

ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА УЛАВЛИВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ЗА СЧЁТ ПРЯМОЙ КАРБОНИЗАЦИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

**О.В. Ракова^{1✉}, Т.Г. Крупнова¹, А.Н. Ефремов¹, Д.М. Галимов¹,
Д.И. Ракова², Р.З. Шакиров¹, К.С. Карагаева¹**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
Санкт-Петербург, Россия

✉ rakovaov@susu.ru

Аннотация. В связи с увеличением использования топлива в промышленности в атмосферу выбрасывается огромное количество диоксида углерода, что считается одной из основных причин глобального потепления. Шлаки сталелитейной и черной металлургии – это один из видов твердых отходов, который содержит большое количество щелочных минеральных фаз и может эффективно улавливать углекислый газ. Данная работа посвящена изучению и анализу возможности различных видов металлургических шлаков, проанализирована их способность связывать диоксид углерода в процессе прямой карбонизации. Для решения поставленных задач были определены химический и фазовый составы шлаков, дана оценка содержания в шлаках минералов, способных участвовать в процессе карбонизации. Результаты показали, что во внепечных шлаках АКП ККЦ и шлаках ДП присутствуют соединения и фазы, потенциально активные для карбонизации в технологии связывания диоксида углерода. Но, при выбранных условиях (прямая карбонизация, температура среды 20 °С, соотношение жидкой и твердой фаз L/S = 10, времени карбонизации 30 минут) для связывания углекислого газа в устойчивые твердые карбонатные соединения наилучшим образом подходят внепечные шлаки АКП кислородно-конвертерного производства. При этом основными реакционно-способными веществами, способными к карбонизации, в данном виде шлака являются периклаз (MgO) и силикат кальция (C2S), массовая доля которых составляет 4,6 и 60,1 % соответственно.

Ключевые слова: металлургические шлаки, прямая карбонизация, фазовый состав, потенциал карбонизации

Для цитирования: Изучение потенциала улавливания углекислого газа за счёт прямой карбонизации металлургических шлаков / О.В. Ракова, Т.Г. Крупнова, А.Н. Ефремов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 170–178. DOI: 10.14529/chem260215

Original article
DOI: 10.14529/chem260215

STUDY OF CARBON DIOXIDE CAPTURE POTENTIAL DUE TO DIRECT CARBONATION OF METALLURGICAL SLAGS

**O.V. Rakova^{1✉}, T.G. Krupnova¹, E.N. Efremov¹, D.M. Galimov¹,
D.I. Rakova², R.Z. Shakirov¹, K.S. Karagaeva¹**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

✉ rakovaov@susu.ru

Abstract. Due to the increased use of fuels in industry, a huge amount of carbon dioxide is released into the atmosphere, which is considered one of the main causes of global warming. Steel and ferrous metallurgy slags are a type of solid waste that contains a large number of alkaline mineral phases and can effectively capture carbon dioxide. This work is devoted to the study and analysis of the possibility of various types of metallurgical slags, their ability to bind carbon dioxide in the process of direct carbonation is analyzed. To solve the tasks set, the chemical and phase compositions of the slags were determined, and

the content of minerals in the slags capable of participating in the carbonization process was estimated. The results showed that compounds and phases potentially active for carbonation in the technology of carbon dioxide binding are present in the slags formed in a ladle-furnace unit and blast furnace slags. However, under the selected conditions (direct carbonation, medium temperature 20 °C, ratio of liquid and solid phases L/S = 10, carbonation time 30 minutes), the slags formed in a ladle-furnace are best suited for the binding of carbon dioxide into stable solid carbonate compounds. At the same time, the main reactive substances capable of carbonation in this type of slag are periclase (MgO) and calcium silicate (C2S), the mass fraction of which is 4.6% and 60.1%, respectively.

Keywords metallurgical slags, direct carbonation, phase composition, carbonation potential

For citation: Rakova O.V., Krupnova T.G., Efremov E.N., Galimov D.M., Rakova D.I., Shakirov R.Z., Karagaeva K.S. Study of carbon dioxide capture potential due to direct carbonation of metallurgical slags. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):170–178. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260215

Введение

Актуальность карбонизации промышленных отходов и природных минералов (также известной как минеральное связывание CO₂) стремительно растет в контексте глобальных усилий по декарбонизации и достижению углеродной нейтральности [1]. Это направление находится на стыке нескольких критически важных тем: климат, промышленность и экономика замкнутого цикла. Даже при самом быстром переходе на возобновляемые источники энергии (ВИЭ) определенные сектора экономики (цементная, металлургическая, химическая промышленность) будут продолжать эмитировать CO₂. Улавливание, использование и хранение углерода (CCS) – это новая стратегия, которая зарекомендовала себя как многообещающий инструмент для долгосрочного решения проблемы выбросов CO₂ [2].

Для связывания углекислого газа в устойчивые твердые карбонатные соединения необходимо наличие в составе исходного сырья реакционноспособных оксидов двухвалентных металлов кальция и магния (Ca²⁺, Mg²⁺), либо таких техногенных минеральных фаз, гидратация которых протекает с образованием данных оксидов [3]. В качестве сырья могут использоваться металлургические шлаки (доменные или сталеплавильные) и природные минералы (оливин ((Mg,Fe)₂SiO₄) и серпентин (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), волластонит (CaSiO₃)), а также отходы горнодобывающей промышленности (нефелиновые хвосты) [4].

В настоящее время связывание углекислого газа в основном осуществляется путём геологического хранения в выработанных пространствах [5, 6] (закачку на газовых и нефтяных месторождениях), повторным использованием в технологических процессах, взаимодействием с природными минералами на основе минеральной карбонизации. Альтернативой использования природных минералов в качестве сырья при минеральной карбонизации является применение промышленных отходов горно-металлургической отрасли [7, 8].

Металлургические шлаки – неизбежные промышленные отходы при производстве стали и чугуна, в мире ежегодно предприятия черной металлургии образуют около 310–380 млн т. шлаков при производстве чугуна, 180–270 млн т. – при получении стали [9]. В настоящий момент, данные шлаки в основном перерабатываются для производства цемента и бетона [10], строительства дорог [11, 12], битумных смесей [13, 14]. Но, использование шлака для этих целей ограничено из-за расширения, связанного с гидратацией и минералогическими изменениями [15]. Одним из эффективных методов решения этих проблем признана карбонизация шлаков с одновременным улавливанием углекислого газа [16, 17].

При минерализации шлаков углекислым газом используются два основных метода: прямая и непрямая минерализация. Прямая минерализация осуществляется за один этап реакции, в то время как при непрямой минерализации требуется дополнительный этап извлечения реакционноспособного соединения [18, 19]. И прямой, и непрямой методы могут быть реализованы двумя способами: сухим и водным, которые имеют разные характеристики сорбции CO₂. При сухом способе молекулы CO₂ хемосорбируются на твердом теле за счет прочных химических связей или физически сорбируются за счет более слабых межмолекулярных связей в результате взаимодействия между молекулами CO₂ и сорбентом. При водной сорбции CO₂ сначала растворяется в растворителе [20–22].

Экспериментальная часть

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были отобраны следующие шлаки: печные шлаки ККЦ (кислородно-конвертерного цеха), печные шлаки ЭСПЦ (электросталеплавильного цеха), печные шлаки доменной печи, шлаки внепечной обработки после ККЦ из нескольких разных плавов. Эти основные шлаки были сформированы в агрегате ковш-печь (АКП) кислородно-конвертерного цеха (ККЦ) и агрегате внепечной обработки стали (АКЦ) электросталеплавильного цеха (ЭСПЦ). Шлаки представляют собой гетерогенное техническое образование, в измельченном виде – светло-серый порошок с вкраплениями белого цвета или графитовый порошок, в зависимости от плавки (рис. 1). Шлаки отбирались в остывшем состоянии, предварительно были подвергнуты дроблению, измельчению и сортировке, для проведения эксперимента отбирались пробы размером частиц менее 1 мм.

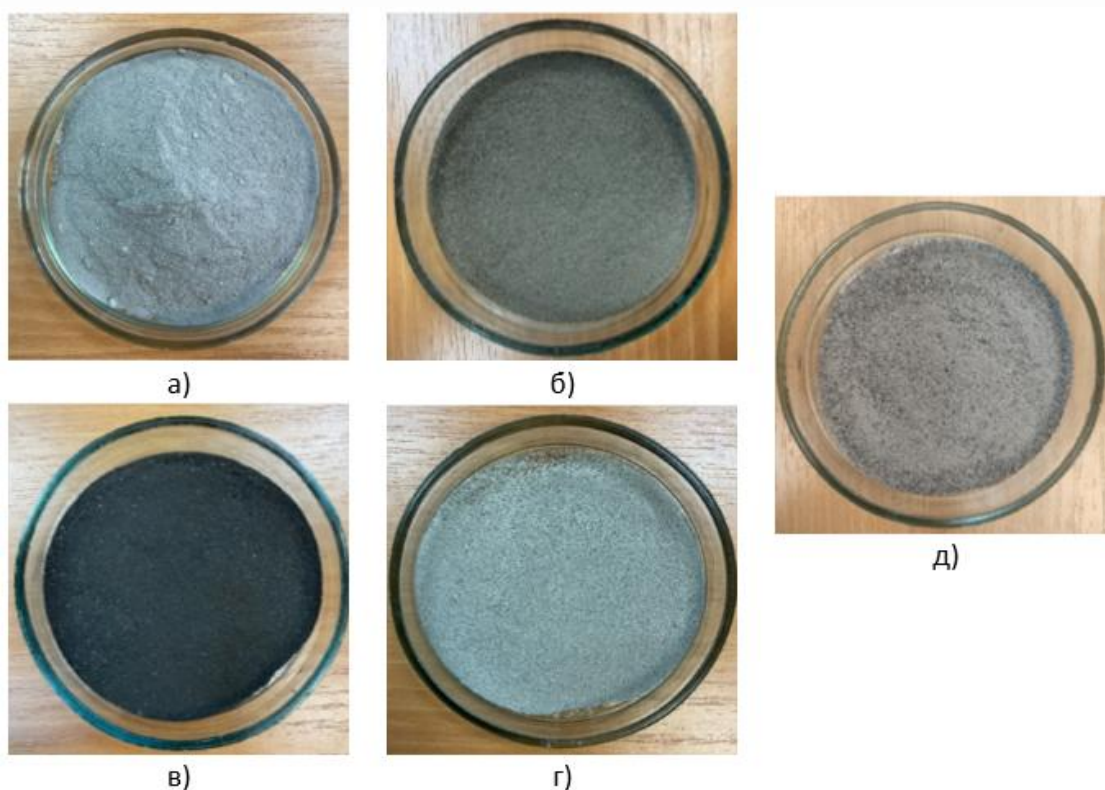


Рис. 1. Изображения различных видов шлаков: а) АКП ККЦ; б) ККЦ; в) ЭСПЦ; г) АКП ЭСПЦ; д) ДП

Методы

Химический состав проб шлаков определен методом рентгеновской флуоресценции (РФА).

Фазовый состав шлака определен с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation, Япония) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Сканирование проводилось в диапазоне от 5 до 90 $2\theta^\circ$ со скоростью 5 $2\theta^\circ/\text{мин}$.

Регистрацию ИК-спектров пропускания проводили на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity S1 в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и числом повторений 40. Спектры полученных образцов снимали в прессованных таблетках с KBr, которые готовили при соотношении 1 мг вещества на 200 мг KBr и прессовали под давлением 2 $\text{т}/\text{см}^2$ в течение 30 с.

Потерю массы и тепловые эффекты оценивали с помощью синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия), позволяющего проводить одновременную дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC) и термогравиметрический анализ (TGA). Масса шлака составляла 10 мг, исследование проводилось в атмосфере аргона со скоростью около 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ при комнатной температуре до 900 $^\circ\text{C}$.

Карбонизация в жидкой фазе проводилась в реакторе, который был оснащён устройством для магнитного перемешивания. Параметры карбонизации были установлены на $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L(\text{ж})/S(\text{тв}) = 10$. В процессе карбонизации проводилось измерение pH суспензии. К навеске шлака добавлялась дистиллированная вода в соотношении 1:1 при перемешивании, выдерживалось время для протекания реакции гидролиза (контролировалось изменением pH). Затем, когда pH суспензии переставал изменяться, к полученной суспензии добавлялся углекислый газ, растворенный в воде (концентрация углекислого газа 10 %), объём суспензии доводился до соотношения 1:10. Время карбонизации составило 30 минут. Затем полученную карбонизированную пробу отфильтровывали и сушили на воздухе.

Обсуждение результатов

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) образцов позволил определить их химический состав. Результаты были представлены в виде оксидов и приведены в таблице.

Усредненный химический состав исследуемых шлаков (в оксидах)

Образец	Масс. %							
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
АКП ККЦ	3,22	1,51	23,34	0,79	69,12	0,00	0,79	1,23
АКП ККЦ	3,36	1,80	22,17	0,80	69,07	0,00	0,84	1,96
ККЦ	4,78	9,26	15,07	0,81	59,90	0,00	0,85	9,34
ККЦ	5,04	2,33	21,95	1,32	50,24	0,35	9,63	9,14
ЭСПЦ	7,14	2,04	10,40	1,34	31,69	4,99	2,67	39,73
АКП ЭСПЦ	4,40	8,94	16,21	0,71	65,63	0,00	0,38	3,74
АКП ЭСПЦ	4,69	3,39	21,28	1,46	53,28	0,00	6,80	9,10
ДП	11,24	10,76	32,08	1,25	42,89	0,00	0,60	1,17

Все виды шлаков в основном содержат CaO и SiO₂, массовая доля которых превышает 10 %. К второстепенным компонентам с массовой долей менее 10 % относятся MgO, Al₂O₃ (кроме доменных шлаков), FeO, P₂O₅, MnO. В шлаке электродуговой печи и одной из проб конвертерного шлака содержался Cr₂O₃, массовая доля которого составляет 4,99 и 0,35 % соответственно.

На основе полученных данных, из всех представленных проб наиболее перспективными являются шлаки внепечной обработки после ККЦ (АКП ККЦ). Они имеют достаточно постоянный состав и основность по $((\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2)$ порядка 3–4. Именно эти пробы были подвергнуты принудительной прямой водной карбонизации. Так же для карбонизации были взяты доменные шлаки (ДП), так как именно этого типа шлака образуется больше всего на комбинате. По сравнению с прямой газовой карбонизацией шлаков, реакция прямой водной карбонизации имеет более высокую степень химической конверсии. Реакция взаимодействия шлаков с CO₂ в водных растворах состоит из трёх этапов: растворение CO₂ в воде, высвобождение Ca/Mg из шлака в воде и осаждение карбоната кальция или магния [23], данные процессы сопровождаются изменением реакции среды, что и наблюдалось в нашем случае.

Результаты рентгенофазового анализа исходных некарбонизированных шлаков АКП ККЦ и ДП указывают на наличие в них разных кристаллических фаз. Шлаки АКП ККЦ содержат в основном фазы кальция и магния в виде ларнита, периклаза и силиката Ca-Mg-Al. Минеральный состав данного шлака в основном состоит из дикальциевого силиката (Ca₂SiO₄), кальцита (CaCO₃), а также свободных MgO и CaO. Минеральный состав стального шлака оказывает значительное влияние на связывание CO₂, и основными реакционноспособными веществами являются периклаз (MgO) и силикат кальция (Ca₂SiO₄) (рис. 2).

С помощью дифрактограммы шлака ДП (рис. 3) можно подтвердить наличие мелилита (твёрдый раствор акерманита и геленита), так как имеются все рефлексы, характерные для акерманита 2CaO · MgO · 2SiO₂ и геленита 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ [24]. Учитывая химический состав шлака, можно предположить, что присутствующий в нем мелилит ближе по составу к акерманиту, чем к гелениту. Также в шлаке идентифицирован кварц SiO₂, кальцит (CaCO₃), свободные MgO и CaO.

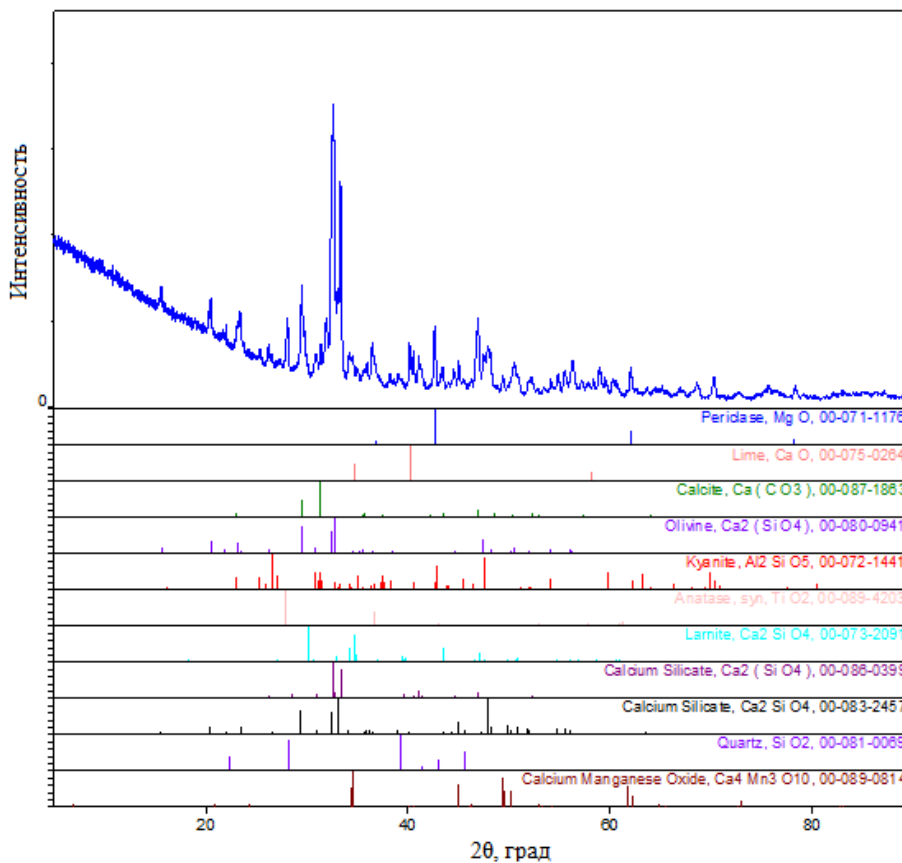


Рис. 2. Рентгенограмма необработанного шлака АКП ККЦ

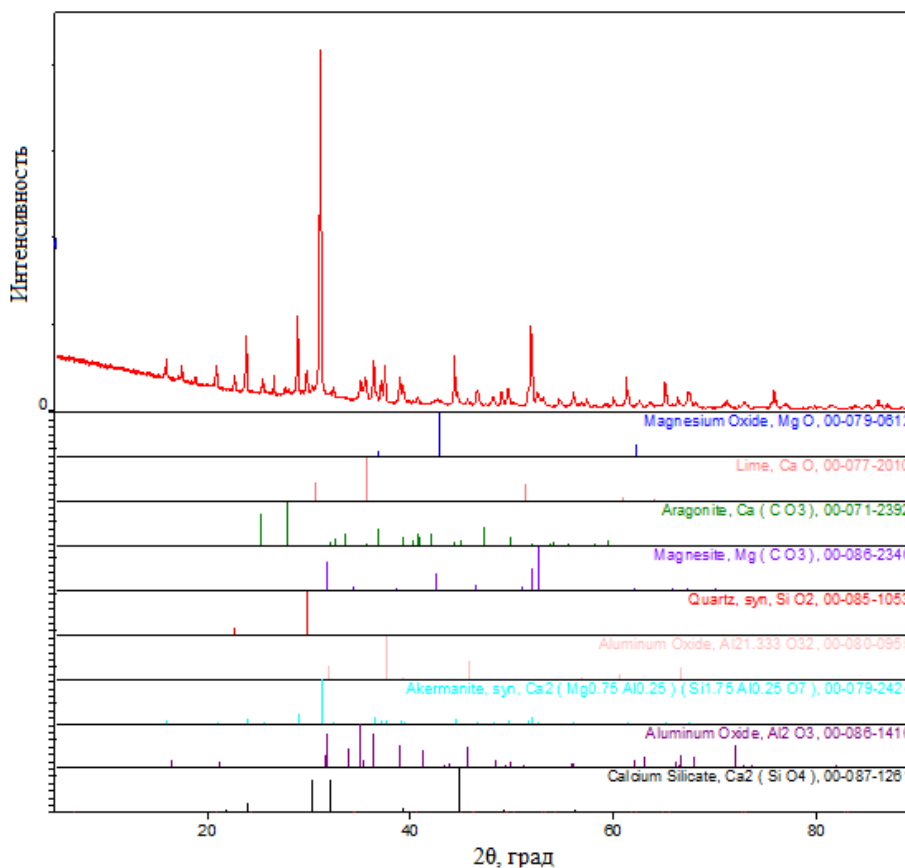


Рис. 3. Рентгенограмма необработанного шлака ДП

Таким образом, РФА показал, что в фазово-минеральном составе шлаков присутствуют фазы, потенциально активные для ускоренной карбонизации в технологии связывания диоксида углерода.

ИК-спектроскопия подтверждает результаты РФА. В ИК-спектре поглощения шлака (рис. 4) для всех выявленных соединений отмечены характерные полосы поглощения. Основой структуры любых силикатов являются кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{2-}$. Поэтому в ИК-спектре шлака имеются интенсивные полосы поглощения, обусловленные колебаниями атомов в кремнекислородных тетраэдрах: симметричные и асимметричные валентные колебания при $780\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и деформационные при $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ [25].

В ИК-спектре присутствуют также полосы поглощения кальцита: обусловленные колебаниями иона CO_3^{2-} полоса при 880 см^{-1} , и отчетливо выраженная полоса при $1410\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ (в шлаке ДП эта полоса находится изначально, до карбонизации, а в шлаке АКП ККЦ появляется уже после с максимумом поглощения при 1425 см^{-1}).

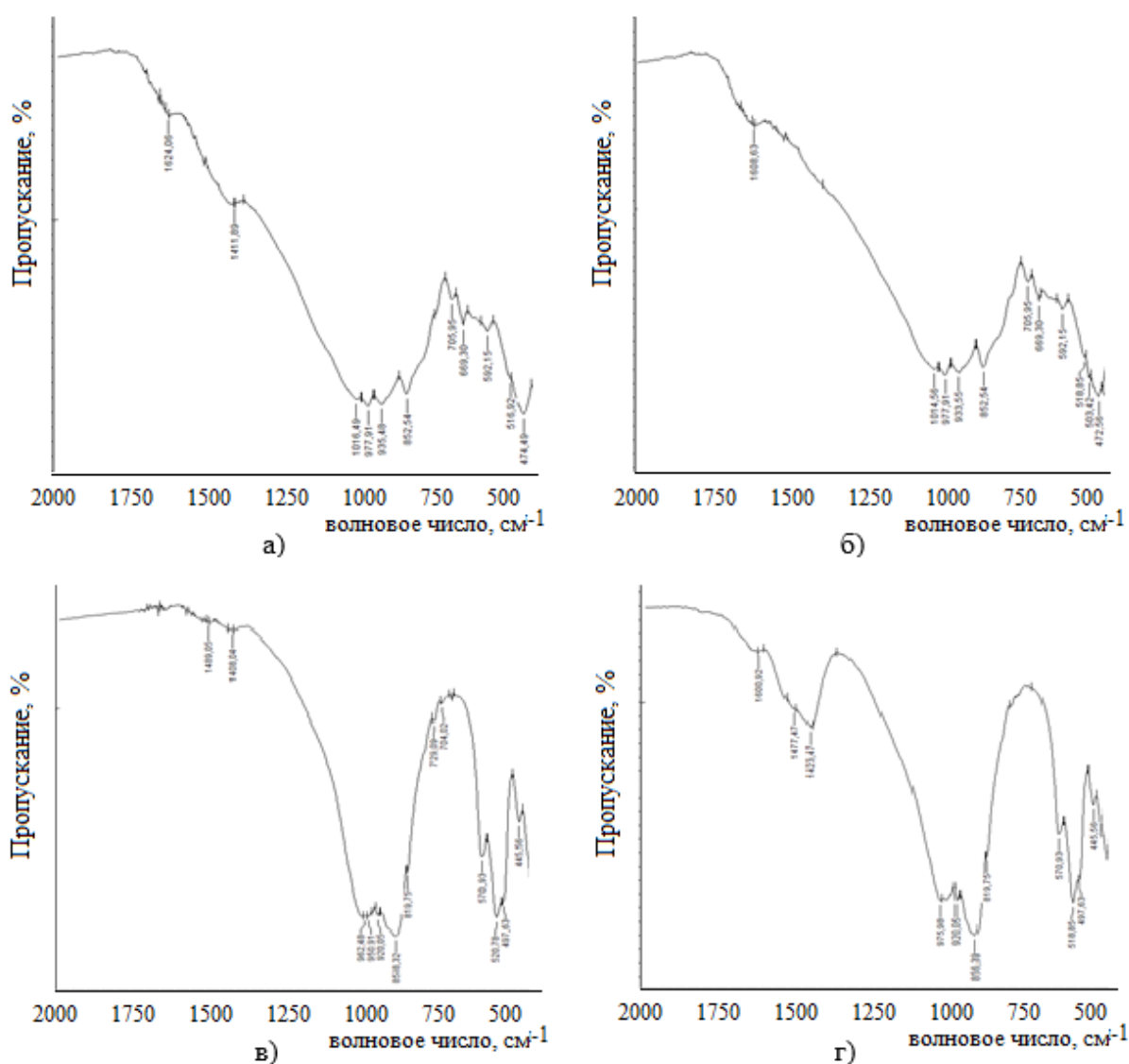


Рис. 4. ИК-спектры образцов исходных и карбонизированных шлаков ДП (а и б соответственно) и образцов исходных и карбонизированных шлаков АКП ККЦ (в и г соответственно)

Для оценки эффективности карбонизации различных строительных материалов и твердых отходов широко используется дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ.

На кривых ТГ исходных шлаков (рис. 5а, в) не наблюдалось пиков в диапазоне температур, характерном для карбонизованных шлаков. Для доменных шлаков кривая до и после карбонизации (рис. 5б) так же не изменилась, что указывает на отсутствие реакции карбонизации либо незначительном ее течении. После карбонизации шлаков АКП ККЦ (рис. 5г) на кривой ТГ наблюдается с реакция термического разложения кальцита, сопровождающаяся потерей массы, эндоэффект при температуре 650–750 °С. Потеря массы на данном этапе составила 2,1 %.

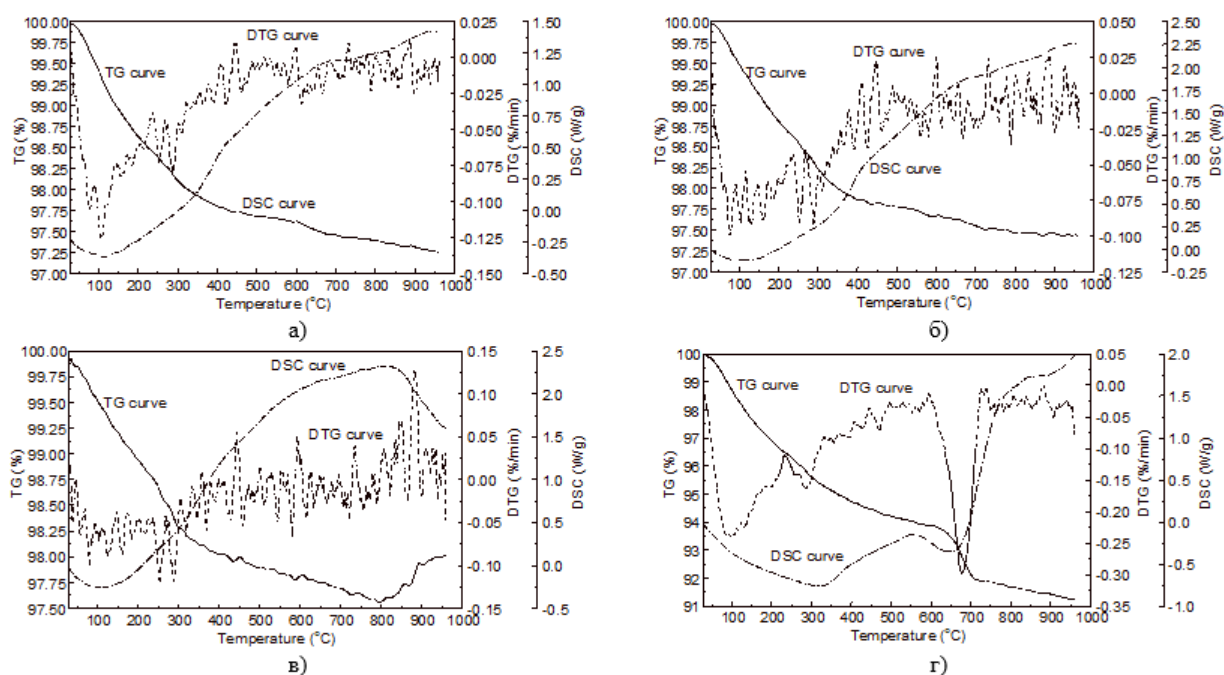


Рис. 5. Кривые ТГ-ДСК образцов исходных и карбонизованных шлаков ДП (а и б соответственно) и образцов исходных и карбонизованных шлаков АКП ККЦ (в и г соответственно)

Заключение

В ходе этого исследования изучалась возможность процесса прямой карбонизации в водной фазе шлаков АКП ККЦ и ДП и последующие изменения их характеристик. Было показано, что и в шлаках АКП ККЦ и шлаках ДП присутствуют соединения и фазы, потенциально активные для карбонизации в технологии связывания диоксида углерода. Но при выбранных условиях (прямая карбонизация, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L(\text{ж})/S(\text{тв}) = 10$, времени карбонизации 30 минут) для связывания углекислого газа в устойчивые твёрдые карбонатные соединения наилучшим образом подходят внепечные шлаки АКП кислородно-конвертерного производства.

Необходимо продолжить изучение процесса карбонизации других видов шлаков, рассмотреть протекание процесса косвенной карбонизации, подобрать оптимальные условия. Дальнейшая работа должна быть направлена на разработку технологического оформления процесса улавливания выбросов и карбонизации металлургических шлаков, уточнение параметров и характеристик протекания реакций в реальных условиях.

Список источников

1. Li J., Hitch M., Power I.M. et al. // Minerals. 2018, V. 8, No. 4. P. 147. DOI: 10.3390/min8040147.
2. Pacala S, Socolow R. // Science. 2004. V. 305. P. 968. DOI: 10.1126/science.1100103.
3. Sanna A., Uibu M., Caramanna G. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 4. P. 8049. DOI: 10.1039/C4CS00035H.

4. Lackner K., Wendt C., Butt D. et al. // Energy. 1995. V.20, No. 11. P. 1153. DOI: 10.1016/0360-5442(95)00071-N.
5. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. // Баш. хим. ж. 2020. Т. 27, № 3. С. 103. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-103-115.
6. Ansarizadeh M., Dodds M., Gurpinar O. et al. // Oilfield Rev. 2015. V. 27, No. 2. P. 36. <https://scholar.google.com/scholar?oi=bibs&cluster=5083475723282553621&btnI=1&hl=en>
7. Колодежная Е.В., Гаркави М.С., Воробьев К.А. и др. // Недропользование и транспортные системы. 2023. Т. 13, № 1. С.22. DOI: 10.18503/SMTS-2023-13-1-22-29.
8. Azadi M., Edraki M., Farhang F. et al. // Sustainability. 2019. V. 11, No. 5. P. 1250. DOI: 10.3390/su11051250.
9. Yang J., Firsbach F., Sohn I. // Resour. Conserv. Recycl. 2022. V. 178. Art. no. 106021. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.106021.
10. Золотова Е.С. // Изв. УГГУ. 2024. Т. 1, № 73. С. 97. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-97-105.
11. Pasetto M., Baldo N. // Constr. Build. Mater. 2016. V. 108. P. 112. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.023.
12. Pasetto M., Baldo N. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 181. P. 938. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.104
13. Pasetto M., Pasquini E., Giacomello G. et al. Life-Cycle Assessment of road pavements containing marginal materials: comparative analysis based on a real case study. In: Pavement Life-Cycle Assess. NY, USA: CRC Press. 2017. P. 199.
14. Skaf M., Manso J.M., Aragon A. et al. // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 120. P. 176. DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.12.009.
15. Рузавин А.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». 2018. Т. 18, № 4. С.58. DOI: 10.14529/build180409.
16. Li L., Ling T.C., Pan S.Y. // Sci. Total. Environ. 2022. V. 806. art. no. 150280. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150280.
17. Luo Y., He D. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 49383. DOI: 10.1007/s11356-021-15254-x.
18. Azdarpour A., Asadullah M., Mohammadian E. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 279. P. 615. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.064.
19. Gerdemann S.J., O'Connor W.K., Dahlin D.C. et al. // Environ. Sci. Tech. 2007. V. 41, No. 7. P. 2587. DOI: 10.1021/es0619253.
20. Kwon S., Fan M., Dacosta H.F.M. et al. CO₂ sorption. In: Coal Gasification and Its Applications. NY, USA: Elsevier Inc. 2011. P. 293–339.
21. Guthrie G.D., Carey J.W., Bergfeld D., Byler D., Chipera S., Ziock H., Lackner K.S. Geochemical aspects of the carbonation of magnesium silicates in an aqueous medium. NM, USA: Los Alamos National Laboratory. 2001.
22. Zhao Q., Li J., You K. et al. // Process. Saf. Environ. Prot. 2019. V. 135. P. 81. DOI: 10.1016/j.psep.2019.12.012.
23. Zhao Q., Chu X., Mei X. et al. // Front. Chem. 2020. V. 16, No. 8. art. no. 571504. DOI: 10.3389/fchem.2020.571504.
24. Lafuente B., Downs R.T., Yang H. et al. The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography. Germany, Berlin: W. De Gruyter. 2020. P. 1.
25. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ, 1976. 175 с.

Ракова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rakovaov@susu.ru

Крупнова Татьяна Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: krupnovatg@susu.ru

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremovan@susu.ru

Галимов Дамир Муратович – преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: galimovdm@susu.ru

Ракова Дарья Игоревна – студент, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия.

Шакиров Рустам Золфатович – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

Карагаева Карина Сергеевна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

Статья поступила в редакцию 23 декабря 2025 г.
The article was submitted 23 December 2025.