

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-10-2-86-95

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

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ СМЕСИ CaCO_3 и CaF_2

Аннотация. В статье рассматривается влияние минерализатора фторида кальция CaF_2 на процесс диссоциации карбоната кальция CaCO_3 . Введение фторида кальция в количестве 1 и 10 % по иону фтора способствует образованию низкотемпературной жидкой фазы в трехкомпонентной системе карбонат кальция CaCO_3 , оксид кальция CaO и фторид кальция CaF_2 . Температура образования жидкой фазы зависит от количества введенного фторида кальция CaF_2 . Образование жидкой фазы в процессе декарбонизации влечет за собой снижение скорости диссоциации карбоната кальция, что отражается на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии появлением эндотермических эффектов. Введение 1 % иона фтора способствует завершению реакции разложения карбоната кальция CaCO_3 при температуре на 23 °C выше, чем температура разложения бездобавочного CaCO_3 . При введении 10 % иона фтора реакция разложения карбоната кальция CaCO_3 завершается при температуре на 42 °C выше, чем температура разложения бездобавочного CaCO_3 . Наличие низкотемпературной жидкой фазы подтверждается и электронной микроскопией. После процесса разложения карбоната кальция поверхность частиц фторида кальция обволакивается частицами оксида кальция, чего не наблюдается в смеси карбоната и фторида кальция до термической обработки.

Ключевые слова: процесс декарбонизации, карбонат кальция, фторид кальция, жидкая фаза.

Введение. Внедрение запечного декарбонизатора при обжиге портландцементного клинкера, то есть развитие сухого способа производства цемента, стало одним из наиболее крупных технологических прорывов в направлении сбережения топливных энергетических ресурсов в производстве вяжущих материалов. Процесс декарбонизации является наиболее энергозатратной стадией обжига портландцементного клинкера, поэтому выделение стадии подготовки сырьевой муки и ее декарбонизации как отдельных технологических переделов с внедрением циклонного теплообменника и декарбонизатора позволило значительно снизить расход топлива на получение портландцементного клинкера по сравнению с мокрым способом производства [1-5].

Однако, как показало время, даже при переходе на более экономичный сухой способ производства уровень топливных затрат имеет весьма высокий уровень. Именно поэтому оптимизации процесса обжига портландцементного клинкера уделяется большое внимание при проведении научно-исследовательских работ с поиском решений сразу в нескольких направлениях. Одним из направлений для изучения является применение минерализующих добавок на основе соединений серы, хлора, щелочей и фтора. Они позволяют радикально ускорить процессы минералообразования, снизить температуру обжига без потери качества продукта [6-10].

Наиболее эффективными считаются соединения, содержащие в своем составе фтор. В основном фторсодержащая минерализующая добавка рассматривается в качестве интенсификатора процесса обжига клинкера и синтеза основных клинкерных минералов. Это связано с тем, что максимальный эффект от применения добавок-минерализаторов проявляется именно в высокотемпературной области, где непосредственно происходит синтез клинкера [11-15]. Однако минерализаторы могут оказывать определенное влияние и на процесс декарбонизации карбоната кальция, то есть проявлять эффект при более низких температурах, чем температура синтеза клинкера. Причем эффект от действия минерализаторов на разложение карбоната кальция может быть, как отрицательным, так и положительным. Это может зависеть от вида минерализатора и его количества [16].

В некоторых работах [17-19] говорится об образовании промежуточных соединений при использовании минерализаторов, которые имеют небольшой температурный интервал существования, и при дальнейшем нагревании просто разлагаются. Однако действие промежуточных соединений может быть достаточно эффективным, несмотря на ограниченное время взаимодействия. Кроме того, следует отметить, что в основном рассматривается влияние промежуточных соединений на процессы клинкерообразования, проходящие в более высокотемпературной области, нежели температурная область разложения

карбоната кальция. Работ именно по исследованию процесса разложения карбоната кальция в присутствии фторсодержащих минерализаторов ограниченное количество [20].

Исходя из того, что фторид кальция является основным минерализатором, применяемым в производстве портландцементного клинкера, то в данной работе целью исследования является де-

тальное рассмотрение особенностей термической диссоциации CaCO_3 именно под воздействием фторида кальция.

Методы, оборудование, материалы. Исследование проводилось на смеси карбоната кальция и фторида кальция, подготовленной из химических реактивов со степенью чистоты «чистый для анализа». Составы анализируемых смесей, а также рассчитанный состав продуктов их обжига приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав исходных смесей и расчетный состав продуктов обжига, %

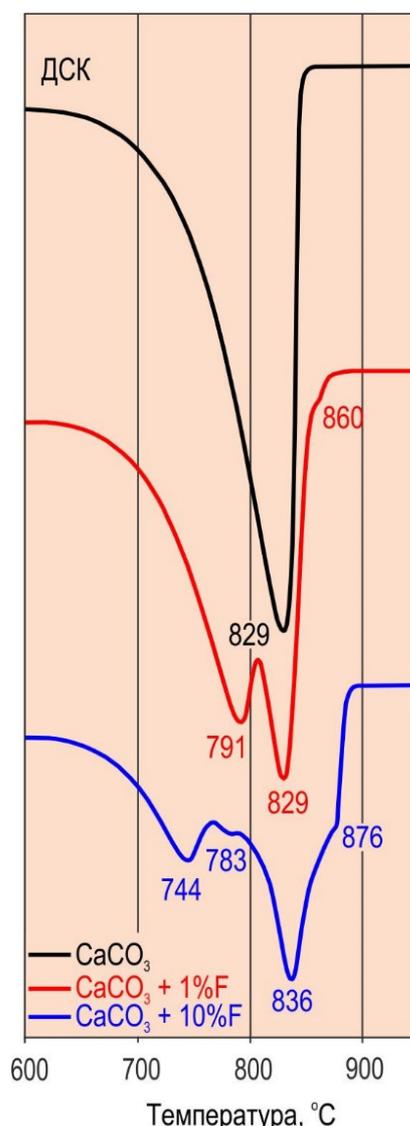
Номер смеси	Исходная смесь						Теоретический состав продукта обжига				
	Компонентный состав		Химический состав				Компонентный состав		Элементный состав		
	CaCO_3	CaF_2	CaO	п.п.п. (CO_2)	CaF_2		CaO	CaF_2	Ca	O	F
				Ca	F						
1	100	0	56	44	0	0	100	0	71,43	28,57	0
2	97,95	2,05	54,85	43,1	1,05	1	96,40	3,60	70,71	27,54	1,75
3	79,48	20,52	44,51	34,97	10,52	10	68,44	31,55	65,07	19,56	15,37

Количество фторида кальция вводилось по содержанию фтор-иона и составляло 1 и 10%. Концентрация иона фтора 1% выбрана в качестве одной из наиболее эффективных концентраций. Концентрация иона фтора 10% выбрана для усиления эффекта при проведении исследования.

Исходные материалы изучались с помощью комплексного термического анализа на приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 фирмы NETZSCH в среде аргона.

Исследование структуры клинкеров и локального химического состава в реальном времени проводилось методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU

Основная часть. Исследование карбоната кальция, а также сырьевых смесей, состоящих из карбоната кальция и фторида кальция, проводилось комплексным термическим анализом, который позволяет получить наиболее широкое представление об изменениях, протекающих при их нагревании. Результат дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) чистого карбоната кальция позволяет утверждать, что при нагревании материала до $650\text{ }^\circ\text{C}$ в образце не происходит каких-либо изменений (рис. 1). Первые изменения, а именно начало эндотермического эффекта на кривой ДСК, который отражает начало процесса диссоциации карбоната кальция, наблюдается при температуре около $650\text{ }^\circ\text{C}$, при этом на кривой термогравиметрии фиксируется потеря массы образца (рис. 2).

Рис. 1. Кривые ДСК процесса декарбонизации CaCO_3

Введение фторида кальция в количестве 1% F⁻ к CaCO₃ не оказывает влияния на начало процесса декарбонизации, которое, как и для бездобавочного CaCO₃, фиксируется по кривой термогравиметрии около 650 °С. Однако при дальнейшем повышении температуры происходит увеличение скорости разложения карбоната кальция с добавкой 1% F⁻ по сравнению с бездобавочным (рис. 2).

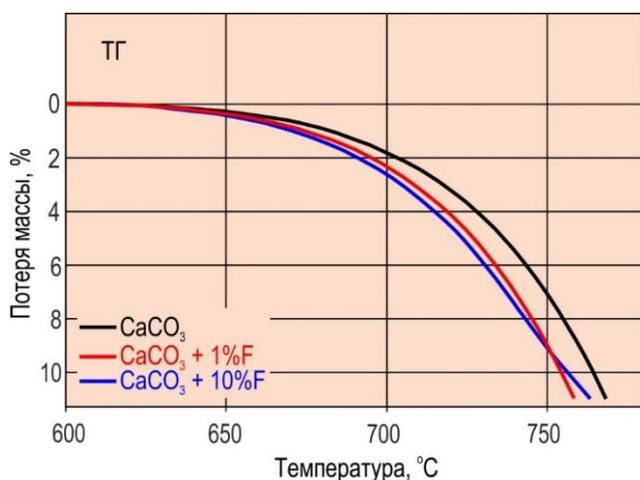


Рис. 2. Кривые потери массы ТГ начала процесса декарбонизации CaCO₃

Аналогичная зависимость наблюдается при увеличении массовой доли фтора в смеси до 10%. Начало потери массы образцом фиксируется, как и в предыдущих образцах, при температуре 650 °С. При дальнейшем нагревании на кривой термогравиметрии отражается более интенсивная потеря массы, как по сравнению с чистым карбонатом кальция, так и по сравнению с образцом с 1% F⁻ (рис. 2). Об этом свидетельствуют и дифференциальные кривые потери массы (ДТГ) (рис. 3).

Это объясняется тем, что процесс разложения карбоната кальция зависит от температуры и парциального давления углекислого газа над образцом. С учетом того, что комплексный термический анализ проводится в инертной динамической среде, то температура начала потери массы исследуемых образцов остается примерно одинаковой. Дальнейшее отличие кривых ТГ и ДТГ образцов друг от друга при нагревании до температуры около 740 °С связано с тем, что есть отличия в парциальном давлении углекислого газа. Так как на момент начала диссоциации карбоната кальция в исследуемых образцах присутствует различное количество CaCO₃ из-за разного количества вводимого фторида кальция CaF₂, то и парциальное давление CO₂ над исследуемыми образцами будет отличаться. С учетом того, что в образце с добавлением 10% фтор-иона содержится наименьшее количество карбоната

кальция, то для того, чтобы парциальное давление углекислого газа было таким же, как и в других исследуемых образцах, необходимо большее количество разложившегося CaCO₃. Именно поэтому начала потери массы исследуемых образцов совпадают, а затем, с увеличением температуры, отличаются, что наглядно демонстрируют кривые ТГ и ДТГ.

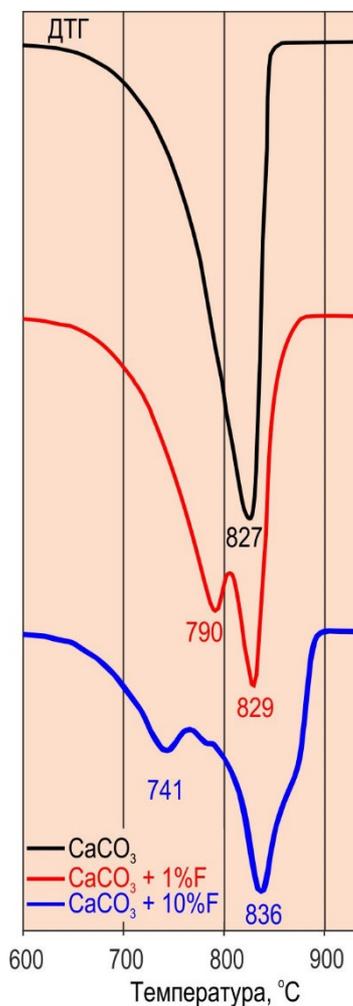


Рис. 3. Дифференциальные кривые потери массы ДТГ процесса декарбонизации CaCO₃

При дальнейшем нагревании чистого карбоната кальция происходит равномерное протекание процесса диссоциации, который достигает своего максимума при 829 °С (температура пика на кривой ДСК). Прекращение потери массы образца и выравнивание кривой термогравиметрии происходит при температуре 849 °С. Это свидетельствует об окончании выделения углекислого газа и завершении процесса диссоциации (рис. 4). Нагрев ведется до температуры 950 °С, но в данном температурном интервале больше не наблюдается никаких термических эффектов, как и изменений массы.

При нагревании образца с добавкой фторида кальция CaF₂ в количестве 1% F⁻ кривая ДСК

существенно отличается от кривой ДСК бездобавочного образца. Здесь фиксируются два термических эффекта при температурах 791 °С и 829 °С. Кроме того, кривая ДСК в области температур 855...867 °С имеет более плавный медленный выход на уровень базовой линии, чем кривая ДСК бездобавочного образца. При более детальном рассмотрении кривой ДСК образца с добавкой 1% F⁻ в данной температурной области фиксируется небольшой эндотермический эффект (рис. 5).



Рис. 4. Кривые потери массы процесса декарбонизации CaCO₃

Кривая потери массы ТГ имеет схожий характер с кривой ТГ бездобавочного образца до температуры около 790 °С (температура первого эффекта на кривой ДТГ). При дальнейшем повышении температуры происходит снижение скорости разложения карбоната кальция до температуры 805 °С. То есть происходит существенное замедление процесса выделения углекислого газа с повышением температуры образца. Об этом свидетельствует изменение направления кривой ДТГ (кривая «идет» вверх), в результате которого происходит формирование эффекта с вершиной при 790 °С. В процессе последующего нагревания образца с добавкой 1%

F⁻ происходит изменение направления кривой ДТГ (кривая «идет» вниз), что свидетельствует об увеличении скорости декарбонизации CaCO₃. При этом стоит отметить, что скорость диссоциации выше, чем в температурном интервале до 790 °С, что можно объяснить более высокой температурой нагрева образца. Кривая термогравиметрии при анализе данного образца с добавкой 1% F⁻ выходит на прямую линию при температуре 872 °С, что свидетельствует об окончании процесса декарбонизации CaCO₃. Завершается процесс декарбонизации образца с добавкой 1% F⁻ при температуре на 23 °С выше, чем в случае чистого карбоната кальция, диссоциация которого завершается уже при 849 °С.

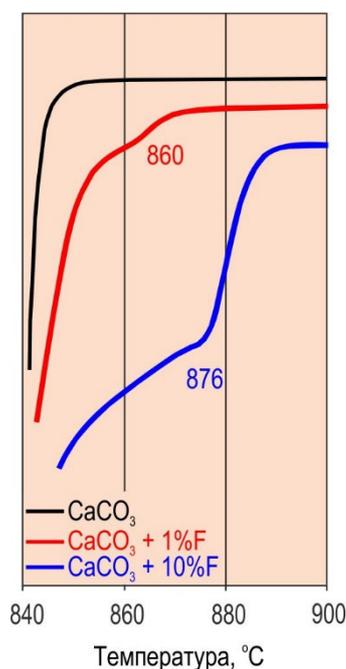


Рис. 5. Кривые ДСК окончания процесса декарбонизации CaCO₃

Кривая ДСК образца с добавкой фторида кальция CaF₂ в количестве 10% F⁻ характеризуется поведением аналогичным кривой ДСК образца с добавлением 1% F⁻. Ключевые отличия заключаются в температурных характеристиках процесса разложения карбоната кальция CaCO₃. На данной кривой ДСК, как и на кривой ДСК образца с добавлением 1% F⁻, четко фиксируются два термических эндотермических эффекта при температурах 744 и 836 °С. Кроме этого, на кривой ДСК между указанными термическими эффектами присутствует прямой участок, который также указывает на снижение скорости разложения карбоната кальция. Об этом свидетельствует и дифференциальная кривая потери массы ДТГ, которая в данном температурном интервале также имеет прямой участок. На завершающем

этапе разложения карбоната кальция CaCO_3 , от температуры 852 °С до 876 °С, на кривой ДСК наблюдается замедление процесса декарбонизации по аналогии с таким же участком на кривой ДСК образца с добавкой фторида кальция в количестве 1% F^- .

В случае добавления фторида кальция в количестве 10% F^- процесс диссоциации карбоната кальция завершается, когда кривая потери массы выходит на прямой участок при температуре 891 °С, что превышает температуру завершения процесса диссоциации чистого карбоната кальция на 42 °С. Следовательно, с увеличением количества вводимого фторида кальция увеличивается и температурный интервал диссоциации карбоната кальция, но при этом температура начала процесса остается неизменной.

Предположительно это объясняется образованием жидкой фазы в исследуемой системе, количество которой повышается с увеличением введенного фторида кальция. Именно наличие жидкой фазы затрудняет процесс декарбонизации карбоната кальция CaCO_3 и приводит к увеличению температурного интервала процесса декарбонизации, смещая его в более высокотемпературную область. Наличие жидкой фазы препятствует выходу углекислого газа из системы, повышая, тем самым, его парциальное давление и смещая процесс разложения карбоната кальция в область более высоких температур. Этим, как раз, и можно объяснить наличие на кривых ДСК образцов с добавлением фторида кальция нескольких термических эффектов в отличие от

бездобавочного образца. То есть при возникновении жидкой фазы реакция разложения карбоната кальция замедляется из-за более трудного выхода углекислого газа, при этом происходит повышение парциального давления CO_2 , что приводит к появлению дополнительных термических эффектов на кривых ДСК.

Продукты обжига, полученные в результате комплексного термического анализа, были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа с целью установления изменений морфологии частиц порошка после высокотемпературного воздействия.

Первоначально исследованию подверглась исходная смесь карбоната кальция и фторида кальция с содержанием иона фтора – 10%. Исследование данной смеси позволяет оценить равномерность распределения частиц, а также исходную форму и размер частиц обоих соединений. На рисунке 6 изображена карта распределения элементов, на которой частицы фторида кальция выделены зеленым цветом и равномерно распределены в большей массе частиц карбоната кальция. Размер частиц обоих соединений варьируется от 2-5 мкм до 25-30 мкм. При более близком рассмотрении частиц стоит отметить, что частицы карбоната кальция характеризуются неправильной угловатой формой и имеют меньший средний размер по сравнению с частицами фторида кальция. Частицы фторида кальция отличаются величиной и округлостью, имеют слегка вытянутую форму и слоистую структуру.

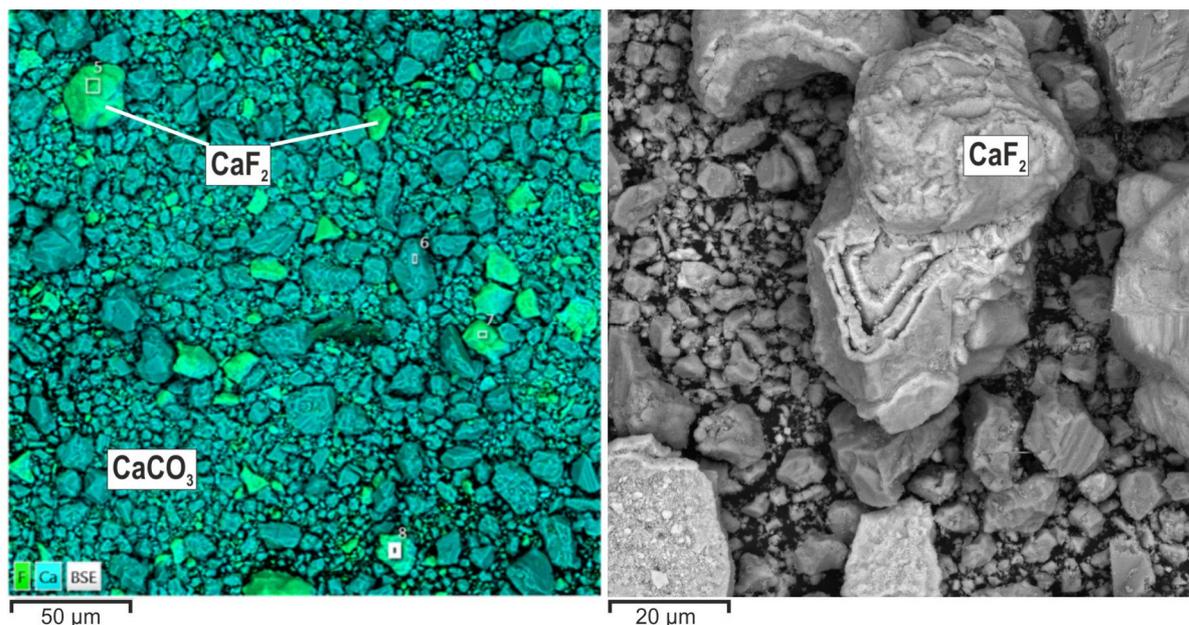


Рис. 6. Вид и форма частиц в смеси карбоната кальция CaCO_3 и фторида кальция (10% F^-)

После высокотемпературного воздействия на смесь карбоната кальция и фторида кальция ($10\% \text{ F}^-$) образуются мелкие рыхлые частицы оксида кальция, имеющие неправильную форму (рис. 7). Частицы фторида кальция в основном не изменяют своего размера, приобретают более гладкий вид. Крупные частицы фторида кальция покрыты сеткой, как будто бы в ней соединяется множество более мелких частиц. Предполагается, что в процессе нагревания образуется небольшое количества расплава в области соприкосновения частиц карбоната кальция, оксида кальция и

фторида кальция, поэтому на поверхности более крупных частиц CaF_2 можно наблюдать множество «прилипших» маленьких частиц CaO (рис. 8). В этом позволяет убедиться детальное рассмотрение поверхности частицы CaF_2 . Заметно, что слоистая структура частиц не исчезла совсем, но стала более сглаженной, а на поверхности наблюдаются скопления мелких округлых частиц оксида кальция, собравшихся в небольшие конгломераты и будто приклеенных к поверхности фторида кальция.

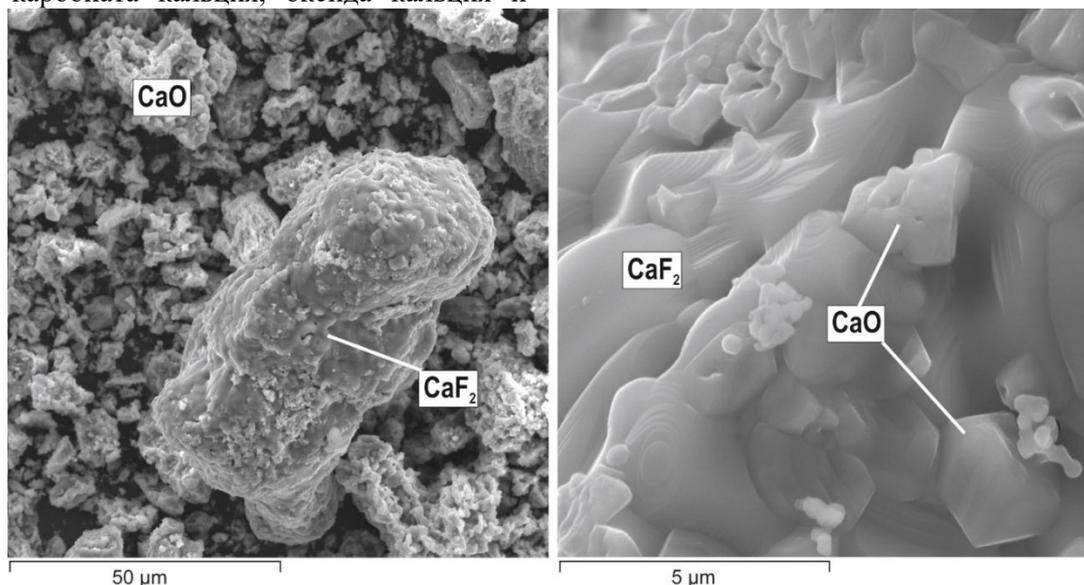


Рис. 7. Вид и форма частиц оксида кальция и фторида кальция (после термической обработки смеси карбоната кальция CaCO_3 и фторида кальция ($10\% \text{ F}^-$) при 950°C)

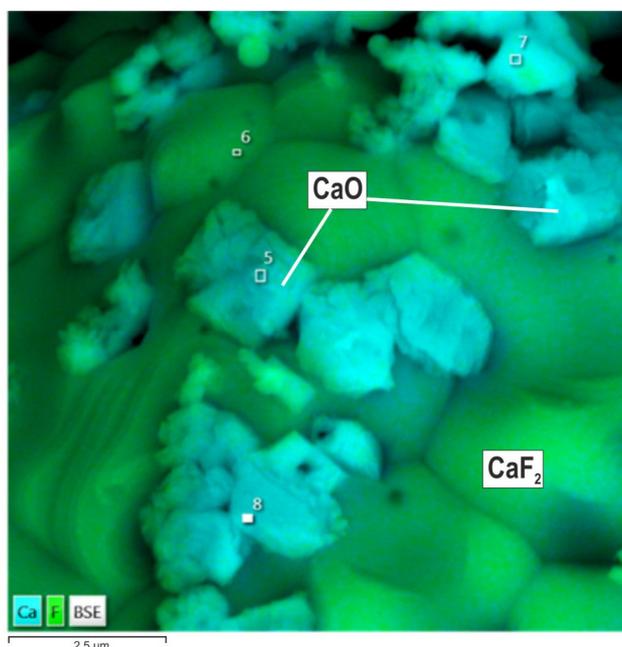


Рис. 8. Частица фторида кальция с прилипшими на ней частицами оксида кальция (температура обжига 950°C)

При дальнейшем увеличении температуры до 1150°C происходит еще большее обволакивание частиц фторида кальция частицами оксида кальция, чем при температуре

950°C . На рисунке 9 можно наблюдать скопления небольших конгломератов из маленьких частиц неправильной формы оксида кальция и рассредоточенные в их общей массе

более крупные округлые частицы фторида кальция. Частицы оксида кальция, соединенные

в конгломераты, выглядят более мелкими и имеют более правильную шарообразную форму.

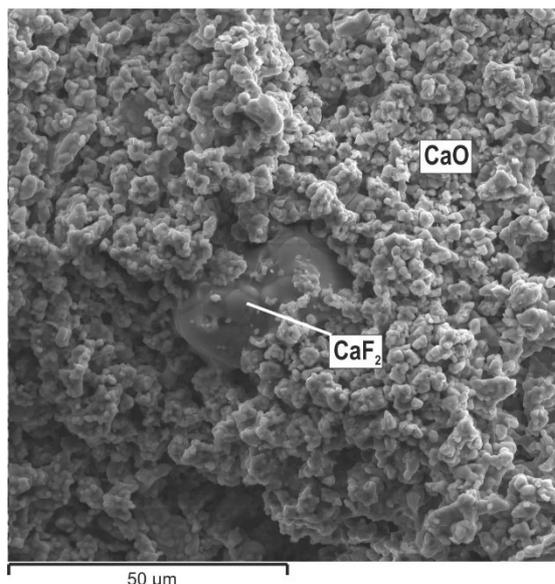


Рис. 9. Частица фторида кальция с прилипшими на ней частицами оксида кальция (температура обжига 1150 °С)

Таким образом, при нагревании смеси CaF_2 и CaCO_3 фторид кальция образует низкотемпературную жидкую фазу с карбонатом кальция и оксидом кальция, что влечет за собой снижение скорости протекания реакции диссоциации карбоната кальция. Однако наличие жидкой фазы в данной температурной области может способствовать раннему формированию клинкерных минералов при обжиге клинкера.

Выводы.

1. Дифференциальной сканирующей калориметрией и электронной микроскопией определено образование низкотемпературной жидкой фазы между карбонатом кальция, оксидом кальция и фторидом кальция, при этом температура образования жидкой фазы зависит от количества введенного CaF_2 .

2. Введение фторида кальция в количестве 1% по фтор-иону к карбонату кальция отражается на кривых ДСК двумя четкими эндоэффектами при температурах 791 и 829 °С, которые соответствуют реакции выделения углекислого газа из CaCO_3 .

3. Добавление к карбонату кальция CaF_2 в количестве 10% по F^- , аналогично введению 1% F^- , способствует появлению двух четких эндоэффектов на кривых ДСК при температурах 744 и 836 °С, а также прямого участка, которые связаны с особенностью разложения CaCO_3 под влиянием CaF_2 .

4. Введение ионов фтора способствует расширению температурного интервала декарбонизации CaCO_3 . Введение 1% F^- способствует завершению реакции диссоциации CaCO_3 при тем-

пературе 872 °С, что на 23 °С выше, чем у бездобавочного CaCO_3 . При введении 10% F^- реакция разложения CaCO_3 заканчивается при температуре 891 °С, что на 42 °С выше, чем у бездобавочного CaCO_3 .

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект №СПП-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. Рогачев С.П. Сравнение эффективности производства цемента по мокрому, комбинированному и сухому способам в условиях АО "Себряковцемент" // Цемент и его применение. 2018. № 4. С. 34–38.
2. Классен В.К. Основные принципы управления печной системой сухого способа цементного производства // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2015. №2. С. 139–141.
3. Дрожжин А.Х., Бажанов Ф.В. К вопросу о развитии и совершенствовании сухого способа производства цемента в России // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2011. № 4(21). С. 40–47.
4. Мишин Д.А., Коновалов В.М., Сысоев А.Н. Повышение тепловой эффективности цементных вращающихся печей сухого способа АО "Спасскцемент" // Цемент и его применение. 2020. № 3. С. 86–89.

5. Классен В.К., Новоселов А.Г., Борисов И.Н. Технологическое оборудование производства цемента. Белгород. 2023. 438 с.

6. 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

7. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Цементные минералы и их твердые растворы: монография. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2020. 176 с.

8. Классен В.К., Долгова Е.П. Хлориды щелочных металлов в производстве цемента: монография. Белгород: Изд-во БГТУ. 2015. 182 с.

9. Шубов Л.Я., Доброхотова М.В., Доронкина И.Г., Анисимова М.Р. Анализ возможностей использования углеродсодержащих отходов алюминиевого производства // Компетентность. 2021. №5. С. 48–52. DOI: 10.24412/1993-8780-2021-5-48-52

10. Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмин М.П. Пути использования углеродсодержащих отходов алюминиевого производства // Вестник ИрГТУ. 2017. №4 (123). С. 139–146. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-4-139-146

11. Dominguez O., Torres-Castillo A., Flores Velez L., Torres R. Characterization using thermo-mechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with CaF_2 . Materials Characterization. 2010. No. 61. Pp. 459–466. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.02.002

12. Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Samoilo A.S., Merdak N.V. Obtaining and using synthetic fluorite for Portland cement clinker production // Magazine of Civil Engineering. 2024. No. 17(3). Article no. 12703. DOI: 10.34910/MCE.127.3

13. Куликов Б.П., Васюнина Н.В., Дубова И.В. Получение портландцементного клин-

кера с использованием добавки на основе синтетического флюорита и графитированного углерода // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 10. С. 42–47. DOI: 10.18412/1816-0395-2023-10-42-47

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

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

16. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. Москва: Стройиздат. 1964. 200 с.

17. Лугинина И.Г., Торопов Н.А. О механизме действия щелочных минерализаторов на диссоциацию карбоната кальция // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. V. №5. С. 914–920.

18. Лугинина И. Г., Лугинин А. Н. Влияние фторида кальция на процессы обжига и активность цемента // Цемент. 1974. №2 С. 15–16.

19. Ермоленко Е.П., Классен В.К., Новоселов А. Г. Влияние щелочных хлоридов на процесс диссоциации CaCO_3 . Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов : сборник докладов (XIX научные чтения). 2010. Т. 2. С. 45–49.

20. Коледаева Т.А., Барбанягрэ В.Д. Взаимодействия в системе $\text{CaCO}_3\text{-LiF}$ // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 1. С. 110–113.

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.

Никитина Мария Анатольевна, инженер кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: nikimanya.1993@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.

Крапивин Сергей Николаевич, аспирант. E-mail: sergobear69@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 21.11.2024 г.

© Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Никитина М.А., Новоселова И.Н., Крапивин С.Н., 2025

**Novosyolov A.G., Dreer Yu.I., Nikitina M.A., Novoselova I.N., Krapivin S.N.*

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

**E-mail: novosyolovag@yandex.ru*

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

Abstract. *The article discusses the effect of the addition of calcium fluoride CaF_2 on the dissociation of calcium carbonate CaCO_3 . When calcium fluoride is added in amounts of 1 and 10 % by fluorine ion, a low-temperature liquid phase is formed in the system of calcium carbonate CaCO_3 , calcium oxide CaO and calcium fluoride CaF_2 . The temperature of formation of the liquid phase depends on the amount of introduced calcium fluoride CaF_2 . The presence of a liquid phase leads to a decrease in the rate of decomposition of calcium carbonate, which contributes to the appearance of endothermic effects on the curves of differential scanning calorimetry. With the introduction of 1 % fluorine ion, the completion temperature of the decomposition reaction of CaCO_3 calcium carbonate is 23 °C higher than that of non-additive CaCO_3 . With the introduction of 10 % fluorine ion, the completion temperature of the CaCO_3 calcium carbonate decomposition reaction is 42 °C higher than that of non-additive CaCO_3 . The presence of a low-temperature liquid phase is also confirmed by electron microscopy. After the decomposition of calcium carbonate, the surface of the calcium fluoride particles is enveloped by calcium oxide particles, which is not observed in a mixture of carbonate and calcium fluoride before heat treatment.*

Keywords: *calcium carbonate, calcium fluoride, decarbonization process, liquid phase*

REFERENCES

1. Rogachyov S.P. Comparison of cement production efficiency by wet, combined and dry methods in the conditions of Sebyakovcement JSC. [Svrnenie effektivnosti proizvodstva cementa po mokromu, kombinirovannomu i suhomu sposobam v usloviyah AO "Sebyakovcement"]. Cement and its application. 2018. No. 4. Pp. 34–38. (rus)

2. Klassen V.K. The basic principles of control of the furnace system of the dry method of cement production. [Osnovnye principy upravleniya pechnoj sistemoy suhogo sposoba cementnogo proizvodstva]. Bulletin of BSTU named after. V. G. Shukhov. 2015. No. 2. Pp. 139–141. (rus)

3. Drozhzhin A.H., Bazhanov F.V. On the development and improvement of the dry method of cement production in Russia. [K voprosu o razvitii i sovershenstvovanii suhogo sposoba proizvodstva cementa v Rossii]. ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixes. 2011. No. 4(21). Pp. 40–47. (rus)

4. Mishin D.A., Kononov V.M., Sysoev A.N. Improving the thermal efficiency of cement rotary kilns of the dry method of JSC Spasskement. [Povyshenie teplovoj effektivnosti cementnyh vrashchayushchihnya pechej suhogo sposoba AO "Spasskement"]. Cement and its application. 2020. No. 3. Pp. 86–89. (rus)

5. Klassen V.K., Novoselov A.G., Borisov I.N. Technological equipment for cement production. [Tekhnologicheskoe oborudovanie proizvodstva cementa]. Belgorod. 2023. 438 p. (rus)

6. 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

7. Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V. Cement minerals and their solid solutions: monograph. [Cementnye mineraly i ih tverdye rastvory: monografiya]. Moscow: D. I. Mendeleev Russian Technical University. 2020. 176 p. (rus)

8. Klassen V.K., Dolgova E.P. Alkali metal chlorides in cement production: a monograph. [Hloridy shchelochnyh metallov v proizvodstve cementa: monografiya]. Belgorod : Publishing house of BSTU. 2015. 182 p. (rus)

9. Shubov L.Ya., Dobrohotova M.V., Doronkina I.G., Anisimova M.R. Analysis of the possibilities of using carbon-containing aluminum production waste. [Analiz vozmozhnostej ispol'zovaniya uglerodsoderzhashchih othodov alyuminievogo proizvodstva]. Competence. 2021. No. 5. Pp. 48–52. DOI: 10.24412/1993-8780-2021-5-48-52 (rus)

10. Larionov L.M., Kondrat'ev V.V., Kuz'min M.P. Ways to use carbon-containing aluminum production waste. [Puti ispol'zovaniya uglerodsoderzhashchih othodov alyuminievogo proizvodstva]. Bulletin of the IrGTU. 2017. No. 4 (123). Pp. 139–146. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-4-139-146 (rus)

11. Dominguez O., Torres-Castillo A., Flores Velez L., Torres R. Characterization using thermo-mechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with CaF_2 .

Materials Characterization. 2010. No. 61. Pp. 459–466. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.02.002

12. Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Samoilo A.S., Merdak N.V. Obtaining and using synthetic fluorite for Portland cement clinker production. Magazine of Civil Engineering. 2024. No. 17(3). Article no. 12703. DOI: 10.34910/MCE.127.3

13. Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V. Production of Portland cement clinker using additives based on synthetic fluorite and graphitized carbon. [Poluchenie portlandcementnogo klinkera s ispol'zovaniem dobavki na osnove sinteticheskogo flyuorita i grafitirovannogo ugleroda]. Ecology and industry of Russia. 2023. Vol. 27. No. 10. Pp. 42–47. DOI: 10.18412/1816-0395-2023-10-42-47 (rus)

14. Novosyolov A.G., Dreer Yu.I., Novoselova I.N., Levina Yu.A. Study of the mineralizing effect of cryolite and its influence on the processes of clinker formation. [Issledovanie mineralizuyushchego effekta kriolita i ego vliyaniya na processy klinkeroobrazovaniya]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No. 11. Pp. 82–92. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-11-82-92 (rus)

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

16. Volkonskij B.V., Konovalov P.F., Makashev S.D. Mineralizers in the cement industry. [Mineralizatory v cementnoj promyshlennosti]. Moscow: Stroyizdat, 1964. 200 p. (rus)

17. Luginina I.G., Toropov N.A. On the mechanism of action of alkaline mineralizers on the dissociation of calcium carbonate. [O mekhanizme dejstviya shchelochnyh mineralizatorov na dissociaciyu karbonata kal'ciya]. News of the USSR Academy of Sciences. Inorganic materials. 1969. Vol. V. No. 5. Pp. 914–920. (rus)

18. Luginina I.G., Luginin A.N. The effect of calcium fluoride on the firing processes and cement activity. [Vliyanie florida kal'ciya na processy obzhiga i aktivnost' cementa]. Cement. 1974. No. 2 Pp. 15–16. (rus)

19. Ermolenko E.P., Klassen V.K., Novoselov A.G. The effect of alkaline chlorides on the process of CaCO₃ dissociation. [Vliyanie shchelochnyh hloridov na process dissociacii CaCO₃]. Scientific research, nanosystems and resource-saving technologies in the building materials industry : a collection of reports (XIX scientific readings). 2010. Vol. 2. Pp. 45–49. (rus).

20. Koledaeva T.A., Barbanyagre V.D. Interactions in the CaCO₃-LiF system. [Vzaimodejstviya v sisteme CaCO₃-LiF]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2013. No. 1. Pp. 110–113. (rus)

Information about the authors

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

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

Nikitina, Maria A. Ingeneer. E-mail: nikimanya.1993@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.

Krapivin, Sergei N. Postgraduate. E-mail: sergobear69@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 21.11.2024

Для цитирования:

Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Никитина М.А., Новоселова И.Н., Крапивин С.Н. Особенности физико-химических процессов, протекающих при обжиге смеси CaCO₃ и CaF₂ // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2025. № 2. С. 86–95. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-10-2-86-95

For citation:

Novosyolov A.G., Dreer Yu.I., Nikitina M.A., Novoselova I.N., Krapivin S.N. Study of the mineralizing effect of cryolite and its influence on the processes of clinker formation. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2025. No. 2. Pp. 86–95. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-10-2-86-95