

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-11-82-92

*\*Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Левина Ю.А.**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова**\*E-mail: novosyolovag@yandex.ru*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО ЭФФЕКТА КРИОЛИТА И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ПРОЦЕССЫ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ

**Аннотация.** В статье рассматривается возможность применения в качестве минерализующей добавки при обжиге клинкера криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – основного фторсодержащего соединения техногенного продукта электролитического производства алюминия. Приводится сравнительная оценка эффективности действия криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , как минерализатора, и фторида кальция  $\text{CaF}_2$  – вещества, которое обладает наиболее эффективным минерализующим действием. Рассматривается влияние добавок-минерализаторов на процессы диссоциации карбоната кальция, усвоения свободного оксида кальция с образованием силикатов, алюминатов и ферритов кальция, жидкофазного спекания и клинкерообразования с синтезом основных клинкерных минералов. Подробно рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при нагревании сырьевых смесей бездобавочной и с добавлением минерализаторов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  до температуры спекания клинкера 1450 °С. Приводится динамика изменения качественного фазового состава продуктов обжига при различных температурах, начиная от 700 °С и до температуры спекания клинкера 1450 °С, а также количественная характеристика интенсивности образования основных клинкерных минералов. Определено, что криолит обладает минерализующим эффектом и может быть использован в качестве минерализатора при обжиге клинкера. Эффективность действия криолита сопоставима с эффективностью действия фторида кальция, а температура обжига клинкера может быть снижена до 1400 °С.

**Ключевые слова:** минерализатор, криолит, обжиг клинкера, замена фторида кальция, температура обжига клинкера.

**Введение.** Применение минерализаторов при обжиге клинкера способствует повышению реакционной способности сырьевых смесей и ускорению протекания физико-химических процессов. Образование основных клинкерных минералов происходит в более низком температурном интервале и с большей скоростью. В качестве минерализаторов могут выступать различные соединения, которые нарушают равновесное состояние системы и смещают протекание процессов в сторону снижения температуры. Это позволяет получать продукт при пониженной температуре с сохранением качества или интенсифицировать процесс обжига трудносжигаемых сырьевых смесей [1–5] тем самым, улучшить качество клинкера и повысить производительность печных агрегатов [6–9]. Минерализаторы могут оказывать влияние на процессы, протекающие при обжиге, в разном температурном интервале. В процессе протекания твердофазовых реакций минерализующий эффект могут проявлять соединения, которые не будут оказывать существенного влияния на процессы спекания при образовании клинкерного расплава и формирование алита, и наоборот [10, 11]. Поэтому могут применяться комплексные добавки в виде комбинаций различных соединений, по причине дости-

жения более высокой эффективности при их совместном введении, чем при раздельном использовании.

Наиболее эффективным «классическим» минерализатором является флюорит  $\text{CaF}_2$ . Эффективность действия фторида кальция подтверждена многими работами, что позволяет использовать его в промышленном производстве. Особенно широко  $\text{CaF}_2$  используется при производстве белого клинкера, спекание которого сильно затруднено в силу особенности химического состава сырьевой смеси [12–14]. Однако есть определенные трудности по использованию природного флюорита в качестве минерализатора из-за ограниченного количества месторождений и достаточно высокой стоимости. Альтернативным минерализатором может выступать техногенный продукт электролитического производства алюминия [15–17], который в своем составе содержит фтор, но не в виде фторида кальция  $\text{CaF}_2$ , а в виде криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  [18–20]. Поэтому целесообразно будет рассмотреть возможность использования криолита как минерализатора и сравнить эффективность его действия с фторидом кальция.

**Методы, оборудование, материалы.** Объектом исследования стала сырьевая смесь (табл. 1), составленная из химических реактивов карбоната кальция, оксидов кремния, алюминия

и железа со степенью чистоты «химически чистый».

Рассчитанная сырьевая смесь предполагает получение рядового клинкера (табл. 1), характе-

ризуемого минералогическим составом и модульными характеристиками, приведенными в таблице 2.

Таблица 1

### Химический состав сырьевой смеси и клинкера, %

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ППП	Сумма
Сырьевая смесь	14,69	3,14	2,76	44,41	34,99	100
Клинкер	22,6	4,83	4,25	68,31	–	100

Таблица 2

### Минералогический состав и модульные характеристики синтезированных клинкеров

Расчетный фазовый состав, масс.%				Модули		
C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	КН	n	p
67,85	13,62	5,59	12,92	0,93	2,49	1,14

В качестве минерализующих добавок были использованы реактив фторида кальция и криолит, которые вводились в сырьевую смесь сверх 100 % в количестве 1 % по содержанию иона фтора (F<sup>-</sup>). Из приготовленных смесей прессовались цилиндрические образцы массой 2 г, которые обжигались партиями в лабораторной печи в интервале температур 700–1450 °С с выдержкой в течение 15 минут и шагом отбора проб 100 °С.

Сырьевые смеси подвергались комплексному термическому анализу в среде аргона на приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 фирмы NETZSCH, который совмещен с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos для анализа состава выделяющейся из образца газовой фазы.

Исследование полноты усвоения оксида кальция в синтезированных образцах осуществлялось этилово-глицератным методом.

Рентгенофазовый анализ проводился методом порошковой дифрактометрии на приборе ARL X'TRA, в интервале двойных углов отражения 2θ – 4...64 градуса.

**Основная часть.** С целью подробного рассмотрения процессов, протекающих в высокотемпературном интервале обжига клинкера и способствующих раннему усвоению оксида кальция, проводился комплексный термический анализ сырьевых смесей. Отличия в протекании процессов фиксируются при сравнении поведения кривых дифференциально-сканирующей калориметрии, характеризующих изменения в сырьевых смесях без добавления минерализаторов и с введением CaF<sub>2</sub> и криолита.

При нагревании до температуры около 600 °С кривые дифференциально-сканирующей калориметрии характеризуются идентичным по-

ведением. При дальнейшем нагревании бездобавочной смеси начинается процесс декарбонизации, который выражен четким эндотермическим эффектом с вершиной при 818 °С (рис. 1). По кривой термогравиметрии можно судить о высокой скорости протекания процесса и определить окончание декарбонизации при температуре 845 °С, когда прекращается потеря массы образцом, которая связана с выделением углекислого газа (рис. 2).

При анализе результатов дифференциально-сканирующей калориметрии смеси с добавлением фторида кальция стоит отметить, что процесс декарбонизации характеризуется более растянутым температурным интервалом. Начинается процесс декарбонизации при более низкой температуре около 600 °С, по сравнению с бездобавочной смесью. Однако кривая ДСК в данном случае имеет три пиковые вершины при достижении температуры 747 °С, 783 °С и 847 °С. Прекращается процесс гораздо позже – при температуре около 910 °С, что выше температуры декарбонизации бездобавочной смеси на 65 °С.

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии сырьевой смеси с добавлением криолита демонстрируют еще более раннее начало процесса декарбонизации при температуре немногим ниже 600 °С, сразу после полиморфного перехода оксида кремния. Начало процесса декарбонизации и его окончание характеризуются ступенчатыми ярко-выраженными эндотермическими эффектами 604 °С и 860 °С, что говорит о резком поглощении тепла системой. За счет данных эффектов процесс декарбонизации представляется несколько затянутым примерно до температуры 890 °С. Однако основная часть процесса происходит в узком температурном интервале и отличается высокой скоростью, что

подтверждается кривой термогравиметрии, фиксирующей потерю массы образца (рис. 2).

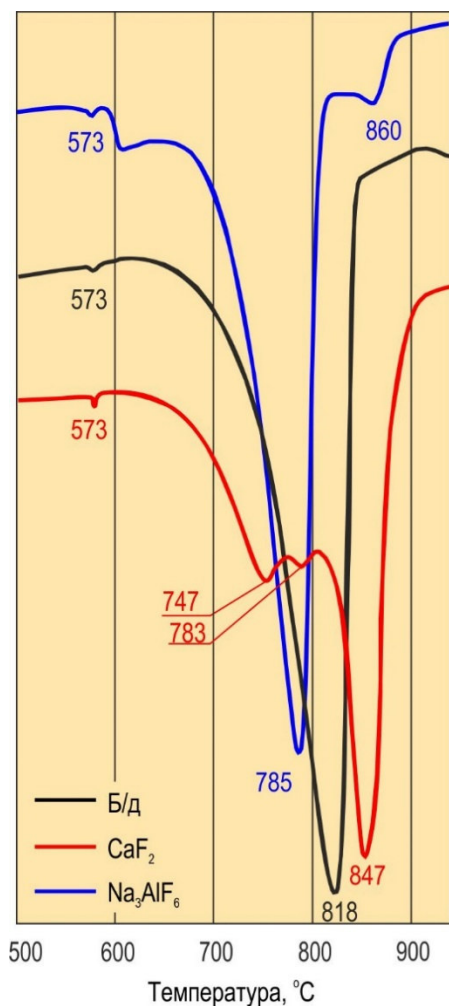


Рис. 1. Кривые ДСК процесса декарбонизации сырьевых смесей

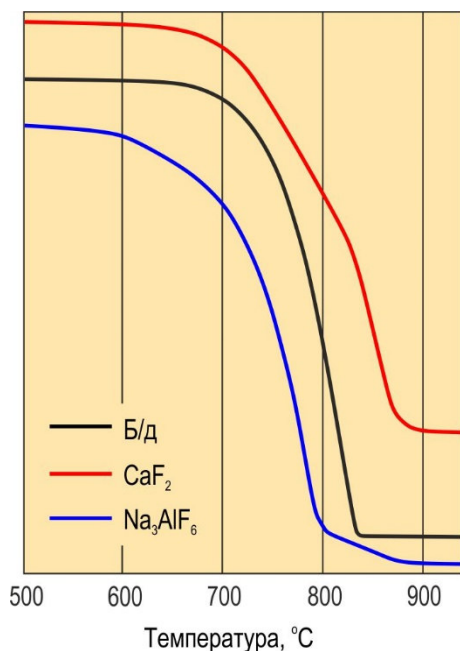


Рис. 2. Кривые потери массы при декарбонизации сырьевых смесей

Изменение процесса выделения углекислого газа с вводом добавок фиксируется не только на кривых термогравиметрии, но и на кривых ионного тока, полученных при определении масс-спектрометром вещества с атомной единицей массы 44 (рис. 3). Масс-спектрометр позволяет более точно определить процесс диссоциации карбоната кальция. Самое раннее начало разложения  $\text{CaCO}_3$  наблюдается для сырьевой смеси с криолитом. Кривая ионного тока выхода  $\text{CO}_2$  отклоняется от горизонтального участка при температуре около 550 °С. Для сырьевой смеси с добавкой фторида кальция выделение  $\text{CO}_2$  фиксируется при температуре около 590 °С. Для бездобавочной сырьевой смеси эта температура составляет 618 °С. Ступенчатое протекание реакции диссоциации карбоната кальция с вводом минерализующих добавок связано с некоторым замедлением процесса, что приводит к появлению пиков на кривых ДСК и ионного тока, а также к изменению скорости протекания реакции, о чем свидетельствует характер изменения кривой ТГ (рис. 2) по сравнению с бездобавочной сырьевой смесью. Именно поэтому процесс декарбонизации заканчивается при более высоких температурах. Как известно, реакция разложения карбоната кальция очень сильно зависит от парциального давления  $\text{CO}_2$  над образцом. Чем выше парциальное давление углекислого газа, тем выше температура разложения карбоната кальция. Изменение парциального давления  $\text{CO}_2$  над образцом и задержка, в связи с этим, процесса декарбонизации при введении фторида кальция и криолита, скорее всего, связаны с плавлением либо самих добавок, либо промежуточных соединений различного состава, образовавшихся при вводе минерализаторов, которые имеют ограниченный температурный интервал существования, а также невысокие температуры плавления. Появление даже ограниченного количества расплава приводит к затруднению выхода углекислого газа из системы и повышению парциального давления  $\text{CO}_2$  над образцом. Именно поэтому происходит ступенчатая диссоциация карбоната кальция с изменением скорости процесса и появлением пиков на кривых ДСК и ионного тока.

В высокотемпературной области кривая ДСК бездобавочной сырьевой смеси имеет два термоэффекта – экзотермический при температуре 1349 °С и эндотермический – при 1392 °С (рис. 4). Экзотермический эффект характеризует образование в системе силикатов кальция, в первую очередь белита  $\text{C}_2\text{S}$ , эндотермический эффект фиксирует появление расплава в системе и образование алита  $\text{C}_3\text{S}$ .

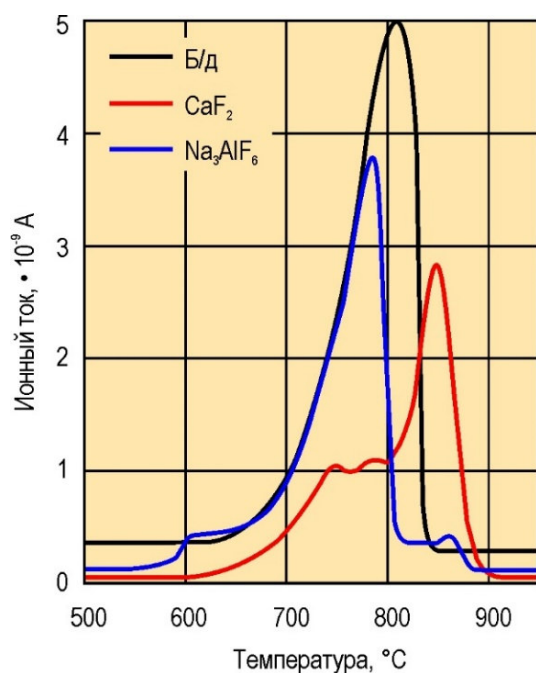


Рис. 3. Интенсивность выделения  $\text{CO}_2$  при декарбонизации сырьевых смесей

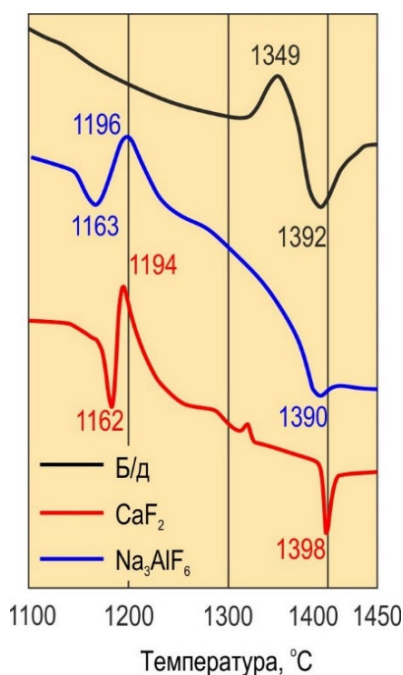


Рис. 4. Кривые ДСК сырьевых смесей высокотемпературной области

Высокотемпературная часть кривой ДСК сырьевой смеси с добавлением фторида кальция отличается двумя термическими эффектами, характеризующими поглощение тепла, которые фиксируются при температурах 1162 °C и 1398 °C и одним термическим эффектом, характеризующим выделение тепла, при температуре 1194 °C (рис. 4). При этом термические эффекты гораздо менее четко выражены по сравнению с бездобавочной смесью. Термический эффект при температуре 1162 °C характеризует, скорее всего, появление жидкой фазы. С появлением жидкой

фазы интенсифицируются процессы взаимодействия оксидов кальция и кремния с образованием силикатов кальция, в первую очередь белита. Об этом свидетельствует экзотермический эффект с вершиной при температуре 1194 °C, а также наличие отражений белита на рентгенограмме при температуре 1200 °C.

При этом стоит отметить, что в интервале температур от 1250 °C до 1380 °C наблюдаются некоторые колебания кривой ДСК. Из этого следует, что сырьевая смесь с добавлением фторида кальция характеризуется как широким температурным интервалом плавления, которое происходит постепенно, захватывая все новые частицы смеси, так и постепенным образованием основных клинкерных минералов, в том числе алита, отражения которого фиксируются на рентгенограмме при 1200 °C. То есть при появлении жидкой фазы, в системе ускоряются процессы синтеза силикатов кальция, но происходит это также постепенно, следовательно, и термоэффекты будут растянутыми и не ярко выраженными. Кроме того, отсутствие ярко выраженных термических эффектов в данной температурной области может быть связано с наложением экзоэффектов образования новых фаз и эндоэффектов образования жидкой фазы.

Область более высоких температур на кривой ДСК сырьевой смеси с добавлением криолита схожа с сырьевой смесью с добавлением  $\text{CaF}_2$  и характеризуется наличием трех термоэффектов – эндотермических при 1163 °C и 1390 °C и экзотермического при 1196 °C (рис. 4). Первый эндотермический эффект вызван ранним появлением расплава в системе. Предположительно, так же, как и для сырьевой смеси с добавлением фторида кальция, в данном температурном интервале может происходить плавление ранее образованных промежуточных соединений. Плавление промежуточных веществ в системе интенсифицирует образование силикатов кальция с характерным выделением тепла, которое отмечается на кривой ДСК при температуре 1196 °C. При дальнейшем нагревании при температуре 1390 °C фиксируются затраты тепла в системе на образование дополнительного количества жидкой фазы.

Оценка результатов комплексного-термического анализа и разницы температур при протекании процессов фазообразования, показывает необходимость рассмотрения процесса усвоения свободного оксида кальция в высокотемпературной области процесса. Изучение скорости связывания оксида кальция позволит оценить эффективность действия минерализаторов. Для этого на рисунке 5 приводится сравнение скорости усвоения свободного  $\text{CaO}$  в сырьевых смесях без

введения добавки и при добавлении фторида кальция и криолита в процессе обжига в температурном интервале от 1100 до 1450 °С.

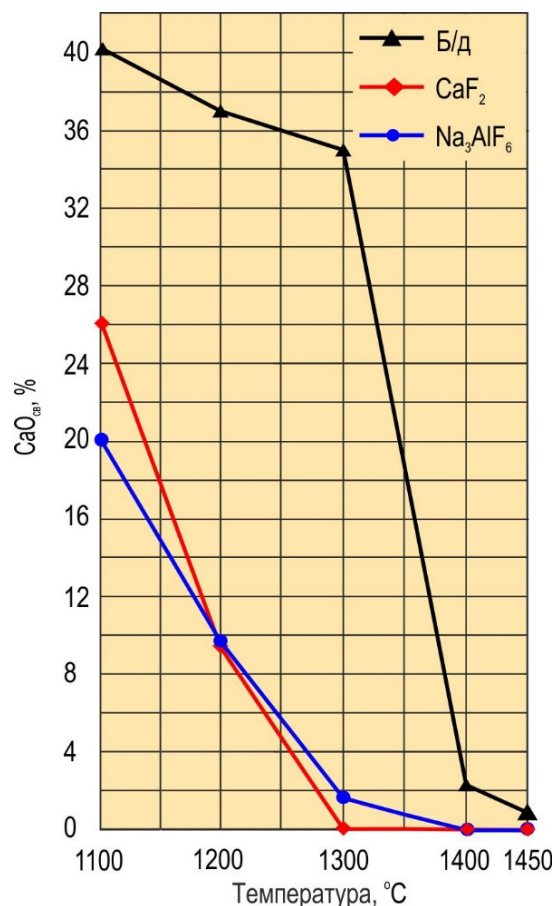


Рис. 5. Кинетика усвоения CaO<sub>св</sub>

Результаты определения свободного CaO позволяют судить о том, что в клинкере, полученном без использования добавок, оксид кальция полностью не усваивается. В продукте обжига, полученном при 1450 °С, CaO<sub>св</sub> присутствует в количестве 0,82 %. Наибольшая скорость протекания процесса отмечается в температурном интервале 1300...1400 °С, следовательно, основная часть CaO усваивается в клинкерные минералы до 1400 °С, так как снижение содержания свободного оксида кальция происходит на 33 %. Данные сопоставимы с результатами ДСК, так как при температуре 1349 °С фиксируется экзотермический эффект образования двухкальциевого силиката. При дальнейшем нагревании до температуры 1392 °С в системе образуется расплав, и неусвоенный к этому моменту CaO, взаимодействуя с C<sub>2</sub>S, образует фазу трехкальциевого силиката.

При введении добавки происходит существенное увеличение скорости связывания оксида кальция в клинкерные минералы. При вве-

дении в сырьевую смесь минерализатора фторида кальция полное связывание оксида кальция происходит уже при температуре 1300 °С. В температурном интервале 1100...1200 °С наблюдается наибольшая скорость связывания CaO, в продуктах обжига фиксируется снижение количества свободной окиси кальция с 26,1 до 9,4 %, тогда как в бездобавочной смеси скорость усвоения только начинает возрастать.

Использование криолита в качестве минерализующей добавки позволяет интенсифицировать процессы, протекающие при обжиге в интервале температур 1100...1200 °С. При температуре 1100 °С фиксируется наименьшее количество свободного CaO – 20,3 %, которое при достижении температуры 1200 °С снижается до 9,6 %. В температурном интервале от 1200 °С до 1400 °С криолит показывает меньшую эффективность по сравнению с фторидом кальция. В продукте обжига, полученном при температуре 1300 °С, фиксируется 1,7 % неусвоенного оксида кальция. При дальнейшем повышении температуры до 1400 °С происходит полное усвоение оксида кальция. Высокая эффективность криолита в интервале более низких температур по сравнению с фторидом кальция может объясняться высоким содержанием натрия в соединении, который интенсифицирует процессы, протекающие при нагревании сырьевой смеси.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных в результате обжига сырьевых смесей без введения добавки, с вводом фторида кальция, а также криолита, в интервале температур 700–1450 °С с шагом в 100 °С, позволяет полностью проследить изменения, протекающие в фазовом составе смесей при нагревании (рис. 6). Это способствует составлению общей картины, позволяющей оценить степень влияния минерализаторов на процессы клинкерообразования.

Так, для бездобавочной сырьевой смеси при 700 °С наблюдаются дифракционные отражения высокой интенсивности, соответствующие карбонату кальция  $d, \text{Å} = 3,038$ , которые полностью исчезают до 900 °С, а также оксида кремния (IV)  $d, \text{Å} = 3,344$ , исчезающие при температуре свыше 1300 °С. Дифракционные отражения оксида кальция полученного в процессе декарбонизации  $d, \text{Å} = 2,780; 2,407; 1,702$  характеризуются увеличением интенсивности до 1000 °С включительно и дальнейшим ее снижением вплоть до температуры 1450 °С. Эти данные свидетельствуют о невысокой скорости протекания процессов связывания образующегося оксида кальция и оксида кремния (IV).

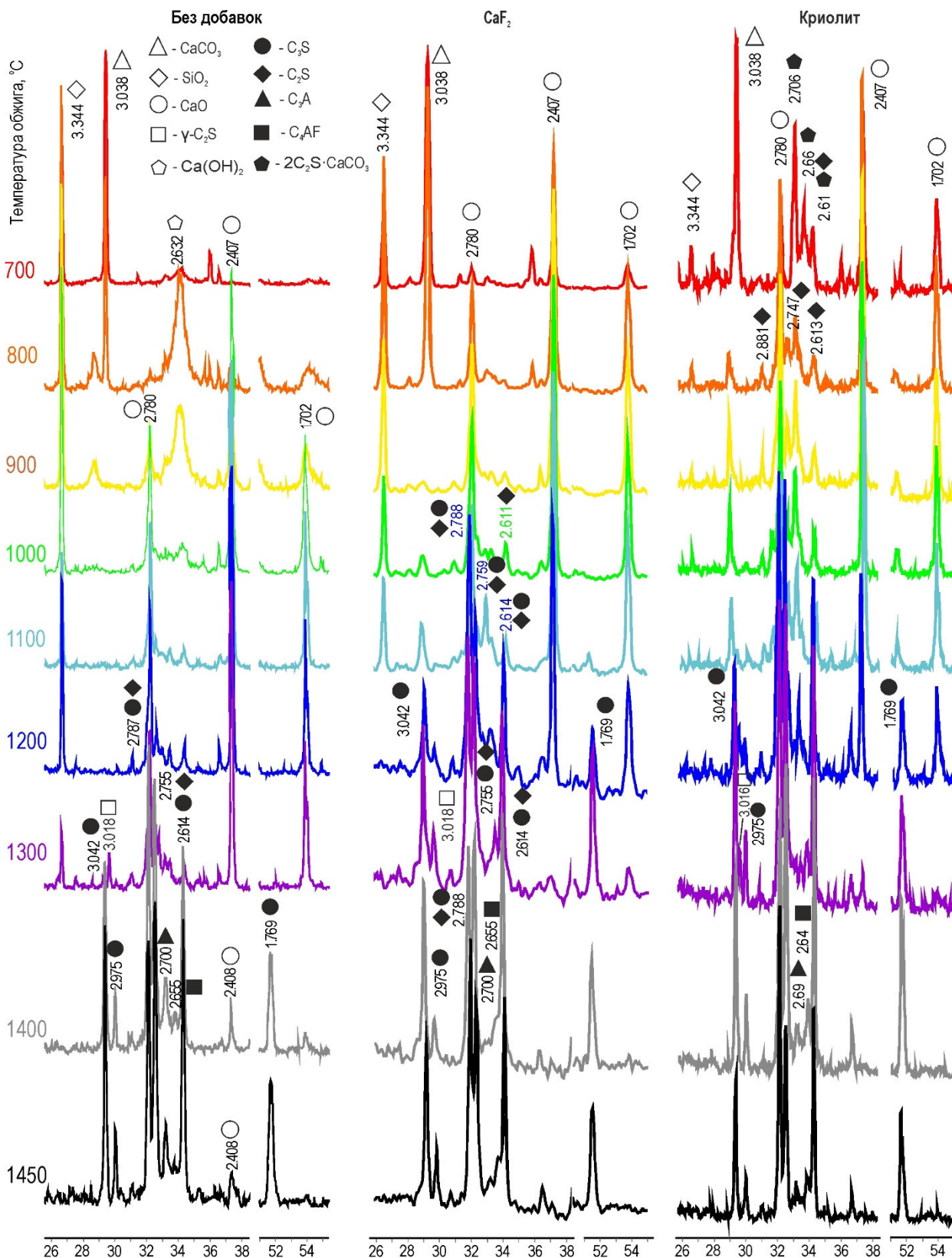


Рис. 6. Изменение фазового состава сырьевых смесей при нагревании

Первые дифракционные отражения характерные для двухкальциевого силиката обнаруживаются на рентгенограмме продукта обжига, полученного при 1200°C,  $d, \text{Å} = 2,787; 2,614$ . При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение данных дифракционных отраже-

ний. Однако при охлаждении образца, полученного при температуре 1300 °C, наблюдалось рассыпание таблетки, что свидетельствует о  $\gamma$ -распаде двухкальциевого силиката. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа, которые позволяют утверждать о наличии дифракционного отражения  $\gamma$ -модификации  $C_2S$

$d, \text{Å} = 3,018$ . Однако в процессе охлаждения не весь синтезированный в процессе обжига  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  перешел в  $\gamma$ -модификацию, так как наблюдаются, характерные для него рефлексы  $d, \text{Å} = 2,755; 2,614$ .

Также при температуре  $1300^\circ\text{C}$  происходит процесс формирования фаз трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита, фиксируются их рефлексы  $d, \text{Å} = 2,700$  и  $d, \text{Å} = 2,655$  соответственно.

В температурном интервале  $1300\dots1450^\circ\text{C}$  происходит рост интенсивностей отражений двухкальциевого силиката. По результатам комплексного термического анализа уже известно, что плавление смеси происходит при температуре  $1392^\circ\text{C}$ , что способствует образованию трехкальциевого силиката. Его кристаллизация фиксируется на рентгенограммах продукта обжига, полученного при  $1400^\circ\text{C}$ , на отличительных рефлексах  $d, \text{Å} = 3,042; 1,769$ . Однако полностью оксид кальция не усваивается, о чем свидетельствует отражение на рентгенограмме с рефлексом  $d, \text{Å} = 2,408$  в продукте обжига при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Таким образом, и рентгенофазовый анализ и этилово-глицератный метод подтверждают наличие свободного оксида кальция в клинкере, обожженном без минерализатора, при  $1450^\circ\text{C}$ .

Введение в сырьевую смесь фторида кальция способствует ускорению процесса синтеза на всех его стадиях.

Рентгенограмма продукта обжига, полученного при температуре  $700^\circ\text{C}$  из сырьевой смеси с добавлением  $\text{CaF}_2$ , так же, как и из бездобавочной смеси, характеризуется наличием рефлексов высокой интенсивности карбоната кальция  $d, \text{Å} = 3,038$  и оксида кремния (IV)  $d, \text{Å} = 3,344$ . Однако присутствуют и дифракционные отражения оксида кальция  $d, \text{Å} = 2,780; 2,407; 1,702$ , что свидетельствует о меньшей температуре начала процесса декарбонизации, их интенсивность возрастает до температуры  $900^\circ\text{C}$  включительно и далее снижается вплоть до полного исчезновения при  $1300^\circ\text{C}$ .

При дальнейшем повышении температуры до  $900^\circ\text{C}$  происходит полное исчезновение отражений карбоната кальция, значительное уменьшение интенсивностей отражений оксида кремния (IV), о полном усвоении которого можно утверждать при достижении температуры  $1200^\circ\text{C}$ . Фазовый состав продукта обжига, полученного при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , характеризуется появлением дифракционных отражений малой интенсивности двухкальциевого силиката  $d, \text{Å} = 2,611; 2,191$  (на рисунке не показан). Аналогичная картина наблюдалась на рентгено-

грамме продукта обжига бездобавочной сырьевой смеси, полученной при температуре на  $200^\circ\text{C}$  выше.

При температуре  $1200^\circ\text{C}$  в составе продукта обжига идентифицируются рефлексы характерные для трехкальциевого силиката  $d, \text{Å} = 3,042; 1,769$ , а дифракционные отражения двухкальциевого силиката  $d, \text{Å} = 2,780; 2,755; 2,614$  имеют достаточно высокую интенсивность. При этом в системе наблюдается одновременное существование, как силикатов кальция, так и свободного оксида кальция при отсутствии неусвоенного оксида кремния, что говорит о неполном формировании основных клинкерных минералов.

Во время охлаждения образца, полученного при температуре  $1300^\circ\text{C}$ , наблюдается процесс  $\gamma$ -распада, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. На рентгенограмме идентифицируется дифракционное отражение малой интенсивности характерное для  $\gamma$ -модификации двухкальциевого силиката  $d, \text{Å} = 3,018$ . Как и в случае продукта обжига бездобавочной смеси, в фазовом составе присутствует двухкальциевый силикат и  $\beta$ -модификации, рефлексы которого совсем незначительно изменили свою интенсивность по сравнению с результатами анализа продукта при  $1200^\circ\text{C}$ . Отличительным фактором от продукта обжига бездобавочной смеси является присутствие в составе трехкальциевого силиката  $d, \text{Å} = 3,042; 1,769$  при одновременном существовании свободного оксида кальция  $d, \text{Å} = 2,407; 1,702$ .

Результат рентгенофазового анализа образца, полученного при температуре  $1400^\circ\text{C}$ , позволяет судить о полной кристаллизации основных клинкерных минералов и полном усвоении оксида кальция. Последующее повышение температуры будет способствовать перекристаллизации уже сформированной структуры клинкерных минералов.

Как и предполагалось по результатам комплексного термического анализа и исследования усвоения  $\text{CaO}$ , введение криолита способствует существенной интенсификации процессов, протекающих до  $1200^\circ\text{C}$ , по сравнению с минералообразованием при введении фторида кальция. На рентгенограмме продукта обжига, полученного при температуре  $700^\circ\text{C}$ , фиксируются дифракционные отражения, характерные для оксида кальция  $d, \text{Å} = 2,780; 2,407; 1,702$ , которые имеют очень высокую интенсивность, почти в 2 раза превосходящую интенсивность аналогичных дифракционных отражений при введении в сырьевую смесь фторида кальция. Рост интенсивности дифракционных отражений оксида кальция продолжается до  $800^\circ\text{C}$ , затем приостанавливается и

интенсивность идет на снижение. Также на рентгенограмме наблюдается присутствие карбоната кальция  $d, \text{Å} = 3,038$  и оксида кремния (IV)  $d, \text{Å} = 3,344$ . Побочным продуктом, образующимся при данной температуре, является  $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaCO}_3$  – карбонатный спуррит с характерными дифракционными отражениями  $d, \text{Å} = 2,706; 2,66; 2,61$ .

Результат рентгенофазового анализа продукта обжига, полученного при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , позволяет судить о почти полной декарбонизации сырьевой смеси: в продукте обжига не идентифицируются дифракционные отражения карбоната кальция или спуррита. Однако по данным комплексного термического анализа выделение углекислого газа продолжается примерно до температуры  $890\text{ }^\circ\text{C}$ . В составе продукта обжига при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  начинает образовываться двухкальцевый силикат, интенсивность дифракционных отражений которого  $d, \text{Å} = 2,881; 2,747; 2,613$  возрастает при повышении температуры обжига.

При дальнейшем увеличении температуры обжига до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  происходит связывание высокоактивного  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  с образованием силикатов кальция, вплоть до полного исчезновения при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  дифракционных отражений оксида кремния.

При температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в системе образуется трехкальцевый силикат, интенсивность дифракционных отражений которого  $d, \text{Å} = 3,042$  и  $1,769$  увеличивается при повышении температуры обжига образцов. Так же, как и при температуре  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , в системе фиксируется присутствие  $\gamma$ -модификации двухкальцевого силиката с характерным дифракционным отражением  $d, \text{Å} = 3,016$  при одновременном существовании  $\text{CaO}$  и  $\text{C}_3\text{S}$ .

При температуре  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  продукт обжига можно идентифицировать как полноценный клинкер, характеризующийся наличием всех клинкерных минералов и отсутствием свободного оксида кальция. При дальнейшем повышении температуры будет происходить перекристаллизация сформировавшихся клинкерных фаз.

Таким образом, сопоставляя вышеприведенные данные, можно сказать, что криолит проявляет минерализующий эффект и может быть использован в качестве минерализатора при обжиге клинкера. Причем эффективность действия криолита не уступает эффективности действия фторида кальция, поэтому температура обжига клинкера может быть снижена до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Выводы.

1. Криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – основное фторсодержащее соединение техногенного продукта электролитического производства алюминия – проявил себя как минерализатор с высокой эффективностью, не уступающей фториду кальция, следовательно, может быть использован для интенсификации обжига клинкера.

2. Благодаря своему составу криолит проявляет свое интенсифицирующее действие в широком температурном интервале, влияя как на низкотемпературную область обжига – процесс декарбонизации, так и на высокотемпературные процессы – спекание и образование расплава.

3. При обжиге клинкера с использованием добавки криолита происходит смещение процессов клинкерообразования в область более низких температур, снижается температура образования силикатов кальция и расплава на  $200\text{ }^\circ\text{C}$  по сравнению с сырьевой смесью без добавки.

4. При использовании криолита в качестве минерализующей добавки полное усвоение оксида кальция в клинкерные минералы происходит на  $50\text{ }^\circ\text{C}$  раньше, чем при обжиге бездобавочной смеси, что позволит снизить температуру обжига клинкера до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  без потери качества готового продукта.

*Источник финансирования. Работа выполнена в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект № 3/23 «Разработка способа интенсификации процесса синтеза вяжущих материалов на основе использования фторсодержащих соединений».*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Da Y., Ting-shu H., Chen S., Minhao W., Yun F. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 403. 123692. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123692
2. Wooteck K., Young K., Yoon L., Soo K., Sang H. Effects of Pair-Mineralizer on Burnability of Clinker and Formation of Mineral // Materials Science Forum - MATER SCI FORUM. 2009. 620–622. Pp. 209–212. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.620-622.209.
3. Wei F., Liang W., Huaili Z., Wei C., Xiaomin T., Juan-fang S., Li Q. Study on the Influence of Mineralizer on the Preparation of Calcium Aluminates Based on Infrared Spectroscopy // Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu. 2015. Vol. 35. 1214-7. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2015)05-1214-04
4. Da Y., Ting-shu H., Chen S., Yike L. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production // Construction and



Building Materials. 2020. Vol. 268. 121216. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.121216.

5. Sonia B., Islem L., Adel M., Mohamed E. M., André N. Natural fluorapatite as a raw material for Portland clinker // Cement and Concrete Research. 2018. 105. Pp. 72–80. DOI:10.1016/j.cemconres.2018.01.006

6. Мишин Д.А., Барбанягрэ В.Д., Черкасов А.В. Процессы клинкерообразования в присутствии минерализаторов. Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. 100 с.

7. Черкасов А.В., Мишин Д.А., Перескок С.А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи // Технологии бетонов. 2014. №7. С. 24–25.

8. Yu Li-bo, Gao Xing-kai, Lu Ling-chao, Cheng Xin. The effect of CaF<sub>2</sub> on the synthesis and properties of cement in the "alite-barium-calcium sulfoaluminate cement" system. J. Jinan Univ. Sci. and Technol. 2006. 20. №2. Pp. 108–110.

9. Бахарев М. В., Москаленко А. Н. Искусственный плавиковый шпат и его применение в цементной промышленности. Цемент и его применение. 2016. №2. С. 50–53.

10. Савельев В. Г. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1972. 352 с.

11. Грачмян А.Н., Зубехин А.П., Леонов В.М. Зависимость вязкости жидкой фазы цементного клинкера от катионов минерализаторов // Исследования в области химии и технологии силикатов: ТР. НИИ. Новочеркасск: НИИ, 1970. Т. 202. С. 13–17.

12. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Голованова С.П. Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента. М.: ООО РИФ «Стройматериалы». 2014. 152 с.

13. Зубехин А.П., Голованова С.П. Белый портландцемент, его роль в архитектурно-строительном дизайне, производство и применение // Цемент и его применение. 2010. № 3. С. 35–37.

14. Макфи Д.Е., Даффи Дон. А., Херфорт Д. Факторы, влияющие на цвет белых портландцементов // Цемент и его применение. 2010. № 3. С. 40–45.

15. Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Васина Ю.А. Эффективность использования техногенного продукта электролитического производства алюминия в качестве минерализатора при обжиге портландцементного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 5. С. 71–80. DOI:10.34031/2071-7318-2022-7-5-71-80

16. Novosyolov A., Ershova Y., Novoselova I., Vasina, Y. Efficiency of using a technogenic product of electrolytic aluminum production as a mineralizer in the burning of cement clinker // Digital Technologies in Construction Engineering. 2022. Pp. 251–257. DOI:10.1007/978-3-030-81289-8\_32

17. Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмин М.П. Пути использования углеродсодержащих отходов алюминиевого производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. №4. С. 139–146. DOI:10.21285/1814-3520-2017-4-139-146

18. Renó Maria, Silva Rogério, Melo Mirian De Lourdes, Bôas Sebastião. An overview of industrial wastes as fuel and mineralizer in the cement industry // Latin American applied research Pesquisa aplicada latino americana = Investigación aplicada latinoamericana. 2014. Vol. 46. Pp. 43–50. DOI:10.52292/j.laar.2016.326.

19. Куликов Б.П., Николаев М.Д., Кузнецов А.А., Баринов В.В., Пыркова И.В. Получение клинкера с использованием минерализатора на основе фторсодержащих отходов // Цемент и его применение. 2010. №2. С. 102–105

20. Мануйлов В.Е., Козлова В.К., Мануйлов Е.В., Малова Е.Ю. Добавки фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства в клинкере и цементе // Цемент и его применение. 2011. №4. С. 118–121.

#### *Информация об авторах*

**Новоселов Алексей Геннадьевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: novosyolovag@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Дреер Юлия Ивановна**, аспирант. E-mail: ershova.yulya10@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Новоселова Инна Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: grebenik\_inna@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Левина Юлия Андреевна**, аспирант. E-mail: vasinajulia1511@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 29.09.2023 г.

© Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Левина Ю.А., 2023

**\*Novosyolov A.G., Dreer Yu.I., Novoselova I.N., Levina Yu.A.**  
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov  
\*E-mail: novosyolovag@yandex.ru

## STUDY OF THE MINERALIZING EFFECT OF CRYOLITE AND ITS INFLUENCE ON THE PROCESSES OF CLINKER FORMATION

**Abstract.** The article discusses the possibility of using cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , the main fluorine-containing compound of a man-made product of electrolytic aluminum production, as a mineralizing additive when burning clinker. A comparative assessment of the effectiveness of cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , as a mineralizer, and calcium fluoride  $\text{CaF}_2$ , a substance that has the most effective mineralizing effect, is provided. The influence of mineralizer additives on the processes of dissociation of calcium carbonate, assimilation of free calcium oxide with the formation of silicates, aluminates and calcium ferrites, liquid-phase sintering and clinker formation with the synthesis of basic clinker minerals is considered. The physical and chemical processes that occur when heating raw material mixtures without additives and with the addition of mineralizers –  $\text{CaF}_2$  and  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – to a clinker sintering temperature of  $1450^\circ\text{C}$  are examined in detail. The dynamics of changes in the qualitative phase composition of firing products at various temperatures, ranging from  $700^\circ\text{C}$  to the clinker sintering temperature of  $1450^\circ\text{C}$ , as well as a quantitative characteristic of the intensity of formation of the main clinker minerals are presented. It has been determined that cryolite has a mineralizing effect and can be used as a mineralizer when burning clinker. The effectiveness of cryolite is comparable to the effectiveness of calcium fluoride, and the burning temperature of clinker can be reduced to  $1400^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** mineralizer, cryolite, clinker burning, replacement of calcium fluoride, clinker burning temperature.

### REFERENCES

1. Da Y., Ting-shu H., Chen S., Minhao W., Yun F. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 403. 123692. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123692
2. Wooteck K., Young K., Yoon L., Soo K., Sang H. Effects of Pair-Mineralizer on Burnability of Clinker and Formation of Mineral. *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*. 2009. 620–622. Pp. 209–212. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.620-622.209.
3. Wei F., Liang W., Huaili Z., Wei C., Xiaomin T., Juan-fang S., Li Q. Study on the Influence of Mineralizer on the Preparation of Calcium Aluminates Based on Infrared Spectroscopy. *Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu*. 2015. Vol. 35. 1214–7. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2015)05-1214-04
4. Da Y., Ting-shu H., Chen S., Yike L. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 268. 121216. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.121216.
5. Sonia B., Islem L., Adel M., Mohamed E. M., André N. Natural fluorapatite as a raw material for Portland clinker. *Cement and Concrete Research*. 2018. 105. Pp. 72–80. DOI:10.1016/j.cemconres.2018.01.006
6. Mishin D.A., Barbaniagre V.D., Cherkasov A.V. Clinker formation processes in the presence of mineralizers. [Processy klinkeroobrazovaniya v prisutstvii mineralizatorov]. BSTU named after V.G. Shukhov. Belgorod. 2017. 100 p. (rus).
7. Cherkasov A.V., Mishin D.A., Pereskok S.A. The use of fluorspar to increase the productivity of a cement rotary kiln. [Ispol'zovanie plavikovogo shpata dlya uvelicheniya proizvoditel'nosti cementnoj vrashchayushchejsya pechi]. *Concrete technologies*. 2014. No. 7. Pp. 24–25. (rus).
8. Li-bo Y., Xing-kai G., Ling-chao L., Xin C. The effect of  $\text{CaF}_2$  on the synthesis and properties of cement in the "alite-barium-calcium sulfoaluminate cement" system. *J. Jinan Univ. Sci. and Technol.* 2006. 20. No. 2. Pp. 108–110.
9. Baharev M.V., Moskalenko A.N. Artificial fluorspar and its application in the cement industry. [Iskusstvennyj plavikovyj shpat i ego primenenie v cementnoj promyshlennosti]. *Cement and its application*. 2016. No. 2. Pp. 50–53. (rus)
10. Savelev V.G. Chemistry of silicon and physical chemistry of silicates [Himiya kremniya i fizicheskaya himiya silikatov]. M.: MChTI named after D. I. Mendeleev, 1972. 352 p. (rus).
11. Grachan A.N., Zubekhin A.P., Leonov V.M. Dependence of the viscosity of the liquid phase of cement clinker on mineralizer cations [Zavisimost' vyazkosti zhidkoj fazy cementnogo klinkera ot ka-

tionov mineralizatorov]. Research in the field of silicate chemistry and technology: NPI. Novocherkassk: NPI, 1970. Vol. 202. Pp. 13–17. (rus).

12. Zubekhin A.P., Jatsenko N.D., Golovanova S.P. Theoretical Foundations of Whiteness and Coloring of Ceramics and Portland Cement [Teoreticheskie osnovy belizny i okrashivaniya keramiki i portlandtsementa]. M.: OOO Riph "Stroymaterialy". 2014. 152 p. (rus).

13. Zubekhin A.P., Golovanova S.P. White Portland cement, its role in architectural and construction design, production and application [Belyi portlandtsement, ego rol' v arhitekturno-stroitel'nom dizaine, proizvodstvo i primeneniye]. Cement and its application. 2010. No. 3. Pp. 35–37. (rus).

14. Makphi D.E., Daffi Don. A., Kherfort D. Factors Affecting the Color of White Portland Cements [Faktory, vliyaiushchie na tsvet belyh portlandtsementov]. Cement and its application. 2010. No. 3. Pp. 40–45. (rus).

15. Novosyolov A., Ershova Y., Novoselova I., Vasina Y. Efficiency of using a man-made product from the electrolytic production of aluminum as a mineralizer when firing Portland cement clinker [Effektivnost' ispol'zovaniya tekhnogenogo produkta elektroliticheskogo proizvodstva alyuminiya v kachestve mineralizatora pri obzhige portlandtsementnogo klinkera]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2022. No. 5. Pp. 71–80. (rus). DOI:10.34031/2071-7318-2022-7-5-71-80

16. Novosyolov A., Ershova Y., Novoselova I., Vasina, Y. Efficiency of using a technogenic product

of electrolytic aluminum production as a mineralizer in the burning of cement clinker. Digital Technologies in Construction Engineering. 2022. Pp. 251–257. DOI:10.1007/978-3-030-81289-8\_32

17. Larionov L.M., Kondratev V.V., Kuzmin M.P. Ways to use carbon-containing waste from aluminum production [Puti ispol'zovaniya uglerodsoderzhashchih othodov alyuminievogo proizvodstva]. Bulletin of Irkutsk State Technical University. 2017. Vol. 21. No. 4. Pp. 139–146. (rus). DOI:10.21285/1814-3520-2017-4-139-146.

18. Renó Maria, Silva Rogério, Melo Mirian De Lourdes, Bôas Sebastião. An overview of industrial wastes as fuel and mineralizer in the cement industry. Latin American applied research Pesquisa aplicada latino americana = Investigación aplicada latinoamericana. 2014. Vol. 46. Pp. 43–50. DOI:10.52292/j.laar.2016.326.

19. Kulikov B.P., Nikolaev M.D., Kuznetsov A.A., Barinov V.V., Pyrkov I.V. Production of clinker using a mineralizer based on fluorinated waste. [Poluchenie klinkera s ispol'zovaniem mineralizatora na osnove ftorsoderzhashchih othodov]. Cement and its application. 2010. No. 2. Pp. 102–105. (rus)

20. Manuilov V.E., Kozlova V.K., Manuilov E.V., Malova E. Yu. Additives of fluorocarbon-containing waste from aluminum production in clinker and cement [Dobavki ftoruglerodsoderzhashchih othodov alyuminievogo proizvodstva v klinkere i cemente]. Cement and its application. 2011. No. 4. Pp. 118–121. (rus)

#### Information about the authors

**Novosyolov, Alexey G.** PhD. E-mail: novosyolovag@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Dreer, Yulya I.** Postgraduate. E-mail: ershova.yulya10@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Novoselova, Inna N.** PhD. E-mail: grebenik\_inna@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Levina, Yulia A.** Postgraduate. E-mail: vasinajulia1511@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 29.09.2023

#### Для цитирования:

Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Левина Ю.А. Исследование минерализующего эффекта криолита и его влияния на процессы клинкерообразования // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. №11. С. 82–92. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-11-82-92

#### For citation:

Novosyolov A.G., Dreer Yu.I., Novoselova I.N., Levina Yu.A. Study of the mineralizing effect of cryolite and its influence on the processes of clinker formation. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No. 11. Pp. 82–92. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-11-82-92