

Wpływ żużli stalowniczych na wybrane właściwości samozagęszczalnej mieszanki betonowej i stwardniałego betonu

THE INFLUENCE OF STEEL SLAG AGGREGATES ON PROPERTIES OF SELF COMPACTING CONCRETE MIXTURE AND HARDENED CONCRETE

Streszczenie

W referacie przedstawiono analizę możliwości zastosowania w technologii betonu samozagęszczalnego żużla stalowniczego powstającego jako odpad w ciągłym procesie wytapiania stali w konwertorach tlenowych (LD). Program badań obejmował określony typ żużla stalowniczego. Przedstawione wyniki badań fizykochemicznych kruszywa, właściwości samozagęszczalnej mieszanki betonowej oraz stwardniałego betonu z udziałem żużla stalowniczego stanowią podstawę do dalszych analiz, które będą mieć na celu ostateczną weryfikację możliwości zastosowania w technologii produkcji prefabrykatów betonowych żużli stalowniczych po odpowiednim czasie hałdowania.

Abstract

The paper presents a detailed analysis of possible technological application of self-compacting concrete, steel slag, as a by-product in the continuous process of steel smelting in oxygen converters (LD). The research program dealt with the particular type of steel slag. The results of the physical and chemical examination of the aggregate, the properties of self-compacting concrete mixture and concrete with steel slag provide the basis for further analyses, which will aim at verifying the possibility of technological application in producing concrete components of steel slag after an appropriate period of piling.

1. Wprowadzenie

Głównym materiałem konstrukcyjnym stosowanym w różnych gałęziach gospodarki jest stal. Z pewnością pozycja stali wśród materiałów konstrukcyjnych długo nie ulegnie zmianie. Żużle stalownicze jako odpady z procesów przemysłowych, zgodnie z obowiązującymi dyrektywami powinny być w miarę możliwości zagospodarowywane. Z reguły żużle te wykorzystywane są w drogownictwie, ograniczając składowanie ich na hałdach. Żużle stalownicze są odpadem hutniczym powstającym w ciągłym procesie wytapiania stali. Cechują się wysoką gęstością pozorną i usypową, szorstkością zbliżoną do bazaltu oraz dużą wytrzymałością na ściskanie, a także niską nasiąkliwością. Ze względu na satysfakcjonujące parametry mechaniczne są potencjalnie interesujące z perspektywy np. optymalizacji składu betonów zwykłych po klasyfikacji ziarnowej [1]. Potencjalne zainteresowanie sprawia, że zasadna jest weryfikacja możliwości zagospodarowania ich jako odpadu nie tylko w roli kruszywa do stabilizacji warstw hydraulicznie niezwiązanych i związanych w drogownictwie, ale także jako kruszywo do produkcji betonowych elementów prefabrykowanych.

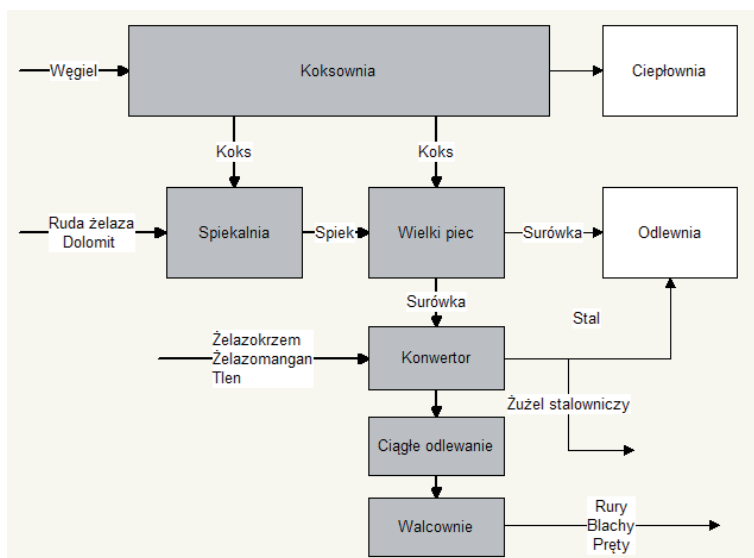
2. Charakterystyka żużli stalowniczych

Większość materiałów i surowców wprowadzanych do procesu wytwarzania stali tworzy na wyjściu produkty uboczne. Odpady pohutnicze powstające w wyniku ciągłych procesów metalurgicznych stanowią jedną z najważniejszych grup odpadów wytwarzanych w polskim przemyśle. Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. ws. katalogu odpadów, są one klasyfikowane pod kodami 10 02 01 (odpady z hutnictwa żelaza i stali – żużle z procesów wytapiania (wielkopiecowe, stalownicze)). Podstawowymi materiałami do produkcji surowców mineralnych z odpadów polskiego przemysłu hutniczego są żużle stalownicze. Własności fizykochemiczne żużli znacznie odbiegają od własności surowców stosowanych do ich wytworzenia. Żużle produkowane w hutnictwie żelaza i stali można podzielić na następujące grupy:

- żużel wielkopiecowy,
- żużel stalowniczy, w tym:
 - żużel z konwertora tlenowego (LD),
 - żużel z elektrycznego pieca łukowego (EAF),
 - żużel z rafinacji stali w kadzi (VAD, VOD, LF)
 - żużel z kadzi pośredniej z ciągłego odlewania stali.

Żużel stalowniczy (konwertorowy), jak już wspomniano jest produktem ciągłego procesu wytapiania stali w konwertorach tlenowych (LD). Wyprodukowaniu 1 tony ciekłej stali w stalowni, w zależności od procesu technologicznego, gatunku stali, stosowanych surowców i in. towarzyszy powstanie od 95 do około 185 kg żużla stalowniczego. Uproszczony schemat procesu produkcji stali przedstawiono na rysunku 1. Ciekły żużel stalowniczy jest wylewany po zakończonym wytopie z konwertora do kadzi, gdzie podlega powolnemu zestaleniu w dole wylewowym. W trakcie jego stopniowego ochładzania, a także sezonowania na hałdzie, krystalizują w nim głównie krzemiany dwu- i trójwapniowe. Występowanie krzemianu trójwapniowego jest bardzo korzystne ze względu na stabilność żużla i trwałość postaci kawałkowej [2]. Ponadto w żużlach znajdują się krzemiany wapniowo-magnezowe, glinokrzemiany wapnia, ferryt wapniowy, roztwory stałe tlenku żelaza i manganu, zanieczyszczenia pochodzące z wsadu oraz

faza szklista. Najbardziej szkodliwa z perspektywy technologii betonu dla parametrów jakościowych żużla jest obecność pozostałości niezwiązanego wapna (CaO_w), a także występowanie peryklazu – niezwiązanego tlenku magnezu (MgO_w). W zetknięciu z wilgocią powstaje z nich wodorotlenek wapniowy i magnezowy, które zwiększając swoją objętość powodują destrukcję poszczególnych ziaren. W żużlu stalowniczym duże znaczenie odgrywa rozpad wapniowy, a więc przemiana polimorficzna ortokrzemianu wapniowego, larnitu (nazewnictwo stosowane w metalurgii)/belitu (nazewnictwo stosowane w chemii cementu i betonu) $\beta\text{-C}_2[\text{SiO}_4]$, który w warunkach normalnego ciśnienia jest odmianą metatrwałą, w kierunku stabilnej odmiany $\gamma\text{-C}_2[\text{SiO}_4]$, co wiąże się ze zmianami objętości. Z tego względu żużel stalowniczy, który wykazuje ekspansję objętościową, musi być hałdowany przez okres ponad 12 miesięcy, aby zaszły w nim procesy rozpadowe. Jednak w przypadku $\beta\text{-C}_2[\text{SiO}_4]$, z udziałem wbudowanego w sieć krystaliczną chromu, z reguły nie obserwuje się procesu rozpadu typowego w przypadku występowania odmiany $\beta\text{-C}_2[\text{SiO}_4]$. Stwierdzono, że udział chromu może zahamować przemianę fazy β w fazę γ , zachodzącą ze zmianą objętości, która powoduje rozpad kawałkowy nawet, gdy udział fazy $\beta\text{-C}_2[\text{SiO}_4]$ wynosi około 25% masy żużla [2]. Istnieją publikacje, w których stwierdzono, że jeżeli od odlania żużla upłynął 1 miesiąc i żużel nie uległ rozpadowi, to można taki żużel uznać jako trwały [4].



Rys. 1. Uproszczony schemat procesu produkcji stali

Proces produkcji kruszyw z żużli hutniczych jest podobny do procesu produkcji kruszyw naturalnych łamanych, poprzez wykorzystanie w nim procesów przeróbki mechanicznej po uprzedniej separacji magnetycznej złomu skrzepowego. Zadane uziarnienie osiąga się poprzez kruszenie w kruszarkach szczękowych lub udarowych, a klasyfikację ziarnową prowadzi się na przesiewaczach wibracyjnych [3].

Kruszywo z żużla stalowniczego jest wysoce odporne na zamarzanie. Korzystne wartości takich parametrów jak twardość, ścieralność i szorstkość, predysponują je do stosowania na nawierzchnie o wymaganej dużej szorstkości w postaci grysów do produk-

cji mieszanek mineralno-asfaltowych. Zespół wymienionych cech sprawia, że kruszywa wyprodukowane na bazie żużli stalowniczych znajdują zastosowanie do budowy wielu rodzaju dróg na warstwy: ścieralną, wiążącą, wyrównawczą, mrozoodporną, odwadniającą, czy też na warstwy podbudowy, a także jako kruszywo dla budownictwa ogólnego i przemysłowego [5].

Wykorzystanie żużli stalowniczych do produkcji kruszyw może stać się działaniem wysoce proekologicznym, gdyż ograniczy wielkość eksploatacji złóż kopalin skalnych do produkcji kruszyw.

3. Program badań

W niniejszej pracy wykonano następujące badania:

- a) Analizę chemiczną żużla stalowniczego,
- b) Analizę właściwości fizycznych żużla stalowniczego,
- c) Badania mieszanki betonowej oraz stwardniałego betonu zawierającego żużel stalowniczy.

Analizowany żużel stalowniczy przedstawiono na fotografii 1.



Fot. 1. Badany żużel stalowniczy

3.1. Analiza chemiczna

W ramach badań wykonano tlenkową analizę składu chemicznego żużla stalowniczego wg procedury własnej oraz badania rozpadów: wapniowego, krzemianowego i żelazowego wg wskazanych norm.

3.1.1. Analiza tlenkowa

Analizę wykonano na spektrometrze rentgenowskim – analiza WDXRF z dyspersją fali i metodą perły (próbka była stopiona i poddawana analizie) na aparacie XRF Advantix+ wg procedury własnej. Wyniki przedstawiono w tabeli w 1.

Tabela 1. Analiza składu tlenkowego żużla stalowniczego

Kruszywo	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃
Żużel stalowniczy	37,64	9,06	4,11	9,40	33,84	0,65	1,99	0,44
Pozostałe wykryte pierwiastki: Zn, Ti, P, K, V, Ni, Pb, Sr, Nb.								

3.1.2. Badanie rozpadów chemicznych

Badania rozpadów chemicznych wykonano na podstawie norm:

- PN-B-06714-38:1978 Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczanie rozpadu wapniowego
- PN-B-06714-37:1980 Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczanie rozpadu krzemianowego.
- PN-B-06714-39:1978 Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczenie rozpadu żelazowego.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń rozpadów chemicznych żużla stalowniczego

Lp.	Rodzaj badania	Rozpad [%]
1.	Rozpad wapniowy	0,4
2.	Rozpad krzemianowy	2,8
3.	Rozpad żelazowy	0,8

Wyniki badań chemicznych potwierdziły konieczność rocznego hałdowania żużla stalowniczego, pochodzącego z ciągłego procesu metalurgicznego, przed wykonaniem próbek betonowych, w celu minimalizacji niebezpieczeństwa wystąpienia efektu rozpadu krzemianowego, wapniowego, żelazowego czy też możliwej hydratacji peryklazu, który jest silnie spieczony i powoli reaguje z wodą tworząc wodorotlenek magnezu, którego objętość jest większa niż objętość zajmowana pierwotnie przez MgO_w. Podobne zagrożenie jak obecność MgO_w, może stwarzać występowanie w żużlach niezwiązane tlenku wapnia. Aby uniknąć niepożądanego destrukcji, należy zastosować powyższy żużel stalowniczy po dostatecznie długim okresie sezonowania, zapewniającym przekształcenie się MgO i CaO w wodorotlenki – Mg(OH)₂ i Ca(OH)₂. Niezbędna jest ciągła kontrola jakości żużli, a zwłaszcza systematyczne wykonywanie oznaczeń stałości ich objętości [6].

3.2. Analiza cech fizycznych kruszywa

Wykonano podstawowe badania cech fizycznych kruszywa na podstawie norm.

W zakresie badań znalazły się:

- analiza sitowa wg PN EN 933-1:2012,
- wyznaczenie punktu piaskowego wg PN EN 933-1:2012,
- analiza zawartości pyłów wg PN EN 933-1:2012,
- oznaczenie gęstości i nasiąkliwości wg PN EN 1097-6: 2002/A1:2006,
- oznaczenie gęstości nasypowej wg PN-EN 1097-3:2000.

3.2.1. Analiza sitowa

Analizę sitową wykonano wg PN-EN 933-1:2012 „Oznaczenie składu ziarnowego”.

Tabela 3. Analiza sitowa wg PN EN 933-1:2012

Otwór oczka sita mm	Pozostaje na sicie		Opis wymiaru oczka	Przechodzi przez sito	
	g	%		Otwór sita mm	Suma %
1	2	3	4	5	
0	254	7,84		0,063	7,84
0,063	215	6,69		0,125	14,52
0,125	265	8,24		0,250	22,76
0,250	305	9,48		0,500	32,25
0,500	244	7,59		1,000	39,83
1,000	366	11,38		2,000	51,21
2,000	519	16,14		4,000	67,35
4,000	522	16,23		6,300	83,58
6,300	285	8,86		8,000	92,44
8,000	165	5,13	D	10,000	97,57
10,000	78	2,43		12,500	100,00
12,500	0	0	1,4D	14,000	100,00
14,000	0	0		16,000	100,00
16,000	0	0	2D	20,000	100,00
Razem	3216	100			

a) Podstawowe wymagania dotyczące uziarnienia:

Zgodnie z tablicą nr 2, PN EN 12620+A1:2010 w zakresie uziarnienia kruszywo spełnia wymagania dla kruszywa o ciągłym uziarnieniu Kategorii $G_A 90$.

b) Kategoria zawartości pyłów zgodnie z wymaganiami tablicy nr 11, PN EN 12620+A1:2010,

Tabela 4. Kategoria zawartości pyłów w żużlu stalowniczym

Wynik dla badania	Masa frakcji przechodzącej przez sito 0,063 w %	Kategoria f	Kruszywo spełnia wymagania dla kategorii
7,84	<11	f_{11}	f_{11}

3.2.2. Oznaczenie gęstości ziarn i nasiąkliwości kruszywa

a) Gęstość ziarn wg PN-EN 1097-6:2002/A1:2006,

Tabela 5. Gęstość ziarn żużla stalowniczego

Lp.	Rodzaj badania	Gęstość [kg/dm ³]
1.	gęstość objętościowa ziarn ρ_a	3,73
2.	gęstość ziarn wysuszonych w suszarce ρ_{rd}	3,59
3.	gęstość ziarn nasyconych i powierzchniowo osuszonych ρ_{ssd}	3,62

b) Oznaczanie gęstości nasypowej wg PN EN 1097-3:2000,

Tabela 6. Gęstość nasypowa żużla stalowniczego

Lp.	Rodzaj badania	Gęstość [Mg/m ³]
1.	Gęstość nasypowa w stanie luźnym	2,13
2.	Gęstość nasypowa w stanie zagęszczonym	2,37

c) Nasiąkliwość wg PN-EN 1097-6:2002/A1:2006,

Tabela 7. Nasiąkliwość żużla stalowniczego

Masa	Pierwsza próbka [g]	Druga próbka [g]
M1	3475	3875
M2	3433	3835
WA ₂₄	1,22	1,04
Nasiąkliwość śr. [%]	WA ₂₄ = 1,13	

M1 – masa nasyconego wodą i powierzchniowo osuszonego kruszywa [g],

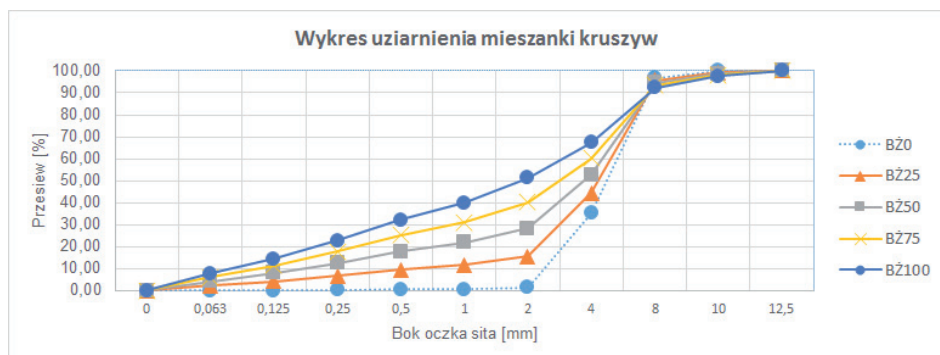
M2 – masa kruszywa wysuszonego w suszarce w 105 st. Przez 24 h [g],

WA₂₄ – nasiąkliwość, procentowe zwiększenie masy kruszywa spowodowane penetracją wody do dostępnych dla niej pustych przestrzeni [%].

3.3. Badania właściwości mieszanek betonowych (SCC) oraz stwardniałego betonu

W celu zbadania wpływu żużla stalowniczego na samozagęszczalną mieszankę betonową oraz stwardniały beton wykonano pięć serii betonów różniących się procentowym udziałem objętościowym żużla stalowniczego. Brakującą część kruszywa w betonach, w których zawartość żużla w kruszywie wynosiła mniej niż 100%, stanowił bazalt o frakcji od 2 mm do 8 mm. Przed wykonaniem badań żużel stalowniczy hańdowano przez okres 12 miesięcy. Wykonano następujące badania:

- Gęstość betonu wg PN EN 12390-7:2001 Badania betonu. Część 7: Gęstość betonu.
- Konsystencję metodą rozplywu stożka wg PN EN 12350-8:2012 Badania mieszanki betonowej – Część 8: Beton samozagęszczalny – Badanie metodą rozplywu stożka.



Rys. 2. Uziarnienie mieszanek kruszyw

- Zawartość powietrza w mieszance betonowej wg PN-EN 12350-7:2011 Badania mieszanki betonowej – Część 7: Badanie zawartości powietrza – Metody ciśnieniowe.
- Wytrzymałość na betonu na ściskanie wg PN EN 12390-3:2011 Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań
- Nasiąkliwość betonu wg PN-B 06250:1988 Beton zwykły.
- Ocena organoleptyczna – Obserwacja powierzchni próbek betonowych nie poddanych badaniu wytrzymałości na ściskanie pod kątem defektów powierzchniowych w okresie 1 roku po wykonaniu próbek.
Wykres uziarnienia wykonanych mieszanek kruszyw przedstawiono na rysunku 3.

Skład mieszanek betonowych oraz wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Składy betonów oraz wyniki przeprowadzonych badań

Oznaczenie betonu	BŻ100	BŻ75	BŻ50	BŻ25	BŻ0
Zaw. żużla stalowniczego [% obj.]	100	75	50	25	0
Zaw. bazaltu 2–8 [% obj.]	0	25	50	75	100
Cement CEM I 42,R [kg/m³]	380	380	380	380	380
Mączka wapienna [kg/m³]	120	120	120	120	120
Woda wodociągowa [kg]	170	170	170	170	170
Superplastyfikator polikarboksylowy 2% m.c. [kg]	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
w/c mieszanki betonowej [-]	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Gęstość betonu [kg/dm³]	2950	2870	2820	2780	2740
Zawartość powietrza [%]	3,40%	1,35%	0,85%	0,95%	1,05%
Rozplływ stożka [mm]	560	670	660	540	-
Wytrzymałość 7 d. [MPa]	33,66	44,81	47,13	54,92	57,14
Wytrzymałość 28 d. [MPa]	46,00	57,50	64,07	69,15	69,63
Nasiąkliwość [%]	7,23	6,93	6,27	5,78	5,32
Punkt piaskowy mieszanki kruszyw [%]	51,22	40,24	28,37	15,50	1,40
Ocena organoleptyczna na powierzchni próbek	Brak defektów	Brak defektów	Brak defektów	Brak defektów	Brak defektów

4. Wnioski

Na podstawie wyników badań stwierdzono:

- Badania chemiczne potwierdziły konieczność co najmniej rocznego hałdowania żużla stalowniczego w celu stabilizacji objętościowej kruszywa, tak by zaszły w nim wszystkie procesy rozpadowe.
- Ze wzrostem % udziału objętościowego w kruszywie żużla stalowniczego wytrzymałość na ściskanie betonu po 28 dniach maleje. Ma to prawdopodobnie związek ze wzrostem zawartości pyłów w mieszance ($<0,063$ mm), wzrostem punktu piaskowego oraz spadkiem zawartości grubego kruszywa bazaltowego o frakcji 2–8 mm.
- Ze wzrostem udziału objętościowego żużla stalowniczego w kruszywie powyżej 75% udziału obj. wzrasta napowietrzenie mieszanki betonowej. Ma to prawdopodobnie związek ze wzrostem udziału dobrze napowietrzającej się frakcji kruszywa 0–0,5 mm oraz zwiększeniem lepkości mieszanki betonowej, a tym samym gorszym odpowietrzaniem się mieszanki betonowej.
- Brak wystarczającego rozplywu dla kruszywa o udziale objętościowym 100% bazaltu o frakcji od 2 do 8 mm, ma związek z nieciągłością krzywej uziarnienia mieszanki betonowej i praktycznie brakiem frakcji <2 mm w kruszywie.
- Wzrost % nasiąkliwości betonu wraz ze wzrostem objętościowej zawartości żużla stalowniczego w kruszywie ma związek z rosnącym punktem piaskowym oraz rosnącym poziomem napowietrzenia mieszanki betonowej.
- Nie zaobserwowano defektów powierzchniowych na próbkach sezonowanych na przemian w wodzie i warunkach atmosferycznych po okresie 1 roku od wykonania próbek bez względu na zawartość żużla stalowniczego.

5. Podsumowanie

Przedstawione w artykule właściwości oraz skład analizowanego żużla stalowniczego, a także wyniki badań mieszanek betonowych i stwardniałego betonu stanowią podstawę do dalszych analiz, mających na celu opracowanie w pełni bezpiecznej technologii produkcji elementów betonowych wykorzystującej żużle stalownicze oraz kluczowego systemu badań i zgodności dla tego rodzaju kruszywa w technologii produkcji betonu.

Literatura

- [1] Ablewicz Z., Dubrowski W.B: Oslony przed promieniowaniem jonizującym. Materiały, konstrukcja, wykonanie. Wyd. Arkady. Warszawa 1986
- [2] Pogorzałek J., Różański P.: Utylizacja żużli stalowniczych. Instytut Metalurgii Żelaza im. St.Staszica. Prace IMŻ 1, 2010.
- [3] Galos K., Gawlicki M., Hycnar E., Lewicka E., Nieć M., Ratajczak T., Szlugaj J., Wyszomirski P.: Surowce mineralne Polski. Mineralne surowce odpadowe. Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN. Kraków 2009.
- [4] Sitko J.: Technologie utylizacji żużli metalurgicznych – studium literaturowe. Inżynieria Systemów Technicznych 2(8), 2014.
- [5] Mazurek A.: Ekologiczne kruszywa w budownictwie drogowym i hydrotechnice. Autostrady 4/2005.
- [6] Małolepszy J., Gawlicki M.: Wykorzystanie odpadów przemysłowych w drogownictwie – zagrożenia. Nowoczesna Gospodarka Odpadami 1-2(8) 2015.
- [5] PN EN 206:2014 Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [6] PN EN 12390-7:2001 Badania betonu. Część 7: Gęstość betonu.

- [7] PN EN 12350-8:2012 Badania mieszanki betonowej – Część 8: Beton samozagęszczalny – Badanie metodą rozplywu stożka.
- [8] PN-EN 12350-7:2011 Badania mieszanki betonowej – Część 7: Badanie zawartości powietrza – Metody ciśnieniowe.
- [9] PN EN 12390-3:2011 Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań.
- [10] PN-EN 933-1:2012 Oznaczenie składu ziarnowego.
- [11] PN-EN 1097-6:2002/A1:2006 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Część 6: Oznaczanie gęstości ziarn i nasiąkliwości.