

## УТИЛИЗАЦИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ПУТЕМ УСКОРЕННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

**А.А. Рузавин**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

В данной статье предлагается к рассмотрению возможность утилизации сталеплавильных шлаков с помощью ускоренной карбонизации. Кратко описаны текущее состояние в строительстве по использованию сталеплавильных шлаков, технология ускоренной карбонизации. Рассмотрены примеры по осуществлению технологии карбонизации при производстве строительной продукции – замена речного песка на смесь шлакового и речного песков, а также субститут коммерческого цементного листа на шлаковый лист с наполнителем из древесной пыли; приведены количественные и качественные характеристики как исходных материалов, так и конечных продуктов, сделаны общие выводы об эффективности технологии ускоренной карбонизации при утилизации сталеплавильных шлаков.

*Ключевые слова: ускоренная карбонизация, углекислота, сталеплавильный шлак, техногенные отходы, утилизация, кальцит.*

Металлургическая промышленность является одним из крупнейших и важнейших промышленных комплексов в хозяйстве и экономике любой страны. При изготовлении продукции металлургическими предприятиями и их вспомогательными производствами образуется большое количество техногенных отходов – металлургических шлаков.

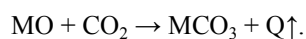
Металлургические шлаки обычно классифицируют по виду производства. К шлакам черной металлургии относят доменные гранулированные и отвалыные шлаки, сталеплавильные отвалыные шлаки – мартеновские, конвертерные и электросталеплавильные; к шлакам цветной металлургии – медеплавильные, от выплавки никеля, алюминия и других металлов [1].

Выход металлургических шлаков каждый год составляет миллионы тонн, в частности для черной металлургии – доменных 50 млн т, сталеплавильных – 23 млн т. В связи с таким большим выходом шлаков поднимается вопрос об их утилизации. Основа принципа утилизации представляет собой положение, при котором отходы для производства из них качественной продукции не должны возвращаться в свою технологию, в которой они были получены. Отходы потому и называются так, потому что они не нужны в данном производстве, они могут служить качественным сырьем только в другой отрасли. Но и в другом производстве эти отходы не являются готовым сырьем или полуфабрикатом. Поэтому требуется организовать мероприятие, при котором получится преобразовать их в новый продукт [2].

В строительной индустрии, а именно в технологии бетона, повсеместно используются и утили-

зируются доменные шлаки, например при получении вяжущих веществ, но сталеплавильные шлаки не получили большого распространения в этой отрасли. Главными сдерживающими факторами на пути применения сталеплавильных шлаков при производстве изделий и конструкций служат: непостоянство химического и минералогического составов, наличие свободных оксидов кальция и магния, вызывающих неравномерность изменения объема при твердении, малая прочность шлакового вяжущего без активаторов. Но совсем недавно было найдено научное решение по возможности использования сталеплавильных шлаков в производстве строительных материалов – активация путем ускоренной карбонизации.

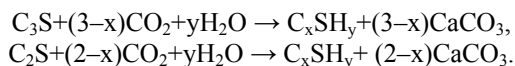
В общем случае карбонизация – это реакция углекислоты с оксидами металлов, такими как магний, кальций или железо, в результате которой образуются нерастворимые карбонаты:



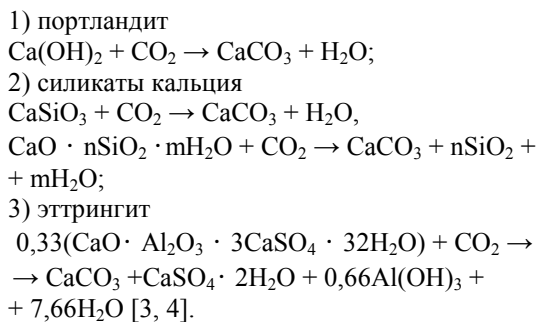
Ускоренная карбонизация – процесс намеренного воздействия углекислотой на свежееотформованные или набравшие начальную прочность изделия на основе вяжущих веществ, содержащих в своем составе оксиды кальция и магния, а также другие минералы, с образованием прочных и нерастворимых карбонатов; этот процесс сходен с естественной атмосферной карбонизацией, отличающийся от последней высокой скоростью взаимодействия между составляющими гидратированного вяжущего и углекислотой.

Затворенный водой портландцемент, состоящий на 75 % из трехкальциевого и двухкальциевого силикатов, легко подвергается ускоренной кар-

бонизации, протекающей по следующим химическим реакциям:



Вязущие вещества, состоящие из техногенных отходов, могут быть активированы посредством карбонизации. В твердых промышленных отходах условием протекания ускоренной карбонизации служит их щелочность и высокое содержание кальция и минералов на его основе:



Благодаря высокой насыщенности силикатами кальция сталеплавильных шлаков углекислая активация может запустить механизм образования плотных карбонатных продуктов, которые повысят скорость набора прочности затворенного водой шлакового вяжущего. Также использование активированного углекислотой вяжущего на основе сталеплавильного шлака имеет множество положительных моментов с экологической стороны, так как одновременно происходит как утилизация отходов производства стали, так и безвредное захоронение парникового газа  $CO_2$ , концентрация которого за последние 100 лет превышена почти на четверть, в теле строительной продукции.

Преимущество технологии ускоренной карбонизации сталеплавильных шлаков можно рассмотреть на двух примерах, подтвердивших эффективность данного способа.

В первом случае рассматривалась возможность использования карбонизированного ковшового шлака, образующегося в процессе очистки стали, в качестве замены мелкого заполнителя – речного песка – в бетонах и растворах. Как и прочие сталеплавильные шлаки, данный образец также содержал большое количество свободной извести и имел слабые гидравлические свойства, но обладал высоким содержанием  $CaO$ . Химический состав шлака представлен в табл. 1.

Ковшовый сталеплавильный шлак представлял собой рыхлую смесь зерен различного разме-

ра, поэтому для отделения более тонких частиц от крупных воспользовались просеиванием через сита; в итоге получился порошок, включающий только мелкие частицы. Далее были установлены модули крупности речного и шлакового песков и равнялись 2,3 и 1,4 соответственно. Так как шлаковый песок оказался очень мелким для производства бетонов, к нему добавили 12 % по массе речного песка для повышения модуля крупности.

С помощью рентгеноструктурного анализа были определены основные кристаллические фазы шлака. Главная фаза была представлена гидроксидом кальция (портландит)  $Ca(OH)_2$ , а вторичные включали гранат  $Ca_3(Cr_{0,35}Al_{0,65})_2(SiO_4)_3$ , гидрогранат  $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$ , джасмундит  $Ca_{20,68}Mg_{1,32}(SiO_4)_8O_4S_2$ ; силикаты кальция  $C_3S$  и  $C_2S$  отсутствовали. Кроме этого было установлено содержание свободной извести равное 6,5 % посредством титрования этиленгликолем.

Карбонизацию шлакового песка проводили двумя способами: при повышенном и атмосферном давлении. В первом случае увлажненный шлак помещали в специальную камеру, вакуумировали, наполняли ее углекислым газом до концентрации в 99 % и повышали давление до 500 кПа (до создания такого уровня давления потребовалось 45–60 с), а затем выдерживали в течение 2 часов. Во втором случае шлак помещался в контейнер, который наполняли углекислотой до концентрации 50 % и поддерживали в нем относительную влажность 65 %, а потом хранили в течение 28 и 56 дней.

После опыта был сделан рентгеноструктурный анализ, который показал, что в результате карбонизации преобладающими фазами стали карбонат кальция (кальцит)  $CaCO_3$  и спуррит  $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$ . Также были измерены содержание свободной извести, которое снизилось до 0,2–0,3 %, количество поглощенной углекислоты 8,6 % и 7,2 % с помощью автоматического анализатора углерода ELTRACS-800, среднее увеличение массы шлакового песка 8,5 % и 7,9 % по формуле (1) и степень карбонизации 14,8 % и 12 % по формуле (2) соответственно для первого и второго способов.

$$CO_2 (\%) = ((M_1 + M_2 - M_3) / M_4) \cdot 100, \quad (1)$$

где  $M_1$  – масса материала после карбонизации,  $M_2$  – масса, потерянной воды при сушке материала,  $M_3$  – масса материала до карбонизации,  $M_4$  – масса материала;

$$D_c (\%) = (C - C_0) / (C_{max} - C_0) \cdot 100, \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C$  и  $C_{max}$  – соответственно начальное, ко-

Химический состав ковшового сталеплавильного шлака

Таблица 1

Химический состав, %									
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
58,09	15,71	9,52	4,83	1,15	0,86	0,10	0,04	0,01	1,79

## Краткие сообщения

нечное и теоретическое содержание углекислоты в материале,  $C_{\max} = 50\%$ , рассчитанное по формуле

$$\text{CO}_2 (\%) = 0,785 (\text{CaO} - 0,7 \text{SO}_3) + 1,091 \text{MgO} + 1,42 \text{Na}_2\text{O} + 0,935 \text{K}_2\text{O}. \quad (3)$$

Для карбонизации, проводившейся при атмосферном давлении, оптимальным временем хранения являются 56 суток, так как при этом возрасте достигалось максимальное поглощение углекислоты [5].

Полученная смесь из шлакового и речного песков, практически полностью лишенная свободной извести, является прекрасным вариантом, подходящим для полной замены речного песка в бетонах и растворах.

Во втором случае рассматривалась возможность полной замены компонентов для изготовления цементного листа на шлаковый лист на основе тонкомолотого сталеплавильного шлака с наполнителем из древесной пыли (отходы при пилении древесины), прошедшим ускоренную карбонизацию. Для этой цели отобрали пробу сталеплавильного шлака конвертерного способа производства. Первым делом была сделана оценка химического состава шлаков (табл. 2).

Рентгеноструктурный анализ показал наличие следующих фаз в сталеплавильном шлаке: двухкальциевый силикат  $\text{C}_2\text{S}$ , мервинит  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , вюстит  $\text{FeO}$ , периклаз  $\text{MgO}$ ; количественное содержание свободной извести не оценивалось.

Далее шлак был измельчен до удельной поверхности  $4020 \pm 55 \text{ г/см}^2$ , смешивался с водой в отношении В/Ш=0,1, формовался в цилиндрические формы под давлением 17 МПа (данные параметры были определены эмпирически на основании множества экспериментов). Формование под давлением обеспечивает оптимальное соотношение прочности на сжатие/поглощение углекислоты образцов-цилиндров высотой 20 мм и диаметром 15 мм из шлакового вяжущего, так как формование при давлении ниже чем 17 МПа ведет к повышению открытой пористости образцов, облегчает процесс карбонизации, но результирует в снижении прочности на сжатие. После этого образцы отправлялись в камеру карбонизации с избыточным давлением 1,5 атм на 3 часа. По истечении этого времени были измерены прочность на сжатие и количество поглощенной углекислоты у образцов после карбонизации и равнялись в среднем 46 МПа и 6,9 % соответственно.

Здесь стоит отметить, что процесс ускоренной карбонизации не влияет негативно на дальнейшую гидратацию шлакового вяжущего; для подтвер-

ждения этого тезиса карбонизированные образцы-цилиндры высотой 20 мм и диаметром 15 мм, хранившиеся после в нормальных условиях, испытывали в разные возрасты – одни сутки, семь и двадцать восемь суток. Прочность образцов на сжатие: одни сутки – 46 МПа, 7 суток – 55 МПа, 28 суток – 63 МПа; для сравнения – прочность образцов из шлакового вяжущего, твердевшего в нормальных условиях в те же сроки: одни сутки – 3 МПа, 7 суток – 6,5 МПа, 28 суток – 11,5 МПа.

Фазовый состав сталеплавильного шлака после карбонизации следующий: кальцит  $\text{CaCO}_3$  и гидрат силиката кальция  $\text{CSH}$  (образовались из  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  благодаря активации  $\text{CO}_2$ ), магнетит  $\text{MgCO}_3$ , а также оставшиеся без изменений мервинит  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  и вюстит  $\text{FeO}$ .

После полученных положительных результатов перешли к созданию опытного образца шлакового листа, размерами  $76 \times 127 \times 12$  мм. Компоненты для изготовления доски были смешаны в отношениях В/Ш = 0,1, ДП/Ш = 0,1 (древесная пыль к шлаковому вяжущему). Древесная пыль была выбрана в качестве наполнителя не случайно; присутствие древесной пыли ведет к образованию более открытой пористости, что облегчает проникание углекислоты в тело изделия, снижает плотность и расход вяжущего, к тому же невысокое содержание пыли не дает поглощать воду, количество которой довольно мало, но достаточно для интенсивного процесса карбонизации; также повышение содержания пыли ведет к падению прочности изделия. Давление при формовании было снижено до 12 МПа, но время карбонизации было увеличено до 24 часов при давлении 1,5 атм – параметры, находящиеся в обратной зависимости, которые решили отрегулировать в таком ключе, сохранив прочность изделия и количество поглощенной углекислоты.

После изготовления экспериментального листа его подвергли испытаниям, измеряя прочность на сжатие, прочность на изгиб, модуль Юнга, плотность, и сравнили с тремя коммерческими продуктами того же типа: стеклопериклазовый лист, асбестоцементный лист, фибролист. Сравнительные характеристики всех типов листов приведены в табл. 3 [6].

Из сведений, приведенных в таблице выше, можно сделать вывод, что шлаковый лист по всем параметрам может являться неплохой заменой уже имеющимся коммерческим продуктам; единственный, но не особо существенный недостаток шлакового листа выражается в относительно высокой плотности.

Таблица 2

Химический состав сталеплавильного шлака конвертерного производства

Химический состав, %						
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
43,68	11,54	2,77	9,89	27,18	0,08	0,01

Таблица 3

Сравнение физико-механических характеристик трех типов коммерческих листов со шлаковым листом

Физико-механические характеристики	Изделие			
	Стеклоперикла- зовый лист	Асбестоцемент- ный лист	Фибролист	Шлаковый лист
Прочность на сжатие, МПа	8,61	13	14,81	13,75
Прочность на изгиб, МПа	9,81	4,94	6,9	6,33
Модуль Юнга, ГПа	1,07	1,85	2,17	1,12
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	970	1300	1190	1420

В заключение стоит отметить, что ускоренная карбонизация, как показали экспериментальные данные, – эффективная технология, благодаря которой возникает возможность применения практически неиспользуемого при производстве строительной продукции сталеплавильного шлака. Вследствие активации углекислотой происходит увеличение прочности изделий на основе сталеплавильного шлака, преодолевается непостоянство химического состава, связывание оксидов кальция и магния – главных ограничителей на пути использования сталеплавильных шлаков в технологии строительных материалов. Более того, существует идея замены чистой углекислоты на дымовые газы, которые образуются от сжигания твердого топлива, например, на цементных заводах. Полученные в рассмотренных примерах материалы и изделия практически или полностью состоят из различных видов отходов, что свидетельствует об их низкой себестоимости. Такой подход также говорит о вкладе в дело оздоровления экологии планеты. Однако технология ускоренной карбонизации еще полностью не изучена, протекание реакций происходит при повышенном давлении в специальных камерах, что сильно усложняет процесс. Поэтому остается очень большой задел для усовершенствования и упрощения данной технологии, который необходимо разрабатывать.

### Литература

1. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве: Учебное пособие / В.С. Гориков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко, И.В. Горикова. – М.: Стройиздат, 1985. – 273 с.
2. Шишкин, В.И. Технология строительных изделий из местного сырья и техногенных отходов: учебное пособие / В.И. Шишкин. – Магнитогорск, 2005. – 46 с.
3. Uliasz-Bocheńczyk, A. Waste used for CO<sub>2</sub> via mineral carbonation / A. Uliasz-Bocheńczyk // *Mineral and Energy Economy Research of Institute of Polish Academy of Science, Krakow, Poland, 2007.* – 8 p.
4. Huijgen, Wouter J.J. Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by steel slag carbonation / Wouter J.J. Huijgen, Geert-Jan Witkamp, Rob N.J. Comans // *Environmental science and technology, American Chemical Society, USA, 2005.* – 7 p.
5. Monkman, Sean. Maximizing carbon uptake and performance gain in slag-containing concretes through early carbonation: PhD thesis / Sean Monkman; Department of Civil Engineering and Applied Mechanics McGill University. – Montreal, Canada, 2008. – 222 p.
6. Ahmed Hussain El-Baghdadi. Carbon dioxide activated steel slag as a cementing material: PhD thesis / Ahmed Hussain El-Baghdadi; Department of Civil Engineering and Applied Mechanics McGill University, Montreal, Canada, 2012. – 93 p.

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

Поступила в редакцию 26 марта 2018 г.

## DISPOSAL OF STEELMAKING SLAGS BY ACCELERATED CARBONATION

A.A. Ruzavin, rag89@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The possibility of disposal of steelmaking slags by using accelerated carbonation is proposed for consideration in this article. The current state of using of steelmaking slags in construction, and the technology of accelerated carbonation are briefly described. The examples for application of carbonation technology in the production of construction products are considered – the replacement of river sand with mixture of slag and river sand, and also the substitute of commercial cement board with slag board with a sawdust filler; quantitative and qualitative characteristics of both raw materials and final products are given, general conclusions about the efficiency of the technology of accelerated carbonation of steelmaking slags disposal are drawn.

*Keywords: accelerated carbonation, carbon dioxide, steelmaking slag, industrial waste, disposal, calcite.*

### References

1. Gorshkov V.S., Aleksandrov S.E., Ivashchenko S.I., Gorshkova I.V. *Kompleksnaya pererabotka i ispol'zovaniye metallurgicheskikh shlakov v stroitel'stve* [Complex Processing and Use of Metallurgical Slags in Construction]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1985. 273 p.
2. Shishkin V.I. *Tekhnologiya stroitel'nykh izdeliy iz mestnogo syr'ya i tekhnogennykh otkhodov* [Technology of Building Products from Local Raw Materials and Man-Caused Waste]. Magnitogorsk, 2005. 46 p.
3. Alicja Uliasz-Bocheńczyk. Waste Used for CO<sub>2</sub> via Mineral Carbonation. Mineral and Energy Economy Research of Institute of Polish Academy of Science. Krakow, Poland, 2007. 8 p.
4. Wouter J.J. Huijgen, Geert-Jan Witkamp, Rob N.J. Comans. [Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration by Steel Slag Carbonation]. [Environmental Science and Technology, American Chemical Society]. USA, 2005. 7 p.
5. Sean Monkman. Maximizing Carbon Uptake and Performance Gain in Slag-Containing Concretes through Early Carbonation. Department of Civil Engineering and Applied Mechanics McGill University. Montreal, Canada, 2008. 222 p.
6. Ahmed Hussain El-Baghdadi. Carbon Dioxide Activated Steel Slag as a Cementing Material. Department of Civil Engineering and Applied Mechanics McGill University. Montreal, Canada, 2012. 93 p.

*Received 26 March 2018*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рузавин, А.А. Утилизация сталеплавильных шлаков путем ускоренной карбонизации / А.А. Рузавин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 68–72. DOI: 10.14529/build180310

### FOR CITATION

Ruzavin A.A. Disposal of Steelmaking Slags by Accelerated Carbonation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2018, vol. 18, no. 3, pp. 68–72. (in Russ.). DOI: 10.14529/build180310