

prof. dr hab. Stefania Grzeszczyk¹
dr inż. Aneta Matuszek-Chmurowska¹
dr inż. Alina Kaleta-Jurowska¹
dr inż. Krystian Jurowski¹
dr inż. Piotr Podkova²
mgr inż. Seweryn Stęplowski²

¹ Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa i Architektury, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

² Cementownia Odra, ul Budowlanych 9, 45-005 Opole

Właściwości cementów z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego i żużla pomiedziowego

Properties of cements with ground granulated blast-furnace slag and copper slag additions

Streszczenie

Porównano właściwości żużla pomiedziowego i granulowanego żużla wielkopiecowego, oraz właściwości cementów zawierających 50% mas. tych żużli. Dokonano oceny aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego i aktywności hydraulicznej żużla wielkopiecowego. Wysoki wskaźnik aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego powiązано z wysokim stopniem zeszklenia tego żużla (około 100%). Natomiast niższe wartości wskaźnika aktywności hydraulicznej granulowanego żużla wielkopiecowego wyjaśniono mniejszą zawartością fazy szklistej w tym żużlu (około 90% mas.). Wykazano, że postęp hydratacji cementu we wczesnym okresie (2 dni) jest większy w zaczynach z cementu z dodatkiem żużla wielkopiecowego, a w późniejszym czasie (7-28 dni) w zaczynach z cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego. Stwierdzono, że mniejsze rozdrobnienie żużla pomiedziowego powoduje większe upłynnienie zaczynu (mniejsza granica płynięcia i lepkość plastyczna), w stosunku do zaczynu zawierającego żużel wielkopiecowy. Wykazano, że zaprawy z cementów zawierających żużel pomiedziowy i granulowany żużel wielkopiecowy osiągają porównywalne wytrzymałości na ściskanie i zginanie, a po 90 dniach osiągają wytrzymałość zaprawy referencyjnej.

Abstract

The properties of copper slag and granulated blast furnace slag, and the properties of cements containing 50% by mass of these slags, were compared. The pozzolanic activity of copper slag and hydraulic activity of blast furnace slag was assessed. The high pozzolanic activity index of copper slag was associated with the high degree of glassy state of this slag (approximately 100%). On the other hand, the lower values of the hydraulic activity index of granulated blast furnace slag were explained by the lower content of the glassy phase in this slag (approximately 90% by mass). It was shown that the progress of cement hydration in the early period (2 days) is greater in cement pastes with the addition of blast furnace slag and in the later period (7-28 days) in cement pastes with the addition of copper slag. It was found that lower fineness of copper slag causes greater fluidity of the cement paste (lower shear stress and plastic viscosity), in relation to the paste containing blast furnace slag. It was shown that

mortars with copper slag and granulated blast furnace slag achieve comparable compressive and flexural strengths, and after 90 days, they reach the strength of the reference mortar.

1. Wprowadzenie

Redukcja emisji CO₂ powstającego w produkcji klinkieru portlandzkiego jest obecnie ważnym wyzwaniem w przemyśle cementowym. System handlu emisjami (ETS) narzuca na przemysł cementowy bardzo duże obciążenia finansowe. Wg raportu KOBiZE [1] w styczniu 2025 roku ceny uprawnień do emisji dwutlenku węgla na rynku wtórnym wynosiły ponad 80 EUR/t. Ponadto prognozuje się wzrost cen emisji CO₂, nawet do 200 EUR/t w 2030 roku. Powyższe przekłada się na znaczny wzrost kosztów produkcji cementu portlandzkiego.

Jednym z rozwiązań zmniejszenia kosztów jest obniżenie wskaźnika klinkierowego, poprzez stosowanie alternatywnych dodatków mineralnych do cementu (popioły lotne, granulowane żużle wielkopiecowe). Należy jednak podkreślić, że obecna polityka klimatyczna zakłada stopniowe odchodzenie od spalania węgla w energetyce, tak więc dostępność tych dodatków mineralnych będzie maleć [2]. Stąd coraz to większe zainteresowanie wykorzystaniem żużli pomiedziowych, do produkcji cementu [3–5]. Globalna roczna produkcja tego rodzaju żużli na świecie może wynosić nawet 60 milionów ton [6].

Próby wykorzystania żużli pomiedziowych jako dodatku do cementu podjęto w Polsce już w latach 70-tych. Prace prowadzone wówczas w Akademii Górniczo-Hutniczej, wykazały w pełni przydatność żużla pomiedziowego jako dodatku do cementu [7,8]. W latach 1974–1975 w kraju, podejmowano próby produkcji cementów z dodatkiem żużli pomiedziowych w kilku cementowniach, w tym w Cementowni Odra. W Cementowni Odra produkowano cement portlandzki 350 z dodatkiem 15% żużla, cement hutniczy 350 z dodatkiem 30% żużla oraz cementy hutnicze 250, które zawierały 45% żużla pomiedziowego [8].

W bieżącym roku Cementownia Odra rozpoczęła produkcję cementu CEM II/C-M (CS-LL) 32,5 R, zawierającego w swoim składzie 25% żużla pomiedziowego i 12% kamienia wapiennego. Cement został wprowadzony do sprzedaży na podstawie Krajowej Oceny Technicznej, ze względu na problem sklasyfikowania żużla pomiedziowego jako składnika głównego cementu powszechnego użytku, w oparciu o kryteria normy PN-EN 197-1:2012 [9].

Cementownia Odra od lat jest także znaczącym w kraju producentem cementu hutniczego CEM III/A z dodatkiem do 60% granulowanego żużla wielkopiecowego.

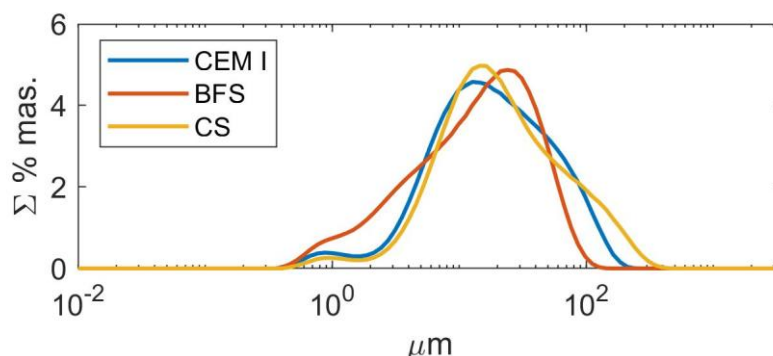
W pracy, we współpracy z Cementownią Odra, przeprowadzono badania właściwości cementów żużlowych zawierających 50% mas. granulowanego żużla wielkopiecowego i 50% mas. żużla pomiedziowego. Dokonano oceny aktywności hydraulicznej, puculanowej i hydratacyjnej stosowanych żużli. Porównano wpływ żużli (pomiedziowego i wielkopiecowego) na właściwości cementów żużlowych i wytrzymałość zapraw.

2. Charakterystyka badanych żużli

2.1. Skład ziarnowy

Do badań przygotowano żużel pomiedziowy rozmielony w laboratoryjnym młynku kulowym do powierzchni właściwej zbliżonej do powierzchni właściwej granulowanego żużla wielkopiecowego (Tab. 1), który pochodził z rozmielenia w przemysłowym młynie

rolowo-misowym w Cementowni Odra. Wyniki badań składu ziarnowego cementu użytego do badań (CEM I 42,5 R z Cementowni Odra, oznaczenie - CEM I), granulowanego żużla wielkopiecowego (BFS) i żużla pomiedziowego (CS), przedstawiono na Rys. 1 i w Tab.1. Skład ziarnowy oznaczono za pomocą laserowego analizatora uziarnienia Malvern Mastersizer 3000.



Rys. 1. Różniczkowa krzywa uziarnienia CEM I, BFS, CS.

Tabela 1. Powierzchnia właściwa wg Blaine'a i wyznaczone wartości $D_v(10)$, $D_v(50)$, $D_v(90)$ dla CEM I, BFS, CS.

Materiał	Powierzchnia Blaine'a (m^2/kg)	$D_v(10)$ (μm)	$D_v(50)$ (μm)	$D_v(90)$ (μm)
CEM I	448,0	5,1	18,4	74,4
BFS	410,0	2,6	15,9	47,9
CS	400,0	6,2	20,4	103,0

Analiza przedstawionych wyników badań wskazuje na nieco większy stopień rozdrobnienia granulowanego żużla wielkopiecowego w porównaniu z żużlem pomiedziowym. Żużel BFS charakteryzuje się nieco większą powierzchnią właściwą w porównaniu do żużla CS i największym udziałem cząstek drobnych spośród badanych materiałów (Tab.1). W tym żużlu 10% cząstek charakteryzuje się średnicą poniżej 2,6 μm , a 50% cząstek ma średnicę mniejszą niż 15,9 μm .

Wyniki badań gęstości właściwej żużli wykazały, że wartość tego parametru dla żużla pomiedziowego wynosi 3,09 g/cm^3 i jest nieznacznie większa od gęstości granulowanego żużla wielkopiecowego (2,99 g/cm^3). Gęstość właściwa żużli pomiedziowych może być znacznie większa i wynosić nawet 3,9 g/cm^3 [5]. Autorzy pracy [10] gęstość żużla pomiedziowego wiążą z zawartością żelaza, która może być znacznie większa, rzędu 30-60% mas. [5,11].

2.2. Skład chemiczny i fazowy

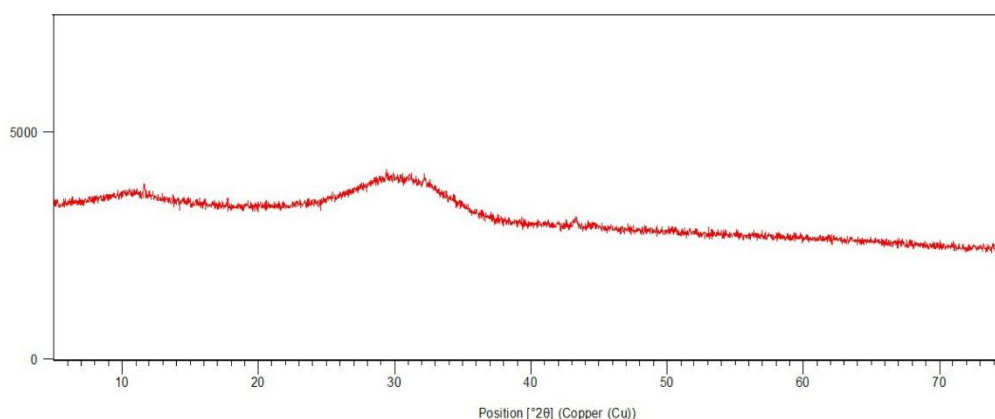
Wyniki badań składu chemicznego CEM I, BFS i CS przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny CEM I, BFS, CS (% mas.)

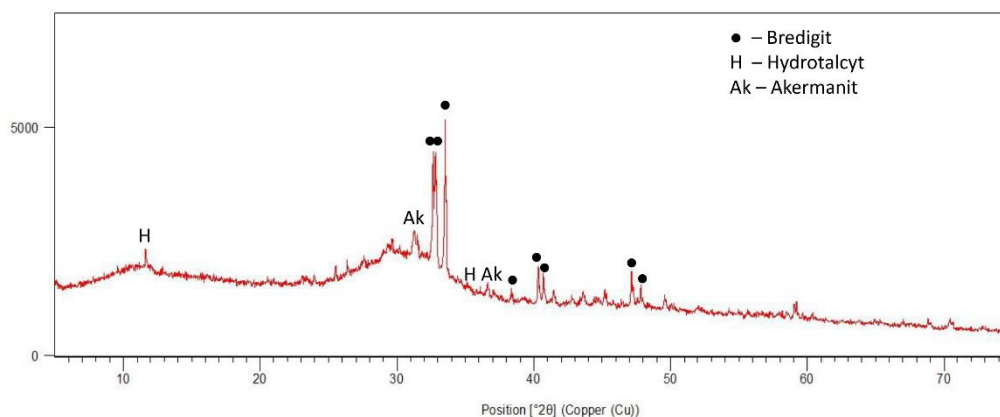
Materiał	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
CEM I	19,6	6,4	2,7	63,5	4,1	1,1	0,2	2,4
BFS	39,3	7,9	0,5	43,8	5,1	0,4	0,7	0,2
CS	33,5	12,2	17,4	24,1	5,5	3,0	3,5	0,1

Porównanie składu chemicznego żużli (Tab. 2) pozwala stwierdzić, że żużel pomiedziowy zawiera znacznie mniej CaO niż granulowany żużel wielkopiecowy (odpowiednio 24,1 i 43,8% mas.) oraz zdecydowanie większą ilość Fe_2O_3 wynoszącą 17,4%, podczas gdy w żużlu wielkopiecowym ilość żelaza jest znikoma (0,5%). Biorąc pod uwagę skład chemiczny, żużle pomiedziowe należą do żużli kwaśnych i na ogół zaliczane są do nieaktywnych hydraulicznie. Granulowane żużle wielkopiecowe należą do grupy żużli słabo zasadowych i mało aktywnych hydraulicznie, natomiast jeśli zawierają bardzo dużą ilość fazy szklistej, powyżej 80%, wykazują dobrą aktywność hydrauliczną [12,13].

Skład fazowy żużli określono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical X'Pert Pro. Na dyfraktogramie żużla pomiedziowego (Rys. 2) nie obserwuje się refleksów pochodzących od faz krystalicznych, natomiast charakterystyczne podwyższenie tła w zakresie kąta 2θ od 26 do 38°, wskazuje na wysoki stopień zeszklenia żużla pomiedziowego. Potwierdza to oznaczona zawartość fazy szklistej, wynosząca ponad 95% masy. Z kolei na dyfraktogramie granulowanego żużla wielkopiecowego (Rys. 3), obserwuje się dość intensywne linie dyfrakcyjne należące do obecnych w żużlu faz krystalicznych, akermanitu, hydrotalcytu i bredigitu. Powyższe wskazuje na mniejszy stopień zeszklenia żużla. Oznaczona zawartość fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopiecowym wynosi około 90% mas. i jest mniejsza od zawartości fazy szklistej w żużlu pomiedziowym.



Rys. 2. Dyfraktogram żużla pomiedziowego.



Rys. 3. Dyfraktogram granulowanego żużla wielkopiecowego.

2.3. Aktywność hydrauliczna i pucolanowa żużli

Aktywność żużla zależy od wielu czynników, przede wszystkim od jego składu chemicznego i mineralnego, ilości fazy szklistej oraz stopnia rozdrobnienia żużla [14–16]. Powiązanie cech chemicznych i fizycznych granulowanego żużla wielkopieczowego z jego aktywnością hydrauliczną było przedmiotem licznych dyskusji [13,17]. Niezależnie od wątpliwości stosuje się cały szereg równań (modułów), które wiążą aktywność hydrauliczną ze składem chemicznym, biorąc pod uwagę proporcje zasadowo-kwasowe tlenków. Ostatecznie w Polsce, Japonii i Niemczech przyjął się współczynnik aktywności $Z = (CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2$. Wartości współczynnika Z polskich żużli wahają się od 1,35 do 1,55 [14]. Wartość współczynnika Z dla stosowanego żużla wielkopieczowego wynosi 1,45.

Złożony wpływ składu chemicznego i fazowego żużla wielkopieczowego na jego aktywność hydrauliczną powoduje, że do określenia tego parametru stosuje się także bezpośredni pomiar wpływu granulowanego żużla wielkopieczowego na wytrzymałość zaprawy zawierającej mieszaninę cementu portlandzkiego i mielonego, granulowanego żużla wielkopieczowego [18]. Wartości oznaczonego w ten sposób wskaźnika aktywności granulowanego żużla wielkopieczowego podano w tabeli. 3.

Tabela 3. Wskaźnik aktywności hydraulicznej żużla BFS i wskaźnik aktywności pucolanowej żużla CS.

Rodzaj żużla	Wskaźnik aktywności hydraulicznej, po czasie [%]			
	7 dni	Wymagania	28 dni	Wymagania
BFS	55,0	≥ 45,0	88,2	≥ 70,0
	Wskaźnik aktywności pucolanowej, po czasie [%]			
	28 dni	Wymagania	90 dni	Wymagania
CS	99,0	≥ 75,0	110,5	≥ 85,0

Wyniki badań wykazały, że wskaźnik aktywności hydraulicznej granulowanego żużla wielkopieczowego po 28 dniach wynosi 88,2% i spełnia wymagania normy.

Szerokie badania wpływu zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopieczowym na właściwości cementów żużlowych przeprowadzili Baran i inni [19]. Autorzy wykazali, że największy wpływ na aktywność hydrauliczną ma stopień zeszklenia żużla. Stwierdzili, że przy zawartości fazy szklistej sięgającej prawie 100%, wskaźnik aktywności hydraulicznej jest bardzo wysoki (108,4% po 28 dniach), a przy zawartości około 90% fazy szklistej wynosi 88,8%, co w ostatnim przypadku przekłada się na mniejszą wytrzymałość na ściskanie zaprawy o około 10 MPa, po 28 i 90 dniach twardnienia. Badany żużel wielkopieczowy zawiera około 90% fazy szklistej i charakteryzuje się wskaźnikiem aktywności hydraulicznej (po 28 dniach) 88,2%. Są to wartości bliskie do uzyskanych przez autorów pracy [19]. Niewątpliwie zwiększenie zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopieczowym, stosowanym w Cementowni Odra, może przyczynić się do wzrostu aktywności hydraulicznej tego żużla.

Żużle pomiedziowe ze względu na skład chemiczny i znaczny stopień zeszklenia mogą stanowić dodatek pucolanowy do produkcji cementu [7,8]. Uważa się, że są one

nieaktywne hydraulicznie [15]. Warto jednak zwrócić uwagę, że rozróżnienie pucolan i składnika hydraulicznego niekiedy bywa kłopotliwe. Wesche [20] podaje, że w tym przypadku pomocna jest klasyfikacja materiałów według stosunku CaO/SiO_2 . Jeśli stosunek ten jest mniejszy od 0,5, materiał wykazuje aktywność pucolanową, natomiast po jego przekroczeniu wykazuje aktywność hydrauliczną, tym większą im większa jest wartość stosunku CaO/SiO_2 . Oznaczona ilość reaktywnej krzemionki w żużlu pomiedziowym wynosi 33,5% mas. i spełnia wymagania normy PN-EN 197-1 [9], odnośnie zawartości tego składnika w materiale pucolanowym (powyżej 25%).

W tabeli 3 podano oznaczony wskaźnik aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego wg normy [21] poprzez bezpośredni pomiar wpływu żużla pomiedziowego na wytrzymałość zaprawy zawierającej mieszaninę cementu portlandzkiego i żużla pomiedziowego.

Wskaźnik aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego (Tab. 3), osiąga wysokie wartości, wynoszące 99% po 28 dniach i 110,5% po 90 dniach, co znacznie przekracza wymagania normy [21]. Powyższe wskazuje na wysoką aktywność pucolanową żużla pomiedziowego. Dla porównania wskaźniki aktywności pucolanowej popiołów lotnych krzemionkowych, stosowanych w produkcji cementów w Polsce, mieszczą się w zakresie 80÷90%, po 28 dniach, a po 90 dniach w zakresie 90÷100% [22].

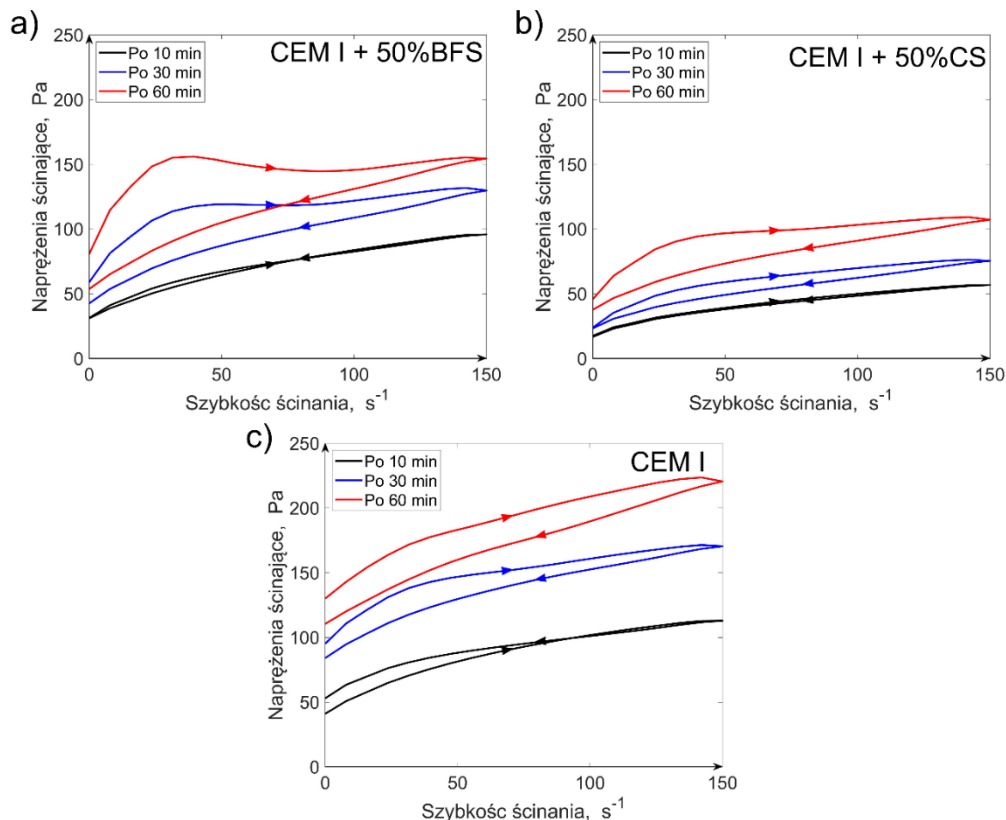
4. Właściwości cementów żużlowych

4.1. Właściwości reologiczne

Cementy żużłowe zostały otrzymane przez homogenizację cementu CEM I 42,5 R z Cementowni Odra z granulowanym żużłem wielkopiecowym (CEM I + 50%BFS) oraz żużłem pomiedziowym (CEM I + 50%CS) w ilości 50% mas. każdego składnika w cemencie.

Badania reologiczne zaczynów z cementów żużlowych wykonano w reometrze rotacyjnym o współosiowych cylindrach (HAKE MARS III) według procedury podanej w pracy [23].

Na podstawie przedstawionych wyników badań (Rys. 4), można stwierdzić, że wprowadzenie żużli do cementu, zarówno wielkopiecowego, jak i pomiedziowego powoduje zmniejszenie parametrów reologicznych (granicy płynięcia i lepkości plastycznej) w porównaniu do wartości tych parametrów w zaczynie referencyjnym, w badanym czasie. Stwierdzono ponadto, że żużel pomiedziowy w cemencie powoduje większe zmniejszenie parametrów reologicznych niż granulowany żużel wielkopiecowy. Po 60 minutach wartość lepkości plastycznej dla CEM I wynosi 0,65 Pa·s, dla CEM I + 50%BFS 0,56 Pa·s i CEM I + 50CS 0,38 Pa·s, natomiast wartości granicy płynięcia wynoszą odpowiednio: 126 Pa, 75 Pa, 54 Pa. Ponadto wartości parametrów reologicznych wzrastają wraz z upływem czasu dla wszystkich badanych cementów, co wiąże się z wpływem procesu hydratacji spoiwa.

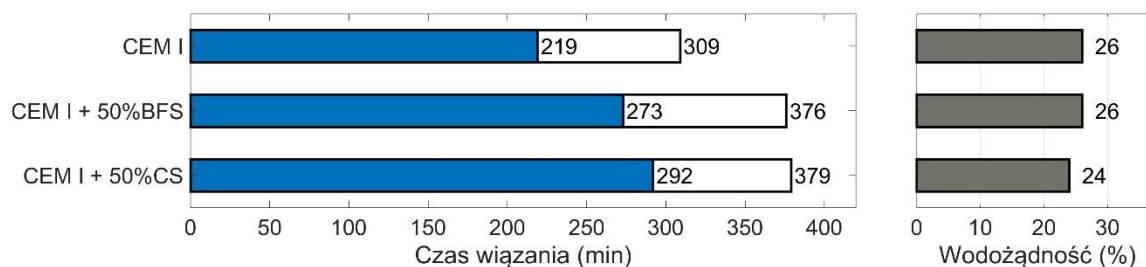


Rys. 4. Krzywe płynięcia zaczynów z cementu: a) CEM I; b) CEM I + 50%BFS; b) CEM I + 50%CS, po czasie 10, 30 i 60 minut.

Wyniki badań reologicznych jednoznacznie wskazują, że wprowadzenie żużli do cementu powoduje upłynnienie zaczynów cementowych, przy czym większe upłynnienie w przypadku żużla pomiedziowego można tłumaczyć mniejszym stopniem rozdrobnienia tego żużla (mniejsza powierzchnia właściwa i zawartość cząstek drobnych) [24,25]. Upłynnienie zaczynów cementowych pod wpływem dodatku żużli pomiedziowych zaobserwowali również autorzy pracy [26]. Trzeba jednak podkreślić, że właściwości reologiczne badanych zaczynów mogą zasadniczo się różnić w obecności superplastyfikatora, gdzie znaczącą rolę pełnią cząstki drobne [27,28].

4.2. Wodożądność i czas wiązania

Wyniki badań konsystencji normowej cementów żużlowych wykazały, że cement z dodatkiem żużla pomiedziowego charakteryzuje się nieco mniejszą wodożądnością (24%), niż cement zawierający żużel wielkopiecowy (26%). Natomiast wodożądność cementu referencyjnego wynosi 26% i jest zbliżona do wodożądności cementu z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego (Rys. 5). Mniejsza wodożądność cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego jest związana z mniejszą powierzchnią właściwą i mniejszym udziałem drobnych cząstek w żużlu pomiedziowym (Tab. 1). Autorzy pracy [29] mniejszą wodożądność cementów z dodatkiem żużli pomiedziowych tłumaczą tym, że żużle pomiedziowe na ogół charakteryzują się większą gęstością niż żużle wielkopiecowe, co wynika z mniejszej porowatości otwartej.

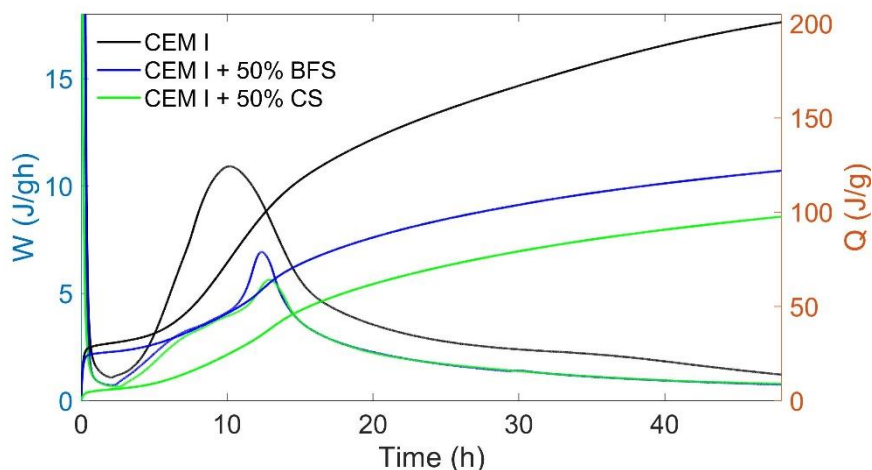


Rys. 5. Wodożądność i czasy wiązania CEM I, CEM I + 50%BFS i CEM I + 50%CS.

Wyniki badań czasów wiązania cementów z dodatkiem żużli przedstawiono na Rys. 5. Widać wyraźnie, że zarówno żużel wielkopiecowy, jak i żużel pomiedziowy wydłużają czas wiązania (początek i koniec) w stosunku do cementu referencyjnego. Wydłużenie to jest nieco większe dla cementu z żużlem pomiedziowym. Wydłużenie czasu wiązania cementu z dodatkiem żużla wielkopiecowego jest powszechnie znanym zjawiskiem [14]. Takie zjawisko obserwowano również przypadku żużli pomiedziowych [5,30].

4.3. Ciepło hydratacji

Zmianę kinetyki hydratacji cementu pod wpływem dodatku 50% mas. żużla wielkopiecowego oraz żużla pomiedziowego, we wczesnym okresie hydratacji określono za pomocą mikrokalorymetru izotermicznego C-80, firmy SETARAM. Badania ciepła hydratacji przeprowadzono przy $w/c=0,4$. Na Rys. 6. przedstawiono krzywe szybkości wydzielania ciepła i ilość wydzielonego ciepła w czasie hydratacji cementu bez dodatku żużla (CEM I), z dodatkiem żużla wielkopiecowego (CEM I + 50%BFS) i pomiedziowego (CEM I + 50%CS).



Rys. 6. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji i całkowita ilość wydzielonego ciepła w czasie dla: CEM I, CEM I + 50%BFS, CEM I + 50%CS.

Tabela 4. Całkowita ilość wydzielonego ciepła hydratacji cementów: CEM I, CEM I + 50%BFS, CEM I + 50%CS

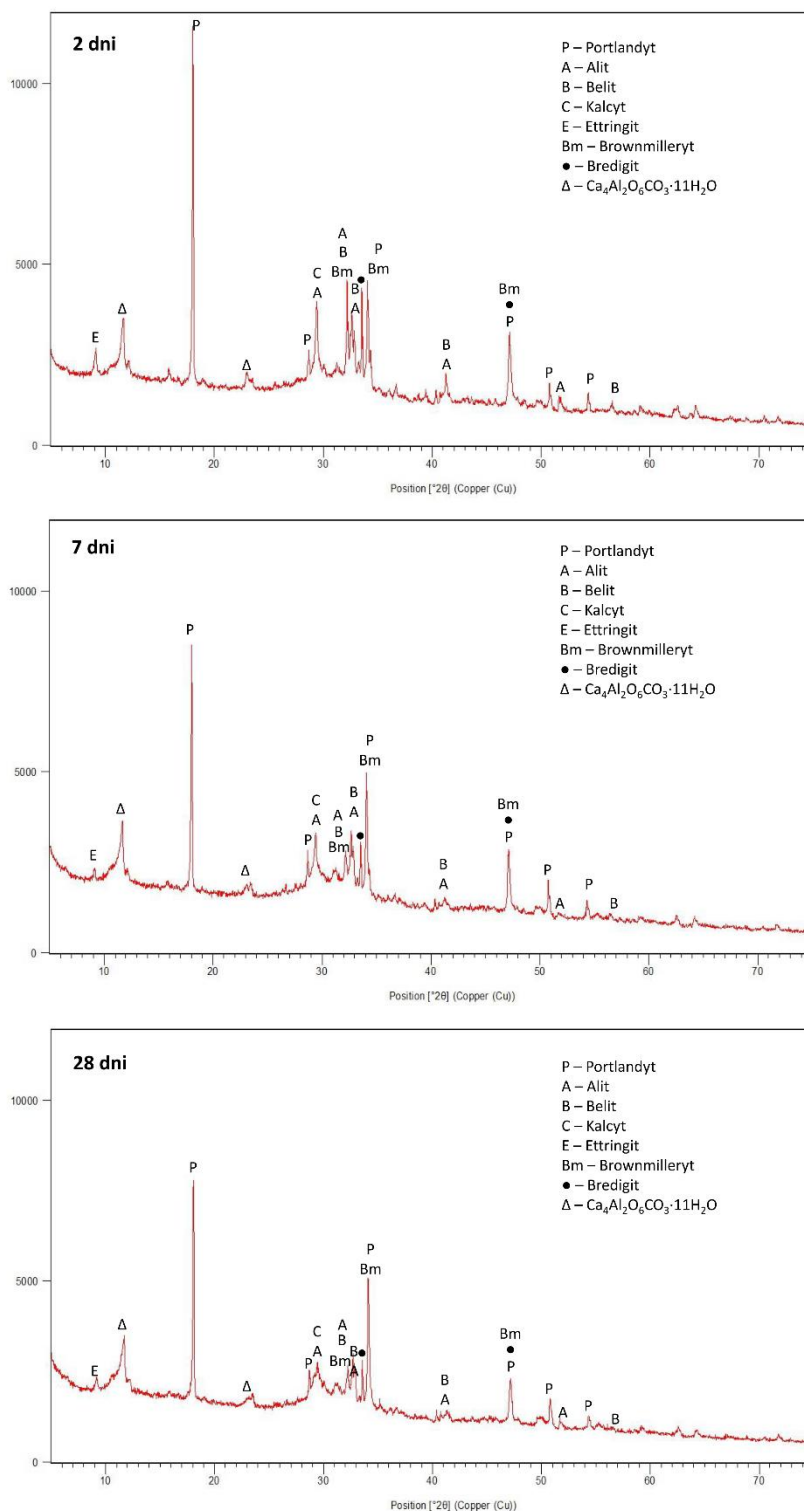
Rodzaj cementu	Ciepło hydratacji spoiw po czasie J/g					
	5 h	10 h	15 h	20 h	25 h	48 h
CEM I	36,2	73,4	117,5	138,9	154,3	200,6
CEM I + 50%BFS	30,0	46,3	72,5	86,6	96,4	121,9
CEM I + 50%CS	9,3	24,4	47,9	61,9	72,0	97,6

Jak widać (Rys. 6) dodatek żużla do cementu powoduje opóźnienie wystąpienia maksimum efektu związanego z hydratacją krzemianu trójwapniowego o około 2 godziny w przypadku żużla wielkopiecowego i około 3 godziny dla żużla pomiedziowego, w stosunku do cementu bez dodatku żużla. Stwierdzono mniejszą całkowitą ilość wydzielonego ciepła hydratacji cementów z dodatkiem żużli, w stosunku do cementu bez tego dodatku o około 80-100 J/g po dwóch dniach (Tab. 4). Nieco mniejsza ilość wydzielonego ciepła hydratacji (o około 25 J/g) w zaczynie z dodatkiem żużla pomiedziowego, w stosunku do zaczynu z dodatkiem żużla wielkopiecowego, wskazuje na mniejszy stopień przereagowania tego cementu.

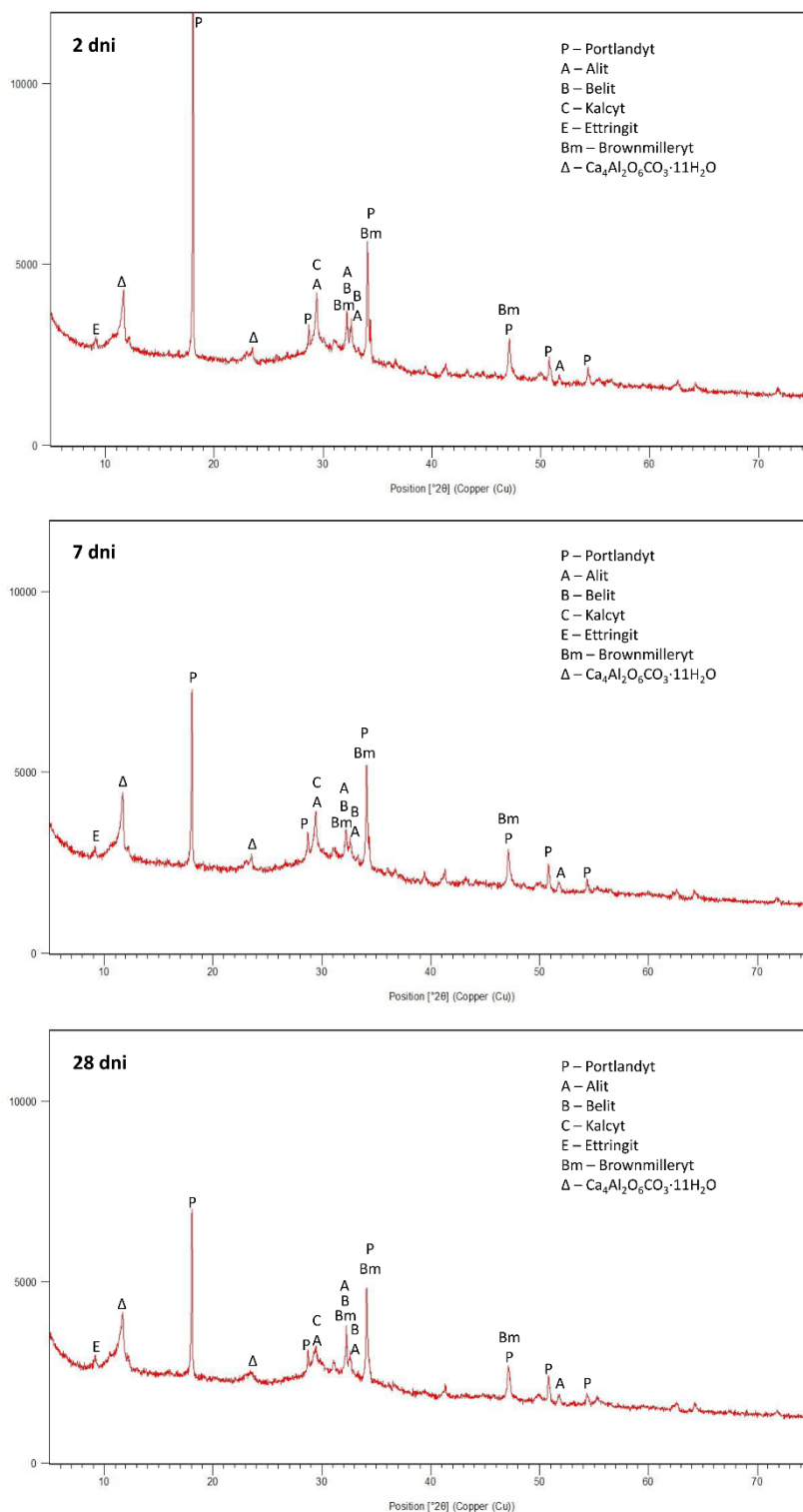
4.4. Skład fazowy hydratyzowanych zaczynów

Dyfraktogramy zaczynów z cementu CEM I + 50% BFS i CEM I + 50% CS po 2, 7 i 28 dniach hydratacji przedstawiono na kolejnych rysunkach (Rys. 7 i 8). Na dyfraktogramach wszystkich próbek obecne są linie dyfrakcyjne należące do faz klinkierowych, alitu, belitu i browmillerytu oraz faz, które powstały w wyniku hydratacji cementu, tj. portlandytu i ettringitu. Ponadto na dyfraktogramach zaczynów z CEM I + 50% BFS obecne są linie dyfrakcyjne pochodzące od fazy krystalicznej, bredigitu, obecnej w żużlu wielkopiecowym.

Z upływem czasu, po 7 i 28 dniach zmniejsza się intensywność linii dyfrakcyjnych należących do alitu i belitu oraz zmniejsza się intensywność linii dyfrakcyjnych należących do portlandytu. Analiza intensywności głównej linii dyfrakcyjnej należącej do portlandytu ($d = 2,628 \text{ \AA}$) na dyfraktogramach CEM I + 50% BFS i CEM I + 50% CS pozwala stwierdzić, że zmniejszenie intensywności tej linii w większym stopniu jest widoczne na dyfraktogramach zaczynów z cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego (CEM I + 50% CS). Powyższe może być związane z wysoką aktywnością pucolanową żużla pomiedziowego i jego reakcją w zaczynie o dużej zasadowości z jonami wapnia, z utworzeniem uwodnionych krzemianów i glinianów wapnia. Następstwem wysokiej aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego jest obserwowane większe zużycie Ca(OH)_2 w zaczynie z dodatkiem tego żużla, potwierdzone rentgenograficznie (Rys. 8).



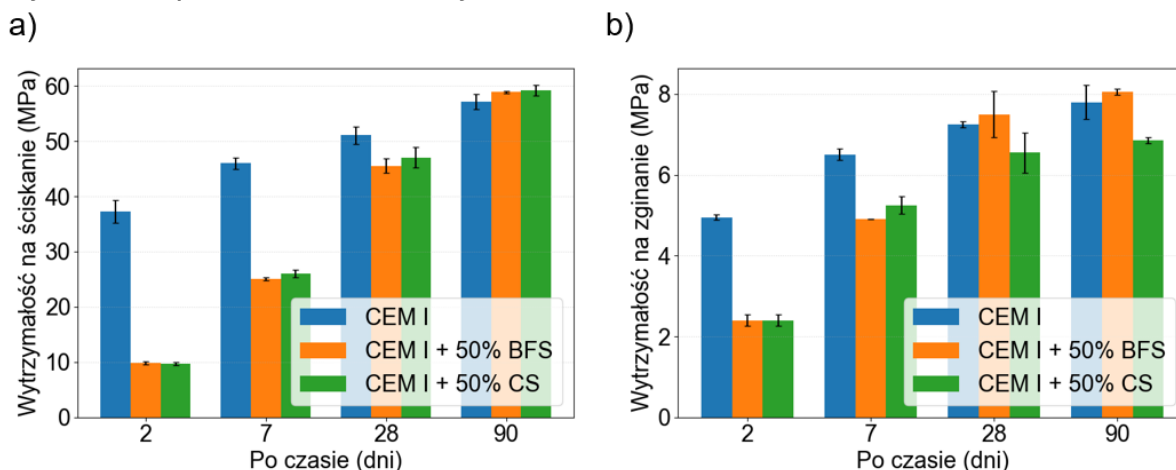
Rys. 7. Dyfraktogramy zaczynów z cementu z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego (CEM I + 50% BFS) po 2, 7 i 28 dniach hydratacji



Rys. 8. Dyfraktogramy zaczynów z cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego (CEM I + 50% CS) po 2, 7 i 28 dniach hydratacji

4.3. Wytrzymałość zapraw

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie zapraw z cementu bez dodatku mineralnego oraz z cementów zawierających w swoim składzie 50% mas. żużła pomiedziowego lub granulowanego żużła wielkopieczowego po 2, 7, 28 i 90 dniach dojrzewania przedstawiono na Rys. 9.



Rys. 9. Wytrzymałość zapraw na: a) ściskanie; b) zginanie.

Jak należało się spodziewać cementy z dodatkiem żużla charakteryzują się mniejszą dynamiką narastania wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia, szczególnie w czasie do 7 dni. Po 28 dniach przyrost wytrzymałości zapraw z dodatkiem żużla jest znacznie większy. Po 90 dniach twardnienia wytrzymałość na ściskanie zapraw z żużlami, pomiedziowym i wielkopieczowym, osiąga wytrzymałość zaprawy referencyjnej, tj. około 59 MPa. Analiza wytrzymałości badanych zapraw z żużlami BFS i CS pozwoliła stwierdzić, że charakteryzują się one porównywalną wytrzymałością zarówno w zakresie zginania, jak i ściskania, w badanym czasie do 90 dni. Chociaż można zauważyć, że zaprawy z cementu z żużlem pomiedziowym wykazują nieznacznie większą wytrzymałość na ściskanie (w zakresie do 1,5 MPa). Uzyskanie wysokich wytrzymałości badanych zapraw z dodatkiem żużla pomiedziowego jest niewątpliwie wynikiem dużej aktywności puculanowej tych żużli.

5. Wnioski

Przeprowadzone w pracy badania skupiły się przede wszystkim na porównaniu potencjału puculanowego żużla pomiedziowego zastosowanego jako substytut cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z Cementowni Odra. w ilości 50 % mas., z aktywnością granulowanego żużla wielkopieczowego w tej samej ilości w cemencie. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski.

Aktywność puculanowa żużla pomiedziowego określona na podstawie bezpośredniego pomiaru wpływu żużla na wytrzymałość zaprawy jest wysoka. Wskaźnik aktywności puculanowej osiąga 99% po 28 dniach oraz 110% po 90 dniach i jest nawet nieco wyższy od wskaźników aktywności puculanowej krzemionkowych popiołów lotnych w Polsce. Wysoką aktywność puculanową żużla pomiedziowego należy przypisać znacznej ilości fazy szklistej, wynoszącej ponad 95%.

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych we wczesnym okresie hydratacji cementów żużlowych, wykazały większe opóźnienie wystąpienia efektu cieplnego związanego z hydratacją C_3S na krzywej szybkości wydzielania ciepła, jak również

mniejszą całkowitą ilość wydzielonego ciepła w czasie (po 2 dniach o 24,3 J/g), dla cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego, co wskazuje na mniejszy stopień przereagowania tego cementu.

Natomiast analiza postępu hydratacji cementów żużlowych w późniejszym czasie (7÷28 dni), wykonana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała nieco większą aktywność hydratacyjną cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego. Wskazuje na to większe zmniejszenie się intensywności linii dyfrakcyjnych należących do faz klinkierowych (alitu, belitu i braunmilitarytu), a przede wszystkim zmniejszenie intensywności głównej linii dyfrakcyjnej należącej do portlandytu 2,628 Å. Jest to wynikiem wysokiej aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego.

Właściwości cementów z dodatkiem tej samej ilości żużla pomiedziowego i granulowanego żużla wielkopiecowego wykazują szereg zbliżonych cech. Charakteryzują się zbliżoną gęstością odpowiednio 3,09 i 2,99 g/cm³, zbliżoną wodożądnością odpowiednio 24 i 26% oraz wydłużonym czasem wiązania, koniec wiązania następuje odpowiednio po czasie 379 i 376 min. Nieco mniejsza wodożądność cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego jest związana z mniejszą powierzchnią właściwą i mniejszym udziałem cząstek drobnych w żużlu pomiedziowym.

Wykazano, że mniejszy stopień rozdrobnienia żużla pomiedziowego, w porównaniu do żużla wielkopiecowego, powoduje zmniejszenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynów w większym stopniu, a więc większe upłynnienie.

Porównanie wytrzymałości zapraw z żużłami, pomiedziowym i wielkopiecowym, pozwoliło stwierdzić, że osiągają one porównywalne wytrzymałości na ściskanie i zginanie w czasie do 90 dni. Po tym czasie mają one wytrzymałość na ściskanie zaprawy referencyjnej bez dodatku żużla (ok. 59 MPa).

6. Literatura

- [1] KOBiZE, Raport z rynku CO₂ Nr 154, 2025.
- [2] B. Środa, Cement i jego skład w erze dekarbonizacji, *Technologie*. 7–8 (2024) 58–62.
- [3] E. Klaffenbach, V. Montenegro, M. Guo, B. Blanpain, Sustainable and Comprehensive Utilization of Copper Slag: A Review and Critical Analysis, *J. Sustain. Metall.* 9 (2023) 468–496. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00683-4>.
- [4] B.K. Chaitanya, I.S. Kumar, Effect of waste copper slag as a substitute in cement and concrete-a review, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 982 (2022) 012029. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/982/1/012029>.
- [5] C. Shi, C. Meyer, A. Behnood, Utilization of copper slag in cement and concrete, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2008) 1115–1120. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.008>.
- [6] Q. Jin, L. Chen, A Review of the Influence of Copper Slag on the Properties of Cement-Based Materials, *Materials* (Basel). 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15238594>.
- [7] A. Dradecka, E. Paluch, M. Gawlicki, Żużel pomiedziowy jako dodatek do cementu, *CWG*. 8–9 (1975) 229–235.
- [8] A. Dradecka, E. Paluch, J. Małolepszy, Produkcja i właściwości cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego, *CWG*. 10 (1977) 273–279.
- [9] PN-EN 197-1:2012 Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku, 2012.

- [10] S.P. Pigarev, L.B. Tsymbulov, E.N. Selivanov, V.M. Chumarev, S.A. Krasikov, Structure and properties of the slags of continuous converting of copper nickel-containing mattes and concentrates: III. Influence of the slag composition on the surface tension and density of slag melts, *Russ. Metall.* 2012 (2012) 919–923. <https://doi.org/10.1134/S0036029512110122>.
- [11] B. Gorai, R.K. Jana, Premchand, Characteristics and utilisation of copper slag - A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 39 (2003) 299–313. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4).
- [12] Małolepszy J., Hydratacja i własności spoiwa żużlowo alkalicznego, *Zesz. Nauk. AGH. Ceramika* (1989).
- [13] J. Deja, Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, *Polskie Tow. Ceramiczne, Prace Komisji Nauk Ceramicznych - Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie: Ceramika*, vol. 83, Kraków, 2003.
- [14] W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*, Springer Dordrecht, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>.
- [15] Małolepszy J., Gołek Ł., Wpływ mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego na właściwości mieszanki betonu komórkowego, in: *Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu*, Wisła, 2004.
- [16] M. Oleśków, Wpływ uziarnienia granulowanego żużla wielkopiecowego na hydratację cementu hutniczego i jego właściwości, in: *Konf. Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu*, Wisła, 2018: pp. 651–664.
- [17] Ł. Kotwica, J. Deja, W. Pichór, A. Różycka, Ł. Gołek, A. Mokrzycka-Nowak, Zastosowanie produktów ubocznych z termicznego przetwarzania odpadów jako aktywatora hydratacji mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, *Dni Betonu*. (2016) 1–13.
- [18] PN-EN 15167-1:2007 „Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, 2007.
- [19] T. Baran, P. Francuz, P. Pichniarczyk, M. Najduchowska, Wpływ zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopiecowym na właściwości cementów żużlowych, in: *Monogr. Technol. Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu*, Wisła, 2014.
- [20] K. Wesche, *Baustoffe für tragende Bauteile, Band 2: Beton, Mauerwerk (nichtmetallisch-anorganische Stoffe)-Herstellung, Eigenschaften, Verwendung, Dauerhafti*, Bauverlag, Wiesbaden, 1993.
- [21] PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, 2012.
- [22] T. Baran, The activity indexes of siliceous flyashes tested with standard Portland cements CEM I 42.5R, with different phase composition, *CWB.* 6 (2019) 506–514.
- [23] S. Grzeszczyk, A. Kaleta-Jurowska, K. Jurowski, The influence of eggshell powder and limestone on the rheological properties of cement pastes, *CWG.* 27 (2023) 403–411. <https://doi.org/10.32047/CWB.2022.27.6.3>.
- [24] S. Grzeszczyk, E. Janowska-Renkas, The influence of small particle on the fluidity of blast furnace slag cement paste containing superplasticizers, *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 411–415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.040>.
- [25] Q.Q. Zhang, J.Z. Liu, J.P. Liu, Influence of Ground Slag on the Rheology of Mortar, *Appl. Mech. Mater.* 438–439 (2013) 67–71. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.438-439.67>.

- [26] Y. Zhou, W. Liu, Application of granulated copper slag in massive concrete under saline soil environment, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021) 121165. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121165>.
- [27] S. Grzeszczyk, G. Lipowski, Effect of content and particle size distribution of high-calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 907–916. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00073-2).
- [28] S. Grzeszczyk, Rheology of reactive powder concrete – a review, *CWB.* 29 (2024) 302–323. <https://doi.org/10.32047/CWB.2024.29.4.4>.
- [29] M. Velumani, K.N. Kumar, Effect of copper slag on mechanical and durability aspects for different strength concretes, *CWG.* 2021 (2021) 156–166.
- [30] M.F.M. Zain, M.N. Islam, S.S. Radin, S.G. Yap, Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 845–851. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2003.08.002>.