



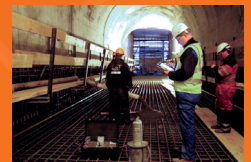
ICI
rheocenter

a center of excellence in cement based materials

► Áfangaskýrsla 2011

Umhverfisvænt sementslaust steinlím úr eldfjallaösku

Sunna Ó. Wallevik
Kristján F. Alexandersson
Próf. Ólafur H. Wallevik
Þórður I. Kristjánsson
Jón G. Guðmundsson





Efnisyfirlit

1	Inngangur.....	1
2	Fræði.....	1
2.1	Verkefnislýsing	2
3	Mælitækni.....	3
1.1	Seigjumælar.....	3
1.1.1	ConTec Viscometer 6	4
1.1.2	ConTec Rheomixer	4
1.2	Þrýsti- og beygjutogþolsmælingar	5
1.1	Rafeindasmásjá og mælingar á sáldurdreifingu	5
4	Hráefni.....	5
5	Efniseiginleikaprófanir á eldfjallaösku og kísilgeli frá Bláa Lóninu	6
6	Niðurstöður.....	7
7	Lokaorð.....	11



1 Inngangur

Sement hefur mikla þýðingu í byggingarsögu heimsins og í dag er hefðbundið Portlandsement mest notaða hráefnið á jörðinni. Mikill ókostur er að við framleiðslu þess losnar um tonn af koltvíoxíði út í andrúmsloftið fyrir hvert tonn af sementi sem framleitt er. Sementsframleiðsla svarar til rúmlega 5% af allri koltvíoxíðs losun af manna völdum í heiminum, en um 2,5 miljarða tonna af sementi eru framleidd á ári hverju. Samkvæmt framtíðarspám mun losunin verða um 5 miljarða tonna á ári árið 2050, að öllu óbreyttu. Sementsframleiðendur hafa því þegar hafið ýmsar aðgerðir til að draga úr koltvíoxíð losun með m.a. íaukun og koltvíoxíð jöfnuðu eldsneyti. Slíkar aðgerðir eru samt alltaf takmarkaðar þar sem aðal koltvíoxíð losunin mun ávalt koma til með að felast í brennslu sem myndar kalsíumoxíð, mikilvægasta fasa sements.

Eftir mikið umtal síðustu áratugi er ljóst að sá dagur mun renna upp að framleiðsla á hefðbundnu sementi verði endanlega bönnuð. Þrátt fyrir að ekki sé talið líklegt að slíkt bann verði sett á í nánust framtíð (c.a. næstu 20 árin) er samt sem áður einungis tímaspursmál hvenær slík höft komi til framkvæmda. Einnig er líklegt að sementsverð muni hækka verulega næstu árin vegna ákvæða í Kyoto sáttmálanum sem leiðir til þess að skattur á umfram koltvíoxíð kvóta mun verða verulega hærri en beinn framleiðslukostnaður á sementi.

Nauðsynlegt er því að huga strax að umhverfissvænum arftaka hefðbundna sementsins og kanna alla þá möguleika sem hugsanlega gætu verið í boði. Markmið verkefnisins var að þróa íslenska frumútgáfu af steinsteypu er inniheldur ákveðnar jarðefna-fjöllidur (e. geopolymers). Steypa er samanstendur af slíkri jarðefna fjöllidur sem við höfum gefið íslenska nafnið „sementslaust steinlím“ inniheldur, eins og nafnið gefur til kynna, ekkert hefðbundið Portlandsement, heldur formlaus álsílikat bindiefni. Erlendis hafa slíkum jarðefna fjöllidum verið skipt algjörlega út fyrir venjulegt sement með mjög góðum árangri og slíkar steypublöndur hafa reynst mjög bruna- og sýruþolnar sem hefðbundin steypa er almennt ekki. Einnig hefur það sýnt sig að rýrnun er mun minni en hjá sementi (sem er mikið vandamál fyrir íslenska steypu) og að steypu og múr blöndur úr sementslausu steinlími hafa herra þrýstipól og hærri byrjunarstyrk.

2 Fræði

Hugtakið jarðefna fjöllidur (e. geopolymer) var búið til af franska vísindamanninum Joseph Davidovits árið 1978 til að lýsa tilbúnu steinlími sem einkennist af löngum keðjum eða tengjanetkerfi ólífrænna álsílikat efnasambanda sem fylgja svipuðum efnahvörfum og eiga sér stað djúpt niðri í jarðskorpunni. Þannig við myndun á sementslausu steinlími er í rauninni verið að líkja eftir þeim efnahvörfum sem eiga sér stað djúpt í iðrum jarðar, þar sem ummyndun á flóknum álsílikötum á sér stöðugt stað. Eins og kom fram í inngangi þessarar



skýrslu hefur slíkum jarðefnafjölliðum, sem útbúnar eru fyrir steinsteypu og múrblöndur, verið gefið íslenska nafnið “sementslaust steinlím” og verður talað um það hér eftir.

Sementslaust steinlím samanstendur aðallega af tveimur þáttum, þ.e. uppsprettu hráefnum og sterkri basalausn. Skilyrði fyrir því að geta myndað sementslaust álsílikat steinlím er að hráefnin séu kísil og álrík. Þetta geta verið hráefni eins og þau finnast í náttúrunni þ.e. álsílikat bergtegundir, steindir, leir o.s.frv. Eins geta hráefnin líka verið aukaafurðir úr ýmiskonar iðnaði svo sem kísilryk, flugaska, slag, hýðisaska hrísgrjóna, úrgangs leir o.s.frv. Í rauninni má því segja að einhverskonar uppspretta kísildíoxíðs eða áloxíðs, sem leysist auðveldlega upp í mjög basískri lausn geti verið forveri sementslaus jarðefna fjölliðu steinlíms og tekið þátt í jarðefnafjölliðunar gel ferli (e. Geopolymerization). En aukaafurðarháefni á borð við flugösku og kísilryk eru gjarnan efst í huga við gerð umhverfissvænnar steinsteypu þar sem annars vegar er um iðnaðarúrgangsefni að ræða og hins vegar er þörf á minna sementi með notkun þeirra. Val á hráefnum sementslausu steinlímsins er háð þáttum svo sem hversu auðfánleg þau eru, kostnaði, notkunargildi og sérstökum óskum þess kaupanda sem ætlar að nota steinlímið.

Basalausnirnar sem venjulega eru notaðar til að mynda sementslaust steinlím eru venjulega natríum eða kalíum lausnir en tegund alkálí eða jarðalkalímálmsins í basanum skiptir miklu máli varðandi uppbyggingu steinlímsins og eiginleika steinlímsins þegar það er harðnað. Mest notaða basategundin er annað hvort natríum hýdroxíð (NaOH) eða kalíum hýdroxíð (KOH) og gjarnan hefur annað hvort natríumsílikati eða kalíumsílikati verið blandað við þær lausnir. Tegund basans og styrkleiki hans skiptir miklu máli varðandi myndun steinlímsins til þess að bæði leysa upp hráefnin annars vegar og hins vegar fyrir gelmyndun steinlímsins sem er einmitt forsenda þess að steinlímið hefur svo háan styrk þegar það er notað í múr og steypublöndur.

2.1 Verkefnislýsing

Stuttu eftir að farið var af stað með verkefnið, hófst eldgos undir Eyjafjallajökli sem stóð yfir í nokkra mánuði. Það varð til þess að mjög mikil öskumyndun átti sér stað sem var fljót að dreifa sér um allt land og síðan út í heim. Gífurlegt magn var því allt í einu til af eldfjallaösku á Íslandi og fékkst því sú hugmynd að framkvæma fyrstu tilraunir á íslensku sementslausu steinlími úr íslenskri eldfjallaösku frá Eyjafjallajökli. Einnig var ákveðið að kanna eiginleika kísilgels frá Bláa Lóninu í verkefninu, eftir að fréttir bárust um að Bláa Lónið eigi í nánustu framtíð hættu á að fyllast af kísilútfellingum. Líklegt er því að ráðast þurfi í dýrar framkvæmdir til að veita þessum úrgangi út í sjó en slíkar framkvæmdir hlaupa á hundruðum milljóna króna. Ef hægt verður að nýta kísilútfellingarnar í steypuiðnað er ljóst að slíkar framkvæmdir verða óþarfar. Upp kom því sú hugmynd að kanna virkni kísilútfellinga úr Bláa Lóninu í sementslausu eldfjallaösku steinlími.

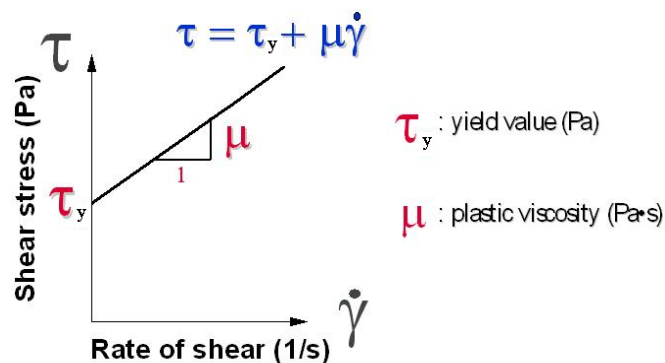
Fyrstu tilraunir voru því gerðar til að útbúa múr- og steypu blöndur gerðar úr sementslausu steinlími sem samanstóð að lang stærstum hluta af íslenskri eldfjallaösku. En það var gert með því að blanda eldfjallaöskunni saman við lausn af mjög sterkum basa (16M NaOH) og blöndunni var svo leyft að harðna með hitameðhöndlun við 60-80°C.

Einnig var prófað að skipta eldfjallaöskunni kerfisbundinn hátt út fyrir hluta af; kísilgeli frá Bláa Lóninu, dönsku hraðsementi og kalsíumhýdroxíði ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), með þeim tilgangi að fá betri sýn á hvernig hægt er að hafa áhrif á styrkmyndun múr og steypublandna úr íslenskri eldfjallaösku.

3 Mælitækni

1.1 Seigjumælar

Almennt mæla seigjumælar flotskerspennu (e. yield value) og plastískan seigjustuðul (e. plastic viscosity). Á mynd 1 eru þessi tvö hugtök skýrð á einfaldan hátt. Flotskerspenna er skerstyrkur steypunnar við byrjun hreyfingar en plastíski seigjustuðullinn segir til um þá orkuaukningu eða spennu sem þarf til að auka skerhraða efnisins.



Mynd 1: Útskýring á seigjustuðli og skerspennu og samhengi þeirra.

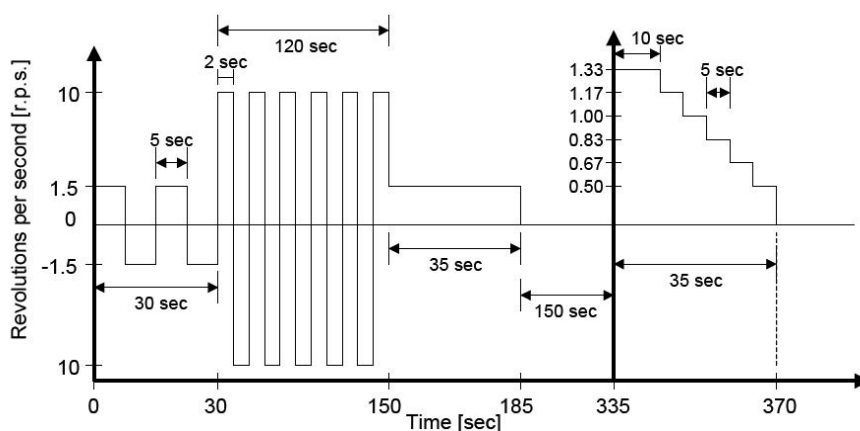
Tvær gerðir af seigjumælum voru notaðir við seigjumælingar í þessu verkefni eða nánar tiltekið; ConTec Viscometer 6 og ConTec Rheomixer. Í eftirfarandi undirköflum verður gerð örstutt grein fyrir hvoru mælitæki fyrir sig. Hafa ber í huga að mælitækin skila mæliniðurstöðum með mismunandi mæligildi þar sem ConTec Viscometer mælir mótstöðu í því efni sem verið er að rannsaka, með nákvæmum kraftnema (e. load cell) en ConTec Rheomixer byggir á einfaldari tækni.

1.1.1 ConTec Viscometer 6

ConTec Viscometer 6 var hannaður af Dr. Ólafi H. Wallevik. Mælirinn er í dag framleiddur á Íslandi í nokkrum mismunandi útgáfum og er seldur út um allan heim. ConTec Viscometer 6 er minnstur af Viscometer seríunni og er eingöngu ætlaður til að mæla múrblöndur og sementsefju. Mælilögmál tækisins gengur út á kerfi sem nefnt hefur verið samása sívalningskerfi (e. coaxial cylinder measuring system). Slíkir seigjumæljar byggja á tveimur samása sívalningum. Ytri sívalningurinn er fylltur af steypublöndu og snýst á hraða sem breytt er upp og niður í ákveðnum skrefum á meðan að kraftvægið á innri sívalningnum er mælt með kraftnema (e. load cell). Með því að skoða graf af kraftvægi sem fall af snúningshraða er hægt að reikna út flotskerspennu og plastíska seigjustuðul út frá svo kallaðri Reiner-Riwlin jöfnu.

1.1.2 ConTec Rheomixer

Rheomixer hrærir steypublöndu og mælir seigju hennar í einu og sama ferlinu. Einn af kostunum við slíkt er að þá er ekki þörf á að flytja steypublönduna á milli íláta eins og gera þarf þegar ConTec Viscometer er notaður. Blöndunar- og mæliferlið er eftirfarandi: Steypublandan er blönduð og hrærð í Rheomixer í 185 sekúndur. Síðan á sér stað 150 sekúndna hvíld og þar á eftir seigjumæling. Mælivispan (e. impeller) í Rheomixer bæði hrærir (þ.e. blandar) og mælir kraftvægið. Kraftvægið er hinsvegar ekki mælt á meðan sjálf blöndunin á sér stað (þ.e. fyrstu 185 sekúndurnar). Mynd 2, hér að neðan sýnir snúningshraða mælivispu sem fall af tíma. Hrærsluferlið einkennist af tvískiptum snúningi, þ.e. réttsælis og rangsælis. Sjálft blöndunarferlið nær frá $t = 0$ 185s, hvíldarferlið frá $t = 185$ -335s og mæliferlið frá $t =$ frá 335-370s.



Mynd 2: Blöndunar- og mæliferli í Rheomixer.



1.2 Þrýsti- og beygjutogþolsmælingar

Fyrir mælingar á þrýsti- og beygjutogþoli múrblendanna voru steyptir $40 \times 40 \times 160$ mm strendingar. Staðlaðar aðferðir gera ráð fyrir mælingum á þrem slíkum strendingum fyrir hverja blöndugerð og fást þá sex mælingar á þrýstiþoli og jafnframt þrjár mælingar á beygjutogþoli. Skýringin á því er sú að hver strendingur er brotinn í tvo hluta við mælingu á beygjutogþoli og svo eru báðir hlutarnir notaðir til að mæla þrýstiþol. Brotþolstækið sem notað var í mælingarnar er frá Tinius Olsen (módel: 5K18OHJ204B, tegund: K) og er í eigu ICI Rheocenter á Nýsköpunarmiðstöð Íslands. Samkvæmt stöðlum skal steypublanda geymd í mótunum í sólarhring áður en hún er afformuð en þá er 1 dags styrkur strendinganna prófaður. Þeir strendingar sem brjóta átti eftir 28 daga var komið fyrir í rakaklefa við 20°C og 95% rakastig og geymdir þar til þeir voru brotnir.

1.1 Rafeindasmásjá og mælingar á sáldurdreifingu

Kornastærðardreifing allra þeirra þurrefna sem notuð voru í verkefninu voru mæld bæði með „Blaine“ mælingu og mælingu í Sympatec mælitæki (e. Sympatec Helos laser diffractometer) sem byggir á bylgjubogun lasergeisla (e. Laser diffraction particle size analyser). Mælisvið laser-mælitækisins er: 0,5/1,8...350mm og er tækið í eigu Nýsköpunarmiðstöðvar Íslands.

Sýni af eldfjallaösku og kísilgeli frá Bláa Lóninu voru svo rannsökuð í rafeindasmásjá (e. Atomic Force Microscope) sem er einnig í eigu Nýsköpunarmiðstöðvar Íslands. Auk þess voru sýni af sementslausu steinlíms blöndunum, sem útbúin voru í verkefninu, rannsökuð í mælitækinu.

4 Hráefni

Eftirfarandi hráefni voru notuð í verkefninu:

- Eldfjallaaska frá rótum Eyjafjallajökuls.
- Kísilútfellingar úr Bláa Lóninu.
- Natríum hýdroxíð (NaOH).
- Kalsíum hýdroxíð ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- Þýskur CEN-NORMSAND (DIN EN 196-1 sandur).
- Danskt hraðsement.
- Íslenskt vatn



5 Efniseiginleikaprófanir á eldfjallaösku og kísilgeli frá Bláa Lóninu

Eldfjallaskan sem notuð var í verkefninu var safnað við rætur Eyjafjallajökuls á nokkrum mismunandi stöðum. Askan var tiltölulega gróf þar sem mest af fínefnunum hafði þegar fokið burt þegar henni var safnað. Þannig til að fá bestan árangur með notkun eldfjallaöskunnar þurfti að mylja hana í mölunarkvörn í allt að þrjá klukkutíma. Með því fékkst einsleitt steinlíms hráefni. Frumefnagreining var framkvæmd á öskunni og má sjá mögulega efnasamsetningu hennar í töflum 1 og 2 hér að neðan;

Tafla 1: Frumefnagreining eldfjallaöskunnar (%)

Ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Cl ⁻	Na ₂ O
Volcanic Ash	45,9	14,7	10,2	5,1	2,6	2,1	0,3	10,5

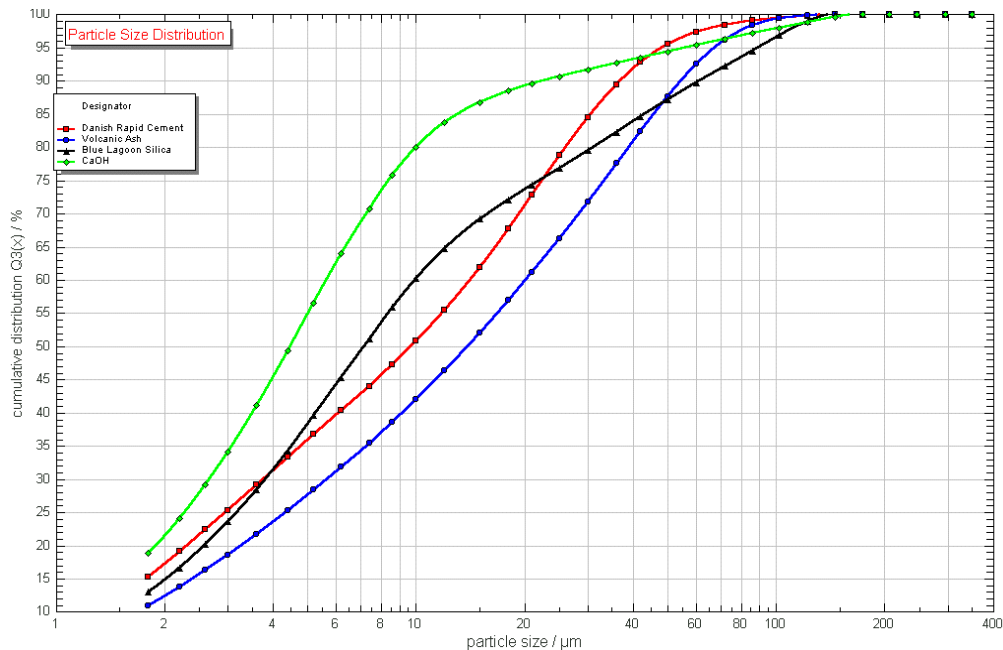
Tafla 2: Aðrir efniseiginleikar eldfjallaöskunnar

Ash	Water-demand (%)	Blain (m ² /kg)	Absolute density (kg/m ³)
Volcanic Ash	29	300	2680

Kísilgelið sem notað var í verkefninu fékkst frá Bláa Lóninu. Við rakamælingu á gelinu kom í ljós að um 90% gelsins var vatn en restin var að mestu kísildíoxíð og eitthvað af klóríðum. Einnig voru málmoxíð og alkalísölt til staðar. Út frá fyrstu niðurstöðum verkefnisins lítur út fyrir að ekki sé æskilegt að nota kísilgelið á sínu upprunalega gelformi þar sem í þeim tilraunum sem framkvæmar hafa verið reyndist ekki hægt að nota meira en 3,6% (miðað við þurrerfnis innihald) af geluðu efninu því við meira innihald var komið of mikið af vatni inn í kerfið. Þetta þarf að rannsaka betur. Það sem kom hins vegar best út í verkefninu var að þurrka kísilgelið í ofni til að losna við bundið vatn og mylja efnið svo í hráefnakvörn því þá var auðvelt að bæta stærri skömmtum af því við eldfjallaöskuna. Frumefnagreining var einnig framkvæmd á kísilgelinu og má sjá mögulega efnasamsetningu þess í töflu 3 hér að neðan;

Tafla 3: Frumefnagreining kísilgelsins (%)

Silica	SiO ₂	O ²⁺	Fe ₂ O ₃	CaO	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Absolute density (kg/m ³)
Blue Lagoon	62,5	16,4	0,2	2,2	1,0	3,5	13,9	1870



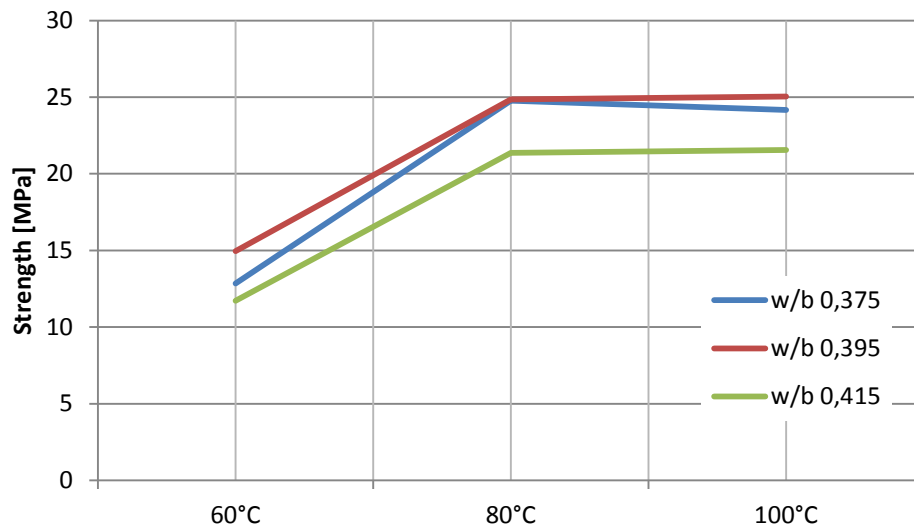
Mynd 3: Sáldursdreifing allra þeirra þurrrefna sem notast var við í verkefninu. Kornakúrfur eldfjallaöskunnar og kísilgelsins ráðast af því hvernig mölunarferlinu er háttað.

6 Niðurstöður

Í verkefninu voru útbúnar múr- og steypublöndur úr sementslausu steinlími sem samanstóðu ýmist að mestum hluta af íslenskri eldfjallaösku eða eldfjallaösku og kísilútfellingum (kísilgeli) úr Bláa Lóninu. En það var gert með því að blanda eldfjallaöskunni (og kísilútfellingunum þegar við átti) saman við lausn af mjög sterkum basa (16M NaOH) og þýskum CEN-NORM sandi, og var blöndunum svo leyft að harðna með hitameðhöndlun við 60-80°C.

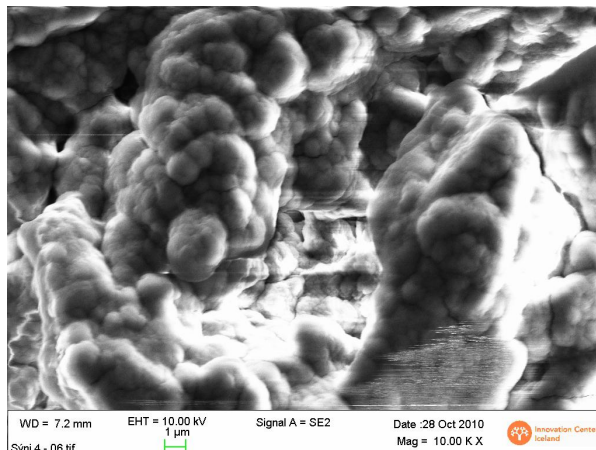
Einnig var prófað að skipta eldfjallaöskunni kerfisbundinn hátt út fyrir hluta af dönsku hraðsementi og kalsíumhýdroxíði ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), með þeim tilgangi að fá betri sýn á hvernig hægt er að hafa áhrif á styrkmyndun múr og steypublandna úr íslenskri eldfjallaösku. Hér á eftir verður farið yfir aðrar helstu rannsóknarniðurstöður verkefnisins.

Á mynd 4 hér að neðan má sjá styrk þriggja mismunandi eldfjallaösku steinlíms múrbandna með mismunandi vatns-ösku hlutfall sem fall af breytilegu hitastigi. Á myndinni sést greinilega að 80°C er ákjósanlegasta hörðunar hitastigið fyrir þær eldfjallaösku steinlímsblöndur sem útbúnar voru í verkefninu og fyrir sömu blöndur fékkst ekki hærri styrkmyndun þó hitastigið væri aukið.

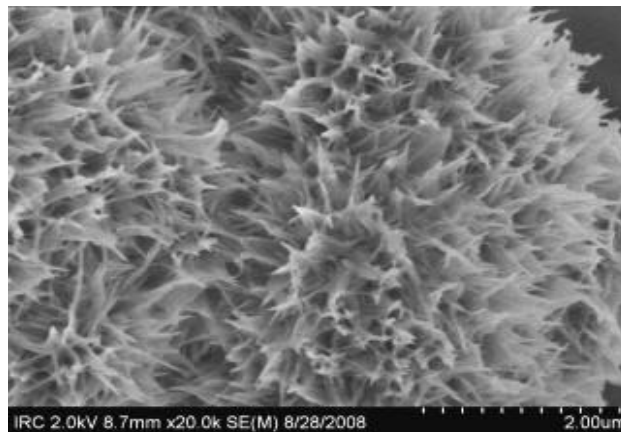


Mynd 4: Styrkur þriggja steinlíms blandna úr eldfjallaösku með mismunandi vatns ösku hlutfalli sem fall af breytilegu hitastigi.

Önnur helsta niðurstaða verkefnisins er að staðfesting fékkst á því að jarðefna gel-fjölliðun átti sér stað í blöndunum en það er sú fjölliðun sem gefur kerfinu styrk. Staðfesting á því að álsíliköt gel-fjölliðun eigi sér stað en ekki C-S-H nála myndun (þ.e. hefðbundin sementsvötnun) fékkst með notkun á rafeindasmásjá (SEM). Mynd 5 hér að neðan sýnir SEM mynd af einni af eldfjallaösku steinlímsblöndunni sem búin var til í verkefninu. Á myndinni sést gel-uppbygging bindiefnisins vel en þessi gel-uppbygging er einmitt forsenda þess að það takist að mynda sementslaust steinlím. Þessi SEM mynd er því í góðu samræmi við þær myndir sem finna má í öðrum erlendum vísindagreinum um jarðefnafjölliður. Mynd 6 sýnir hins vegar SEM uppbyggingu C-S-H nála þar sem hefðbundið sement var notað sem steinlím og ljóst er að uppbyggingin er allt öðruvísi.

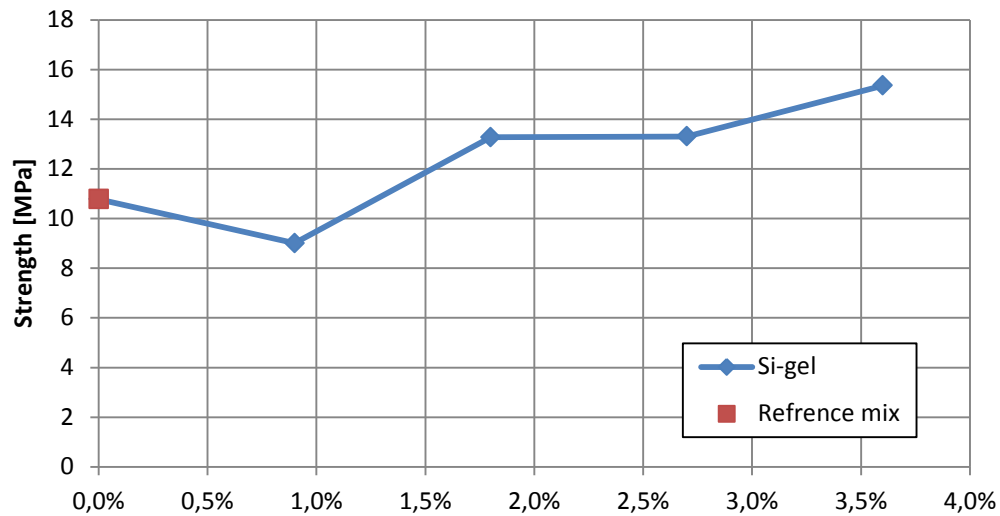


Mynd 5: SEM mynd af uppbyggingu eldfjallaösku steinlímsins sem myndað var í verkefninu.



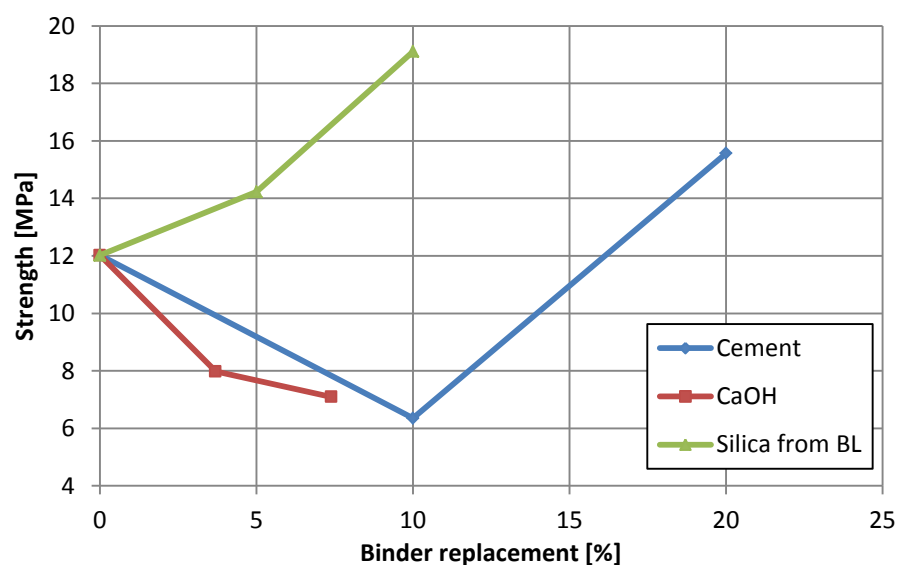
Mynd 6: SEM mynd af hefðbundnum C-S-H nálum.

Eftir að tekist hafði að mynda steinlíms múrblöndur úr sementslausu eldfjallaöskusteinlími var prófað að bæta kísilgeli frá Bláa Lóninu við blöndurnar. Í fyrstu var notast við gelið eins og það kom beint úr Lóninu. Þar sem að gelið reyndist hafa um 90% vatnsinnihald var ekki einungis hægt að skipta út þurrefnisinnihaldi og takmarkaði það því magnið sem hægt var að bæta inn í kerfið. Fjórar blöndur voru útbúnar þar sem; 0,9%, 1,8%, 2,7% og 3,6% af þurrefnisinnihaldi steinlímsins var skipt út fyrir kísilgel (miðað við þurrefnisinnihald gelsins). Ástæðan fyrir því að ekki var notað meira af kísilgelinu en 3,6%, er að við þessa prósentu var vatnsmagnið í blöndunni nærri því allt komið frá gelinu. Það er að segja ef að meira kísilgeli hefði verið bætt við steinlíms blönduna hefði vatns/bindiefnis hlutfall blöndunnar breyst. Í þessum blöndum var mólstyrkur viðmiðunarblöndunnar breytt yfir í 14M (í stað þess að vera 16M eins og hjá hinum blöndunum).



Mynd 7: Styrkur mismunandi blandna með breytilegri viðbót af ómeðhöndluðu kísilgeli.

Mjög eftirtektarverðar niðurstöður fengust hins vegar þegar hluta af eldfjallaöskunni var skipt út fyrir annað hvort þurrkað og malað kísilgel úr Bláa lóninu, danskt hraðsement eða kalsíum hýdroxíð ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Á mynd 8 má sjá að viðbót af meðhöndlaða kísilgelinu frá Bláa lóninu hafði jákvæð áhrif á styrkmyndun steinlímsins, eða um 60% styrktaraukningu við einungis 10% viðbót, á meðan viðbót af kalsíum hýdroxíði dregur úr styrkmyndun eldfjallaösku steinlímsins. 10% viðbót af dönsku hraðsementi hefur neikvæð áhrif á styrkmyndun en þegar þessi útskipting er aukinn í 20%, eykst styrkur viðmiðunarblöndunnar. Þetta má útskýra með samkeppni milli álsílikat gelunar og C-S-H gelunar.



Mynd 8: Styrkur mismunandi blandna þar sem eldfjallaösku hefur verið skipt út fyrir önnur efni.

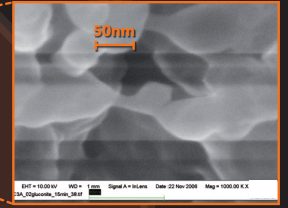
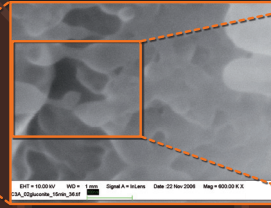
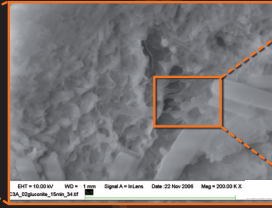
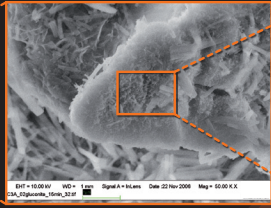
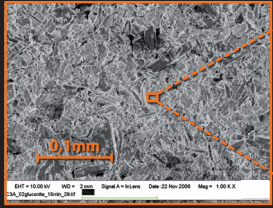


7 Lokaorð

Helsta niðurstaða verkefnisins er að hægt er að nota íslenska eldfjallaösku til að búa til sementslaust steinlím með góðum árangri og samkvæmt fyrstu niðurstöðum virðist vera hægt að mynda enn þéttara og sterkara steinlím þegar kísilútfellingum úr Bláa Lóninu er bætt saman við eldfjallaösku steinlímið. Þetta ber þó að rannsaka til hlítar.

Ljóst er að þessar rannsóknir eru á byrjunarstigi en niðurstöður þessara frumrannsókna lofa mjög góðu og benda til þess að með frekari þróunarvinnu verði hægt að þróa sér íslenskt sementslaust steinlím sem verði á sama tíma afkastamikið, samkeppnishæft og umhverfissvænt.

Meðal þeirra efnispátta sem rannsakaðir verða nánar í næsta áfanga verkefnisins, eru hörðunaraðstæður (hvað varðar raka og hitastig) og hvernig sé best hægt að nýta sér jákvæðu styrktaráhrif kísilgelsins.



Nýsköpunarmiðstöð
Íslands

Keldnaholti, 112 Reykjavík | Sími 522 9000 | www.nmi.is