

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ПАО «ЧМК» ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНОВ

А.А. Рузавин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Приведены результаты изыскания по оценке возможности замены в бетонах вяжущего вещества (портландцемента) тонкомолотыми сталеплавильными шлаками (конвертерного и АКОС) производства ПАО «ЧМК». В ходе исследования были проанализированы химический и минералогический (количественный и качественный) составы представленных сталеплавильных шлаков как в исходном состоянии, так и после смешивания с водой и последующей гидратацией. У сталеплавильных шлаков, размолотых до тонкости рядового портландцемента, были проверены прочностные характеристики, а также равномерность изменения объема при твердении по методам ГОСТов для портландцементов; представлены рентгенограммы и результаты съемок тонкомолотых шлаков при помощи сканирующего электронного микроскопа. В конце статьи сделаны соответствующие выводы о потенциальном применении данных шлаков для производства бетонов на их основе.

Ключевые слова: сталеплавильный шлак, минералы сталеплавильных шлаков, замена портландцемента, утилизация, физико-механические испытания вяжущих.

Сталеплавильные шлаки – побочные продукты, которые образуются во время процесса перепада железа в сталь и различаются в зависимости от сырьевых материалов и способа производства.

Производство стали подразделяется на два основных типа:

1) кислородно-конвертерный способ, при котором сталь получают из чугуна, стального скрапа и извести в специальных грушевидных печах путем продувки расплава струей кислорода с целью удаления углерода (60–70 % всей выпущенной стали в мире приходится на этот способ);

2) электродуговой способ, при котором происходит переработка стального скрапа в особых печах посредством его плавления электрической дугой, возникающей между электродами (30–40 % стали в мире производится по данной схеме).

Помимо двух вышеприведенных способов существуют также различные ковшовые агрегаты для очистки и получения особых высококачественных видов стали.

Выход сталеплавильных шлаков по разным данным составляет 130–200 и 50–120 кг/т стали для конвертерного и электродугового способов соответственно; в мировых масштабах – 50–90 млн т ежегодно [1–4, 8].

Шлаки загрязняют окружающую среду, занимают пригодные для сельскохозяйственной деятельности ценные земли, оборудованные под отвалы и т. д. В связи с этим возникает необходимость утилизации этих шлаков, основными направлениями которой являются дорожное строительство, повторное применение в металлургии, производство строительных материалов и пр.

Утилизация сталеплавильных шлаков достаточно интересна для исследований в области производства строительных материалов и изде-

лий, так как они обладают некоторыми уникальными чертами, роднящих их с вяжущими веществами. Химический состав сталеплавильных шлаков в основном варьируется в следующих пределах: CaO – 40–60 %, SiO₂ – 10–15 %, Al₂O₃ – 1–5 %, Fe₂O₃ – 3–9 %, FeO – 7–20 %, MgO – 3–13 %. Минералогический состав – оливин (Mg,Fe)₂SiO₄, мервинит Ca₃Mg(SiO₄)₂, C₃S, C₂S, C₄AF, C₂F, RO фаза (твердые растворы CaO–FeO–MnO–MgO), свободная известь CaO и периклаз MgO – типичные минералы для сталеплавильных шлаков. Присутствие C₃S, C₂S, C₄AF, C₂F подтверждает наличие у данных шлаков цементирующих свойств. Кроме этого, если модуль основности шлаков выше 1,8, то можно говорить о возможной гидравлической активности шлаков. Отсюда следует и противоположное суждение, что если шлаки обладают высокой основностью, то они являются сильно закристаллизованными, так как это негативно сказывается на вяжущих свойствах шлаков; равное сочетание кристаллической фазы и стекла обеспечивает желательный и правильный комплекс цементирующих свойств. Также малое содержание или отсутствие C₃S говорит о слабой гидравлической активности и получении материалов с низкой прочностью; наличие C₂S β-модификации должно гарантировать относительно высокую прочность в поздние сроки твердения. А так как состав сталеплавильных шлаков разнится от предприятия к предприятию из-за использования отличных друг от друга сырьевых источников, то меняется химический и минералогический составы, а значит, для каждого такого шлака требуется провести исследование о его возможном применении в качестве потенциального строительного материала, в конкретном случае в виде вяжущего вещества [1–10].

В данном исследовании будет вестись оценка вяжущих свойств тонкомолотых сталеплавильных шлаков с позиции их допустимой замены в бетонах. Шлаки ПАО «Челябинский Metallургический Комбинат» не оказывают явного и сильного вредного воздействия на живые организмы, их безопасность подтверждена гигиеническими сертификатами Госсанэпиднадзора г. Челябинска и паспортами безопасности РПБ №...08-11, 49–50, 31–34, внесенными в регистр Госстандарта Российской Федерации [11]. Применяемые шлаки – конвертерного способа производства и АКОС (агрегат комплексной очистки стали), выход которых на тонну стали 140 и 14 кг соответственно.

Цель работы: провести изыскание о возможности замены портландцемента тонкомолотым сталеплавильным шлаком в бетонах.

Задачи: путем испытаний тонкомолотых шлаков по ГОСТам на портландцементы и исследования химического и минералогического составов вынести заключение о пригодности первых в качестве замены последних в бетонах.

Материалы:

– вяжущее: тонко размолотые сталеплавильные шлаки конвертерного способа производства и АКОС, удельная поверхность обоих шлаков $3200 \text{ см}^2/\text{г}$;

– мелкий заполнитель: песок кварцевый полифракционный, $M_k=2,4$, соответствующий ГОСТ 6139–2003;

– вода техническая, соответствующая ГОСТ 23732–2011.

В первую очередь, перед основными испытаниями по ГОСТам для цементов была произведена сепарация неметаллической части шлака от металлической и в дальнейшем применялась только первая; оценка химического состава по ГОСТ 8269.1–97 и минералогического состава (качественного и количественного) с помощью дифрактометра, у которого для получения рентгеновского излучения применяются медные трубки с длиной волны $1,54056 \text{ \AA}$ $\text{Cu K}\alpha_1$, содержания свободной извести по ГОСТ 25818–91 сталеплавильных шлаков в исходном состоянии. После этого материалы были размолоты в шаровых мельницах до тонкости помола близкой к портландцементу и испытаны по ГОСТ 30744–2001 и ГОСТ 310.3–76 для определения прочности на сжатие и равномерности изменения объема при твердении соответственно. Порошки шлаков были смешаны с водой в отно-

шении В/Ш = 0,5 и выдерживались в воде в течение 28 суток с целью определения продуктов гидратации при помощи РФА. Кроме этого была проведена съемка посредством сканирующего электронного микроскопа образцов в исходном состоянии.

Результаты исследования

Химический состав (пять главных оксидов) приведен в табл. 1.

Данный анализ проводился для разных проб шлака, и отклонение от величин состава обоих шлаков составляло $\pm 0,5\text{--}1\%$, что свидетельствует о постоянстве состава плавок на предприятии. Шлаки высокоосновные с модулями основности 3,5 и 4,1 для конвертерного шлака и АКОС соответственно. Результаты по содержанию свободной извести: 7,01 и 12,62 % для конвертерного шлака и АКОС соответственно.

Результаты рентгенофазового анализа шлаков:

– шлак АКОС состоит на 88 % из ларнита Ca_2SiO_4 и на 12 % из хатрурита Ca_3SiO_5 ;

– конвертерный шлак состоит на 11 % из сребродолскита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 22 % из ларнита Ca_2SiO_4 , 8 % из перовскита CaTiO_3 и 59 % из вюститита FeO (рентгенограммы представлены на рис. 1).

Изображения частиц шлаков с помощью сканирующего электронного микроскопа при линейном масштабе приведены на рис. 2.

Шлаковый материал был размолот в шаровых мельницах до удельной поверхности, немного превышающей тонкость помола рядовых портландцементов – до $3200 \text{ см}^2/\text{г}$. Прочностные характеристики шлаков существенно отличались друг от друга и продемонстрировали низкие показатели: более-менее свойственную прочность сталеплавильным шлакам обнаружил только АКОС. Конвертерный же шлак остался практически инертен к взаимодействию с водой (табл. 2).

Испытания на равномерность изменения объема дали отрицательные результаты: лепешки из конвертерного шлака, не набирающего за сутки даже незначительную прочность, рассыпались во время кипячения; образцы из шлака АКОС – одна лепешка разрушилась, на второй появились радиальные трещины (рис. 3).

Данные РФА тонкомолотых сталеплавильных шлаков после их гидратации приведены на рис. 4.

Таблица 1

Химический состав сталеплавильных шлаков

Тип шлака	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	П.П.П.
Конвертерный	44,26	12,5	0,57	34,19	7,04	<0,1
АКОС	71,97	17,4	2,03	1,2	4,96	<0,1

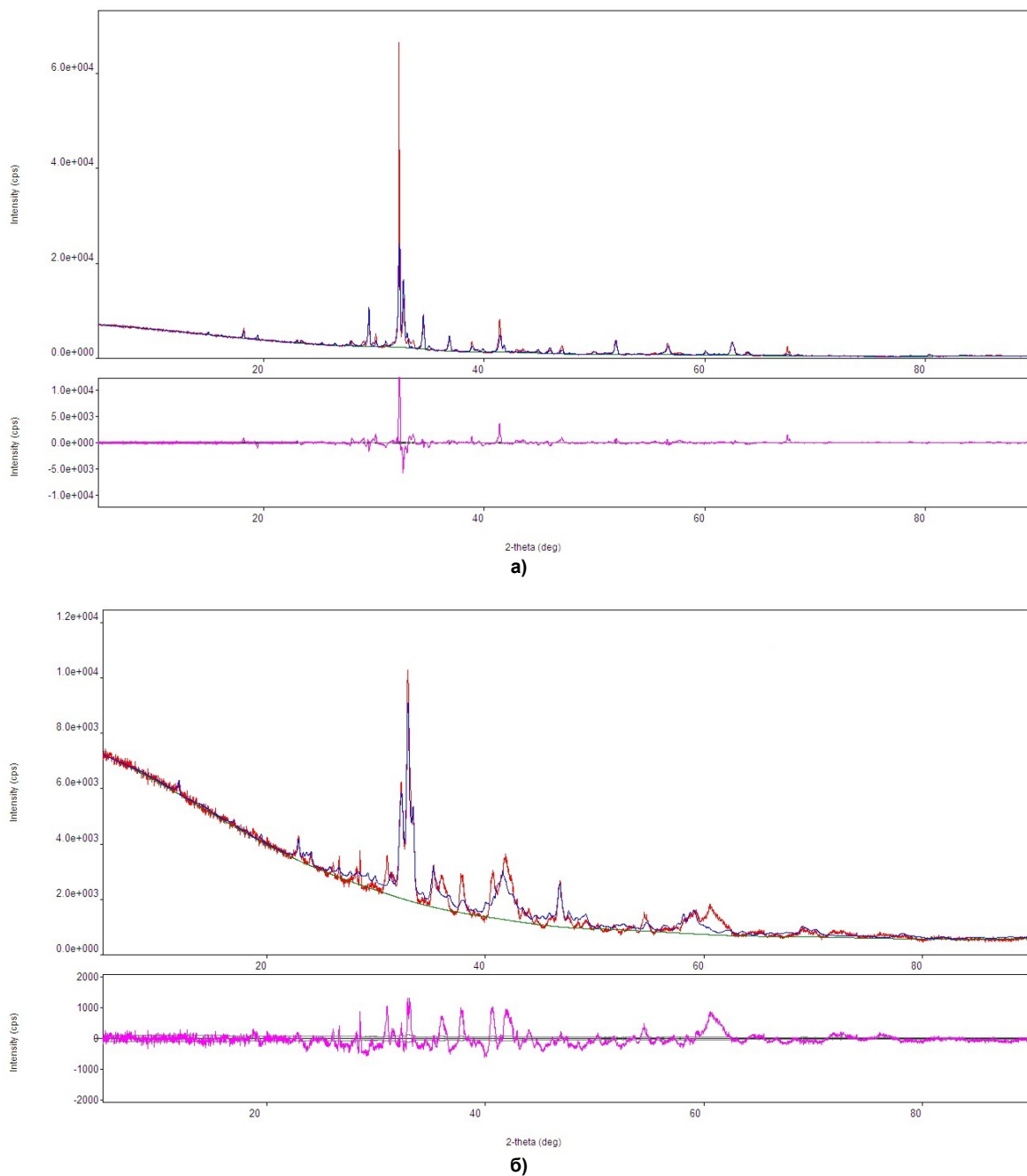


Рис. 1. Рентгенограммы шлаков в исходном состоянии: а) АКОС; б) конвертерный

– АКОС – остаточный ларнит Ca_2SiO_4 – 38 %, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 18 %, кальцит CaCO_3 – 30%, афвиллит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_6$ – 8 %, киллалаит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ – 7 % и рейнхардбраунзит 2 % – $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$;

– конвертерный – состав фаз остался практически без изменения (об этом свидетельствует и рентгенограмма), зарегистрировано образование небольшого количества портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Выводы

1. Оба шлака показали неравномерность изменения объема при твердении и продемонстриро-

вали низкую прочность при их испытании как потенциальные вяжущие вещества (по методикам для портландцемента).

2. Слабая начальная прочность, а также дальнейшее ее медленное нарастание связано с отсутствием или низким содержанием (12 % у АКОС) в составе шлаков трехкальциевого силиката, а также алюминатов – это ясно из химического анализа и данных РФА.

3. В случае с конвертерным шлаком, у которого обнаружена гидравлическая инертность, объясняющаяся тем, что он почти на 70 % состоит из минералов, не взаимодействующих с водой и даже

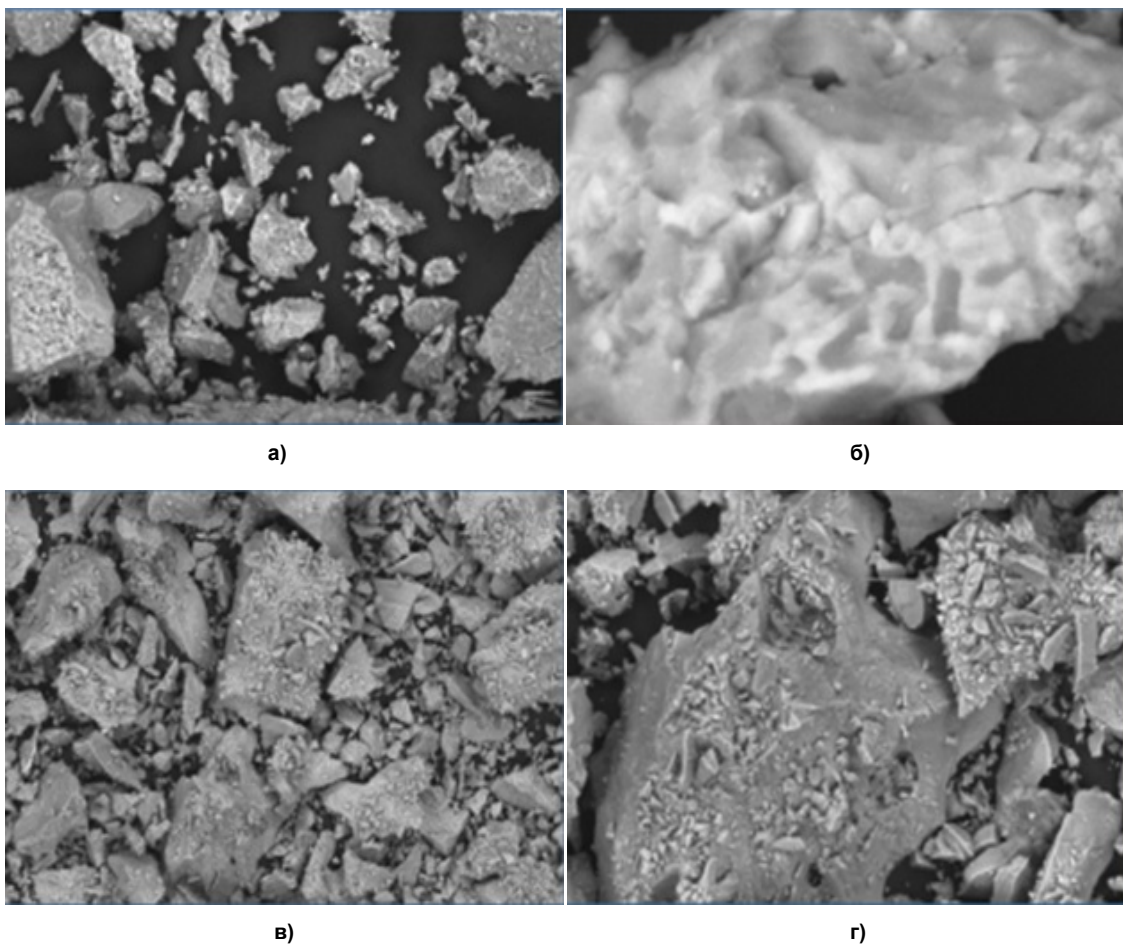


Рис. 2. Увеличенное изображение частиц шлаков конвертерного (а, б) и АКОС (в, г).
 Линейный масштаб: а – 50 μm; б – 5 μm; в – 250 μm; г – 50 μm

Таблица 2

Прочностные показатели тонкомолотых сталеплавильных шлаков

Тип шлака	Прочность на сжатие, МПа		
	1 сутки	7 суток	28 суток
Конвертерный	<1	<1	<1
АКОС	2,1	3,7	9,8



Рис. 3. Лепешки из шлака АКОС после испытания
 на равномерность изменения объема при твердении

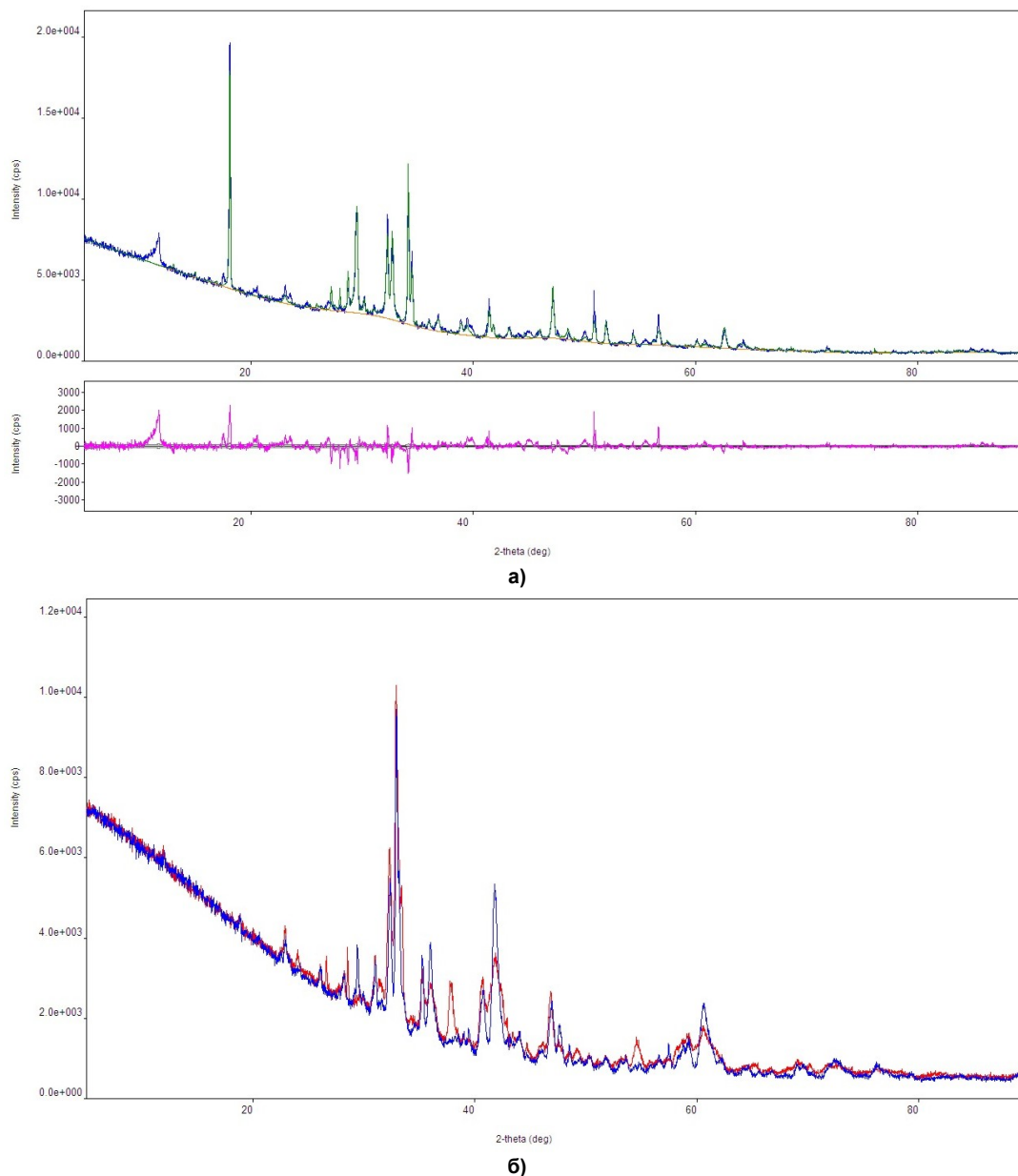


Рис. 4. Рентгенограммы шлаков после 28 суток гидратации: а – АКОС; б – конвертерный

препятствующих другим минералам протеканию гидратации – вюстит и перовскит, все еще открыт вопрос о возможности его утилизации в технологии строительных материалов.

4. Шлак АКОС мог бы претендовать на роль заменителя вяжущего, если было бы возможно устранить избыток свободной извести и активировать, например, путем ускоренной карбонизации, но массовой утилизации он не может быть подвергнут, так как его выход достаточно мал и составляет всего 14 кг/т стали.

Литература

1. Bölükbaşı, Ö.S. *Steelmaking slag beneficiation by magnetic separator and impacts on sinter*

quality / Ö.S. Bölükbaşı, B. Tufan // *Science of sintering*. – Izmir, Turkey, 2014. – 14 p.

2. *Study on cementitious properties of steel slag* / G. Zhu, Y. Hao, C. Xia et al. // *Journal of mining and metallurgy, section B: Metallurgy, Central Research Institute of Building and Construction*. – Beijing, China, 2013. – 8 p.

3. Nicolae, M. *X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction* / M. Nicolae, I. Vilciu, F. Zăman // *U.P.B. Sci. Bull., Series B*. – 2007. – Vol. 69, No. 2 – 10 p.

4. *Utilization of steel slags in cement industry* / Li Jiangfeng, Luo Xiucheng, Sun Mengke et al. // *Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Switzerland*, 2014. – 6 p.

5. *Chemistry, mineralogy and morphology of steel slag and stainless steel slag: a comparative study* / Saly Fathy, Guo Liping, Marui et al. // *Proceedings of Academics World International Conference Cairo*. – Cairo, Egypt, 2016. – 8 p.

6. *Concrete produced by steel-making slag (basic oxygen furnace) addition in Portland cement* / Hasan Alanyali, Mustafa Çöl, Muharrem Yilmaz, Şadi Karagöz // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2009. – Vol. 6, no. 6. – P. 736–748.

7. *CO₂ mineralization and utilization using steel slag for establishing a waste-to-resource supply chain* / Shu-Yuan Pan, Tai-Chun Chung, Chang-Ching Ho et al. // *Scientific Reports*. – 2017. – 11 p.

8. Xu Gao, Shin-ya Kitamura. – *Utilization*

of steelmaking slag in Japan and the recent progress towards soil amendment. – Institute of multidisciplinary research for advanced materials, Tohoku University, Sendai, Japan, 2012. – 10 p.

9. Irem Zeynep Yildirim, Monica Prezzi. – *Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag*. – American Society of Engineering, Houston, TX, USA, 2011. – 15 p.

10. *Utilization of steel slag for Portland cement clinker production* / P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, S. Tsivilis, C. Koroneos // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 152(2). – P. 805–811.

11. Брызгалов, Е.В. *Природоохранная деятельность ОАО «Мечел»* / Е.В. Брызгалов. – Челябинск, 2001. – 15 с.

Рузавин Андрей Андреевич, аспирант, кафедра «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), rag89@rambler.ru

Поступила в редакцию 4 сентября 2018 г.

DOI: 10.14529/build180409

EVALUATION OF PAO “MECHEL” STEELMAKING SLAGS SUITABILITY FOR THE CONCRETE PRODUCTION

A.A. Ruzavin, rag89@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

There are given the results of a study on the feasibility of substituting in concretes a binder (Portland cement) with fine ground steelmaking slags (converter slag and slag of the complex steel processing facility) of PAO “Mechel” production. In the course of study, the chemical and mineralogical (quantitative and qualitative) compositions of the presented steelmaking slags were analyzed, both in the initial state and after mixing with water and subsequent hydration. The study checked the steelmaking slags ground till the state of standard Portland cement on the strength characteristics as well as the volume changes stability in the course of hardening by the GOST methods for Portland cement. The paper presents the X-ray pictures and the scanning electron microscope images of fine ground steelmaking slags. The relevant conclusions on the potential application of these slags in the production of concretes on their basis are drawn at the end of the article.

Keywords: steelmaking slag, steelmaking slags minerals, substitution of Portland cement, utilization, physical and mechanical tests of binders.

References

1. Bölükbaşı Ö. S., Tufan B. *Steelmaking Slag Beneficiation By Magnetic Separator And Impacts On Sinter Quality*. *Science of Sintering, Izmir, Turkey*, 2014, no. 46(3), pp. 331–344. DOI: 10.2298/SOS1403331B

2. Zhu G., Hao Y., Xia C., Zhang Y., Hu T., Sun S. *Study on Cementitious Properties of Steel Slag*. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, Central Research Institute of Building and Construction, Beijing, China*, 2013, no. 49(2), pp. 217–224. DOI: 10.2298/JMMB120810006Z

3. Nicolae Maria, Vilciu Irina, Zăman Florian. *X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction*. *U.P.B. Sci. Bull., Series B, University “Politehnics” of Bucharest, Bucharest, Romania*, 2007, vol. 69, no. 2, pp. 99–108.

4. Jiangfeng Li, Xiucheng Luo, Mengke Sun, Weiguo Shen, Bing Cao, Xinling Li. *Utilization of Steel Slags in Cement Industry*. *Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Switzerland*, 2014, vol. 599, pp. 98–102. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.599.98

5. Pathy Saly, Liping Guo, Marui, Chuping Gu, Wei Sun. Chemistry, Mineralogy and Morphology of Steel Slag and Stainless Steel Slag: A Comparative Study. *Proceedings of Academics World International Conference Cairo*, Cairo, Egypt, 2016.

6. Alanyali Hasan, Çöl Mustafa, Yılmaz Muharrem, Karagöz Şadi. Concrete Produced by Steel-Making Slag (Basic Oxygen Furnace) Addition in Portland Cement, *International Journal of Applied Ceramic Technology, Kocaeli University, Izmit-Kocaeli, Turkey*, 2009, no. 6(6), pp. 736–748. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02317.x

7. Pan Shu-Yuan, Chung Tai-Chun, Ho Chang-Ching, Hou Chin-Jen, Chen Yi-Hung, Chiang Pen-Chi. CO₂ Mineralization and Utilization Using Steel Slag for Establishing a Waste-To-Resource Supply Chain. *Scientific Reports, Nature, Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan*, 2017, no. 7(1), pp. 1–11. DOI: 10.1038/s41598-017-17648-9

8. Gao Xu, Kitamura Shin-ya. Utilization of Steelmaking Slag in Japan and the Recent Progress Towards Soil Amendment. *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai, Japan*, 2012.

9. Irem Zeynep Yildirim, Monica Prezzi. Chemical, Mineralogical and Morphological Properties of Steel Slag. *American Society of Engineering, Houston, TX, USA*, 2011, vol. 2011 (1687–8086), pp. 1–15. DOI: 10.1155/2011/463638

10. Tsarkiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsvilis S., Koroneos C. Utilization of Steel Slag for Portland Cement Clinker Production. *Journal of Hazardous Materials, Elsevier, Athens, Greece*, 2007, no. 152, pp. 805–811. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.093

11. Bryzagalov E.V. *Prirodoohrannaya dejatel'nost' OAO "Mechel"* [Environmental Protection Activities of Public Corporation “Mechel”]. Chelyabinsk, “ChMK” Publ., 2001. 15 p.

Received 4 September 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рузавин, А.А. Оценка пригодности сталеплавильных шлаков ПАО «ЧМК» для производства бетонов / А.А. Рузавин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 58–64. DOI: 10.14529/build180409

FOR CITATION

Ruzavin A.A. Evaluation of PAO “Mechel” Steel-making Slags Suitability for the Concrete Production. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2018, vol. 18, no. 4, pp. 58–64. (in Russ.). DOI: 10.14529/build180409