

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

*Хоботова Э.Б., д.х.н., профессор кафедры технологии дорожно-строительных материалов  
и химии (elinahobotova@gmail.com)*

*Игнатенко М.И., к.т.н., доцент кафедры технологии дорожно-строительных материалов  
и химии (chemistry@khadi.kharkov.ua)*

*Сторчак О.Г., к.ф.н., доцент кафедры иностранных языков (storchak.oleg@gmail.com)*

*Калюжная Ю.С., к.т.н., доцент кафедры технологии дорожно-строительных материалов  
и химии*

*Грайворонская И.В., к.т.н., доцент кафедры метрологии и безопасности  
жизнедеятельности (inna\_gra@ukr.net)*

**Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет**  
(61000, Украина, Харьков, ул. Ярослава Мудрого, 25)

**Аннотация.** Промышленные отходы, скапливающиеся в отвалах, во многих случаях обладают ценными техническими свойствами, поэтому их можно рассматривать как вторичные ресурсы. Изучение свойств и модификации шлаков в различных условиях требует комплексного подхода, включающего рентгенофазовый, электронно-микроскопический и петрографический анализы. Цель исследований – на основе выбранных экспериментальных методов обосновать ресурсную ценность отвального доменного шлака ПАО «Запорожсталь». Рентгенофазовый анализ позволил выявить минералы доменных шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии: ранкинит  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , кварц  $\text{SiO}_2$ , теллент  $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ , бредигит  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , окерманит  $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , псевдоволластонит  $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$ . Минералы окерманит, бредигит, псевдоволластонит ценны в техническом отношении при производстве вяжущих материалов, так как обладают гидравлической активностью. Содержание гидравлически активных минералов увеличивается с укрупнением частиц шлака, достигая максимального значения 40 % для крупных частиц шлака. Рассчитана массовая доля стеклообразного компонента, составляющая половину массы доменного шлака. Присутствие аморфных фаз свидетельствует о повышенной сорбционной и химической активности шлака, что важно с позиций использования шлака в производстве вяжущих веществ. В крупной фракции шлака массовый вклад аморфного состояния вещества немного выше. Микрофотографии поверхности частиц доменного шлака свидетельствуют о высокой степени разрыхления с присутствием игольчатых и пластинчатых кристаллов, что обуславливает сорбционные свойства шлака. Отвальный доменный шлак ПАО «Запорожсталь» можно рекомендовать в производстве вяжущих веществ (портландцемента и шлакопортландцемента) по совокупности химических показателей: высокая концентрация гидравлически активных минералов и аморфной фазы, высокоразвитая поверхность шлаковых частиц, наличие сорбционной поверхностной активности.

**Ключевые слова:** отвальный доменный шлак, химический состав, минералы, аморфная фаза, сорбционные свойства, гидравлическая активность, вяжущие вещества.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2019-10-774-781

### ВВЕДЕНИЕ

Значительное количество шлаков образуется в виде отходов или побочных продуктов в металлургической промышленности. С ростом индустриализации доступная территория для засыпки больших объемов металлургических шлаков сокращается, стоимость утилизации становится все более высокой. Металлургические (доменные) шлаки характеризуются достаточно высокой концентрацией ценных металлов и минералов. Однако в настоящее время большинство промышленных шлаков утилизируют, а не используют с учетом всех их полезных качеств. Подобный подход может привести к существенной экономической выгоде, экономии ресурсов, энергосбережению и сокращению выбросов. К шлакам применяют такие механические и физико-химические методы обработки, как

дробление, измельчение, гидроциклонная обработка, магнитная сепарация, флотация, выщелачивание и обжиг [1]. Наиболее экономичный и эффективный вариант сокращения металлургических отходов заключается в рециклинге, значительно снижающем выбросы диоксида углерода, характерные для шлаков [2]. Преобразование последних из одной формы в другую для повторного использования на одном и том же производственном объекте или на различных промышленных установках очень важно не только для сохранения металлов и минеральных ресурсов, но и для защиты окружающей среды.

В последние годы экологический аспект управления промышленными отходами стал императивом. Технологии, реализующие концепцию промышленной экологии, выходят на рынок только в том случае, если экологические и экономические выгоды значительны.

В настоящей работе проанализированы современные инновационные технологии. Шлаки, полученные на различных металлургических производствах, используют по-разному в зависимости от их характеристик. Использование металлургических шлаков в строительной индустрии увеличивается, поскольку истощаются природные ресурсы. Чаще всего в строительстве применяют шлаки производства чугуна и стали. Изменение свойств строительных материалов на основе шлака варьируется, когда шлак получен в различных технологических процессах. Необходимым условием использования шлаков является предварительное изучение их физико-химических и механических свойств. В работе [3] для шлаков, используемых в строительстве, изучены свойства гидратации, реактивности, гидравлической активности,  $pH$ , содержание стекла, микроструктура. В работе [4] показана возможность использования шлаков производства нержавеющей стали в качестве блочной кладки (кирпичей) после предварительной карбонизации и термо-щелочной активации. Шлак ковшовой печи как побочный продукт вторичного рафинирования стали предложено использовать [5] в качестве связующего для строительных растворов при замене гидравлической извести. Шлаковые агрегаты базовой кислородной печи рекомендуют [6] как связующее в шлаково-битумных смесях. Негативным фактором в этом случае является низкое содержание минералов  $C_3S$  и  $C_2S$  в шлаке, что делает его плохим гидравлическим связующим.

Тремя основными направлениями использования шлаков в производстве вяжущих материалов являются частичная замена портландцемента, т.е. создание шлакопортландцемента (ШПЦ); разработка новых видов шлако-щелочных вяжущих (ШЩВ); использование шлаков в качестве сырья при производстве портландцемента (ПЦ). В последнем случае минералы шлаков распадаются при высокотемпературном обжиге и из получившихся оксидов образуются новые минералы, характерные для ПЦ.

В работах [7 – 10] рассмотрены варианты использования металлургических шлаков в создании ШПЦ, внедрение которых уменьшит потребность в портландцементе, тем самым значительно сократив количество загрязнений. Исследование [10] показало, что развитие напряжений в шлакопортландбетонах на ранних стадиях твердения связано с низким значением отношения  $MgO/Al_2O_3$  в гранулированном доменном шлаке. В работах [11 – 15] проанализировано влияние температуры, состава шлака, условий гидратации и активации на свойства ШПЦ. Дозировка шлака до 70 % в связующем способствует активному набору бетоном прочности на сжатие и изгиб, особенно на поздних стадиях созревания. Кроме того, шлак активует гидратацию клинкерных минералов [15].

Вторым направлением использования доменного шлака в производстве строительных материалов

является создание ШЩВ. Авторами работы [16] определены высокие значения прочности на сжатие и растяжение для следующей композиции: 50 % доменного гравия, 50 % гранулированного доменного шлака и 18 % жидкого стекла в качестве активатора твердения. Также показано [17, 18], что малоактивные доменные шлаки и шлаки другого происхождения с невысокой гидравлической активностью можно использовать для производства ШЩВ. Достоинствами применения таких шлаков является практически полное связывание тяжелых металлов различными щелочными агентами с прекращением их миграции в окружающую среду.

Добавление шлака производства стали в сырьевую муку для получения портландцементного клинкера показало, что использование шлака не влияет на минералогические характеристики производимого ПЦ. Продукты гидратации исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа последовательно в течение 90 дней [19].

Спорным остается вопрос о полноте предварительно полученной научной информации, характеризующей технически полезные свойства и химический состав шлаков, другими словами о последовательности изучения шлаков по определенным научным методикам. Различные типы шлака, образующегося в процессе выплавки стали в кислородных и электродуговых печах и процессах рафинирования, предложено [20] исследовать методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Близки подходы к анализу химических и минеральных компонентов конвертерного стального шлака: электронная микроскопия, анализ энергетического спектра, рентгеноструктурный анализ [21]. Химический и минеральный состав стального шлака, хранящегося в зонах утилизации, был определен методами элементарной химии, рентгеновской дифракции, термического анализа, сканирующей электронной микроскопии и ИК-Фурье-спектроскопии [22].

В работе [23] предложена методика определения ресурсной ценности промышленных отходов с целью их утилизации в качестве технических материалов, оптимизирующая последовательность исследований, повышающая их эффективность и полноту по выявлению необходимых свойств отходов. Выбор методов исследования основан на необходимости изучения минерального, элементного, оксидного и радионуклидного составов промышленных отходов, структуры их поверхности, сорбционной и гидравлической активности. Используются методы исследования: рентгенофазовый, гамма-спектрометрический, электронно-зондовый микроанализ, петрографический анализ.

Целью настоящего исследования является на основе выбранных экспериментальных методов обосновать ресурсную ценность отвалного доменного шлака ПАО «Запорожсталь».

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы шлака отбирали в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях работы [24]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводили с помощью набора сит. Выделены следующие фракции, мм: более 20, 10 – 20, 5 – 10, 2,5 – 5,0, 1,25 – 2,50, 0,63 – 1,25, менее 0,63. Гранулометрический состав отвального доменного шлака представлен на рис. 1.

Минеральный состав кристаллической компоненты шлака определен с помощью рентгенофазового анализа [25], выполненного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов  $5^\circ < 2\theta < (110 - 120^\circ)$ . Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [26], после чего проведен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [27].

Петрографическое исследование кристаллической и аморфной компонент отвального доменного шлака проводили при помощи микроскопов МИН-8 и Nu-2E в проходящем свете в иммерсионных препаратах и прозрачных шлифах.

Морфология поверхности частиц определена методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ ШЛАКА

### Результаты рентгенофазового анализа

Согласно полученным дифрактограммам найдены шесть фаз: ранкинит  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), кварц  $\text{SiO}_2$ , геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), бредигит  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$  ( $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), окерманит  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), псевдоволластонит ( $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )  $\text{CaSiO}_3$ . Массовые доли минералов приведены в табл. 1 для трех групп частиц: мелкие (менее 0,63 мм), средние (0,63 – 5,00 мм), крупные (более 5,00 мм).

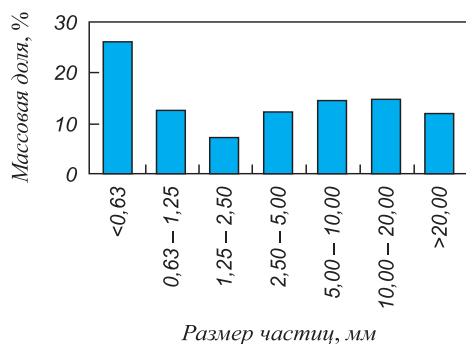


Рис. 1. Гранулометрический состав отвального доменного шлака ПАО «Запорожсталь»

Fig. 1. Granulometric composition of dump blast furnace slag of Zaporozhstal PJSC

Петрографический анализ подтвердил наличие большинства фаз и дополнительно обнаружил еще несколько. Сравнительный анализ минералогических составов отдельных фракций шлака, установленных двумя экспериментальными методами, представлен в табл. 1.

Согласно результатам рентгенофазового анализа массовая доля минералов ранкинита  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  и окерманита  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  уменьшается с увеличением размера отсеянных зерен, содержание геленита  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  – несколько увеличивается, бредигит  $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  содержится в основном в крупной фракции.

Содержание псевдоволластонита  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$  экстремально зависит от размера частиц образцов. Максимум содержания этого минерала приходится на средние по размеру частицы шлака.

### Результаты петрографического исследования

Две группы частиц шлака по дисперсности (мелкие и крупные) были исследованы с помощью петрографического анализа (табл. 1). В шлаковом стекле могут наблюдаться кристаллиты, которые становятся зародышами кристаллов минералов шлака.

Группа крупных частиц шлака представлена обломками светло-серого цвета (в центральной части – более темные) размером до 2 – 4 см. Проба состоит преимущественно из кристаллических фаз, которые представлены псевдоволластонитом, мелилитом, пироксеном,  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Псевдоволластонит ( $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) образует удлиненно-призматические кристаллы, иногда субпараллельные, иногда пересекающиеся. Длина кристаллов достигает 300 мкм при ширине кристаллов 4 – 9 мкм (рис. 2). Фаза  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  образует изометричные кристаллы размером 20 – 50 мкм.

Мелилиты (твердый раствор  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  геленит –  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  окерманит) присутствуют в виде призматических кристаллов длиной до 200 мкм при ширине 8 – 30 мкм. Судя по величине среднего показателя преломления  $N_{\text{cp}} \approx 1,654$ , мелилиты содержат примерно равное количество геленита и окерманита.

Пироксены (твердый раствор  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  диопсид –  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$  геденбергит) наблюдаются в виде призматических кристаллов зеленовато-буровой окраски до 20 – 35 мкм в длину. Судя по значениям коэффициентов преломления, в твердом растворе содержится примерно равное количество диопсида и геденбергита.

Кристаллические фазы цементируются тончайшими пленками стеклофазы. Сравнение показателей преломления  $N$  стеклофазы (примерно 1,60 – 1,63) со значениями (1,71 – 1,90) для стекла портландцементного клинкера [28] показывает значительное их отличие.

Группа мелких частиц шлака по составу и структуре похожа на группу крупных частиц, но отличается нали-

## Минеральный состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака ПАО «Запорожсталь»

Table 1. Mineral composition of granulometric fractions of dump blast furnace slag of Zaporozhstal PJSC

Фаза	Результаты рентгенофазового анализа групп частиц шлака по дисперсности						Фаза	Результаты петрографического анализа минералов в группах шлака по дисперсности, массовая доля, %	
	мелкая		средняя		крупная			мелкая	крупная
	массовая доля, %	размер частиц, нм	массовая доля, %	размер частиц, нм	массовая доля, %	размер частиц, нм			
SiO <sub>2</sub>	6	>500	5	257	4	57	SiO <sub>2</sub>	5 – 10	–
α-2CaO·SiO <sub>2</sub> бредигит	5	57	8	78	28	71	β-2CaO·SiO <sub>2</sub>	10 – 15	19
2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> геленит	32	>500	33	>500	40	68	мелилиты: геленит + окерманит	25 – 30	34
2CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> окерманит	7	126	4	107	2	120			
α-CaO·SiO <sub>2</sub> псевдоволластонит	14	29	18	22	10	24	α-CaO·SiO <sub>2</sub> псевдоволластонит	15 – 20	17
3CaO·2SiO <sub>2</sub> ранкинит	36	90	25	94	12	84	пироксены: CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> диопсид + CaO·FeO·2SiO <sub>2</sub> геденбергит	5 – 10	7
							CaCO <sub>3</sub> кальцит	10 – 15	2
							CaS ольдгамит	1 – 2	1
							стеклофаза	10 – 15	8

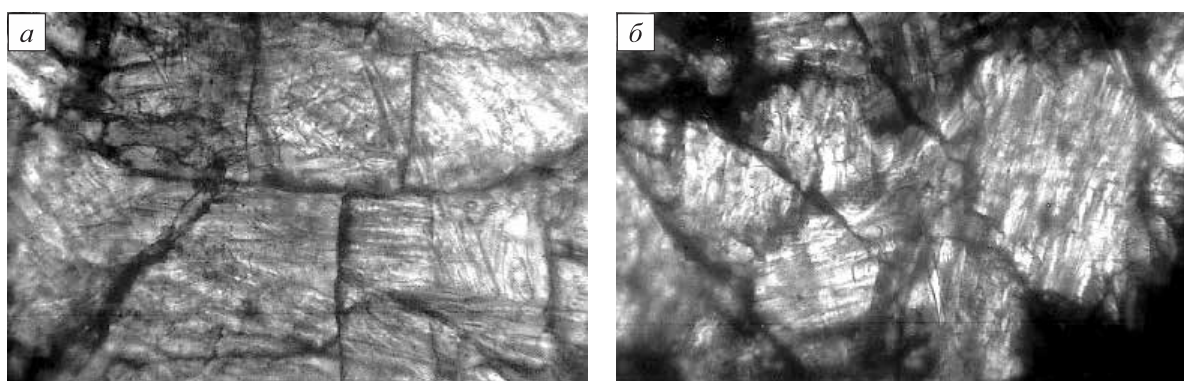


Рис. 2. Микрофотографии образца фракции более 20 мм отвального доменного шлака ПАО «Запорожсталь» (увеличение 500): а – николи параллельные; б – николи скрещенные

Fig. 2. Microphotographs of a sample of over 20 mm fraction of dump blast furnace slag of Zaporozhstal PJSC (×500): a – parallel nicols; b – crossed nicols

чием обломков кварца и большим содержанием кальция. Возможно, присутствует портландит – Ca(OH)<sub>2</sub> в виде мелких (≤ 4 мкм) зерен в тонкозернистых агрегатах совместно с кальцитом.

Результаты рентгенофазового и петрографического анализов показали сходство в обнаружении определенных минералов и их количественном вкладе (табл. 1). Двумя методами обнаружены кварц, двухкальциевый



**Результаты расчета средней массовой доли вещества в кристаллическом и аморфном состояниях**

*Table 2. Calculation results of average mass fraction of a substance in crystalline and amorphous state*

Состояние вещества	Массовая доля, %, вещества в различных состояниях в группах шлака по дисперсности	
	мелкая	крупная
Кристаллическое	48 (46 – 50)	43 (41 – 45)
Аморфное	53 (51 – 55)	58 (56 – 60)

силикат, псевдоволластонит, мелилиты. Имеются и отличия в определении качественного минерального состава шлака двумя методами. Рентгенофазовым методом в составе кристаллической фазы обнаружен ранкинит с высокой массовой долей. Петрографическим анализом дополнительно установлено присутствие пироксенов: диопсида и геденбергита, кальцита, ольдгамита и стеклофазы. Массовая доля стеклофазы составляет 10 – 15 %, что укладывается в концентрационный интервал стекла портландцементного клинкера 3 – 25 % [28]. Фаза  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  обнаружена в виде различных модификаций. Химически активная  $\alpha$ -модификация найдена при рентгенофазовом исследовании.

Массовая доля минералов согласно рентгенофазовому анализу определена только в кристаллической составляющей фракции, а петрографическим анализом – во всей фракции. Кварц  $\text{SiO}_2$  не обнаружен в крупных частицах шлака с помощью петрографического анализа. Видимо, он отсутствует в стеклофазе. По результатам рентгенофазового анализа массовый вклад соединения  $\text{SiO}_2$  уменьшается при увеличении размера частиц шлака. Для крупных частиц шлака он составляет всего 4 % (табл. 1). Общее содержание геленита и окерманита, определенное рентгенофазовым методом, выше, чем в петрографическом анализе. Это однозначно свидетельствует об отсутствии мелилитов в аморфной части фракций. Кроме того, имеются расхождения в соотношениях геленита и окерманита, определенных двумя методами. Петрографический анализ показал примерно равное их количество, а рентгенофазовый анализ – существенное преобладание геленита.

Минеральный состав кристаллической части отвального доменного шлака указывает на его родственность таковому для гранулированных шлаков. Содержание гидравлически активных минералов (бредигита, окерманита и псевдоволластонита) увеличивается с укрупнением частиц шлака, достигая максимального значения 40 % для крупных частиц шлака. Присутствие этих минеральных фаз свидетельствует о пригодности шлака для производства вяжущих веществ.

**МАССОВАЯ ДОЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОТВАЛЬНОМ ДОМЕННОМ ШЛАКЕ**

Присутствие аморфных веществ подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах некоторых образцов шлаков. В связи с этим для фракций отвального доменного шлака ПАО «Запорожсталь» проведен расчет массовой доли кристаллических и аморфных веществ. Для расчета использовали методику, представленную в работе [29]. Результаты расчета приведены в табл. 2. Массовая доля аморфного состояния высока, если принять во внимание, что шлак является отвальным, т.е. медленно охлажденным. Шлак наполовину состоит из веществ в аморфном состоянии, что подтвержда-

ет возможность сорбции посторонних ионов и соединений за счет поглощения сорбционно-активной поверхностью шлака. Присутствие аморфных фаз свидетельствует о повышенной сорбционной и химической активностях шлака, что важно с позиций его использования в производстве вяжущих веществ. В крупной фракции шлака массовый вклад аморфного состояния вещества немного выше.

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ**

Сорбционная активность поверхности частиц обычно определяется морфологическими особенностями их поверхности и возрастает при увеличении степени ее разрыхления. Микрофотографии (рис. 3) поверхности зерен доменного шлака свидетельствуют, что поверхность частиц фракции менее 0,63 мм отличается высокой степенью разрыхления. Для фракции 2,5 – 5,0 мм характерно присутствие игольчатых структур, характеризующихся высокой сорбционной способностью. Частицы же фракции более 20 мм имеют пластинчатое строение, при котором сорбция осуществляется в меньшей степени.

**Выводы**

Обоснован выбор физико-химических методов исследования, позволяющих достоверно определить минеральный состав отвального доменного шлака и прогнозировать его ресурсную ценность. Показано, что изучение свойств и модификации шлаков в различных условиях требует комплексного подхода, включающего рентгенофазовый, электронно-микроскопический анализы и петрографическое исследование. Рентгенофазовый и петрографический анализы позволили выявить минералы доменных шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии, подтвердить наличие аморфного состояния веществ. Доказано наличие в составе шлака минералов, ценных в техническом отношении при производстве вяжущих материалов. Рассчитана массовая доля стеклообразного компо-

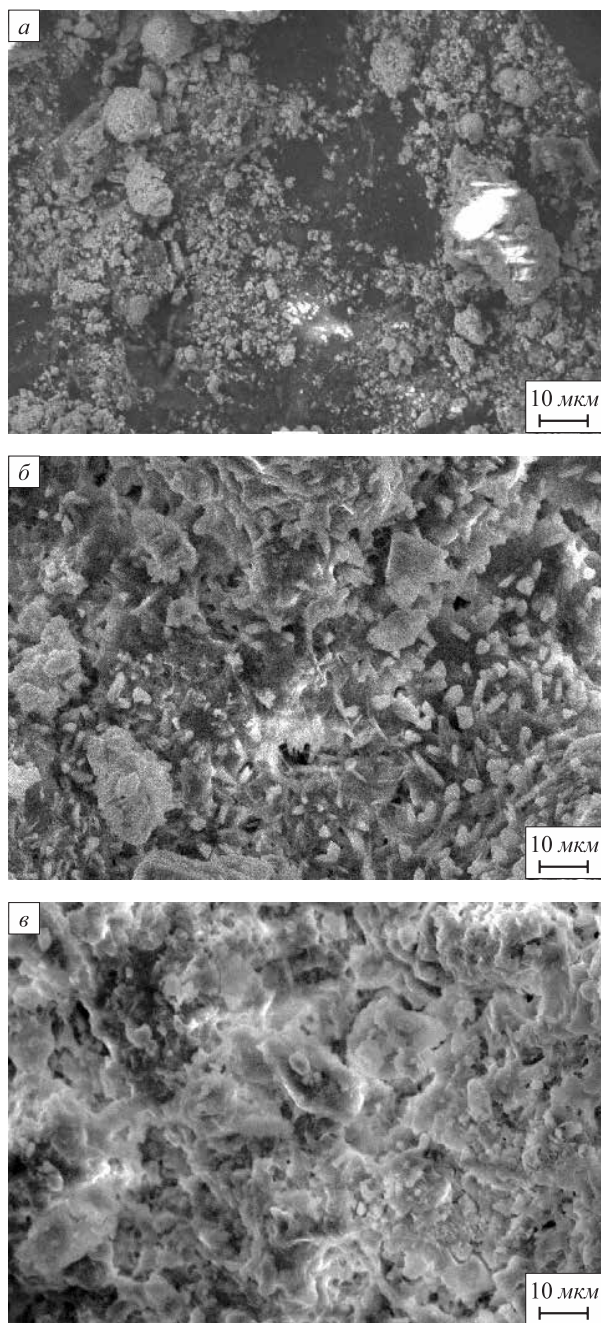


Рис. 3. Микрофотографии поверхности частиц отвального доменного шлака ПАО «Запорожсталь» фракций менее 0,63 мм (а), 2,5 – 5,0 мм (б); более 20 мм (в)

Fig. 3. Micrographs of the particles' surface of dump blast furnace slag of Zaporozhstal PJSC of fractions: less than 0.63 mm (a), of 2.5 – 5.0 mm (b); over 20 mm (c)

нента, составляющая половину массы доменного шлака ПАО «Запорожсталь». Отвальный доменный шлак ПАО «Запорожсталь» можно рекомендовать для производства вяжущих веществ (портландцемента и шлакопортландцемента) по совокупности показателей: высокая концентрация гидравлически активных минералов и аморфной фазы, высокоразвитая поверхность шлаковых частиц, наличие сорбционной поверхностной активности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Das B., Prakash S., Misra V.N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries // Resources Conservation and Recycling. 2007. Vol. 50. No. 1. P. 40 – 57.
2. Шлипхакс Х., Эндеман Г. Ресурсосбережение и циркуляционная экономика // Черные металлы. 2017. № 3. С. 58 – 64.
3. Mohit J. Use and properties of blast furnace slag as a building material // International Journal of Recent Contributions from Engineering, Science & IT (iJES). 2014. Vol. 2. No. 4. P. 54 – 60.
4. Salman M., Dubois M., Di Maria A., Van Acker K., Van Balen K. Construction materials from stainless steel slags: technical aspects, environmental benefits and economic opportunities // Journal of Industrial Ecology. 2016. Vol. 20. No. 4. P. 854 – 866.
5. Borges Marinho A.L., Mol Santos C.M., Carvalho de J.M.F., Mendes Ju.C., Brigolini G.J., Fiorotti Peixoto R.A. Ladle furnace slag as binder for cement-based composites // Journal of Materials in Civil Engineering. 2017. Vol. 29. No. 11. P. 849 – 861.
6. Kambole C., Paige-Green P., Kupolati W.K., Ndambuki J.M., Adebajo A.O. Basic oxygen furnace slag for road pavements: A review of material characteristics and performance for effective utilisation in southern Africa // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 148. P. 618 – 631.
7. Sajedi F., Razak H.A. The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland. Cement-slag mortars // Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24. No. 10. P. 1944 – 1951.
8. Raia A., Prabakar J., Rajub C.B., Morchalleb R.K. Metallurgical slag as a component in blended cement // Construction and Building Materials. 2002. Vol. 16. No. 8. P. 489 – 494.
9. Escalante-Garcia J.I., Espinoza-Perez L.J., Gorokhovskiy A., Gomez-Zamorano L.Y. Coarse blast furnace slag as a cementitious material, comparative study as a partial replacement of Portland cement and as an alkali activated cement // Construction and Building Materials. 2009. Vol. 23. No. 7. P. 2511 – 2517.
10. Shanahan N., Markandeya A. Influence of slag composition on cracking potential of slag-portland cement concrete // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 164. No. 3. P. 820 – 829.
11. Qiang W., Peiyu Ya. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag // Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24. No. 7. P. 1134 – 1140.
12. Chen W., Brouwers H.J.H. The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. No. 2. P. 444 – 464.
13. Bellmann F., Stark J. Activation of blast furnace slag by a new method // Cement and Concrete Research. 2009. Vol. 39. No. 8. P. 644 – 650.
14. Black L., Ogirigbo O. Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 126. No. 11. P. 496 – 507.
15. Schuldyakov K.V., Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya. The properties of slag cement and its influence on the structure of the hardened cement paste // Procedia Engineering. 2016. Vol. 150. P. 1433 – 1439.
16. Pribulová A., Futáš P., Baricová D. Processing and utilization of metallurgical slags // Production Engineering Archives. 2016. Vol. 11. No. 2. P. 2 – 5.
17. Criado M., Ke X., Provis J., Bernal S.A. Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags. In: Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites. 2017. P. 185 – 220.
18. Трофимов Б.Я., Шудляков К.В. О применении малоактивного доменного гранулированного шлака // Архитектура, градостроительство и дизайн. 2015. № 6. С. 37 – 45.
19. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsvivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 152. No. 2. P. 805 – 811.
20. Zeynep I., Prezzi Y., Prezzi M. Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag // Advances in Civil Engineering. 2011. Vol. 2011. Article ID 463638. 13 p.

21. Zhu G., Hao Y., Xia C., Zhang Y., Hu T., Sun S. Study on cementitious properties of steel slag // *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*. 2013. Vol. 49. No. 2. P. 217 – 224.
22. Navarro C., Díaz M., Villa-García M.A. Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44. No. 14. P. 5383 – 5388.
23. А.с. № 34221 UA. Методика визначення корисних властивостей промислових відходів з метою їх утилізації в якості технічних матеріалів / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова. Дата реєстрації 23.07.10.
24. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. Киев, 1987. – 21 с.
25. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 492 с.
26. JCPDS PDF-1 File. ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. URL: <http://www.icdd.com>. – Title screen. (дата обращения: 20.06.2018)
27. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. Juan Rodriguez-Carvajal. Full-Prof. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction // *Extended software/methods development: International Union of Crystallography: Newsletter*. 1998. No. 20. P. 35, 36.
28. Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
29. А.с. № 60123 UA. Методика расчета массовой доли аморфного состояния минералов отвалных доменных шлаков / Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, Ю.С. Калмыкова, А.А. Рязанцев. Дата регистрации 30.07.15.

Поступила в редакцию 16 мая 2019 г.  
После доработки 24 июня 2019 г.  
Принята к публикации 3 июля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 10, pp. 774–781.

## MINERAL COMPOSITION OF DUMP BLAST FURNACE SLAG

*E.B. Khototova, M.I. Ignatenko, O.G. Storchak, Yu.S. Kalyuzhnaya, I.V. Graivoronskaya*

**Kharkov National Automobile and Highway University, Ukraine**

**Abstract.** Industrial wastes, accumulating in a dumping ground, have useful technical properties in many cases, so they can be considered as secondary resources. The investigation of slag properties and modifications in different conditions needs a complex approach that includes X-ray phase, electron microscopic and petrographic analyses. The research aim is to substantiate the resource value of Zaporozhstal PJSC dump blast furnace slag on the basis of chosen experimental methods. X-ray phase analysis allows us to discover the minerals of blast furnace slag that are crystalline: rankinite  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , quartz  $\text{SiO}_2$ , helenite  $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ , bredigite  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , okermanite  $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  and pseudowollastonite  $\alpha\text{-}\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ . The minerals okermanite, bredigite and pseudowollastonite are technically useful to produce binders as they are hydraulically active. The mass fraction of a vitreous component, which composes half of blast furnace slag mass of Zaporozhstal PJSC, was computed. Amorphous phases testify on the higher sorption and chemical slag activation that are important in terms of the use of slag to produce binders. The mass contribution of amorphous substance state is slightly higher in large fraction slag. Microphotographs of the surfaces of blast furnace slag particles show high loosening degree and needle-shaped and lamellar crystallines that stipulate sorption properties of the slag. The dump blast furnace slag of Zaporozhstal PJSC can be recommended to produce binders – Portland cement and Portland slag cement – at totality of chemical parameters: high concentration of hydraulically active minerals and amorphous phase, highly developed surface of slag particles and surface sorption activation.

**Keywords:** furnace slag, chemical composition, minerals, amorphous phase, sorption properties, hydraulic activity, particle surface morphology, binders.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-10-774-781

### REFERENCES

1. Das B., Prakash S., Misra V.N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources Conservation and Recycling*. 2007, vol. 50, no. 1, pp. 40–57.
2. Shlipkhake Kh., Endeman G. Resource saving and circulation economics. *Chernye metally*. 2017, no. 3, pp. 58–64. (In Russ.).
3. Mohit J. Use and properties of blast furnace slag as a building material. *International Journal of Recent Contributions from Engineering, Science & IT (iJES)*. 2014, vol. 2, no. 4, pp. 54–60.
4. Salman M., Dubois M., Di Maria A., Van Acker K., Van Balen K. Construction materials from stainless steel slags: technical aspects, environmental benefits and economic opportunities. *Journal of Industrial Ecology*. 2016, vol. 20, no. 4, pp. 854–866.
5. Borges Marinho A.L., Mol Santos C.M., Carvalho de J.M.F., Mendes Ju.C., Brigolini G.J., Fiorotti Peixoto R.A. Ladle furnace slag as binder for cement-based composites. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2017, vol. 29, no. 11, pp. 849–861.
6. Kambole C., Paige-Green P., Kupolati W.K., Ndambuki J.M., Adeboje A.O. Basic oxygen furnace slag for road pavements: A review of material characteristics and performance for effective utilization in Southern Africa. *Construction and Building Materials*. 2017, vol. 148, pp. 618–631.
7. Sajedi F., Razak H.A. The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland. Cement-slag mortars. *Construction and Building Materials*. 2010, vol. 24, no. 10, pp. 1944–1951.
8. Raia A., Prabakar B., Rajub C.B., Morchalleb R.K. Metallurgical slag as a component in blended cement. *Construction and Building Materials*. 2002, vol. 16, no. 8, pp. 489–494.
9. Escalante-Garcia J.I., Espinoza-Perez L.J., Gorokhovskiy A., Gomez-Zamorano L.Y. Coarse blast furnace slag as a cementitious material, comparative study as a partial replacement of Portland cement and as an alkali activated cement. *Construction and Building Materials*. 2009, vol. 23, no. 7, pp. 2511–2517.
10. Shanahan N., Markandeya A. Influence of slag composition on cracking potential of slag-portland cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2018, vol. 164, no. 3, pp. 820–829.
11. Qiang W., Peiyu Ya. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials*. 2010, vol. 24, no. 7, pp. 1134–1140.
12. Chen W., Brouwers H.J.H. The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *J. Mater. Sci.* 2007, vol. 42, no. 2, pp. 444–464.
13. Bellmann F., Stark J. Activation of blast furnace slag by a new method. *Cement and Concrete Research*. 2009, vol. 39, no. 8, pp. 644–650.
14. Black L., Ogirigbo O. Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 126, no. 11, pp. 496–507.



15. Schuldyakov K.V., Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya. The properties of slag cement and its influence on the structure of the hardened cement paste. *Procedia Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 1433–1439.
16. Pribulová A., Futáš P., Baricová D. Processing and utilization of metallurgical slags. *Production Engineering Archives*. 2016, vol. 11, no. 2, pp. 2–5.
17. Criado M., Ke X., Provis J., Bernal S.A. Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags. In: *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*. 2017, pp. 185–220.
18. Trofimov B.Ya., Shuldyakov K.V. On the use of inactive blast furnace granulated slag. *Arkhitektura, gradostroitel'stvo i dizain*. 2015, no. 6, pp. 37–45. (In Russ.).
19. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 152, no. 2, pp. 805–811.
20. Zeynep I., Prezzi Y., Prezzi M. Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag. *Advances in Civil Engineering*. 2011, vol. 2011, article ID 463638, 13 p.
21. Zhu G., Hao Y., Xia C., Zhang Y., Hu T., Sun S. Study on cementitious properties of steel slag. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*. 2013, vol. 49, no. 2, pp. 217–224.
22. Navarro C., Díaz M., Villa-García M.A. Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.* 2010, vol. 44, no. 14, pp. 5383–5388.
23. Khotobova E.B., Ukhan'ova M.I. *Metodyka vyznachennya korysnykh vlastyvoستي promyslovykh vidkhodiv z metoyu yikh utylizatsiyi v yakosti tekhnichnykh materialiv* [Methods for determining useful properties of industrial wastes in regard of their disposal as technical materials]. Certificate of authorship UA no. 34221. *Byulleten' izobretenii*. 2010, no. 22. (In Ukr.).
24. *Radiatsionno-gigienicheskaya otsenka stroitel'nykh materialov, ispol'zuemykh v grazhdanskom stroitel'stve USSR* [Radiation-hygienic assessment of building materials used in civil engineering of the Ukrainian SSR]. Kiev, 1987, 21 p. (In Russ.).
25. Bokii G.B., Porai-Koshits M.A. *Rentgenostrukturnyi analiz. T. 1.* [X-ray structural analysis. Vol. 1]. Moscow: Izd-vo MGU, 1964, 492 p. (In Russ.).
26. *JCPDS PDF-1 File. ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994.* PA, USA. Available at URL: <http://www.icdd.com>. – Title screen. (Accessed: 26.06.2018).
27. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. Juan Rodriguez-Carvajal. Full-Prof. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *Extended software/methods development: International Union of Crystallography: Newsletter*. 1998, no. 20, pp. 35, 36.
28. Perepelitsyn V.A. *Osnovy tekhnicheskoi mineralogii i petrografii* [Fundamentals of technical mineralogy and petrography]. Moscow: Nedra, 1987, 255 p. (In Russ.).
29. Khotobova E.B., Larin V.I., Kalmykova Yu.S., Ryazantsev A.A. *Metodika rascheta massovoi doli amorfnogo sostoyaniya mineralov otval'nykh domennykh shhlakov* [Methodology for calculating mass fraction of amorphous state of minerals of dump blast furnace slag]. Certificate of authorship UA no. 60123. *Byulleten' izobretenii*. 2015, no. 37.

**Information about the authors:**

**E.B. Khotobova**, Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Chair of Road Construction Material Technologies and Chemistry  
(elinahobotova@gmail.com)

**M.I. Ignatenko**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Road Construction Material Technologies and Chemistry  
(chemistry@khadi.kharkov.ua)

**O.G. Storchak**, Cand. Sci. (Philology), Assist. Professor of the Chair of Foreign Languages (storchak.oleg@gmail.com)

**Yu.S. Kalyuzhnaya**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Road Construction Material Technologies and Chemistry

**I.V. Graivoronskaya**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Metrology and Life Safety (inna\_gra@ukr.net)

Received May 16, 2019

Revised June 24, 2019

Accepted July 3, 2019