in the mixing phase, thus prevented it from entering the hydration reactions. Similar experience was reported for instance by Chan and Ji (22) and Canpolat et al. (23).

The measurement of material parameters of hardened concrete was done (unless stated otherwise) after 28 days of standard curing. It took place in a conditioned laboratory at the temperature of 22±1°C and 25-30% relative humidity. The following specimens were used in the experiments: basic physical properties - 6 specimens 50 x 50 x 25 mm, compressive strength – 3 specimens 150 x 150 x 150 mm, de-icing salts resistance - 3 specimens 100 x 100 x 400 mm, water vapour transport properties - 6 specimens 150 x 150 x 20 mm, water transport properties - 5 specimens 100 x 100 x 20 mm, sorption isotherms - 5 specimens 40 x 40 x 10 mm, thermal properties - 3 specimens 70 x 70 x 70 mm.

### 4. Experimental results and discussion

#### 4.1. Basic material characteristics

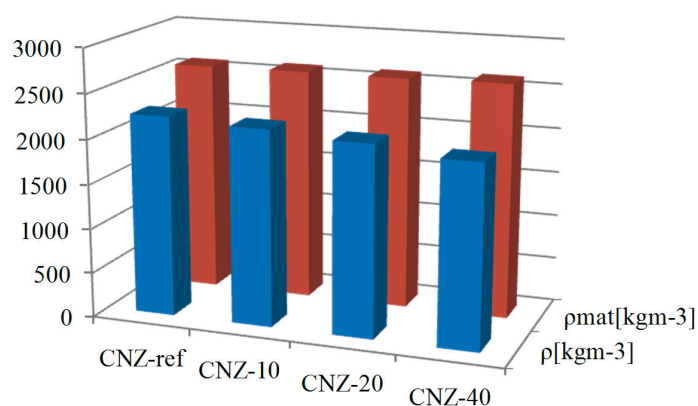
The bulk density of the analysed concretes (Fig. 1) decreased with the increasing amount of natural zeolite. The values of matrix

## 4. Wyniki doświadczalne i dyskusja

### 4.1. Podstawowe właściwości materiałów

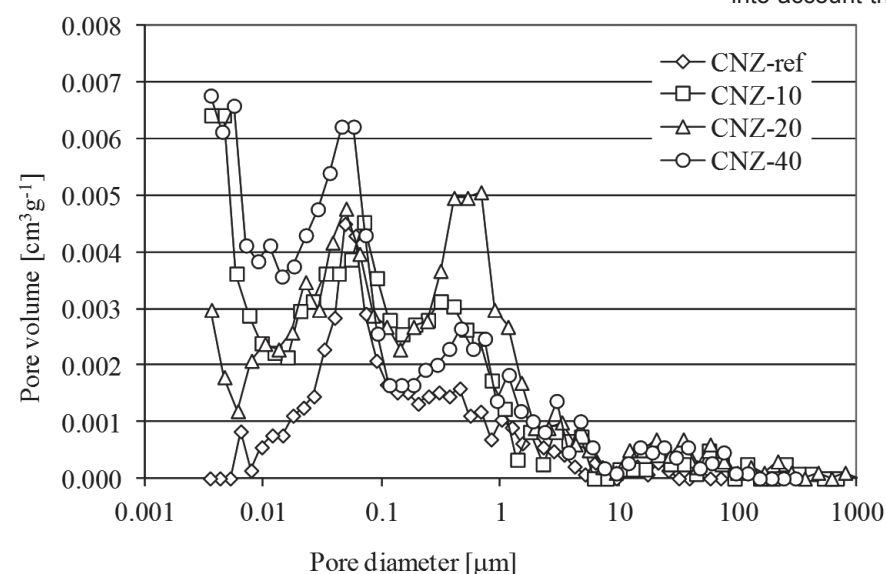
Gęstość nasypowa betonów (rysunek 1) maleje ze wzrostem zawartości zeolitu. Natomiast gęstość matrycy jest prawie taka sama (w granicach 1%) we wszystkich betonach. Porowatość otwarta (tablica 3) wzrasta ze spadkiem gęstości nasypowej, a wzrost ten był znaczny. O 70% większą porowatość w porównaniu do próbki odniesienia osiągnął beton zawierający 40% zeolitu. Było to wynikiem zwiększenia stosunku wody do spoiwa.

Krzywe rozkładu wymiarów porów (rysunek 2) wykazywały dwa główne maksima; pierwsze przy około 50 nm, a drugie pomiędzy



Rys. 1. Gęstość nasypowa  $\rho$  i gęstość matrycy  $\rho_{mat}$

Fig. 1. Bulk density  $\rho$  and matrix density  $\rho_{mat}$



Rys. 2. Rozkład wielkości porów

Fig. 2. Pore size distribution

Tablica 3 / Table 3

POROWATOŚĆ OTWARTA W %  $m^3 m^{-3}$

OPEN POROSITY IN %  $m^3 m^{-3}$

CNZ-ref	CNZ-10	CNZ-20	CNZ-40
13.4	15.7	18.0	22.4

density were almost the same (within a 1% limit) for all studied concretes. The open porosity (Table 3) increased in accordance with the decreasing bulk density and the increase was very significant. A 70% higher porosity was achieved for concrete with 40% zeolite dosage as compared with the reference mix. This was an apparent consequence of the increasing water to binder ratio.

The pore size distribution curves (Fig. 2) exhibited two major peaks, the first at about 50 nm and the second between 400 nm and 700 nm. The magnitude of the first peak increased with the increasing content of natural zeolite in the mix, the second peak was most pronounced for CNZ-20. The concrete with 40% of natural zeolite as Portland cement replacement had a relatively high volume of capillary pores within the range of 1-10  $\mu m$ . This indicated an increased capability of liquid water transport. All zeolite containing materials showed a relatively high volume of pores in the region of a few nanometers (Fig. 2), contrary to the reference concrete. This feature can be attributed to the presence of non-reacted residuals of zeolite particles which preserved its natural framework structure with a high amount of very small pores.

### 4.2. Compressive strength

The compressive strength of studied concretes decreased significantly with the increasing amount of natural zeolite used as the replacement of Portland cement (Fig. 3). The 7-days strengths were similar for the reference concrete and CNZ-10. For higher amounts of natural zeolites in the mix the compressive strength was significantly lower which was an expected outcome, taking into account the pozzolanic properties of zeolites. The values of

compressive strength after 28 days showed that up to the 20% replacement level the concretes still maintained their high performance character but for CNZ-40 an about 50% decrease was observed which was not satisfactory. The differences in compressive strength after 360 days were similar to 28 days.

Mechanical properties of concrete with natural zeolite were investigated by many researchers in the past. For instance, Chan and Ji (22) achieved for concrete where 10% of Portland cement was replaced by zeolite the 28-days compressive strength within a range of 58 to 116 MPa, depending on the water to binder (w/b) ratio. This roughly corresponded with our results for the same w/b. Najimi et al. (16) found a 25% decrease of compressive strength for concrete containing 30% of zeolite in the binder even with adding a superplasticizer which was

not used in the reference mix. This was in a qualitative agreement with the results obtained in this paper. Ahmadi and Shekarchi (12) observed an increase in compressive strength for up to 20% of natural zeolite used as Portland cement replacement but this was achieved with an increasing amount of superplasticizer in the mixes containing zeolites so that a comparison with the concretes studied

400 nm a 700 nm. Wielkość pierwszego maksimum powiększała się wraz ze wzrostem dodatku naturalnego zeolitu w betonie, natomiast drugie było większe w przypadku betonu CNZ-20. Beton, w którym 40% naturalnego zeolitu zastępowało cement portlandzki miał stosunkowo dużą zawartość porów kapilarnych w zakresie od 1 do 10  $\mu\text{m}$ . Wskazuje to na zwiększoną zdolność do transportu wody. Wszystkie betony z dodatkiem zeolitu zawierały stosunkowo dużą objętość porów w zakresie kilku nanometrów (rysunek 2), w odróżnieniu od betonu odniesienia. Tę właściwość można przypisać obecności nieprzereagowanego resztkowego zeolitu, który zachował swoją naturalną strukturę, o dużej zawartości bardzo małych porów.

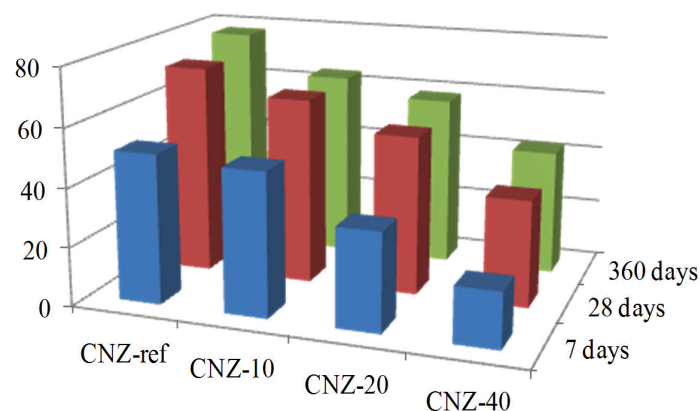
#### 4.2. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie betonów zmniejszała się znacznie ze wzrostem naturalnego zeolitu, który zastępował cement portlandzki (rysunek 3). Wytrzymałość po 7 dniach była zbliżona w przypadku betonu referencyjnego i CNZ-10. Większy udział naturalnego zeolitu w betonie zmniejsza znacznie wytrzymałość na ściskanie czego można było oczekiwać biorąc pod uwagę właściwości pucolanowe zeolitów. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach wykazała, że udział zeolitu do 20% pozwalał na zachowanie dobrych właściwości betonu, lecz CNZ-40 wykazał już około 50% spadek, co było niezadawalającym wynikiem. Różnice w wytrzymałości na ściskanie po 360 dniach były bardzo zbliżone do tych po 28 dniach.

Mechaniczne właściwości betonu z naturalnym zeolitem były badane w przeszłości przez wielu badaczy. Na przykład Chan i Ji (22) w przypadku zastąpienia 10% cementu portlandzkiego zeolitem, uzyskali wytrzymałość na ściskanie betonu po 28 dniach w zakresie od 58 do 116 MPa w zależności od stosunku wody do spoiwa. To mniej więcej odpowiada uzyskanym przez nas wynikom dla takiego samego stosunku w/s. Najmi i in. (16) stwierdzili 25% spadek wytrzymałości na ściskanie betonu zawierającego 30% zeolitu w spoiwie pomimo dodatku superplastyfikatora, który nie był stosowany w betonie porównawczym. Jest to w zgodności jakościowej z wynikami otrzymanymi w tej pracy. Ahmadi i Shekarchi (12) znaleźli wzrost wytrzymałości na ściskanie w przypadku zastępowania cementu portlandzkiego zeolitem do 20% jednak wynik ten był związany z dużym dodatkiem superplastyfikatora w betonie zawierającym zeolit w związku z czym porównanie z wynikami uzyskanymi w tej pracy jest utrudnione. Pomimo tego, biorąc pod uwagę różnice w ilości spoiwa i superplastyfikatora uzyskana wytrzymałość na ściskanie betonu z dodatkiem 20% naturalnego zeolitu (12) oraz w tej pracy są mniej więcej porównywalne. W porównaniu z podobnymi betonami zawierającymi inne rodzaje dodatków mineralnych w przypadku 10% zastąpienia cementu, zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie uzyskane w tej pracy, było dla zeolitu większe niż dla metakaolinu (7) i popiołu lotnego (2). Niewątpliwie przyczyną był większy stosunek w/s.

#### 4.3. Odporność na mróz

Odporność na działanie soli odladzającej (tablica 4) była bardzo niska w przypadku betonów, w których zastąpiono więcej cementu



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie, MPa

Fig. 3. Compressive strength in MPa

Tablica 4 / Table 4

UBYTEK MASY SPOWODOWANY DZIAŁANIEM SOLI ODLADZAJĄCYCH

LOSS OF MASS DUE TO THE DE-ICING SALTS ACTION

Material	CNZ-ref	CNZ-10	CNZ-20	CNZ-40
Number of cycles	Loss of mass, $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$			
25	209	415	1044	3025
50	415	1158	2941	6563
75	683	3790	6101	8775
100	1069	9236	10514	13119

in this paper was not straightforward. Nevertheless, taking into account the differences in the amounts of binder and superplasticizer, the results obtained for compressive strength of concrete with 20% of natural zeolite in (12) and in this paper were roughly comparable. In a comparison with similar mixes containing other types of SCM, for the 10% cement replacement level the decrease in compressive strength was for zeolite in this paper more significant than for metakaolin in (7) and fly ash in (2). Apparently, this was a consequence of the higher w/b.

#### 4.3. Durability tests

The resistance against de-icing salts (Table 4) was very bad for mixes with higher Portland cement replacement level. For CNZ-20 and CNZ-40 the loss of mass exceeded the standard limit of  $1000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  already after 25 cycles, for CNZ-10 it was after 50 cycles. Only the reference concrete met the requirements of the standard. This performance was much worse than for concrete with metakaolin (7) or fly ash (2) but comparable to concrete with ground ceramics (24).

#### 4.4. Hydric properties

The water absorption coefficient,  $A$ , of concrete with 10% of natural zeolite increased only by about 10%, as compared with the reference material (Table 5). However, the differences for higher zeolite contents were much more distinguished; for 20%  $A$  increased almost two times and for 40% three-and-a-half times. These results

Tablica 5 / Table 5

WSPÓLCZYNNIK ABSORPCJI WODY W  $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1/2}$

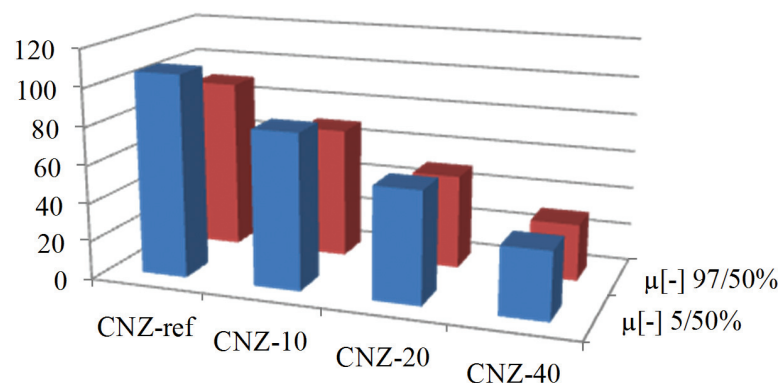
WATER ABSORPTION COEFFICIENT IN  $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1/2}$

CNZ-ref	CNZ-10	CNZ-20	CNZ-40
0.0086	0.0096	0.0153	0.0317

portlandzkiego zeolitem. W przypadku CNZ-20 i CNZ-40 ubytek masy przekraczał normowy poziom  $1 \text{ kg/m}^2$  po 25 cyklach, a dla CNZ-10 po 50 cyklach. Tylko beton porównawczy spełniał wymagania normy. Odporność ta była znacznie gorsza niż w betonach z metakaolinem (7) lub popiołem lotnym (2), natomiast zbliżona do betonu z mielonymi odpadami ceramicznymi (24).

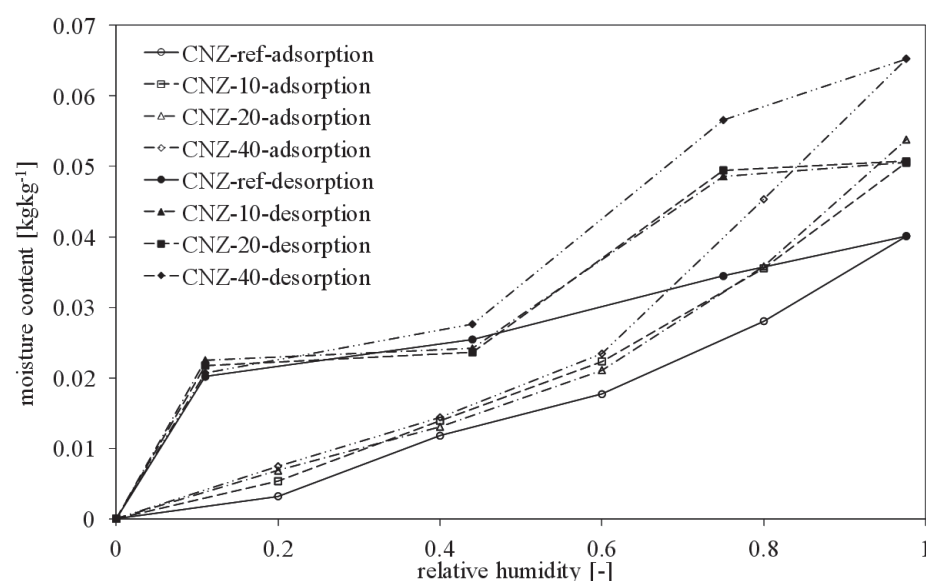
#### 4.4. Właściwości wilgotnościowe

Współczynnik adsorpcji wody,  $A$ , betonu zawierającego 10% naturalnego zeolitu zwiększył się tylko o około 10% w porównaniu do próbki odniesienia (tablica 5). Jednakże w przypadku większej zawartości zeolitu był znacznie większy; dla 20% wzrost  $A$  wzrósł prawie dwa razy, a dla 40% trzy i pół krotnie. Wyniki te są jako-



Rys. 4. Opór dyfuzyjny pary wodnej  $\mu$

Fig. 4. Water vapour diffusion resistance factor  $\mu$



Rys. 5. Izotermy sorpcji

Fig. 5. Sorption isotherms

were in a good qualitative agreement with the open porosity (Table 3) and pore size distribution measurements (Fig. 2). The capability of liquid water transport is closely related to concrete durability as effectively all harmful substances are transported into the bulk of concrete elements by water. Therefore, only the 10% replacement level could be considered a reasonable limit, as for the liquid water transport parameters. The  $A$  value for this amount of zeolite was somewhat worse than for metakaolin (7) but better than for fly ash (2), as compared with similar mixes containing SCM.

The water vapour diffusion resistance factor,  $\mu$ , of studied materials decreased with increasing amount of natural zeolite in the mix which was in accordance with the open porosity data in Table 3. The measured data also revealed that the  $\mu$  values corresponding to the lower values of relative humidity (5/50%) were always higher than those for higher relative humidity values (97/50%). This was related to the partial transport of capillary condensed water in the wet-cup arrangement (25).

The water vapour absorption capacity (Fig. 3) increased significantly with the increasing content of zeolite which was related to the high amount of very small pores in CNZ-10, CNZ-20, and CNZ-40 (Fig. 2). This was very different than, e.g., for a similar concrete mix containing ground ceramics (24) where such effect was not observed. The differences in adsorption and desorption isotherms were for all studied materials relatively high. This indicated a considerable amount of "bottleneck" pores. Similar features were observed also for concrete with ground ceramics in (24).

#### 4.5. Thermal properties

The values of thermal conductivity of studied concretes in dry state (Tables 6-9) were in a qualitative agreement with open porosity results (Table 3); the thermal conductivity decreased with the increasing amount of natural zeolites. Similar trend was observed for concrete with ground ceramics (24) as well.

The values of specific heat capacity decreased with the increasing amount of zeolites. However, the maximum difference was about 5%, as compared with the reference concrete, which was within the error range of the measurement method. The dependence of thermal conductivity of all studied materials on moisture content was very significant (Tables 6-9); up to 50% increase of thermal conductivity was observed for water saturated specimens as compared with the dry state. The specific heat capacity increased considerably with increasing moisture content (Tables 6-9) which was related to the high specific heat capacity of water.

ściowo zgodne z otwartą porowatością (tablica 3) i z rozkładem wielkości porów (rysunek 2). Zdolność do transportu wody jest ściśle związana z trwałością betonu, bowiem niemal wszystkie szkodliwe substancje dostają się z reguły do betonu w formie roztworów. Z tego względu jedynie 10% zastąpienie cementu można oceniać jako dopuszczalną wartość graniczną. Wielkość A w przypadku tej zawartości zeolitu była nieco gorsza niż dla metakaolinu (7), jednak korzystniejsza niż dla popiołu lotnego (2) jeżeli porównuje się betonu zawierające dodatki mineralne.

Wskaźnik oporu dyfuzji  $\mu$  badanych betonów zmniejszał się ze wzrostem naturalnego zeolitu zgodnie z wielkością otwartej porowatości, podaną w tablicy 3. Dane pomiarowe pokazywały także, że wielkości  $\mu$  odpowiadające mniejszej wilgotności względnej (5/50%) były zawsze większe niż w przypadku większej wilgotności względnej (97/50%). Było to spowodowane częściowym transportem wody w kapilarach w metodzie mokrego naczynia (25).

Zdolność absorpcji pary wodnej (rysunek 5) wzrastała znacznie ze zwiększoną zawartością zeolitu, co było spowodowane dużą ilością małych porów w próbkach CNZ-10, CNZ-20 i CNZ-40 (rysunek 2). Różniło się to znacznie bardziej niż w przypadku podobnych betonów z dodatkiem mielonych odpadów ceramicznych (24), gdzie taki wpływ nie występował. Izotermy adsorpcji i desorpcji różniły się znacznie w przypadku wszystkich próbek. Wskazuje to na znaczny udział porów „w kształcie butelki”. Podobne wyniki uzyskano także w przypadku betonów zawierających mielone odpady ceramiczne (24).

#### 4.5. Właściwości cieplne

Zbadana przewodność cieplna suchych betonów (tablice 6-9) była jakościowo zgodna z wynikami otwartej porowatości (tablica 3); przewodność ta malała ze wzrastającą zawartością zeolitu. Podobna tendencja występowała także w przypadku betonu z mielonymi odpadami ceramicznymi (24). Ciepło właściwe malało ze wzrostem dodatku zeolitu. Jednak największa różnica wynosiła około 5% jak to wynika z porównania z betonem referencyjnym, co było w granicach błęd pomiarowego. Zależność przewodności cieplnej wszystkich badanych materiałów od zawartości wilgoci była duża (tablice 6-9); stwierdzono przyrost pięćdziesięcio-procentowy przewodności cieplnej w przypadku próbek nasyconych wodą w porównaniu do suchych. Ciepło właściwe wzrastało znacznie ze wzrostem wilgotności (tablice 6-9) co było związane z dużym ciepłem właściwym wody.

### 5. Wnioski

Pomiary dużego zbioru właściwości betonu wysokowartościowego BWW zawierającego do 40% naturalnego zeolitu, jako zamiennika cementu portlandzkiego, wykazały że ten dodatek mineralny może mieć korzystny wpływ na środowisko, zastępując część cementu w betonach. Jednak, pomimo że dodatek ten mógłby być korzystny ze względów ekonomicznych i z uwagi na środowisko w przypadku jego znacznej zawartości w betonie, stopień zastąpienia cementu

Tablica 6 / Table 6

WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE BETONU ODNIESIENIA  
THERMAL PROPERTIES OF CNZ-REF

Moisture content	Thermal conductivity	Specific heat capacity
kg·kg <sup>-1</sup>	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0.00	1.623	738
0.02	1.763	743
0.03	1.977	784
0.04	2.183	866
0.05	2.367	923

Tablica 7 / Table 7

WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE PRÓBKCI CNZ-10  
THERMAL PROPERTIES OF CNZ-10

Moisture content	Thermal conductivity	Specific heat capacity
kg·kg <sup>-1</sup>	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0.00	1.513	706
0.02	1.705	778
0.04	1.830	797
0.05	2.030	820
0.06	2.207	925

Tablica 8 / Table 8

WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE PRÓBKCI CNZ-20  
THERMAL PROPERTIES OF CNZ-20

Moisture content	Thermal conductivity	Specific heat capacity
kg·kg <sup>-1</sup>	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0.00	1.397	729
0.03	1.450	755
0.05	1.683	780
0.06	1.860	748
0.08	2.107	980

Tablica 9 / Table 9

WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE PRÓBKCI CNZ-40  
THERMAL PROPERTIES OF CNZ-40

Moisture content	Thermal conductivity	Specific heat capacity
kg·kg <sup>-1</sup>	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0.00	1.167	706
0.04	1.277	751
0.06	1.583	774
0.08	1.480	741
0.10	1.880	967

### 5. Conclusions

The measurements of a wide set of properties of high performance concrete (HPC) containing up to 40% of natural zeolite as substitute of Portland cement showed that natural zeolite can be considered



portlandzkiego w BWW ma ściśle określony poziom. Najważniejsze wyniki można podsumować następująco:

- Urabialność jest ważnym czynnikiem w BWW. Zwiększony dodatek naturalnego zeolitu pogarsza go znacznie i dla osiągnięcia tego samego opadu stożka trzeba dodawać znacznie więcej wody do mieszanki betonowej. Jest to spowodowane dużą zawartością małych porów w zeolicie, które absorbują wodę w trakcie produkcji mieszanki i nie bierze ona udziału w hydratacji;
- Porowatość otwarta betonów wzrasta bardzo znacznie ze zwiększonym dodatkiem zeolitu aż o 70% w próbkach zawierających 40% zeolitu, w porównaniu do betonu odniesienia. Jest spowodowane zwiększonym stosunkiem w/s;
- Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach zachowuje jeszcze właściwości BWW aż do 20% dodatku zeolitu, jednak 40% dodatek zastępujący cement powodował spadek wytrzymałości o 50% co było niezadowalające;
- Odporność na działanie soli odladzającej okazała się głównym czynnikiem ograniczającym dodatek zeolitu; nawet 10% tego dodatku powoduje, że beton z najmniejszą zawartością zeolitu nie spełnia wymagań normy ČSN 731326/Z1:1984. Z tego względu beton ten nie może być stosowany w tych warunkach ekspozycji, w których może być narażony na działanie tej soli,
- Biorąc pod uwagę transport wody w betonie, tylko 10% dodatek może być uważany za rozsądną granicę zawartości zeolitu, bowiem większa ilość szybko zwiększa tę właściwość betonu;
- Właściwości transportowe w przypadku wody, jej absorpcja, a także właściwości cieplne były poprawne w przypadku wszystkich badanych betonów. Ich zmiany spowodowane zwiększoną zawartością zeolitu były do zaakceptowania we wszystkich betonach. Ich zmiany związane z dodatkiem zeolitu nie wpływały niekorzystnie na te właściwości betonu.

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że zastąpienie cementu portlandzkiego przez naturalny zeolit do poziomu 10% można uważać za korzystne dla betonu.

### **Podziękowania**

Badania były finansowane przez Czeską Fundację Naukową, w ramach projektu No P104/12/0308.

### **Literatura / References**

1. T. Baran, W. Drożdż, P. Pichniarczyk, The use of calcareous fly ash in cement and concrete manufacture. *Cement Wapno Beton* **17/79**, 50-56 (2012).
2. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, Fly-Ash Influence on the Properties of High Performance Concrete. *Cement Wapno Beton* **13/75**, 189-204 (2009).
3. T. K. Erdem, G. Tayfur, Ö. Kirca, Experimental and modelling study of strength of high strength concrete containing binary and ternary binders. *Cement Wapno Beton* **16/78**, 224-237 (2011).

an environmental friendly binder with a potential to replace a part of Portland cement in concrete in building industry. However, although it would be desirable from both environmental and economic points of view to use its highest possible amounts in concrete production, the extent of Portland cement replacement which could be chosen in preparation of high performance concrete mixes was found to have relatively strict limitations. The main results can be summarized as follows:

- The workability was found a critical factor in the analysed HPC mix design. For higher contents of natural zeolite it was getting worse very fast so that for the achievement of the same slump much higher amount of water had to be added to the mix. This was caused by the fine pore structure of natural zeolite which absorbed water in the mixing phase, thus prevented it from entering the hydration reactions.
- The open porosity of the analysed concretes increased with the increasing zeolite dosage in a very significant way, up to 70% for concrete with 40% of zeolite as compared with the reference mix. This was an apparent consequence of the increasing water to binder ratio.
- The values of compressive strength after 28 days showed that up to the 20% replacement level the concretes still maintained their high performance character but for 40% of zeolite in the mix an about 50% decrease was observed which was far from satisfactory.
- The resistance against de-icing salts appeared as the main limiting parameter of the analysed concretes; even the concrete with the lowest zeolite content of 10% did not meet the criteria of the ČSN 731326/Z1:1984 standard. Therefore, this type of concrete should not be used in such cases where de-icing salts are likely to act during its service life.
- As for the liquid water transport parameters, only the 10% replacement level could be considered a reasonable limit, for higher zeolite dosage the water transport capability rapidly increased.
- The water vapour transport parameters, water storage parameters, and thermal parameters were found acceptable for all studied concretes. Their variations due to the increased zeolite content in the mix did not affect negatively its performance.

Summarizing the above results, it can be concluded that the replacement of Portland cement by natural zeolite in the amount of 10% by mass can be considered the most suitable option among the studied mixes.

### **Acknowledgement**

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under project No P104/12/0308.

4. E. Vejmelková, M. Keppert, S. Grzeszczyk, B. Skaliński, R. Černý, Properties of Self-Compacting Concrete Mixtures Containing Metakaolin and Blast Furnace Slag. *Construction and Building Materials* **25**, 1325-1331 (2011).
5. K. Ganesan, K. Rajagopal, K. Thangavel, Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites* **29**, 515–524 (2007).
6. M.S. Mansour, M.T. Abadía, R. Jauberthie, I. Messaoudene, Metakaolin as a pozzolan for high-performance mortar. *Cement Wapno Beton* **17/79**, 102-108 (2012).
7. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High Performance Concrete with Czech Metakaolin: Experimental Analysis of Strength, Toughness and Durability Characteristics. *Construction and Building Materials* **24**, 1404-1411 (2010).
8. C. Stanislaw, C. Rispoli, G. Vola, P. Cappelletti, V. Morra, M. De Gennaro, Contribution to the knowledge of ancient Roman seawater concretes: Phlegrean pozzolan adopted in the construction of the harbour at Soli-Pompeiiopolis (Mersin, Turkey). *Periodico di Mineralogia* **80**, 471-488 (2011).
9. N. Su, H.Y. Fang, Z.H. Chen, F.S. Liu, Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research* **30**, 1773-1783 (2000).
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**, 427-432 (1999).
11. N. Feng, X. Feng, T. Hae, F. Xing, Effect of ultrafine mineral powder on the charge passed of the concrete. *Cement and Concrete Research* **32**, 623-627 (2002).
12. B. Ahmadi, M. Sherkarchi, Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites* **32**, 134-141 (2010).
13. I. Janotka, L. Krajci, Sulfate resistance and passivation ability of the mortar made from pozzolan cement with zeolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **94**, 7-14 (2008).
14. C. Bilim, Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials* **25**, 3175-3180 (2011).
15. C.B. Sisman, E. Gezer, Performance characteristics of concrete containing natural and artificial pozzolans. *Journal and Agriculture and Environment* **9**, 493-497 (2011).
16. M. Najimi, J. Sobhani, B. Ahmadi, M. Shekarchi, An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials* **35**, 1023-1033 (2012).
17. C. Karakurt, I. B. Topçu, Effect of blended cements with natural zeolite and industrial by-products on rebar corrosion and high temperature resistance of concrete. *Construction and Building Materials* **35**, 906-911 (2012).
18. S. Roels, J. Carmeliet, H. Hens, O. Adan, H. Brocken, R. Černý, Z. Pavlík, C. Hall, K. Kumaran, L. Pel, R. Plagge, Interlaboratory Comparison of Hygric Properties of Porous Building Materials. *Journal of Thermal Envelope and Building Science* **27**, 307-325 (2004).
19. ČSN EN 12390-3 Testing of hardened concrete – Part 3: Compressive strength. Czech Standardization Institute, Prague, 2002.
20. ČSN 731326/Z1:1984, Determination of the resistance of the surface of concrete against water and de-icing salts. Czech Standardization Institute, Prague, 2003.
21. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Free Water Intake as Means of Material Characterization. *Journal of Building Physics* **33**, 29-44 (2009).
22. S. Y. N. Chan, X. Ji, Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes. *Cement and Concrete Composites* **21**, 293-300 (1999).
23. F. Canpolat, K. Yılmaz, M.M. Kose, M. Sumer, M.A. Yurdusev, Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. *Cement and Concrete Research* **34**, 731–735 (2004).
24. E. Vejmelková, M. Keppert, P. Rovnaníková, M. Ondráček, Z. Keršner, R. Černý, Properties of high performance concrete containing fine-ground ceramics as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites* **34**, 55-61 (2012).
25. R. Černý, P. Rovnaníková, *Transport Processes in Concrete*. Spon Press, London 2002.