

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-3-76-89

Борисов И.Н., Новоселов А.Г., *Никитина М.А.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

*E-mail: mn111993@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПРИ СИНТЕЗЕ КАЛЬЦИЕВО-АЛЮМОФЕРРИТОВОГО КЛИНКЕРА

Аннотация. В статье рассматривается возможность использования карбонатных пород известняка, мергеля и мела при синтезе кальцево-алюмоферритного клинкера (КАФК). Приводится анализ структуры карбонатных пород, а также их влияние на физико-химические процессы, протекающие при синтезе кальцево-алюмоферритового клинкера. Изучено фазообразование в температурных интервалах 900–1000 °С и 1100–1200 °С с изотермической выдержкой 20 мин. Подобран режим термической обработки для получения основного фазового состава кальцево-алюмоферритового клинкера. Приводится динамика изменения качественного фазового состава продуктов обжига при различных температурах, начиная от 900 °С и до температуры спекания клинкера 1200 °С, а также количественная характеристика интенсивности образования основных клинкерных фаз. Установлено, что в процессе обжига КАФК в интервале температур 900–1000 °С, сырьевые смеси поэтапно претерпевают ряд физико-химических превращений, основными из которых являются термическая диссоциация CaCO_3 , образование промежуточных фаз (CS , CF , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), в результате разложения сопутствующих минералов и твердофазных взаимодействий, а также начало образования клинкерных соединений CA , C_2AS и C_2F . Предложено использовать для состава известняк-боксит температуру 1150 °С с выдержкой 40–60 минут, мергель-боксит – 1100 °С с выдержкой 30–40 минут и мел-боксит – 1100 °С с выдержкой 30–40 минут.

Ключевые слова: известняк, мергель, мел, боксит, кальцево-алюмоферритный клинкер, моноалюминат кальция, геленит, оксид кальция, карбонат кальция.

Введение. Цементная индустрия является одной из важнейших отраслей промышленности, которая играет важную роль в развитии экономики и инфраструктуры страны [1–2]. С каждым днем она становится все более востребованной и активно развивается, обеспечивая строительство различных объектов и сооружений.

При возведении технических сооружений часто возникает необходимость в использовании специальных видов цемента [3]. Это связано с тем, что рядовой цемент не всегда обладает необходимыми свойствами для создания прочных и долговечных конструкций. Такие цементы могут иметь различные составы и свойства, которые позволяют им применяться в различных условиях и для различных целей. Например, для возведения зданий и сооружений в условиях, где воздействуют кислые или соленые воды необходимо использовать цемент с высокой стойкостью к агрессивным средам [4–6]. А для строительства водохранилищ и гидротехнических сооружений требуется цемент с высокой водостойкостью [7–8]; для возведения массивных бетонных сооружений и при монтаже железобетонных конструкций, цементы, которые с оптимальными показателями расширения [9–12] позволяют компенсировать усадку бетона и предотвратить появление разрушений [13–16].

Любое вяжущее специальное или общестроительное – сложная многокомпонентная система, которая характеризуется фазовым составом и свойствами, а регулируется условиями производства и областью применения. Технологический процесс производства зависит от множества факторов, включая природу используемых сырьевых компонентов [17]. Важным аспектом является структура и дисперсность этих компонентов. Качество и свойства клинкера также зависят от условий обжига и охлаждения, и использования различного рода модифицирующих добавок.

При производстве специального цемента могут быть использованы почти все разновидности карбонатных пород. Но при этом стоит принимать во внимание, что в зависимости от условий образования и структуры они могут отличаться реакционной способностью и оказывать влияние на формирование фазового состава в процессе синтеза.

Целью данной работы было изучить возможность применения различных видов карбонатных компонентов (известняк, мергель, мел) при синтезе кальцево-алюмоферритового цемента. Основными задачами исследования были рассмотреть структуру карбонатных пород, а также их влияние на физико-химические процессы, протекающие при синтезе кальцево-алюмоферрито-

вого клинкера; изучить фазообразование в температурных интервалах 900–1000 °С и 1100–1200 °С с изотермической выдержкой 20 мин; подобрать режим термической обработки для получения основного фазового состава.

Методы, оборудование, материалы. В настоящей работе в качестве исходных сырьевых

компонентов использовались: известняк (Свердловская область), мергель (Краснодарский край), мел (Белгородская область) и боксит (Республика Коми). Химический состав сырьевых компонентов установлен при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 Work-Station со встроенной системой дифракции и представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных сырьевых компонентов

Компонент	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂	Пр.	ППП
Известняк	0,2	0,2	0,1	55,0	0,6	0,01	0,1	-	0,1	43,8
Мергель	3,2	0,8	0,2	51,1	3,7	0,02	0,4	0,02	0,2	40,4
Мел	1,2	0,4	0,1	55,5	0,2	0,01	0,1	0,01	0,3	42,1
Боксит	10,6	52,2	21,3	0,2	0,7	0,01	0,3	2,2	0,8	11,7

Определение минералогического и фазового состава сырьевых компонентов, кальцево-алюмоферритового клинкера проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo

Fisher Scientific, в интервале двойных углов отражения 2θ – 4...64°. Рентгенограммы сырьевых материалов приведены на рисунке 1.

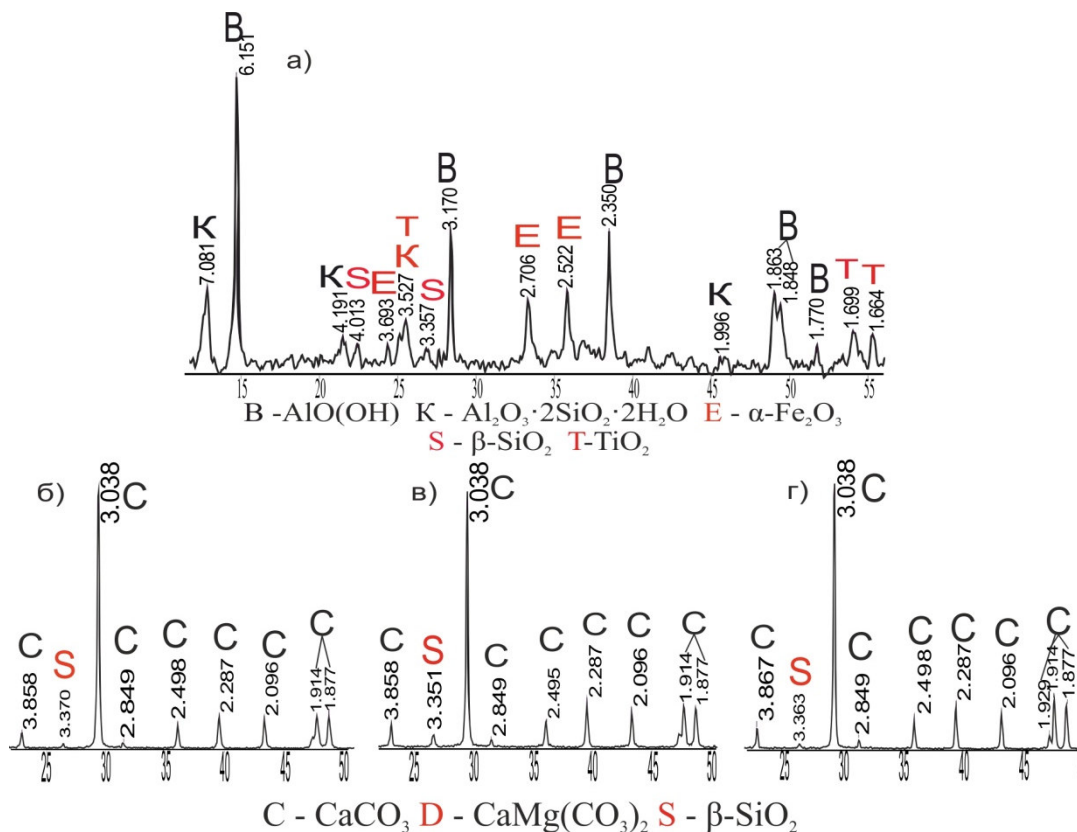


Рис. 1. Рентгенограммы сырьевых компонентов: а – боксит; б – известняк; в – мергель; г – мел

По полученным результатам рентгенографического анализа с использованием Международной базы данных ICDD (программ Search-Match и Match! 3, и указателя Финка) в используемых сырьевых компонентах наблюдаются следующие минеральные составляющие: для известняка, мергеля и мела – основной минерал кальцит, небольшое количество β-кварц и следы доломита;

для боксита – преимущественное содержание бемита и каолинита, а также присутствуют гематит, β-кварц и анатаз.

Изучение строения и микроструктуры карбонатных компонентов (известняка, мергеля и мела) проводили на электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (рис. 2).

Термический анализ сырьевых компонентов и смесей в среде аргона проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 фирмы NETZSCH.

Для исследования фазообразования в системе карбонатный – алюминатный компонент

были приготовлены 3 сырьевые смеси, химический состав представлен в таблице 2, где ИБ, ПМерБ, ПМБ – кальциево-алюмоферритовый состав смесей, состоящие из известняка-боксита, мергеля-боксита и мела-боксита в соотношении 1:1.

Таблица 2

Химический состав сырьевых смесей

Идентификатор смесей	Содержание оксидов, %										С/А
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂	Пр.	ППП	
ИБ	5,42	26,16	10,68	27,59	0,65	0,01	0,18	1,12	0,43	27,78	1.05
ПМерБ	6,92	26,50	10,72	25,65	2,19	0,02	0,35	1,13	0,48	26,07	0.97
ПМБ	5,92	26,28	10,71	27,84	0,46	0,01	0,19	1,54	0,75	26,94	1.06

Для получения кальциево-алюмоферритовой смеси сырье предварительно высушивали при температуре 100(±5) °С, время сушки 24 часа, измельчали до содержания фракции ≤ 80 мкм – 95(±2%). После смешивания и гомогенизации компонентов были получены образцы в виде цилиндрических таблеток массой навески 2,5 г, Ø 20 мм, h 3 мм.

Условия эксперимента: лабораторная печь с нагревателями из карбид кремния, температура синтеза 900–1200 °С (интервал 50 °С), изотермическая выдержка 20 мин, охлаждение воздушное, резкое.

Процесс усвоения оксида кальция оценивали этилово-глицератным методом и с помощью рентгенофазового анализа.

Основная часть. Анализ карбонатных пород.

Известняк месторождения Свердловская область («Михайловский карьер») представляет собой образец светло-серого цвета. Потери при прокаливании породы составляют 43,8 %, содержание CaO – 55,0 %, согласно результатам XRF анализа. В минералогическом составе преобладает карбонат кальция 98,8 %, прочих минеральных составляющих 1,2 %.

Электронно-микроскопический анализ, показал (рис. 2), что известняк по структуре среднекристаллический, частицы хорошо закристаллизованы, дефектны и неоднородны. Наблюдаются поровые пространства размером менее 2 мкм.

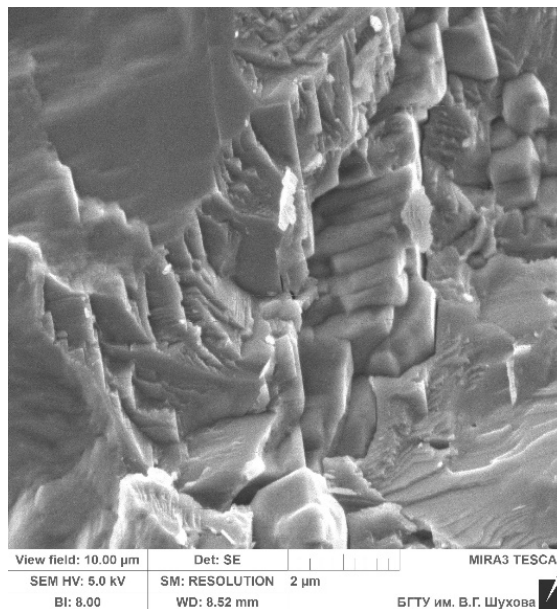
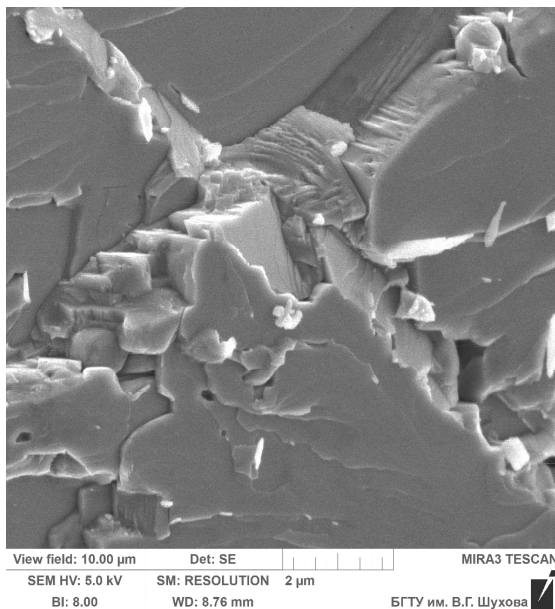


Рис. 2. Микроструктура известняка

Мергель месторождения Краснодарского края представляет собой плотные куски породы темно-серого цвета, высокого титра. Потери при прокаливании составляют 40,4 % и содержание CaO 51,1 % (табл. 1). Из примесных соединений в наличии β - кварц в количестве 3,2 %. По дан-

ным РФА (рис.1, в) основным минералом является кальцит - CaCO₃, его содержание 88,0 %, прочих 4,5 %, имеется различия в микроструктуре породы с другими карбонатными видами сырья, ввиду разных условий образования.

На электронной фотографии (рис. 3) наблюдается, что мергель мелкокристаллический,

имеет смешенную структуру, состоящую из разрушенных коколитов и их частиц, а также кристаллического вида кальцита. Много кристаллов неправильной формы, представляющих собой сростки или мелкие чешуйчатые кристаллы, размером не более 2 мкм.

Мел месторождения Белгородской области, образцы породы белого цвета. Потери при прокаливании составили 42,1 %, содержание СаО – 55,5 % (табл. 1).

При анализе электронных фотографий скола (рис. 4) установлено, что мел на 97,6 % состоит из карбоната кальция (CaCO_3) в виде коколитов и пластин, из которых образуются коколитофориды - крошечные одноклеточные водоросли, а

также из большого количества разрушенных коколитов и их обломков разной формы, а их размеры не более 5–6 мкм.

По данным дифференциально-термического анализа (рис. 5), температура начала декарбонизации при для известняка составляет 630,8 °С, для мергеля 620,7 °С и мела – 623,7 °С. Эндотермический эффект разложения карбоната кальция в известняке наблюдается при температуре 830,8 °С, для мергеля – 823,8 °С и для мела – 827,7 °С.

Температура окончания процесса декарбонизации для известняка составляет 860,8 °С, для мергеля – 848,8 °С и мела – 851,7 °С. Для карбонатных пород последовательность протекания процесса декарбонизации следующая мергель - мел - известняк (по убыванию).

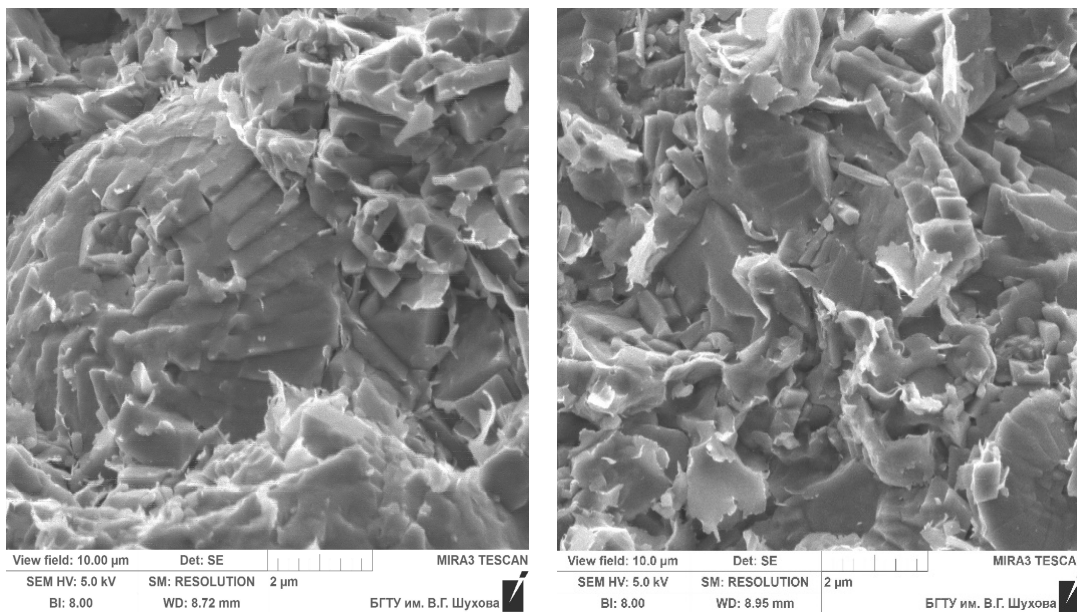


Рис. 3. Микроструктура мергеля

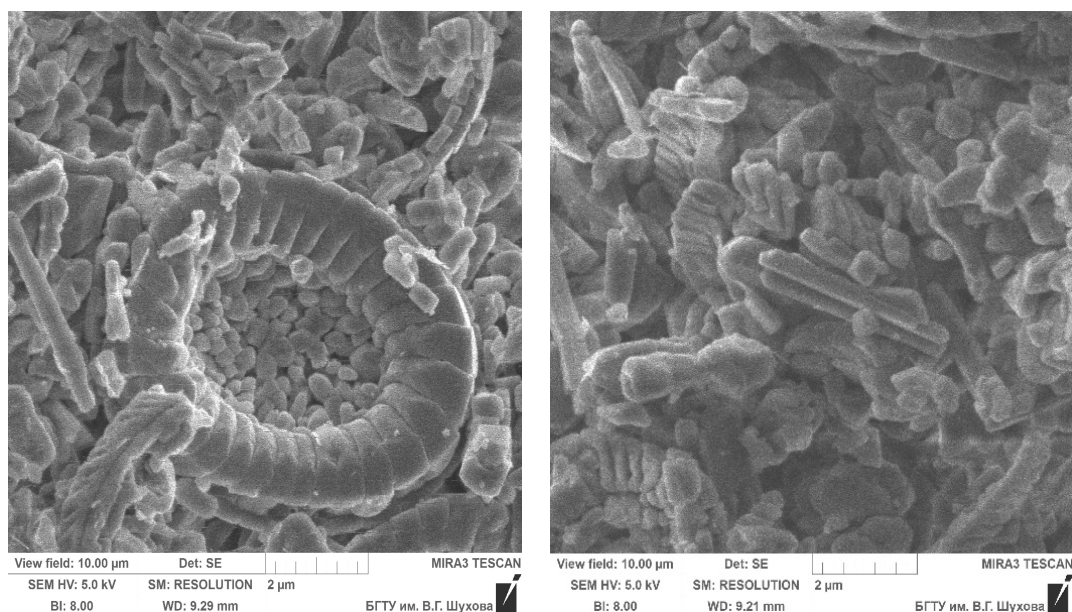


Рис. 4. Микроструктура мела

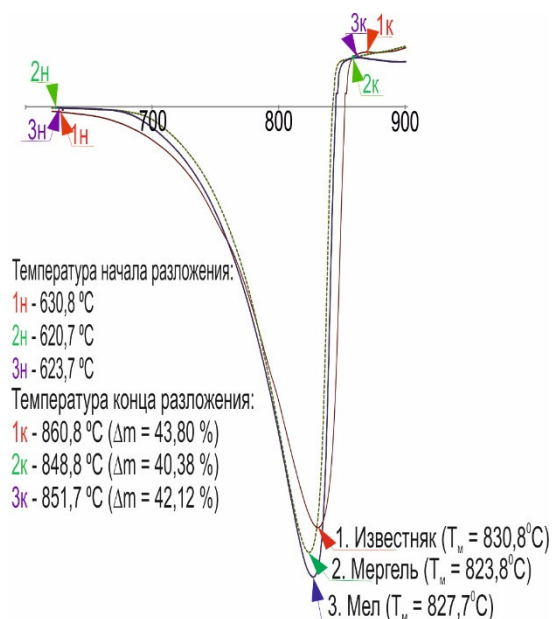


Рис. 5. Термограммы карбонатных пород

На основании полученных результатов, все виды исследуемых карбонатных пород могут быть использованы при синтезе кальцево-алюмоферритового цемента. Отличительной особенностью пород является химический состав и структура минерала, так, например, мергель содержит в составе нежелательный оксид при синтезе КАФЦ – SiO₂ в количестве 3,2 %.

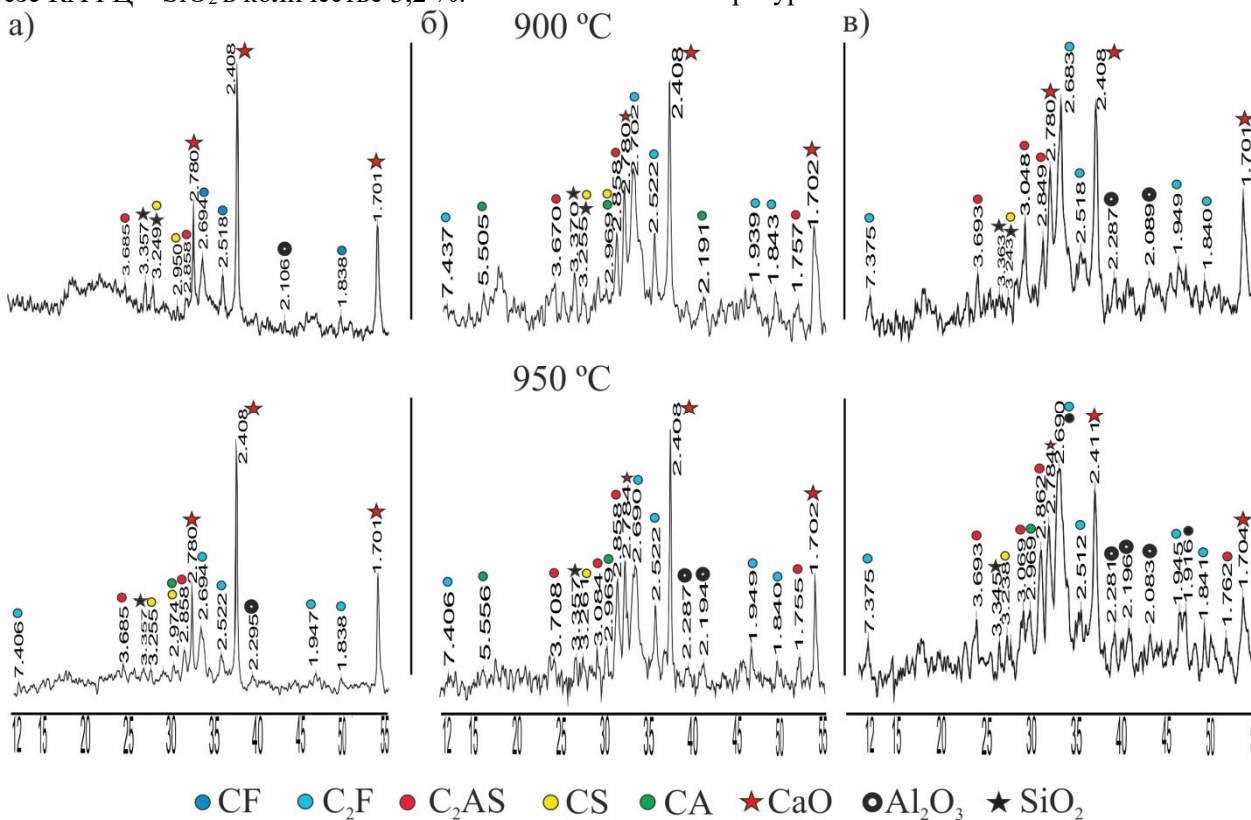


Рис. 6. Фазаобразование в температурном интервале 900–1000 °C:

а) ИИБ; б) ИМерБ; в) ИМБ

Для оценки влияния структуры карбонатных компонентов на формирование фазового состава были рассмотрены 3 фактора. Первым фактором

Особое внимание было оказано термическому процессу разложения карбоната кальция, так как от того, в какой температурной области происходит начало/конец образования CaO, и какой будет структура, зависит весь сложный физико-химический процесс фазообразования.

Для дальнейшего исследования физико-химических реакций, протекающих при нагревании сырьевых смесей на основе разных видов карбонатного сырья, температурные промежутки синтеза условно разделили на две зоны: 1) низкотемпературную, где происходит образование промежуточных (низкоосновных) соединений, за счет преимущественно твердофазовых реакций; 2) высокотемпературную, где формируется непосредственно основной клинкерный состав кальцево-алюмоферритового цемента.

Фазаобразование при нагревании исследуемых сырьевых смесей при температурах 900–1000 °C. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных в результате обжига сырьевых смесей в интервале температур 900–1000 °C с шагом в 50 °C, позволяет проследить изменения, протекающие в фазовом составе смесей при нагревании в низкотемпературной области (рис. 6). И способствует представлению механизма формирования промежуточного состава клинкера при температуре 1000 °C.

является образование или усвоение оксида кальция, которое было изучено с помощью аналитических дифракционных отражений $d = 2,41$;

1,70Å. Второй фактор – образование основных клинкерных фаз моноалюмината кальция СА ($d = 2,97 \text{ \AA}$) и других алюминатных фаз (C_3A и $C_{12}A_7$). И, наконец, третий фактор – образование вторичных фаз, таких как C_2AS ($d = 2,85; 1,76 \text{ \AA}$), C_2F ($d = 7,40; 2,69; 1,93; 1,84 \text{ \AA}$) и $C_2(Al,Fe)_2O_5$ ($d = 7,40; 2,69; 2,65; 1,93; 1,84 \text{ \AA}$).

Так, при 900 °С в составах ИИБ и ПМерБ наблюдается большое количество СаО, которое

увеличивается до температуры 950 °С, а при температуре 1000 °С начинает снижаться (рис. 7). Это связано с тем, что в некоторых составах начинаются физико-химические реакции фазообразования промежуточных соединений CS, CF и частично наблюдаются дифракционные максимумы основных и второстепенных соединений – СА, C_2AS , C_2F .

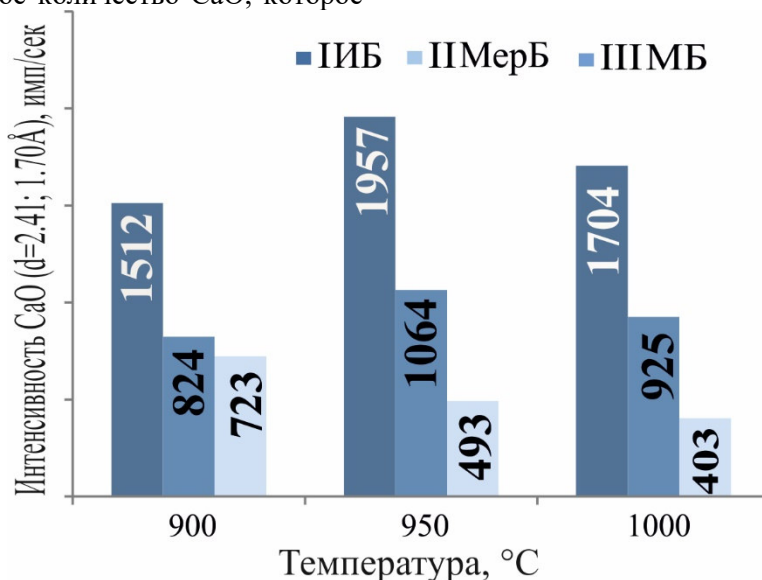


Рис. 7. Интенсивность образования/усвоения СаО

Полученные показатели относительного содержания оксида кальция характеризуют процесс полного разложения карбоната кальция. Так, в составах ИИБ и ПМерБ при 950 °С, в ПМББ при 900 °С. Результаты исследования при ДТА и РФА показали, что температуры диссоциации карбо-

натов в составах ИИБ, ПМерБ и ПМББ различаются на $\Delta 89,2 \text{ °C}$, $\Delta 101,2 \text{ °C}$ и $\Delta 48,3 \text{ °C}$ соответственно. Эти отличия связаны с наличием в смесях других оксидов (Fe_2O_3 , R_2O и др.), которые могут оказывать влияние на скорость процесса декарбонизации.

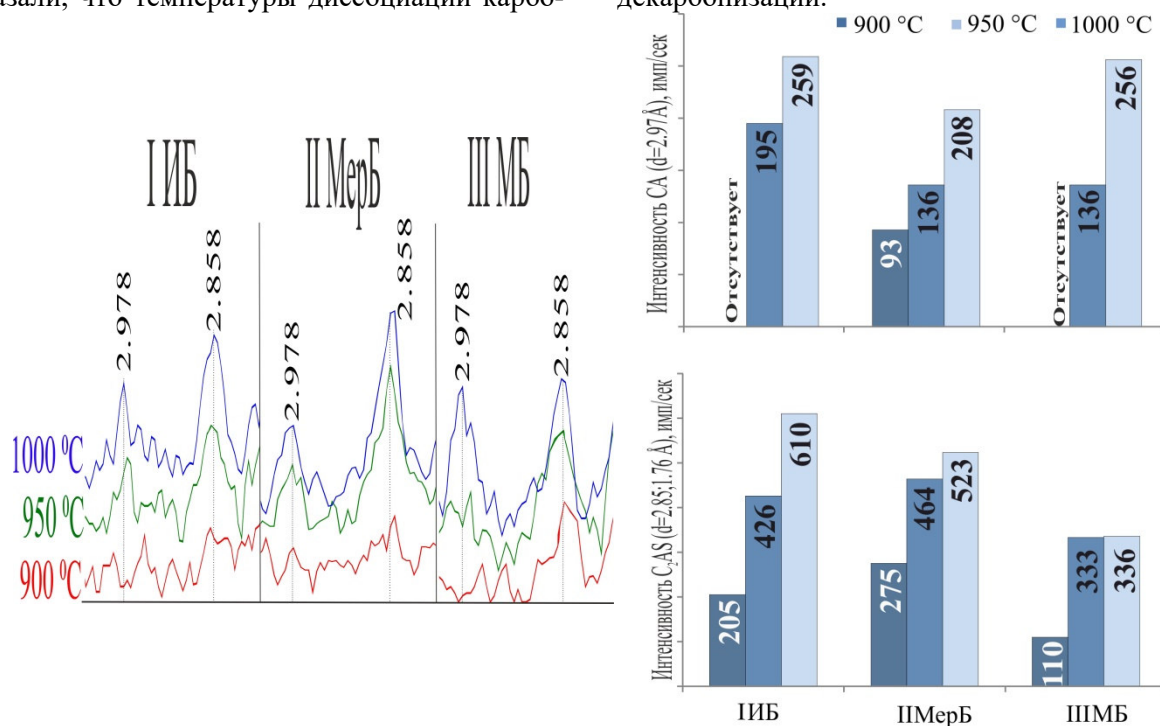


Рис. 8. Рентгенограмма образования фаз СА и C_2AS и интенсивность при температурах 900–1000 °С

Начало образования СА (рис. 8) наблюдается в составе ПМерБ при 900 °С, интенсивность отражения $d = 2.97 \text{ \AA}$ составляет 93 имп/сек, в составах ИИБ и ПМБ при 950 °С.

Дифракционный максимум $d = 2.95 \text{ \AA}$ соответствует фазе метасиликата кальция, который наблюдается на рентгенограмме при 900 °С в составах ИИБ, ПМБ, и последующих температурах

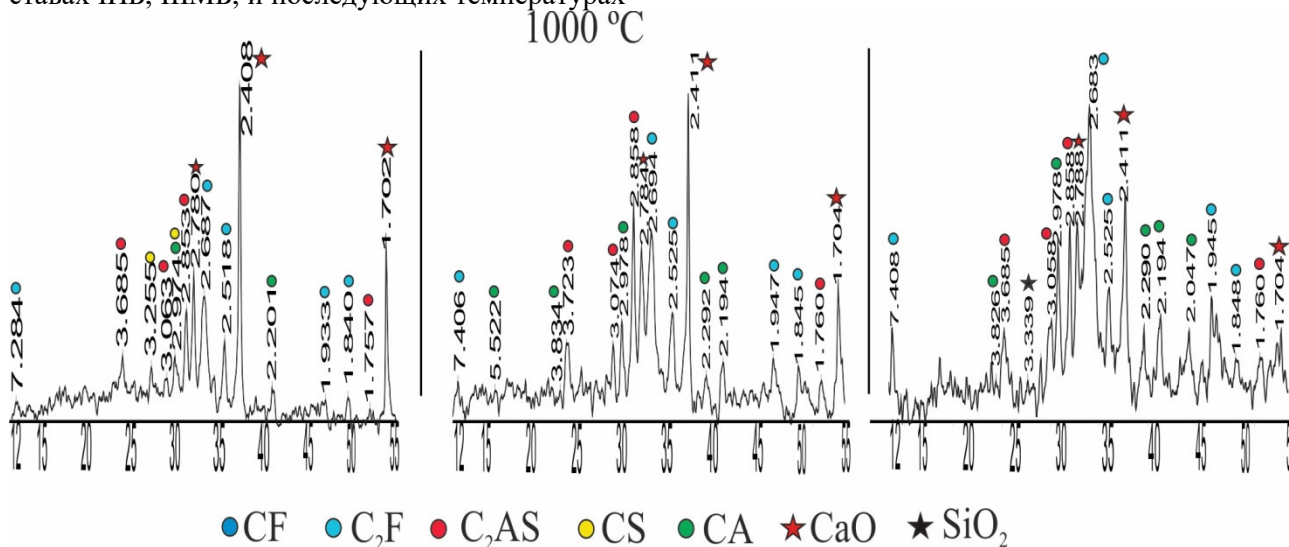


Рис. 9. Рентгенограммы фазового состава клинкеров в области 1000 °С

С повышением температуры до 1000 °С (рис. 9) первичный фазовый состав представлен: **ИИБ** CaO ($d = 2,78; 2,41; 1,70 \text{ \AA}$), C₂F ($d = 7,28; 2,69; 2,52; 1,93; 1,84 \text{ \AA}$), C₂AS ($d = 3,68; 3,06; 2,85; 1,76 \text{ \AA}$); CA ($d = 2,97; 2,20 \text{ \AA}$), CS ($d = 3,25; 2,97 \text{ \AA}$); **ПМерБ** CaO ($d = 2,78; 2,41; 1,70 \text{ \AA}$), C₂F ($d = 7,41; 2,69; 2,52; 1,94; 1,84 \text{ \AA}$), C₂AS ($d = 3,72; 3,07; 2,85; 1,76 \text{ \AA}$), CA ($d = 5,52; 3,83; 2,97; 2,30; 2,19 \text{ \AA}$); **ПМБ** CaO ($d = 2,79; 2,41; 1,70 \text{ \AA}$), C₂F ($d = 7,41; 2,68; 2,52; 1,94; 1,85 \text{ \AA}$), C₂AS ($d = 3,68; 3,06; 2,86; 1,76 \text{ \AA}$), CA ($d = 3,83; 2,98; 2,30; 2,19; 2,05 \text{ \AA}$).

Интенсивнее процесс синтеза СА, C₂AS, C₂F идет в составах с мергелем и мелом. Это связано с дефектностью и не плотной структурой минерала карбоната кальция и образованием при термической обработке более реакционноспособного оксида кальция.

Реакция образования клинкерных фаз СА, CF, C₂F протекают через твердофазовые взаимодействия, так как в при температурах 900–950 °С наличие жидкой фазы невозможно. А образование фазы алюмосиликата C₂AS, предположительно, происходит через 2 реакции взаимодействия: (1) реакция метасиликата (CS) с моноалюминатом кальция (CA); (2) реакция метаксаолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) и/или силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) с оксидом кальция. Так, дифракционные отражения соединения CS наблюдаются в составах с известняком при 900–950–1000 °С и с мергелем 900–950 °С. При этом прослеживается

950–1000 °С в составе ИИБ. Образование геленита C₂AS происходит при 900 °С во всех составах, наибольшее содержание в ПМерБ – 275 имп/сек. Ферритная фаза C₂F ($d = 7,44; 2,70; 2,52; 1,94; 1,84 \text{ \AA}$) отмечается в составах ПМерБ, ПМБ (рис. 6) при 900 °С, а в составе ИИБ низкоосновная ферритная фаза CF ($d = 2,69; 2,52; 1,84 \text{ \AA}$).

характерные изменения интенсивности геленита (рис. 8).

Проследить наличие метаксаолинита и силлиманита на рентгенограммах во всех составах составляет трудности, так как данная фаза ввиду низкого количества каолинита 22,8 % в бокситах и слабой кристалличности, сложно идентифицировать.

Но по результатам ДТА (рис. 10) видно, что при нагревании боксита происходят две эндотермических реакции: частичное удаление кристаллизационной воды из гидроаргиллита, с последующим образованием бемита (рис. 1, а) и полная дегидратация бемита и каолинита. А продуктами реакции разложения каолинита и являются метаксаолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) и силлиманит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

Таким образом, в процессе обжига КАФК в интервале температур 900–1000 °С, сырьевые смеси поэтапно претерпевают ряд физико-химических превращений, основными из которых являются термическая диссоциация CaCO₃, образование промежуточных фаз (CS, CF, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), в результате разложение сопутствующих минералов и твердофазных взаимодействий, а также начало образования клинкерных соединений СА, C₂AS и C₂F, которые и представляют основной фазовый состав кальцево-алюмоферритового клинкера в области температур 1100–1200 °С.

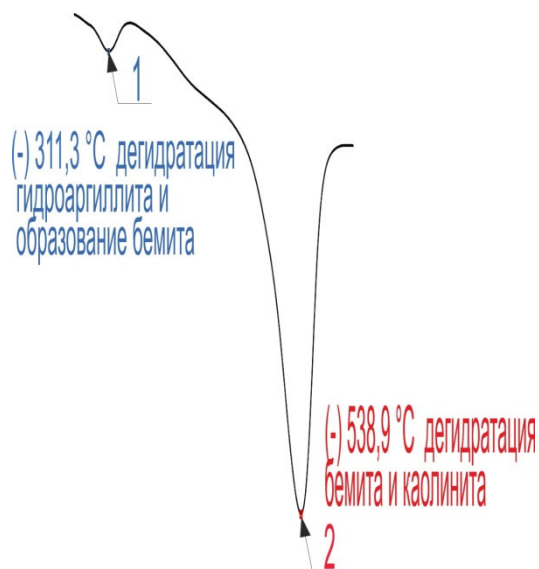


Рис. 10. Термограмма боксита

1100 – 1200 °С. Высокотемпературная зона обжига – это зона, где происходит формирование основного клинкерного состава. Например, для портландцементного клинкера высокотемпературной областью считается интервал температур 1200–1450 °С. Для кальцево-алюмоферритного клинкера ввиду низкой температуры плавкости системы данный промежуток температур составляет 1100–1200 °С. В данном исследовании последующий нагрев сырьевых смесей показал, что при температуре 1250 °С смеси частично начинают оплавляться, что не соответствовало поставленным целям и задачам эксперимента. Низкая температура плавкости смеси оказывает неблагоприятное влияние на технологический процесс обжига, в особенности, если в качестве обжигового агрегата используется вращающаяся печь [18].

На рисунке 11 представлены рентгенограммы с фазовым составом, полученные в области температур 1100-1200°С.

Фазообразование при нагревании исследуемых сырьевых смесей при температуре

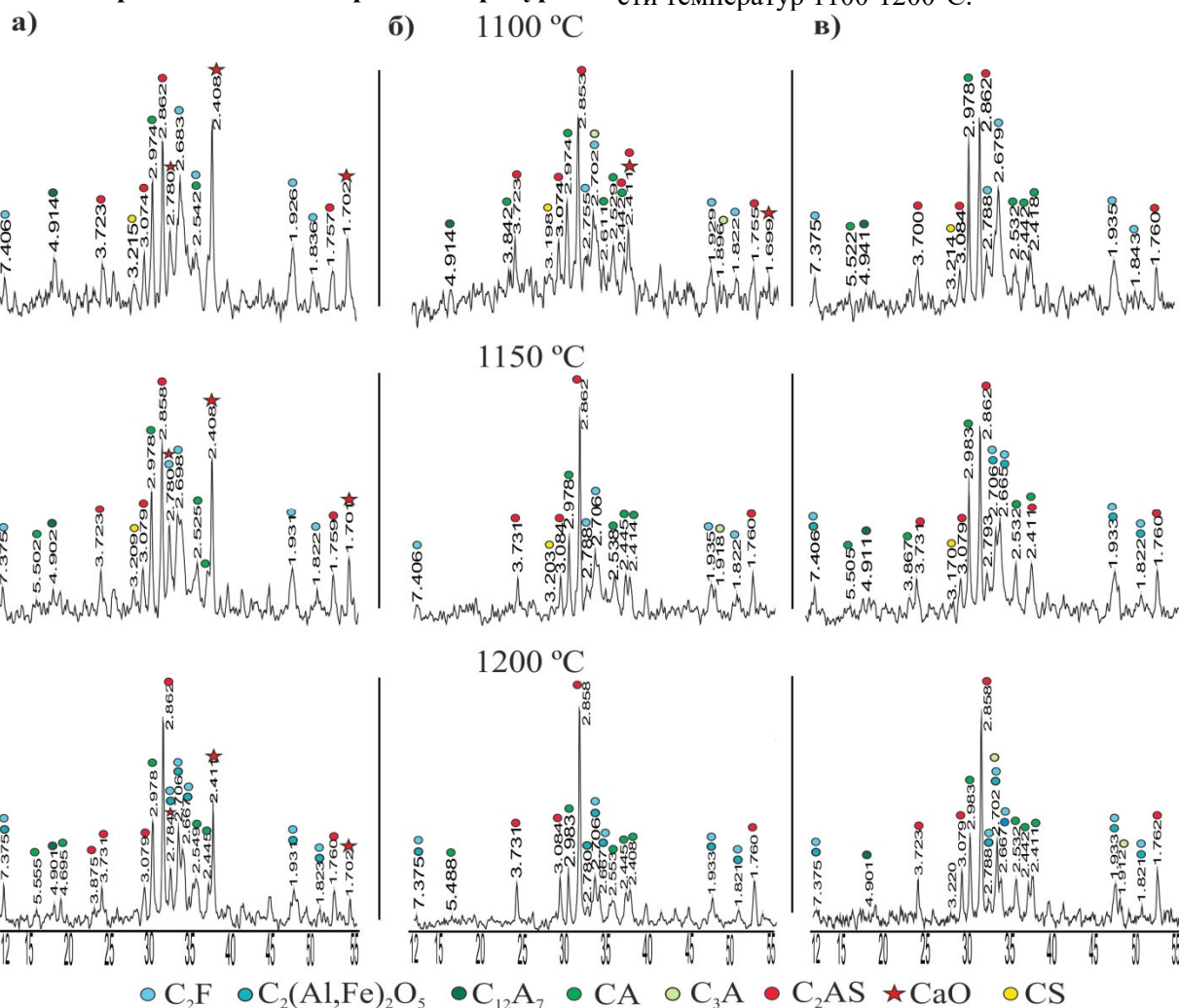


Рис. 11. Фазообразование в интервале температур 1100– 1200°С:

а) ШИБ; б) ШМерБ; в) ШМБ

Как видно, на рис.11 при температуре 1100 °С идет активное усвоение оксида кальция.

Наблюдается образование фазы $C_{12}A_7$ ($d = 4,91 \text{ \AA}$) во всех составах.

Увеличивается содержание моноалюмината кальция в составах ИИБ и ШМБ – 325 имп/сек и 533 имп/сек, соответственно, что на 25,5 % выше для состава ИИБ и на 108,2 % для состава ШМБ, относительно температуры 1000 °С. И на 37,1 % (ИИБ) и на 125 % (ШМБ) относительно состава ШМерБ при температуре 1100 °С.

Также активно формируется фаза C_2AS , наибольшее содержание при 1100 °С наблюдается в составах ИИБ и ШМБ, 576 имп/сек и 714 имп/сек, соответственно.

Результаты сравнительного анализа относительного содержания фаз СА и C_2AS представлены на рис. 12.

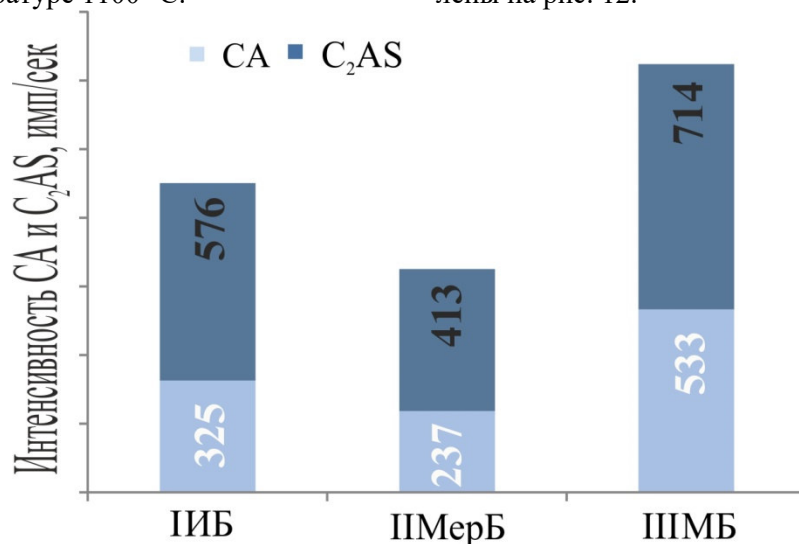


Рис. 12. Относительное содержание фаз СА и C_2AS при температуре 1100 °С

При температуре 1150 °С основными физико-химическими превращениями является усвоение оксида кальция и увеличение содержания каждой из фаз клинкера. На рис. 10 видно,

что весь имеющийся в системе СаО идет на образование инертного соединения C_2AS , при дальнейшем увеличении температуры до 1200 °С, это четко наблюдается в составах ШМерБ и ШМБ (рис. 13).

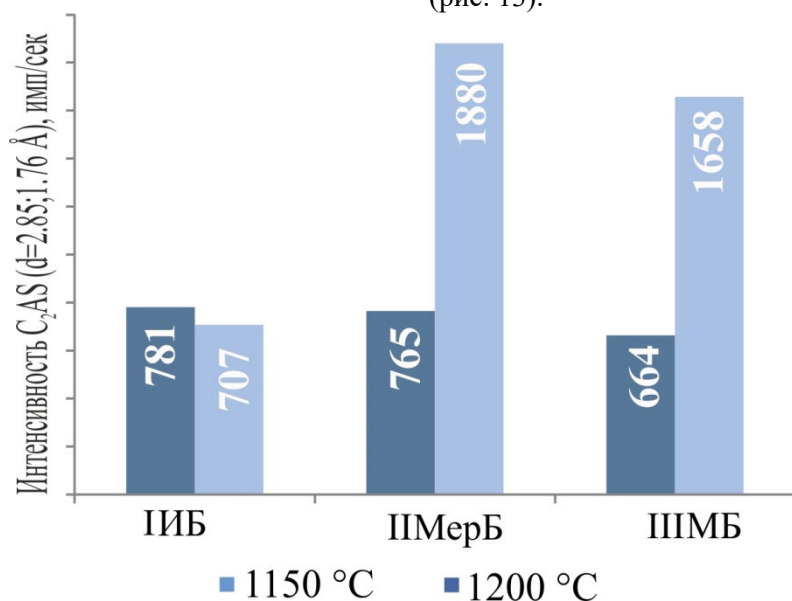


Рис. 13. Относительное содержание C_2AS при температурах 1150–1200°С

А в составе ИИБ наблюдается обратная ситуация снижения фазы геленита на 9,94 % при температуре 1200 °С. При температурах 1100-1150 °С отмечена фаза C_3A ($d = 2,70; 1,91 \text{ \AA}$) в составе ШМерБ и при температуре 1200°С в составе ШМБ. В области температур 1150-1200 °С в составе С, также наблюдается формирование фазы алюмоферрита кальция $C_2(Al,Fe)_2O_5$ ($d = 7,41;$

$2,71; 2,66; 1,93 \text{ \AA}$), а в составах ИИБ и ШМерБ только при температуре 1200 °С.

Существенные изменения фазового состава при температуре 1200 °С наблюдаются во всех составах ИИБ, ШМерБ и ШМБ. Происходит снижение интенсивности фазы СА, результаты сравнительного анализа приведены на рис. 14.

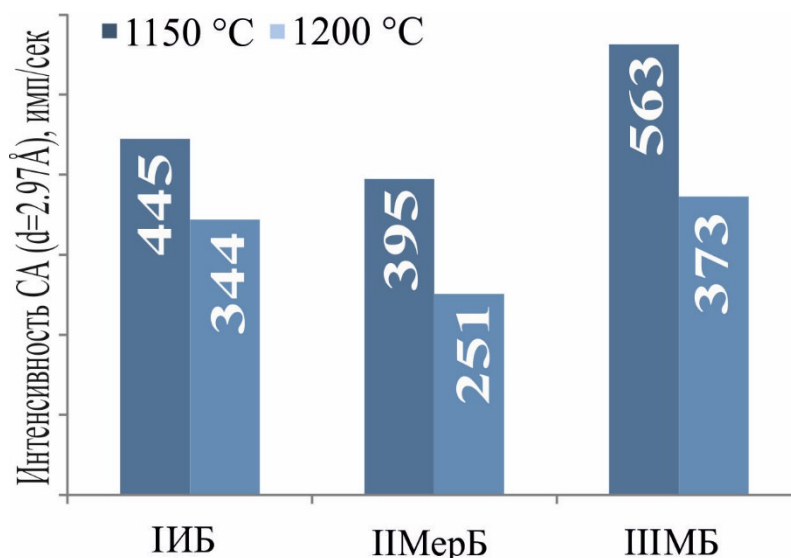
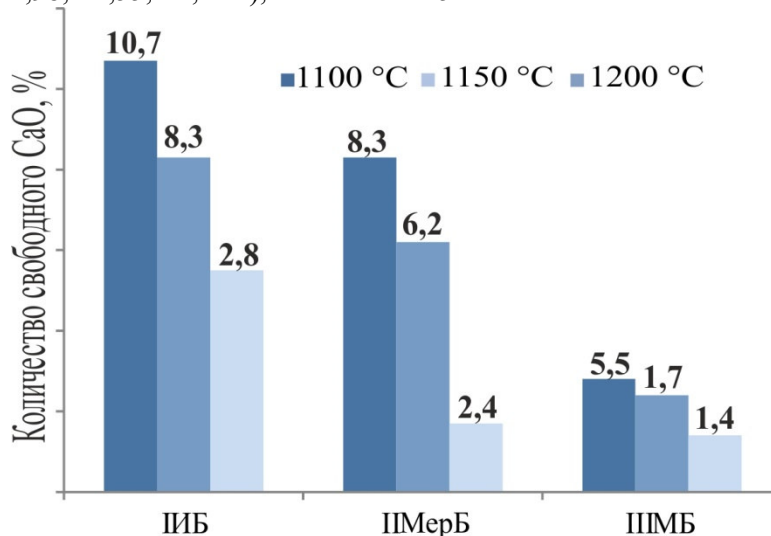


Рис. 14. Относительное содержание СА при температурах 1150 - 1200 °С

В составе ИИБ количество СА снижается на 22,7 %, в ПМерБ на 36,5 % и в ПМБ на 33,7 %. При температуре 1200 °С (рис. 10) сформированный фазовый состав представлен: **ИИБ** СаО ($d = 2,41; 1,70 \text{ \AA}$), $C_2(Al,Fe)_2O_5$ ($d = 7,37; 2,71; 2,67; 1,93; 1,82 \text{ \AA}$), C_2AS ($d = 3,73; 3,08; 2,86; 1,76 \text{ \AA}$), СА ($d = 5,54; 4,69; 2,97; 2,54; 2,44 \text{ \AA}$), $C_{12}A_7$ ($d = 4,91 \text{ \AA}$); **ПМерБ** $C_2(Al,Fe)_2O_5$ ($d = 7,38; 2,71; 2,67; 1,93; 1,82 \text{ \AA}$), C_2AS ($d = 3,73; 3,08; 2,86; 1,76 \text{ \AA}$), СА ($d = 5,49; 3,83; 2,98; 2,55; 2,44 \text{ \AA}$); **ПМБ**

$C_2(Al,Fe)_2O_5$ ($d = 7,38; 2,70; 2,67; 1,93; 1,82 \text{ \AA}$), C_2AS ($d = 3,72; 3,08; 2,86; 1,76 \text{ \AA}$), СА ($d = 2,98; 2,53; 2,44; 2,41 \text{ \AA}$), C_3A ($d = 2,70; 1,91 \text{ \AA}$).

В составе ИИБ в результате более медленного разложения $CaCO_3$ и формирования СаО все физико-химические превращения протекают значительно медленнее, чем в иных составах. Количество свободного СаО во всех составах при температурах 1100–1200 °С представлено на рис. 15.

Рис. 15. Содержание СаО_{св} при температурах 1100–1200 °С

Для состава ПМБ характерно почти полное усвоение СаО. Предположительно, приближение к температуре расплава 1250 °С приводит к увеличению скорости всех физико-химических реакции и формированию фазы C_2AS (рис. 13).

На основании полученных результатов можно сделать выводы, во-первых, единый для всех составов режим термообработки нецелесообразно применять. Следуют рассматривать последующий обжиг при разных температурах и изотермических выдержках. Так, рекомендуе-

мый температурный режим для состава ИИБ составляет 1150 °С с выдержкой 40–60 мин, для состава ПМерБ – 1100 °С с выдержкой 30–40 мин и ПМБ – 1100 °С с выдержкой 30–40 мин. Это связано с тем, что процесс разложения $CaCO_3$, скорость реакции формирования, структура и свойства СаО, при нагревании исследуемых компонентов известняка, мергель и мел имеют отличительные особенности и следуют обратить на это особое внимание. Это является важным фактором в технологическом процессе.

Во-вторых, процесс усвоения СаО оказывает неблагоприятное влияние на процесс формирования фазового состава кальцево-алюмоферритового клинкера, в сравнении с обжигом портландцементного клинкера, где весь образовавшийся СаО усваивается в основной клинкерной фазе C_3S . Для кальцево-алюмоферритного клинкера соединение C_2AS является инертной фазой, и того, какое количество будет образовано, зависит гидратационная активность цемента. Так как алюмосиликат кальция не обладает вяжущими свойствами.

Выводы.

1. Карбонатный компонент сырьевой смеси, отличающийся своей структурой, может оказывать влияние на физико-химические реакции при нагревании.

2. Известняк по структуре среднекристаллический, частицы хорошо закристаллизованы, дефектны и неоднородны.

3. Мергель мелкокристаллический, имеет смещенную структуру, состоящую из разрушенных коколитов и их частиц, а также кристаллического вида кальцита.

4. Мел на 97,6 % состоит из карбоната кальция ($CaCO_3$) в виде коколитов и пластин, из которых образуются кокколитофориды - крошечные одноклеточные водоросли, а также из большого количества разрушенных коколитов и их обломков разной формы.

5. В процессе обжига КАФК в интервале температур 900–1000 °С сырьевые смеси поэтапно претерпевают ряд физико-химических превращений, основными из которых являются термическая диссоциация $CaCO_3$, образование промежуточных фаз ($CS, CF, Al_2O_3 \cdot 4SiO_2, Al_2O_3 \cdot SiO_2$), в результате разложения сопутствующих минералов и твердофазных взаимодействий, а также начало образования клинкерных соединений CA, C_2AS и C_2F .

6. Повышение температуры до 1200 °С не приводит к образованию качественного фазового состава кальцево-алюмоферритового клинкера. Так как приближение к температуре расплава 1250 °С приводит к увеличению скорости всех физико-химических реакций, особенно заметно это влияет на формирование фазы C_2AS .

7. Единый режим термообработки нецелесообразно применять для всех составов, поэтому необходимо рассматривать различные температуры и изотермические выдержки. Для состава ИБ рекомендуется использовать температуру 1150 °С с выдержкой 40–60 минут, для состава ПМерБ – 1100 °С с выдержкой 30–40 минут, а для ПМБ – 1100 °С с выдержкой 30–40 минут.

8. При синтезе кальцево-алюмоферритового цемента, возможно использовать карбонатные породы, такие как известняк, мергель и мел. Однако необходимо учитывать структуру данных пород и физико-химические превращения, которые происходят при их нагревании. Только при соблюдении этих условий можно достичь желаемого результата и получить качественный цемент.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект № 12/22 «Разработка технологии и получение специальных безусадочных и слаборасширяющихся композиционных вяжущих»

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бадола А. Цементная промышленность Индии как составляющая замкнутого цикла производства и потребления // Цемент и его применение. 2022. № 6. С. 44–47.

2. Василик Г. Ю., Еремина Е.М. Цементная промышленность России в 2019 году // Цемент и его применение. 2019. № 6. С. 20–31.

3. Кривобородов Ю.Р., Тхет Наинг М. Теоретические предпосылки создания композиционных строительных материалов на основе специальных цементов // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. № 2. С. 179–188.

4. Затяева Д.А., Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю. Исследование свойств сульфатостойких цементов в агрессивных средах Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 14(249). С. 16–18.

5. Гребенюк А.А., Смаль Д.В., Давидюк А.С., Пономарева П.С. Получение смешанных композиционных цементов на основе ферритного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. № 1. С. 89–101. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-8-1-89-101.

6. Самченко С.В. Коррозионностойкие цементы на основе сульфатированных клинкеров // Сухие строительные смеси. 2013. № 2. С. 26–27.

7. Эрдман С.В., Постникова А.Н. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 773–778.

8. Лотов В.А., Митина Н.А. Магнезиальный цемент повышенной водостойкости // Вестник науки Сибири. 2011. № 1(1). С. 673–676.

9. Мин Х.Х., Потапова Е.Н. Получение сульфоалюминатного цемента и исследование его свойств // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2023. № 3(72). С. 2–9.

10. Чжо М.М., Мин Х.Х., Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю. Получение сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов //

Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 3(252). С. 144–146.

11. Харгис К.В., Лотенбах Б., Мюллер К.Й., Виннефельд Ф. Дополнительные сведения о расширении сульфоалюминатного цемента // Цемент и его применение. 2021. № 4. С. 42–54.

12. Мясников А.К., Сычева Л.И. Синтез сульфоалюминатного цемента и исследование его свойств // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 4(239). С. 70–72.

13. Еленова А.А., Кривобородов Ю.Р. Синтез расширяющей добавки для устранения усадки цементного камня // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. № 3(102). С. 326–333. DOI: 10.22227/1997-0935.2017.3.326-333.

14. Борисов И.Н., Гребенюк А.А. Особенности гидратации и набора прочности сульфоферритных клинкеров и специальных цементов на их основе // Цемент и его применение. 2019. № 3. С. 88–91.

15. Борисов И.Н., Мандрикова О.С., Семин А.Н. Расширяющаяся добавка на основе сульфатированного и ферритного отходов для получения специальных цементов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 1. С. 125–128.

16. Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Изучение возможности получения расширяющейся добавки на основе ферритного отхода с высоким содержанием β -кварца // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 7. С. 152–158.

17. Потапова Е.Н., Сулименко Л.М. Влияние природы цементного сырья на процессы структурообразования при обжиге клинкера // Цемент и его применение. 2010. № 1. С. 182–186.

18. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 272 с.

Информация об авторах

Борисов Иван Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: in.borisov2016@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

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.

Никитина Мария Анатольевна, аспирант. E-mail: mn111993@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 16.02.2024 г.

© Борисов И.Н., Новоселов А.Г., Никитина М.А., 2024

Borisov I.N., Novoselov A.G., *Nikitina M.A.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova

**E-mail: mn111993@mail.ru*

STUDY OF THE POSSIBILITY OF USING VARIOUS CARBONATE ROCKS IN THE SYNTHESIS OF CALCIUM-ALUMINOFERRITE CLINKER

Abstract. *The article considers the possibility of using carbonate rocks of limestone, marl and chalk in the synthesis of calcium-aluminoferrite clinker (CAFC). The analysis of the structure of carbonate rocks, as well as their influence on the physico-chemical processes occurring during the synthesis of calcium-aluminoferrite clinker, is given. Phase formation has been studied in the temperature ranges 900–1000 °C and 1100–1200 °C with an isothermal exposure of 20 minutes. The heat treatment mode has been selected to obtain the basic phase composition of calcium-aluminoferrite clinker. The dynamics of changes in the qualitative phase composition of firing products at various temperatures, ranging from 900 °C to the clinker sintering temperature of 1200 °C, as well as quantitative characteristics of the intensity of formation of the main clinker phases are presented. It was found that during the firing of CAFC in the temperature range of 900–1000 °C, raw materials mixtures gradually undergo a number of physico-chemical transformations, the main of which are thermal dissociation of CaCO_3 , the formation of intermediate phases (CS , CF , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), as a result of decomposition of accompanying minerals and solid-phase interactions, as well as the beginning of the formation of clinker compounds CA , C_2AS and C_2F . It is proposed to use for the limestone-bauxite composition a temperature of 1150 °C with an exposure of 40–60 minutes, marl-bauxite – 1100 °C with an exposure of 30–40 minutes and chalk-bauxite – 1100 °C with an exposure of 30–40 minutes.*

Keywords: limestone, marl, chalk, bauxite, calcium-aluminoferrite clinker, calcium monoaluminate, gel-enite, calcium oxide, calcium carbonate.

REFERENCES

1. Badola A. Cement industry of India as a component of a closed cycle of production and consumption [Cementnaya promyshlennost' Indii kak sostavlyayushchaya zamknutogo cikla proizvodstva i potrebleniya]. Cement and its application. 2022. No. 6. Pp. 44–47. (rus)
2. Vasilik G.Yu., Eremina E.M. Cement industry of Russia in 2019 [Cementnaya promyshlennost' Rossii v 2019 godu]. Cement and its application. 2019. No. 6. Pp. 20–31. (rus)
3. Krivoborodov Yu.R., Thet Naing M. Theoretical prerequisites for the creation of composite building materials based on special cements [Teoreticheskie predposylki sozdaniya kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov na osnove special'nykh cementov]. Technique and technology of silicates. 2022. Vol. 29. No. 2. Pp. 179–188. (rus)
4. Zatyayeva D.A., Potapova E.N., Burlov I.Y. Investigation of the properties of sulfate-resistant cements in aggressive media Advances in chemistry and chemical technology [Issledovanie svoystv sulfatostojkikh cementov v agressivnykh sredah]. Advances in chemistry and chemical technology. 2021. Vol. 35. No. 14(249). Pp. 16–18. (rus)
5. Grebenyuk A.A., Smal D.V., Davidiyuk A.S., Ponomareva P.S. Obtaining mixed composite cements based on ferritic clinker [Poluchenie smeshannykh kompozitsionnykh cementov na osnove ferritnogo klinkera]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No. 1. Pp. 89–101. DOI :0.34031/2071-7318-2022-8-1-89-101. (rus)
6. Samchenko S.V. Corrosion-resistant cements based on sulfated clinkers [Korroziionnostojkie cementy na osnove sulfatirovannykh klinkerov]. Dry building mixes. 2013. No. 2. Pp. 26–27. (rus)
7. Erdman S.V., Postnikova A.N. Waterproof mixed magnesian binders [Vodostojkie smeshannye magnezial'nye vyazhushchie]. Fundamental research. 2013. No. 8-3. Pp. 773–778. (rus)
8. Lotov V.A., Mitina N.A. Magnesia cement of increased water resistance [Magnezial'nyj cement povyshennoj vodostojkosti]. Bulletin of Siberian Science. 2011. No. 1(1). Pp. 673–676. (rus)
9. Min H.H., Potapova E.N. Obtaining sulfoaluminate cement and the study of its properties [Poluchenie sul'foalyuminatnogo cementa i issledovanie ego svoystv]. ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixes. 2023. No. 3(72). Pp. 2–9. (rus)
10. Zhuo M.M., Min H.H., Potapova E.N., Burlov I.Y. Obtaining sulfoaluminate clinker based on industrial waste [Poluchenie sul'foalyuminatnogo klinkera na osnove promyshlennykh othodov]. Advances in chemistry and chemical technology. 2022. Vol. 36. No. 3(252). Pp. 144–146. (rus)
11. Hargis K.V., Lotenbach B., Muller K.J., Winnefeld F. Additional information about the expansion of sulfoaluminate cement [Dopolnitel'nye svedeniya o rasshirenii sul'foalyuminatnogo cementa]. Cement and its application. 2021. No. 4. Pp. 42–54. (rus)
12. Myasnikov A.K., Sycheva L.I. Synthesis of sulfoaluminate cement and research of its properties [Sintez sul'foalyuminatnogo cementa i issledovanie ego svoystv]. Advances in chemistry and chemical technology. 2021. Vol. 35. No. 4(239). Pp. 70–72. (rus)
13. Elenova A.A., Krivoborodov Yu.R. Synthesis of an expanding additive to eliminate shrinkage of cement stone [Sintez rasshiryayushchej dobavki dlya ustraneniya usadki cementnogo kamnya]. Bulletin of the MGSU. 2017. Vol. 12. No. 3(102). Pp. 326–333. DOI:10.22227/1997-0935.2017.3.326-333. (rus)
14. Borisov I.N., Grebenyuk A.A. Features of hydration and strength gain of sulfoferrite clinkers and special cements based on them [Osobennosti gidratatsii i nabora prochnosti sul'foferritnykh klinkerov i special'nykh cementov na ih osnove]. Cement and its application. 2019. No. 3. Pp. 88–91. (rus)
15. Borisov I.N., Mandrikova O.S., Semin A.N. An expanding additive based on sulfated and ferritic waste for the production of special cements [Rasshiryayushchayasya dobavka na osnove sulfatirovannogo i ferritnogo othodov dlya polucheniya special'nykh cementov]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2012. No. 1. Pp. 125–128. (rus)
16. Grebenyuk A.A., Borisov I.N. Study of the possibility of obtaining an expanding additive based on ferritic waste with a high content of β -quartz [Izuchenie vozmozhnosti polucheniya rasshiryayushchejsya dobavki na osnove ferritnogo othoda s vysokim soderzhaniem β -kvarc]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2016. No. 7. Pp. 152–158. (rus)
17. Potapova E.N., Sulimenko L.M. The influence of the nature of cement raw materials on the processes of structure formation during clinker firing [Vliyanie prirody cementnogo syr'ya na processy strukturoobrazovaniya pri obzhige klinkera]. Cement and its application. 2010. No. 1. Pp. 182–186. (rus)
18. Kuznetsova T.V. Alumina cement. [Glinozemistyj cement]. M.: Stroyizdat, 1988.272 p. (rus)

Information about the authors

Borisov, Ivan N. E-mail: in.borisov2016@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

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

Nikitina, Mariya A. E-mail: mn111993@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 16.02.2024

Для цитирования:

Борисов И.Н., Новоселов А.Г., Никитина М.А. Изучение возможности использования различных карбонатных пород при синтезе кальциево-алюмоферритового клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №3. С. 76–89. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-3-76-89

For citation:

Borisov I.N., Novoselov A.G., Nikitina M.A. Study of the possibility of using various carbonate rocks in the synthesis of calcium-aluminoferrite clinker. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2024. No. 3. Pp. 76–89. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-3-76-89