

Wpływ stosowanie pyłów by-passowych na właściwości spoiw wieloskładnikowych z granulowanym żużlem wielkopiecowym

INFLUENCE OF CEMENT BY-PASS DUST ON THE PROPERTIES
OF MULTI-COMPONENT BINDERS WITH GRANULATED
BLAST FURNACE SLAG

Streszczenie

Istotnym czynnikiem wpływającym na produkcję spoiw mineralnych jest spełnianie wymogów wynikających z konieczności ochrony środowiska. Wymogiem takim jest zwłaszcza zmniejszanie emisji CO₂ do atmosfery. Źródłem jego znacznej emisji jest proces produkcji klinkieru, będącego podstawowym składnikiem cementów portlandzkich. Podczas produkcji klinkieru, w nowoczesnych instalacjach piecowych powstają również pyły odpadowe – cementowe pyły by-passowe (CBPD), które należy zagospodarować. Technologia produkcji cementu pozwala jednak na zastępowanie nawet znacznych ilości klinkieru przez produkty uboczne i odpadowe pochodzące z różnych gałęzi przemysłu. W tym celu popularnie wykorzystywany jest granulowany żużel wielkopiecowy (GBFS) posiadający utajone właściwości hydrauliczne. Można je też dodatkowo aktywować poprzez użycie materiałów o silnych właściwościach alkalicznych, do których można zaliczyć pyły CBPD. Pyły te w celu zagospodarowania zwykle dodaje się do cementu w niewielkich ilościach. Na bazie granulowanego żużla wielkopiecowego i alkalicznych aktywatorów można też produkować bezklinkierowe spoiwa aktywowane alkalicznie.

W niniejszym artykule przedstawiono wpływ stosowania pyłów CBPD na właściwości spoiwa cementowo-żużłowego i aktywowanego alkalicznie spoiwa żużłowo-popiołowego. Obiektem badań było spoiwo cementowe o stosunku zawartości cementu do żużla wynoszącym 1:1. W spoiwie tym następnie 50% żużla było zastępowane pyłem CBPD. W badaniach wykorzystano dwa pyły CBPD, różniące się składem chemicznym i uziarnieniem. Przebadano też bezcementowe spoiwo aktywowane alkalicznie będące mieszką granulowanego żużla wielkopiecowego i krzemionkowego popiołu lotnego w stosunku 4:1. W tym spoiwie również 25% jego składu zastąpiono wybranym pyłem CBPD. Zbadano podstawowe właściwości technologiczne zapraw wykonanych z tych spoiw, konsystencje oraz wytrzymałość na zginanie i ściskanie. Określono również techniką dyfrakcji rentgenowskiej skład fazowy wybranych zaczynów. Stwierdzono, że zastępo-

wanie granulowanego żużla wielkopieczowego pyłem CBPD wpływa na zmniejszenie 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie zaprawy niezależnie od rodzaju spoiwa i pyłu. Wpływ na konsystencje i wytrzymałość na zginanie może być różny i jest on szczególnie duży w przypadku spoiwa aktywowanego alkalicznie. Z uwagi na to uznano zastosowanie pyłu CBPD do produkcji spoi aktywowanych alkalicznie za bardziej perspektywiczne.

Abstract

Meeting the demands coming from the need to safeguard the environment has a significant impact on the manufacture of mineral binders. The decrease of CO₂ emissions to the atmosphere is, in particular, such requirement. The process of making clinker, the primary ingredient in Portland cements, is the source of its substantial emission. Cement by-pass dust (CBPD), which must be handled, is another byproduct of this process. Cement production technology allows for substituting significant amounts of clinker for waste products and byproducts from other industries, such as granulated blast furnace slag (GBFS). The latent hydraulic properties of granulated blast furnace slag can be activated via materials with strong alkaline characteristics, such as CBPD. This dust is usually added to cement in small amounts for waste management. GBFS and alkaline activators can also be the basis for producing alkaline-activated clinker-free binders.

This article presents the effect of CBPD on the properties of cement-slag and alkali-activated slag-ash binders. The subject of this study was a cement binder with a cement-to-slag ratio of 1:1. Fifty per cent of the slag was then replaced with two types of CBPD having different chemical compositions and particle sizes. Tests were also performed on a cement-free, alkali-activated binder as a mixture of granulated blast furnace slag and siliceous fly ash in an 4:1 ratio. In this binder, 25% of its composition was then replaced with a selected CBPD type. Basic technological properties of the mortars made from these binders were investigated, as were their consistency, flexural and compressive strength. An X-ray diffraction technique was used to study the phase composition of selected pastes. It was found that replacing granular blast furnace slag with CBPD reduces the 28-day compressive strength of the mortar independently of the type of binder and dust. The influence on consistency and flexural strength can vary and is particularly high in the case of alkali-activated binders. These findings demonstrate that applying CBPD to produce alkali-activated binders is a more promising solution.

1. Wstęp

Cement portlandzki jest spoiwem szeroko stosowanym, zwłaszcza w technologii betonu, będącym najpopularniejszym materiałem budowlanym [1,2]. Obecnie o produkcji i sprzedaży cementu nie decydują jedynie jego właściwości wpływające na cechy gotowych wyrobów, ich wytrzymałość i trwałość, ale również wpływ jaki jego produkcja wywiera na środowisko. Podczas produkcji klinkieru cementowego, w wyniku dekarbonatyzacji surowca węglanowego oraz w wyniku spalania paliw w piecu cementowym wydzielane są znaczną ilość CO_2 , będącego gazem cieplarnianym. Najprostszym środkiem pozwalającym na redukcję jego emisji, jest ograniczenie zużycia klinkieru do produkcji cementu, co można wykonać stosując dodatki mineralne [3]. Tym samym w Unii Europejskiej odchodzi się od produkcji czystych cementów portlandzkich CEM I na rzecz innych, zawierających dodatki, często będące produktami ubocznymi z innych gałęzi przemysłu. Stanowi to dodatkową zaletę. Trwają prace nad opracowaniem nowych klas cementu, powalających na zastosowanie większych ilości wybranych dodatków mineralnych lub na wykorzystanie mielonego betonu [4, 5]. Obecnie, wg normy PN-EN 197-1 [6] największy stopień zastąpienia klinkieru można uzyskać w cementach hutniczych, w CEM III/C aż 95% klinkieru może być zastąpione przez granulowany żużel wielkopiecowy (GBFS – ang. Granulated Blast Furnace Slag). Stosowanie dodatków mineralnych w cemencie, oprócz tego, że jest korzystne dla środowiska, pozwala też uzyskać spoiwa o właściwościach nieraz korzystniejszych niż te posiadane przez CEM I. Przykładowo stosowanie pyłu krzemionkowego pozwala na uzyskanie bardzo wysokiej wytrzymałości na ściskanie [1,7]. Dodatki mineralne, zgodnie z normą PN-EN 206 [8], można stosować też w formie dodatków do betonu. W tym przypadku dodatkiem, którego można stosować najwięcej jest również granulowany żużel wielkopiecowy.

Granulowany żużel wielkopiecowy to najważniejszy dodatek hydrauliczny stosowany w technologii cementu [1,9,10]. Powstaje on jako produkt uboczny w procesie wytapiania surowki żelaza w wielkim piecu, w wyniku gwałtownego chłodzenia płynnego żużla wodą. Posiada on utajone właściwości hydrauliczne, co oznacza, że w celu zapoczątkowania procesu wiązania i twardnienia, należy użyć odpowiedniego aktywatora, którym może być na przykład cement, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub Na_2SiO_3 [1]. Zasadniczo żużle aktywuje się za pomocą alkaliów, albo siarczanów. Produkty hydratacji żużli aktywowanych tymi sposobami można rozróżnić, po tym, że podczas aktywacji alkalicznej może się pojawić C_4AH_{13} i uwodniony gelenit C_2ASH_x , a podczas aktywacji chemicznej siarczanami ettringit i wodorotlenek glinu [1,11]. Cementy hutnicze, w porównaniu z cementami portlandzkimi charakteryzują się wydłużonym czasem wiązania oraz narastania wytrzymałości, przy czym ich wytrzymałość po dłuższym czasie (90 dni), może być wyższa od wytrzymałości cementu portlandzkiego [1,3,9,11]. Betony na bazie cementu z dodatkiem GBFS w porównaniu do wykonanych z cementu portlandzkiego, charakteryzują się wyższą względną wytrzymałością na rozciąganie i zginanie w stosunku do wytrzymałości na ściskanie [11]. Co istotne, cechują się one niskim ciepłem hydratacji oraz korzystnymi właściwościami reologicznymi [12]. Posiadają one też podwyższoną odpornością na agresję chemiczną, siarczanową i chlorkową [13], co jest wynikiem uzyskania szczelniejszej mikrostruktury na skutek powstania większej ilości fazy C-S-H i C-A-S-H oraz ograniczenia zawartości portlandytu. Takie betony w celu zapewnienia odpowiedniej mrozoodporności muszą być jednak odpowiednio napowietrzane [14,15]. Równocześnie przez to, że w wyniku hydratacji cementu hutniczego wytwarza się znacząco mniej portlandytu niż w przypadku hydratacji CEM I, mogą być one mniej odporne na karbonatyzację, gdyż inne fazy

cementowe mogą szybciej reagować z CO_2 [16]. Dzięki wcześniej opisanym właściwościom cementy zawierające GBFS są pożądane w różnych technologiach betonowych. Jako przykład można podać technologie betonów masywnych, w której spoiwo cementowe winno podczas wiązania generować jak najmniej ciepła [17].

Granulowane żużle wielkopiecowe znajdują też zastosowanie w technologii bezcementowych spoiw aktywowanych alkalicznie, tzw. geopolimerów [18,19]. W takich spoiwach żużel może być jedynym składnikiem [20-22], ale często jest łączony z innymi materiałami glinokrzemianowymi [23,24], przykładowo z popiołem lotnym (FA). W porównaniu z cementem portlandzkim spoiwa z aktywowanego żużla wielkopiecowego posiadają mogą wiele zalet. Są nimi, wyższa wytrzymałość mechaniczna, która również szybko przyrasta, niższe ciepło hydratacji, większa odporność na agresję chemiczną i oddziaływanie mrozu, tworzenie szczelniejszej strefy zączyn-kruszywo. Ich użytkowanie może też stwarzać pewne problemy związane ze zbyt szybkim wiązaniem, dużym skurczem, narażeniem na ekspansję wywołaną reakcją alkalia-kruszywo, powstawaniem wykwitów solnych i powstawaniem mikrospękań w późniejszym okresie. Wady te można częściowo niwelować poprzez odpowiedni dobór aktywatora oraz mieszanie żużla z innymi materiałami, na przykład, dodając popiół lotny krzemionkowy można regulować czas wiązania [25].

Zastosowanie granulowanych żużli wielkopiecowych jako istotnego składnika spoiw mineralnych może być znacząco limitowane z powodu ich jakości i dostępności na rynku. Podstawowym produktem hut stali, w których powstają jest stal, a nie GBFS. Tym samym podczas produkcji stali nie przykłada się aż takiej uwagi do jakości uzyskiwanych żużli. Kiedyś granulowany żużel wielkopiecowy był uznawany za materiał odpadowy, ale m. in. z uwagi na znalezienie zastosowania w technologii materiałów wiążących został uznany za produkt uboczny. Dostępne na rynku żużle nie są jednakowo wartościowe. Ważnym parametrem charakteryzującym je i decydującym o ich właściwościach hydraulicznych jest skład mineralny, a w szczególności zawartość fazy szklistej [1,26]. Może się ona znacząco wahać w zakresie od 60 do 100%. Mając na uwadze wygaszanie pieców w hutach, można więc stwierdzić, że podaż najwartościowszych GBFS, o wysokiej zawartości fazy szklistej może w najbliższych latach być znacząco ograniczona i nie zaspokoić zapotrzebowania rynku. W roku 2019, w Polsce na wyprodukowanie 14 097 500 ton cementu zużyto aż 1 939 388 ton żużla wielkopiecowego. By zaspokoić potrzeby m. in. przemysłu cementowego prowadzone są liczne badania nad znalezieniem alternatywnych dodatków mineralnych do produkcji spoiw mineralnych i betonu [27]. Rozważane są też możliwości pozyskiwania syntetycznego żużla z materiałów odpadowych o zbliżonym składzie chemicznym [28-30]. W tym celu Woltron et Al. [30] zaproponowali wykorzystanie wytwarzanych w cementowniach pyłów z instalacji pieców cementowych, klasycznych CKD (ang. Cement Kiln Dust) lub pochodzących z instalacji by-passu, CBPD (ang. Cement By-Pass Dust) [31,32]. Takie rozwiązanie pozwoliłoby na uzyskiwanie żużla o pożądanym składzie na miejscu, w cementowni.

Rozpatrując problem stosowania granulowanych żużli wielkopiecowych, pyły odpadowe pozyskiwane w trakcie produkcji klinkieru cementu portlandzkiego, mogą być istotne również z innych powodów. Zawierają one w swym składzie znaczne ilości substancji alkalicznych, związki potasu, sodu oraz wolne wapno. Zwłaszcza pyły z instalacji by-pasu, której podstawowym przeznaczeniem jest usuwanie z pieca cementowego chloru, mogą zawierać znaczne ilości potasu, gdyż zasadniczym związkiem chloru powstającym w piecu jest chlorek potasu – sylwin. Jego usuwanie jest istotnym problemem, gdyż sublimując w wymiennikach ciepła może on zakłócać pracę całej instalacji pieca. Na

skutek coraz popularniejszego stosowania paliw alternatywnych (w 2019 roku 69% ciepła uzyskanego w polskich piecach cementowych powstało w wyniku ich spalania [33]) do pieców cementowych wprowadzane są coraz większe ilości chloru, co wymusiło jego usuwanie poprzez zastosowanie instalacji by-passu. Za pomocą takiej instalacji nie można jednak selektywnie usuwać chlorku potasu z pieca cementowego. W wyniku bocznikowania z pieca usuwana jest również część materiału wprowadzanego do pieca. Usuwane są fazy surowców, które nie uległy jeszcze przemianie termicznej oraz fazy klinkierowe powstające w temperaturach panujących na zimnym końcu pieca (belit) i wolne wapno. Tym samym tracona jest część z masy surowców wprowadzonej do instalacji.

Z uwagi na to, że pyły CBPD mogą zawierać znaczne ilości rozpuszczalnych alkaliów i wolne wapno, występując w spoiwie mogą potencjalnie pełnić funkcję aktywatora dla innych składników spoiwa, w tym granulowanego żużla wielkopieczowego. Khater [34] do aktywacji żużli jako jedynego aktywatora używał pyłów by-passowych, dzięki czemu uzyskał zaczyn o wytrzymałości 11 MPa. Zawierając belit i wolne wapno pyły te same mogą wykazywać pewne właściwości wiążące [30], tym samym potencjalnie mogą zastępować inne składniki spoiwa, takie jak cement czy żużel. Zwykle ich użycie jest jednak limitowane przez ograniczenia dotyczące maksymalnej zawartości chloru [1,6]. Limity zawartości chloru są jednak związane jedynie ze spoiwami cementowymi. W przypadku spoiw aktywowanych alkalicznie brakuje obecnie wystarczającej ilości badań stwierdzających czy należy je zachować. Gdy zawartość chlorków w spoiwie nie jest istotna, zastępowanie granulowanego żużla wielkopieczowego, którego dostępność na rynku może być ograniczona poprzez dodatek pyłu by-passowego może być dwójako korzystna. Spoiwa takie znajdują zastosowanie do stabilizacji gruntu [35-38] i jest to obecnie najpopularniejszy sposób zagospodarowania CBPD [39]. Do innych sposobów jego zagospodarowania należy stabilizacja odpadów, dodawanie do cementu (zwykle ok. 3% z uwagi na limit zawartości chloru), czy rekultywacja terenów kopalni. W rozwiązaniach tych można stosować zarówno spoiwa cementowe jak i bezcementowe spoiwa aktywowane alkalicznie.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie badań nad wpływem znacznego (25%) dodatku pyłów by-passowych na zawierające żużel spoiwo cementowe i bezcementowe. W przypadku spoiwa cementowo-żużlowo-pyłowego wykorzystano dwa pyły o odmiennej charakterystyce chemicznej, różniące się znacznie zawartością wolnego wapnia i sylwiniu. Postępowanie takie podyktowane było faktem, że pyły CBPD jako materiały odpadowe mogą cechować się znacznymi różnicami składu, a przez to innymi właściwościami. Jako spoiwa bezcementowe wykonano mieszanki żużlowo-popiołowo-pyłowe. Zdecydowano się na dodanie popiołu, z uwagi na jego potencjalnie korzystny wpływ na cechy spoiwa. W tym przypadku wykorzystano jedynie pył CBPD o wyższej zawartości chlorku potasu, mającego pełnić funkcję potencjalnego aktywatora granulowanego żużla wielkopieczowego.

2. Materiały i metody badań

Do badań spoiw wieloskładnikowych zastosowano materiały pozyskane z polskich zakładów, cement CEM I 42,5R, granulowany żużel wielkopieczowy, popiół lotny oraz pyły by-passowe z dwóch różnych instalacji. Skład chemiczny użytych materiałów przedstawiono w tabeli 1, a skład fazowy ukazano na dyfraktogramach na rysunku 1. Ponadto na rysunku

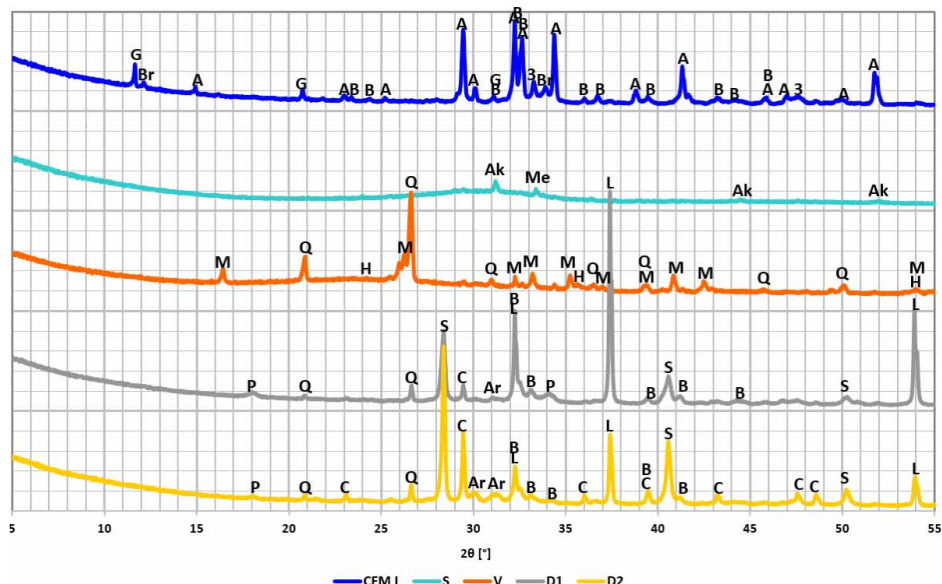
2 przedstawiono porównanie rozkładu wielkości ziaren obu dodatków mineralnych i pyłów by-passowych. Do wykonania zapraw użyto piasku normowego CEN PN-EN 196-1.

Tab. 1. Skład chemiczny zastosowanych materiałów (% masy)

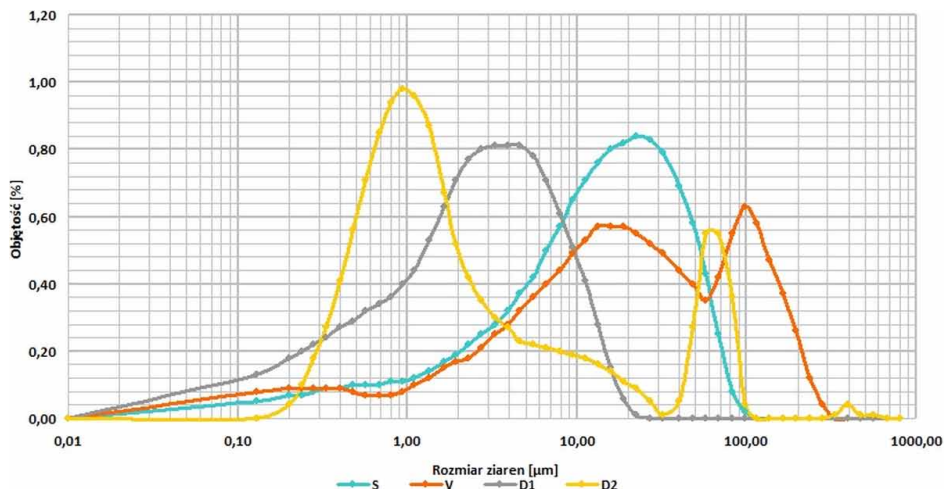
Materiał	Cement CEM I 42,5R	Granulowany żużel wielkopiecowy (GBFS)	Popiół lotny (FA)	Pył CBPD 1	Pył CBPD 2
symbol	C	S	V	D1	D2
SiO ₂	26,67	39,04	51,11	15,44	15,20
Al ₂ O ₃	4,60	7,61	24,83	3,42	3,75
Fe ₂ O ₃	3,15	0,70	6,90	1,77	1,73
CaO	62,35	41,56	3,68	52,17	45,00
MgO	2,19	7,85	2,22	1,31	0,92
Na ₂ O	0,18	0,39	0,97	4,22	0,54
K ₂ O	1,02	0,52	2,51	6,03	14,24
Na ₂ O _{eq}	0,85	0,73	2,62	8,19	8,71
Cl	0,070	-	-	3,53	9,54
SO ₃	3,18	1,82	0,34	1,65	6,06
LOI	-	0,04	4,12	14,40	22,67

Porównując oba pyły CBPD widoczne są różnice w zawartościach głównych składników. Na dyfraktogramie D1 najintensywniejsze refleksy pochodzą od wolnego wapna, natomiast w D2 od sylwiniu, z czym związana jest większa zawartość potasu i chloru w tym pyłe. Pył ten zawiera więcej siarczanów, w tym wyraźniej wykrywanego arkanitu, również będącego źródłem potasu. Z uwagi na obecność chlorku potasu straty prażenia w obu pyłach są większe niż w innych surowcach. Zawartość Na₂O_{eq} jednak zarówno dla pyłu D1 i D2 jest zbliżona z uwagi na większą zawartość sodu w D1. Skład fazowy granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego można uznać za typowy dla tych materiałów [40]. Na dyfraktogramie GBFS i FA odpowiednio w zakresie kątów 2θ od 23 do 37° i od 18 do 55° widoczne są podniesienia tła świadczące o obecności substancji amorficznych. Prócz nich widać refleksy od substancji krystalicznych, przede wszystkim merwinitu i akermanitu występujących w GBFS oraz kwarcu i mulitu w FA.

Porównując uziarnienia granulowanego żużla wielkopiecowego, popiołu lotnego i pyłów by-passowych widać, że pyły cechują się generalnie drobniejszym uziarnieniem. W przypadku D2 uziarnienie jest niejednorodne i poza ziarnami o wielkości, w zakresie od 0,15 do 30 μm widoczne są ziarna o wielkości 30 do 100 μm i od 300 do 600 μm, mogące być aglomeratami. Tworzeniem się aglomeratów można w tym pyłe tłumaczyć całkowity brak ziaren mniejszych od 0,15 μm.



Rys. 1. Dyfraktogramy składników badanych spoiw wieloskładnikowych: 3 – glinian trójwapienny, A – alit, Ak – akermanit, Ar – arkanit, B – belit, Br – brownmilleryt, C – kalcyt, G – gips, H – hematyt, L – wolne wapno, M – mullit, Me – merwinityt, Q – kwarc, P – portlandyt, S – sylwin.



Rys. 2. Różniczkowy rozkład wielkości ziaren granulowanego żużla wielkopieczowego, popiołu lotnego i pyłów by-passowych.

Mieszając cement, GBFS i pyły CBPD wykonano trójskładnikowe spoiwa cementowo-żużlowo-pyłowe. Spoiwa te posłużyły do wykonania zaczynów i zapraw normowych o stałym współczynniku $w/s = 0,5$ [39]. Analogicznie, stosując GBFS, popiół lotny i pył D2 wykonano bezcementowe spoiwa trójskładnikowe, żużlowo-popiołowo-pyłowe. Pył D2 został wybrany do tego badania z uwagi na większą zawartość alkaliów, które potencjal-

nie mogą wywołać aktywację GBFS. Dodatkowo jako aktywatora wiązania użyto w tym badaniu sodowego szkła wodnego, o stosunku molowym mieszczącym się między 1,6, a 2,6, w którym substancja czysta występuje w ilości od 35 do 43%, a resztę stanowi woda. Zaprawy bezzementowe wykonano poprzez dodanie 65 g aktywatora rozpuszczonego w 225 g wody, do 450 g uprzednio przygotowanego spoiwa (stosunek fazy płynnej do stałej wyniósł 0,64), a następnie postępowano zgodnie z procedurą wykonania zaprawy normowej wg PN-EN 196-1 [41].

Spojwa do badań uzyskano poprzez zmieszanie wymienionych materiałów zgodnie z proporcjami przedstawionymi w tabeli 2.

Tab. 2. Skład suchych spoiw [% masy]

Material Próbka	Cement CEM I 42,5R	Granulowany żużel wielkopieczowy	Popiół lotny	CBPD 1	CBPD 2
C	100	0	0	0	0
CS	50	50	0	0	0
CSD1	50	25	0	25	0
CSD2	50	25	0	0	25
SV	0	80	20	0	0
SVD2	0	60	15	0	25

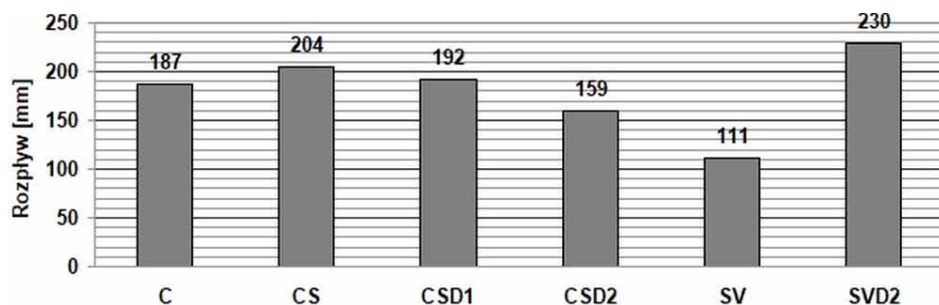
Po wykonaniu zapraw określono ich konsystencje metodą stolika rozplywu wg PN-EN 1015-3 [42]. Następnie dla zaprawy z każdego spoiwa zaformowano po trzy beleczki o wymiarach 4×4×16 cm, które po 72 godzinach rozformowano. Beleczki zapraw były przechowywane przez 25 dni w wodzie o stałej temperaturze 20 °C po czym zmierzono ich wytrzymałość na zginanie i ściskanie zgodnie z PN-EN 196-1 [41] i PN-EN 1015-11 [43]. Równocześnie z wykonaniem zapraw sporządzono analogiczne zaczyny ze spoiw wieloskładnikowych. Po wymieszaniu wszystkich składników w foliowych woreczkach po 3 dniach były one zalewane wodą w celu pielęgnacji i odstawiane na kolejne 25 dni. Po tym okresie pobierano próbki zaczynów i po zmieleniu badano ich skład fazowy metodą dyfraktometrii rentgenowskiej przy pomocy dyfraktometru Empyrean. Interpretacje otrzymanych dyfraktogramów w zakresie kątów 2θ od 5 do 55° wykonano w programie HighScore Plus z wykorzystaniem bazy danych ICDD PDF-2 na 2023 rok.

3. Wyniki badań

Zestawienie wyników badań konsystencji zostało przedstawione na rysunku 3. Pokazują one, że największy rozplyw dla próbek zawierających cement osiąga próbka CS, bez dodatku CBPD, w której 50% cementu zastąpiono GBFS. Zastąpienie żużla w spoiwie cementowo-żużlowym przez jakikolwiek CBPD wpływa na zmniejszenie płynności mieszanki, co potwierdza wcześniejsze badania [37,44,45]. Należy zaznaczyć, że większy wpływ na ograniczenie rozplywu wywołuje pył D2 niż D1 – odpowiednio rozplyw jest mniejszy od rozplywu zaprawy CS o 45 i 12 mm. Można to tłumaczyć m. in. odmiennym uziarnieniem obydwóch pyłów (Rys. 2.). W D1 najliczniejszą frakcję stanowią ziarna 0,8÷11,0 μm, a w D2 0,11÷4 μm. Można zauważyć, że rozplyw mieszanki CSD1 mimo tego, że jest

mniejszy niż rozplyw mieszanki CS, to jednak wciąż jest większy od rozplywu zaprawy, w której spoiwem był tylko cement portlandzki.

W przypadku spoiwa bezcementowego wpływ dodatku D2 jest odmienny i wywołuje znaczne zwiększenie rozplywu o 119 mm. Co istotne, rozplyw bezcementowego spoiwa SV, w którym zastosowano najwięcej GBSF, jest najmniejszy ze wszystkich zbadanych, mimo tego, że sumaryczna ilość wody zarobowej i pochodzącej z płynnego aktywatora jest znacznie większa niż zawartość wody w zaprawach ze spoiwem zawierającym cement. W przypadku spoiw cementowych, co potwierdzają niniejsze badania, dodatek żuźła zwiększa płynność, ale stosując sam żuźel z dodatkiem 15% popiołu lotnego krzemionkowego otrzymuje się mieszankę o niewielkiej płynności. W pewnym stopniu za zmniejszenie rozplywu może być odpowiedzialna obecność popiołu lotnego [46], wymaga to jednak dalszych badań. Podczas przygotowania zaprawy SV zauważono, że jej konsystencja ulega szybkim zmianą już na etapie mieszania, co skutkuje zmniejszeniem płynności.



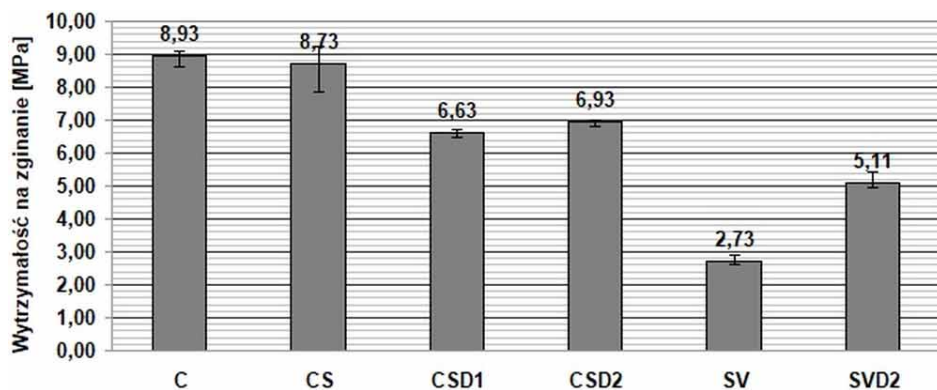
Rys. 3. Konsystencja świeżych zapraw.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono odpowiednio wyniki badania 28-dniowej wytrzymałości na zginanie i ściskanie wykonanych zapraw. Wyniki badania na zginanie uzyskano w rezultacie uśrednienia wyników zginania trzech próbek, a wyniki wytrzymałości na ściskanie poprzez uśrednienia wyników ze ściskania sześciu próbek. W przypadku próbek cementowych widać, że wprowadzenie obydwóch CBPD powoduje znaczące zmniejszenie zarówno wytrzymałości na zginanie jak i na ściskanie. Ich obecność jest główną przyczyną spadku wytrzymałości na zginanie, na którą obecność GBFS ma stosunkowo nieznaczny wpływ. W przypadku wytrzymałości na ściskanie obecność granulowanego żuźła wielkopiecowego również powoduje jej znaczący spadek. Jest on największy gdy równocześnie stosuje się GBFS i pył D2. Potwierdza to wcześniejsze badania, w których CBPD nie okazały się być skutecznym aktywatorem hydratacji granulowanego żuźła wielkopiecowego [32]. Uzyskane zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do próbki cementowej jest znacznie większe niż w badaniach Shubbar et Al. [44].

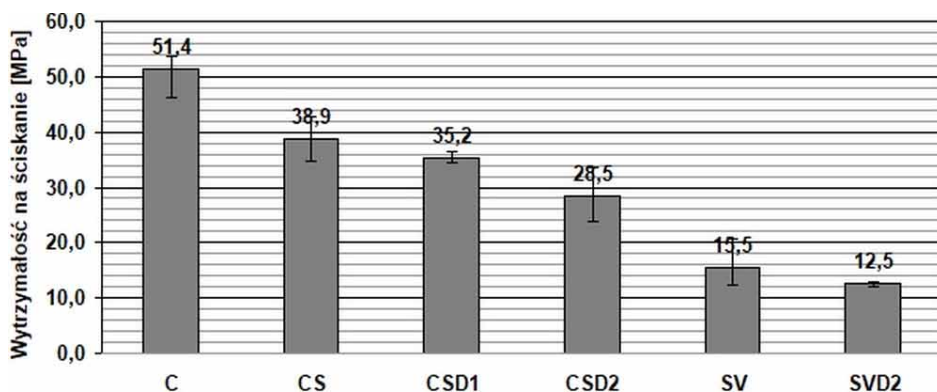
W przypadku przebadanych zapraw bezcementowych, aktywowanych szkłem wodnym, wytrzymałości są wyraźnie niższe niż w przypadku zapraw na bazie cementu. Zastosowanie pyłu D2 również w tym wypadku spowodowało 12% zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie. Uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie są zbliżone do tych uzyskane przez Konsta-Gdoutos i Shah [40] w przypadku pyłu o niskiej zawartości wolnego wapna i rozpuszczanych alkaliów. Wyniki te są znacząco mniejsze niż te uzyskane w podobnych badaniach przez Procházka et Al. [46], ale większe niż te dla spoiwa pyłowo-popiołowego badanego przez Wang et Al. [47]. Na wytrzymałość na ściskanie

istotny wpływ wykazuje też rodzaj, ilość zastosowanego aktywatora i warunki aktywacji. Z uwagi na to można stwierdzić, że zastosowanie samego szkła wodnego i dojrzewania w próbek w temperaturze 20 °C mogło spowodować uzyskanie niskich wytrzymałości.

Wytrzymałość na zginanie zapraw bezzementowych, podobnie jak płynność, znacząco wzrosła o 94% gdy zastosowano dodatek pyłu CBPD. Wzrost ten można tłumaczyć tym, że w wyniku uzyskania zaprawy o płynniejszej konsystencji, a przez to o lepszej urabialności wykonano bardziej jednorodne próbki o lepszym stopniu zagęszczenia. Znajduje to potwierdzenie w rozrzucie wyników uzyskanych dla wytrzymałości na ściskanie zaprawy SV i SVD2, który wyniósł odpowiednio 5,30 i 0,43 MPa.



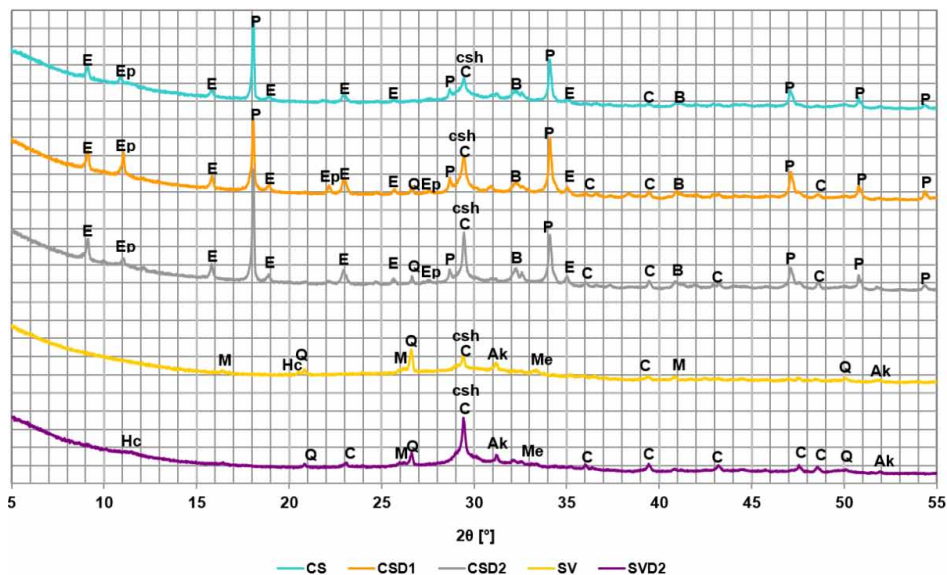
Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie zapraw z różnym udziałem GBFS i CBPD



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z różnym udziałem GBFS i CBPD

Skład fazowy 28-dniowych zaczynów wykonanych ze spoiw wieloskładnikowych, uzyskany metodą dyfraktometrii rentgenowskiej pokazano na rysunku 6. W przypadku zaczynów zawierających cement najintensywniejsze refleksy uzyskano od portlandytu, mogącego powstawać w wyniku hydratacji faz klinkierowych oraz wolnego wapna. W zaczynach bezzementowych, mimo obecności wolnego wapna w pyłe D2, portlandyt nie został wykryty. W tych próbkach najintensywniejsze refleksy odnotowano dla kąta 2θ wynoszącego 26,7 i 29,5°. Pierwszy z nich pochodzi od kwarcu, którego źródłem jest

przede wszystkim popiół lotny krzemionkowy i w mniejszej części pył CBPD (Rys. 1.). Na drugi składają się sygnały pochodzące od fazy C-S-H, będącej podstawowym produktem powstającym w wyniku wiązania spoiwa cementowego i aktywowanego alkalicznie, oraz od kalcytu [38, 44]. Kalcyt w badanych próbkach może powstawać w wyniku karbonatyzacji, ale jest też wprowadzany jako składnik pyłu D2, czym tłumaczy się największą intensywność refleksu 29,5° w próbkach CSD2 i SVD2. Refleks ten u podstawy jest rozmyty, co może świadczyć o częściowo nanokrystalicznym charakterze wykrywanej fazy.



Rys. 6. Dyfraktogramy zaczynów ze spoiw wieloskładnikowych: Ak – akermanit, B – belit, C – kalcyt, csh – faza C-S-H, E – etryngit, Ep – uwodnione glinokrzemiany wapnia, Hc – hydrokalcyt, M – mullit, Me – merwinit, P – portlandyt.

W zaczynach cementowych wykryto refleksy pochodzące od uwodnionych glinokrzemianów wapnia o strukturze zbliżonej do epidotu, które mogą powstawać obok fazy C-S-H w obecności GBFS [48]. Jako produkt hydratacji cementu wyraźne refleksy dawał też etryngit. W przypadku zaczynów bezcementowych nie wykryto etryngitu, mimo tego, że w analogicznych pracach często jest on podawany jako jeden z podstawowych produktów wiązania spoiwa GBFS-CBPD [38,40,47,49]. Z tego względu stwierdzono, że w wyniku badania spoiwa SVD2, otrzymano zaczyn o składzie fazowym bardziej zbliżonym do tego przedstawianego przez Sultan et Al.[25], czy Ahmed et Al [50]. W zaczynach SV i SVD2 wykryto też pojedyncze, słabe refleksy mogące pochodzić od hydrokalcytu.

Zarówno w zaczynach cementowych jak i bezcementowych wykrywane są refleksy pochodzące od faz obecnych w składnikach badanych spoiw, które nie ulegają, lub uległy tylko częściowo przereagowaniu. Poza kwarcem i kalcytem, należą do nich belit, mullit, merwinit i akermanit. W trakcie hydratacji zanikły m. in. refleksy pochodzące od alitu, brownmillerytu, gipsu i wolnego wapna [1,31].

4. Podsumowanie

Zastosowanie dużej (25% masy spoiwa) ilości pyłów by-passowych do wytworzenia spoiwa cementowo-żużlowo-pyłowego wiąże się ze znaczącym pogorszeniem jego właściwości. Zmniejszeniu ulegają zarówno płynność mieszanki oraz wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Właściwości zastosowanego pyłu są istotne z uwagi na skalę wywołanego jego wprowadzeniem spadku parametrów zaprawy. W wyniku przeprowadzonych badań, stwierdzono, że pył D1, cechujący się grubszym uziarnieniem, bez aglomeratów, większą zawartością wolnego wapna i mniejszą chlorku potasu nie wpływa tak niekorzystanie na właściwości zaprawy jak pył D2. Ze względu na powyższe uwagi oraz obecność w CBPD znacznych ilości chloru i siarki, taki sposób ich wykorzystania w spoiwach cementowych można uznać za mało efektywny.

Zastosowanie pyłów by-passowych do produkcji spoiw aktywowanych alkalicznie można uznać za bardziej perspektywiczne. Wprowadzając go do tego spoiwa również stwierdzono niewielki spadek wytrzymałości na ściskanie, ale płynność świeżej mieszanki i wytrzymałość na zginanie uległy znacznemu zwiększeniu. Ponadto analizując rozrzut wyników stwierdzono, że uzyskano mieszankę bardziej jednorodną, co może być wynikiem posiadania przez nią lepszej urabialności.

Badając skład fazowy zarówno zaczynów cementowych jak i aktywowanych alkalicznie, za podstawowy produkt hydratacji można uznać fazę C-S-H, charakteryzującą się głównym refleksem dla kąta $2\theta \approx 29,5^\circ$. Wprowadzając pyły CBPD refleks ten może ulec sztucznemu zawyżeniu z uwagi na wprowadzenie kalcytu, posiadającego głównym refleksem w tym samym miejscu.

Mając na uwadze istotny wpływ jaki wywierają sposób i warunki aktywacji na właściwości spoiw aktywowanych alkalicznie, aby w pełni określić możliwości zastosowania CBPD do ich produkcji, planuje się przeprowadzenie dalszych badań. W ich trakcie uwzględni się wpływ zmiennej zawartości wybranego aktywatora, wody, oraz warunków dojrzewania na właściwości spoiwa żużlowo-popiołowo-pyłowego. Zbadany też będzie wpływ zastosowania pyłów by-passowych z granulowanym żużlem wielkopieczowym i popiołem lotnym w innych kompozycjach.

Literatura

- [1] W. Kurdowski. *Chemia Cementu i Betonu*, SPC, Kraków 2010.
- [2] Y. Zhao, M. Yu, Y. Xiang, F. Kong, L. Li. A sustainability comparison between green concretes and traditional concrete using an emergy ternary diagram, *J. Clean. Prod.* 256, 2020.
- [3] M. Wieczorek, P. Pichniarczyk. Wpływ zmiennej zawartości popiołu lotnego krzemionkowego do granulowanego żużla wielkopieczowego na właściwości cementu [w] *Monografie technologii betonu*, Konferencja Dni Betonu 2021, Wisła 2021.
- [4] Z. Giergiczny, A. Golda, M. Batóg, K. Synowiec. Zmiany w normalizacji cementu i betonu a problematyka emisyjności, *Inżynieria i Budownictwo* 78, 2022, 384-388.
- [5] K. Kalinowska-Wichrowska, E. Pawluczuk. Nowoczesna metoda recyklingu betonu. *Budownictwo, Technologia, Architektura* 88, 2019, s. 64-66.
- [6] PN-EN 197-1:2012 Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [7] J. Jasiczak, A. Wdowska, T. Rudnicki. *Betony ultrawysokowartościowe – właściwości, technologie, zastosowanie*, Polski Cement, Kraków 2008.
- [8] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton -- Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność.
- [9] A. M. Neville. *Właściwości betonu*, SPC, Kraków 2012.

- [10] W. Brylicki. *Technologia budowlanych materiałów wiążących 2: Cement*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1983.
- [11] S. Peurkert. *Cementy powszechnego użytku i specjalne*, Polski Cement, Kraków 2000.
- [12] A. Paszkowski, K. Ślusarczyk, D. Kozłowski, P. Jędrzejak. Czynniki kształtujące właściwości reologiczne mieszanki betonowej przeznaczonej do pali wierconych [w] *Monografie technologii betonu*, Konferencja Dni Betonu 2021, Wisła 2021.
- [13] K. Sisomphon, O. Copuroglu, A.L.A. Fraaij. Development of blast furnace slag mixtures against frost salt attack, *Cem. Conr. Comp.* 32, 2010, s 630-638
- [14] J. Wawrzyńczyk, A. Molendowska, T. Juszczyk. Determining k-Value with Regard to Freeze-Thaw Resistance of Concretes Containing GGBS. *Materials* 11, 2018.
- [15] J. Wawrzyńczyk, A. Molendowska, A. Klak. Effect of Ground Granulated Blast Furnace Slag and Polymer Microspheres on Impermeability and Freeze-thaw Resistance of Concrete [w] *Procedia Eng., WMCAUS 2016*, Praga 2016.
- [16] M. Lech, T. Juszczyk, J. Wawrzyńczyk. A study on carbonation epth prediction for concrete made with GBFS cement and FA addition, *Structure and Environment* 2022, s. 1-10.
- [17] W. Kiernożycki, *Betonowe konstrukcje masywne*, Polski Cement, Kraków 2003.
- [18] J. Davidovits, *Geopolymer, chemistry and applications*, Geopolymer Institute 2020.
- [19] S. Grzeszczyk. Prawda o geopolimerach. *Cement Wapno Beton* 26, 2021, s. 101-108.
- [20] T. Piotrowski, P. Prochoń. Influence of water to solid ratio on mechanical properties of GBFS-based geopolymer foam concrete [w] *MATEC Web Conf., MATBUD'2018*, Kraków 2018.
- [21] J.I. Escalante-Garcia, A.F. Fuentes, A. Gorokhovskiy, P.E. Fraire-Luna, G. Mendoza-Suarez, *Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis*. *J. Am.Ceram* 86, 2003, s. 2148-2153.
- [22] A. Fernández-Jiménez. J.G. Palomo, F. Puertas. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Res.* 29. 1999, s 1313-1321.
- [23] P. Nath, P.K. Sarker, V.B. Rangan, *Early Age Properties of Low-calcium Fly Ash Geopolymer Concrete Suitable for Ambient Curing* [w] *Procedia Eng.,EACEF-5*, Surabaya 2015.
- [24] M. Petri. Alkalicznie aktywowane kompozytowe spoiwa mineralne. *Granica kontaktowa pomiędzy stałą a stwardniałym zaczynem. Kompozyty* 10, 2010, s. 276-281.
- [25] M.E. Sultan, S.A. Abo-El-Enein, A.Z. Sayed, T.M. El-Sokkary, H.A. Hammd. Incorporation of cement bypass flue dust in fly ash and blast furnace slag-based geopolymer. *Case Stud. Constr. Mater.* 8, 2018, s. 315-322.
- [26] T. Baran, P. Francuz, A. Skawińska, A. Tkocz. Kształowanie właściwości cementów żuźlowych z dodatkiem granulowanego żuźła wielkopiecowego o różnej zawartości fazy szklistej. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 31, 2017.
- [27] K.S. Al-Jabri, R.A. Taha, A. Al-Hashmi, A.S. Al-Harthy: Effect of copper slag and cement by-pass dust addition on mechanical properties of concentrate, *Constr. Build. Mat.* 20, 2006, s 322-331.
- [28] F. Bullerjahn, M. Meringskötter, Synthetic granulated blast furnace-like slag from bauxite residue smelting and its use in multi-component Portland composite cement. *J. Clean. Prod.* 329, 2021.
- [29] M. Rodríguez-Galán, B. Alonso-Fariñas, F.M. Baena-Moreno, C. Leiva, B. Navarrete, L.F. Vilches. Synthetic Slag Production Method Based on a Solid Waste Mix Vitrification for the Manufacturing of Slag-Cement. *Materials* 12, 2019.
- [30] G. Woltron, C. Potocan R. Tessadri: Synthetic slag production – applications in the cement industry [w] *1st Global Slag Conference*, Düsseldorf 2005.
- [31] P. Czapik, J. Zapala-Slaweta, Z. Owsiak, P. Stepień. Hydration of cement by-pass dust. *Constr. Build. Mat.* 231, 2020.
- [32] S. Strzyżek, A. Gonet, P. Czapik. Kształowanie właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających za pomocą pyłów cementowych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* 26, 2009, s. 345-354.
- [33] 2022 – *INFORMATO R SPC – Przemysł Cementowy w liczbach*.
- [34] H.M. Khater. Hybrid slag geopolymer composites with durable characteristics activated by cement kiln dust. *Constr. Build. Mat.* 228, 2019.
- [35] Ł. Skotnicki, J. Kuźniewski, A. Szydło. Research on the Properties of Mineral-Cement Emulsion Mixtures Using Recycled Road Pavement Materials. *Materials* 14, 2021.
- [36] A.M. Ghrair, N. Louzi. Recycling of cement kiln dust from cement plants to improve mechanical properties of road pavement base course. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty* 19, 2020, s. 199-210.
- [37] Z. Owsiak, P. Czapik, J. Zapala-Slaweta. Properties of a Three-Component Mineral Road Binder for Deep-Cold Recycling Technology. *Materials* 13, 2020.
- [38] M. Heikal, M.E. Zaki, A. Alshammari. Preparation and Characterization of an Eco-Friendly Binder from Alkali-Activated Aluminosilicate Solid Industrial Wastes Containing CKD and GGBS. *J. Mater. Civ. Eng.* 30, 2018

- [39] W.S. Adaska, D.H. Taubert. Beneficial Uses of Cement Kiln Dust. In Proceedings [w] 2008 IEEE Cement Industry Technical Conference Record, Miami 2008.
- [40] M.S. Konsta-Gdoutos, S.P. Shah. Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag. *Cem. Concr. Res.* 33, 2003, s. 1269-1276.
- [41] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [42] PN-EN 1015-3:2000 Metody badań zapraw do murów -- Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu).
- [43] PN-EN 1015-11:2020-04 Metody badań zapraw do murów -- Część 11: Określenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie stwardniałej zaprawy.
- [44] A.A. Shubbar, H. Jafer, M. Abdulredha, Z.S. AL-Khafaji, M.S. Nasr, Z. Al Masoodi, M. Sadique, Properties of cement mortar incorporated high volume fraction of GGBFS and CKD from 1 day to 550 days. *J. Build. Eng.* 30, 2020.
- [45] S. Stryczek, A. Gonet, R. Wiśniowski, M. Sadłos. Wpływ koncentracji pyłów cementowych z Cementowni Rudniki na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* 26, 2009, s. 355-367.
- [46] L. Procházka, J. Boháčová, B. Vojvodíková. Effect of Admixtures on Durability and Physical-Mechanical Properties of Alkali-Activated Materials. *Materials* 15, 2022.
- [47] K. Wang, S.P. Shah, A. Mishulovich. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders. *Cem. Concr. Res.* 34, 2004, 299-309.
- [48] D.C. Sekhar, S. Nayak. SEM and XRD investigations on lithomargic clay stabilized using granulated blast furnace slag and cement. *Int. J. Geotech. Eng.* 13, 2019.
- [49] P. Chaunsali, S. Peethamparan. Influence of the composition of cement kiln dust on its interaction with fly ash and slag. *Cem. Concr. Res.* 54, 2013, s. 106-113.
- [50] D.A. Ahmed, S.M. Ragai, S.H. Abdallah. Hydration Characteristics And Leaching Behavior of Different Mixes Of Slag Based – Geopolymer Cement In Presence Of Heavy Metals. *Egypt. J. Chem.* 66, 2023, s. 37-48.