

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-10-3-107-116

<sup>1</sup>Новоселов А.Г., <sup>1,\*</sup>Никитина М.А., <sup>1</sup>Дреер Ю.И., <sup>1</sup>Таралло З.В., <sup>2</sup>Мануйлов В.Е.<sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова<sup>2</sup>ООО «ТЕХПРОМ – ИНЖИНИРИНГ»

\*E-mail: mn111993@mail.ru

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КАЛЬЦИЕВО-АЛЮМОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА

**Аннотация.** В статье рассматривается влияние примесных оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 1 и 3 % (каждого соответственно) при синтезе кальцево-алюмоферритного клинкера. Изучено фазообразование в системе  $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  в температурном диапазоне 1250–1280 °С с изотермической выдержкой 40 мин. Приводятся результаты рентгеноструктурного анализа сформированного фазового состава кальцево-алюмоферритного клинкера в «нулевой» смеси и с вводом 1 и 3 % примесных соединений. Проведен анализ формирования алюминатных, ферритных и/или алюмоферритных фаз клинкера в смесях с вводом примесных оксидов. Установлено, что в процессе обжига «нулевой» смеси А0 образуется значительное количество алюминатных фаз состава СА и  $\text{C}_3\text{A}$ , в смеси А1 –  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и СА, в смеси А3 – СА. В спеке смесей А0 и А1 формируется алюмоферритная фаза переменного состава  $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_5$ , а в смеси А3 ферритная фаза  $\text{C}_2\text{F}$ . Образование второстепенных фаз наблюдается при вводе 3 % примесных оксидов, к ним относятся соединения  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ,  $(\text{K},\text{Na})\text{FeSi}_3\text{O}_8$  ( $d, \text{Å}$  4,28; 3,96; 3,70; 3,45), а также небольшое количество  $\text{C}_2\text{AS}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ . Рекомендуется принять оптимальной температурой синтеза для смеси А0 – 1250 °С, для смеси А1 – 1250 °С и смеси А3 – 1170 °С с изотермической выдержкой 40–50 минут.

**Ключевые слова:** кальцево-алюмоферритный клинкер, моноалюминат кальция, алюмоферрит кальция, геленит, второстепенные фазы, примесные соединения

**Введение.** При получении любого вида вяжущего используются сырьевые материалы различного генезиса, химического и минералогического составов. Подбор и оценка пригодности того или иного сырьевого компонента является важным этапом разработки и получения строительного вяжущего материала [1–3]. При проектировании состава особое внимание уделяется наличию и достаточному количеству основных оксидов в химическом составе сырья.

Основной химический состав портландцемента, включающий такие оксиды как  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , играет ключевую роль при образовании клинкерных минералов  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  и, соответственно, в формировании физико-механических и общестроительных свойств цемента [4]. Исследования в этой области сосредоточены на изучении влияния компонентов, состоящих из данных оксидов, на состав клинкерных фаз, термодинамику процесса синтеза, прочностные характеристики и долговечность бетона.

Также любое сырье: природное или техногенное, содержит и примесные соединения (оксиды). Например, такие как  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  и другие, несут в себе весомую роль в изменении фазового состава портландцемента, влияя на минералогический состав, микроструктуру клинкера, гидравлические свойства и технологические параметры синтеза [5–6]. Примесные вещества вступают в химические реакции с основными оксидами и приводят к формированию дополнительных фаз или твердых

растворов основных клинкерных минералов, изменению микроструктуры, а также к увеличению или снижению температуры спекания клинкера [7–8].

Например, в статье [9] изучалось индивидуальное воздействие  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  на процесс фазообразования и микротвердость силикатной фазы, а также влияние сформированной микроструктуры на процесс измельчения синтезированного портландцементного клинкера. Авторами установлено, что в присутствии оксида калия можно наблюдать раннее образование силикатной фазы и значительное повышение ее микротвердости, в сравнении с клинкером, полученным из сырьевой смеси, содержащей оксид натрия.

Исследования механизма влияния оксидного состава на формирование фазового состава в клинкерах специального назначения, например, сульфоалюминатном, сульфоферритном, кальцево-алюмоферритном и других видах тоже является на данный момент актуальным научным направлением [10–11].

В работе [12] автор рассматривает влияние оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  в различных количествах на фазообразование в сырьевой смеси при синтезе сульфоалюмосиликатной добавки (САСД). Из результатов исследования автор приходит к выводу, что щелочные оксиды активно воспрепятствуют образованию основным фазам САСД: сульфоалюминату и сульфосиликату кальция. Оксиды железа (III) и титана также

оказывают вредное воздействие, приводя к образованию твердых растворов сульфоалюмината кальция.

Мандрикова О.С. в работе [13] исследовала совместное влияние  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  на формирование фазового состава сульфоферритного клинкера. Автором установлено, что при комплексном вводе  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  происходит внедрение оксидов в кристаллическую решетку  $C_2F$ , вследствие чего интенсивность пика  $C_2F$  на дифракционных спектрах увеличивается, в сравнении со смесью, где оксид титана введен раздельно.

Гребенюк А.А. в работе [14] утверждает, что оптимальным количеством ввода  $Na_2O$  в качестве минерализатора в смесь, рассчитанную на получение высокоосновного сульфоферритного клинкера, является 0,5–1,0 %. Положительным эффектом служит увеличение скорости процесса формирования фазы двухкальциевого сульфоферрита, в низкотемпературной и высокотемпературной зонах. Это характеризуется значительным увеличением дифракционных отражений  $C_2S$  в процессе сульфатизации фазы.

В работе [15] установлено, что в присутствии в сырьевой смеси хлорида натрия и нитрата калия при синтезе сульфоалюминатного клинкера наблюдается изменение в скорости протекания реакции формирования фазы сульфоалюмината кальция, а также при этом происходит снижение температуры клинкерообразования.

В статьях [16–17] рассматривается вопрос о применении ферритного отхода, содержащего около 25 %  $\beta$ - $SiO_2$  в процессе получения сульфоферритного клинкера. Автор акцентирует внимание на том, что данный отход может быть переработан или использован в производственных процессах, а также способствовать эффективному использованию ресурсов и снижению негативного влияния на окружающую среду.

Однако, в литературе отсутствуют данные о комплексном влиянии основных примесных соединений, содержащих оксиды  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$ , на процесс фазообразования при

спекании материалов в трехкомпонентной системе  $CaCO_3$ – $Al_2O_3$ – $Fe_2O_3$ . Так как влияние примесных соединений наиболее характерно прослеживается при использовании не столько сырья природного происхождения, сколько при применении техногенных отходов в качестве корректирующих добавок или основных сырьевых компонентов. А также данная система представляет собой интересный объект для исследования, так как имеет значение для получения портландцемента и цементов специального назначения.

Целью данной работы было изучить воздействие примесных соединений  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$  на фазообразование при синтезе кальциево-алюмоферритного клинкера. Задачи исследования: рассмотреть влияние примесных соединений при вводе каждого по отдельности в количестве 1 и 3 % (суммарное количество примесных оксидов в смесях составляет 5 и 15 % соответственно) на формирование основных и второстепенных фаз клинкера, а также на технологические особенности синтеза.

**Методы, оборудование, материалы.** Исходными компонентами исследования являются химические реактивы:  $CaCO_3$  («чда»),  $Al_2O_3$  («чда»),  $Fe_2O_3$  («осч»),  $SiO_2 \cdot nH_2O$  («ч»),  $Mg(OH)_2$  («чда»),  $TiO_2$  («ч»),  $Na_2CO_3$  («ч»),  $K_2CO_3$  («чда»).

Методы и оборудование, применяемые в исследовании: химический анализ (прибор – рентгенофлуоресцентный спектрометр серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции; рентгенофазовый анализ (прибор – рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific). Расчет сырьевых смесей осуществлялся в программе Excel на основании кальциево-алюмоферритного ( $CAF_m$ ) и глиноземистого (р) модулей.

Для исследования фазообразования в системах  $CaCO_3$ – $Al_2O_3$ – $Fe_2O_3$  (смесь «нулевая») и  $CaCO_3$ – $Al_2O_3$ – $Fe_2O_3$  + примесные соединения ( $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) в количестве 1 и 3 % (каждого оксида, соответственно) были приготовлены 3 сырьевые смеси, компонентный состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1

Компонентный состав сырьевых смесей

| $CaCO_3$ , масс. %  |                      | $Al_2O_3$ , масс. % |                      | $Fe_2O_3$ , масс. % |  |
|---|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|--|
| Смесь «нулевая» (шифр <i>Смесь А0</i> )                     |                      |                     |                      |                     |  |
| 56,1  |                      | 30,6                |                      | 13,3                |  |
| Смесь А0 + 1 % примесных соединений (шифр <i>Смесь А1</i> ) |                      |                     |                      |                     |  |
| $SiO_2 \cdot nH_2O$ , масс. %                               | $Mg(OH)_2$ , масс. % | $TiO_2$ , масс. %   | $Na_2CO_3$ , масс. % | $K_2CO_3$ , масс. % |  |
| 1,17  | 1,45                 | 1,00                | 1,71                 | 1,47                |  |
| Смесь А0 + 3 % примесных соединений (шифр <i>Смесь А3</i> ) |                      |                     |                      |                     |  |
| 3,52  | 4,35                 | 3,00                | 5,13                 | 4,40                |  |

Условия эксперимента: лабораторная электропечь сопротивления СКВ 2.3.2/14,5 с карбидо-

кремниевыми нагревателями; образцы в виде цилиндрических таблеток массой навески 10 г, диаметр 30 мм, высота 10 мм; общий температурный

диапазон исследования 1150–1280 °С (интервал 10°С), изотермическая выдержка 40 мин, метод спекания с воздушным резким охлаждением.

Идентификация полученного фазового состава клинкеров осуществлялась с использованием Международной базы данных ICDD (программ Search-Match и Match3, и указателя Финка).

#### Основная часть.

**Фазообразование в системе  $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 1250–1280 °С.** При изучении влияния примесных соединений на формирование фазового состава при синтезе кальциево-алюмоферритного клинкера (КАФК) была приготовлена «нулевая» сырьевая смесь А0 на основании ранее предложенного кальциево-алюмоферритного модуля [18]. Расчетный минералогический состав клинкера представлен в таблице 2.

Таблица 2

#### Расчетный минералогический состав клинкера

| Шифр             | Коэффициенты расчета |     | Расчетное содержание фаз, % |         |     |
|------------------|----------------------|-----|-----------------------------|---------|-----|
|                  | КАФ <sub>м</sub>     | р   | С <sub>4</sub> АF           | АI-фазы | Пр. |
| Клинкер смеси А0 | 0,55                 | 2,3 | 53,3                        | 45,2    | 1,5 |

Основными фазами кальциево-алюмоферритного клинкера, при условии отсутствия примесных соединений, могут являться алюминаты кальция разной основности (СА, СА<sub>2</sub>, С<sub>12</sub>А<sub>7</sub> и С<sub>3</sub>А), ферриты кальция (CF, С<sub>2</sub>F) и/или алюмоферриты кальция.

Для достижения данной цели проводилась серия изотермических спеканий в интервале температур 1250–1280 °С со шагом 10 °С. Анализ процесса формирования фазового состава кальциево-алюмоферритного клинкера проводили на основании образования основных алюминатных фаз СА ( $d=2,97\text{Å}$ ), С<sub>3</sub>А ( $d=2,70; 1,91\text{Å}$ ), С<sub>12</sub>А<sub>7</sub> ( $d=4,89; 3,00; 2,68; 1,95\text{Å}$ ), ферритных CF ( $d=2,66; 2,52; 2,23; 2,11; 1,83\text{Å}$ ) и С<sub>2</sub>F ( $d=7,40; 2,80; 2,71; 2,68; 1,93\text{Å}$ ) и/или алюмоферритных фаз С<sub>4</sub>АF ( $d=7,24; 2,78; 2,67; 2,63; 1,92\text{Å}$ ) и С<sub>2</sub>(АI,Fe)<sub>2</sub>О<sub>5</sub> ( $d=7,25; 2,77; 2,69; 2,65; 1,93\text{Å}$ ).

При обжиге «нулевой» смеси А0 при температурах 1250–1280 °С на рентгенограмме (рис. 1) видно, что в качестве ключевой алюминатной фазы происходит образование СА ( $d=2,97\text{Å}$ ) и С<sub>3</sub>А ( $d=2,70\text{Å}$ ). Наблюдается в незначительном количестве и наличие фаз С<sub>12</sub>А<sub>7</sub> ( $d=2,91\text{Å}$ ) и СА<sub>2</sub> ( $d=3,52\text{Å}$ ). Отмечается, что с повышением температуры до 1280 °С идет снижение интенсивности

фаз СА на 33 % и С<sub>3</sub>А на 11,5 % относительно температуры 1250 °С.

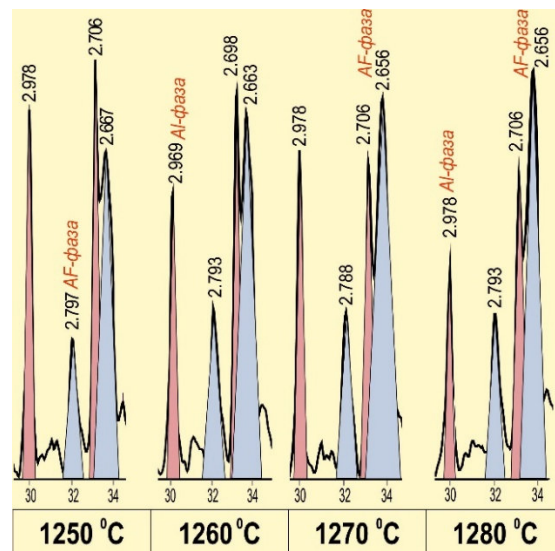


Рис. 1. Изменение фазового состава КАФК в диапазоне температур 1250–1280 °С

Снижение относительного содержания в клинкере фазы С<sub>3</sub>А характеризуется также уменьшением интенсивности рефлекса  $d=1,91\text{Å}$  (рис. 3).

Предполагается, что при 1280 °С межплоскостное расстояние  $d=2,71\text{Å}$  принадлежит только алюмоферритной фазе. Это связано с заметным увеличением интенсивности сопутствующих рефлексов  $d=7,24; 1,93\text{Å}$ . Так интенсивность рефлекса  $d=7,24\text{Å}$  увеличивается на 45,1 %, а  $d=1,93\text{Å}$  на 41,9 % относительно температуры 1250 °С (рис. 2–3). Стоит отметить, что с повышением температуры до 1280 °С образуется расплав.

Образование алюмоферритной фазы происходит постепенно и при температуре 1250 °С, согласно идентификации фазы, при помощи программы Search-Match и указателя Финка, был установлен состав фазы с химической формулой  $2\text{CaO}\cdot 0,3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_2\text{Al}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_5$ ). С повышением температуры до 1280 °С фиксируются отражения с межплоскостными расстояниями  $d=7,24; 2,78; 2,71; 2,63; 1,93\text{Å}$ , принадлежащими алюмоферритной фазе состава  $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Установлено, что оптимальный минералогический состав КАФК при спекании смеси А0 формируется при температуре 1250 °С (рис. 4). Химический и фактический фазовый состав клинкера представлен в таблице 3.

Фазовый состав представлен следующими клинкерными соединениями: СА, С<sub>3</sub>А, С<sub>12</sub>А<sub>7</sub>(следы), СА<sub>2</sub>(следы) и С<sub>2</sub>АI<sub>0,6</sub>Fe<sub>1,4</sub>О<sub>5</sub>.

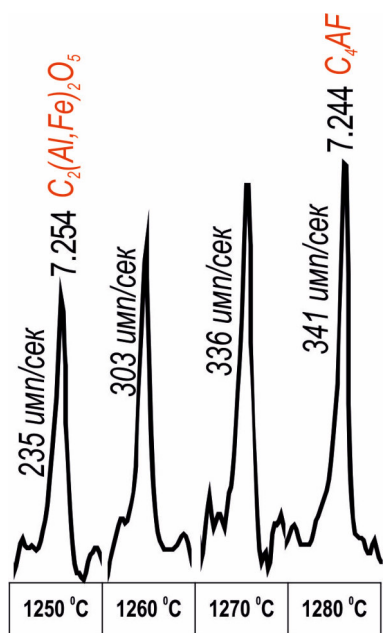


Рис. 2. Изменение интенсивности АF-фазы

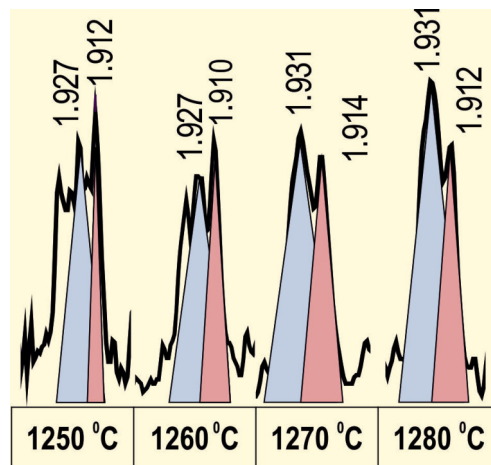


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы в области двойных углов отражения 46–48°

Таблица 3

**Химический и фактический минералогический состав клинкера**

| Шифр             | Содержание оксидов, масс. %    |                                |       |        | Содержание клинкерных фаз, %                                      |         |        |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|---|---------|--------|
|                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | Прочие | C <sub>2</sub> Al <sub>0,6</sub> Fe <sub>1,4</sub> O <sub>5</sub> | Al-фазы | Прочие |
| Клинкер смеси А0 | 40,37                          | 17,55                          | 40,60 | 1,48   | 35,7  | 62,8    | 1,5    |

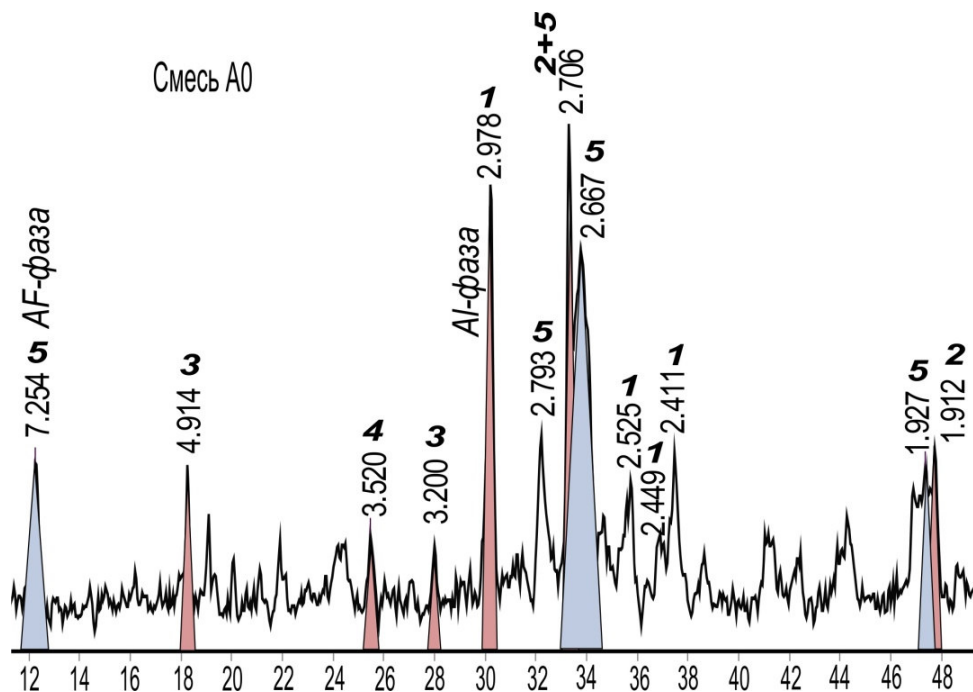


Рис. 4. Рентгенограмма оптимального фазового состава КАФК (t=1250 °C)

1 – CA, 2 – C<sub>3</sub>A, 3 – C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, 4 – CA<sub>2</sub>, 5 – 2CaO·0.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.7Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Результаты термической обработки сырьевых смесей, содержащих 1 и 3 % примесных соединений, свидетельствуют, что ввод примесей оказывает значительное влияние на физико-химические процессы формирования основных

фаз. При вводе 1 % примесей наблюдается понижение температуры плавления до 1270 °C, при вводе 3 % – до 1190 °C.

Анализ рентгенограмм спека *смеси А1* (рис. 5) показал, что основными алюминатными фазами клинкера являются  $C_{12}A_7$  ( $d=4,92; 3,01\text{Å}$ ) и СА ( $d=2,97\text{Å}$ ).

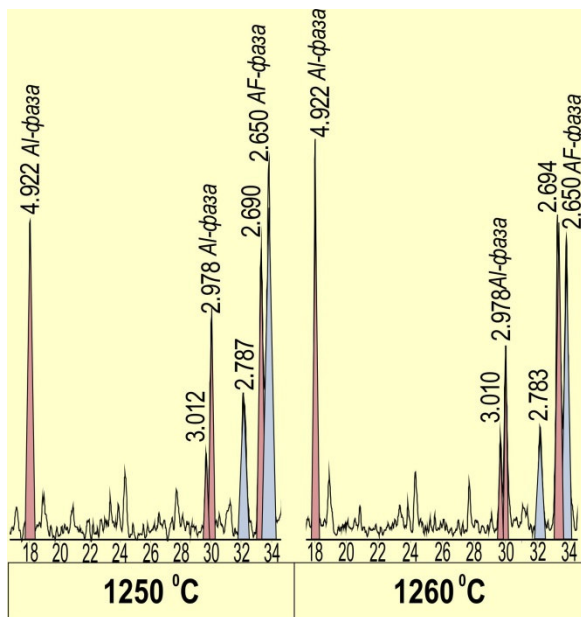


Рис. 5. Изменение фазового состава КАФК из *смеси А1* в диапазоне температур 1250–1260 °С

Интенсивность отражений фазы  $C_{12}A_7$  в спеке *смеси А1* при температуре 1250 °С составляет 511 имп/сек, при 1260 °С – 712 имп/сек, что на 59,3 % (208 имп/сек) выше интенсивности в спеке *смеси А0* при температуре 1250 °С. Интенсивность отражений фазы СА в спеке *смеси А1* при температуре 1250 °С составляет 344 имп/сек, при 1260 °С – 340 имп/сек, что на 46,2% (639

имп/сек) ниже интенсивности СА в спеке *смеси А0* при температуре 1250 °С.

Стоит отметить, что при вводе по 1 % примесных оксидов (суммарно 5%) более интенсивно происходит образование фазы  $C_{12}A_7$ , в отличие от смеси без добавления примесей (*смесь А0*). Причем именно фаза  $C_{12}A_7$  становится основной алюминатной фазой. Вероятнее всего на данный процесс влияет оптимальное количество примесных оксидов, таких как  $Na_2O$  и  $K_2O$ .

Процесс формирования алумоферритной фазы состава  $2CaO \cdot 0.3Al_2O_3 \cdot 0.7Fe_2O_3$  происходит идентично, как и в спеке *смеси А0*. Отличительной особенностью является изменение параметров кристаллической решетки АF-фазы, это характеризуется смещением межплоскостного расстояния  $7,254\text{Å} \rightarrow 7,314\text{Å}$  при температуре 1250 °С в клинкерах *смеси А0* и *смеси А1*. Предположительно, это связано с внедрением в кристаллическую решетку фазы, например,  $TiO_2$  или иных оксидов, и образованием твердых растворов.

Наличие второстепенных фаз в спеке *смеси А1* не наблюдается. Формирование оптимального фазового состава отмечается, также как в спеке *смеси А0*, при температуре 1250 °С (рис. 6). Данная температура обжига выбрана исходя из того, что по свойствам клинкер, полученный при температуре 1250 °С, должен быть схож с клинкером, полученным при 1260 °С. А так как до температуры плавления смеси А1 остается небольшой температурный интервал – 10 °С, то для увеличения температурного запаса была выбрана температура обжига 1250 °С.

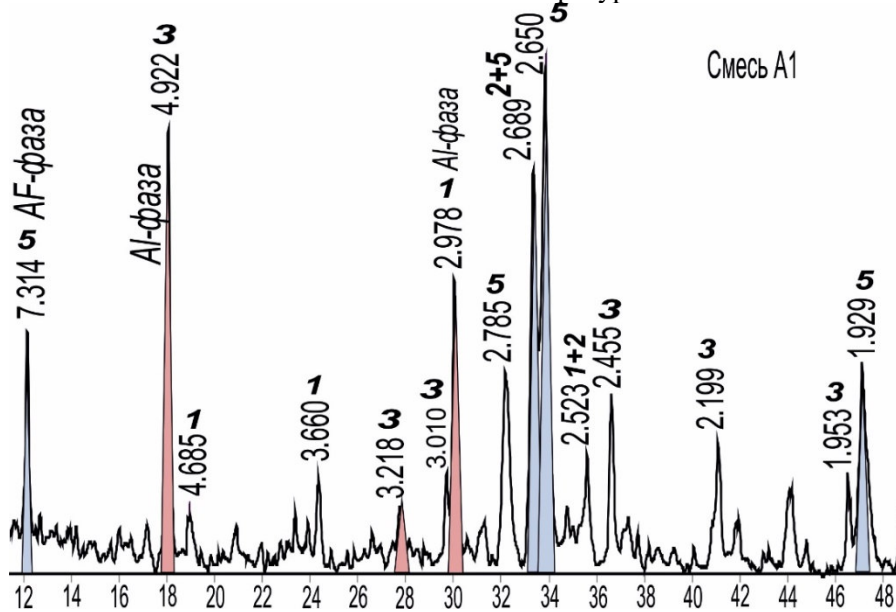


Рис. 6. Рентгенограмма оптимального фазового состава КАФК ( $t=1250\text{ °С}$ )  
1 – СА, 3 –  $C_{12}A_7$ , 5 –  $2CaO \cdot 0.3Al_2O_3 \cdot 0.7Fe_2O_3$

При увеличении доли примесей до 3 % (суммарно до 15 %) протекание физико-химических

реакций становится более заметным. В частности, температурный диапазон плавления изменяется, и наблюдается образование второстепенных фаз в клинкере.

Результаты исследования показали (рис. 7), что в спеке смеси А3 преобладающей алуминатной фазой является СА ( $d=2,97\text{\AA}$ ) во всём температурном диапазоне, а также до температуры 1180 °С можно наблюдать незначительное содержание  $C_3A$  и  $C_{12}A_7$ . При этом с повышением температуры от 1150 до 1170 °С происходит увеличение содержания алуминатной фазы. Об этом свидетельствует повышение интенсивности соответствующих отражений на рентгенограммах

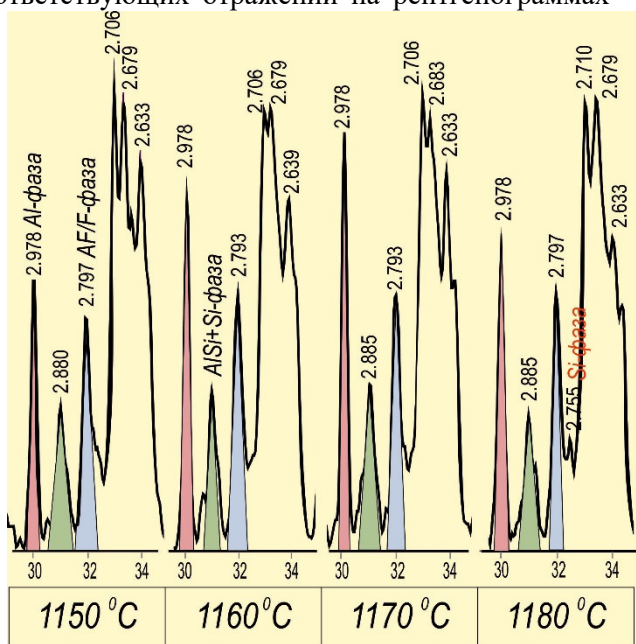


Рис. 7. Фрагмент рентгенограммы спека смеси А3

Алюмоферритная фаза образуется в спеках смеси А0 и А1, но не наблюдается в спеке смеси А3. На рентгенограмме спека (рис. 7) идентифицируется наличие ферритной фазы  $C_2F$  ( $d=7,34; 2,80; 2,71; 2,68; 1,94\text{\AA}$ ). На рисунке 8

спеков. При дальнейшем повышении температуры до 1180 °С наблюдается некоторое снижение дифракционных отражений алуминатной фазы.

Согласно полученным результатам формирование оптимального минералогического состава КАФК в спеке смеси А3 происходит при температуре 1170 °С. При этом интенсивность отражений фазы СА составляет 496 имп/сек, что на 22,4 % ниже в сравнении с интенсивностью отражений СА в спеке смеси А0, и на 44,2 % ниже, чем в спеке смеси А1 (344 имп/сек).

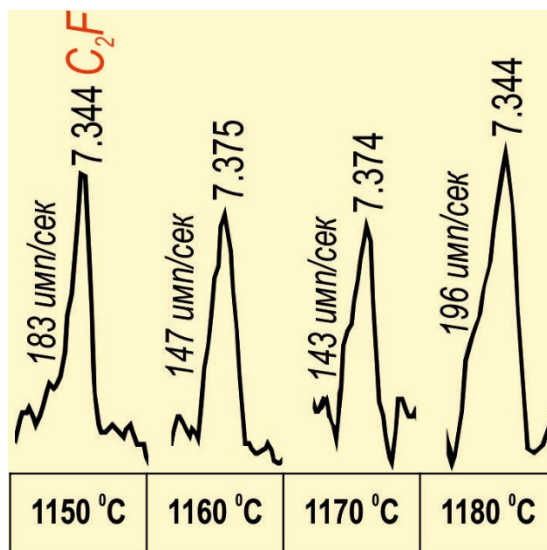


Рис. 8. Изменение интенсивности  $C_2F$  в спеке (смесь А3)

представлены данные по изменению интенсивности отражений фазы  $C_2F$  в температурном диапазоне термической обработки смеси А3 1150–1180 °С.

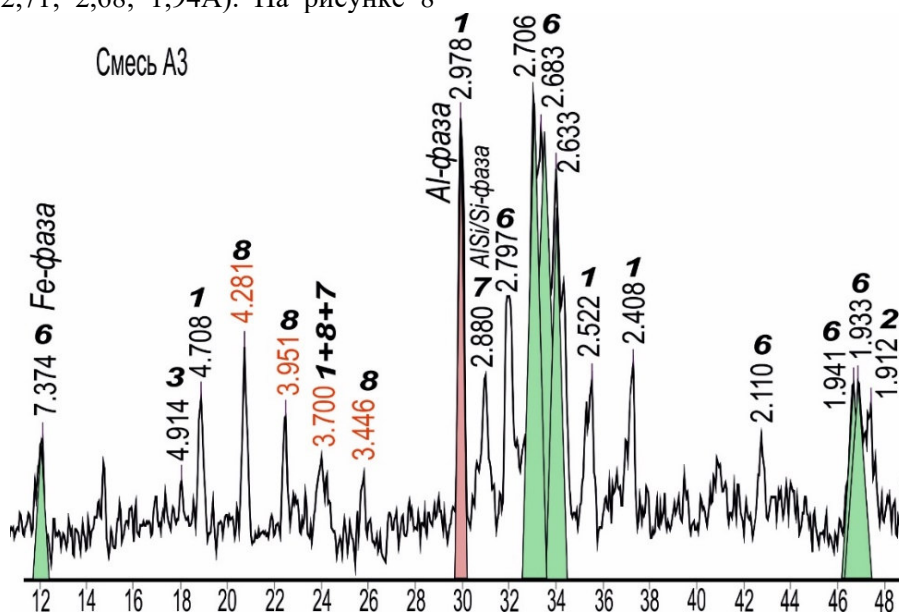


Рис.9. Рентгенограмма оптимального фазового состава КАФК ( $t=1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
 1 – СА, 2 –  $\text{C}_3\text{A}$ , 3 –  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , 6 –  $\text{C}_2\text{F}$ , 7 –  $\text{C}_2\text{AS}+\text{C}_2\text{S}$ , 8 –  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ,  $(\text{K},\text{Na})\text{FeSi}_3\text{O}_8$

На рисунке 9 представлен оптимальный фазовый состав спека *смеси АЗ*, полученный при температуре синтеза  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что состав кальцево-алюмоферритного клинкера *смеси АЗ* представлен и второстепенными соединениями  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  и  $(\text{K},\text{Na})\text{FeSi}_3\text{O}_8$  ( $d=4,28; 3,96; 3,70; 3,45\text{ \AA}$ ),  $\text{C}_2\text{AS}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  ( $d=3,70; 2,88; 1,75\text{ \AA}$ ).

#### Выводы.

1. При получении кальцево-алюмоферритного клинкера из реактивов без добавления примесных соединений с повышением температуры обжига с  $1250$  до  $1280\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит снижение количества алюминатной фазы и повышение количества алюмоферритной фазы. Основной алюминатной фазой при оптимальной температуре обжига  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  является моноалюминат кальция СА. Состав алюмоферритной фазы изменяется от  $2\text{CaO}\cdot 0,3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

2. При введении в сырьевую смесь 1 % примесных оксидов (суммарно 5 %) при температуре обжига  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  основной алюминатной фазой является  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Алюмоферритная фаза представлена, как и для *смеси А0*, составом  $2\text{CaO}\cdot 0,3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3. При введении в сырьевую смесь 3 % примесных оксидов (суммарно 15 %) с повышением температуры обжига с  $1150$  до  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит увеличение содержания алюминатной фазы. Основной алюминатной фазой является СА на всем температурном интервале. Основной алюмоферритной фазой на всем температурном интервале является фаза состава  $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

4. Ввод примесных соединений в количестве 1 % не приводит к существенному изменению фазового состава КАФК, а при увеличении до 3 % примесных оксидов в фазовом составе спека из *смеси АЗ* наблюдается наличие соединений  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ,  $(\text{K},\text{Na})\text{FeSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ .

5. Оптимальной температурой обжига для получения кальцево-алюмоферритного клинкера для смесей без добавления (смесь А0) и с 1 % (смесь А1) примесных соединений является  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для смеси с добавлением 3 % (смесь А3) примесных соединений –  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эти результаты имеют значительное практическое значение для промышленности, а также позволяют в дальнейшем оптимизировать процессы производства КАФК, что, в свою очередь, может привести к повышению качества готового продукта и снижению производственных затрат.

*Источник финансирования.* Работа выполнена в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030» (проект

№ СП1-4/3-2024 «Разработка способов интенсификации физико-химических процессов высокотемпературного синтеза клинкера в производстве различных видов цементов») с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 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.
2. Крутилин А.А., Крапчетова Т.В., Инькова Н.А., Пахомова О.К. Влияние однородности химико-минералогического состава сырьевых смесей на прочностные характеристики портландцементного клинкера // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2023. Т. 25. № 4. С. 129–142. DOI: 10.31675/1607-1859-2023-25-4-129-142
3. Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Влияние щелочеактивированных глин на свойства портландцемента // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 3(252). С. 53–55.
4. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
5. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.
6. Барбанягрэ В.Д., Мишин Д.А. Жидкофазное спекание портландцементного клинкера в присутствии  $\text{TiO}_2$  // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2003. № 5. С. 27–30.
7. Erygina A.O., Mishin D.A. Interaction of potassium oxide with calcium aluminate // Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. Vol. 95. Pp. 179–183. DOI: 10.1007/978-3-030-54652-6\_27
8. Ерыгина А.О., Мишин Д.А., Класен В.К. Последовательность взаимодействий  $\text{Na}_2\text{O}$  с клинкерными минералами при их различных сочетаниях // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 12. С. 98–104. DOI: 10.12737/article\_5c1c99666664a6.34309543
9. Мишин Д.А., Ерыгина А.О. Индивидуальное влияние  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  на свойства портландцементного клинкера // Цемент и его применение. 2021. № 4. С. 64–66.
10. Самченко С.В., Кузнецова Т.В. Влияние микропримесей на фазовый состав глиноземистых цементов // Современные задачи инженерных наук: Сборник научных трудов Симпозиума и Международного научно-технического форума. Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, 2017. С. 102–105.

11. Ideker J.H., Scrivener K.L., Fryda H., et al. Calcium Aluminate Cement // *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 2019. Pp. 537–584.
12. Кузьменков М.И., Мечай А.А., Куницкая Т.С. Влияние состава глин на минералообразование и свойства сульфоломосиликатной добавки // *Цемент и его применение*. 1998. № 5–6. С. 17–19.
13. Мандрикова О.С., Борисов И.Н. Роль примесных элементов при синтезе сульфоферритного клинкера, используемого для получения высококачественного безусадочного цемента // *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2013. № 2(29). С. 42–47.
14. Гребенюк А.А. Исследование специфики образования силико-сульфата кальция при обжиге сырьевых смесей // *Международная научно-техническая конференция молодых ученых. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*, 2017. С. 102–106.
15. Мин Х.Х., Потапова Е.Н. Синтез сульфоломинатного клинкера в присутствии щелочей // *Успехи в химии и химической технологии*. 2023. Т. 37. № 5(267). С. 151–153.
16. Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Изучение возможности получения расширяющейся добавки на основе ферритного отхода с высоким содержанием  $\beta$ -кварца // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. № 7. С. 152–158.
17. Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Снижение количества образующихся промежуточных соединений при синтезе сульфоферритного клинкера // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. № 12. С. 188–194. DOI: 10.12737/22803
18. Никитина М.А., Борисов И.Н., Тимошенко Т.И. Оценочная характеристика качества кальциево-алюминатного цемента с использованием техногенных материалов // *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2020. № 4(61). С. 16–25.

#### 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.

**Никитина Мария Анатольевна**, инженер 2-й категории. E-mail: mn111993@mail.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.

**Таралло Захар Владиславович**, аспирант. E-mail: tarallo.1998@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Мануйлов Владимир Евгеньевич**, кандидат технических наук, директор департамента по наладке технологического оборудования. E-mail: vmanujlov@yandex.ru. ООО «ТП-ИНЖИНИРИНГ». Россия, 630102, Новосибирск, ул. Зыряновская, д. 63.

Поступила 21.11.2024 г.

© Новоселов А.Г., Никитина М.А., Дреер Ю.И., Таралло З.В., Мануйлов В.Е., 2025

<sup>1</sup>Novoselov A.G., <sup>1,\*</sup>Nikitina M.A., <sup>1</sup>Dreer Yu.I., <sup>1</sup>Tarallo Z.V., <sup>2</sup>Manuylov V.E.

<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova

<sup>2</sup>ООО «ТП – ENGINEERING»

\*E-mail: mn111993@mail.ru

## STUDY OF THE EFFECT OF IMPURITY COMPOUNDS ON PHASE FORMATION IN THE SYNTHESIS OF CALCIUM-ALUMOFERRITE CLINKER

**Abstract.** The article discusses the effect of impurity oxides  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  in the amount of 1 and 3 % (each, respectively) in the synthesis of calcium-alumoferrite clinker. Phase formation in the  $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system has been studied in the temperature range of 1250–1280 °C with an isothermal exposure of 40 minutes. The results of an X-ray diffraction analysis of the formed phase composition of calcium-alumoferrite clinker in a «zero» mixture and with the addition of 1 and 3 % of impurity compounds are presented. The analysis of the formation of aluminate, ferritic and/or aluminoferrite phases of clinker in mixtures with the introduction of impurity oxides is carried out. It was found that during the firing of the «zero» mixture A0, a significant amount of aluminate phases of the composition CA and C<sub>3</sub>A are formed, in the mixture A1 – C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> and CA, in the mixture A3 – CA. An alumoferrite phase of variable composition  $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_5$  is



formed in the sinter of mixtures A0 and A1, and a ferritic phase  $C_2F$  is formed in mixture A3. The formation of secondary phases is observed with the introduction of 3 % impurity oxides, these include compounds  $(K,Na)AlSi_3O_8$ ,  $(K,Na)FeSi_3O_8$  ( $d, \text{Å}$  4.28; 3.96; 3.70; 3.45), as well as a small amount of  $C_2AS$  and  $C_2S$ . It is recommended to take the optimal synthesis temperature for the mixture A0 – 1250 °C, for the mixture A1 – 1250 °C and mixtures A3 – 1170 °C with an isothermal exposure of 40-50 minutes.

**Keywords:** calcium-aluminoferrite clinker, calcium monoaluminate, calcium aluminoferrite, helenite, minor phases, impurity compounds

## REFERENCES

1. Potapova E.N., Sulimenko L.M. Vliyanie prirody tsementnogo syrya na protsessy strukturnogoobrazovaniya pri obzhige klinkera [Influence of Cement Raw Materials on the Processes of Structure Formation During Clinker Firing]. Tsement i ego primeneniye. 2010. No. 1. Pp. 182–186. (rus)
2. Krutilin A.A., Krapchetova T.V., In'kova N.A., Pahomova O.K. Vliyanie odnorodnosti himiko-mineralogicheskogo sostava syr'evykh smesey na prochnostnye harakteristiki portlandcementnogo klinkera. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. 2023. T. 25. № 4. S. 129–142. DOI: 10.31675/1607-1859-2023-25-4-129-142. (rus)
3. Dmitrieva E.A., Potapova E.N. Vliyanie shchelocheaktivirovannykh glin na svoystva portlandtsementa [Influence of Alkali-Activated Clays on Portland Cement Properties]. Uspikhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2022. Vol. 36. No. 3(252). Pp. 53–55. (rus)
4. Taylor H. Khimiya tsementa [Chemistry of Cement]. M.: Mir, 1996. 560 p. (rus)
5. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Khimicheskaya tekhnologiya vyzhushchikh materialov [Chemical Technology of Binding Materials]. M.: Vysshaya shkola, 1980. 472 p. (rus)
6. Barbanyagre V.D., Mishin D.A. Zhidofaznoe spekyanye portlandtsementnogo klinkera v prisutstvii  $TiO_2$  [Liquid Phase Sintering of Portland Cement Clinker in the Presence of  $TiO_2$ ]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2003. No. 5. Pp. 27–30. (rus)
7. Erygina A.O., Mishin D.A. Interaction of potassium oxide with calcium aluminate. Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. Vol. 95. Pp. 179–183. DOI: 10.1007/978-3-030-54652-6\_27.
8. Erygina A.O., Mishin D.A., Klassen V.K. Posledovatel'nost' vzaimodeystviy  $Na_2O$  s klinkernymi mineralami pri ikh razlichnykh sochetaniyakh [Sequence of Interactions of  $Na_2O$  with Clinker Minerals in Different Combinations]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2018. No. 12. Pp. 98–104. DOI: 10.12737/article\_5c1c99666664a6.34309543. (rus)
9. Mishin D.A., Erygina A.O. Individual'noye vliyanie  $Na_2O$  i  $K_2O$  na svoystva portlandtsementnogo klinkera [Individual Influence of  $Na_2O$  and  $K_2O$  on Portland Cement Clinker Properties]. Tsement i ego primeneniye. 2021. No. 4. Pp. 64–66. (rus)
10. Samchenko S.V., Kuznetsova T.V. Vliyanie mikroprimesej na fazovyy sostav glinozemistykh tsementov [Influence of Microimpurities on the Phase Composition of Alumina Cements]. Sovremennyye zadachi inzhenernykh nauk: Sbornik nauchnykh trudov Simpoziuma i Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma. Rossiyskiy gosudarstvennyy universitet im. A.N. Kosygina, 2017. Pp. 102–105. (rus)
11. Ideker J.H., Scrivener K.L., Fryda H., et al. Calcium Aluminate Cement. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 2019. Pp. 537–584.
12. Kuz'menkov M.I., Mechay A.A., Kunit-skaya T.S. Vliyanie sostava glin na mineraloobrazovaniye i svoystva sulfoalumosilikatnoy dobavki [Influence of Clay Composition on Mineral Formation and Properties of Sulfoaluminosilicate Additives]. Tsement i ego primeneniye. 1998. No. 5–6. Pp. 17–19. (rus)
13. Mandrikova O.S., Borisov I.N. Rol' primesnykh elementov pri sintese sulfoferritnogo klinkera, ispol'zuyemogo dlya polucheniya vysokokachestvennogo bezusadochnogo tsementa [Role of Impurities in the Synthesis of Sulfoferrite Clinker Used for Producing High-Quality Shrinkage-Free Cement]. ALITinform: Tsement. Beton. Sukhie smesi. 2013. No. 2(29). Pp. 42–47. (rus)
14. Grebenyuk A.A. Issledovaniye spetsifiki obrazovaniya siliko-sulfata kal'tsiya pri obzhige syryevykh smeshey [Study of the Specifics of Calcium Silico-Sulfate Formation During Firing of Raw Mixes]. Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya molodykh uchenykh. Belgorodskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii universitet im. V.G. Shukhova, 2017. Pp. 102–106. (rus)
15. Min K.Kh., Potapova E.N. Sintese sulfoaluminatnogo klinkera v prisutstvii shchelochej [Synthesis of Sulfoaluminate Clinker in the Presence of Alkalis]. Uspikhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2023. Vol. 37. No. 5(267). Pp. 151–153. (rus)
16. Grebenyuk A.A., Borisov I.N. Izuchenie vozmozhnosti polucheniya rasshiryayushchey dobavki na osnove ferritnogo otkhoda s vysochym sodержaniem  $\beta$ -kvartsov [Study of the Possibility of Producing an Expanding Additive from Ferritic Waste with a High Content of  $\beta$ -Quartz]. Bulletin of

BSTU named after V.G. Shukhov. 2016. No. 7. Pp. 152–158. (rus)

17. Grebenyuk A.A., Borisov I.N. Snizhenie kolichestva obrazovavshikhsya promezhutochnykh soedineniy pri sintese sulfoferritnogo klinkera [Reduction of the Amount of Intermediate Phases Formed During the Synthesis of Sulfoferrite Clinker]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2016. No. 12. Pp. 188–194. DOI: 10.12737/22803. (rus)

*Information about the authors*

**Novosyolov, Alexey G.** PhD, Associate professor of the Department of Cement and Composite Materials Technology. E-mail: novosyolovag@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, Kostyukova str., 46.

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

**Dreyer, Yulia I.** E-mail: ershova.yulya10@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, Kostyukova str., 46.

**Tarallo, Zakhar V.** E-mail: tarallo.1998@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, Kostyukova str., 46.

**Manuilov, Vladimir E.** PhD, Director of the Department of Technological Equipment Adjustment. E-mail: vmanujlov@yandex.ru. LLC «TP-ENGINEERING». Russia, 630102, Novosibirsk, Zyryanovskaya str., 63.

*Received 21.11.2024*

**Для цитирования:**

Новоселов А.Г., Никитина М.А., Дреер Ю.И., Таралло З.В., Мануйлов В.Е. Изучение влияния примесных соединений на фазообразование при синтезе кальциево-алюмоферритного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2025. № 3. С. 107–116. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-10-3-107-116

**For citation:**

Novoselov A.G., Nikitina M.A., Dreer Yu.I., Tarallo Z.V., Manuylov V.E Study of the effect of impurity compounds on phase formation in the synthesis of calcium-alumoferrite clinker. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2025. No. 3. Pp. 107–116. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-10-3-107-116