

Калиновская Наталья Николаевна, канд. техн. наук, доцент,
Белорусский национальный технический университет, г. Минск
(Беларусь)

Аль-Мусави Кадим Абдулвахид Салех, аспирант, Белорусский национальный технический университет, г. Минск (Беларусь)

Кузнецов Денис Валерьевич, канд. техн. наук, заведующий кафедрой,
Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва (Россия)

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛОТОГО ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА ПАО «СЕВЕРСТАЛЬ» В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

© РУП «Институт БелНИИС», 2020
Institute BelNIIS RUE, 2020

АННОТАЦИЯ

В металлургическом производстве образуются технологические отходы (шлаки, шламы, пыль, окалина и другие), количество которых исчисляется в сотнях миллионов тонн. Одним из наиболее распространенных металлургических отходов является доменный гранулированный шлак, который при помоле приобретает гидравлические свойства и может использоваться как компонент вяжущего для цементных систем. Приведены результаты исследования свойств доменного шлака ПАО «Северсталь» (г. Череповец, РФ), а именно химический и фазовый состав представленных образцов шлака, а также индекс его активности по EN 15167 в зависимости от тонкости помола. На данном этапе исследований шлака не видится препятствий для использования шлака ПАО «Северсталь» в качестве компонента вяжущего в цементных системах. Показано, что с точки зрения прочности на сжатие и изгиб, а также расплыва стандартного конуса, который косвенно характеризует водоудерживающую способность

вяжущего, предпочтительной является тонкость помола $S_{y0} = 3$ 500...4 000 см²/г. Использование вяжущего, состоящего на 100 % из шлака, нецелесообразно без применения активатора.

Ключевые слова: шлак, вяжущее для цементных систем, химический и фазовый состав, индекс активности.

Для цитирования: Калиновская, Н. Н. О возможности применения молотого доменного гранулированного шлака ПАО «Северсталь» в цементных системах / Н. Н. Калиновская, К. С. Аль-Мусави, Д. В. Кузнецов // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. тр. / Ин-т БелНИИС; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]. – Минск, 2020. – Вып. 12. – С. 120-130. <https://doi.org/10.35579/2076-6033-2020-12-08>.

Natalya Kalinovskaya, PhD in Engineering Science, Associate Professor, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

Kadim Saleh Al-Musavi, post-graduate student, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

Denis Kuznetsov, PhD in Engineering Science, Head of the Department, National Research Technological University “MISiS”, Moscow (Russia)

ABOUT THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF GRIND BLAST FURNACE GRANULATED SLAG PJSC “SEVERSTAL” IN CEMENT SYSTEMS

ABSTRACT

In the process of enrichment and smelting of metals, technological wastes (slags, sludge, dust, scale and others) are generated, the amount of which is calculated in hundreds of millions of tons. One of the local metallurgical waste is granulated blast-furnace slag, which, after grinding, acquires the hydraulic properties and can be used as a component of a binder. The results of studying the properties of blast-furnace slag of Severstal Iron and Steel Works (Cherepovets, Russia), namely the chemical and phase composition of the provided slag samples, as well as the index of its activity according to EN 15167, depending on the

fineness of grinding are presented. At this stage of slag research, there are no obstacles to using slag from Severstal as a binder component in cement systems. It is shown that from the point of view of compressive and bending strength, as well as the spreading of a standard cone, which indirectly characterizes the water-holding capacity of the binder, the fineness of grinding 3500...4000 cm²/g is preferable. The use of a binder consisting of 100 % slag is not recommended without the use of an activator.

Keywords: slag, binder for cement systems, chemical and phase composition, activity index.

For citation: Kalinovskaya N., Al-Musavi K., Kuznetsov D. *O vozmozhnosti primeneniya molotogo domennogo granulirovannogo shlaka PAO "Severstal" v tsementnykh sistemakh* [About the possibility of application of grind blast furnace granulated slag PJSC "Severstal" in cement systems]. In: *Contemporary Issues of Concrete and Reinforced Concrete: Collected Research Papers*. Minsk. Institute BelNIIS. Vol. 12. 2020. pp. 120-130. <https://doi.org/10.35579/2076-6033-2020-12-08> (in Russian).

ВВЕДЕНИЕ

В процессе обогащения и выплавки металлов образуются технологические отходы (шлаки, шламы, пыль, окалина и другие), количество которых исчисляется в сотнях миллионов тонн. Например, в Российской Федерации, по некоторым оценкам, только сталеплавильных шлаков накоплено свыше 250 млн т, они занимают площадь около 1,3 тыс. га. Помимо этого в отвалы ежегодно сваливается около 5...7 млн тонн шлаков. [1]. Данные отходы представляют собой огромную экологическую проблему для регионов, в которых расположены металлургические предприятия.

Одним из наиболее распространенных металлургических отходов является доменный гранулированный шлак, который после помола наряду с золой уноса и микрокремнеземом является одним из ценнейших отходов для применения в области строительства [1, 2].

Молотый доменный гранулированный шлак в основном используется:

- в качестве вяжущего совместно с клинкерным цементом для производства цементного бетона, в т. ч. в виде шлакопортландцемента;

- в качестве вяжущего (индивидуального и в составе комплекса с цементом, золой уноса, известью) для укрепления слоев дорожной одежды в дорожном и аэродромной строительстве;

- в качестве наполнителя для производства бетона на битумном вяжущем при строительстве дорожных одежд;

- как сырье для изготовления шлаковаты.

В зависимости от исходного сырья при производстве металлов доменный шлак может иметь переменный химический и фазовый составы. Поэтому любые попытки утилизировать доменный шлак в строительстве должны предваряться щепетильным исследованием его состава, которое дает возможность оценить не только гидравлические свойства шлака, но и устойчивость его структуры к распаду.

В данной статье приведены некоторые результаты исследования свойств доменного шлака ПАО «Северсталь» (г. Череповец, РФ), в частности, химический и фазовый составы предоставленных образцов шлака, а также индекс его активности по EN 15167 [3] в зависимости от тонкости помола.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ШЛАКА ПАО «СЕВЕРСТАЛЬ»

Исследования химического состава было проведено в НИТУ МИСиС с применением рентгенофлуоресцентного метода на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900. Для исследования образцы шлаков были незначительно размолоты в лабораторной ступке Fritsch в течение 10 мин. для последующего прессования на подложке из борной кислоты. В процессе исследования установлено различие составов шлаков, в частности, в шлаке, представленном Новолипецким металлургическим комбинатом (далее НЛМК), содержание оксида кальция значительно выше по сравнению с ПАО «Северсталь», что может быть объяснено применением различного сырья. Сравнительный анализ

составов шлаков и типичного состава цемента марки М500 показан в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав доменных гранулированных шлаков

Компонент	Содержание масс. % в гранулированном шлаке ПАО «Северсталь»	Содержание масс. % в гранулированный шлак НЛМК	Содержание масс. % в портланд-цементе марки М500
SiO ₂	37,28	28,83	20-23
CaO	37,41	52,13	60-75
MgO	12,3	7,61	2-4
Al ₂ O ₃	10,29	5,98	4-7
Na ₂ O	0,672	1,09	-
K ₂ O	0,53	0,31	-
TiO ₂	0,46	2,61	-
MnO	0,43	0,27	-
S	0,31	0,36	-
Fe ₂ O ₃	0,13	0,37	1-4
SrO	0,06	0,15	-
P ₂ O ₅	0,02	< 0,01	-
ZrO ₂	0,02	0,05	-
Co ₃ O ₄	0,01	< 0,01	-
V ₂ O ₅	0,01	< 0,01	-
Cr ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01	-
Nd ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01	-
WO ₃	< 0,01	< 0,01	-
Ta ₂ O ₅	< 0,01	< 0,01	-
Nb ₂ O ₅	< 0,01	< 0,01	-
Sc ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01	-
Y ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01	-
BaO	< 0,01	0,11	-
CuO	< 0,01	0,01	-
Cl	< 0,01	0,01	-

Модуль основности шлака, определяемый по формуле $(CaO + MgO) / (SiO_2)$, составляет 1,3, т.е. шлак можно отнести к основным (модуль ≥ 1).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПАО «СЕВЕРСТАЛЬ»

Для проведения исследования фазового состава доменных шлаков был использован рентгеновский дифрактометр марки Дифрей. При проведении исследования образцы предварительно были растерты в ступке. Значительное количество оксида кремния в составе образцов, а также способ охлаждения (грануляция) дают предпосылки для образования аморфной фазы (стеклофазы).

На дифрактограмме доменного шлака ПАО «Северсталь», показанной на рисунке 1, не наблюдаются выраженные максимумы, соответствующие определенным фазам. Данный тип шлака состоит из стеклофазы.

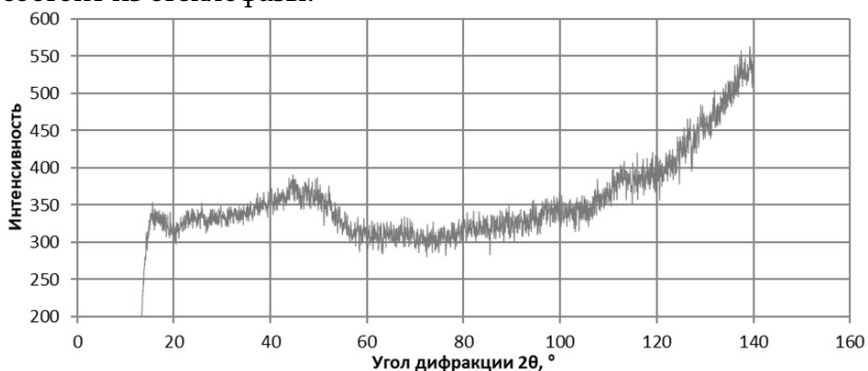


Рисунок 1. Дифрактограмма образца вяжущего на основе доменного гранулированного шлака ПАО «Северсталь»

На дифрактограмме образца доменного шлака НЛМК, показанной на рисунке 2, присутствуют максимумы, соответствующие фазе мервенита ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$). Данная фаза обладает слабыми гидравлическими свойствами и находится в середине ряда гидравлической активности соединений, присутствующих в шлаках. Кроме фазы мервенита в образце имеется значительное количество стеклофазы.

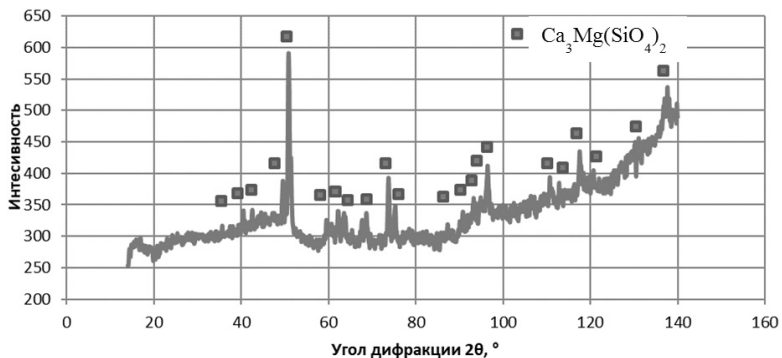


Рисунок 2. Дифрактограмма образца вяжущего на основе доменного гранулированного шлака НЛМК

В таблице показан ряд гидравлической активности соединений, присутствующих в металлургических шлаках. Согласно представленной таблице и проведенному анализу химического и фазового состава, можно сделать вывод о высокой гидравлической активности как шлака ПАО «Северсталь», так и шлака НЛМК. В таблице 2 приведен ряд гидравлической активности различных соединений в металлургических шлаках.

Таблица 2

Ряд гидравлической активности различных соединений в металлургических шлаках

Высокая	трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$
	аломоферрит кальция
	$\beta\text{-}2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$
	основное шлаковое стекло
	кислое шлаковое стекло
	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$
	$\gamma\text{-}2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$
	$\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$
	Монтichelлит
	алюмосиликаты и силикаты кальция
	псевдоластонит
	Низкая
прочие соединения	

На основании проведенных исследований химического и фазового составов шлаков предприятий ПАО «Северсталь» и НЛМК сделан вывод об их высоких вяжущих свойствах с использованием литературных данных.

ВЛИЯНИЕ ТОНКОСТИ ПОМОЛА ШЛАКА ПАО «СЕВЕРСТАЛЬ» НА ЕГО АКТИВНОСТЬ

Доменный гранулированный шлак ПАО «Северсталь» представляет собой гранулы размером до 5 мм, которые после помола приобретают гидравлическую активность. Очевидно, что степень активности молотого шлака как компонента вяжущего определяется не только его химическим и фазовым составами, но также и тонкостью помола. Для определения оптимальной тонкости помола шлак был измельчен на шаровой мельнице до удельной площади поверхности $S_{уд}$ 3 328, 4 800 и 5 220 $см^2/г$. Площадь поверхности определялась на приборе ПСХ-11.

Свойства шлака после помола приведены в таблице 3.

Таблица 3

Свойства шлака после помола

Материал	Удельная поверхность, $S_{уд}$, $см^2/г$	Средний размер зерен, мкм	Плотность насыпная, $кг/м^3$	Плотность истинная, $кг/м^3$	Модуль основности
Шлак «Мечел»	4 605	4,92	850	3 000	1,36
Шлак «Северсталь»	3 328	6,80	1 000	2 920	1,3
	4 800	4,90	890		
	5 220	4,34	870		

Результаты определения активности молотого шлака в зависимости от тонкости помола приведены в таблице 4. Активность определялась по EN 15167-1:2006 [3] п. 5.3.2.3 и по EN 196-1:1994 [4] для вяжущего, состоящего на 100 % от молотого шлака, и для вяжущего, состоящего из смеси шлака и портландцемента СЕМ I 32.5 по EN 197-1 [5] производства

ОАО «Красносельскстройматериалы» в соотношении 50/50. Определялась прочность на сжатие и изгиб раствора на образцах-балочках 40×40×160 мм. Также определялся расплыв конуса. Водовязущее отношение во всех составах В/Вяз = 0,5.

Таблица 4

Активность молотого шлака в зависимости от тонкости помола

Состав	Удельная поверхность, Суд, см ² /г	Состав вяжущего	Расплыв кону-са, см	Плотность раствора, кг/м ³	R _{сж} , МПа в возрасте			R _{изг} , МПа в возрасте		
					7 сутки	28 сутки	90 сутки	7 сутки	28 сутки	90 сутки
Цемент	2 800	100 % цемент	120	2 240	25,6	36,51	43,8	5,12	5,13	6,4
Шлак «Мечель»	4 605	50/50 = шлак/цемент	145	2 279	13,7 (54%)	29,6 (81%)	41,0 (94%)	3,02 (59%)	6,11 (119%)	6,6 (103%)
		100 % шлак	160	2 292	4,14	16,97	30,1	1,1	3,04	5,7
Шлак «Север-сталь»	3 328	50/50 = шлак/цемент	150	2 253	15,1 (59%)	34,64 (95%)	52,6 (120%)	2,7 (53%)	5,71 (111%)	6,3 (98%)
		100 % шлак	210	2 266	–	7,69	16,9	–	1,65	3,62
	4 800	50/50 = шлак/цемент	160	2 292	21,1 (82,4%)	44,7 (122%)	61,3 (140%)	3,9 (76,2)	6,39 (125%)	6,8 (6,8)
		100% шлак	175	2 292	–	14,47	24,5	–	3,87	4,6
	5 220	50/50 = шлак/цемент	145	2 279	23,9 (94%)	46,39 (127%)	60,5 (138%)	4,02 (0,78%)	6,44 (126%)	6,9 (108%)
		100 % шлак	165	2 304	–	14,36	24,5	–	3,43	4,9

Из данных таблицы 4 видно, что прочность раствора составляет более 45 % на 7-е сутки и более 70 % на 28-е сутки твердения, что соответствует требованиям EN 15167-1:2006. Анализ данных таблицы показывает, что с точки зрения прочности на сжатие и изгиб, а также расплыва стандартного конуса, который косвенно характеризует вододерживающую способность

вяжущего, предпочтительной является тонкость помола $S_{уд} = 3\ 500 \dots 4\ 000\ \text{см}^2/\text{г}$. Также из таблицы следует, что нецелесообразно использование 100 % шлака ПАО «Северсталь» в качестве вяжущего, так как наблюдается значительный сброс прочности. В этом случае рекомендуется введение активатора шлака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Приведены результаты исследования свойств доменного шлака ПАО «Северсталь» (г. Череповец, РФ), а именно химический и фазовый составы предоставленных образцов шлака, а также индекс его активности по EN 15167 в зависимости от тонкости помола.

2. Показано, что с точки зрения прочности на сжатие и изгиб, а также распыляемость стандартного конуса, который косвенно характеризует водоудерживающую способность вяжущего, предпочтительной является тонкость помола $S_{уд} = 3\ 500 \dots 4\ 000\ \text{см}^2/\text{г}$. Использование вяжущего, состоящего на 100 % из шлака, нецелесообразно без применения активатора.

3. На данном этапе исследований шлака не видится препятствий для использования шлака ПАО «Северсталь» в качестве компонента вяжущего в цементных системах. Дальнейшая работа по определению пригодности шлака ПАО «Северсталь» будет связана с определением свойств растворов и бетонов на смешанном вяжущем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хайдаров, Б. Б. Разработка энергоэффективной технологии переработки металлургических шлаков / Б. Б. Хайдаров, И. Н. Мазов, Д. В. Кузнецов, Д. С. Суворов // Актуальные научно-технические и экологические проблемы сохранения среды обитания: научные статьи Международн. науч.-практ. конф., Брест 6-8 апр. 2016 г.: в 2-х частях / УО «Брестск. гос. техн. ун-т»; под ред. А. А. Волчека [и др.]. – Брест, 2016. – Ч. II. – 348 с.

2. Efficient method of producing clinker-free binding materials using electromagnetic vortex milling / B. Khaydarov, D. Suvorov, A. Pazniak, E. Kolesnikov, V. Gorchakov, S. Mamulat, D. Kuznetsov // *Materials Letters*. Vol. 226. 2018. pp.13–18. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.016>.
3. EN 15167-1:2006 Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout. Part 1. Definitions, specifications and conformity criteria.
4. EN 196-1:1994 Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength.
5. DIN EN 197-1:2011 Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.

REFERENCES

1. Khaidarov B. B., Mazov I. N., Kuznetsov D. V., Suvorov D. S. *Razrabotka energoeffektivnoy tekhnologii pererabotki metallurgicheskikh shlakov* [Development of energy efficient technology for processing metallurgical slags]. In: *Actual scientific, technical and environmental problems of preserving the environment: Scientific Articles of International Scientific-Practical Conf., Brest 6-8 Apr. 2016. Part II.* 348 p. (rus)
2. Khaydarov B., Suvorov D., Pazniak A., Kolesnikov E., Gorchakov V., Mamulat S., Kuznetsov D. Efficient method of producing clinker-free binding materials using electromagnetic vortex milling. *Materials Letters*. Vol. 226. 2018. pp.13-18. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.016>.
3. EN 15167-1:2006 Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout. Part 1. Definitions, specifications and conformity criteria.
4. EN 196-1:1994 Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength
5. DIN EN 197-1:2011 Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.

Статья поступила: 05.11.2020

Received: 05.11.2020