

mgr inż. Martyna Nieświec¹⁾

Stan wiedzy dotyczącej wykorzystania żużla miedziowego w kompozytach cementowych

State of knowledge on the use of copper slag in cement composites

DOI: 10.15199/33.2023.05.07

Streszczenie. Artykuł dotyczy wykorzystania żużla miedziowego w kompozytach cementowych, który jest produktem ubocznym wytopu miedzi. Pomimo rosnącego zainteresowania tym tematem, nadal brakuje odpowiednich badań właściwości świeżej zaprawy i mieszanek z wykorzystaniem kruszyw pomiedziowych, głównie zawartości powietrza i gęstości. Wśród badań stwardniałego betonu i zapraw brakuje rzetelnych informacji o wpływie kruszywa pomiedziowego na nasiąkliwość, mrozoodporność, skurcz oraz mikrostrukturę. Dodatkowo większość prac bazuje na zastąpieniu cementu lub kruszywa drobnego, pomijając zastąpienie kruszywa grubego. W artykule podkreślono ograniczenia i możliwości oraz określono luki badawcze. Skupienie się na nich może mieć kluczowe znaczenie w przypadku dalszych badań w Polsce, która jest w czołówce państw o największych zasobach miedzi.

Słowa kluczowe: żużel pomiedziowy; mieszanka betonowa; beton; zaprawa cementowa.

Abstract. The article is about the use of copper slag, which is a by-product of copper smelting, in cement composites. Despite the fact that the interest in this direction of research is growing, there is still a lack of adequate research on the properties of the fresh mortar and concrete mixes with the use of copper slag aggregates, mainly on the air content and density. Among the tests of hardened concrete and mortars, there is no reliable information about the influence of copper aggregate on their water absorption, frost resistance, shrinkage and microstructure. In addition, most of the works focus on the replacement of cement or fine aggregate, omitting the replacement of coarse aggregate. This paper highlighted limitations and opportunities and identified some research gaps. Focusing on them might be of key importance for further research activity in Poland, as it is among the countries with the largest copper resources.

Keywords: copper slag; concrete mix; concrete; cement mortar.

Miedź jest jednym z trzech najbardziej użytecznych metali na świecie. Tylko 20% tego surowca pochodzi z recyklingu, a pozostała część z przemysłu wydobywczego. Produktem ubocznym wytopu miedzi jest żużel pomiedziowy, który powstaje w ilości ok. 2,2 t żużla/t produkcji miedzi. Pozyskuje się go w trakcie procesu wytopienia miedzi w piecach, w formie płynnej (1200 – 1300°C) i wylewa na skarpy, gdzie kilka miesięcy stygnie. Następnie jest rozbijany oraz kruszony, w wyniku czego otrzymuje się kruszywo pomiedziowe [1]. Materiał ten stanowią w większości składniki skałotwórcze, a składem chemicznym upodabnia się do bazaltu lub gabra. Na świecie wytwarza się rocznie ok. 33 mln t kruszywa pomiedziowego, z czego aż milion w polskim przemyśle miedziowym [1, 2]. Na fotografi

pokazano kruszywo z żużla miedziowego różnych frakcji. Utylizacja i odzysk żużla zależą od jego rodzaju oraz metody chłodzenia. Ma on wiele korzystnych właściwości, m.in. doskonałe parametry akustyczne oraz dobrą odporność na ścieranie [3]. Jest wykorzystywany jako ścierniwo do czyszczenia metodą strumieniowo-ścierną oraz wykonywania nawierzchni asfaltowych i betonowych [4]. Mimo tego produkcja przewyższa popyt i większość materiału jest składowana jako

odpad, co generuje problemy ekologiczne. W ostatnich latach zwiększa się zainteresowanie wykorzystaniem żużla pomiedziowego jako zamiennika cementu oraz kruszywa w zaprawach i mieszankach betonowych. Wynika to m.in. z braku kruszywa drobnego, który np. w Japonii jest już bardzo duży i wielu badaczy szuka zamienników [5].

Żużel pomiedziowy charakteryzuje się jednak dużą promieniotwórczością naturalną (wskaźnik $f_1 = 1,2 \div 2,5$ Bq/kg,



Kruszywo pomiedziowe różnej frakcji: a) 0/5,6; b) 5,6/8; c) 0/22
Copper aggregate of various fractions: a) 0/5,6; b) 5,6/8; c) 0/22

¹⁾ Politechnika Wroclawska, Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego; martyna.nieswiec@pwr.edu.pl

a wskaźnik $f_2 = 240 \div 490$ Bq/kg), co jest powodem ograniczonego zastosowania tego materiału.

W artykule zaprezentowano przegląd literatury dotyczącej wykorzystania żużła pomiedziowego jako zamiennika cementu oraz kruszywa w kompozytach cementowych. Podkreślono ograniczenia i możliwości oraz określono luki badawcze. Na podstawie tych ostatnich zaproponowano kilka nowych kierunków badań. Skupienie się na nich może mieć kluczowe znaczenie w Polsce, ponieważ jest ona w czołówce państw mających największe zasoby miedzi [6].

Wyniki przeglądu literatury

W celu zobrazowania, jakie było zainteresowanie badaczy wykorzystaniem miedzi w zaprawach oraz mieszankach betonowych w ciągu ostatnich 15 lat, przeanalizowano publikacje zawierające słowa „copper slag”, „copper slag & concrete”, „copper slag & mortar”, „copper slag & concrete & mortar” w międzynarodowej bazie ScienceDirect Elsevier. Wyniki pokazano na rysunku.

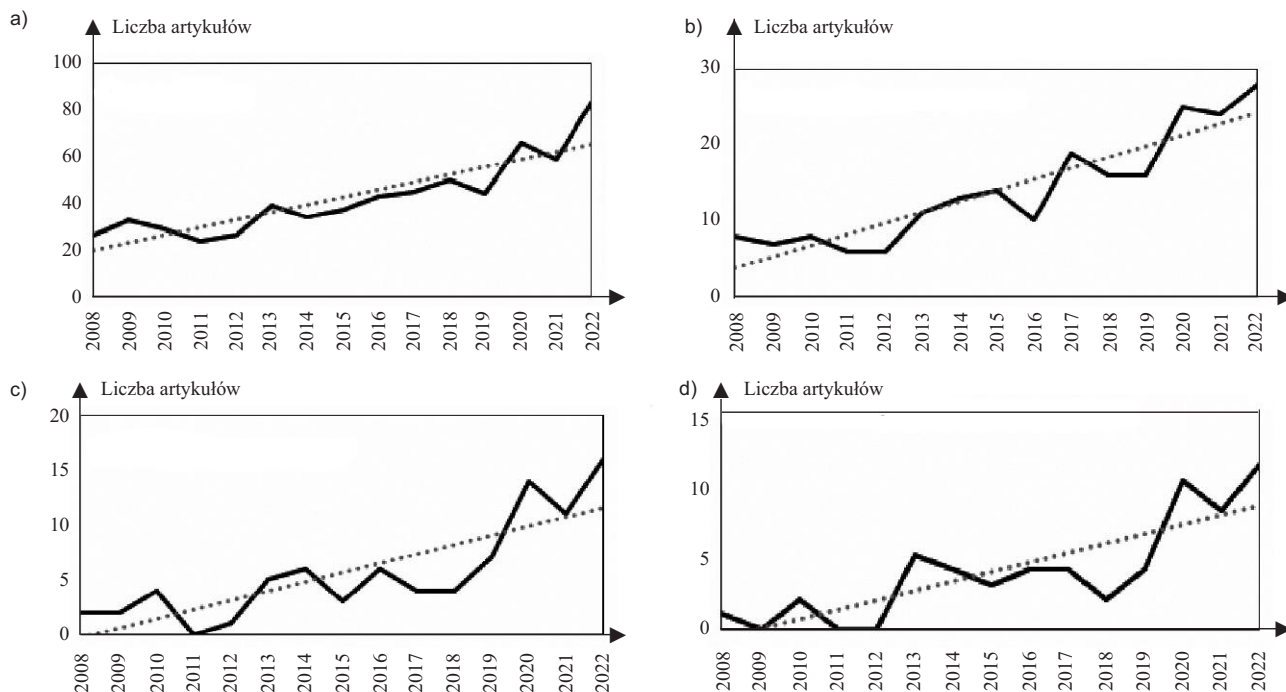
Największe zainteresowanie badaczy można zauważyć w przypadku żużła pomiedziowego (*copper slag*). Liczba artykułów od 15 lat ma tendencję rosnącą, co potwierdza ciągły wzrost zainteresowania badaniem żużła pomiedziowego, szczególnie w ostatnich kilku latach. Przy kombinacji słów liczba wyszukiwanych artykułów jest znacznie mniejsza, ale zachowuje trend rosnący. Stwierdziłam, że w ciągu ostatnich 15 lat pojawiło się ponaddwukrotnie więcej artykułów zawierających słowa „copper slag & concrete” niż „copper slag & mortar”.

Wpływ zastosowania kruszywa z żużła pomiedziowego na właściwości świeżej mieszanki betonowej. Tabela 1 pokazuje, że zastąpienie kruszywa drobnego żużłem pomiedziowym ma pozytywny wpływ na urabialność zaprawy oraz mieszanki betonowej, ale zwiększa zjawisko segregacji i bleedingu oraz opóźnia czas wiązania. Nadmierny bleeding jest przypisywany szklistej powierzchni żużła [8], z kolei na urabialność i płynność mieszanki wpływa jego mała wodozadržność i nasiąkliwość [7, 11]. Więcej badaczy skupia się na badaniu właściwości stwardnia-

go kompozytu niż świeżej mieszanki betonowej. Wśród przeanalizowanych prac badawczych znaleziono tylko pojedyncze badania zawartości powietrza oraz określenia gęstości objętościowej i na ich podstawie nie można jednoznacznie określić, jaki wpływ ma zamiana składników zaprawy lub mieszanki betonowej.

Wpływ zastosowania kruszywa z żużła pomiedziowego na właściwości mechaniczne stwardniałych próbek.

Analizując dane z tabeli 2, stwierdzono, że wraz z zastępowaniem cementu oraz kruszywa drobnego żużłem pomiedziowym zwiększa się gęstość betonu oraz wytrzymałość na rozciąganie. W przypadku substytucji kruszywa zaobserwowano również zmniejszenie absorpcji wody. Nie można jednoznacznie określić wpływu substytucji na wytrzymałość na zginanie z powodu rozbieżnych wyników. W przeanalizowanych pracach znaleziono tylko pojedyncze informacje o wpływie zastosowania żużłu pomiedziowego na nasiąkliwość, być może dlatego, że charakteryzuje się on małą nasiąkliwością, co ma przełożenie na nasiąkliwość kompozytów cementowych. Podobnie jest z liczbą prac bada-



Liczba artykułów w bazie ScienceDirect Elsevier zawierających słowa: a) copper slag; b) copper slag & concrete; c) copper slag & mortar; d) copper slag & mortar & concrete (dane z 27.11.2022 r.)

The number of ScienceDirect Elsevier articles that contain words: a) copper slag; b) copper slag & concrete; c) copper slag & mortar; d) copper slag & mortar & concrete (date 7.11.2022)

Tabela 1. Wpływ użycia żużla pomiedziowego jako zamiennika cementu i kruszywa w zaprawach oraz mieszankach betonowych na właściwości reologiczne świeżej mieszanki

Table 1. Effect of using copper slag aggregates as a substitute for cement and aggregate in mortars and concrete mixes on the rheological properties of the fresh mix

Opis	Właściwość	Rezultat	Źródło powołań
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 10, 20, 40, 50, 60, 80 i 100% w mieszance betonowej	urabialność	wraz ze zwiększeniem zawartości żużla następuje znaczne zwiększenie urabialności. Dodatkowo w mieszankach, gdzie zastąpiono kruszywo drobnym żużlem w ilości 80 i 100%, obserwowano segregację i bleeding mieszanki	[7]
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 10, 20, 30, 40, 50, 60% w mieszance betonowej		wraz ze zwiększeniem zawartości żużla następuje zwiększenie urabialności. Maksymalny opad stożka uzyskano w przypadku zastąpienia 60%	[8]
Zwiększenie kruszywa drobnego żużlem w ilości 20, 40, 60, 80, 100% w mieszance betonowej		zastąpienie w 20 i 80% pogarsza urabialność, w pozostałych przypadkach polepsza się	[9]
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 20, 40, 60, 80 i 100% w zaprawie oraz mieszance betonowej	konsystencja	urabialność była zadowalająca, zaobserwowano minimalny bleeding	[10]
Zastąpienie kruszywa żużlem w ilości 25, 50, 75 i 100% w mieszance betonowej		dodanie żużla pomiedziowego zwiększa płynność mieszanki betonowej	[11]
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w mieszance betonowej		bleeding	dodanie żużla powoduje nadmierny bleeding
Zastąpienie kruszywa żużlem w ilości 25, 50, 75 i 100% w mieszance betonowej	czas wiązania	zaobserwowano opóźnienie czasu wiązania mieszanki z żużlem, który w niektórych przypadkach wyniósł ponad tydzień	[12]
	gęstość	zwiększanie ilości żużla pomiedziowego powoduje zwiększenie gęstości mieszanki	[11]
zawartość powietrza	zastąpienie kruszywa powoduje nieznaczne zwiększenie zawartości powietrza w mieszance betonowej.		
Zastąpienie cementu żużlem w ilości 2,5; 5; 7,5 i 10% w zaprawie	czas wiązania	w przypadku każdego zastąpienia cementu wydłuża się początkowy i końcowy czas wiązania	[13]

Tabela 2. Wpływ użycia żużla pomiedziowego jako zamiennika cementu i kruszywa w mieszankach betonowych na właściwości stwardniałych kompozytów

Table 2. Effect of the use of copper slag as a substitute for cement and aggregate in concrete mixes on the properties of hardened composites

Opis	Właściwość	Rezultat	Źródło powołań
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 10, 20, 40, 50, 60, 80 i 100%	gęstość	wraz ze zwiększeniem ilości żużla następuje nieznaczne zwiększenie gęstości betonu	[7]
	absorpcja wody	zastąpienie do 40% powoduje zmniejszenie absorpcji wody	
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 20, 40, 60, 80, 100%	wytrzymałość na rozciąganie	wszystkie próbki uzyskały większą wytrzymałość	[9]
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 10, 20, 40, 50, 60, 80 i 100%		wszystkie próbki uzyskały większą wytrzymałość	[7]
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 10, 20, 30, 40, 50, 60%	wytrzymałość na zginanie	wszystkie próbki uzyskały mniejszą wytrzymałość	[7]
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 10, 20, 30, 40, 50, 60%		wytrzymałość po 7 i 28 dniach zwiększyła się, a w przypadku wytrzymałości trzydniowej zastąpienie 10% spowodowało zmniejszenie wytrzymałości. Największy wzrost uzyskano przy zastąpieniu 40%	[8]
Zastąpienie kruszywa drobnego żużlem w ilości 20, 40, 60, 80, 100%	mrozo-odporność	wszystkie próbki uzyskały większą wytrzymałość	[9]
Zastąpienie kruszywa żużlem w ilości 25, 50, 75 i 100%		betony z żużlem wykazują nieznaczny spadek wytrzymałości na ściskanie po 150 cyklach zamrażania i rozmrażania	[11]
Zastąpienie kruszywa żużlem w ilości 25, 50, 75 i 100%	niaśklliwość	niaśklliwość betonu jest mniejsza, jednak różnice są niewielkie i mieszczą się w granicach błędów pomiarowych	[11]
	gęstość	gęstość stwardniałego betonu zwiększyła się	[14]
Zastąpienie cementu żużlem w ilości 20% dla mieszank o w/c 0,4; 0,5 oraz 0,6	wytrzymałość na rozciąganie	wytrzymałość zwiększyła się wraz z dodaniem żużla w przypadku wszystkich współczynników w/c.	

ających mrozoodporność, na wyniki której ma wpływ czas pielęgnacji. Nie znaleziono badań skurczu oraz analizy mikrostruktury betonu. Najwięcej prac naukowych opisuje wyniki badań wytrzymałości na ściskanie. Zestawiono je w tabeli 3. Natomiast tabela 4 prezentuje wpływ zamiany cementu kruszywem pomiedziowym na wytrzymałość na ściskanie po 1, 3, 7, 28 oraz 90 dniach dojrzewania.

Zastąpienie kruszywa drobnego kruszywem pomiedziowym powoduje na ogół zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zapraw, w przeciwieństwie do zastąpienia cementu, który powoduje jej zmniejszenie. Wpływ na właściwości żużla jako zamiennika cementu ma nie tylko sposób uzyskania kruszywa, ale również stopień zmielenia oraz aktywność pucolanowa [14]. Substytucja kruszywa drobnego w mieszance betonowej do 60% ma pozytywny wpływ na wytrzymałość na ściskanie betonu, podobnie jak substytucja cementu, jednak dopiero po kilku dniach. Większość prac badawczych skupia się na określeniu wytrzymałości na ściskanie po 7 oraz 28 dniach. Znacznie mniej określa wpływ na wczesną i długotrwałą wytrzymałość.

Podsumowanie

Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że:

- zainteresowanie badaczy żużlem pomiedziowym oraz jego wykorzystaniem w kompozytach cementowych na przestrzeni ostatnich 15 lat ciągle rośnie, szczególnie w ostatnich kilku latach;
- zastąpienie kruszywa drobnego żużlem pomiedziowym korzystnie wpływa na wytrzymałość na ściskanie zapraw i betonów, szczególnie w przypadku zastąpienia 60% kruszyw w mieszance;
- większość prac bazuje na zastąpieniu żużlem pomiedziowym cementu lub kruszywa drobnego. Wśród dostępnej literatury tylko jedna praca dotyczyła zastąpienia kruszywa grubego;
- trudno jednoznacznie określić, jak zamiana cementu kruszywem pomiedziowym wpływa na wytrzymałość na ściskanie betonu (z powodu niewystarczającej liczby badań);

Tabela 3. Wpływ użycia żużla pomiedziowego jako zamiennika kruszywa drobnego w zaprawach i mieszankach betonowych na wytrzymałość na ściskanie

Table 3. Effect of using copper slag as a substitute for fine aggregate in mortar and concrete mixes for compressive strength

Rodzaj substytucji	Procent zastąpienia [%]	Wytrzymałość na ściskanie po:					Źródło powołania
		3 dniach	7 dniach	28 dniach	56 dniach	90 dniach	
Zastąpienie żużlem kruszywa drobnego w zaprawie	20						[7]
	40						
	50						
	60						
	80						
	100						
Zastąpienie żużlem kruszywa drobnego w mieszance betonowej	10				-	-	[8]
	20				-	-	
	30				-	-	
	40				-	-	
	50				-	-	
	60				-	-	
Zastąpienie żużlem kruszywa drobnego w mieszance betonowej	20	-			-	-	[7]
	40	-			-	-	
	50	-			-	-	
	60	-			-	-	
	80	-			-	-	
	100	-			-	-	
Zastąpienie żużlem kruszywa drobnego w mieszance betonowej	20	-	-		-	-	[9]
	40	-	-		-	-	
	60	-	-		-	-	
	80	-	-		-	-	
	100	-	-		-	-	
	25	-			-	-	
Zastąpienie żużlem kruszywa drobnego w mieszance betonowej	50	-			-	-	[11]
	75	-			-	-	
	100	-			-	-	

Tabela 4. Wpływ użycia żużla pomiedziowego jako zamiennika cementu w zaprawach i mieszankach betonowych na wytrzymałość na ściskanie

Table 4. Effect of the use of copper slag as a cement replacement in mortars and concrete mixes on compressive strength

Rodzaj substytucji	Procent zastąpienia [%]	Wytrzymałość na ściskanie po:					Źródło powołania
		1 dniu	3 dniach	7 dniach	28 dniach	90 dniach	
Zastąpienie żużlem cementu w zaprawie	2,5			-			[13]
	5			-			
	7,5			-			
	10			-			
Zastąpienie żużlem cementu w mieszance betonowej	5		-				[15]
	10		-				
	15		-				
	5	-	-			-	

■ zwiększenie wytrzymałości na ściskanie ■ zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie
 □ wytrzymałość na ściskanie nie uległa zmianie □ wytrzymałość na ściskanie nie była badana

• wśród badań stwardniałego betonu i zapraw brakuje rzetelnych informacji o wpływie kruszywa pomiedziowego na skurcz oraz analizy mikrostruktury betonu.

Fot. autor

Literatura

[1] Duszyński A, Jasiński W, Pryga-Szulc A. Ocena i wykorzystanie kruszywa z pomiedziowego żużla granulowanego do mieszanek gruntowo-kruszywowych. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego. 2017.

[2] Sankh AC, et al. Recent trends in replacement of natural sand with different alternatives. Proceedings of the International Conference on Advances in Engineering and Technology. 2014.

[3] Gorai B, Jana RK. Characteristics and utilisation of copper slag – a review. Resources, conservation and recycling. 2003; 39.4: 299 – 313.

[4] Magdalinović S, et al. The effect of smelting and granulation on some properties of smelter slag. Mining and Metallurgy Engineering Bor. 2018; 1-2: 69 – 78.

[5] Ayano T, Sakata K. Durability of concrete with copper slag fine aggregate. 5th International CanMET/ACI Conference on Durability of Concrete 2000. American Concrete Institute, 2000.

[6] <https://www.pgi.gov.pl/psg-1/psg-2/informacja-i-szkolenia/wiadomosci-surowcowe/9795-miedz-i-srebro>. html, dostęp 27.11.2022.

[7] Al-Jabri, Khalifa S, Abdullah H. Al-Saidy, Ramzi T. Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete. Construction and Building Materials. 2011; 25.2: 933 – 938.

[8] Singh Thongam Prantic, Rajashekhar MR, Suhas R. Utilization of copper slag as fine aggregates in cement concrete pavements. Int. J. Res. Eng. Tech 2.7. 2014: 358 – 365.

[9] Arivalagan S. Experimental study on the flexural behavior of reinforced concrete beams as replacement of copper slag as fine aggregate. Journal of Civil Engineering and Urbanism. 2013; 3.4: 176 – 182.

[10] Hwang Ch-L, Laiw J-Ch. Properties of concrete using copper slag as a substitute for fine aggregate. Special Publication; 1989; 114: 1677 – 1696.

[11] Korentz J, Jurczak R, Szymała F. Właściwości betonu z dodatkiem kruszywa z żużla pomiedziowego. Properties of concrete with the addition of copper slag aggregate.

[12] Toshiki A, Kuramoto O, Sakata K. Concrete with copper slag fine aggregate. 2000: 1097 – 1102.

[13] Zain MFM, et al. Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag. Cement and Concrete Composites. 2004; 26.7: 845 – 851.

[14] Moura WA, Gonçalves JP, Lima MBL. Copper slag waste as a supplementary cementing material to concrete. Journal of Materials Science. 2007; 42.7: 2226 – 2230.

[15] Tixier R, Devaguptapu R, Mobasher B. The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures. Cement and Concrete Research. 1997; 27.10: 1569 – 1580.

[16] Al-Jabri K, Taha R, Al-Ghassani M. Use of copper slag and cement by-pass dust as cementitious materials. Cement, Concrete and Aggregates. 2002; 24.1: 7 – 12.

Przyjęto do druku: 10.01.2023 r.