

## Расширение сырьевой базы производства мелкоштучных материалов за счет использования сталеплавильных шлаков

*И.И. Романенко, А.И. Фадин, И.Н. Петровнина*

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза*

**Аннотация:** В результате искусственной карбонизации шлака можно получить конструкционные материалы. С этой целью разработана технология получения прочных изделий строительного назначения в результате ускоренной карбонизации минералов шлака углекислым газом ( $\text{CO}_2$ ) при повышенном давлении (до 2 МПа) и температурах (20-60°C). Образующиеся карбонаты во время реакции карбонизации действуют как связующее, склеивая частицы шлака вместе. Карбонизированные прессовки после автоклавной обработки обладают техническими свойствами, эквивалентными обычным бетонным изделиям, изготовленным на основе портландцемента. Технология была разработана в лабораторно - производственных условиях путем оптимизации параметров технологического процесса (усилия прессования, температуры в камере автоклава, давления углекислого газа в камере автоклава и времени карбонизации) с учетом повышения прочности при сжатии и морозостойкости образцов.

**Ключевые слова:** мелкоразмерные изделия, вяжущее, предварительная подготовка, сталеплавильные шлаки, прессование, ускоренная карбонизация, минералы, углекислый газ, прочность, морозостойкость.

По предварительной оценке РОССТАТА, в России находится в отвалах и свалках около 200-300 мл. т металлургических шлаков (Паспорт отраслевой программы "Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья из отходов в промышленном производстве", 17.11.2022 г, № 13493п-П11, Москва) [1,2]. Использование этих шлаков в производстве строительных материалов способствует сохранению природных ресурсов, сокращению территорий, занятых свалками и отвалами под твердые промышленные отходы и снижению вреда, наносимого металлургической промышленностью эко системе.

Основное применение сталеплавильных шлаков – частичная или полная замена заполнителей (мелкий, крупный) при производстве асфальтобетонов [3-5]. Нестабильность шлаков в объеме и самораспад ограничивает использование этих шлаков в качестве заполнителей. Поэтому их используют в качестве вторичного сырья для извлечения ценных

---

металлов. И такой объем по переработке сталеплавильных шлаков составляет примерно 3% [1, 4].

Извлечения остаточного металла из шлака основывается на технологии тонкого измельчения шлака в шаровых мельницах. На выходе получается материал с размерами частиц  $0 \leq 2,5$  мм. Образующаяся пыль утилизируется на свалках твердых отходов из - за повышенного выщелачивания хрома и молибдена, а кусковая часть шлака в количестве 76-80% отправляется на производство асфальтобетона. Отрицательные результаты по стабилизации свойств шлаков жидким стеклом и химическими реагентами подтвердили работы [2, 5, 6].

Задача, стоящая перед исследователями, заключается в превращении мелкозернистого порошка шлака в продукт с высокой привлекательностью для строительной индустрии за счет положительной экономической ценности. Для этого необходимо предложить решения по уменьшению объемной нестабильности агрегатов сталеплавильного шлака. Так, ряд зарубежных исследователей [7-9] предложил методику улучшения свойств сталеплавильных шлаков за счет ускоренной карбонизации минералов шлака и связывания углекислого газа в твердой и термодинамически стабильной форме в шлаке.

Процессы карбонизации в естественных условиях протекают чрезвычайно медленно, но могут быть ускорены за счет увеличения площади поверхности силикатных минералов в результате помола шлаков в шаровых мельницах до удельной поверхности  $S_{уд} = 3400-4100$  см<sup>2</sup>/г [10-12]. Ускорение естественной реакции карбонизации связано с использованием концентрированного газа CO<sub>2</sub> при высоких давлениях в присутствии влаги. Исследования ускоренной карбонизации в основном были сосредоточены на максимальном улавливании и удержании CO<sub>2</sub> в материале путем

---

оптимизации технологических параметров (давление, температура, соотношения жидкость-твердое вещество, размер твердых частиц) [6-8].

Цель исследований – с помощью теоретических и экспериментальных исследований разработать технологию формирования прочного камня из сталеплавильных шлаков методом ускоренной карбонизации в среде повышенной концентрации углекислого газа.

### Материалы и методики исследований

В исследованиях использовали сталеплавильные шлаки Новолипецкого металлургического комбината (ПАО «НЛМК»), который представляет смесь кускового материала фракции 5-40 мм. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой исследован был химический состав СТШ который представлен в таблице № 1.

Таблица № 1

Химический состав сталеплавильного шлака (СТШ) ПАО «НЛМК»

Химический состав, %											
MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	CaO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	Zn	C
7,58	3,48	13,79	0,3	49,88	1,98	9,75	10,2	0,25	0,17	0,011	1,15

Шлак подвергался дроблению в лабораторной щековой дробилке до фракции 2,5-5,0 мм для дальнейших исследований.

Из подготовленной пробы шлака формовались образцы камня на лабораторной гиперпрессовой установке в пресс-формах диаметром 60 мм и высотой 60 мм при давлении 20 МПа. Формовочная влажность смеси 10%. Образцы помещались в вакуум барокамеру, где под давлением 0,3-1,2 МПа углекислого газа и при температуре 140 °С выдерживались от 2 до 24 часов. Испытания на прочность при сжатии проводили в возрасте 7 и 28 суток, а в возрасте 28 суток проверяли морозостойкость образцов по методике ГОСТ

10060-2012 "Бетоны. Методы определения морозостойкости" (3-я методика, ускоренная).

Ускоренная карбонизация образцов производилась в установке избыточного давления по следующей схеме: создание вакуума до 0,06 МПа – 15 мин; подача CO<sub>2</sub> со скоростью 0,1 МПа/мин до заданного программой исследования значения (0,3; 0,6, 0,9 и 1,2 МПа); выдержка образцов в камере – 24 часа; сброс давления со скоростью 0,1 МПа/мин. После карбонизации образцы подвергались испытанию на разрушение при сжатии.

После проведенной карбонизации шлака в камере по программе выдерживания 12, 24 48 часов было установлено, что время выдержки в среде CO<sub>2</sub> при температуре 140 °С существенно изменяет химический состав шлака (табл.2). Наблюдается увеличение содержания углерода в шлаке после карбонизации с C=1,15% до C=9,8%, что свидетельствует об интенсивном протекании процесса карбонизации и поглощения углерода (табл.1 табл.2). По результатам исследования видно, что чем больше время карбонизации, тем больше поглощение шлаком углерода и выше его плотность (таблица № 2).

Таблица № 2

Химический состав образцов после карбонизации

$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	t, час., P=0,2 МПа	Химический состав, %											
		MgO	Al <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	P	S	CaO	MnO	Fe <sub>06</sub>	TiO <sub>2</sub>	C	R <sub>2</sub> O	Zn
2,22	48	6,47	2,54	12,55	0,23	0,25	50,06	1,06	13,6	0,17	9,8	0,37	0,011
2,15	24	6,5	2,34	14,23	0,23	0,24	48,11	1,05	13,5	0,17	8,97	0,42	0,011
2,04	12	6,75	2,62	13,78	0,22	0,27	49,53	1,02	12,7	0,17	6,48	0,39	0,011

Примечание:  $\gamma$ - плотность образцов, г/см<sup>3</sup>; t- время карбонизации, час.

В качестве источника создания избыточного давления для дальнейшего изучения процесса карбонизации было выбрано давление газа

CO<sub>2</sub> в камере величиной 2,0 МПа. На начальных этапах в лаборатории использовали чистый углекислый газ, затем перешли на газ пониженной концентрации, т.к. рассматривается вопрос об вторичном применении выбрасываемых в атмосферу дымовых газов после печей, где содержание углекислого газа варьируется от 30 до 82%. Поэтому было исследовано влияние концентрации CO<sub>2</sub> на скорость поглощения CO<sub>2</sub> шлаком и развитие прочности. Результаты показывают, что скорость поглощения CO<sub>2</sub> ниже, при применении менее концентрированной газовой смеси CO<sub>2</sub> (30, 60 и 82%) (таблица № 3).

Таблица № 3

Поглощение CO<sub>2</sub> образцами из шлака в зависимости от времени карбонизации

Концентрация CO <sub>2</sub> в газовой среде, %	Поглощение CO <sub>2</sub> , г/кг шлака							
	Время карбонизации, час							
	1	2	4	6	8	10	12	14
100	102	117	120	121	121	121	121	121
82	80	115	119	121	121	121	121	121
60	58	90	113	117	118	119	120	120
30	32	55	80	98	110	117	120	120

Примечание: влажность формовочной массы -10%; усилие прессования- 20МПа

Из анализа данных (таблица № 3) видно, что общее поглощение CO<sub>2</sub> было сопоставимым при выдержке 12 часов в газовой среде. Следовательно, при использовании не концентрированных газовых сред CO<sub>2</sub> для ускоренной карбонизации образцов отформованных из сталеплавильных шлаков и получения одинаковой прочности на сжатие необходимо процесс выдержки в камере с углекислым газом проводить не менее 12 часов.

Анализ полученных результатов по выявлению влияния величины давления газа CO<sub>2</sub> в камере высокого давления на процессы протекания карбонизации шлака показал (таблица № 4), что повышенное давление подаваемого в камеру способствует более высокому его поглощению. Чем

больше давление газа в камере, тем выше растворимость  $\text{CO}_2$  в воде (в воде содержащийся в шлаке) [10], что благоприятно сказывается на реакции карбонизации. Увеличение давления газа также приведет к постепенному

Таблица № 4

Влияние давления газа  $\text{CO}_2$  в камере карбонизации на величину его поглощения шлаком

Поглощение $\text{CO}_2$ , г/кг шлака	Давление в камере карбонизации создаваемого газом $\text{CO}_2$						
	0	1	2	4	6	8	10
Температура газа 75 °С	13	46	149	180	177	–	–
Температура газа 140 °С	45	110	166	208	220	238	235

Примечание. Технологический регламент эксперимента: усилие прессования 20 МПа; время карбонизации 12 ч.

проникновению углекислого газа и воды в более мелкие поры прессовки. Таким образом, повышенное давление газа  $\text{CO}_2$  является благоприятным условием для реакции карбонизации и для повышения прочности карбонизированных материалов. Однако повышенное давление приводит к дополнительным производственным затратам и экономически становится неприемлемым.

Морозостойкость образцов из сталеплавильного шлака прошедших ускоренную карбонизацию в камере повышенного давления проводили по III-м ускоренному методу (ГОСТ 10060-2012) при  $t_{\text{замор.}} = -50 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{оттаив.}} = +18 \pm 2^\circ\text{C}$  в 5% водном растворе  $\text{NaCl}$ . Результаты испытаний представлены в таблице № 5. Для испытаний изготавливались образцы повышенной плотности в виде цилиндров размерами:  $\text{Ø} 60 \text{ мм}$ ;  $h=62 \text{ мм}$ .

Морозостойкость карбонизированного бетона соответствует марке  $F_2 200$ , так как через 20 циклов испытания по III-му методу, снижения прочности бетона образцов и значительных повреждений образцов не обнаружено. Фактически, наблюдается снижение прочности через 10 циклов

испытания испытаний ( $F_2 150$ )  $\Delta RF150 = -15,7 \%$ , а через 20 циклов испытания ( $F_2 200$ ) - повышение прочности образцов после испытания  $\Delta RF200 = +2,3 \%$ .

Таблица № 5

Результаты определения морозостойкости карбонизированного мелкозернистого бетона на основе сталеплавильных шлаков

№ образ.	Механическая прочность при сжатии, кгс/см <sup>2</sup>			Марка бетона по морозостойкости
	Контрольных образцов до испытания	Основных образцов через 10 циклов ( $F_2 150$ )	Основных образцов через 20 циклов ( $F_2 200$ )	
1	2	3	4	5
1	414	376	423	F <sub>2</sub> 200
2	433	366	509	
3	439	376	420	
4	401	331	414	
5	439	344	411	
	среднее 425	среднее 358	среднее 435	
		$\Delta R = -15,7 \%$	$\Delta R = +2,3 \%$	

Примечание. Через 20 циклов испытания внешних дефектов и повреждений на образцах не обнаружено. Потеря массы не превышала 3,2 %.

### Выводы

1. Был разработан процесс карбонизации для производства строительных материалов с использованием вторичных материалов металлургического производства: сталеплавильные шлаки и углекислый газ ( $CO_2$ ) выбрасываемый в атмосферу в качестве сырья без применения портландцемента.

2. Процесс осуществляется при оптимальном давлении  $CO_2$  (2,0 МПа) в камере карбонизации и температуре, не превышающей 140 °С.

3. Шлаки не требуется для этого процесса измельчать в шаровых мельницах до удельной поверхности 3000–4000 см<sup>2</sup>/г.



4. Процесс может быть адаптирован для производства строительных материалов с различными техническими характеристиками, т.к. прочность на сжатие образцов достигает не более 50 МПа.

5. Выявлено влияние таких факторов как размер частиц, влажности образцов, усилия формования, температуры газовой среды и времени карбонизации на прочность и морозостойкость образцов.

6. Чистота используемых газовых потоков  $\text{CO}_2$  мало влияет на конечную прочность при сжатии, но скорость поглощения шлаком углекислого газа будет ниже при использовании менее концентрированной газовой смеси на основе  $\text{CO}_2$ .

7. Морозостойкость образцов из карбонизированного бетона повышенной плотности соответствует требованиям п. 4.3.4 ГОСТ 17608-2017 «Плиты бетонные тротуарные. Технические условия».

### Литература

1. Любомирский Н.В., Бахтин А.С., Бахтина Т.А., Николаенко Е.Ю., Николаенко В.В. Влияние гидрокарбоната кальция на структурообразование и свойства материалов на основе извести карбонизационного твердения // Международный научно-исследовательский журнал, 2016, № 11 (53), С. 86-93.

2. Романенко И.И., Петровнина И.Н., Еличев К.А. Влияние молотого шлака сталеплавильного производства на свойства композиционного шлакощелочного вяжущего // Инженерный вестник Дона, 2021, № 11. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n11y2021/7266](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n11y2021/7266).

3. Романенко И.И., Фадин А.И., Петровнина И.Н., Романенко М.И. Влияние модификаторов структуры шлакощелочного вяжущего на трещинообразование // Инженерный вестник Дона, 2021, № 7. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7076](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7076)



4. Ukwattage N.L., Ranjith P.G. J. Int. Meas. Confed, 2017, 97, pp. 15-22.
5. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов // Инженерный вестник Дона, 2014, № 2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448).
6. Gao, T., Shen, L., Shen M., Liu L., Chen F., Gao L. Renew. Sustain. Energy Rev., 2017, № 74, pp. 522-537.
7. Рузавин А.А. Применение метода ускоренной карбонизации в технологии бетонного производства // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура», 2017, Т. 17, № 3, С. 72-75.
8. Feng C., Huang J.B., Wang M., Song Y. J. Clean. Prod, 2018, № 177, pp. 837-845.
9. Liang C., Pan B., Ma Z., He Z., Duan Z. Cem. Concr. Compos, 2020, № 3, 105 p.
10. Liu Z., Meng W. J. CO<sub>2</sub> Util, 2021, № 2, 44 p.
11. Humbert P.S., Castro-Gomes J. J. Clean. Prod., 2019, № 208, pp. 448–457.
12. Ragipani R., Bhattacharya S., Suresh A.K. React. Chem. Eng., 2021, № 6, pp. 1152–1178.

### References

1. Lyubomirskiy N.V., Bakhtin A.S., Bakhtina T.A., Nikolayenko E.YU., Nikolayenko V.V. Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal, 2016, № 11 (53), P. 86-93.
  2. Romanenko I.I., Petrovnina I.N., Yelichev K.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2021, № 11. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n11y2021/7266](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n11y2021/7266).
  3. Romanenko I.I., Fadin A.I., Petrovnina I.N., Romanenko M.I. Inzhenernyj vestnik Dona, 2021, № 7. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7076](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7076).
-



4. Ukwattage N.L., Ranjith P.G. J. Int. Meas. Confed, 2017, 97, pp. 15-22.
5. Figovskiy O.L., Kudryavtsev P.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, № 2.  
URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448).
6. Gao, T., Shen, L., Shen M., Liu L., Chen F., Gao L. Renew. Sustain. Energy Rev., 2017, № 74, pp. 522-537.
7. Ruzavin A.A. Vestnik YUUrGU. Seriya «Stroitel'stvo i arkhitektura», 2017, T. 17, № 3, P. 72-75.
8. Feng C., Huang J.B., Wang M., Song Y. J. Clean. Prod, 2018, № 177, pp. 837-845.
9. Liang C., Pan B., Ma Z., He Z., Duan Z. Cem. Concr. Compos, 2020, № 3, 105 p.
10. Liu Z., Meng W. J. CO<sub>2</sub> Util, 2021, № 2, 44 p.
11. Humbert P.S., Castro-Gomes J. J. Clean. Prod., 2019, № 208, pp. 448–457.
12. Ragipani R., Bhattacharya S., Suresh A.K. React. Chem. Eng., 2021, № 6, pp. 1152–1178.