



Wpływ właściwości fizykochemicznych zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych na kształtowanie się wskaźnika aktywności

Arkadiusz Janic¹, Małgorzata Gołaszewska²

STRESZCZENIE:

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie zależności pomiędzy właściwościami fizycznymi i chemicznymi a wskaźnikami aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych. W publikacji szczególną uwagę zwrócono na różnice i zależności występujące w składach chemicznych i powierzchniach właściwych badanych żużli wielkopieczowych.

SŁOWA KLUCZOWE:

wskaźniki aktywności; żużel wielkopieczowy

1. Wprowadzenie

Granulowany żużel wielkopieczowy jest ubocznym produktem przemysłowym [1, 2]. Powstaje podczas produkcji surowki żelaza w wielkim piecu hutniczym. Podstawowymi surowcami wsadowymi wprowadzanymi do wielkiego pieca są: rudy żelaza, np. magnetyt, hematyt, limonit lub syderyt; koks jako nośnik energii; boksyt kalcynowany; rozdrobniony kamień wapienny i krzemionka jako topniki [3–6]. Skomponowany zestaw surowców wsadowych zostaje poddany obróbce termicznej w temperaturze od 1400 do 1650°C. Podczas wytapiania wsadu w górnej części surowki powstaje płynny żużel wielkopieczowy [6–8], który następnie zostaje poddany procesowi schłodzenia i granulowania [9].

Granulowany żużel wielkopieczowy jest dodatkiem o utajnionych właściwościach hydraulicznych, tzn. aktywowany wiąże i twardnieje zarówno w środowisku wodnym, jak i na powietrzu, z utworzeniem produktów o właściwościach hydraulicznych [9–13]. Aktywatorami mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych mogą być: związki zasadowe lub słabo kwaśne; oddziaływania fizyczne, np. podwyższona temperatura lub podwyższone ciśnienie, oraz przemiał [14]. Najczęściej powstające w trakcie procesów hydrolizy i hydratacji cementu wodorotlenki wapnia, sodu i potasu pełnią rolę zasadowych aktywatorów żużli wielkopieczowych [15–20].

Norma PN-EN 15167-1:2007 [21] mianem „wskaźnik aktywności żużla wielkopieczowego” określa procentowy stosunek wytrzymałości na ściskanie (trwałości) spoiwa składającego się w 50% ze zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego i 50% z cementu portlandzkiego CEM I do wytrzymałości na ściskanie (trwałości) zastosowanego cementu porównawczego

¹ Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, e-mail: arkadiusz.janic@polsl.pl, orcid id: 0000-0001-8765-5752

² Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, e-mail: malgorzata.golaszewska@gmail.com, orcid id: 0000-0002-5249-2639

CEM I. Jako cement referencyjny stosowany jest cement portlandzkie CEM I o minimalnej klasie wytrzymałościowej 42,5 i powierzchni właściwej wyższej niż 3000 cm²/g [22–24]. Ponadto norma [21] przedstawia wymagania, zarówno chemiczne (tab. 1), jak i fizyczne (tab. 2), jakie muszą być spełnione, aby zmielony granulowany żużel wielkopiecowy mógł być stosowany jako dodatek typu II w składzie betonu.

Tabela 1

Wymagania chemiczne, jakie musi spełniać zmielony granulowany żużel wielkopiecowy [21]

Zawartość składnika	Wymaganie normowe co do zawartości [% wag.]
Tlenek magnezu (MgO)	≤ 18,0
Siarczki (S ²⁻)	≤ 2,0
Faza szklista	≥ 67,0
Siarczany (SO ₃)	≤ 2,5
Strata prażenia	≤ 3,0
Chlorki (Cl ⁻)	≤ 0,1
Wilgotność	≤ 1,0

Tabela 2

Wymagania fizyczne, jakie musi spełniać granulowany zmielony żużel wielkopiecowy [21]

Właściwość	Wymaganie
Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	≥ 2750,0
Wskaźnik aktywności 7-dniowej [%]	≥ 45,0
Wskaźnik aktywności 28-dniowej [%]	≥ 70,0
Początek czasu wiązania [min]	nie dłuższy niż dwukrotny czas wiązania dla cementu porównawczego

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie zależności pomiędzy właściwościami fizycznymi i chemicznymi zmielonych granulowanych żużli wielkopiecowych a uzyskanymi wskaźnikami aktywności.

2. Charakterystyka zastosowanych składników

W przeprowadzonych badaniach zastosowano trzy cementy portlandzkie CEM I o właściwościach przedstawionych w tabelach 3–6. Cementy spełniały wymagania zawarte w normach PN-EN 197-1:2012 [22] oraz PN-B-19707:2013-10 [23].

Tabela 3

Wytrzymałość na ściskanie cementów portlandzkich CEM I

Rodzaj cementu	Wytrzymałość na ściskanie [N/mm ²] po upływie			
	2 dni	7 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5N SR5/NA	25,7	41,4	54,8	66,4
CEM I 42,5R NA	28,4	52,2	61,4	66,6
CEM I 42,5R	32,2	49,8	58,6	63,7

Tabela 4

Skład chemiczny cementów portlandzkich CEM I

Skład tlenkowy [% wag.]	Rodzaj badanego cementu		
	CEM I 42,5R	CEM I 42,5R NA	CEM I 42,5N SR5/NA
SiO ₂	19,8	20,6	21,2
Al ₂ O ₃	5,1	4,7	3,6
Fe ₂ O ₃	2,6	2,8	3,2
CaO	64,0	64,4	66,0
MgO	1,6	1,2	0,7
Na ₂ O	0,1	0,2	0,2
K ₂ O	0,7	0,4	0,3
Na ₂ O _{eq}	0,6	0,5	0,4
SO ₃	3,0	2,8	2,6
Cl	0,07	0,02	0,06

Tabela 5

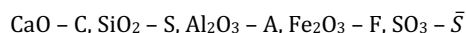
Właściwości fizyczne cementów portlandzkich CEM I

Właściwość	Rodzaj badanego cementu		
	CEM I 42,5R	CEM I 42,5R NA	CEM I 42,5N SR5/NA
Gęstość właściwa [g/cm ³]	3,11	3,09	3,11
Stałość objętości [mm]	0,4	0,4	1
Początek czasu wiązania [min]	216	191	165
Pozostałość nierozpuszczalna [% wag.]	0,42	0,56	0,46
Straty prażenia [% wag.]	2,79	2,93	2,24
Powierzchnia właściwa Blaine'a [cm ² /g]	3865	3950	3360

Tabela 6

Skład fazowy cementów portlandzkich CEM I

Skład fazowy [% wag.]	Rodzaj badanego cementu		
	CEM I 42,5R	CEM I 42,5R NA	CEM I 42,5N SR5/NA
C ₃ S	63,9	62,4	57,5
C ₂ S	8,9	12,2	17,6
C ₃ A	9,1	7,6	4,0
C ₄ AF	7,8	8,5	9,8
C \bar{S}	5,1	4,7	4,3



W przeprowadzonych badaniach zastosowano trzy rodzaje zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych. W tabelach 7 i 8 zaprezentowano właściwości zastosowanych żużli wielkopieczowych. Żużle wielkopieczowe spełniały wymagania zawarte w normach PN-EN 15167-1:2007 [21] oraz PN-EN 197-1:2012 [22].

Tabela 7

Skład chemiczny zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych

Skład chemiczny [% wag.]	żużel I	żużel II	żużel III
Al ₂ O ₃	8,55	7,62	14,8
CaO	44,04	42,13	38,3
Cl	0,06	0,02	0,01
Fe ₂ O ₃	1,24	1,32	0,55
MgO	5,1	6,18	9,92
SiO ₂	39,38	39,4	34,3
SO ₃	0,13	1,44	0,17
Na ₂ O	0,51	0,44	0,53
K ₂ O	0,44	0,38	0,42
Na ₂ O _{eq}	0,80	0,69	0,81
CaO +MgO +SiO ₂	88,52	87,71	82,52
CaO +MgO / SiO ₂	1,25	1,23	1,41
CaO +Al ₂ O ₃	52,59	49,75	53,10

Tabela 8

Właściwości fizyczne zastosowanych zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych

Właściwości	żużel I	żużel II	żużel III
Powierzchnia właściwa Blaine'a [cm ² /g]	3600	4020	4710
Gęstość właściwa [g/cm ³]	2,94	2,95	2,88
Straty prażenia [% wag.]	0,39	0,32	0,7

3. Wyniki badań

Wytrzymałość na ściskanie (trwałość) zapraw określono zgodnie z europejską normą PN-EN 196-1:2016-07 [24]. Do przeprowadzenia badań wykonano próbki zapraw normowych o wymiarach 40x40x160 mm. Przez pierwszą dobę próbki przechowywano w komorze klimatycznej w temperaturze 20 ± 2°C i przy panującej wilgotności 95 ± 5%. Następnie próbki umieszczono w wodzie o temperaturze 20 ± 2°C i przechowywano do czasu badania po upływie: 2, 7, 28, 56 i 90 dni. Na podstawie uzyskanych wyników badań wytrzymałościowych stwardniałych zapraw określono wskaźniki aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych. W tabelach 9-14 oraz na rysunkach 1-3 przedstawiono uzyskane wytrzymałości na ściskanie oraz wskaźniki aktywności.

Tabela 9

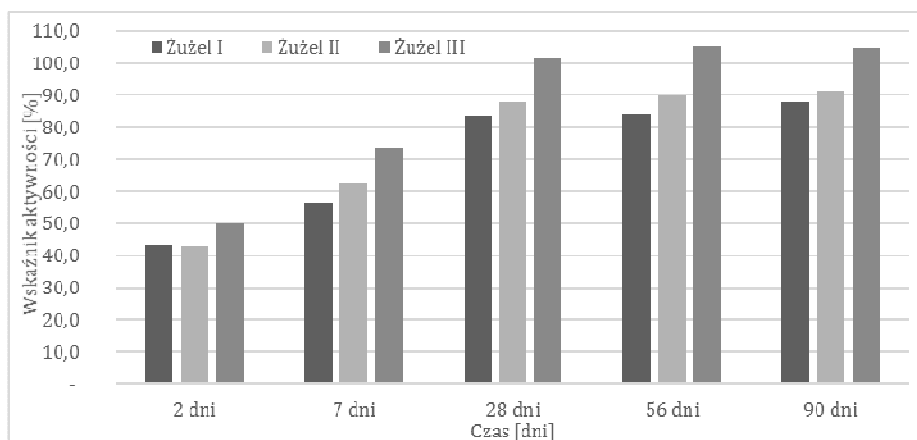
Właściwości wytrzymałościowe zapraw wykonanych na cemencie CEM I 42,5N SR/NA

Skład spoiwa	Powierzchnia właściwa żużla [cm ² /g]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po upływie				
		2 dni	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni
Cement (100%)	3360	25,7	41,4	54,8	63,8	66,4
Cement (50%) + żużel I (50%)	3480	11,1	23,3	45,8	53,6	58,3
Cement (50%) + żużel II (50%)	3690	11,0	25,8	48,2	57,4	60,5
Cement (50%) + żużel III (50%)	4035	12,8	30,4	55,8	67,0	69,6

Tabela 10

Wskaźniki aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych wykonanych na cemencie CEM I 42,5N SR5/NA

Rodzaj żużla	Powierzchnia właściwa żużla [cm ² /g]	Wskaźnik aktywności [%] po upływie				
		2 dni	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni
Żużel I	3600	43,2	56,3	83,6	84,0	87,8
Żużel II	4020	42,8	62,3	88,0	90,0	91,1
Żużel III	4710	49,8	73,4	101,8	105,0	104,8



Rys. 1. Wskaźniki aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych wykonanych na cemencie CEM I 42,5N SR5/NA

Tabela 11

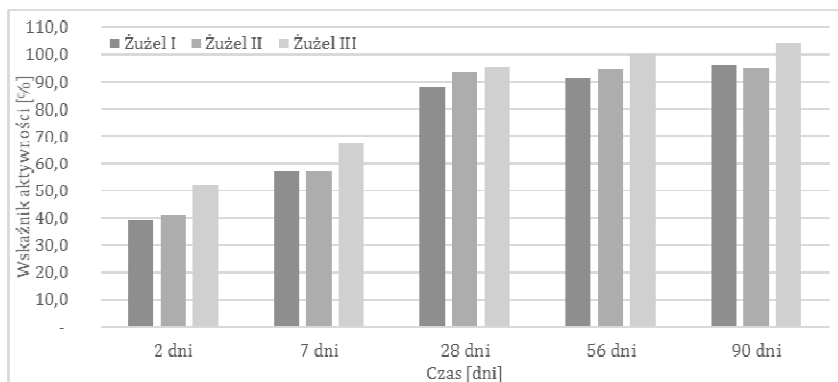
Właściwości wytrzymałościowe zapraw wykonanych na cemencie CEM I 42,5R NA

Skład spoiwa	Powierzchnia właściwa żużla [cm ² /g]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po upływie				
		2 dni	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni
Cement (100%)	3950	28,4	52,2	61,4	66,4	66,6
Cement (50%) + żużel I (50%)	3775	11,1	29,7	54,1	60,6	64,2
Cement (50%) + żużel II (50%)	3985	11,8	29,8	57,4	63,0	63,5
Cement (50%) + żużel III (50%)	4330	14,8	35,2	58,8	66,3	69,4

Tabela 12

Wskaźniki aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych wykonanych na cemencie CEM I 42,5R NA

Rodzaj żużla	Powierzchnia właściwa żużla [cm ² /g]	Wskaźnik aktywności [%] po upływie				
		2 dni	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni
Żużel I	3600	39,1	56,9	88,1	91,3	96,4
Żużel II	4020	41,6	57,1	93,5	94,9	95,4
Żużel III	4710	52,1	67,4	95,8	99,9	104,2



Rys. 2. Wskaźniki aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych wykonanych na cemencie CEM I 42,5R NA

Tabela 13

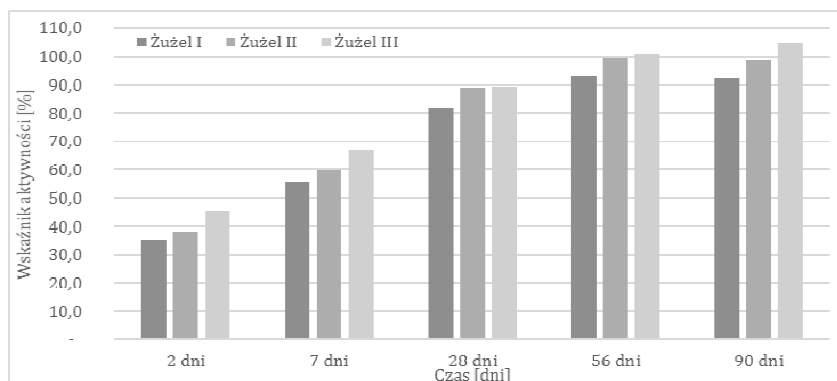
Właściwości wytrzymałościowe zapraw wykonanych na cemencie CEM I 42,5R

Skład spoiwa	Powierzchnia właściwa żużla [cm ² /g]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po upływie				
		2 dni	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni
Cement (100%)	3865	32,2	49,8	58,6	60,2	63,7
Cement (50%) + żużel I (50%)	3735	11,2	27,8	47,9	56,0	58,7
Cement (50%) + żużel II (50%)	3945	12,3	29,7	52,2	59,8	63,0
Cement (50%) + żużel III (50%)	4290	14,6	33,3	52,4	60,8	66,8

Tabela 14

Wskaźniki aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych wykonanych na cemencie CEM I 42,5R

Rodzaj żużla	Powierzchnia właściwa żużla [cm ² /g]	Wskaźnik aktywności [%] po upływie				
		2 dni	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni
Żużel I	3600	34,8	55,8	81,7	93,0	92,2
Żużel II	4020	38,2	59,6	89,1	99,3	98,9
Żużel III	4710	45,3	66,9	89,4	101,0	104,9



Rys. 3. Wskaźniki aktywności dla zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych wykonanych na cemencie CEM I 42,5R

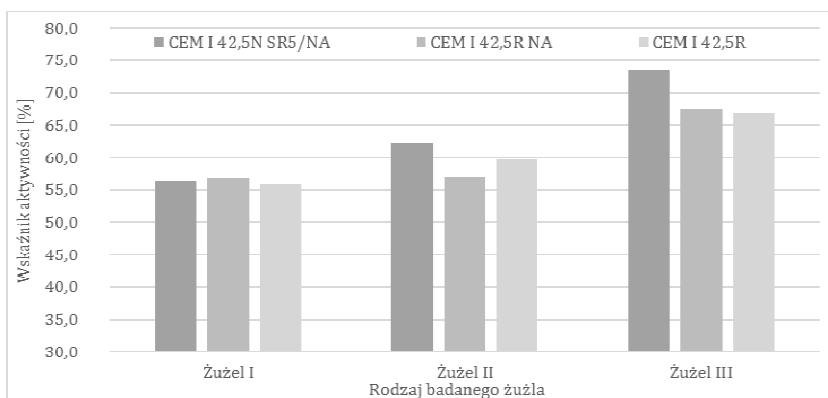
4. Omówienie wyników badań

Po przeanalizowaniu wyników badań stwierdzono, że wszystkie wielkości wskaźników aktywności, zarówno 7-dniowej, jak i 28-dniowej, są wyższe od minimalnych wielkości normowych (rys. 4 i 5) określonych w normie PN-EN 15167-1:2007 [21].

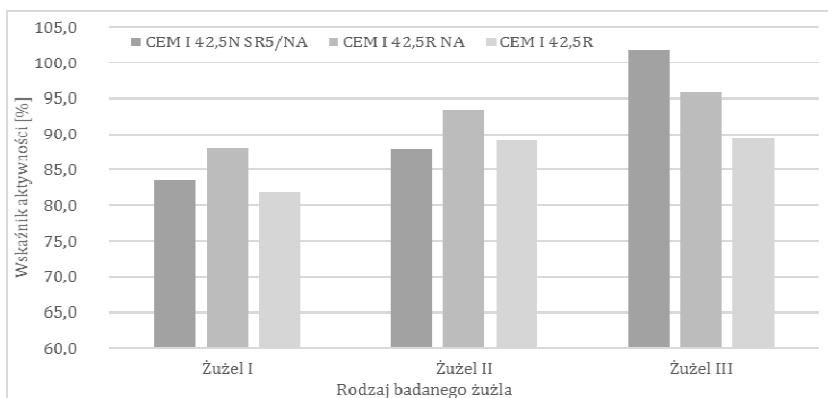
Stwierdzono również, że zmielone granulowane żużle wielkopiecowe charakteryzujące się wyższą powierzchnią właściwą (przemiałem) uzyskują wyższe wielkości wskaźników aktywności (żużel III). Różnice pomiędzy wskaźnikami aktywności uzyskanymi dla żużla I o powierzchni właściwej 3600 cm²/g a wskaźnikami aktywności dla żużla III o powierzchni właściwej 4710 cm²/g wynoszą od kilku do kilkunastu procent (rys. 4–6).

Ponadto zaobserwowano, że oprócz powierzchni właściwej na wielkość wskaźników aktywności wpływa skład chemiczny badanego żużla. Żużel III, posiadający najwyższe wskaźniki aktywności, charakteryzuje się wyższą zawartością: tlenku glinu (14,8% wag.) i tlenku magnezu (9,92% wag.) oraz niższą zawartością: tlenku krzemu (34,3% wag.) i tlenku wapnia (38,3% wag.) w stosunku do żużla I i II (tab. 7).

Na podstawie wyników badań zaobserwowano, że wskaźniki aktywności dla żużli od tego samego producenta (żużel I i żużel II) różnią się między sobą. Podstawową różnicą pomiędzy żużlami I i II jest powierzchnia właściwa, która dla żużla I wynosi 3600 cm²/g, a dla żużla II wynosi 4020 cm²/g. Żużel o większej powierzchni cechuje się wyższymi wskaźnikami aktywności (rys. 4–6). Różnice pomiędzy wielkościami wskaźników aktywności uzyskanych dla żużla I i żużla II wynoszą kilka procent, maksymalnie 7,3%.

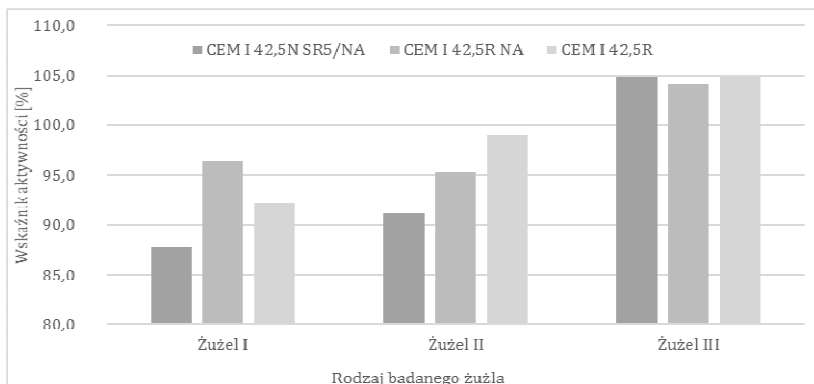


Rys. 4. Wskaźniki aktywności 7-dniowej zmielonych granulowanych żużli wielkopiecowych



Rys. 5. Wskaźniki aktywności 28-dniowej zmielonych granulowanych żużli wielkopiecowych

Na podstawie uzyskanych wyników badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości glinianu trójwapieniowego w składzie fazowym cementu zmniejszają się wskaźniki aktywności granulowanego żużla wielkopieczowego we wczesnych terminach badań (rys. 4). Najwyższe 7-dniowe wskaźniki aktywności uzyskano dla CEM I 42,5N SR5/NA, w którym zawartość fazy C₃A wynosiła 4,0%, a zawartość C₃S i C₂S wynosiła 78,41%. Natomiast najniższe 7-dniowe wskaźniki aktywności uzyskano dla CEM I 42,5R, w którym zawartość fazy C₃A wynosiła 9,1%, natomiast zawartość C₃S i C₂S wynosiła 72,43% (tab. 5).



Rys. 6. Wskaźniki aktywności 90-dniowej zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych

Na podstawie uzyskanych wyników badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości jonów krzemu w fazie szklistej w zmielonym granulowanym żużlu wielkopieczowym maleją jego wskaźniki aktywności (tab. 7). Żużle wielkopieczowe posiadające duże ilości krzemionki stają się mniej zasadowe, bardziej kwaśne z charakterem pucolanowym. Ponadto zauważono, że żużel wielkopieczowy III posiadający w swym składzie (fazie szklistej) większe ilości jonów wapnia i glinu charakteryzował się wyższą aktywnością (tab. 7).

Zaobserwowano również, że wraz ze wzrostem powierzchni właściwej zastosowanego cementu wzrastają wytrzymałości na ściskanie badanych spoiw cementowo-żużlowych (tab. 9–14). Najwyższe 28-dniowe wytrzymałości na ściskanie uzyskano na CEM I 42,5R NA, którego powierzchnia właściwa wynosiła 3950 cm²/g. Natomiast najniższe 28-dniowe wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla CEM I 42,5N SR5/NA, którego powierzchnia właściwa wynosiła 3360 cm²/g.

Dla żużla I i żużla II (żużle z tej samej partii różniące się powierzchnią właściwą) po 90 dniach dojrzewania uzyskano wskaźniki aktywności na poziomie 88–98%. Maksymalną różnicę pomiędzy wielkościami 90-dniowych wskaźników aktywności uzyskano na cemencie CEM I 42,5R, w którym zawartość fazy C₂S wynosiła 8,58%. Natomiast minimalną różnicę pomiędzy wielkościami 90-dniowych wskaźników aktywności uzyskano na cemencie CEM I 42,5R NA, w którym zawartość fazy C₂S wynosiła 11,84%. Na spoiwach cementowo-żużlowych wykonanych przy użyciu żużla III po 90-dniach dojrzewania uzyskano wskaźniki aktywności na poziomie 104–105%. Żużel III charakteryzował się: najwyższą powierzchnią właściwą (4710 cm²/g) oraz najwyższą sumą zawartością tlenu wapnia i tlenu glinu (53,1% wag.) w porównaniu do pozostałych żużli wielkopieczowych.

5. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że:

- 1) wraz ze wzrostem stopnia zmielenia granulowanego żużla wielkopieczowego zwiększa się jego aktywność (wskaźnik aktywności);
- 2) wraz ze wzrostem powierzchni właściwej stosowanego cementu wzrastają wskaźniki aktywności;

- 3) wskaźniki aktywności (aktywność) rosną wraz ze wzrostem zawartości tlenu wapnia i tlenu glinu w składzie (fazie szklistej) granulowanego żużla wielkopieczowego.

Literatura

- [1] Giergiczny Z., Dodatki mineralne w cemencie i betonie. Regulacje normowe w zakresie cementu i betonu, Kurs z zakresu technologii betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 10.05.2018 r.
- [2] Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J., Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji, Góraźdże Cement, Opole 2002.
- [3] Góraźdże Cement: Cement Kruszywo Beton w ofercie Grupy Góraźdże, Chorula 2016.
- [4] Neville A.M., Właściwości betonu, Wydanie IV, Polski Cement, Kraków 2000
- [5] Kurdowski W., Chemia cementu i betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2010.
- [6] Giergiczny Z., Cementy z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego Rodzaje, właściwości, zastosowania, Góraźdże Cement, Chorula 2012.
- [7] Janic A., Zmielony granulowany żużel wielkopieczowy jako dodatek typu II w składzie betonu – uwarunkowania normalizacyjne, XVII Konferencja Naukowa Doktorantów Wydziałów Budownictwa, Gliwice, maj 2017.
- [8] Stefańczyk B., Budownictwo ogólne, Tom I Materiały i wyroby budowlane, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 2005.
- [9] Góraźdże Cement: Granulowany żużel wielkopieczowy składnikiem cementu i spoiw drogowych, Chorula 2017.
- [10] PN-EN 206+A1:2016-12: Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [11] Osiecka E., Materiały budowlane, spoiwa mineralne, kruszywa, Oficyna Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.
- [12] Osiecka E., Wybrane zagadnienia z technologii mineralnych kompozytów budowlanych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
- [13] Durdziński P.T., Haha M.B., Bernal S.A., Outcomes of the Rilem Round Robin on degree of reaction of slag and fly ash in composite cements, International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering, 22 – 24 August 2016, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- [14] Deja J., Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Polski Biuletyn Ceramiczny, Ceramika Vol. 83, Kraków 2003.
- [15] Derdacka A., Małolepszy J., Aktywacja syntetycznych żużli alkaliarnymi, Cement-Wapno-Gips 1980, 8-9, 217-220.
- [16] Chen W., Hydration of Slag Cement Theory, Modeling and Application, Twente, 25 January 2007.
- [17] Chen W., Brouwers H.J.H., The hydration of slag, Part 2: reaction models for blended- cement, Journal of Materials Science 2007, 42(2), 444-464.
- [18] Deja J., Małolepszy J., Łagosz A., Odporność korozyjna spoiwa żużlowego aktywowanego alkaliarnymi zawierającymi hydrotermicznie aktywowany zaczyn żużlowy, Cement-Wapno-Beton 2003, 5, 246-250.
- [19] Janic A., Wpływ właściwości cementu na kształtowanie się wskaźnika aktywności zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, XVIII Konferencja Naukowa Doktorantów Wydziałów Budownictwa, Wisła, maj 2018.
- [20] Peukert S., Cementy powszechnego użytku i specjalne – podstawy produkcji, właściwości, zastosowania, Polski Cement, Kraków 2000.
- [21] PN-EN 15167-1:2007: Mielony granulowany żużel wielkopieczowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [22] PN-EN 197-1:2012: Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [23] PN-B-19707:2013-10: Cement. Cement specjalny – Skład, wymagania i kryteria zgodności.
- [24] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.

The influence of physico-chemical properties of ground granulated blast furnace slag on the shaping of the activity index

ABSTRACT:

The aim of this article is to present the relationship between physical and chemical properties and activity index for ground granulated blast-furnace slags. In the publication, special attention was paid to the differences and dependencies occurring in the chemical compositions and specific surfaces of the blast furnace slag investigated.

KEYWORDS:

activity index; blast furnace slag