



Źródło: Michał Braczyński

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy – dodatek do betonu typu II

1. Wprowadzenie

Granulowany żużel wielkopiecowy, według normy PN-EN 206-1 [1], jest dodatkiem do betonu typu II (obok popiołu lotnego i pyłu krzemionkowego). Jak wiadomo z technologii cementu i betonu [2-4], granulowany żużel wielkopiecowy zaliczany jest do materiałów o utajonych właściwościach hydraulicznych (dodatek hydrauliczny), dlatego też jest on podstawowym składnikiem cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II, cementów hutniczych CEM III oraz cementów wieloskładnikowych CEM V [5,6].

Wymagania dla dodatków pucolanowych stosowanych w produkcji betonu (popiół lotny, pył krzemionkowy) są dokładnie określone w obowiązujących normach [7, 8]. Natomiast dotychczas nie było wymagań stawianych dla mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego. Zostały one przedstawione w nowo ustanowionej normie PN-EN 15167-1 [9]. Zakres tych wymagań oraz ocena krajowych żużli pod ich kątem jest tematem niniejszego artykułu. W prowadzonych badaniach zwrócono także uwagę na aspekty środowiskowe związane ze stosowaniem granulowanego żużla wiel-

kopiecowego jako składnika betonu, tj. poziom radioaktywności oraz wymywalność substancji szkodliwych i metali ciężkich.

2. Mielony granulowany żużel wielkopiecowy a wymagania normy PN-EN 15167-1

Nowa norma PN-EN 15167-1 [9] zawiera wymagania dotyczące właściwości chemicznych i fizycznych oraz procedury związane ze sterowaniem jakością mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, stosowanego jako dodatek typu II przy produkcji betonu zgodnie z normą PN-EN 206-1 [1]. Mielony granulowany żużel wielkopiecowy może być także stosowany do zapraw i zaczynów wykorzystywanych w budownictwie.

Część druga normy europejskiej PN-EN 15167-2 [10] skupia swoją uwagę na procedurach służących do oceny i zagwarantowania zgodności żużla wielkopiecowego z normą PN-EN 15167-1 [9].

Według zapisów normy PN-EN 15167-1 [9] żużel wielkopiecowy jest materiałem otrzymywanym przez gwałtowne chłodzenie płynnego żużla o odpowiednim składzie, powstającego przy wytapieniu rudy żelaza w wielkim piecu i który zawiera co najmniej dwie trzecie masy żużla zeszlonego oraz wykazuje właściwości hydrauliczne przy odpowiedniej aktywacji.

Granulowany żużel wielkopiecowy powinien składać się co najmniej w dwóch trzecich masy z sumy tlenku wapnia (CaO), tlenku magnezu (MgO) i dwutlenku krzemu (SiO₂). Pozostałość zawiera tlenek glinu (Al₂O₃) razem z niewielkimi ilościami innych związków. Stosunek masy (CaO + MgO/SiO₂) powinien wynosić nie mniej niż 1,0.

Norma podkreśla, że mielony granulowany żużel wielkopiecowy nie może zawierać dodatkowych składników, za wyjątkiem środków ułatwiających mielenie, których całkowita zawartość nie powin-

Tabela 1. Wymagania dotyczące składu chemicznego mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego

Właściwości	Wzorcowa metoda badawcza	Wymagania wg PN-EN 15167-1 [% masy]
Zawartość tlenku magnezu (MgO)	EN 196-2	≤ 18
Zawartość siarczku (S ²⁻)	EN 196-2	≤ 2,0
Zawartość siarczanu (SO ₃)	EN 196-2	≤ 2,5
Strata prażenia z poprawką na utlenianie siarczków	EN 196-2	≤ 3,0
Zawartość chlorków *)	EN 196-2	≤ 0,10
Zawartość wilgoci	EN 15167-1 Załącznik A	≤ 1,0

*) mielony granulowany żużel wielkopiecowy może zawierać więcej niż 0,10 % chlorków, ale w tym przypadku maksymalna zawartość chlorków powinna być podana na opakowaniu lub w dokumentach i nie może być ona przekroczona

na przekraczać 1,0%, a zawartość składników organicznych w tych środkach nie powinna przekraczać 0,2% masy żużla. Środki te nie mogą powodować korozji zbrojenia, wpływać negatywnie na właściwości żużla lub właściwości betonu, za pomocą czy zaczynu z jego udziałem.

Szczegółowe wymagania dotyczące składu chemicznego i właściwości fizycznych dla mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, zawarte w normie PN-EN 15167-1[9], przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Istotnym parametrem do oceny jakościowej mielonego żużla jest wskaźnik aktywności, który określany jest jako stosunek procentowy wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej wykonanej z użyciem mieszaniny składającej się z 50% masy mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego i 50% masy cementu porównawczego (spoiwo), do wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej wykonanej z cementu porównawczego (cement portlandzki CEM I). Wytrzymałość na ściskanie należy oznaczać przy współczynniku woda/spoiwo i woda/cement równym 0,5.

Podkreślić należy, że wyniki badań wskaźnika aktywności nie dają bezpośrednich informacji o wpływie dodatku mielonego żużla wielkopiecowego na wytrzymałość (właściwości) betonu, o czym trzeba pamiętać przy projektowaniu mieszanki betonowej z udziałem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego.

Norma ściśle precyzuje wymagania dla cementu porównawczego. Może nim być cement portlandzki CEM I klasy wytrzymałości 42,5 lub wyższej zgodny z wymaganiami PN-EN 197-1 [5], który powinien posiadać:

- powierzchnię właściwą wg Blaine'a nie mniejszą niż 300 m²/kg
- zawartość glinianu trójwapniowego od 6% do 12%
- zawartość alkaliów w przeliczeniu na Na₂O_{eq} od 0,5% do 1,2%.

Norma PN-EN 15167-1 [9] określa również dodatkowe wymagania dla mielonych granulowanych żużli wielkopiecowych, które zamieszczono w tabeli 3. Dotyczą one trwałości betonu oraz aspektów środowiskowych.

W treści omawianej normy PN-EN 15167-1 podano minimalną częstotliwość badań poszczególnych właściwości oraz wartości graniczne dla pojedynczego wyniku, przekroczenie których dyskwalifikuje badaną partię mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego.

3. Właściwości fizykochemiczne krajowych mielonych granulowanych żużli wielkopiecowych a wymagania normy PN-EN 15167-1

W kraju dostępne są granulowane żużle wielkopiecowe powstające przy produkcji surowki żelaza w Hucie Katowice (Producent 1) i Hucie im. T. Sendzimira (Producent 2). Były one przedmiotem badań, pod kątem nowo ustanowionej normy.

3.1. Skład chemiczny

Skład chemiczny badanych granulowanych żużli wielkopiecowych oznaczono wg PN-EN 196-2 [11], natomiast zawartość wilgoci zgodnie z załącznikiem A normy PN-EN 15167-1. Wyniki

Tabela 2. Wymagania dotyczące właściwości fizycznych mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego

Właściwości	Metoda badawcza	Wymagania wg PN-EN 15167-1
Powierzchnia właściwa	EN 196-6	≥ 275 m ² /kg
Początek wiązania zaczynu zawierającego 50% mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego i 50% cementu porównawczego	EN 196-3	Nie może być większy niż podwójna wartość otrzymana dla cementu porównawczego
Wskaźnik aktywności: – po 7 dniach – po 28 dniach	EN 196-1	≥ 45% ≥ 70%

Tabela 3. Inne wymagania dla mielonych granulowanych żużli wielkopiecowych

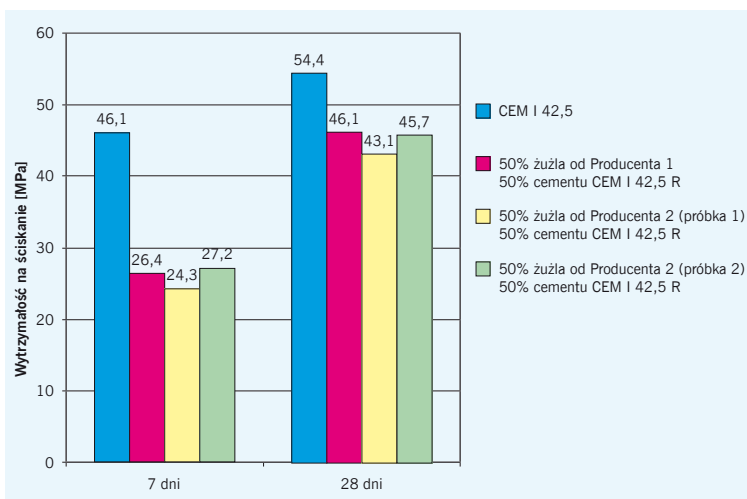
Właściwość	Wymagania wg PN-EN 15167-1
Wymagania względem trwałości betonu z mielonym granulowanym żużlem wielkopiecowym	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy zgodny z PN-EN 15167-1 daje beton trwały, gdy inne wymagania dotyczące trwałości betonu zawarte w stosownych normach i/lub przepisach obowiązujących w miejscu zastosowania są spełnione
Promieniotwórczość naturalna	(zgodnie z przepisami krajowymi) f ₁ ≤ 2,0 f ₂ ≤ 400 Bq/kg
Inne substancje niebezpieczne, które po uwolnieniu z betonu mogłyby stanowić zagrożenie dla zdrowia i ochrony środowiska, np. wymywalność metali ciężkich z betonu	zastosowanie mają przepisy krajowe

Tabela 4. Właściwości krajowych żużli wielkopiecowych – skład fazowy i chemiczny

Właściwość	Wyniki badań żużla, [% masy]		Wymagania normy PN-EN 15167-1
	Producent 1	Producent 2	
Zawartość fazy szklistej	90	85	≥ 66,7%
CaO+MgO+SiO ₂	86,19	89,30	≥ 66,7%
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,33	1,31	≥ 1,0
Strata prażenia (z poprawką na utlenianie siarczków)	2,00	0,70	≤ 3,0%
SiO ₂	36,9	38,6	-
CaO	42,8	44,1	-
MgO	6,5	6,6	-
Fe ₂ O ₃	2,5	1,5	-
Al ₂ O ₃	6,3	6,6	-
TiO ₂	0,67	0,8	-
Mn ₂ O ₃	0,24	0,17	-
S-siarczkowa	0,7	0,7	≤ 2,0%
SO ₃	0,2	0,1	≤ 2,5%
Chlorki (Cl ⁻)	0,07	0,03	≤ 0,1%
Na ₂ O	0,53	0,55	-
K ₂ O	0,56	0,80	-
Wilgoć	0,4	0,3	≤ 1,0%

Tabela 5. Właściwości fizyczne mielonych granulowanych żużli wielkopiecowych

Właściwość	Producent 1	Producent 2		Wymagania normy
		próbka 1	próbka 2	
Gęstość [kg/m ³]	2790	2910		-
Powierzchnia właściwa [m ² /kg]	377	300	383	≥ 275
Początek wiązania [min.]: – zaczynu z cementu CEM I 42,5R – zaczynu zawierającego 50% żużla i 50% cementu CEM I 42,5R	160 195	160 180	160 175	≤ 160
Różnica pomiędzy początkami wiązania [min.]	35	20	15	
Wskaźnik aktywności [%] – po 7 dniach – po 28 dniach	57,3 84,7	52,7 79,2	59,0 84,0	≥ 45 ≥ 70



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy z cementu porównawczego i zapraw zawierających mielony granulowany żużel wielkopieczowy

przeprowadzonych oznaczeń przedstawiono w tabeli 4.

Obydwa badane mielone żużle wielkopieczowe spełniają wymagania chemiczne określone w normie PN-EN 15167-1 [9].

Zawartość fazy szklistej w badanych żużłach wynosiła 85% (Producent 2) i 90% masy (Producent 1), co jest zgodne z wymaganiami normy (tabela 4).

Tabela 7. Poziom promieniotwórczości naturalnej mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych

Wskaźniki aktywności	Wynik badania	
	Żużel od Producenta 1	Żużel od Producenta 2
f_1 – zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych	0,66	0,53
f_2 – zawartość izotopu radu [Bq/kg]	131,51	90,69

Tabela 8. Wyniki badań wyciągów wodnych z mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych

Nazwa wskaźnika	Jednostka	Wyniki badań		Wartości dopuszczalne wg [14]
		Żużel od Producenta 1	Żużel od Producenta 2	
Odczyn	pH	11,2	11,6	6,5 – 9,0
Chlorki	mgCl/l	2,04	2,45	1000
Siarczany	mgSO ₄ /l	102,23	12,19	500
Substancje rozpuszczone ogólne	Mg/l	360	348	brak wymagań
Fosfor ogólny	mgP/l	0,12	0,26	3
Azot amonowy	mgN _{NH₄} /l	< 0,05	< 0,05	10
Sód	mgNa/l	19,0	12,0	800
Potas	mgK/l	2,5	4,7	80
Żelazo	mgFe/l	<0,04	< 0,04	10
Antymon	mgSb/l	0,00007	0,00004	0,3
Arsen	mgAs/l	0,00041	0,00028	0,1
Bar	mgBa/l	0,024	0,093	2
Cynk	mgZn/l	0,00464	0,00170	2
Chrom ogólny	mgCr/l	0,0026	0,0016	0,5
Kadm	mgCd/l	0,000002	0,000001	brak wymagań
Kobalt	mgCo/l	0,00013	0,00012	1
Miedź	mgCu/l	0,0012	0,0018	0,5
Mangan	mgMn/l	0,00015	0,00015	brak wymagań
Molibden	mgMo/l	0,00092	0,00110	1
Nikiel	mgNi/l	0,00042	0,00058	0,5
Ołów	mgPb/l	0,00005	0,00006	0,5
Rtęć	mgHg/l	0,00128	0,00100	0,03
Selen	mgSe/l	0,0031	0,0017	1
Tal	mgTl/l	0,00001	0,00001	1
Wanad	mgV/l	0,0067	0,0018	2

3.2. Właściwości fizyczne

Właściwości fizyczne badanych mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych przedstawiono w tabeli 5 i na rysunku 1.

W celu określenia wskaźnika aktywności i początku wiązania, jako cement porównawczy zastosowano cement CEM I 42,5 R o następujących parametrach jakościowych:

- powierzchnia właściwa wg Blaine'a – 3520 cm²/g
- zawartość C₃A – 9,5%
- zawartość Na₂O_{eq} – 0,63%.

3.3. Badania związane z aspektami środowiskowymi

3.3.1. Promieniotwórczość naturalna

Badania promieniotwórczości naturalnej mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych przeprowadzono według metodyki zawartej w Instrukcji ITB nr 234/2003 [12]. Wyniki przeprowadzonych oznaczeń zamieszczono w tabeli 7.

Według klasyfikacji zamieszczonej w Rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. Dz. U. nr 4, poz. 29 [13], badane granulowane żużle wielkopieczowe można zakwalifikować do I grupy, tzn. że wskaźniki aktywności f_1 i f_2 nie przekraczają odpowiednio wartości 1,2 i 240 Bq/kg. Materiały takie mogą być wykorzystywane do produkcji materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego.

3.3.2. Wymywalność

substancji szkodliwych i metali ciężkich

Poziom wymywalności substancji szkodliwych i metali ciężkich z badanych żużli wielkopieczowych sprawdzono, sporządzając wyciągi wodne przy stosunku wagowym mielony żużel/woda wynoszącym 1/10. Zawartość oznaczonych zawartości wskaźników w wyciągach wodnych w porównaniu do wartości dopuszczalnych przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi [14] przedstawiono w tabeli 8.

4. Podsumowanie

Krajowe granulowane żużle wielkopieczowe: żużel z Huty Katowice i żużel z Huty im. T. Sendzimiry charakteryzują się wysoką zawartością fazy szklistej (≥ 85%; tabela 4). Badane żużle w pełni spełniają wymagania normy PN-EN 15167-1 [9] w zakresie składu chemicznego. Także początek wiązania spoiw z 50% dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego jest zgodny z wymaganiami normy i jest od 15 do 35 minut dłuższy niż początek wiązania cementu porównawczego CEM I 42,5 R.

Jeśli chodzi o wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających 50 % żużla i 50 % cementu CEM I 42,5 R, to wyraźnie widać tutaj wpływ powierzchni właściwej badanych żużli na uzyskane wytrzymałości po 7 i 28 dniach. Zaprawy z mielonym żużlem wielkopieczowym o powierzchni 377 i 383 m²/kg miały bardzo zbliżoną wytrzymałość na ściskanie, natomiast zaprawa zawierająca mielony żużel o powierzchni 300 m²/kg charakteryzowała się niższą wytrzymałością na ściskanie. Jednakże w każdym przypadku wskaźniki aktywności były wyższe od wartości wskaźników wymaganych normą PN-EN 15167-1[9] (po 7 dniach ≥ 45%, po 28 dniach ≥ 70%).

Reasumując, można stwierdzić, że właściwości fizykochemiczne przebadanych krajowych mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych spełniają wymagania nowej normy PN-EN 15167-1 [9] i mogą być stosowane jako dodatek II typu do produkcji betonu, zaprawy i zaczynu.

Sprawą otwartą są zasady stosowania dodatku żużla do składu betonu. Norma PN-EN 206-1 [1] nie uwzględnia pojęcia współczynnika „k” dla żużla jako dodatku typu II oraz nie podaje zasad ustalania minimalnej ilości cementu przy stosowaniu żużla, w poszczególnych klasach ekspozycji. Wydaje się, że problem ten powinien być rozwiązany przez odpowiedni krajowy Komitet Techniczny Polskiego Komitetu Normalizacyjnego w odpowiednich uregulowaniach krajowych, np. poprzez nowelizację normy PN-B-06265 [15].

Oceniając granulowane żużle wielkopieczowe pod kątem oddziaływania na środowisko, należy stwierdzić, że otrzymane wyniki badań promieniotwórczości, jak i wyniki badań wymywalności substancji szkodliwych z żużli, nie stanowią potencjalnego zagrożenia dla środowiska naturalnego.

mgr inż. Elżbieta Giergiczyńska
mgr inż. Katarzyna Góralna
Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów
Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie
Oddział Inżynierii Materiałowej
Procesowej i Środowiska w Opolu

Literatura

1. PN-EN 206-1:2003 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
2. W. Kurdowski, *Chemia cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991
3. A.M. Neville, *Właściwości betonu*, Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2000
4. Z. Giergiczyński, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński, *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*, Instytut Śląski w Opolu, Opole 2002
5. PN-EN 197-1:2002 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
6. PN-EN 197-4:2005 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów hutniczych o niskiej wytrzymałości wczesnej
7. PN-EN 450-1:2006 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
8. PN-EN 13263:2006(U) Pył krzemionkowy do betonu. Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności
9. PN-EN 15167-1:2007 Mielony granulowany żużel wielkopieczowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie. Część 2: Ocena zgodności.
10. PN-EN 15167-2:2006(U) Mielony granulowany żużel wielkopieczowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
11. PN-EN 196-2:2006 Metody badania cementu. Część 2: Analiza chemiczna
12. Instrukcja ITB nr 234/2003 *Badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych*

13. 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 – *Dziennik Ustaw nr 4, poz. 29*

14. 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 – *Dziennik Ustaw nr 137 poz. 984*

15. PN-B-06265:2004 *Krajowe uzupełnienia PN-EN 206-1 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*



foto: Michał Braśczyński