

Spoiwo bezklinkierowe otrzymane w wyniku alkalicznej aktywacji zeszkłonego żużla pomiedziowego

MGR INŻ. JUSTYNA KUTERASIŃSKA¹, DR HAB. INŻ. ANNA KRÓL, PROF. PO²

1. INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, ODDZIAŁ INŻYNIERII PROCESOWEJ MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
2. POLITECHNIKA OPOLSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY W OPOLU

Polityka ekologiczna Unii Europejskiej stała się inspiracją do poszukiwania w przemyśle nowych rozwiązań technologicznych, których celem jest zmniejszenie zużycia energii i ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko, zwłaszcza w kwestii nadmiernej emisji CO₂. Emisja CO₂ jest ogromnym problemem dla przemysłu cementowego, gdyż w dużej części pochodzi z procesu technologicznego produkcji klinkieru portlandzkiego. Dlatego uzasadnione są dążenia naukowców do opracowania spoiw wiążących nieopierających się na klinkierze.

Rozwiązaniem jest zastąpienie znacznej części klinkieru portlandzkiego w składzie cementu przez dodatki mineralne lub jego całkowita eliminacja poprzez stosowanie alkalicznej aktywacji odpadów przemysłowych (żużli hutniczych i popiołów lotnych z energetyki). Wśród wielu badań nad alkaliczną aktywacją popularnego żużla wielkopiecowego z produkcji stali, znacznie mniejszym zainteresowaniem cieszył się żużel pomiedziowy. Ten uboczny produkt przemysłu metalurgicznego był obiektem wielu badań mających na celu stosowanie go w charakterze kruszywa w składzie betonu i zapraw [1–4] oraz jako składnika cementów powszechnego użytku [5–10]. Przeprowadzone badania nad cementami z dodatkiem żużla pomiedziowego wykazały, że odpad ten cechuje znaczna zawartość tlenków kwaśnych, jak SiO₂ i Fe₂O₃ oraz – w przypadku polskiego żużla – także Al₂O₃, które mogą wchodzić w reakcję z wodorotlenkiem wapniowym w hydratacji faz krzemianowych cementu (aktywność pucolanowa) [9]. Według niektórych badaczy [1], żużel pomiedziowy w układzie z cementem zachowuje się inertywnie, lecz jego niewielki dodatek do cementu wykazuje korzystny wpływ na zwiększenie trwałości matrycy cementowej w różnych środowiskach korozyjnych. Produkcja żużla pomiedziowego w świecie przekracza kilkadziesiąt mln ton (ok. 25 mln) w skali roku [11], a jego skład, w zależności od rejonu wydobywania rud miedzi, może być zmienny, zwłaszcza pod względem zawartości głównych tlenków takich jak Fe₂O₃, SiO₂ i Al₂O₃. Różnice te zależą nie tylko od składu mineralnego rudy, ale też od technologii wytwarzania i typu pieca. W niniejszej pracy analizie poddany został granulowany żużel pomiedziowy, będący produktem z pieca elektrycznego. Badanie tego rodzaju żużla jest tym bardziej uzasadnione, jako że polski przemysł miedziowy, dążąc do zwiększenia produkcji miedzi, ujednolicił technologię, czego efektem jest całkowite wyeliminowanie produktu ubocznego w postaci żużla z pieca szybowego (tj. skrzystalizowanego żużla kawałkowego). Do przeprowadzenia aktywacji alkalicznej stosowano szkło wodne sodowe o zmiennym stosunku molowym SiO₂/Na₂O (zmienny moduł krzemianowy Mk). Otrzymane drogą alkalicznej aktywacji zaprawy żużłowe poddano metodzie przyspieszonego dojrzewania (naparzenie niskoprężne), a uzyskane wyniki

SŁOWA KLUCZOWE

żużel pomiedziowy, aktywacja alkaliczna, spoiwa żużłowo-alkaliczne, szkło wodne

KEYWORDS

copper slag, alkali activation, alkali activated binders, water glass

mgr inż. Justyna Kuterasińska



Absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Asystent w Zakładzie Inżynierii Materiałowej Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Inżynierii Procesowej

Materiałów Budowlanych w Opolu. Obecnie doktorantka Politechniki Opolskiej. Zajmuje się badaniami ekologicznych spoiw wiążących charakteryzujących się zredukowaną zawartością klinkieru portlandzkiego. W obszarze zainteresowań znajduje się również ocena oddziaływania kompozytów budowlanych na środowisko naturalne w aspekcie wymywania metali ciężkich.
e-mail: j.kuterasińska@icimb.pl

dr hab. inż. Anna Król, prof. PO



Profesor nadzwyczajny w Katedrze Inżynierii Środowiska Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej. Jej aktywność naukowa związana jest z unieszkodliwianiem odpadów niebezpiecznych w matrycach wykonanych ze spoiw mineralnych. Zainteresowania naukowe skupione są także wokół trwałości kompozytów powstających w wyniku zestalenia odpadów oraz poziomów wymywania metali ciężkich w zależności od środowiska ekspozycji matrycy.

e-mail: a.krol@po.opole.pl

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące nowego rodzaju spoiwa bezklinkierowego powstałego w wyniku aktywacji alkalicznej granulowanego żużla pomiedziowego. Ważnym elementem przeprowadzonych badań było określenie wpływu standardowych i przyspieszonych warunków dojrzewania na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów.

SUMMARY

Non-clinker binder obtained by alkali-activation of vitrified copper slag

The article presents the results of research on a new type of non-clinker binder obtained as a result of alkaline activation of a granular copper slag. An important element of the study was determination of the maturation conditions effect (standard or accelerated) on the mechanical properties of the composites.

Tabela 1. Skład chemiczny oraz zawartość fazy szklistej w żużlu pomiedziowym [PN-EN 196-2:2013-11, PN-B-19701:1997*].

Skład chemiczny, [%]										Zawartość fazy szklistej, [%]
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	Suma	
35,24	18,57	12,31	21,27	7,77	0,16	0,002	1,09	3,03	99,44	98

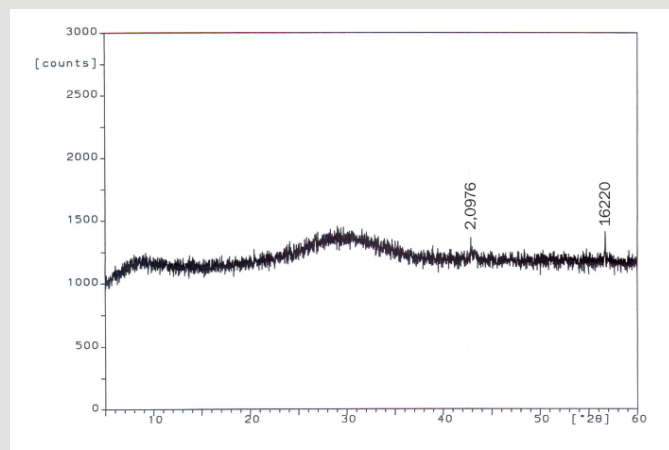
*Aktualna norma PN-EN 197-1:2012 nie podaje metody oznaczania zawartości fazy szklistej, dlatego do oznaczenia tej właściwości wykorzystano Załącznik A wycofanej normy PN-B 19701:1997.

wytrzymałościowe porównano z wynikami dla zapraw dojrzewających w warunkach laboratoryjnych.

AKTYWACJA ALKALICZNA ŻUŻLA POMIEDZIOWEGO

Aktywacja alkaliczna materiałów glinokrzemianowych, które zawierają małą ilość związków wapnia w swoim składzie, wymaga doboru odpowiedniego aktywatora alkalicznego. Prowadzone dotychczas badania nad aktywacją alkaliczną żużla pomiedziowego wykazały, że na skutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy zmieloną żużlem pomiedziowym a aktywatorem alkalicznym (NaOH lub szkło wodne sodowe) powstają niskozasadowe hydrokrzemiany typu C-S-H, uwodnione niskozasadowe gliniany i glinokrzemiany typu hydrogranatów, kalcyt, hydrokrzemiany magnezu, mieszane związki sodowo-potasowe oraz alkaliczne uwodnione glinokrzemiany typu hydronefelinu, analcymu i natrolitu [12]. Powstałe w ten sposób produkty w postaci hydratów znacząco różnią się od produktów powstających w wyniku hydratacji bogatych w CaO tradycyjnych cementów powszechnego użytku. Wraz z malejącą zawartością CaO zmniejsza się też zawartość powstających w wyniku hydratacji faz C-S-H i C-A-H oraz zwiększa zawartość faz przypominających zeolity. Dobranie odpowiedniego rodzaju i ilości aktywatora jest zadaniem złożonym i zależy głównie od składu chemicznego i powierzchni właściwej żużla. Rozpuszczanie glinu i krzemionki jest tym szybsze, im wyższe jest pH układu i zależy od jakości i zawartości aktywatora [13].

CHARAKTERYSTYKA SKŁADNIKÓW SPOIW



Rys. 1. XRD żużla pomiedziowego granulowanego.

Granulowany żużel pomiedziowy

Granulowany żużel pomiedziowy powstaje w wyniku szybkiego chłodzenia strumieniem wody (proces granulacji) żużla odbieranego podczas procesu odmiedziowania w piecu elektrycznym. Dominującym składnikiem fazowym tego rodzaju żużla jest faza szklista. Oznaczenia składu mineralnego wykonano za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej XRD, w tym zawartość fazy szklistej określono przy wykorzystaniu metody mikroskopowej wg PN-B-19701:1997 Załącznik A* [14–15]. Skład chemiczny przedstawiono w tabeli 1.

Aktywator alkaliczny-szkło wodne sodowe

Aktywację alkaliczną przeprowadzono przy użyciu 4 typów płynnego szkła wodnego sodowego. Szkło wodne sodowe różniło się wartością modułu krzemianowego, tj. stosunkiem molowym SiO₂/Na₂O. Krzemian sodu jest jedynym pospolitym krzemianem rozpuszczalnym w wodzie. Charakterystykę poszczególnych aktywatorów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka próbek szkła wodnego sodowego użytego do badań (dane producenta).

Rodzaj aktywatora	Zawartość Na ₂ O+SiO ₂ , [%]	Moduł krzemianowy M _k	Gęstość w 20 °C [g/cm ³]
I	44,0	1,75	1,54
II	44,0	2,00	1,52
III	41,6	2,50	1,46
IV	39,5	3,00	1,42

METODYKA BADAWCZA

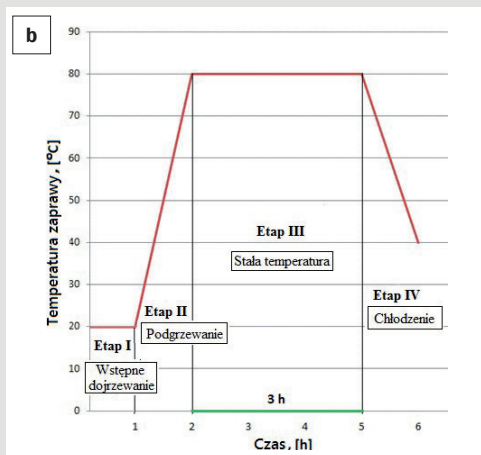
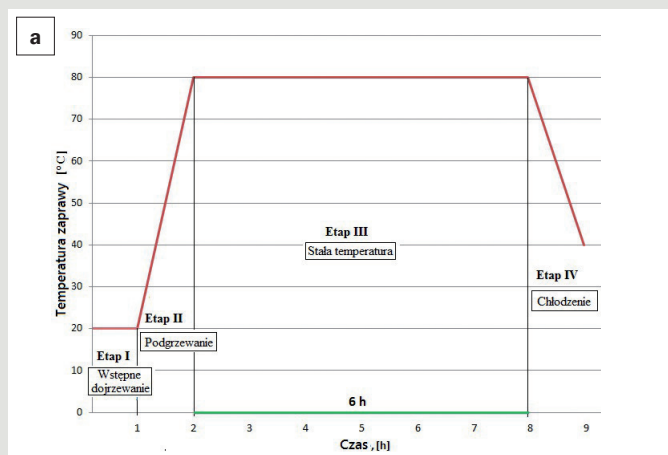
Żużel pomiedziowy rozmielono w młynku kulowym do dwóch powierzchni właściwych wg Blaine'a: 3500 cm²/g oraz 4000 cm²/g. Następnie sporządzono zaprawy o składzie: 450 g żużla pomiedziowego, 1350 g piasku normowego oraz 180 ml roztworu wody i aktywatora alkalicznego. Przyjęto wartość współczynnika wodno-spoiwowego równą w/s=0,4. Ilość dodawanego aktywatora w stosunku do masy żużla wynosiła 7% (tylko w przypadku zapraw poddanych przyspieszonemu dojrzewaniu) i 10% wagowych (w obu przypadkach, tj. zapraw dojrzewających naturalnie i poddanych obróbce cieplnej) w przeliczeniu na zawartość stałego krzemianu sodu w szkłe wodnym. Uformowane prostopadłościennne próbki zapraw o wymiarach 40 × 40 × 160 mm, po okresie wstępnego dojrzewania (24 godziny, wilgotność >90%, temperatura 20 °C) poddano procesowi dojrzewania:

- w warunkach laboratoryjnych przez okres 7, 28 i 90 dni w temperaturze 20±1 °C oraz wilgotności ok. 60%;
- przyspieszonego (proces niskoprężnego naparzenia). Zaprawy naparzano przez 3 i 6 godzin w temperaturze 80 °C i wilgotności powyżej 90%. Schemat pełnego procesu przyspieszonego dojrzewania przedstawiono na rys. 2 a i 2 b.

Badanie wytrzymałości na ściskanie zapraw wykonano przy użyciu laboratoryjnej prasy wytrzymałościowej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Analiza chemiczna żużla pomiedziowego wykazała, że składa się on głównie z tlenków krzemu, wapnia, żelaza oraz glinu (tabela 1). Wykorzystane w badaniach aktywatory alkaliczne w postaci szkła wodnego sodowego charakteryzowały się zmienną wartością modułu krzemianowego M_k (SiO₂/Na₂O). Aktywatory oznaczono symbolami I, II, III i IV, a wartość modułu M_k dla każdego z nich wynosiła kolejno: 1,75; 2,00; 2,50 i 3,00 (tabela 2). Na dyfraktogramie granulowanego żużla pomiedziowego (rys. 1) nie widać pików świadczących o obecności w nim faz krystalicznych, a badania mikroskopowe wykazały, że faza szklista stanowi w nim ok. 98%. Wytrzymałości na ściskanie zapraw z aktywowanego alkalicznie żużla pomiedziowego zobrazowano na wykresach zamieszczonych na rys. 3 i 4.



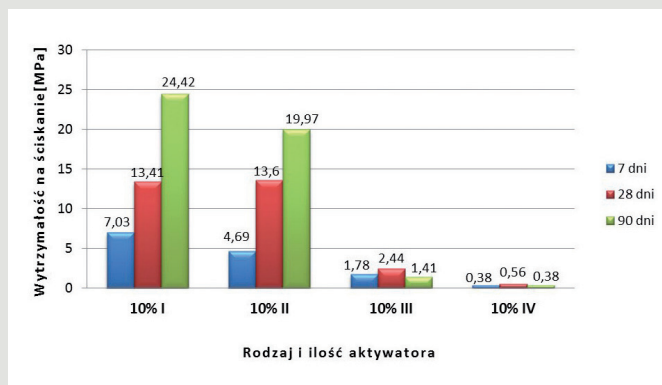
Rys. 2. Schemat naparzenia zaprawy żuźlowej (a) w cyklu 6h; (b) w cyklu 3h.

Przedstawiono dwa pod względem powierzchni właściwej warianty zapraw: przygotowanych z żuźla o powierzchni właściwej wynoszącej 3500 cm²/g i 4000 cm²/g.

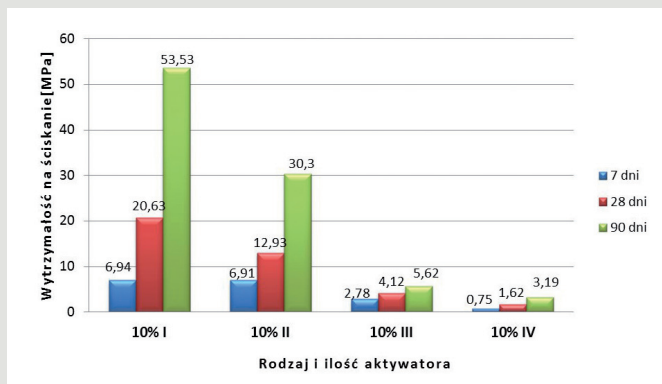
Wytrzymałości na ściskanie zapraw sporządzonych z udziałem granulowanego żuźla pomiedziowego były zróżnicowane w zależności od rozwinięcia powierzchni właściwej żuźla i rodzaju użytego aktywatora alkalicznego. Wyraźnie korzystny wpływ większej powierzchni właściwej na wytrzymałość można zauważyć zwłaszcza po dłuższym okresie dojrzewania próbek. Wytrzymałość 90-dniowa wynosiła maksymalnie 53,6 MPa w przypadku wykorzystania żuźla o powierzchni 4000 cm²/g i 24,4 MPa dla powierzchni wynoszącej 3500 cm²/g. Wytrzymałości wczesne (7-dniowe) sięgały maksymalnie 7 MPa, a 28-dniowe nie przekraczały 20 MPa. Najwyższe wytrzymałości uzyskano przy użyciu szkła wodnego o symbolach I i II, którym kolejno odpowiadały wartości modułów krzemianowych równe 1,75 oraz 2,00. Ponieważ właśnie te dwa z czterech zastosowanych aktywatorów alkalicznych przyniosły pozytywne rezultaty, kontynuowano dalsze badania jedynie przy ich użyciu. Stosowanie kilku rodzajów płynnego aktywatora alkalicznego o różnych wartościach modułu SiO₂/Na₂O, pozwoliło postawić wniosek, że im niższa jest jego wartość, tym większa jest alkaliczność roztworów reagujących z żużlem, co daje silniejszy efekt aktywacyjny.

Na rys. 5 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie zapraw wykonanych ze spoiwa aktywowanego z udziałem granulowanego żuźla pomiedziowego i poddanych niskociśnieniowej obróbce cieplnej w temperaturze 80°C według cyklu 3- i 6-godzinnego (rys. 2).

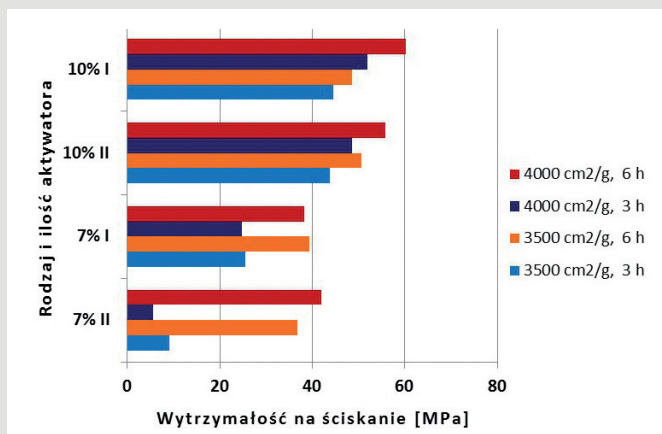
Analiza wyników wytrzymałościowych uzyskanych dla zapraw poddanych obróbce cieplnej, potwierdziła, że tak jak w przypadku zapraw dojrzewających w warunkach laboratoryjnych (tabela 3), kluczową rolę w rozwoju wytrzymałości odgrywa rodzaj użytego aktywatora oraz wielkość rozwinięcia powierzchni właściwej żuźla. Wpływ na wzrost wytrzymałości ma również większa ilość dodanego



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw na granulowanym żuźlu pomiedziowym z 10% dodatkiem aktywatorów (powierzchnia właściwa żuźla 3500 cm²/g).



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw na granulowanym żuźlu pomiedziowym z 10% dodatkiem aktywatorów (powierzchnia właściwa żuźla 4000 cm²/g).



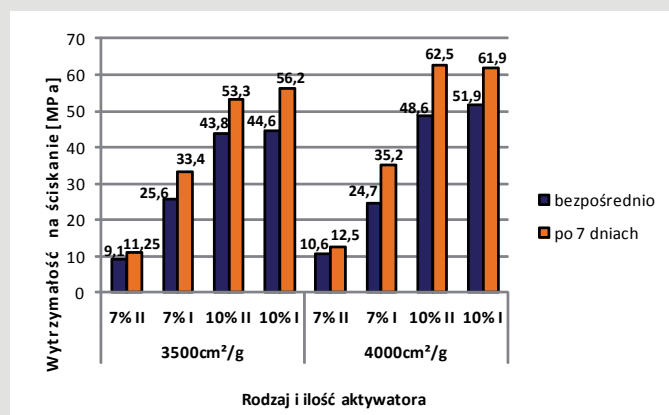
Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z 7 i 10% dodatkiem aktywatorów (I i II) poddanych procesowi naparzenia w cyklu 3- i 6-godzinnym.

aktywatora. Wykorzystanie metody niskoprężnego naparzenia umożliwiło uzyskanie znacznie wyższych wytrzymałości na ściskanie, niż w przypadku zapraw dojrzewających w sposób naturalny (tabela 3).

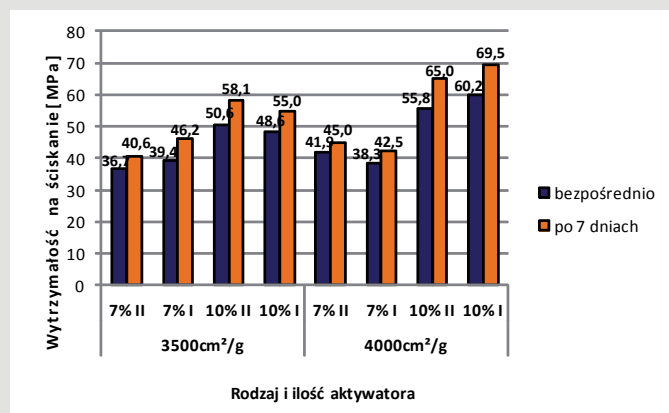
W przypadku użycia szkła wodnego w ilości 7%, wyniki wytrzymałości są znacząco niższe. Większy dodatek aktywatora (10%) znacznie je podwyższa. Wzrost rozwinięcia powierzchni właściwej żuźla także korzystnie wpływa na wytrzymałość, zwłaszcza w przypadku zastosowania większej ilości aktywatora. Dla 7% dodatku szkła wodnego nie można jednoznacznie określić pozytywnego wpływu większej powierzchni właściwej na wytrzymałość. Wydłużony czas naparzenia (z 3 h do 6 h) skutkuje wyraźnym przyrostem wytrzymałości próbek z 7% dodatkiem aktywatora. Spoiwa aktywowane alkalicznie

Tabela 3. Wytrzymałość zapraw z granulowanego żużla pomiedziowego, dojrzewających w warunkach laboratoryjnych oraz poddanych 3 i 6-godzinnemu procesowi niskoprężnego naporzania.

Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm ² /g]	Rodzaj aktywatora	Ilość dodanego aktywatora [%]	Dojrzewanie w warunkach laboratoryjnych					Dojrzewanie przyspieszone (niskoprężne naporzanie)	
			Wytrzymałość na ściskanie, [MPa]					3h	6h
			7 dni	28 dni	90 dni	3h	6h		
3500	I	7	1,78	3,19	3,56	25,6	39,4		
		10	7,03	13,41	24,42	44,6	48,6		
	II	7	1,88	2,48	2,81	9,1	36,7		
		10	4,69	13,6	19,97	43,8	50,6		
4000	I	7	2,06	3,38	3,94	24,7	38,3		
		10	6,94	20,63	53,53	51,9	60,2		
	II	7	2,1	2,81	3,00	10,6	41,9		
		10	6,91	12,93	30,30	48,6	55,8		



Rys. 6. Zestawienie wyników wytrzymałości zapraw po 3h naporzania, bezpośrednio po naporzaniu i po upływie 7 dni od naporzania.



Rys. 7. Zestawienie wyników wytrzymałości zapraw po 6h naporzania, bezpośrednio po naporzaniu i po upływie 7 dni od naporzania.

z 10% zawartością obu rodzajów szkła wodnego – osiągają podobny poziom wytrzymałości na ściskanie.

Na rys. 6 i 7 porównano wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw bezpośrednio po naporzaniu, jak i po upływie 7 dni od naporzania.

Stwierdzono wzrost wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach dojrzewania po procesie obróbki cieplnej. Dla próbek poddanych 6 godzinnemu naporzaniu zaobserwowano, że wzrost ten wynosił od 7,4% do 16,5%, natomiast dla zapraw poddanych 3 godzinom przyspieszonego dojrzewania przyrosty wytrzymałości były większe i mieściły się w granicach od 19% do 42,5%.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- W oparciu o granulowany żużel pomiedziowy można wytwarzać spoiwa na drodze aktywacji alkalicznej. Głównym składnikiem fazowym jest szkło (98% masy). Obecność fazy szklistej w żużlu odgrywa kluczową rolę, gdyż stanowi ona aktywny składnik.

- Na poziom wytrzymałości na ściskanie zapraw sporządzonych z użyciem spoiwa żużlowo-alkalicznego decydujący wpływ ma ilość i rodzaj użytego aktywatora oraz stopień przemiału żużla (powierzchnia właściwa). Uzyskany poziom wytrzymałości na

ściskanie dochodził do blisko 21,0 MPa po 28 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych z tendencją wzrostową w trakcie dłuższego okresu czasu (do 90 dni).

- Zaprawy poddane przyspieszonemu dojrzewaniu w postaci naporzania (80°C) wykazywały znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do zapraw dojrzewających w warunkach laboratoryjnych (t=20±1°C, R.H.= 60%), w szczególności przy użyciu mniejszej ilości aktywatora (7%).

Uzyskany poziom wytrzymałości na ściskanie wynosił od ponad 9 do ponad 60 MPa. Zauważono także znaczący wzrost wytrzymałości w okresie 7 dni od naporzania (wytrzymałość na ściskanie od 12,5 MPa do ponad 69,5 MPa).

LITERATURA

- [1] Ayano T., Kuramoto O., Sakata K. (2000), *Concrete with copper slag as fine aggregate*, „J. Soc. Mater. Sci Jpn”, 49 (10), 1097-1102
- [2] Góralczyk S., Kukielska D., Gambal P., Żurek A. (2011), *Kruszywa pomiedziowe a naturalne - które lepsze?*, „Kruszywa”, nr 1 (styczeń-marzec), 39-44
- [3] Khalifa S. Al-Jabri, Abdullah H. Al-Saidy, Ramzi Taha. (2011), *Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete*, „Construction and Building Materials”, 25/2, 933-938
- [4] Wu W., Zhang W. Ma G. W. (2010), *Optimum content of copper slag as a fine aggregate in high strength concrete*, „Materials and Design”, 31, 2878-2883
- [5] Shi C., Meyer Ch., Behnood A. (2008), *Utilization of copper slag in cement and concrete*. Resources, „Conservation and Recycling”, 52, 1115-1120
- [6] Nazer A., Pavez O., Toledo I. (2013), *Effect of type cement on the mechanical strength of copper slag mortars*, „Metallurgy and materials”, 66/1, 85-90
- [7] Tixier R., Devaguptapu R., Mobasher B. (1997), *The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures*, „Cement and Concrete Research”, 27/10, 1569-1580
- [8] Janecka L., Weryński B. (2008), *Wykorzystanie odpadu przemysłowego - zużytego ścierniwa POLGRIT do produkcji cementu*, „Prace Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych”, 2, 39-50
- [9] Derdacka A., Paluch E., Małolepszy J. (1977), *Produkcja i własności cementów z dodatkiem żużla pomiedziowego*, „Cement, Wapno, Gips”, 10, 273-280
- [10] Łowińska-Kluge A. (2008), *Żużel pomiedziowy jako składnik kompozytów cementowych o zwiększonej trwałości*, „Rozprawy”, 419
- [11] Gorai B., Jana R. K. Premchand, (2003), *Characteristics and utilisation of copper slag - a review*, „Resources, Conservation and Recycling”, 39, 299-313
- [12] Grzymek J., Gawlicki M., Małolepszy J., Paluch E. (1978), *Sposób wytwarzania spoiw hydraulicznych do produkcji betonów*, Opis patentowy nr 80 238
- [13] Golek Ł. (2007), *Wpływ składu chemicznego szkielek glinokrzemianowych na proces ich alkalicznej aktywacji*, Praca doktorska, Kraków
- [14] PN-B-19701:1997 Cement powszechnego użytku. Skład, wymagania i ocena zgodności. Załącznik A. Oznaczenie zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopieczowym
- [15] PN-EN 196-2:2013-11 Metody badania cementu. Część 2. Analiza chemiczna cementu