

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-6-94-102

^{1,*}Трубицын М.А., ¹Фурда Л.В., ¹Воловичева Н.А., ¹Япрынцев М.Н.,
²Кузин В.И., ²Коломыцев Е.Е.

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет

²ЗАО «ПКФ «НК»,

*E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Аннотация. В настоящей работе представлены результаты изучения влияния модифицирующих добавок CaAl_2O_4 (СА) и CaAl_4O_7 (СА₂), а также борной кислоты на процессы фазообразования клинкерных минералов. Расчет содержания сырьевых компонентов в шихте проводили с учетом получения высокоглиноземистого клинкера с содержанием Al_2O_3 71–72 масс. % и CaO 27–28 масс. %. Согласно диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ данное массовое соотношение предполагает формирование двух кальций-алюминатных фаз: СА 64 масс. % и СА₂ 36 масс. %. В качестве исходного сырья использованы мел марки М-90 и технический глинозем марки Г-0. Термообработку порошковых смесей с различной концентрацией модифицирующих добавок проводили в интервале температур 1250–1350 °С с изотермической выдержкой 1 и 2 часа. Установлено, что при введении в шихту 0,5 % H_3BO_3 проектное соотношение фаз СА и СА₂ достигается после термообработки при 1350 °С в течение 2 часов. Увеличение содержания борной кислоты до 1,0 % позволяет получать фазовый состав клинкера, близкий к проектному при 1250 °С и продолжительности выдержки 1 час. Показано, что введение в шихту добавки ВГЦ оказывает влияние на количественный фазовый состав исследуемых продуктов. Установлена корреляция между количеством вводимого ВГЦ и снижением содержания непрореагировавшего α -оксида алюминия в образцах, термообработанных при 1350 °С в течение 1 часа.

Ключевые слова: моноалюминат кальция, диалюминат кальция, термообработка, высокоглиноземистый цемент, фазообразование, модифицирование, борная кислота.

Введение. Кальций-алюминатные цементы с высоким содержанием оксида алюминия (более 70 %) в настоящее время находят широкое применение в строительной, горнодобывающей, огнеупорной и металлургической отраслях промышленности [1]. В последние годы особо чистые высокоглиноземистые цементы используют в качестве гидравлических связующих при изготовлении огнеупорных литевых композиционных масс нового поколения [2].

Мировым лидером в производстве кальций-алюминатных цементов, включая высокоглиноземистые цементы (ВГЦ), является компания Imerys Aluminates (Kerneos) (Франция). Среди российских предприятий можно назвать Пашийский металлургическо-цементный завод (ПМЦЗ) и Боровичский комбинат огнеупоров АО «БКО» [3, 4]. Однако, эта продукция производится ограниченными партиями, а высокоглиноземистые цементы АО «БКО» преимущественно используются для собственных нужд при выпуске огнеупорных бетонов. Основными способами производства ВГЦ являются полное плавление сырьевой смеси и спекание. В данных процессах образование клинкера происходит преимущественно за счет реакций в твердой фазе [1, 5]. Особо чистые высокоглиноземистые цементы получают

спеканием во вращающихся печах (в случае многотоннажного производства), а также в туннельных или камерных печах (при среднетоннажном производстве) [6, 7].

Разработка состава и технологии получения особо чистого ВГЦ предполагает проведение исследований процесса синтеза клинкерных минералов, выявление факторов, определяющих условия формирования и температурные области устойчивости целевых фаз CaAl_2O_4 (СА) и CaAl_4O_7 (СА₂), определение технологических и физико-механических характеристик готового продукта [8–13].

Ранее в работе [14] представлены результаты экспериментальных исследований по изучению процессов фазообразования СА и СА₂ из порошковых смесей в интервале температур обжига 1250–1450 °С с изотермической выдержкой 1 и 2 часа. В качестве прекурсоров использованы мел марки М-90 и технический глинозем марки Г-0. Полная трансформация прекурсоров в целевые фазы СА и СА₂ была достигнута после термообработки при 1450 °С с изотермической выдержкой в течении 2 часов, а фактические массовые соотношения этих фаз составили 64 % и 36 % соответственно. Было показано, что процесс фор-

мирования целевых продуктов CA и CA_2 из дисперсных порошков оксида алюминия и карбоната кальция с увеличением температуры и времени изотермической выдержки определяется преимущественно диффузией более подвижных катионов Ca^{2+} , высвобождаемых в процессе деградации фазы $C_{12}A_7$ в области высоких концентраций оксида алюминия.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния некоторых модифицирующих добавок на процессы фазообразования CA и CA_2 при получении высокоглиноземистого клинкера.

Методология. При расчете содержания сырьевых компонентов в шихте исходили из требования получения высокоглиноземистого клинкера с содержанием Al_2O_3 71–72 масс. % и CaO 27–28 масс. %. Данное массовое соотношение в диаграмме состояния системы $CaO - Al_2O_3$ предполагает наличие двух кальций-алюминатных фаз CA и CA_2 [15, 16]. Проектируемый фазовый состав клинкера – 64 масс. % CA и 36 масс. % CA_2 .

В качестве исходных сырьевых материалов использовали мел марки М-90 и технический глинозем марки Г-0. Химический состав исходного сырья представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходного сырья

Наименование материала	Массовая доля, %						
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Другие
Глинозем Г-0	98,60	0,02	0,015	следы	следы	0,10	1,26
Мел М-90	0,10	0,10	0,08	$CaCO_3 - 98,60$		следы	1,12

Более подробная характеристика исходных сырьевых материалов представлена в работе [14].

Как известно, инициаторами образования новых фаз могут выступать вводимые в ограниченном количестве близкие по природе химические вещества в качестве «затравки». Источником веществ-инициаторов фазообразования в нашем исследовании являлся высокоглиноземистый цемент марки НК-СЕМ 72 (далее ВГЦ) с содержанием Al_2O_3 70,50 масс. %. По минералогическому составу ВГЦ представлен двумя фазами: CA и CA_2 . Содержание данных фаз составляет 78,5 и 21,5 масс. % соответственно.

Одним из технологических приемов понижения рабочей температуры фазообразования служит введение добавок, обеспечивающих раннее появление микрорасплавов. Это интенсифицирует диффузию катионов и анионов в зону реакции. В качестве добавки такого типа нами была выбрана борная кислота марки х. ч. [1]. Выбор H_3BO_3 был также обоснован способностью кислоты обеспечивать удаление нежелательных примесей оксида натрия. Na_2O образует с борной кислотой борат натрия с последующей возгонкой этого соединения при температурах выше 1350 °С [17].

Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Ultima IV (Rigaku Япония) с использованием $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), схема съемки Брэгга-Брентано, со скоростью сканирования 2 град/мин в диапазоне углов 2θ от 10 до 70, с шагом сканирования 0,02°. Идентификация пиков проводилась с использованием базы данных PDF-2. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы

PDXL (Rigaku Corporation) с уточнением по методу Ритвельда. Соотношение фаз рассчитывали методом корундовых чисел.

Синтез клинкерных минералов проводили следующим образом. Дозировку сырьевых компонентов и модифицирующих добавок осуществляли весовым методом порционного взвешивания на лабораторных технических весах. Гомогенизацию сырьевой смеси проводили путем перемешивания в барабане лабораторной шаровой мельницы рабочим объемом 2 л в течение 60 мин.

Готовую порошковую смесь увлажняли дистиллированной водой до пастообразного состояния и гомогенизировали при помощи верхнеприводной лопастной мешалки. Далее полученную массу помещали в полипропиленовые формы диаметром 40 мм и высотой ~ 30 мм с последующим виброуплотнением в течение 10–20 сек. Сформованные образцы предварительно выдерживали при комнатной температуре в течение 8 часов, а затем в сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре 120 °С в течение 2 часов.

Высушенные образцы-брикеты помещали в высокотемпературную печь Nabertherm LHT 02/17 на корундовую плиту-подложку и подвергали термообработке по следующему режиму: скорость нагрева 250 °С в час, первая изотермическая выдержка при температуре 900 °С в течение 30 мин с целью обеспечения полного разложения карбоната кальция (мела) до оксида кальция; вторая изотермическая выдержка при заданных максимальных температурах (1250, 1300 и 1350 °С) в течение 1 или 2 часов.

Основная часть. На начальном этапе исследований была проведена оценка влияния добавки

борной кислоты на синтез клинкерных фаз. Для этого были приготовлены образцы с содержанием H_3BO_3 в исходной смеси равным 0,5 и 1,0 масс. % по вышеуказанной методике. Термообработку проводили при 1250, 1300 и 1350 °С с изотермической выдержкой при максимальных температурах в течение 1 и 2 часов.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа. Процессы фазообразования образцов аналогичного состава без добавки борной кислоты подробно описаны в работе [14]. Результаты влияния добавки H_3BO_3 в исходной шихте на процессы фазообразования представлены на рисунках 1, 2, и в таблице 2.

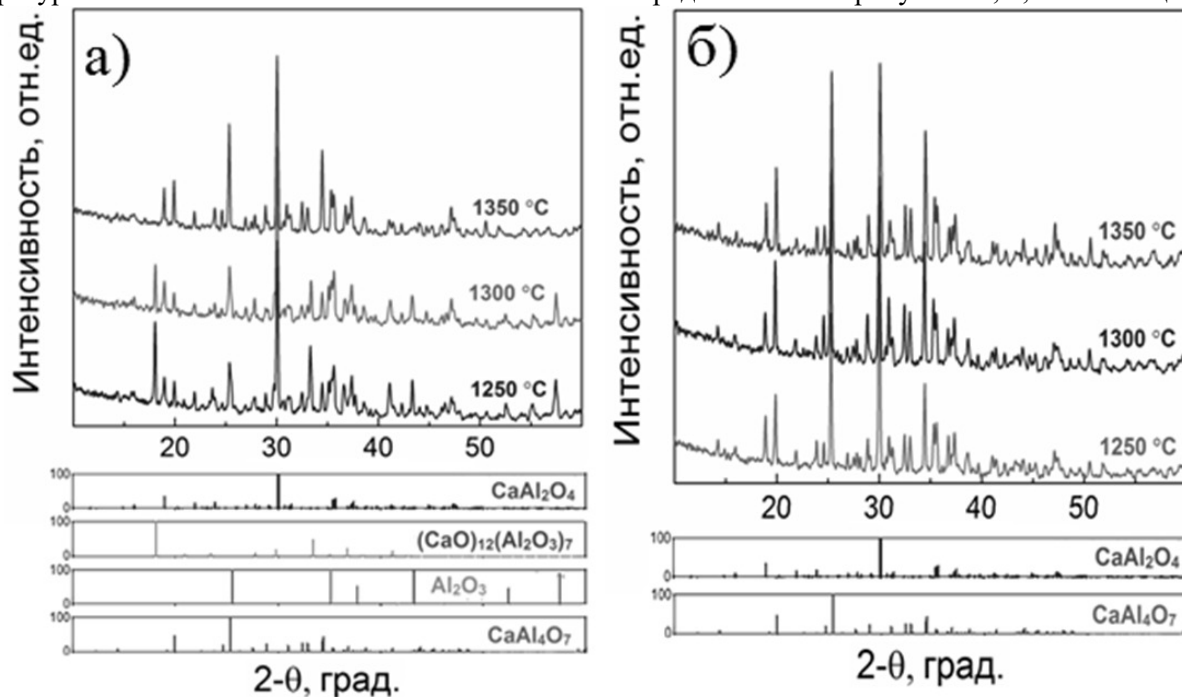


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы термообработанных образцов с добавлением 0,5 масс. % H_3BO_3 , изотермическая выдержка 1 час (а) и 2 часа (б)

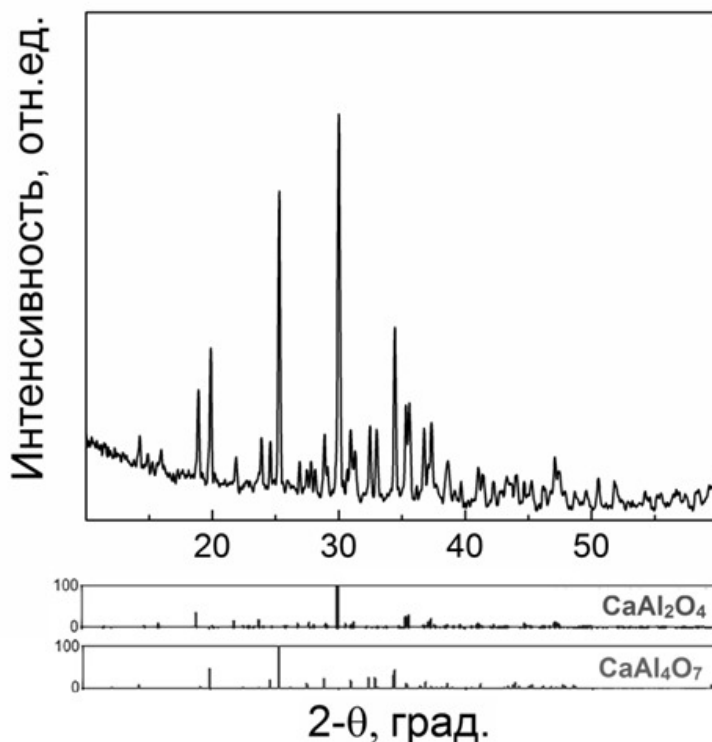


Рис. 2. Порошковые рентгеновские дифрактограмма образца с добавлением 1 масс. % H_3BO_3 , изотермическая выдержка 1 час при 1250 °С

Таблица 2

Влияния режимов и времени термообработки на концентрации фаз в образцах

ω (H_3BO_3), %	Максимальная температура, $^{\circ}\text{C}$	Время изотермической выдержки, ч	Содержание фаз, % масс			
			СА	СА ₂	С ₁₂ А ₇₇	α -Al ₂ O ₃
0,5	1250	1	64,1	13,5	16,2	15,5
		2	76,6	24,4	-	-
	1300	1	54,1	14,1	7,6	14,8
		2	70,7	29,3	-	-
	1350	1	78,8	21,2	-	-
		2	68,7	31,3	-	-
1,0	1250	1	67,7	32,3	-	-
		2	62,1	27,9	-	-
	1300	1	67,6	32,4	-	-
		2	66,3	33,7	-	-
	1350	1	68,0	32,0	-	-
		2	66,0	34,0	-	-

Из данных рисунка 1а и таблицы 2 видно, что после термообработки при 1250 °С с изотермической выдержкой 1 час в образце, содержащем 0,5 % H_3BO_3 , уже присутствуют целевые фазы СА и СА₂, а также α -Al₂O₃ и промежуточная фаза С₁₂А₇₇. Повышение температуры обработки до 1300 °С не приводит к изменению концентрации альфа-оксида алюминия (~15 масс. %), содержание фазы С₁₂А₇₇ снижается с 16 до 8 масс. %. В то же время увеличение продолжительности изотермической выдержки до 2 часов позволяет получать образцы, включающие только две целевые фазы – СА и СА₂, независимо от максимальной температуры обжига (рис. 1б и табл. 2). В случае обжига при 1350 °С содержание фаз СА и СА₂ в клинкере близко к проектному.

Повышение концентрации H_3BO_3 в исходной шихте до 1,0 % позволяет получать образцы, с проектным соотношением СА и СА₂ уже при 1250 °С и продолжительности выдержки 1 час (рис. 2, табл. 2). Дальнейшее увеличение температуры и продолжительности изотермической выдержки не приводят к изменению качественного и количественного фазового составов.

Таким образом, приведенные выше данные подтверждают, что введение борной кислоты смещает процессы фазообразования в низкотемпературную область. По нашему мнению, это объясняется появлением в системе достаточного количества расплава и, как следствие, происходит интенсификация диффузионных процессов.

На следующем этапе исследований была проведена оценка влияния добавки ВГЦ на синтез клинкерных фаз. Ранее были изучены процессы фазообразования СА и СА₂ из порошковых смесей СаСО₃-Al₂O₃ с добавкой ВГЦ 5 % в интервале температур 1250–1450 °С [14]. Согласно полученным данным после обработки при 1300 °С

образцы не содержали заметных количеств оксида кальция, но одновременно происходило снижение содержания оксида алюминия и формирование С₁₂А₇₇. Было показано, что увеличение температуры обработки в диапазоне 1300–1350 °С не приводит к существенному изменению фазового состава образцов.

С учетом вышеизложенного, в настоящем исследовании термообработку порошковых смесей с добавками ВГЦ, равными 5; 7,5 и 10 масс. %, проводили при температуре 1350 °С с выдержкой в течение 1 и 2 часов. Для сравнения использовали эталонный образец без добавки ВГЦ, синтезированный при тех же условиях. Полученные материалы изучали методом рентгенофазового анализа. Так как все образцы имели сопоставимый фазовый состав, то в качестве примера на рисунке 3 приведена порошковая рентгеновская дифрактограмма эталонного образца, согласно которой основными компонентами получаемых клинкеров являются целевые фазы СА и СА₂, а также α -оксид алюминия и С₁₂А₇₇.

Характер изменения фазового состава образцов при различных концентрациях ВГЦ в экспериментальной шихте приведен в таблице 3 и на рисунке 4.

Как следует из таблицы 3, введение ВГЦ оказывает существенное влияние на изменение содержания оксида алюминия при изотермической выдержке 1 час. Содержание α -Al₂O₃ в эталонном образце составляет 32,6 %, а в диапазоне концентраций ВГЦ 5–10 % доля оксида алюминия понижается с 17,4 до 7,2 %. Соответственно наблюдается возрастание содержания моноалюмината кальция с 35,2 % (эталон) до 60,1–68,5 %. Аналогичный характер изменения содержания α -Al₂O₃ отмечается и при увеличении изотермической выдержки до 2 часов.

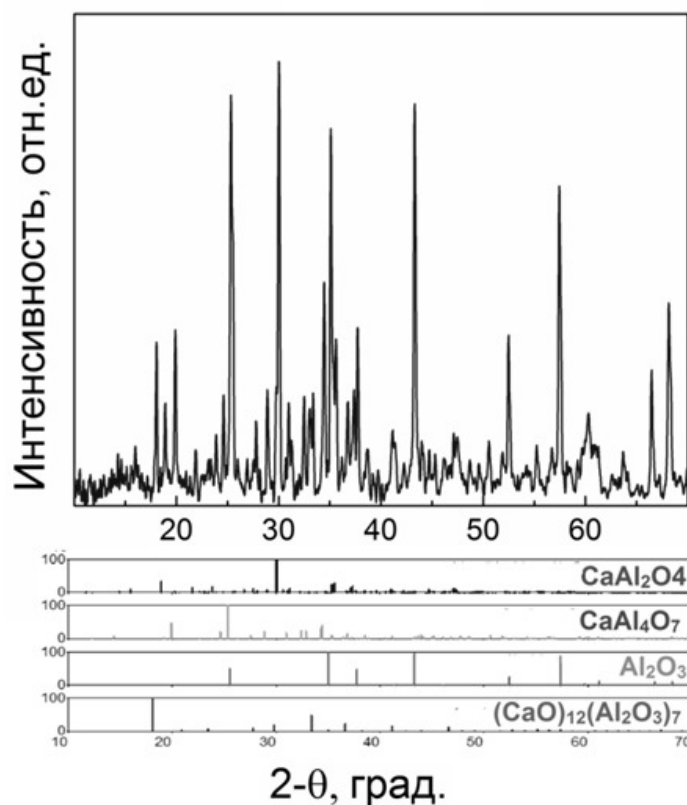


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма эталонного образца, изотермическая выдержка 1 час при 1350 °С

Таблица 3

Влияние концентрации добавок ВГЦ на синтез клинкерных фаз

Время выдержки при 1350 °С, ч		Количество добавки, масс.%			
		Без добавки ВГЦ	5	7,5	10
1	Al ₂ O ₃	32,6	17,4	9,1	7,2
	СА	35,2	60,1	62,5	68,5
	СА ₂	27,1	17,3	21,5	20,2
	C ₁₂ A ₇	5,1	5,6	6,9	4,4
2	Al ₂ O ₃	12,7	15,3	-	4,0
	СА	66,6	57,5	75,1	62,8
	СА ₂	13,7	21,2	22,2	17,2
	C ₁₂ A ₇	8,0	5,9	3,6	17,5

Из рисунка 4 видно, что по мере возрастания доли вводимой добавки ВГЦ также наблюдается ярко выраженная тенденция к повышению суммарного содержания целевых фаз СА и СА₂ при изотермической выдержке 1 час. В случае увеличения продолжительности термообработки до 2 часов подобная зависимость отсутствует. В то же время зафиксирован экстремум суммарной доли СА и СА₂, соответствующий содержанию ВГЦ 7,5 %.

Согласно полученным данным, введение в сырьевую смесь кальций-алюминатных соединений способствует ускорению процессов образования целевых фаз. Это, на наш взгляд, свидетельствует о том, что вводимые кальций-алюминатные добавки могут выступать в качестве центров кристаллизации СА и СА₂.

Выпуск и испытания опытно-промышленных партий высокоглиноземистого клинкера на производственном участке компании ЗАО «ПКФ «НК» (г. Старый Оскол) в целом подтвердили результаты лабораторных экспериментальных исследований. Шихта включала технический глинозем марки Г-0, мел марки М-90 и модифицирующие добавки – 5% ВГЦ и 0,5% Н₃ВО₃. Из шихты готовили брикеты по принятой на предприятии технологии, и обжигали в промышленной камерной печи при 1350°С с выдержкой при максимальной температуре 8 часов. Полученный клинкер подвергали дроблению и тонкому помолу до остатка на сите №008 не более 10% (рис. 5). Усреднённый фазовый состав клинкера – 67% СА и 33%СА₂.

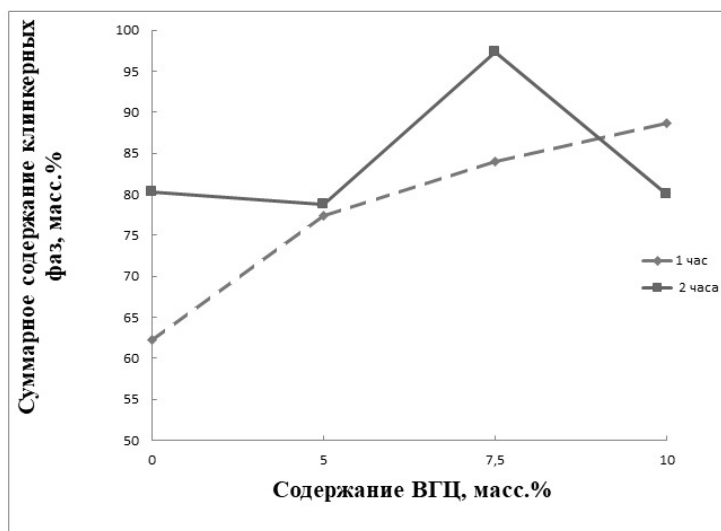


Рис. 4. Зависимость суммарного содержания целевых клинкерных фаз СА и СА₂ от концентрации ВГЦ, изотермическая выдержка 1 и 2 часа при 1350 °С

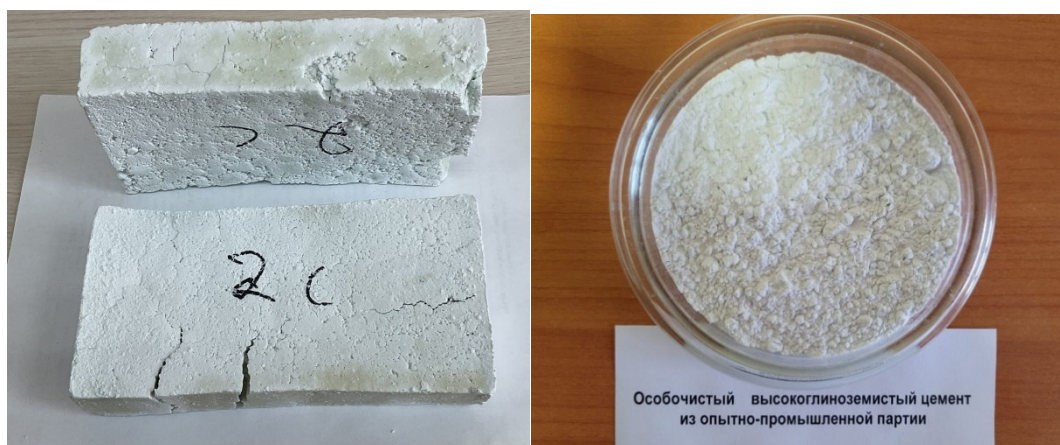


Рис. 5. Опытно-промышленная партия: а – клинкер; б – высокоглиноземистый цемент

Выводы. Установлено, что при введении в шихту 0,5 % H_3BO_3 проектное соотношение фаз СА и СА₂ достигается после термообработки при 1350 °С в течение 2 часов. Увеличение содержания борной кислоты до 1,0 % позволяет получать фазовый состав клинкера, близкий к проектному при 1250 °С и продолжительности выдержки 1 час. Дальнейшее повышение температуры обработки и времени выдержки не приводят к изменению качественного и количественного фазового составов высокоглиноземистого клинкера.

Показано, что введение в шихту добавки ВГЦ оказывает влияние на количественный фазовый состав исследуемых продуктов. Установлена корреляция между количеством вводимого ВГЦ и снижением содержания непрореагировавшего α -оксида алюминия в образцах, термообработанных при 1350 °С в течение 1 часа. Выявлена тенденция к повышению суммарного содержания целевых фаз СА и СА₂ по мере возрастания доли вводимой добавки ВГЦ.

В случае увеличения продолжительности термообработки до 2 часов подобная зависи-

мость отсутствует. Зафиксирован максимум суммарной доли СА и СА₂, соответствующий содержанию ВГЦ 7,5 %.

Проведена опытно-промышленная апробация результатов экспериментальных исследований на производственном участке компании ЗАО «ПКФ «НК» (г. Старый Оскол).

Источник финансирования. Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. №218.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат. 1988. 272 с.
2. Vijayan S.N., Sendhilkumar S. Industrial Applications of Rotary Kiln in Various Sectors // A Review. International Journal of Engineering Innovation & Research. 2014. Vol. 3. Pp. 342–345.
3. Маргишвили А.П., Русакова Г.В., Гвоздева И.А., Алексеев П.А., Кузнецова О.С. Новые низко- и ультранизкоцементные огнеупорные бетоны производства ОАО "Боровичский комбинат огнеупоров" для металлургии и стекольной промышленности // Новые огнеупоры. 2008. №3. С. 121–126.
4. Илякин А.В., Баранов П.А., Поспелова Е.И., Амурзаков А.Н. Новое поколение магнезиальных торкрет-масс ООО "Группа "Магнезит" // Новые огнеупоры. 2008. №7. С. 17.
5. Krivorodov Yu., Samchenko S. Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 687. №2. Pp 1–7.
6. Штиннессен И., Бур А., Кокеджей-Лоренц Р. Высокоочищенный высокоглиноземистый цемент; производство и свойства // Новые огнеупоры. 2003. № 8. С. 22–27.
7. Migal' V.P., Skurikhin V.V., Gershkovich S.I. et al. Production and Equipment High-Alumina Cembor Cements for Low-Cement Refractory Concretes // Refractories and Industrial Ceramics. 2012. Vol. 53. №1. Pp. 4–8. DOI <https://doi.org/10.1007/s11148-012-9452-z>.
8. Zawrah M.F., Shehata A.B, Kishar E.A., Yamani R.N. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications // Comptes Rendus Chimie. 2011. Vol.14. № 6. Pp. 611–618.
9. Park Y.J., Kim Y.J. Effects of crystals structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems // J. Ceram. Int. 2007. 2843.
10. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl_2O_4 : Implications for astronomical environments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68. № 21. Pp. 4485–4503. DOI <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.011>.
11. Iftekhar S., Grins J., Svensson G. et al. Phase formation of CaAl_2O_4 from $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder mixtures // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. Pp. 747–756. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012.
12. Rades S., Hodoroaba V.-D., Salge T., Wirth T., Lobera M.P., Labrador R.H., Natte K., Behnke T., Grossa T., Unger W. E. S. High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles // RSC Advances. 2014. Vol. 91. №4. Pp. 49577–49587. DOI <https://doi.org/10.1039/C4RA05092D>.
13. Bhattacharyya S., Prasad B. Studies on phase formation in high alumina cement by varying manufacturing parameter and effect of those phases in refractory castable. Rourkela. 2013. 66 p.
14. Трубицын М.А., Япрынецев М.Н., Фурда Н.А., Воловичева Н.А., Кузин В.И., Зубашенко Р.В. Влияние режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз в технологии особо чистого высокоглиноземистого цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. Т. 7. № 2. С. 84–93.
15. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase diagram of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system // Ceramics International. 2001. №27. Pp. 25–28.
16. Hai-yan Yu, Yong-pan Tian, Xiaolin Pan, Gan-feng Tu. Mineral transition and formation mechanism of calcium aluminate compounds in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system during high-temperature sintering // International Journal of Minerals Metallurgy and Materials. 2020. Vol. 27. №7. Pp. 925–932. DOI:10.1007/s12613-019-1951-1.
17. Gürel S. B., Altun A. Reactive alumina production for the refractory industry // Powder Technology. 2009. Vol. 196. Pp. 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.007>.

Информация об авторах

Трубицын Михаил Александрович, кандидат технических наук, профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии НИУ «БелГУ». E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85.

Фурда Любовь Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии НИУ «БелГУ». E-mail: furda@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85.

Воловичева Наталья Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии НИУ «БелГУ». E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85.

Япрынецв Максим Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ЦКП «Технологии и материалы НИУ «БелГУ». E-mail: yaprintsev@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85.

Кузин Владислав Игоревич, генеральный директор. ЗАО «ПКФ «НК». Россия, 309515, г. Старый Оскол, пл-ка Монтажная, проезд Ш-6, зд. 1.

Коломыцев Евгений Егорович. Начальник цеха. E-mail: Kolomycev@thmnk.com. ЗАО «ПКФ «НК». Россия, 309515, г. Старый Оскол, пл-ка Монтажная, проезд Ш-6, зд. 1.

Поступила 07.04.2022 г.

© Трубицын М.А., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Япрынецв М.Н., Кузин В.И., Коломыцев Е.Е., 2022

^{1,*}Trubitsin M.A., ¹Furda L.V., ¹Volovicheva N.A., ¹Yapryntsev M.N.,
²Kuzin V.I., ²Kolomytsev E.E.

¹Belgorod National Research University

²ZAO «PKF «NK»

*E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

INFLUENCE OF MODIFYING ADDITIVES ON THE PROCESSES OF SYNTHESIS OF CLINKER MINERALS OF HIGH ALUMINA CEMENT

Abstract. The article presents the results of studying the effect of modifying additives CaAl_2O_4 (CA) and CaAl_4O_7 (CA₂), as well as boric acid on the processes of phase formation of clinker minerals. The calculation of the content of raw materials in the charge is carried out taking into account the production of high-alumina clinker with the participation of Al_2O_3 71–72 wt.% and CaO 27–28 wt.%. In accordance with the state diagram of the CaO– Al_2O_3 system, the mass amount accumulates in two calcium aluminate phases: CA 64 wt.% and CA₂ 36 wt.%. Chalk grade M-90 and commercial alumina grade G-0 are used as feedstock. Heat treatment of powder mixtures with different concentrations of modifying additives is carried out in the temperature range of 1250 - 1350°C with isothermal holding for 1 and 2 hours. It has been established that when 0,5 % H_3BO_3 is introduced into the charge, the design ratio of the CA and CA₂ phases appears after heat treatment at 1350 °C for 2 hours. An increase in the content of boric acid to 1,0 % allows to obtain a phase clinker composition close to the design one at 1250 °C and a holding time of 1 hour. It has been shown that the introduction of HAC additives into the mixture affects the quantitative phase composition of products. A correlation is established between the amount of HAC introduced and the decrease in the content of unreacted α -alumina in samples heat-treated at 1350 °C for 1 hour.

Keywords: calcium monoaluminate, calcium dialuminate, heat treatment, high alumina cement, phase formation, modification, boric acid.

REFERENCES

1. Kuznecova T.V., Talaber J. Alumina cement [Glinozemistyj cement]. M.: Strojizdat, 1988. 272 p. (rus)
2. Vijayan S.N., Sindhikumar S. Industrial Applications of Rotary Kiln in Various Sectors. A Review. International Journal of Engineering Innovation & Research. 2014. Vol. 3. Pp. 342–345.
3. Margishvili A.P., Rusakova G.V., Gvozdeva I.A., Alekssev P.A., Kuznecova O.S. New low- and ultra-low-cement refractory concretes produced by JSC «Borovich Refractory Plant» for metallurgy and glass industry [Novye nizko- i ul'tranizkoementnye ogneupornye betony proizvodstva OAO «Borovichskij kombinat ogneuporov» dlya metallurgii i stekol'noj promyshlennosti]. New refractories. 2008. No 3. Pp. 121–126. (rus)
4. Ilyakin A.V., Baranov P.A., Pospelova E.I., Amurzakov A.N. New generation of magnesia gunning mixes of «Group «Magnezit» [Novoe pokolenie

magnezial'nyh torkret-mass OOO «Gruppa «Magnezit»]. New refractories. 2008. No 7. Pp. 17. (rus)

5. Krivoborodov Yu., Samchenko S. Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 687. No 2. Pp. 1–7.

6. Shtinnessen I., Bur A., Kokedzhej-Lorenc R. High purity high alumina cement; production and properties [Vysokochistyj vysokoglinozemistyj cement; proizvodstvo i svoystva]. New refractories. 2003. No 8. Pp. 22–27. (rus)

7. Migal' V.P., Skurikhin V.V., Gershkovich S.I. et al. Production and Equipment High-Alumina Cembor Cements for Low-Cement Refractory Concretes. Refractories and Industrial Ceramics. 2012. Vol. 53. No 1. Pp. 4–8.

8. Zawrah M.F., Shehata A.B, Kishar E.A., Yamani R.N. Synthesis, hydration and sintering of

calcium aluminate nanopowder for advanced applications. *Comptes Rendus Chimie*. 2011. Vol.14. No 6. Pp. 611–618.

9. Park Y.J., Kim Y.J. Effects of crystals structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems. *J. Ceram. Int.* 2007. P. 2843.

10. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl₂O₄: Implications for astronomical environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68. No 21. Pp. 4485–4503.

11. Iftekhar S., Grins J., Svensson G. et al. Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃-Al₂O₃ powder mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28. Pp. 747–756.

12. Rades S., Hodoroba V.-D., Salge T., Wirth T., Lobera M.P., Labrador R.H., Natte K., Behnke T., Grossa T., Unger W. E. S. High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles. *RSC Advances*. 2014. Vol. 91. No 4. Pp. 49577–49587.

13. Bhattacharyya S., Prasad B. Studies on phase formation in high alumina cement by varying

manufacturing parameter and effect of those phases in refractory castable. Rourkela, 2013. 66 p.

14. Trubicyn M.A., Yaprincev M.N., Furda N.A., Volovicheva N.A., Kuzin V.I., Zubashchenko R.V. Influence of heat treatment modes on the process of synthesis of calcium aluminate phases in the technology of specially pure high aluminum cement [Vliyaniye rezhimov termoobrabotki na process sinteza kal'cij-alyuminatnyh faz v tekhnologii osobo chistogo vysokoglinozemistogo cementa]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2022. Vol. 7. No 2. Pp. 84–93. (rus)

15. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system. *Ceramics International*. 2001. No 27. Pp. 25–28.

16. Hai-yan Yu, Yong-pan Tian, Xiaolin Pan, Gan-feng Tu. Mineral transition and formation mechanism of calcium aluminate compounds in CaO-Al₂O₃-Na₂O system during high-temperature sintering. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*. 2020. Vol. 27. No 7. Pp. 925–932.

17. Gürel S. B., Altun A. Reactive alumina production for the refractory industry. *Powder Technology*. 2009. Vol. 196. Pp. 115–121.

Information about the authors

Trubitsin, Mikhail A. PhD, Professor of the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of the National Research University «BelSU». E-mail: trubitsin@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University. Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85.

Furda, Lyubov V. PhD, Assistant professor of the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of the National Research University «BelSU». E-mail: furda@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University. Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85.

Volovicheva, Natalya A. PhD, Assistant professor of the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of the National Research University «BelSU». E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University. Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85.

Yaprintsev, Maksim N. PhD, researcher of Center «Technologies and materials of the NRU «BelSU». E-mail: yaprintsev@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University. Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85.

Kuzin, Vladislav I. General Director. ZAO «PKF «NK». Russia, 309515, Sary Oskol, f. Montagnaya, Sh-6, 1.

Kolomytsev, Evgeniy E. Head of the industrial department. ZAO «PKF «NK». E-mail: Kolomycew@thmnk.com. Russia, 309515, Sary Oskol, f. Montagnaya, Sh-6, 1.

Received 07.04.2022

Для цитирования:

Трубицын М.А., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Япрынцеv М.Н., Кузин В.И., Коломыцев Е.Е. Влияние модифицирующих добавок на процессы синтеза клинкерных минералов высокоглиноземистого цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 6. С. 94–102. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-6-94-102

For citation:

Trubitsin M.A., Furda L.V., Volovicheva N.A., Yaprincev M.N., Kuzin V.I., Kolomytsev E.E. influence of modifying additives on the processes of synthesis of clinker minerals of high alumina cement. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2022. No. 6. Pp. 94–102. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-6-94-102