

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-5-71-80

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

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛИЗАТОРА ПРИ ОБЖИГЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Аннотация. В статье рассмотрена возможность применения техногенного продукта электролитического производства алюминия (электродного боя) в качестве минерализующей добавки при обжиге клинкера. Приводится сравнение эффективности действия минерализующего эффекта электродного боя и классического минерализатора – фторида кальция CaF_2 . Количество минерализаторов, вводимых при обжиге клинкера, составляло 1 % по содержанию фтор-иона в сырьевой смеси. Эффективность действия минерализаторов оценивалась по определению температурного интервала усвоения оксида кальция в клинкерные минералы. При введении в сырьевую смесь фторида кальция CaF_2 оксид кальция полностью усваивается к 1300 °С. Введение в сырьевую смесь электродного боя способствует полному усвоению оксида кальция к температуре 1250 °С. Для бездобавочного клинкера полное усвоение оксида кальция происходит при 1400 °С. Усвоение оксида кальция при более низких температурах в смесях с добавлением фторида кальция и электродного боя позволяет снизить температуру обжига клинкера до 1350 °С без потери качества получаемого клинкера. Снижение температуры обжига клинкера при использовании минерализаторов позволит сократить удельный расход условного топлива примерно на 6 кг на тонну клинкера.

Ключевые слова: электродный бой, минерализатор, замена фторида кальция, температура обжига клинкера, снижение затрат тепла.

Введение. Одним из самых важных и актуальных направлений развития цементной промышленности является снижение ресурсо- и энергозатрат на производство клинкера и, тем самым, себестоимости цемента. В настоящее время наибольшее значение приобретает проблема экономии природных топливно-энергетических ресурсов, решение которой необходимо осуществлять путем совершенствования наиболее энергоемкого передела производства – обжига клинкера. Все возможные способы и пути оптимизации данного процесса можно разделить на две группы – технические (повышение эффективности работы оборудования) и технологические (интенсификация физико-химических процессов).

При рассмотрении эффективных способов интенсификации физико-химических процессов, протекающих при обжиге клинкера, наиболее целесообразным представляется ввод различных минерализующих добавок. Минерализаторы, в небольших количествах введенные в сырьевую смесь, способны ускорять твердофазовые реакции, снижать температуру появления расплава и улучшать его свойства. Использование данных добавок особенно рационально для трудносжигаемых смесей по причине ограниченного количества плавней, повышенного содержания крупнокристаллических кварцевых включений или же

при увеличенных значениях коэффициента насыщения.

В качестве минерализаторов могут использоваться как природные минералы, так и продукты других отраслей промышленности, содержащие в себе соединения, ускоряющие процесс спекания клинкера и повышающие реакционную способность цементной сырьевой смеси [1, 2]. По данным научных исследований, к таким соединениям можно отнести оксиды некоторых металлов и различные соли. Соединения щелочных металлов, например, способствуют ускорению декарбонизации при обжиге клинкера и оказывают влияние на прочностные характеристики цемента [3, 4], а диоксид титана снижает температуру спекания клинкера и изменяет его фазовый состав [5]. Тяжелые металлы также могут оказывать минерализующее действие без существенного влияния на качество клинкера [6]. Наибольшей минимизации энергетических затрат удастся добиться при использовании фторсодержащих минерализаторов отдельно или комбинированно с другими соединениями [7, 8].

Наиболее изученным и распространенным минерализатором является плавиковый шпат CaF_2 [9, 10]. Существует достаточное количество работ, подробно описывающих высокую эффективность его применения и влияния на процесс обжига и свойства как серого, так и белого клинкера и цемента [11–13]. Однако, несмотря на все

преимущества, использование фторсодержащих минерализаторов в виде руды или концентрата может сопровождаться некоторыми осложнениями. Руда, содержащая плавиковый шпат, – флюорит – залегает на территории России в ограниченном количестве, основные ее запасы находятся в странах Азии. Флюорит имеет широкую область применения в различных отраслях промышленности и в гораздо больших объемах, нежели требуются цементной промышленности. Все это приводит к тому, что флюорит имеет высокую себестоимость. На заводах ввод минерализаторов в сырьевую смесь, в основном, осуществляется вместе с корректирующими добавками или глиной, поэтому трудно осуществить дозирование минерализатора и предусмотреть его поведение [14, 15]. Еще одной проблемой является частичное улетучивание ионов фтора из сырьевой смеси во время обжига и циркулирование его во вращающейся печи наравне с щелочными оксидами, ионами хлора и оксидом серы, которые служат причиной образования настывлей в печном агрегате [16].

В связи с этим поиск альтернативного минерализатора, способного показать достаточную эффективность и не имеющего недостатков, схожих с применением CaF_2 , является весьма актуальным. В качестве источника такого соединения

может выступать техногенный продукт электролитического производства алюминия (электродный бой) [17, 18]. Электродный бой представляет собой техногенный отход производства алюминия, богатый такими элементами как углерод, фтор, натрий, алюминий [19].

Целью данной работы является исследование эффективности использования техногенного продукта электролитического производства алюминия в качестве минерализатора при обжиге клинкера, а также сравнение эффективности минерализующего эффекта электродного боя и фторида кальция. Также научный и практический интерес исследований связан с повышением эффективности использования минерализаторов, то есть со значительным понижением температуры клинкерообразования. Все это позволит решить ряд немаловажных задач при производстве цемента: повышение производительности печи, качества клинкера и цемента, сокращение удельного расхода топлива и электроэнергии при обжиге и помоле клинкера, снижение образования настывлей.

Материалы и методы. Объектом исследования стала сырьевая смесь (табл. 1), рассчитанная на получение рядового клинкера, характеризующегося модулями: $\text{KH} = 0,93$; $n = 2,18$; $p = 1,32$.

Таблица 1

Химический состав сырьевой смеси и клинкера, %

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	ППП
Сырьевая смесь	13,92	3,63	2,75	43,21	0,86	0,30	0,54	34,80
Клинкер	21,35	5,57	4,22	66,27	1,32	0,46	0,83	–

В качестве минерализующих добавок были использованы реактив фторида кальция и электродный бой, которые вводились в сырьевую смесь сверх 100 % в количестве 1 % по содержанию иона фтора (F). Чтобы оценить минерализующий эффект электродного боя, его использовали уже прокаленным, то есть без углеродной

составляющей. Температура обработки – 700 °С, для исключения возгонки соединений, входящих в состав электродного боя. Химический состав прокаленного электродного боя представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав прокаленного электродного боя, %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	F^-	K_2O	Na_2O	Σ
0,69	21,55	1,38	1,23	0,44	3,20	0,02	38,08	0,30	32,79	99,68

Основными составляющими электродного боя являются фтор, оксиды натрия и алюминия. Именно эти соединения будут оказывать влияние на процесс клинкерообразования.

Образцы клинкеров исследовались на содержание свободного оксида кальция этилово-глицератным методом.

Комплексный термический анализ выполнялся на современном приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 немецкой фирмы NETZSCH.

Гидратационную активность синтезированных клинкеров определяли по принятой методике в малых образцах. Из полученных цементов

формовали образцы-кубики с размером ребра 1,41 см. Образцы твердели 1 сутки в ванне с гидравлическим затвором над водой, а затем в воде с температурой 20 ± 2 °С.

Основная часть. Одним из вариантов оценки эффективности действия минерализаторов является определение температурного интервала усвоения оксида кальция в клинкерные ми-

нералы. Для оценки связывания свободного оксида кальция из приготовленных смесей прессовались цилиндрические образцы массой 2 г, которые обжигались партиями в лабораторной печи в интервале температур 1100–1450 °С с выдержкой в течение 15 минут и шагом отбора проб 50 °С. Далее каждый образец исследовался на содержание свободного оксида кальция. Кинетические кривые связывания оксида кальция в смесях приведены на рисунке 1.

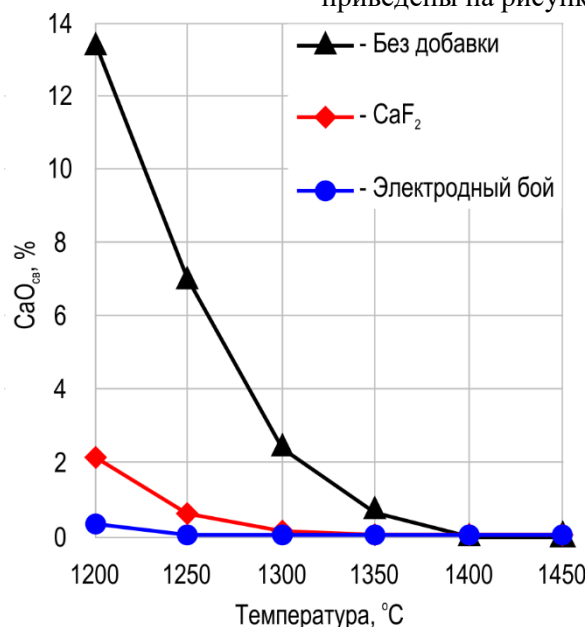


Рис. 1. Кинетика усвоения CaO_{св}

Полное связывание свободного CaO для смеси без минерализатора фиксируется при температуре 1400 °С.

При введении в сырьевую смесь CaF₂ содержание свободного оксида кальция находится в допустимых пределах уже при температуре 1250 °С, а полностью отсутствует при температуре 1300 °С. Введение в сырьевую смесь электродного боя способствует лучшему связыванию оксида кальция по сравнению с другими образцами. Уже при 1200 °С фиксируется 0,3 % неусвоенного оксида кальция, что свидетельствует о почти полном завершившемся процессе образования клинкерных минералов.

Таким образом, высокая эффективность действия минерализаторов, CaF₂ и электродного боя, на усвоение оксида кальция в клинкерные минералы дает возможность снизить температуру обжига клинкера до 1350 °С.

С целью более подробного рассмотрения процессов, протекающих в высокотемпературном интервале обжига клинкера и способствующих раннему усвоению оксида кальция, проводился дифференциально-термический анализ сырьевых смесей (рис. 2).

Анализ полученных результатов ДТА сырьевых смесей позволяет утверждать, что смеси без

добавления минерализаторов характеризуются четкими экзо- и эндотермическими эффектами при температурах 1236 и 1300 °С, характерными для образования белита и появления клинкерного расплава в системе соответственно.

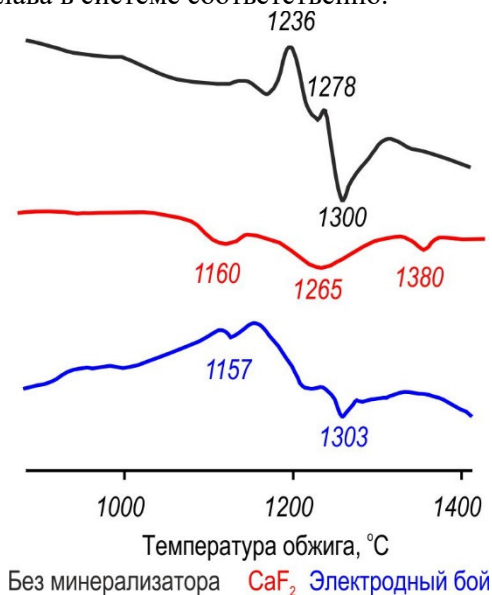


Рис. 2. Кривые ДТА сырьевых смесей

Сырьевые смеси, содержащие в своем составе как фторид кальция, так и электродный бой

отличаются широким температурным интервалом образования расплава, для них нехарактерно появление четкого термоэффекта, как для бездобавочных смесей. Предположительно это связано с образованием промежуточных соединений сложного состава, имеющих узкий температурный интервал существования. Именно они способствуют раннему появлению расплава, эндотермический эффект которого наблюдается на кривых ДТА в интервале 1150–1160 °С. Из-за различного состава промежуточных соединений плавление происходит не одновременно для всей сырьевой смеси, а частично, захватывая при повышении температуры все больше соединений, увеличивая количество расплава и температурный интервал его существования в системе. Образование белита в данных сырьевых смесях также не имеет четко выраженного термического эффекта, что можно объяснить перекрыванием эндоэффектами образования расплава.

Для проверки возможности снижения температуры обжига клинкеров с добавлением минерализаторов проводился обжиг в лабораторной печи при температуре 1350 °С с выдержкой 1 час. Охлаждение образцов осуществлялось до 1150 °С со скоростью около 20 градусов в минуту и далее резко на воздухе до температуры окружающей среды. Обжиг образцов без минерализаторов осуществлялся при температуре 1450 °С с выдержкой 1 час. Охлаждение клинкера осуществлялось до 1200 °С со скоростью 20 °С/мин и далее резко на воздухе до температуры окружающей среды. Режим охлаждения синтезированных клинкеров соответствует режиму охлаждения промышленного клинкера в зоне охлаждения вращающейся печи и клинкерном холодильнике.

Свойства синтезированных клинкеров изучались с применением рентгенофазового и петрографического анализов, а также определением гидратационной активности по величине прочности на сжатие образцов из затвердевшего цемента на 2, 7 и 28 суток.

Все клинкеры характеризуются наличием основных клинкерных минералов и отсутствием несвязанного оксида кальция (рис. 3). Дополнительные фазы не идентифицированы. Следует от-

метить, что на рентгенограмме клинкера с добавкой фторида кальция отсутствуют дифракционные отражения, соответствующие трехкальциевому алюминату $d, \text{Å} = 2,69$. Это связано с термической неустойчивостью C_3A в системах с присутствием ионов фтора. Трехкальциевый алюминат в присутствии CaF_2 диссоциирует на $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и свободный CaO . Быстро растворяющиеся в больших количествах в жидкой фазе CaO и $2CaO \cdot SiO_2$ вызывают интенсивное образование $3CaO \cdot SiO_2$. Это подтверждается более высокой интенсивностью дифракционных отражений алита на рентгенограмме $d, \text{Å} = 3,043; 1,770$. При этом на рентгенограммах клинкеров без добавок дифракционные отражения C_3A четко выражены, с добавкой электродного боя имеют немного меньшую интенсивность относительно бездобавочного клинкера.

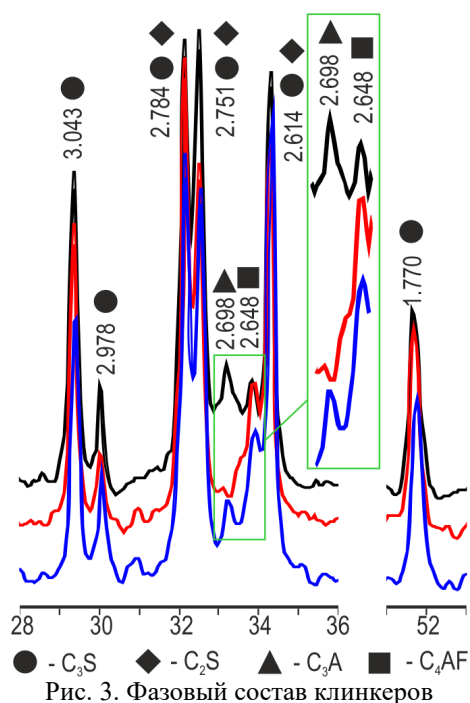


Рис. 3. Фазовый состав клинкеров

Применение добавок-минерализаторов и снижение температуры обжига может оказать существенное влияние на микроструктуру клинкера. Для проверки данного предположения проводился петрографический анализ синтезированных клинкеров (рис. 4).

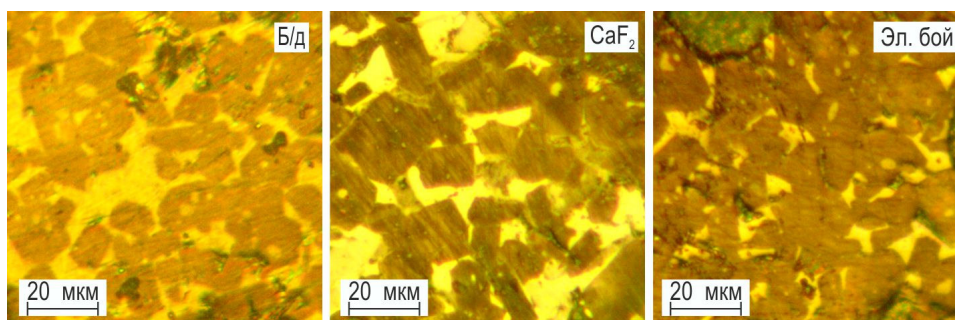


Рис. 4. Фотографии синтезированных клинкеров

Все клинкеры имеют четкую мелкокристаллическую однородную структуру. Алитовая фаза представлена отдельными мелкими кристаллами правильной формы со средним размером 15–20 мкм. Встречаются редкие отдельные зерна размером около 25–30 мкм, которые имеют в основном вытянутую четырехугольную форму. Зерна белита встречаются в клинкере очень редко, они могут представлять собой отдельные кристаллы размером около 10–15 мкм, или же мелкие кристаллы размером около 2–3 мкм, которые включены в структуру кристаллов алита. Отличие клинкеров заключается в количестве промежуточной фазы.

Визуальная оценка дает понять, что клинкеры с добавлением минерализаторов характеризуются очень плотным расположением зерен алита в структуре. Предположительно, данный факт объясняется увеличением содержания зерен алита в клинкере за счет снижения количества трехкальциевого алюмината. Синтезированные при 1350 °С клинкеры с вводом минерализаторов почти не отличаются от бездобавочного клин-

кера по фазовому составу, при этом имеют отличия в микроструктуре. Основными различиями являются размер кристаллов клинкерных минералов и пористость образцов. Клинкеры, полученные при температуре 1450 °С, характеризуются мелкокристаллической равномерной структурой, тогда как снижение температуры до 1350 °С способствует формированию нечеткой структуры с более крупными кристаллами клинкерных минералов и большим количеством пор.

Для определения влияния минерализаторов на размолоспособность проводился помол синтезированных клинкеров в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности $350 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$ с добавлением реактива двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5). Реактив двуводного гипса вводился из расчета содержания в цементе 3 % SO_3 . Предварительно перед помолом цемента все клинкеры дробились до прохождения через сито с размером ячейки 0,63 мм. Во время измельчения в лабораторной мельнице измерение удельной поверхности осуществлялось каждые пять минут помола.

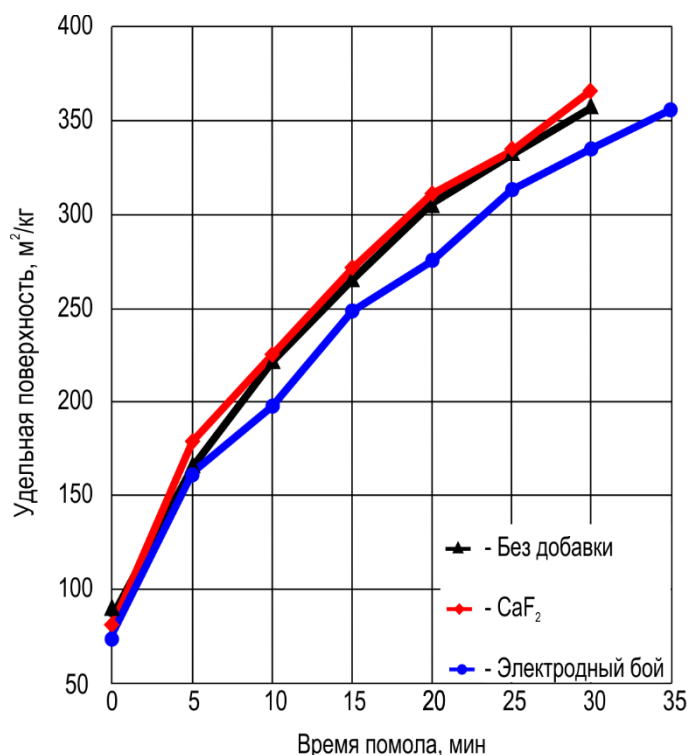


Рис. 5. Размолоспособность клинкеров

Размолоспособность синтезированных клинкеров практически не отличается друг от друга. Изменение удельной поверхности бездобавочного клинкера и клинкера с добавлением фторида кальция носит идентичный характер. Требуемая величина удельной поверхности достигается за 30 минут. Необходимая величина удельной поверхности клинкера, синтезирован-

ного с добавлением электродного боя, достигается за 35 минут. Замедленный набор удельной поверхности по сравнению с другими клинкерами связан с морфологией клинкерных минералов: для них характерна более крупная кристаллизация, в то время как для бездобавочного клинкера характерна мелкокристаллической структура с большим количеством крупных пор, а для

клинкера, полученного с добавлением CaF_2 – нечеткие сросшиеся плотно расположенные кристаллы.

Сравнивая динамику процесса измельчения клинкеров, синтезированных при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ – бездобавочный клинкер, и при более низкой – $1350\text{ }^\circ\text{C}$ с добавлением минерализаторов, стоит отметить, что снижение температуры обжига клинкера не оказывает влияния на размо- лоспособность, что еще раз говорит об идентичности клинкеров и степени их спекаемости.

Оценка влияния минерализаторов на гидратационную активность синтезированных клинкеров, отраженная на рисунке 6, показала, что в

начальные сроки твердения наибольшую прочность при сжатии – $43,1\text{ МПа}$ – показал цемент, полученный из клинкера, синтезированного без добавления минерализаторов, микроструктура которого отличается большим содержанием мелких кристаллов размером $5 - 10\text{ мкм}$, обеспечивающих прочность цементного камня в начальные сроки твердения [20]. Образцы цемента, полученных с добавлением минерализаторов, показали меньшие значения прочности, $31,1$ и $35,9\text{ МПа}$ соответственно. Более медленный набор прочности данных образцов можно объяснить пониженным содержанием в клинкере трехкальциевого алюмината, который обеспечивает набор прочности на начальном этапе твердения.

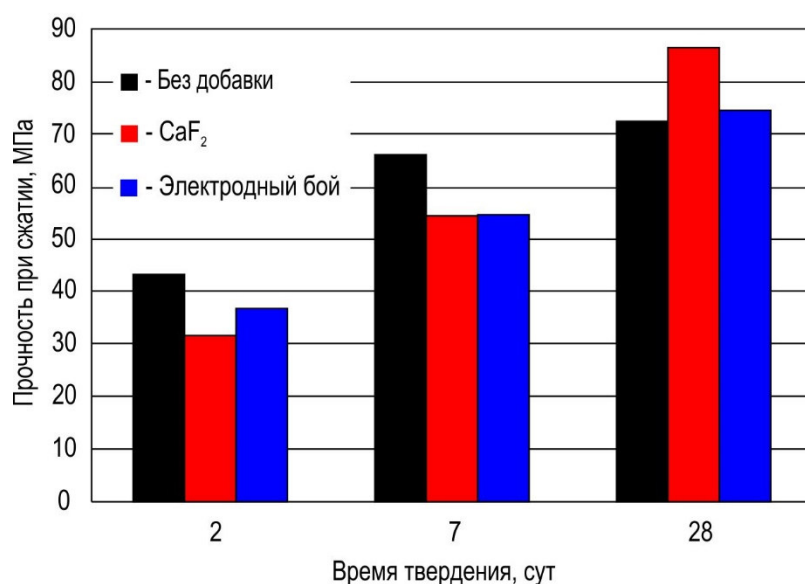


Рис. 6. Прочность при сжатии

К возрасту семи суток динамика набора прочности сохраняется для всех цементов. Прочность бездобавочного образца имеет также наибольшее значение и составляет $66,5\text{ МПа}$. Образцы цементов, полученных с использованием минерализаторов, показали практически идентичные результаты $55,0$ и $55,3\text{ МПа}$ соответственно. Набор прочности в данном возрасте обеспечивается гидратацией мелких кристаллов клинкерных минералов.

К 28-ми суточному возрасту образцы цементов, полученных из клинкеров, синтезированных с использованием фторида кальция и электродного боя, показали значительный прирост прочности до $87,7$ и $73,5\text{ МПа}$. Образец бездобавочного цемента отличается небольшим увеличением прочности на данном сроке до $72,7\text{ МПа}$. Сохранение динамики набора прочности для образцов, полученных из клинкеров, синтезированных с использованием минерализаторов, объясняется более крупнокристаллической структурой

клинкера, частицы которого в силу большего размера гидратируют и повышают прочность цементного камня в более поздние сроки. Образец цемента, синтезированного с введением электродного боя, несколько уступает в прочности образцу, полученному с использованием фторида кальция, так как микроструктура клинкера, на основе которого был получен цемент, отличается более четкой кристаллизацией клинкерных минералов правильной формы крупного размера, что в свою очередь замедляет процесс гидратации, тогда как клинкер, синтезированный с фторидом кальция, характеризуется дефектной структурой с кристаллами неправильной формы.

Следовательно, прочность цементов, полученных из клинкеров, которые синтезированы с использованием минерализаторов, несмотря на понижение температуры обжига, не уступает прочности цементов, полученных из бездобавочных клинкеров, и при этом обеспечивается более высокая активность цементов в 28-ми суточном

возрасте, что объясняется формированием более крупнокристаллической структуры клинкеров.

Снижение температуры обжига клинкера при введении минерализаторов до 1350 °С будет способствовать снижению удельного расхода тепла на обжиг. Основные расходные статьи теплового баланса печной системы, по которым происходит снижение удельного расхода тепла на обжиг клинкера, – снижение потерь тепла с отходящими газами и через корпус вращающейся печи. Согласно проведенным расчетам общая экономия удельного расхода условного топлива составит 6 кг/т клинкера.

Выводы.

1. Техногенный продукт электролитического производства алюминия обладает минерализующим эффектом, который обеспечивается высоким содержанием фтора, и может быть использован в качестве добавки при обжиге клинкера. Эффективность минерализующего действия электродного боя не уступает традиционному минерализатору – фториду кальция.

2. Полное усвоение оксида кальция в клинкерные минералы завершается на 100...150 °С раньше по сравнению с бездобавочной смесью при использовании минерализаторов, что позволило снизить температуру обжига клинкера до 1350 °С. При этом усвоение оксида кальция при вводе электродного боя завершается на 50 °С раньше, чем при вводе фторида кальция CaF₂.

3. Снижение температуры обжига клинкеров при добавлении электродного боя и фторида кальция не оказывает существенного влияния на фазовый и минералогический состав, размолоспособность и гидратационную активность по сравнению с бездобавочным клинкером, синтезированным при стандартной температуре.

4. Снижение температуры обжига клинкера при использовании техногенного продукта электролитического производства алюминия в качестве минерализующей добавки позволит снизить удельный расход условного топлива на 6 кг/т клинкера за счет снижения температуры отходящих газов и потерь тепла через корпус печной системой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 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
2. Mehta P.K., James R.B. Utilization of phosphogypsum in portland cement industry // *Cement and Concrete Research*. 1977. 7(5). Pp. 537–544. doi: 10.1007/s10163-012-0065-x
3. Klassen V.K., Ermolenko E.P., Novosyolov A.G., Mishin D.A. Problem of impurity of salts of alkali metals in cement raw materials // *Middle-East Journal of Scientific Research*. 2013. 17 (8). Pp. 1130-1137. URL: [http://idosi.org/mejsr/mejsr17\(8\)13/18.pdf](http://idosi.org/mejsr/mejsr17(8)13/18.pdf). doi:10.5829/idosi.mejsr.2013.17.08.7087
4. Новоселов А.Г., Васина Ю.А., Новоселова И.Н., Горяйнова Д.Н., Ершова Ю.И. Исследование возможности снижения циркуляции летучих соединений во вращающейся печи сухого способа производства // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2020. №7. С. 84–92. doi: 10.34031/2071-7318-2020-5-7-84-92
5. Мишин Д.А., Барбанягрэ В.Д., Черкасов А.В. Процессы клинкерообразования в присутствии минерализаторов. Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. 100 с.
6. Kolovos K.G. Waste ammunition as secondary mineralizing raw material in Portland cement production // *Cement and Concrete Composites*. 2006. 28(2). Pp. 133–143. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2005.10.001
7. Larbi K., Angélique S.-M., Abdelhamid G., Zoubir D. Influence of NaF, KF and CaF₂ addition on the clinker burning temperature and its properties // *Comptes Rendus Chimie*. 2006. 9(1). Pp. 154–163. doi: 10.1016/j.crci.2005.10.001
8. Yongqi D., Tingshu 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. 403. 123692. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123692
9. Yu L., Gao X., Lu L., Cheng X. The effect of CaF₂ 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.
10. Бахарев М. В., Москаленко А. Н. Искусственный плавиковый шпат и его применение в цементной промышленности // *Цемент и его применение*. 2016. №2. С. 50–53.
11. Лугинина И.Г. Избранные труды. Белгород: Изд-во БелГТАСМ. 2002. 302 с.
12. Остапчук О.В., Сычева Л.И. Влияние добавок на спекание белого клинкера // *Успехи в химии и химической технологии*. Вып. 14. Тезисы докладов 14-й Международ. конференции молодых ученых по химии и химической технологии. МКХТ-200. Москва. Дек. 2000. Ч. 2. М.: Изд-во РХТУ. 2000. 75 с.
13. Novosyolov A.G., Ershova Y.I., Novoselova I. N., Vasina Y. A. Efficiency of using a technogenic product of electrolytic aluminum production as a mineralizer in the burning of cement clinker // *Digital Technologies in Construction Engineering*,

Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. 173. Pp. 251–257. doi:10.1007/978-3-030-81289-8_32.

14. 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.

15. Черкасов А.В., Мишин Д.А., Лугинина И.Г. Эффективность использования плавикового шпата на цементных заводах // Междун. пр. конференция «Инновационные материалы и технологии» Белгород, 11 – 12 окт., 2011: Сб. докладов. Ч. 3. Белгород, 2011. С. 243–245.

16. Новоселов А.Г., Олянина И.В., Новоселова И.Н., Васина Ю.А., Ершова Ю.И., Куделина Я.И., Лоик Т.А. Исследование возможности снижения циркуляции оксида серы при производстве белого цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. №7. С. 89–98. doi: 10.34031/2071-7318-2021-6-7-89-98

17. Куликов Б.П., Николаев М.Д., Кузнецов А.А., Пигарев М.Н. Утилизация фторсодержащих отходов алюминиевого производства в цементной промышленности // Экология и промышленность России. 2010. №5. С. 4–6.

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

19. Сайт об алюминии [Электронный ресурс]: Как производится алюминий // ОК Русал. Город: Москва. 2017. URL: https://aluminiumleader.ru/production/how_aluminium_is_produced (дата обращения: 12.12.2021)

20. Штарк Й., Вихт Б. Цемент и известь. Пер. с нем. А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. Киев. 2008. 470 с.

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.

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

Поступила 03.03.2022 г.

© Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Васина Ю.А., 2022

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

EFFICIENCY OF USING A TECHNOGENIC PRODUCT OF ELECTROLYTIC PRODUCTION OF ALUMINUM AS A MINERALIZER WHEN FIRING PORTLAND CEMENT CLINKER

Abstract. *The possibility of using a technogenic product of the electrolytic production of aluminum (crushed electrodes) as a mineralizing additive during clinker burning is considered. The effectiveness of the action of the mineralizing effect of crushed electrodes and the classical mineralizer - calcium fluoride CaF_2 is compared. The amount of mineralizers introduced during clinker burning is 1% according to the content of fluorine ion in the raw mixture. The effectiveness of the action of mineralizers is evaluated by determining the temperature range for the assimilation of calcium oxide into clinker minerals. Calcium oxide is completely assimilated by 1300°C when calcium fluoride CaF_2 is introduced into the raw mix. Introduction to the raw mixture of crushed electrodes contributes to the complete assimilation of calcium oxide to a temperature of 1250°C . For additive-free clinker, complete assimilation of calcium oxide occurs at 1400°C . The assimilation of calcium oxide at lower temperatures in mixtures with the addition of calcium fluoride and crushed electrodes allows to reduce the burning temperature of the clinker to 1350°C without losing the quality of the*

resulting clinker. Reducing the clinker burning temperature when using mineralizers will reduce the specific consumption of conventional fuel by about 6 kg per ton of clinker.

Keywords: crushed electrodes, mineralizers, replacement of calcium fluoride, clinker burning temperature, reduction of heat consumption.

REFERENCES

1. 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. No. 105. Pp. 72–80. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.01.006
2. Mehta P.K., James R.B. Utilization of phosphogypsum in portland cement industry. *Cement and Concrete Research*. 1977. No. 7(5). Pp. 537–544. doi:10.1007/s10163-012-0065-x
3. Klassen V.K., Ermolenko E.P., Novosyolov A.G., Mishin D.A. Problem of impurity of salts of alkali metals in cement raw materials. *Middle-East Journal of Scientific Research*. 2013. 17 (8). Pp. 1130–1137. doi:10.5829/idosi.mejsr.2013.17.08.7087
4. Novosyolov A.G., Vasina Yu.A., Novoselova I.N., Goriaynova D.N., Ershova Yu.I. Research of the possibility of reducing the circulation of volatile compounds in the rotary kiln of the dry method of production [Issledovanie vozmozhnosti snizheniya tsirkulatsii letuchih soedineniy vo vroshchayushcheysya pechi suhogo sposoba proizvodstva]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2020. No.7. Pp. 84–92. doi: 10.34031/2071-7318-2020-5-7-84-92 (rus)
5. 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)
6. Kolovos K.G. Waste ammunition as secondary mineralizing raw material in Portland cement production. *Cement and Concrete Composites*. 2006. No. 28(2). Pp. 133–143. doi: 10.1016/j.cemcomp.2005.10.001
7. Larbi K., Angélique S.-M., Abdelhamid G., Zoubir D. Influence of NaF, KF and CaF₂ addition on the clinker burning temperature and its properties. *Comptes Rendus Chimie*. 2006. No. 9(1). Pp. 154–163. doi: 10.1016/j.crci.2005.10.001
8. Yongqi D., Tingshu 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. 403. 123692. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123692
9. Yu L., Gao X., Lu L., Cheng X. The effect of CaF₂ 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.
10. 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)
11. Luginina I.G. Selected Works. [Izbrannye trudy]. Belgorod: publishing house BelSTABM. 2002. 302 p. (rus)
12. Ostapchuk O.V., Sycheva L.I. The effect of additives on the sintering of white clinker. [Vliyanie dobavok na spekanie belogo klinkera]. *Advances in chemistry and chemical technology*. 14. Abstracts of the 14th International Conference of Young Scientists in Chemistry and Chemical Technology. MKHT-200. Moscow. Dec. 2000. P. 2. M.: publishing house Mendeleev Russian Technical University. 2000. 75 p. (rus)
13. Novosyolov A.G., Novoselova I. N., Vasina Y. A., Ershova Y.I. Efficiency of using a technogenic product of electrolytic aluminum production as a mineralizer in the burning of cement clinker. *Digital Technologies in Construction Engineering, Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021. 173. Pp. 251–257. doi:10.1007/978-3-030-81289-8_32.
14. 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 vrashchayushcheysya pechi]. *Concrete technologies*. 2014. No. 7. Pp. 24–25. (rus)
15. Cherkasov A.V., Mishin D.A., Luginina I.G. The efficiency of the use of fluorspar in cement plants. [Effektivnost' ispol'zovaniya plavikovogo shpata na cementnyh zavodah]. *International Practical Conference "Innovative materials and technologies"* Belgorod, 11-12 Oct., 2011: Collection of reports. Part 3. Belgorod. 2011. Pp. 243–245. doi: 10.34031/2071-7318-2021-6-7-89-98 (rus)
16. Novosyolov A.G., Olianina I.V., Novoselova I.N., Vasina Y.A., Ershova Y.I., Kudelina Ja.I., Loik T.A. Research of the possibility of reducing the circulation of sulfur oxide in the production of white cement. [Issledovanie vozmozhnosti snizheniya tsirkulyatsii oksida sery pri proizvodstve belogo cementa]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2021. No. 7. Pp. 89–98. (rus)
17. Kulikov B.P., Nikolaev M.D., Kuznetsov A.A., Pigarev M.N.: Utilization of fluorinated waste from aluminum production in the cement industry. [Utilizatsiya ftorsoderzhashchih othodov al-

yuminievogo proizvodstva v cementnoj promyshlennosti]. Ecology and Industry of Russia. 2010. No. 5. Pp. 4–6. (rus)

18. 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)

19. Website about aluminum [Electronic resource]: How aluminum is produced. OK Rusal. City: Moscow. 2017. URL: https://aluminumleader.ru/production/how_aluminium_is_produced (date of application: 12.12.2021) (rus)

20. Stark J., Vikht B. Cement and lime. German translation A. Tulaganova. Edited by P. Krivenko. Kiev. 2008. 470 p.

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.

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

Received 03.03.2022

Для цитирования:

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

For citation:

Novosyolov A.G., Dreer Yu.I., Novoselova I.N., Vasina Yu.A. Efficiency of using a technogenic product of electrolytic production of aluminum as a mineralizer when firing portland cement clinker. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2022. No. 5. Pp. 71–80. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-5-71-80