
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 17
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VII

Warszawa–Opole 2014

JUSTYNA KUTERASIŃSKA*
ANNA KRÓL**

Żużel pomiedziowy jako surowiec w produkcji alkalicznie aktywowanych spoiw żużlowych

Słowa kluczowe: aktywacja alkaliczna, żużel pomiedziowy, spoiwa żużlo-alkaliczne, szkło wodne.

W artykule opisano badania, których celem było opracowanie nowej rodziny spoiw hydraulicznych na bazie żużła pomiedziowego, stanowiącego odpad przemysłowy z hutnictwa miedzi. Granulowany i szybowy żużel pomiedziowy nie wykazuje aktywności hydraulicznej, dlatego w badaniach podjęto próby ich alkalicznej aktywacji. W tym celu wykorzystano 5 rodzajów aktywatorów alkalicznych w postaci sodowego szkła wodnego oraz technicznego meta-krzemianu sodowego o zmiennym module krzemianowym. Badania nad aktywacją alkaliczną żużła dowiodły, że najlepsze właściwości mechaniczne (wytrzymałość na ściskanie po 90 dniach wynosiła 53,5 MPa) osiągalne są tylko w przypadku stosowania granulowanego żużła pomiedziowego (100% masy zasadniczej żużła stanowi faza szklista) oraz przy użyciu szkła wodnego o najniższym module krzemianowym ($M_k=1,79$). Wraz z malejącym modulem krzemianowym zastosowanego szkła wodnego sodowego, widoczny był wzrost wytrzymałości.

1. Wprowadzenie

1.1. Zasoby i zagospodarowanie polskiego żużła pomiedziowego

Najpowszechniej stosowanymi w produkcji spoiw mineralnych odpadami przemysłowymi są popioły lotne uzyskiwane ze spalania pyłu węglowego w elektrowniach i elektrociepłowniach oraz żużel wielkopiecowy otrzymywany jako produkt uboczny w procesie wytapiania surówki żelaza w wielkim piecu.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, j.kuterasinska@icimb.pl

** Dr hab. inż., prof. PO, Politechnika Opolska, a.krol@po.opole.pl

Dodatek tych surowców wtórnych w procesie wytwarzania cementu pozwala na zredukowanie udziału klinkieru portlandzkiego, stanowiącego główny jego składnik. Ponieważ produkcja klinkieru wymaga dużego zużycia energii oraz przyczynia się do znacznej emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, potrzebne są coraz to nowsze rozwiązania dążące do ograniczenia zastosowania tego materiału w spoiwach wiążących. Kolejnym surowcem stanowiącym uboczny produkt przemysłowy, który mógłby znaleźć zastosowanie w produkcji spoiw hydraulicznych może być żużel pomiedziowy. Poza przemysłem energetycznym oraz hutnictwem żelaza, dobrze prosperującą gałęzią polskiego przemysłu jest hutnictwo miedzi, które zajmuje dominującą pozycję w całym sektorze metali nieżelaznych. Szacuje się, że w polskim przemyśle miedziowym rocznie powstaje ponad 1,3 mln t produktów ubocznych, z czego ok. 94,6% ogólnej ilości wytworzonych odpadów stanowi szybowy i granulowany żużel pomiedziowy. Do tej pory w zdecydowanej większości produkowany był żużel szybowy, tzw. kawałkowy (ok. 73% całkowitej produkcji żużła), który znajduje zastosowanie w produkcji kruszywa drogowego. Produkcja granulowanego żużła pomiedziowego sięgała ok. 400 tys. t rocznie. Ilość ta jednak w najbliższym czasie wzrośnie do ok. 1 mln t w ciągu roku. Jest to spowodowane tym, że w polskim przemyśle miedziowym dąży się do ujednoczenia technologii oraz zwiększenia produkcji miedzi, czego następstwem będzie wzmożona produkcja żużła granulowanego z pieca elektrycznego. Żużel granulowany najpowszechniej wykorzystywany jest jako ścierniwo do prac strumieniowo-ściernych [1–2], jednakże przewidywany znaczny wzrost jego produkcji obliguje do znalezienia dodatkowych form jego wykorzystania. Zagospodarowanie żużła pomiedziowego jako składnika spoiwowego w przemyśle materiałów wiążących byłoby korzystnym krokiem w kierunku rozwoju spoiw hydraulicznych, zastępujących drogi w produkcji klinkier portlandzki.

Nie jest to nowa idea, bowiem już w latach 70. ubiegłego wieku prowadzone były badania nad wykorzystaniem żużła pomiedziowego w przemyśle materiałów wiążących. Wielu badaczy próbowało stosować żużel pomiedziowy jako częściowy substytut klinkieru w cemencie [3–4]. Dalsze badania opierały się na aktywacji alkalicznej żużła (Grzymek, Gawlicki, Małolepszy i Paluch) [5]. Jednak nie wszystko w aktywacji żużła pomiedziowego zostało wykonane. Nie przeprowadzono bowiem badań polegających na aktywacji samym szkłem wodnym, gdzie głównym parametrem mającym wpływ na właściwości powstających kompozytów byłby zmienny moduł krzemianowy. W zależności od wartości tego parametru, można wyznaczyć zależność pomiędzy zmiennym modułem i jego wpływem na kształtowanie się właściwości otrzymywanych spoiw żużlowo-alkalicznych.

1.2. Porównanie żużła pomiedziowego z powszechnie stosowanymi dodatkami mineralnymi – aktualny stan wiedzy

Żużel pomiedziowy jest produktem ubocznym powstającym w trakcie pirometalurgicznej przeróbki koncentratów miedziowych. Można go podzielić na żużel szybowy oraz granulowany. Polski żużel pomiedziowy ma charakter kwaśny, przy czym jego zasadniczymi składnikami są SiO_2 , CaO , Al_2O_3 i żelazo, głównie w postaci Fe_2O_3 , FeO oraz częściowo w formie metalicznej. Zawartość MgO zazwyczaj nie przekracza 8%, a zawartość siarki 1%. Charakteryzuje się on małą zmiennością składu chemicznego, co jest jego pozytywną cechą z punktu widzenia zastosowań technologicznych [3]. Skład chemiczny żużła jest jakościowo podobny do składu cementu. Ze względu na zawartość CaO , SiO_2 i Al_2O_3 , zbliżony jest do żużła wielkopiecowego. Zasadnicza różnica dotyczy zawartości żelaza, która w żużlu pomiedziowym jest kilkakrotnie wyższa. Od dodatków pucolanowych odróżnia go niższa zawartość SiO_2 oraz znacznie wyższa zawartość CaO i MgO [6]. Można zakładać pewne cechy ogólne żużła, szczególnie jego aktywność w oparciu o skład chemiczny, bądź udział głównych tlenków, wyrażony w postaci tzw. współczynników zasadowości (1).

$$Z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \quad (1)$$

Wartości tych współczynników dla żużła wielkopiecowego mieszczą się w przedziale od 1,35 do 1,55 [6–8]. Kluczową rolę odgrywa skład fazowy, a w szczególności obecność fazy szklistej w żużlu, będącej jego aktywnym składnikiem. Im wyższa jest jej zawartość, tym lepsze właściwości hydrauliczne może posiadać żużel [8].

1.3. Spoiwa żużlowo-alkaliczne

Badania prowadzone na materiałach odpadowych, takich jak żużel wielkopiecowy czy popiół lotny, pozwoliły ustalić pewną prawidłowość, ukazującą, że przebieg hydratacji w tych materiałach jest efektywniejszy przy wyższym pH roztworów reakcyjnych. Stworzyło to nowe możliwości w zakresie powstawania spoiw, w których żużel lub popioły stanowią składnik zasadniczy, a nie jedynie dodatek [9]. Cały szereg prac badawczych [10–13], realizowanych w oparciu o mechanizmy reakcji spoiw wykorzystujących materiały odpadowe, wykazał, że spoiwa te charakteryzują się wieloma atrakcyjnymi właściwościami, które trudno uzyskać, bazując na tradycyjnych cementach. Dzieje się tak dlatego, iż powstająca podczas hydratacji żużła faza C-S-H ma nieco inną, bardziej zwartą mikrostrukturę niż faza C-S-H powstająca podczas hydratacji cementu. Pozwala to projektować i wykonywać betony o dużo większej zawartości żużła, czego następstwem jest podwyższona odporność na działanie wielu czynników koro-

zyjnych [11]. Żużel pomiedziowy również może stanowić surowiec do produkcji spoiw aktywowanych alkalicznie, a że zaliczany jest do żużla kwaśnego, najlepszym aktywatorem jest szkło wodne [5].

2. Metody badań

Żużel pomiedziowy został przebadany w oparciu o wymagania normy PN-EN 15167-1:2006 [7], która służy do oceny aktywności granulowanego żużla wielkopieczowego pochodzącego z procesu produkcji surówki żelaza. Określony został skład chemiczny i mineralny. Oznaczenia składu mineralnego wykonano za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej XRD, w tym zawartość fazy szklistej określono przy wykorzystaniu metody mikroskopowej według PN-B-19701:1997 Załącznik A [14]. Badania fizyczno-mechaniczne obejmowały wyznaczenie wskaźników aktywności po 7 i 28 dniach, początku i końca czasu wiązania, stałości objętości mieszanek żużla z cementem porównawczym (zgodnie z PN-EN 15167-1:2006), jak również określenie wytrzymałości zapraw z aktywowanego alkalicznie żużla pomiedziowego po różnych okresach dojrzewania (7, 28 i 90 dni). Badania fizyczno-mechaniczne spoiw żużlowo-alkalicznych wykonano zgodnie z procedurami podanymi w normach PN-EN 196-1:2006 oraz PN-EN 196-3+A1:2011 [15–16]. Dodatkowo dokonano oceny środowiskowej analizowanego żużla pomiedziowego w zakresie wymywalności metali ciężkich według PN-EN 12457-2:2006 [17] oraz promieniotwórczości naturalnej zgodnie z Poradnikiem ITB 455-2010 [18].

3. Charakterystyka wykorzystanych materiałów – badania własne

3.1. Żużel pomiedziowy – określenie aktywności na podstawie składu chemicznego i mineralnego

Do badań wykorzystano dwa rodzaje żużla pomiedziowego – granulowany (ścierniwo) i szybowy (kruszywo). Obie próbki poddane zostały analizie chemicznej oraz badaniom fizyczno-mechanicznym. Otrzymane wyniki porównano z wymaganiami, jakie stawia norma PN-EN 15167-1:2006 [7].

W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny żużla pomiedziowego oraz stosunek poszczególnych tlenków według wymagań normy charakteryzującej granulowany żużel wielkopieczowy.

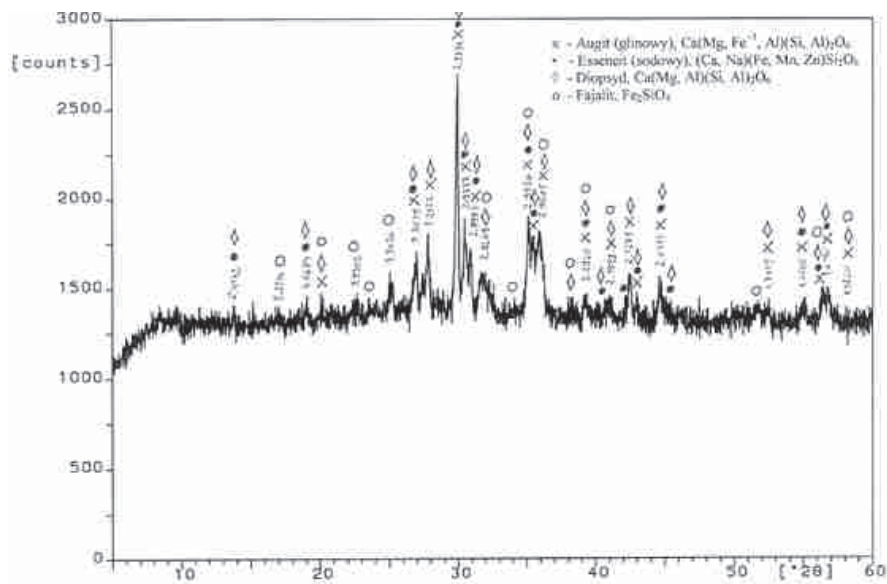
Zgodnie z wymaganiami normy żużel powinien składać się co najmniej w dwóch trzecich masy z sumy tlenku wapnia, tlenku magnezu i tlenku krzemu. Skład żużla pomiedziowego w obu próbkach nie osiąga wymaganego poziomu.

Tabela 1

*Skład chemiczny i stosunki sumy tlenków żużla pomiedziowego
w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 15167-1 [7]*

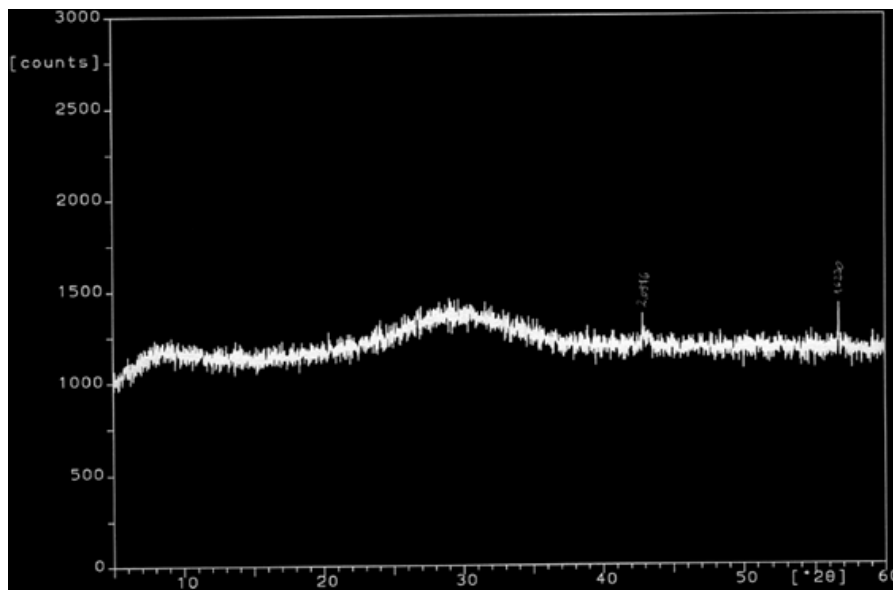
Rodzaj próbki	Skład chemiczny [%]								(CaO+MgO)/SiO ₂ (> 1)	CaO+MgO +SiO ₂ (≥ 67)
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl ⁻	suma	%	%
Żużel szybowy	42,76	17,38	15,56	11,88	7,29	0,12	0,015	95,01	0,45	62
Żużel granulowany	35,24	18,57	12,31	21,27	7,77	0,16	0,002	95,32	0,82	64

Stosunek masy $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ powinien wynosić nie mniej niż 1,0. Również w tym przypadku żużel pomiedziowy wykazuje niższą niż wymagana wartość. Obliczone w oparciu o skład chemiczny współczynniki aktywności (1) są niskie i wynoszą 0,81 w przypadku żużla szybowego oraz 1,17 dla żużla granulowanego. Porównując współczynniki aktywności żużla pomiedziowego do współczynników aktywności dla żużla wielopieczowego ($1,35 < Z < 1,55$), można stwierdzić, że żużel pomiedziowy charakteryzuje się niższą aktywnością. Skład mineralny oznaczony przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej przedstawiono na dyfraktogramach (ryc. 1 i 2).



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Dyfraktogram szybowego żużla pomiedziowego (kawałkowego)



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Dyfraktogram granulowanego żużla pomiedziowego

Na dyfraktogramie charakteryzującym żużel szybowy (ryc. 1) widoczne są piki świadczące o zawartości w nim faz krystalicznych. Są to głównie augit $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, diopsyd $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ i esseneit $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ – minerały zaliczane do grupy piroksenów. Zidentyfikowany został również krzemian należący do grupy oliwinów – fajalit Fe_2SiO_4 . Na dyfraktogramie granulowanego żużla pomiedziowego (ryc. 2) nie widać refleksów świadczących o obecności w nim faz krystalicznych. Widoczne podniesienie tła wynika z obecności w żużlu bezpostaciowej fazy szklistej. Jednak żeby stwierdzić obecność owej fazy, przeprowadzono dodatkowe badania na jej zawartość. Badania zawartości fazy szklistej przeprowadzone zostały przy wykorzystaniu metody mikroskopowej (wg PN-B-19701:1997 Załącznik A – tab. 2) [14].

T a b e l a 2
Zawartość fazy szklistej w próbkach żużla pomiedziowego

Symbol próbki	Zawartość fazy szklistej [%]
Żużel szybowy	4,75
Żużel granulowany	100,00

Ź r ó d ł o: Badania własne.

Pomiedziowe kruszywo żużłowe (żużel szybowy) w zdecydowanej większości – ok. 95% – składa się z faz krystalicznych. Zawartość fazy szklistej w badanej próbce jest znikoma i wynosi zaledwie 5%. Analiza ścierniwa (granulowanego żużla pomiedziowego) wykazała 100% zawartości fazy szklistej.

3.2. Aktywator alkaliczny – szkło wodne sodowe

Do aktywacji alkalicznej użyto 4 rodzajów szkła wodnego sodowego oraz techniczny metakrzemian sodowy, które wyprodukowano w Zakładach Chemicznych „Rudniki”. Szkło wodne sodowe różniło się wartością modułu krzemianowego, tj. stosunkiem molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

T a b e l a 3
Rodzaje szkła wodnego sodowego użytego do badań

Symbol aktywatora alkalicznego	Moduł
R 151-1,7	1,75
R 150	2,00
R 145	2,50
R 140	3,00
Metakrzemian	1,00

Ź r ó d ł o: Badania własne.

4. Zaprawy sporządzone na bazie żuźla pomiedziowego

4.1. Właściwości fizyczne i mechaniczne zapraw sporządzonych według normy charakteryzującej granulowany żużel wielkopieczowy

Kierując się wymaganiami normy PN-EN 15167-1:2006, wykonano badania wytrzymałości na ściskanie, dzięki którym oszacowano wskaźniki aktywności badanego żuźla pomiedziowego. Próbki żuźla pomiedziowego rozmielono do dwóch powierzchni właściwych: 3500 cm²/g oraz 4000 cm²/g według Blaine'a. Następnie sporządzono zaprawy normowe (w/s = 0,5) z mieszaniny 50% masy żuźla pomiedziowego i 50% masy cementu porównawczego. Próbki przechowywano w temperaturze 20 ± 1°C oraz wilgotności ok. 60%. Właściwości fizyczno-mechaniczne przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Właściwości fizyczne i mechaniczne żuźla pomiedziowego w mieszaninie z cementem w stosunku 1:1

Rodzaj materiału	Powierzchnia wg Blaine'a	Zawartość żuźla	Zawartość cementu	Czas wiązania [min]		Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wskaźnik aktywności [%]	
	[cm ² /g]			%	%	początek	koniec	7 dni	28 dni
Żużel szybowy	3 500	50	50	225	260	17,1	24,8	42,8	44,8
	4 000	50	50	215	285	18,1	26,2	45,2	47,4
Żużel granulowany	3 500	50	50	215	280	18,1	27,9	45,2	50,5
	4 000	50	50	195	280	19,4	30,4	48,5	55,0

Źródło: Badania własne.

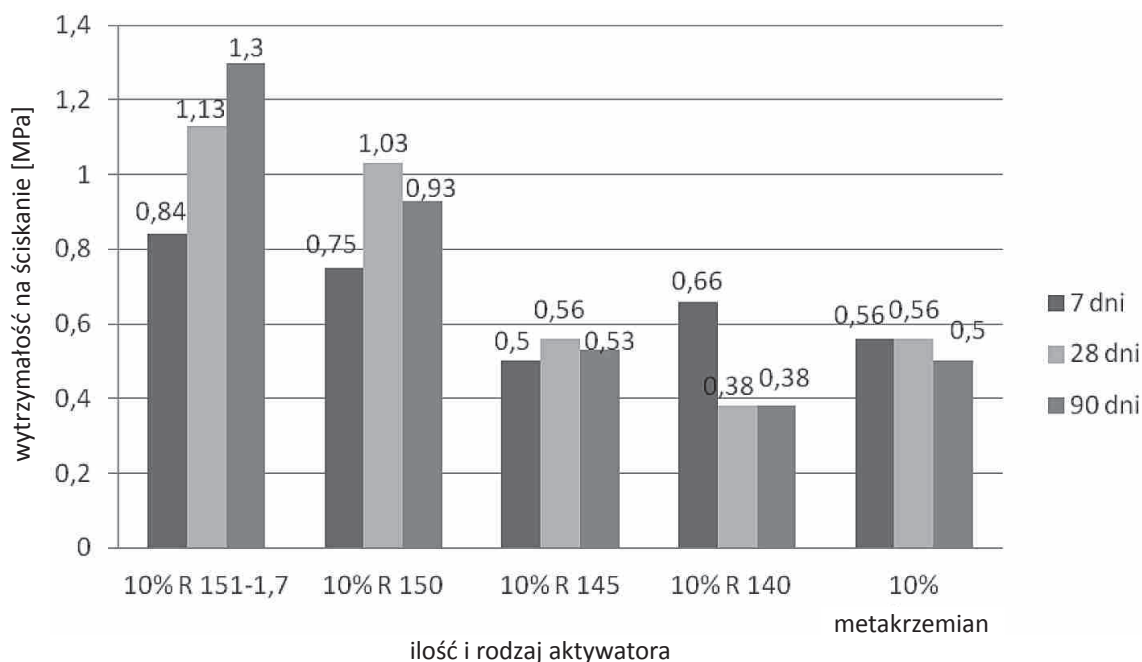
Do badań użyto cementu porównawczego CEM I 42,5 R o następujących właściwościach: C₃A = 8,92%, zawartość Na₂O_{eq} = 0,86%, powierzchnia według Blaine'a S = 3400 cm²/g, wytrzymałość na ściskanie po: 7 dniach – 40 MPa, 28 dniach – 55,3 MPa.

Wskaźnik aktywności po 7 dniach powinien wynosić co najmniej 45%, a po 28 dniach co najmniej 70%. Wymaganie to jest spełnione dla 3 z 4 badanych próbek żuźla pomiedziowego po 7 dniach dojrzewania. Wymagana aktywność po 28 dniach dojrzewania nie została spełniona dla żadnej próbki badanego żuźla. Otrzymane wyniki badań pokazują, że żużel pomiedziowy wykazuje małą aktywność. Żeby mógł pełnić rolę spoiwa, musi zostać poddany aktywacji. W dal-

szych badaniach nad jego przydatnością do produkcji spoiw zastosowano aktywację alkaliczną przy użyciu kilku rodzajów szkła wodnego sodowego.

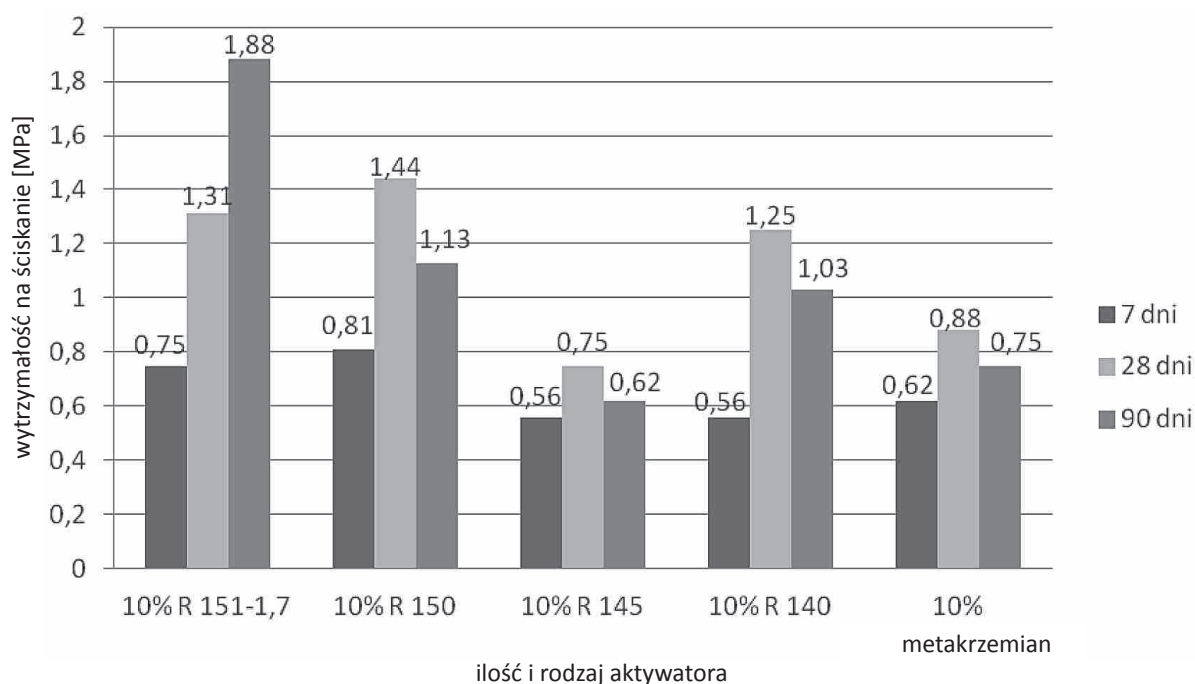
4.2. Aktywacja alkaliczna żużla pomiedziowego

Żużel pomiedziowy poddany aktywacji alkalicznej mógłby stanowić samodzielne spoiwo. Zmieniająca się wartość modułu krzemianowego użytych szkieł wodnych powinna wpływać na właściwości fizyczno-mechaniczne otrzymanych tą drogą zapraw. Ilość dodawanego aktywatora w stosunku do masy żużla wynosiła 10% wagowych w przeliczeniu na zawartość stałego krzemianu sodu w szkłe wodnym. Wytrzymałość na ściskanie określono zgodnie z normą PN-EN 196-1 [15], przy czym zamiast cementu jako spoiwo użyto żużla pomiedziowego z odpowiednim dodatkiem aktywatora. Przyjęto wartość współczynnika wodno-spoiwowego równą $w/s = 0,4$. Zaprawy dojrzewały w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ oraz wilgotności ok. 60%. Wytrzymałości na ściskanie zapraw z aktywowanym alkalicznie żużlem pomiedziowym, rozmielonym do powierzchni $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ i $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ po różnych okresach dojrzewania zobrazowano na wykresach 1–4.



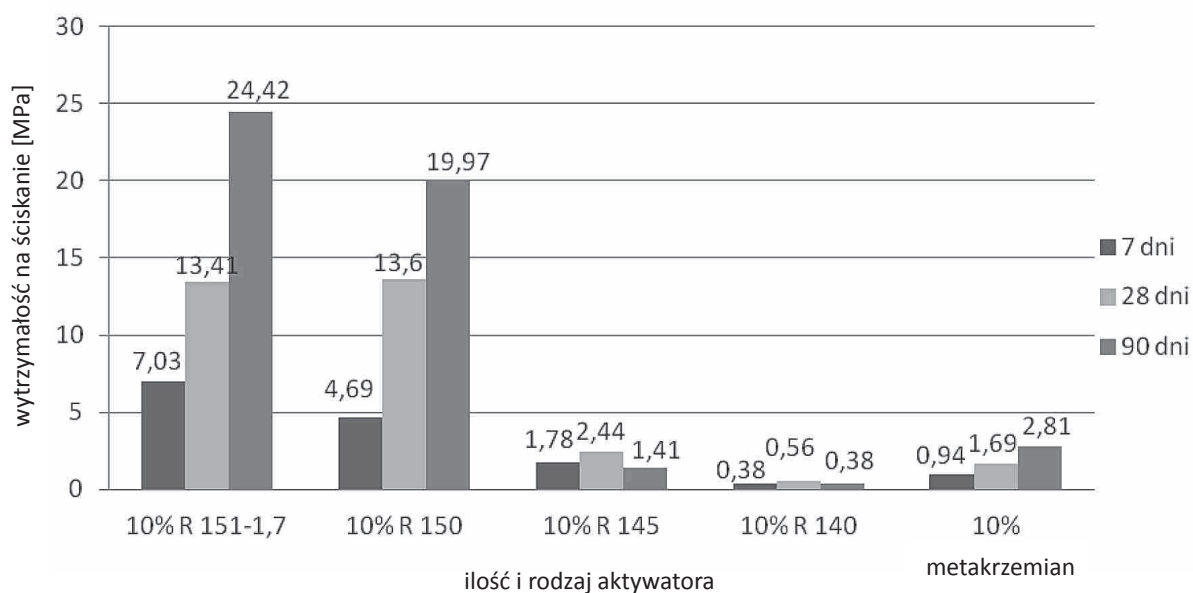
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Wykres 1. Wytrzymałość na ściskanie zapraw na szybowym żużlu pomiedziowym z 10% dodatkiem aktywatorów (rozmielenie żużla do powierzchni $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$)



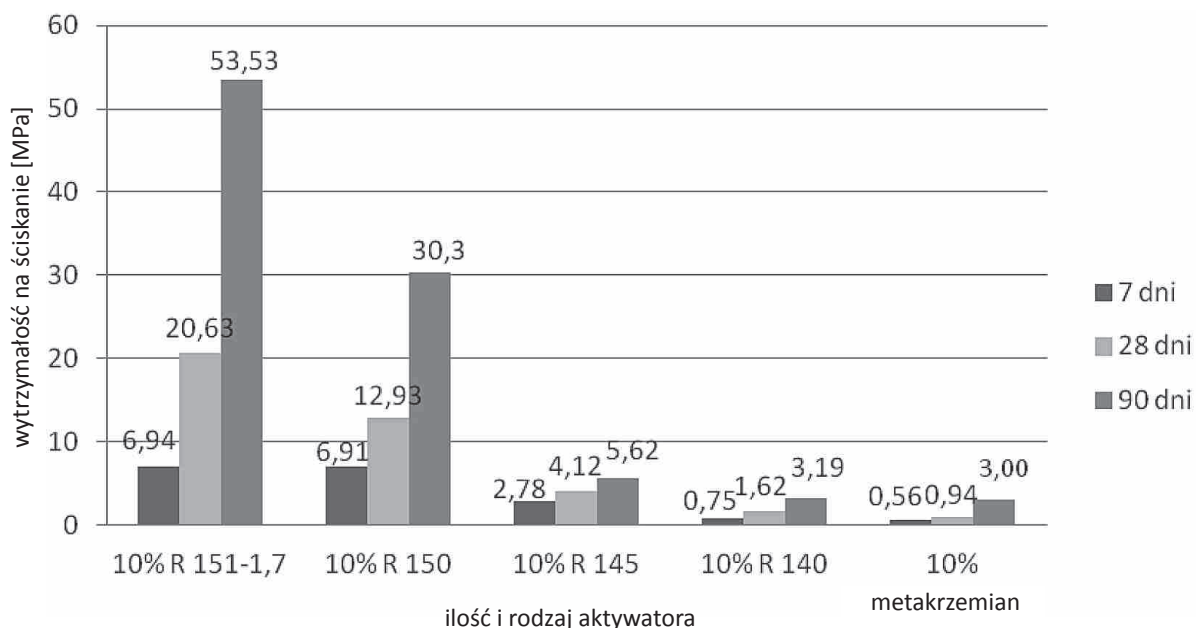
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Wykres 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw na szybowym żużlu pomiedziowym z 10% dodatkiem aktywatorów (rozmielenie żużła do powierzchni 4000 cm²/g)



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Wykres 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw na granulowanym żużlu pomiedziowym z 10% dodatkiem aktywatorów (rozmielenie żużła do powierzchni 3500 cm²/g)



Źródło: Opracowanie własne.

Wykres 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw na granulowanym żużlu pomiedziowym z 10% dodatkiem aktywatorów (rozmielenie żużła do powierzchni 4000 cm²/g)

Dla żużła szybowego wytrzymałość na ściskanie osiągała bardzo niskie wartości. Nie zaobserwowano tendencji wzrostowej wytrzymałości w dłuższych okresach dojrzewania. Wytrzymałość zapraw sporządzonych na bazie granulowanego żużła pomiedziowego była znacząco wyższa od tych, które otrzymano z żużła szybowego. Najwyższą wytrzymałość uzyskano przy użyciu szkła wodnego o symbolach R 151-1,7 oraz R 150, którym kolejno odpowiadały wartości modułów równe 1,75 oraz 2,00. Również dla obu tych aktywatorów wyraźny był wpływ stopnia rozdrobnienia żużła granulowanego na wzrost wytrzymałości sporządzonych z ich udziałem zapraw. Wytrzymałość na ściskanie po dłuższych okresach dojrzewania osiągała imponujące wartości, szczególnie w przypadku zastosowania aktywatora o module krzemianowym równym 1,75 (wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach wynosiła 20,63 MPa, a po 90 dniach – 53,53 MPa). Ponieważ tylko 2 z 5 zastosowanych aktywatorów alkalicznych przyniosły pozytywne rezultaty, postanowiono kontynuować dalsze badania jedynie przy ich użyciu. Zrezygnowano również z kontynuacji badań na zaprawach z szybowego żużła pomiedziowego. Ze względów ekonomicznych postanowiono również sprawdzić wpływ mniejszej ilości aktywatora alkalicznego na właściwości fizyczno-mechaniczne otrzymanych zapraw i zaczynów. W tym celu dodano 7% aktywatora R 150 i R 151-1,7 w stosunku do masy żużła. W tabeli 5 zestawiono wyniki właściwości mechanicznych i fizycznych zaczynów oraz zapraw aktywowanych 7% oraz 10% dodatkiem szkła wodnego sodowego. Badania przeprowadzono na żużlu granulowanym.

Tabela 5

Początek czasu wiązania i stałość objętości zaczynów oraz wytrzymałość na ściskanie zapraw otrzymanych z aktywowanego alkalicznie granulowanego żużla pomiedziowego (badania wykonano wg PN-EN 196-3 [16] oraz PN-EN 196-1 [15])

Powierzchnia wg Blaine'a [cm ² /g]	Zawartość żużla [%]	Symbol aktywatora alkalicznego [%]	Ilość dodanego aktywatora [%]	Ilość wody [%]	Początek czasu wiązania [min]	Stażność objętości [mm]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
							7 dni	28 dni	90 dni
Żużel granulowany, 3500 cm ² /g	100	R 150	7	20,0	110	1,0	1,88	2,48	2,81
	100	R 151-1,7	7	19,5	60	1,0	1,78	3,19	3,56
	100	R 150	10	18,0	75	0,5	4,69	13,60	19,97
	100	R 151-1,7	10	18,5	50	0,0	7,03	13,41	24,42
Żużel granulowany, 4000 cm ² /g	100	R 150	7	20,0	120	0,5	1,50	2,81	3,00
	100	R 151-1,7	7	20,0	42	0,0	2,06	3,38	3,94
	100	R 150	10	18,5	120	0,5	6,91	12,93	30,30
	100	R 151-1,7	10	19,0	35	0,0	6,94	20,63	53,53

Źródło: Badania własne.

Zaczyny wykonane z żużla granulowanego oraz aktywatora o symbolu R 151-1,7 wiązały bardzo szybko. Początek czasu wiązania w każdym przypadku nie przekraczał 1 godziny. Aktywator R 150 słabiej działa na żużel pomiedziowy, a czasy wiązania, jakie osiągają zaczyny z jego dodatkiem kształtują się w przedziale od 75 do 120 minut. Dla zaczynów z udziałem aktywatora R151-1,7 widoczna jest również prawidłowość, że dla wzrostu powierzchni właściwej żużla, początek czasu wiązania ulega skróceniu. Prawidłowości takiej nie zaobserwowano dla próbek żużla aktywowanych przy pomocy R 150. Stałość objętości jest zachowana dla wszystkich badanych zaczynów. Porównując wytrzymałości na ściskanie zapraw z różnym dodatkiem aktywatora, wyraźnie widać, że zmniejszenie dodatku szkła wodnego z 10% na 7% skutkuje znacznym spadkiem wytrzymałości we wszystkich okresach dojrzewania. Świadczy to o tym, że dodatek 10% jest prawidłowy i mniejsza ilość aktywatora jest niewystarczająca do aktywacji żużla pomiedziowego.

5. Zastosowanie żużla pomiedziowego w aspekcie ochrony środowiska

Żużel pomiedziowy rozpatrywany jako alternatywny materiał zastępczy w produkcji materiałów budowlanych nie może stanowić zagrożenia dla zdrowia ludzi. Żeby zyskać pewność co do bezpieczeństwa stosowania tego materiału, przeprowadzono badania środowiskowe. Żużel scharakteryzowano pod kątem promieniotwórczości naturalnej oraz wymywalności metali ciężkich. W pierw-

szej kolejności zbadano promieniotwórczość naturalną surowca, następnie dokonano tej samej analizy z gruzu aktywowanego kompozytu żużlowego, powstałego w trakcie badań wytrzymałościowych. Uwagę skupiono na żużlu granulowanym, gdyż tylko ten materiał jest rozpatrywany jako przydatny w produkcji spoiw żużlowo-alkalicznych. Oznaczone wskaźniki aktywności promieniotwórczej f_1 i f_2 zamieszczono w tabeli 6.

T a b e l a 6

Wyniki promieniotwórczości żużla granulowanego oraz gruzu powstałego na bazie zapraw żużlowo-alkalicznych (wskaźniki f_1 i f_2)

Opis próbki	Wskaźniki aktywności	
	f_1	f_2
		[Bq/kg]
Żużel granulowany	1,65	344,08
Gruz z zaprawy z aktywowanego żużla granulowanego	0,48	93,38

Ź r ó d ł o: Badania własne.

Badania promieniotwórczości naturalnej granulowanego żużla pomiedziowego przeprowadzono według Poradnika ITB nr 455/2010 [18]. Materiał sklasyfikowano zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z 2 stycznia 2007 r. [19]. Wartości wskaźników aktywności f_1 i f_2 żużla pomiedziowego były wyższe niż wartości dopuszczalne, które kwalifikują materiały jako zdatne do wykorzystywania w produkcji materiałów budowlanych ($f_1 = 1$ i $f_2 = 200$ Bq/kg). Jednakże z badań gruzu wynika, że otrzymany drogą aktywacji alkalicznej kompozyt z żużla pomiedziowego nie stanowi zagrożenia dla ludzi, gdyż wartości wskaźników f_1 i f_2 są znacząco niższe od granicznych.

Poziom wymywalności metali ciężkich Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Mn oraz Zn został określony poprzez zmierzenie stężeń poszczególnych pierwiastków (metoda ASA) w wyciągach wodnych z tych materiałów, sporządzonych przy stosunku ciało stałe/woda wynoszącym 1/10 [17]. Wyniki badań porównano z dopuszczalnymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń dla substancji szkodliwych dla środowiska wodnego (wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. [20]). Oznaczone przy użyciu atomowej spektrometrii absorpcyjnej stężenia metali ciężkich nie przekraczały dopuszczalnych wskaźników zanieczyszczeń podanych w rozporządzeniu [21].

6. Wnioski

- Przeprowadzone badania nad aktywnością żuźła pomiedziowego wykazały, że stanowi on surowiec mało aktywny hydraulicznie.
- Aktywacja alkaliczna okazała się zabiegiem skutecznym jedynie w przypadku stosowania granulowanego żuźła pomiedziowego (ścierniwa), w którym 100% masy zasadniczej stanowiła faza szklista. Pomiedziowy żuźel szybowy charakteryzował się strukturą w większości skryształizowaną, co przełożyło się na znacznie mniejszą jego aktywność.
- Na wytrzymałość zapraw sporządzonych z określonego spoiwa żuźlowo-alkalicznego decydujący wpływ ma ilość i rodzaj użytego aktywatora. Najwyższą wytrzymałość otrzymano przy dodatku 10% dwóch rodzajów aktywatora – R 151-1,7 oraz R 150 (wartości modułów krzemianowych wynosiły odpowiednio 1,79 i 2,00). Wraz z malejącym modułem krzemianowym szkła wodnego sodowego, widoczny był wzrost wytrzymałości.
- Metakrzemian sodu, który był aplikowany w formie granulatu, mimo że charakteryzował go najniższy moduł krzemianowy ($M_k = 1$), nie działał tak efektywnie na żuźel pomiedziowy, jak widoczne to było przy zastosowaniu płynnych form krzemianu sodowego.
- Początki czasu wiązania próbek aktywowanych przy pomocy R 151-1,7 nie przekraczały 1 godziny, a wzrost powierzchni właściwej żuźła miał wyraźny wpływ na skrócenie początku czasu wiązania.
- Oceniając żuźel pomiedziowy pod kątem oddziaływania na środowisko (wymywalność metali ciężkich oraz promieniotwórczość naturalna), stwierdzono, że nie stanowi on zagrożenia dla środowiska naturalnego. Wartości współczynników aktywności f_1 i f_2 otrzymane dla gruzów z zapraw kompozytu żuźlowego są znacząco niższe od ich granicznych wartości klasyfikujących materiały jako zdatne do stosowania w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego.

Literatura

- [1] Witryna internetowa <http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl> (10.12.2013).
- [2] G a m b a l P., Wpływ struktury żuźła pomiedziowego z pieca elektrycznego na wybrane cechy matrycy cementowej, Politechnika Poznańska, Poznań 2014, praca doktorska.
- [3] D e r d a c k a A., P a l u c h E., G a w l i c k i M., *Żuźel pomiedziowy jako dodatek do cementu*, „Cement, Wapno, Gips” 1975, nr 8/9, s. 229–235.
- [4] D e r d a c k a A., P a l u c h E., M a ł o l e p s z y J., *Produkcja i własności cementów z dodatkiem żuźła pomiedziowego*, „Cement, Wapno, Gips” 1977, nr 10, s. 273–280.
- [5] G r z y m e k J., G a w l i c k i M., M a ł o l e p s z y J., P a l u c h E., Sposób wytwarzania spoiw hydraulicznych do produkcji betonów. Opis patentowy nr 80 238, 1978.

- [6] Ł o w i ń s k a - K l u g e A., *Żużel pomiedziowy jako składnik kompozytów cementowych o zwiększonej trwałości*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
- [7] PN-EN 15167-1:2006 – Mielony granulowany żużel wielkopieczowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie. Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności.
- [8] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [9] G o ł e k L., Wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na proces ich alkalicznej aktywacji, Akademia Górniczo-Hutnicza. Kraków 2007, praca doktorska.
- [10] M a ł o l e p s z y J., *Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego*, „Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, Ceramika” 1989, nr 53.
- [11] D e j a J., M a ł o l e p s z y J., K o t w i c a L., K o ł o d z i e j L., Long term durability of alkali activated slag concrete – laboratory and field results; Construction and Building Materials ONBUILDMAT-D-11-01295 LF, materiały w posiadaniu autorek.
- [12] D e r d a c k a A., M a ł o l e p s z y J., *Aktywacja syntetycznych żużli alkaliami (żużloce-ment)*, „Cement, Wapno, Gips” 1980, nr 8/9, s. 217–220.
- [13] D e j a J., M a ł o l e p s z y J., *Spoivo o małym zużyciu energii*, „Cement, Wapno, Gips” 1983, nr 10/11, s. 300–304.
- [14] PN-B-19701:1997 – Cement powszechnego użytku. Skład, wymagania i ocena zgodności. Załącznik A: Oznaczanie zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopieczowym.
- [15] PN-EN 196-1:2006 – Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [16] PN-EN 196-3+A1:2011 – Metody badania cementu. Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
- [17] PN-EN 12457-2:2006 – Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
- [18] Poradnik ITB 455/2010 – Badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych (zastępujący instrukcję ITB 234/2003).
- [19] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie, oraz kontroli zawartości tych izotopów, DzU z 2007 r. nr 4, poz. 29.
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. z 2005 r. nr 239, poz. 2019 i nr 267, poz. 2255.
- [21] K u t e r a s i ń s k a J., *Ocena oddziaływania odpadowego żużla pomiedziowego oraz powstałych na jego bazie kompozytów budowlanych na środowisko naturalne*, „Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej” 2014 nr 353 „Mechanika” z. 104, s. 93–96.

*JUSTYNA KUTERASIŃSKA
ANNA KRÓL*

COPPER SLAG AS A RAW MATERIAL IN THE PRODUCTION OF
ALKALI-ACTIVATED SLAG BINDERS

Keywords: alkaline activation, water glass, copper slag, alkali activated binders.

The article describes research aimed at developing a new family of hydraulic binders based on copper slag, which is industrial waste from smelting of copper. Granulated and lump copper slags do not show hydraulic activity, so the studies were based on their alkaline activation. For this purpose the five types of alkaline activators in the form of aqueous sodium silicate and technical sodium metasilicate were used. All activators were varied in terms of silicate modulus value. Studies on the alkaline activation of slags showed that the best mechanical properties (compressive strength after 90 days amounted even 53.5 MPa) is achievable only in case of using granulated copper slag (100% of the slag constitutes the glassy phase) and water glass with the lowest value of silicate modulus ($M_k = 1.79$). Along with decreasing silicate module of used water glass there is a significant increase in strength.