УДК 666.9.04 Тип статьи: научная статья EDN QHZOLJ ГРНТИ 61.35.00 DOI 10.62980/2076-0655-2024-108-117 Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАЛЬЦИЕВО-АЛЮМОФЕРРИТОВОГО ЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Борисов И.Н.¹, Новоселов А.Г.¹, Никитина М.А.¹, Мануйлов В.Е.²

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова ²ООО НПО «ТП-ИНЖИНИРИНГ»

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается получение кальциево-алюмоферритового клинкера (цемента) из трехкомпонентной смеси (методом спекания), где 56,2–57,4 мас.% смеси составляют алюмо- и железосодержащие техногенные отходы. Было установлено, что использование техногенных отходов в качестве компонента сырьевой смеси приводит к снижению количества образующихся отходов на 4,9-5,4 %, при получении 300 000 тонн кальциево-алюмоферритового цемента в год. Представлены результаты качественного и количественного рентгенофазового анализа полученных клинкеров, которые свидетельствуют о формировании в качестве основных клинкерных фаз – алюминатов кальция (CA,C₃A,C₁₂A₇), алюмоферрита кальция (Ca₂(Al,Fe)₂O₅) и силиката кальция (α -, β -C₂S) во всех образцах. Клинкерные фазы алюмината и алюмоферрита кальция образуются не в чистом виде, а с внедрением примесных элементов (Mg²⁺, Ti⁴⁺). Определение гидратационной активности КАФЦ показало, что количественное соотношение клинкерных фаз CA: Ca₂(Al,Fe)₂O₅ = 38,8:33,8 (КАФК I) и CA: Ca₂(Al,Fe)₂O₅ = 27,6:23,9 (КАФК II) приводит к росту прочности цементного камня в начальные сроки твердения на 48 и 32 МПа, а в поздние сроки (28 суток) к возрастаю прочности на 28 и 8 МПа, соответственно.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *техногенные материалы, кальциево-алюмоферритовый цемент, фазовый состав, алюминаты кальция, алюмоферрит кальция, энерго- и ресурсосбережение*

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Борисов, И. Н. Синтез и свойства кальциево-алюмоферритового цемента с использованием техногенных материалов / И. Н. Борисов, А. Г. Новоселов, М. А. Никитина, В. Е. Мануйлов // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 2. – С. 108-117.

Type of article - scientific article **OECD** 2.04 Chemical engineering **II** ENGINEERING, CHEMICAL

EDN QHZOLJ DOI 10.62980/2076-0655-2024-108-117

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CALCIUM-ALUMINOFERRITE CEMENT USING MAN-MADE MATERIALS

Borisov I.N.¹, Novoselova A.G.¹, Nikitina M.A.¹, Manuilov V.E.²

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov ²«TP-ENGINEERING» Limited Liability Company

ABSTRACT

The article discusses the production of calcium-aluminoferrite clinker (cement) from a three-component mixture (by sintering), where 56.2-57.4 wt.% of the mixture consists of aluminum– and iron-containing man-made waste. It was found that the use of man-made waste as a component of the raw material mixture leads to a decrease in the amount of waste generated by 4.9-5.4%, based on the production of 300,000 tons of calcium-alumoferrite cement per year. The results of qualitative and quantitative X–ray phase analysis of the clinkers obtained are presented, which indicate the formation of calcium aluminates (CA,C₃A,C₁₂A₇), calcium aluminoferrite(Ca₂(Al,Fe)₂O₅) and calcium silicate (α -, β -C₂S) as the main clinker phases in all samples. Clinker phases of aluminate and calcium aluminoferrite are formed not in pure form, but with the introduction of impurity elements (Mg²⁺, Ti⁴⁺). Determination of the hydration activity of CAFC showed that the quantitative ratio of clinker phases CA:Ca₂(Al,Fe)₂O₅ = 38.8:33.8 (CAFC I) and CA:Ca₂(Al,Fe)₂O₅ = 27.6:23.9 (CAFC II) leads to an increase in the strength of cement stone in the initial periods of hardening by 48 and 32 MPa, and in later periods (28 days) - to an increase in strength by 28 and 8 MPa, respectively.

KEY WORDS: technogenic materials, calcium-alumoferrite cement, phase composition, calcium aluminates, calcium aluminoferrite, energy and resource conservation

FOR CITATION: Borisov, I. N. Synthesis and properties of calcium-aluminoferrite cement using technogenic materials / I. N. Borisov, A. G. Novoselov, M. A. Nikitina, V. E. Manuilov // Technique and technology of silicates. – 2024. Vol. – 31, No-2. – Pp. 108 – 117.

введение

Современный прогресс и развитие технологий неизбежно приводят к появлению вторичных продуктов, и вопрос эффективной и рациональной утилизации становится все более актуальной проблемой [1-2]. За последние годы накопилось огромное количество отходов различного происхождения и с каждым годом количество техногенных отходов увеличивается. Основными источниками образования техногенных отходов являются такие виды экономической деятельности, как добыча полезных ископаемых (уголь и металлические руды) и обрабатывающая промышленность (металлургическая) [3]. Неконтролируемое накопление и неэффективная утилизация этих отходов создают проблему загрязнения окружающей среды и вносят разрушительный вклад в баланс природных ресурсов.

Стремление к экологически устойчивому развитию и постоянный поиск современных направлений утилизации техногенных отходов привели к появлению новых энергои ресурсосберегающих способов, которые заключаются в использовании техногенных отходов при производстве цементов специального назначения. Опыт использования данного метода при производстве общестроительного портландцемента показал, что это не только технологически и экологически обоснованный подход, но и экономически выгодный [4-13].

Специальные цементы выполняют важные функции в различных отраслях строительства и промышленности. Они обладают уникальными свойствами, которые позволяют решать специфические задачи, требующие особой точности и надежности [14-17].

Одной из основных областей применения специальных цементов является строительство подземных сооружений. Их прочность, устойчивость к агрессивным средам и возможность создания водонепроницаемых соединений делают специальные цементы идеальным решением для строительства туннелей, подземных парковок, хранилищ и других подземных объектов [14, 16, 18].

Специальные цементы, полученные на основе техногенных материалов, представляют собой инновационный и экологически безопасный материал, который обладает уникальными свойствами и широким спектром применения. Они производятся путем переработки отходов промышленного производства, таких как шлак, зола и другие материалы, которые ранее считались непригодными для использования. Технология переработки этих материалов позволяет получить высококачественный и стабильный продукт, который может даже превзойти по своим характеристикам рядовой вид цемента [19-24].

Таким образом, специальные цементы, полученные из техногенных материалов, являются передовым и перспективным решением в области строительной индустрии. Благодаря своим уникальным свойствам и решениям экологических вопросов, они способны не только повысить качество и надежность конструкций, но и сделать окружающую среду более устойчивой и безопасной.

Цель данной исследовательской работы было получение кальциево-алюмоферритового цемента из трехкомпонентной смеси (методом спекания), где основную часть составляют алюмосодержащий и железосодержащие отходы металлургической промышленности. Рассмотреть влияние задаваемого кальциево-алюмоферритового модуля (KAFm) на процесс формирования основного

INTRODUCTION

Modern progress and technological development inevitably lead to the appearance of secondary products, and the issue of efficient and rational disposal is becoming an increasingly urgent problem [1-2]. In recent years, a huge amount of waste of various origins has accumulated and every year the number of man-made waste increases. The main sources of technogenic waste generation are such types of economic activities as mining (coal and metal ores) and manufacturing (metallurgical) [3]. The uncontrolled accumulation and inefficient disposal of these wastes create a problem of environmental pollution and make a destructive contribution to the balance of natural resources.

The desire for environmentally sustainable development and the constant search for modern directions for the disposal of man-made waste have led to the emergence of new energy and resource-saving methods, which consist in the use of man-made waste in the production of specialpurpose cements. The experience of using this method in the production of general-purpose Portland cement has shown that this is not only a technologically and environmentally sound approach, but also economically beneficial [4-13].

Special cements perform important functions in various sectors of construction and industry. They have unique properties that make it possible to solve specific tasks that require special precision and reliability [14-17]..

One of the main areas of application of special cements is the construction of underground structures. Their strength, resistance to aggressive environments and the ability to create waterproof joints make special cements an ideal solution for the construction of tunnels, underground parking lots, storage facilities and other underground facilities. [14, 16, 18].

Special cements produced on the basis of artificial materials are an innovative and environmentally friendly material with unique properties and a wide range of applications. They are produced by recycling industrial waste such as slag, ash and other materials that were previously considered unusable. The technology of processing these materials makes it possible to obtain a high-quality and stable product, which in its characteristics may even surpass an ordinary type of cement [19-24].

Thus, special cements obtained from man-made materials are an advanced and promising solution in the field of the construction industry. Due to their unique properties and solutions to environmental issues, they are able not only to improve the quality and reliability of structures, but also to make the environment more sustainable and safer.

The purpose of this research work was to obtain calcium-alumoferrite cement (CAFC) from a three-component mixture (by sintering), where the main part consists of aluminum containing and iron-containing waste from the metallurgical industry. To consider the influence of the specified calcium-alumoferrite module (CAFm) on the фазового состава и прочностные характеристики конечного продукта.

Материалы и методы

В качестве исходных компонентов исследования были использованы техногенные материалы - алюмосодержащий отход («Ключевская обогатительная фабрика»), отход конвертерного (Череповецкий металлургический комбинат ПАО «Северсталь») и агломерационного производства (ПАО «Тулачермет»), а также природный компонент – известняк (ООО «Михайловский карьер»).

Химический анализ (таблица 1) проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900 WorkStation, рентгенофазовый анализ на ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific в диапазоне углов двойного отражения $204...56^{\circ}$.

formation of the basic phase composition and strength characteristics of the final product.

Materials and methods

Technogenic materials were used as the initial components of the study - aluminum-containing waste (Klyuchevskaya Concentrating Plant), waste from converter (Cherepovets Metallurgical Combine of PJSC Severstal) and agglomeration production (PJSC Tulachermet), as well as a natural component – limestone (LLC Mikhailovsky Quarry).

Chemical analysis (Table 1) was performed using an ARL 9900 WorkStation X-ray fluorescence spectrometer, X-ray phase analysis on ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific in the range of double reflection angles $2\theta 4...56^{\circ}$.

Компоненты Component	Содержание оксидов, % Oxide content, %									
	П.п.п. Losses	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O	Others
Алюмосодержаший отход АСW	0,7	4,0	68,7	0,7	9,5	4,4	11,6	-	0,2	0,2
Отход конверторного производства WCP	7,5	3,3	1,3	68,4	14,9	2,5	0,1	0,9	1,1	-
Отход агломерацион- ного производства WAP	11,0	8,0	1,3	65,8	10,8	1,5	-	1,2	0,4	-
Известняк Limestone	43,6	0,1	0,1	0,1	55,5	0,6	-	-	-	-

ТАБЛИЦА 1 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ Table 1 Chemical composition of raw materials

Согласно, рентгенофазовому анализу минералогический состав сырьевых материалов был представлен: алюмосодержаший отход (ACW) мелилитом $(Ca_2(Al,Mg,Si,Fe)Si_2O_7),$ магнезиальной шпинелью (MgAl₂O₄), гидратом геленита (Ca₂Al₂SiO₇H₂O), а также следами рутила (TiO₂); отход конвертерного производства (WCP) - вюститом (FeO), элементарной формой железа (Fe), а также кальцитом (CaCO₃); отход агломерационного производства (WAP) -гематитом (Fe₂O₃), магнетитом (Fe₃O₄), элементарной формой железа (Fe), а также следами кальцита (CaCO₃) и β-кварца (SiO₂); известняк (L) основным минералом - кальцитом (CaCO₃).

При использовании техногенных отходов в смесь вводятся, как основные оксиды для образования алюминатной и алюмоферритной фаз (мас.%) – Al_2O_3 (68,7) и Fe₂O₃ (65,0-68,4), а также нежелательные оксиды, например SiO₂ (3,3-8,0), MgO (1,5-4,4) и TiO₂ (11,6). В фазовом составе отходов конвертерного и агломерационного производства были выявлены различные модификации оксида железа FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄, а также элементарная форма железа (Fe).

Для оценки и проектирования фазового состава кальциево-алюмоферритового цемента в результате анализа термодинамической системы CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ и ранее протестированного параметра качества портландцемента – KH (или LSF) был предложен кальциево-алюмоферритовый модуль (CAF_m). Модуль был

According to the X-ray phase analysis, the mineralogical composition of the raw materials was represented by: aluminum-containing waste (ACW) - melilite (Ca₂(Al,Mg,Si,Fe)Si₂O₇), magnesia spinel (MgAl₂O₄), gelenite hydrate (Ca₂Al₂SiO₇H₂O), as well as traces of rutile (TiO₂); waste from converter production (WCP) - wustite (FeO), an elementary form of iron (Fe), as well as calcite (CaCO₃); waste from agglomeration production (WAP) - hematite (Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), an elementary form of iron (Fe), as well as traces of calcite (CaCO₃); limestone (L) is the main mineral - calcite (CaCO₃).

When using man-made waste, the main oxides are introduced into the mixture to form the aluminoferrite phase (wt.%) - Al₂O₃ (68.7) and Fe₂O₃ (65.0-68.4), as well as undesirable oxides, for example SiO₂ (3.3-8.0), MgO (1.5-4.4) and TiO₂ (11.6).

Various modifications of FeO, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 iron, as well as elemental iron (Fe), have been identified in the phase composition of waste from converter and agglomeration production.

To evaluate and design the phase composition of calcium–aluminoferrite cement, as a result of the analysis of the thermodynamic system CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ and the previously tested quality parameter of Portland cement – LSF, a calcium–aluminoferrite module (CAFm) was proposed. The module was edited according to the phases that редактирован, согласно фазам, которые могут образовываться при синтезе кальциево – алюмоферритового клинкера, например CA, C₄AF, C₂AS и др. Расчетный фазовый состав КАФК представлен в таблице 2. can be formed during the synthesis of calcium – aluminoferrite clinker, for example, CA, C₄AF, C₂AS and etc. The calculated phase composition of CAFC is presented in Table 2.

ТАБЛИЦА 2 РАСЧЕТНЫЙ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАФК Table 2 Calculated phase composition CAFC

Идентификатор образца	Содержание клинкерных фаз, % Content of clinker phases, %						
Sample ID	CA	C ₄ AF	C ₂ AS	Others			
КАФК І САFC І	31,6	46,0	12,7	9,6			
КАФК II САFС II	28,3	45,2	17,3	9,2			

Компонентный состав сырьевых смесей был рассчитан с использованием программы MS Excel, а регулирование соотношений сырьевых материалов в смеси осуществлялось по численному значению показателей качества CAFm=0,55 и глиноземистому модулю p=2,3.

Для исследования были приготовлены две сырьевые смеси – смесь А и смесь Б, химический и компонентный состав сырьевых смесей приведены в таблице 3-4. The component composition of the raw materials mixtures was calculated using the MS Excel program, and the regulation of the ratios of raw materials in the mixture was carried out according to the numerical value of the quality indicators CAFm = 0.55 and the alumina modulus p = 2.3.

Two raw materials mixtures were prepared for the study – mixture A and mixture B, the chemical and component composition of the raw materials mixtures are shown in Table 3-4.

ТАБЛИЦА З ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ Table 3 Chemical composition of raw materials mixtures

Идентификатор образца Sample ID	Содержание оксидов, % Oxide content, %									
	П.п.п. Losses	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O	Others
Сырьевая смесь А Mixture A	20,2	2,2	27,8	12,1	30,0	2,5	4,7	0,2	0,3	0,1
Сырьевая смесь Б Mixture B	21,3	3,0	26,9	11,7	29,9	2,3	4,5	0,2	0,2	0,1

ТАБЛИЦА 4 КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ

Table 4 Component composition of raw mixtures

Hannahunanan afarana	Содержание сырьевых материалов, % Content of raw materials, %						
Sample ID	Известняк Limestone	Алюмосодержаший от- ход АСW	Отход конверторного производства WCP	Отход агломерацион- ного производства WAP			
Сырьевая смесь А Mixture A	42,6	40,1	17,3	-			
Сырьевая смесь Б Mixture B	43,8	38,8	-	17,4			

Из таблицы видно, что соотношение CaO : Al₂O₃ составляет 1:1,08 (смесь A) и 1:1,11 (смесь Б), соотношение Al₂O₃:Fe₂O₃ для двух смесей составляет 2,3:1, количество Fe₂O₃ в смесях составляет 12,1/11,7 (мас. %). Содержание оксида кремния в смеси A (мас.%) -2,2, MgO-2,5, TiO₂-4,7, в смеси Б (мас.%) SiO₂-3,0, MgO-2,3 и TiO₂-4,5.

Для получения кальциево–алюмоферритовой смеси сырье предварительно высушивали при температуре 100 (±5)°С, время сушки 24 часа, измельчали до содержания фракции ≤ 80 мкм - 95(±2%). После смешивания и гомогенизации компонентов были получены образцы в виде цилиндрических таблеток массой навески 15 г, Ø 30 мм, h 10 мм.

The table shows that the ratio of CaO:Al₂O₃ is 1:1.08 (mixture A) and 1:1.11 (mixture B), the ratio of Al₂O₃:Fe₂O₃ for two mixtures is 2.3:1, the amount of Fe₂O₃ in the mixtures is 12.1/11.7 (wt. %). The content of silicon oxide in the mixture A (wt.%) -2.2, MgO-2.5, TiO₂-4.7, in the mixture B (wt.%) SiO₂-3.0, MgO-2.3 and TiO₂-4.5.

To obtain a calcium–alumoferrite mixture, the raw materials were pre-dried at a temperature of 100 (\pm 5) ° C, the drying time was 24 hours, and crushed to a fraction content of \leq 80 microns - 95 (\pm 2%). After mixing and homogenizing the components, samples were obtained in the form of cylindrical tablets weighing 15 g, diameter Ø 30 mm, h 10 mm. Термообработку проводили в лабораторной печи с нагревателями из карбида кремния при температуре 1290 (±5)°С, без выдержки, с резким охлаждением.

Качественный и количественный анализ фазового состава полученных кальциево–алюмоферритовых клинкеров проводили с использованием программ Match!3 и Crystallographica Search-Match.

Для получения кальциево–алюмоферритового цемента клинкер (без добавления гипсового камня) измельчали в лабораторной шаровой мельнице до содержания фракции ≤ 80 мкм - $98(\pm 2\%)$.

Прочность на сжатие определяли путем физико-механических испытаний образцов цементного камня в виде небольших кубических образцов с водоцементным отношением (В/Ц=0,25), размером граней 1,41x1,41x1,41 см в течение периода твердения цемента 6 часов, 1 и 28 суток. Условия хранения и проведения испытаний образцов цемента, соответствуют ГОСТ 969-2019.

Эксперименты и обсуждение результатов

Фазовый состав кальциево – алюмоферритового цемента

Рентгенофазовый анализ КАФК представлен на рисунке 1. При помощи программы Match!3 был рассчитан фазовый состав синтезированного КАФК (таблица 5)

РИСУНОК 1

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАЛЬЦИЕВО-АЛЮМОФЕРРИТОВОГО КЛИНКЕРА

Figure 1

Phase composition of calcium – alumoferrite clinker

The heat treatment was carried out in a laboratory furnace with silicon carbide heaters at a temperature of 1290 (\pm 5) ° C, without exposure, with abrupt cooling.

Qualitative and quantitative analysis of the phase composition of the obtained calcium–aluminoferrite clinkers was carried out using programs Match!3 and Crystallographica Search-Match.

To obtain calcium–aluminoferrite cement, clinker (without the addition of gypsum stone) was crushed in a laboratory ball mill to a fraction content of ≤ 80 microns - 98 ($\pm 2\%$).

Compressive strength was determined by physico–mechanical tests of cement stone samples in the form of small cubic samples with a water-cement ratio (V/C = 0.25), with a face size of $1.41 \times 1.41 \times 1.41$ cm during the cement hardening period of 6 hours, 1 and 28 days. The conditions of storage and testing of cement samples comply with GOST 969-2019.

Experiments and discussion of the results

Phase composition of calcium – aluminoferrite cement

The X-ray phase analysis of CAFC is shown in Figure 1. With the help of the program Match!3 the phase composition of the synthesized CAFC was calculated (Table 5).



ТАБЛИЦА 5 ФАКТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАЛЬЦИЕВО-АЛЮМОФЕРРИТОВОГО КЛИНКЕРА

Table 5 The actual phase composition of calcium-aluminoferrite clinker

Идентификатор образца	Содержание клинкерных фаз, % Content of clinker phases, %							
Sample ID	СА	C2(Al,Fe)2O5	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₂ A ₇			
КАФК I CAFC I	38,8	33,8	21,5	-	5,9			
КАФК II САFС II	27,6	23,9	23,4	18,5	7,7			

Как видно на рисунке 1, основным фазами кальциевоалюмоферритовых клинкеров (КАФК I, КАФК II) являются алюминаты кальция СА (d = 2,963-2,973Å), C₁₂A₇(d =4,901-4,912 Å) и C₃A (d = 2,692; 1,905 Å), алюмоферрит кальция C₂(Al,Fe)₂O₅ (d = 7,278-7,302; 2,692-2,695; 2,646-2,658; 1,926-1,929 Å) и силикат кальция C₂S (d = 2,870-2,881; 2,197-2,221 Å).

Образованная фаза алюмоферрита кальция относится к непрерывному ряду твердых растворов с общей формулой $C_2(Al,Fe)_2O_5$. Для КАФК I характерна химическая формула соединения - $C_2Al_{0.55}Fe_{1.45}O_5$, для состава КАФК II - $C_2Al_{0.866}Fe_{1.134}O_5$. Данное уточнение определяли при помощи программы Match!3. Относительное содержание фазы $C_2(Al, Fe)_2O_5$ в КАФК I на 17,7% выше, по сравнению с КАФК II.

Особенностью двух клинкеров является образование в КАФК II фазы С₃А. Данный факт подтверждается тем, что на рентгенограмме (рис. 1, Б) межплоскостной максимум фазы С₃А (d = 2,692 Å) перекрывается с межплоскостным максимумом алюмоферрита кальция в пробе КАФК II Присутствие фазы С₃А в КАФК II, подтверждается (рис. 2) сопутствующим отражением фазы d = 1,905 Å (угол двойного отражения 47°). В КАФК I межплоскостной максимум d = 1,929 Å находится в области двойного угла отражения 47° и относится к непрерывному ряду твердых растворов С₂(Al,Fe)₂O₅.

Алюминатная фаза – моноалюминат кальция (СА) соответствует, проектной фазе в модуле $CAF_m = 0,55$. Известно [25,26], что при соотношении оксидов CaO:Al₂O₃ = 1:1 в клинкере могут присутствовать фазы CA, C₃A и C₁₂A₇, и последовательность их образования имеет вид CA-C₁₂A₇-C₃A (в порядке возрастания).

В нашей работе фазы CA-C₁₂A₇ наблюдаются в обоих клинкерах. А фаза C₃A только в образце КАФК II. Относительное содержание CA (d = 2,97 A) (рис.2) у КАФК I на 42,4% выше, чем у КАФК II. Относительное количество фаз определяли по показателю интенсивности (ипм/сек) основных фаз - CA и C₂(Al,Fe)₂O₅ (рис.3).

Стоит отметить, что проведенный качественный рентгенофазовый анализ подтверждает фактический фазовый состав кальциево-алюмоферритового клинкера приведенный в таблице 5.

Из литературных данных известно [25-27], что в присутствии оксида кремния в системе CaO-Al₂O₃ происходит образование соединения геленит (C₂AS), при синтезе КАФК данное соединение не идентифицируется. В качестве силикатной фазы наблюдается наличие C₂S в двух модификациях: в КАФК I – предположительно α -C₂S и β -C₂S, а в пробе КАФК II - только β -C₂S. В обоих клинкерах свободный CaO отсутствует, следовательно, физико-химические процессы фазообразования завершены. As can be seen in Figure 1, the main phases of calciumaluminoferrite clinker are calcium aluminates CA (d = 2,963-2,973Å), C₁₂A₇ (d = 4,901-4,912Å) and C₃A (d = 2,692; 1,905Å), calcium aluminoferrite C₂(Al,Fe)₂O₅ (d = 7,278-7,302; 2,692-2,695; 2,646-2,658; 1,926-1,929Å) and calcium silicate C₂S (d = 2,870-2,881; 2,197-2,221Å).

The formed phase of calcium aluminoferrite belongs to a continuous series of solid solutions with the general formula C₂(Al,Fe)₂O₅. CAFC I is characterized by the chemical formula of the compound - C₂Al_{0.55}Fe_{1.45}O₅, for the composition of CAFC II - C₂Al_{0.866}Fe_{1.134}O₅. This clarification was determined using the program Match!3. The relative content of phase C₂(Al, Fe)₂O₅ in CAFC I is 17.7% higher than in CAFC II.

A feature of the two clinkers is the formation of phase C₃A in CAFC II, compared to CAFC I. This fact is confirmed by the fact that on the X-ray (Fig. 1, B) the interplane maximum of phase C₃A (d = 2.692 Å) overlaps with the interplane maximum of calcium aluminoferrite in the CAFC II sample, the presence of phase C₃A in CAFC II is confirmed (Fig. 2) by the concomitant reflection of phase d = 1.905 Å (angle of double reflections of 47°). In CAFC I, the interplane maximum d = 1.929 Å is located in the region of the double reflection angle of 47° and belongs to a continuous series of solid solutions of C₂(Al,Fe)₂O₅.

The aluminate phase – calcium monoaluminate (CA) corresponds to the design phase in the CAF_m module = 0.55. It is known [25,26] that with the ratio of CaO:Al₂O₃ oxides = 1:1, phases CA, C₃A and C₁₂A₇ may be present in clinker, and the sequence of their formation has the form CA-C₁₂A₇-C₃A (in ascending order).

In our work, CA- $C_{12}A_7$ phases are observed in both clinkers. And the C₃A phase is only in the CAFC II sample. The relative content of CA (d = 2.97 A) (Fig.2) CAFC I is 42.4% higher than CAFC II. The relative number of phases was determined by the intensity index (imp/sec) of the main phases - CA and C₂(Al,Fe)₂O₅ (Fig.3).

It is worth noting that the qualitative X-ray phase analysis carried out confirms the actual phase composition of the calcium-alumoferrite clinker shown in Table 5.

It is known from the literature [25-27] that in the presence of silicon oxide in the CaO-Al₂O₃ system, the formation of the gelenite compound (C₂AS) occurs, this compound is not identified during the synthesis of CAFC. As a silicate phase, the presence of C₂S is observed in two modifications: in CAFC I – presumably α -C₂S and β -C₂S, and in the CAFC II sample - only β -C₂S. There is no free CaO in both clinkers, therefore, the physico–chemical processes of phase formation are completed.



Гидратационные свойства кальциево–алюмоферритового цемента

На диаграмме (рис.4) изображены показатели прочности на сжатие полученного кальциево–алюмоферритового цемента в возрасте твердения 6 часов, 1 и 28 сутках (без ввода гипсового камня).

В возрасте 6 часов прочность на сжатие КАФК II составляла 12 МПа (состав сырьевой смеси: известнякалюмосодержащий шлак – отход агломерационного производства), образец КАФК I к 6 часам находился в пластичном состоянии и не мог использоваться для физикомеханических испытаний.

Прочность на ранних стадиях цемента КАФК II обеспечивалась наличием в составе фаз $C_{12}A_7$ и C_3A , которые обладают свойствами быстрого схватывания и повышенной прочности [26]. В возрасте 1 суток прочность КАФК I возрастает на 8,3% (48 МПа) относительно КАФК II. Это связано с тем фактом, что КАФК I имеет высокое содержание фазы СА (38,8%), по сравнению с КАФК II (27,6%).

Увеличение прочности при сжатии к 28-суточному возрасту наблюдается у обоих цементов. Прочность

Hydration properties of calcium–aluminoferrite cement

The diagram (Fig.4) shows the compressive strength of the resulting calcium–alumoferrite cement at the hardening age of 6 hours, 1 and 28 days (without the introduction of gypsum).

At the age of 6 hours, the compressive strength of CAFC II was 12 MPa (the composition of the raw material mixture: limestone-aluminum–containing slag - waste from agglomeration production), the CAFC I sample was in a plastic state by 6 o'clock and could not be used for physico-mechanical tests.

The strength in the early stages of CAFC II cement was ensured by the presence of phases $C_{12}A_7$ and C_3A in the composition, which have properties of fast setting and increased strength [20]. At the age of 1 day, the strength of CAFC I increases by 8.3% (48 MPa) relative to CAFC II. This is due to the fact that CAFC I has a high CA phase content (38.8%), compared to CAFC II (27.6%).

An increase in compressive strength by the age of 28 days is observed in both cements. The strength of CAFC I is 78

cements (alumina) [26,27].

(52 MPa).

КАФК I составляет 78 МПа, что на 31,6 % выше по сравнению с прочностью КАФК II (52 МПа).

Важно отметить, что к 28 суткам не наблюдается снижения прочности, как, например, у кальциево-алюминатных цементов (глиноземистых) [26,27].

РИСУНОК 4

ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ КАЛЬЦИ-ЕВО-АЛЮМОФЕРРИТОВОГО ЦЕМЕНТА

Figure 4

Compressive strength of calcium-aluminoferrite cement



MPa, which is 31.6% higher than the strength of CAFC II

decrease in strength, as, for example, in calcium-aluminate

It is important to note that by the 28th day there is no

Заключение

1. Состав рекомендуемой смеси: известняк (42,6%) – алюмосодержащий отход (40,1%) - отход конвертерного производства (17,3%). Лабораторные условия синтеза - температура 1290 (±5)°С, без выдержки, с резким охлаждением. На основе указанного состава и рекомендуемых лабораторных условий возможно эффективное получение кальциево-алюмоферритовых цементов из техногенных отходов.

2. Разработанный показатель качества кальциево– алюмоферритового цемента - модуль САFm может быть использован при расчетах сырьевой смеси с численным значением САFm равным 0,55.

3. На прочность при сжатии КАФК влияет состав и количественное содержание основных фаз - СА и $C_2(Al,Fe)_2O_5$, а также наличие второстепенных фаз, например, C_2S .

4. Кальциево–алюмоферритовый цемент можно использовать в качестве ремонтного состава при работе, например, в агрессивных средах, где коррозия активно воздействует на изделие.

5. Расход сырьевой смеси А для производства 1 тонны кальциево–алюмоферритового клинкера (КАФК) составляет 1250 кг и 1270 кг смеси Б, из которых 56,2 - 57,4 % (масс.) составляют техногенные отходы.

6. Использование техногенных отходов в производстве кальциево-алюмоферритового цемента не только позволит снизить негативное влияние на окружающую среду, но и сократить количество образующихся отходов на 4,9-5,4 % при получении 300 тыс. тонн кальциевоалюмоферритового клинкера в год.

Литература:

1. Дегель Р., Фрелинг К., Хансман Т. [и др.]. Концепция безотходного металлургического производства //Черные металлы. – 2016. № 4. – С. 40-49.

2. Новые пути использования отходов металлургической и энергетической промышленности в технологии вяжущих / М.А.

Conclusions

1. The composition of the recommended mixture: limestone (42.6%) – aluminum-containing waste (40.1%) - waste from converter production (17.3%). Laboratory conditions of synthesis - temperature 1290 (\pm 5) °C, without exposure, with rapid cooling. Based on the specified composition and recommended laboratory conditions, it is possible to effectively obtain calcium-alumoferrite cements from man-made waste.

2. The developed indicator of the quality of calcium–aluminoferrite cement - the CAFm module can be used in the calculations of a raw material mixture with a numerical value of CAFm equal to 0.55.

3. The compressive strength of CAFC is influenced by the composition and quantitative content of the main phases - CA and $C_2(Al,Fe)_2O_5$, as well as the presence of secondary phases, for example, C_2S .

4. Calcium–alumoferrite cement can be used as a repair compound when working, for example, in aggressive environments where corrosion actively affects the product.

5. The consumption of the raw material mixture A for the production of 1 ton of calcium–alumoferrite clinker (KAFK) is 1250 kg and 1270 kg of mixture B, of which 56.2 - 57.4% by weight are man-made waste.

6. The use of man-made waste in the production of calcium-alumoferrite cement will not only reduce the negative impact on the environment, but also reduces the amount of waste generated by 4.9-5.4% when producing 300 thousand tons of calcium-alumoferrite clinker per year.

References:

1. Degel R., Freling K., Hansmann T., etc. The concept of waste-free metallurgical production // *Ferrous metals.* – 2016. Vol. 4. – Pp. 40-49.

2. Novye puti ispol'zovaniya othodov metallurgicheskoy i energeticheskoy promyshlennosti v tehnologii vyazhuschih / Суханов, С.Н. Ефимов, Н.Н. Долгополов [и др.] // Строительные материалы. – 1991. – № 7. – С. 22–23.

3. Официальный сайт Росстат <u>https://rosstat.gov.ru/</u>

4. Liew K.M., Sojobi A.O., Zhang L.W. Green concrete: Prospects and challenges. Construction and Building Materials. - 2017. Vol. 156. - Pp. 1063-1095.

5. Tamanna K., Raman S., Jamil M., Hamid R. Utilization of wood waste ash in construction technology: A review. Construction and Building Materials. – 2020. Vol. 237. 117654.

6. Zulkernain N.H., Gani P., Chuck Chuan N., Uvarajan T. Utilisation of plastic waste as aggregate in construction materials: A review. Construction and Building Materials. – 2021. Vol. 296. 123669.

7. Poudyal L., Adhikari K. Environmental sustainability in cement industry: An integrated approach for green and economical cement production. Resources, Environment and Sustainability. – 2021. Vol. 4. 100024.

8. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. Journal of Hazardous Materials. – 2008. Vol. 152. - Pp. 805-811.

9. Перфилов В. А. Утилизация промышленных отходов для повышения экологической безопасности окружающей среды // Юг России: экология, развитие. – 2016. – Т. 11, № 2. – С. 205-212.

10. Томашевский В. А. Перспективы использования отходов ПАО «Северсталь» в цементной промышленности // Инициативы молодых - науке и производству: Сборник статей IV Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и студентов, 30 ноября 2022 года. – Пенза, 2022. – С. 515-516.

11. Классен В. К., Долгова Е. П., Морозова И. А., Долгов В. М. Производство цемента на основе техногенных материалов Белгородской области // Наукоемкие технологии и инновации, 09–10 октября 2014 г. – Белгород, 2014. – С. 112-117.

12. Крутилин А. А., Крапчетова Т. В., Инькова Н. А., Пахомова О. К. Использование ферритно-кальциевого шлака в качестве железосодержащего компонента при производстве портландцементного клинкера // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – Т. 23, № 5. – С. 118-126. – DOI 10.31675/1607-1859-2021-23-5-118-126.

13. Борисов И. Н., Мануйлов В. Е. Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента при комплексном использовании техногенных материалов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2009. – № 6(12). – С. 50-58.

14. Кривобородов Ю.Р. Специальные цементы: разновидности, свойства и применение // Техника и технология силикатов. 2023. Т. 30. № 1. С. 84 – 91

15. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе./ Самченко С. В.; Федеральное агентство по образованию, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Издательский центр М. 2004. 120 с.

16. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Химия, состав и свойства специальных цементов /В сборнике: Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. материалы научно-практической конференции. Томский политехнический университет (ТПУ). 2000. С. 96-98.

17. Самченко С.В., Зорин Д.А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов // Техника и технология силикатов. 2006. Т. 13. № 2. С. 2-7.

18. Самченко С.В., Коршунов А.В., Зорин Д.А., Тоболев П.Д. Физико-механические и деформационные характеристики полиминеральных вяжущих композиций на основе сульфоалюмоферритов кальция // Техника и технология силикатов. – 2023. – Т.30, № 3. – С. 230-240. <u>https://tsilicates.ru/2023_tts3</u>

19. Isteri V., Ohenoja K., Hanein T., Kinoshita H., Kletti H., Rößler C., Tanskanen P., Illikainen M., Fabritius T. Ferritic calcium sulfoaluminate belite cement from metallurgical industry residues and phosphogypsum: Clinker production, scale-up, and microstructural characterization. *Cement and Concrete Research.* – 2022. Vol. 154. 106715. M.A. Suhanov, S.N. Efimov, N.N. Dolgopolov [i dr.] // Stroitel'nye materialy. $-1991. - N_{2}7. - S. 22-23.$

3. Официальный сайт Росстат https://rosstat.gov.ru/

4. Liew K.M., Sojobi A.O., Zhang L.W. Green concrete: Prospects and challenges. *Construction and Building Materials.* - 2017. Vol. 156. - Pp. 1063-1095.

5. Tamanna K., Raman S., Jamil M., Hamid R. Utilization of wood waste ash in construction technology: A review. *Construction and Building Materials.* – 2020. Vol. 237. 117654.

6. Zulkernain N.H., Gani P., Chuck Chuan N., Uvarajan T. Utilisation of plastic waste as aggregate in construction materials: A review. *Construction and Building Materials.* – 2021. Vol. 296. 123669.

7. Poudyal L., Adhikari K. Environmental sustainability in cement industry: An integrated approach for green and economical cement production. *Resources, Environment and Sustainability.* – 2021. Vol. 4. 100024

8. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials.* – 2008. Vol. 152. - Pp. 805-811.

9. Perfilov V. A. Utilization of industrial waste to improve environmental safety // South of Russia: ecology, development. - 2016. – Vol. 11, № 2. – C. 205-212 (in Russian).

10. Tomashevsky V. A. Prospects for the use of waste from PJSC Severstal in the cement industry // Initiatives of young people - science and production: Collection of articles of the IV All-Russian Scientific and practical Conference of Young scientists and students, 30 November 2022, Penza. – pp. 515-516 (in Russian).

11. Klassen V. K., Dolgova O. P., Morozova I. A., Dolgov V. M. Cement production based on technogenic materials of the Belgorod region / / *High-tech technological innovations*, 09-10 October 2014, Belgorod - 2014. – pp. 112-117 (in Russian). 12. Krutilin A. A., Krapchetova T. V., Inkova N. A., Pakhomova O. K. The use of ferrite-calcium slag as an iron-containing component in the production of Portland cement clinker // *Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering*. – 2021. – Vol. 23, № 5. – pp. 118-126516 (in Russian).

13. Borisov I. N., Manuilov V. E. Energy and resource conservation in cement production with the integrated use of manmade materials // ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixes. $-2009. - N_{2} 6(12). - Pp. 50-58$ (in Russian).

14. Krivoborodov Yu.R. Special cements: varieties, properties and applications // *Technique and technology of silicates*. 2023.Vol. 30. No1. Pp 84 – 91.

15. Samchenko S.V. Sulfated calcium aluminoferrites and cements on their basis. V.; Federal Agency for Education, D. I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, Publishing Center M. 2004. 120 c.

16. Kuznetsova T.V., Krivoborodov Y.R., Samchenko S.V. Chemistry, composition and properties of special cements / *In the collection: Chemistry and chemical technology at the turn of the millennium. materials of scientific and practical conference.* Tomsk Polytechnic University (TPU). 2000. Pp. 96-98. 17. Samchenko S.V., Zorin D.A. Effect of dispersibility of the expanding component on the properties of cements // *Technique and technology of silicates.* 2006.Vol. 13. No2. Pp 2 – 7.

18. Samchenko S.V., Korshunov A.V., Zorin D.A., Tobolev P.D. Physical-mechanical and deformation characteristics polymineral binding com-positions on the basis of calcium sulfoalumoferrites // *Technique and technology of silicates.* – 2023. Vol. 30, No 3. – Pp. 230 – 240. <u>https://tsilicates.com/2023_tts3</u>

19. Isteri V., Ohenoja K., Hanein T., Kinoshita H., Kletti H., Rößler C., Tanskanen P., Illikainen M., Fabritius T. Ferritic calcium sulfoaluminate belite cement from metallurgical industry residues and phosphogypsum: Clinker production, 20. Кузнецова, Т.В. Специальные цементы на основе отходов промышленности [Текст] // Цемент. - 1984. №4. – С. 6-8.

21. Гребенюк А. А., Борисов И. Н. Железосодержащие техногенные отходы для получения расширяющихся композиций // Наукоемкие технологии и инновации: сборник докладов международной научно-практической конференции, 06–07 октября 2016 года. – Белгород, 2016. - С. 91-97.

22. Ивашина М. А. Использование техногенных материалов в производстве сульфоалюминатного клинкера // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, 21–24 мая 2018 года. – Томск, 2018. – С. 73-74.

23. Серпичев А.С., Сычева Л.И. Использование техногенных отходов при получении белитсульфоалюминатного цемента // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 3(252). – С. 130-133.

24. Гребенюк А.А., Борисов И.Н., Давидюк А.С. Никитина М.А. Формирование твердофа-зовых растворов при синтезе высокоосновного ферритного клинкера // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. №3. С. 217 – 230.

25. Hewlett P., Liska M. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2019.

26. Кузнецова Т. В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. – Москва: Стройиздат. - 1988. с. 272.

27. Krivoborodov Y. R., Kuznetsova T. V., Samchenko S. V. Structural Changes in Refractory Calcium Aluminate Cement Concrete. Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. № 59, Pp. 151-155. scale-up, and microstructural characterization. *Cement and Concrete Research. – 2022.* Vol. 154. 106715.

20. Kuznetsova T.V. Special cements based on industrial waste [Text] // *Cement.* – 1984. № 4. – Pp. 6-8 (in Russian). 21. Grebenyuk A. A., Borisov I. N. Iron-containing technogenic waste for the production of expanding compositions // *High-tech technologies and innovations: collection of reports of the international scientific and practical conference*, 06-07 October 2016, Belgorod. - 2016. – pp. 91-97 (in Russian).

22. Ivashina M. A. The use of technogenic materials in the production of sulfoaluminate clinker // Chemistry and chemical technology in the XXI century Materials of the XIX International Scientific and Practical Conference named after Professor L.P. Kulev students and young scientists, 21-24 May 2018, Tomsk. - 2018. - pp. 73-74 (in Russian).

23. Serpichev A. S., Sycheva L. I. The use of technogenic waste in the production of belitesulfoaluminate cement // *Successes in chemistry and chemical technology*. - 2022. -Vol. 36, № 3(252). - pp. 130-133 (in Russian).

24. Grebeniuk A.A., Borisov I.N., Davidyuk A.S., Nikitina M.A. Formation of solid-phase solutions in the synthesis of high-base ferritic clinker // *Technique and technology of silicates*. 2022. Vol. 29. No3. Pp 217 – 230.

25. Hewlett P., Liska M.: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. *Butterworth-Heinemann*, Oxford (2019).

26. Kuznetsova T. V., Talaber J. Alumina cement. – Moscow: Stroyizdat, 1988. c. 272 (in Russian).

27. Krivoborodov Y. R., Kuznetsova T. V., Samchenko S. V. Structural Changes in Refractory Calcium Aluminate Cement Concrete. *Refractories and Industrial Ceramics.* – 2018. Vol. 59. - Pp. 151-155.

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект № 12/22 «Разработка технологии и получение специальных безусадочных и слаборасширяющихся композиционных вяжущих» (руководитель – Борисов И.Н.)

Борисов Иван Николаевич – заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов, доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова), *E-mail*: in.borisov2016@gmail.com

Новоселов Алексей Геннадьевич - доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова), *E-mail:* <u>novosyolovag@yandex.ru</u>

Никитина Мария Анатольевна – аспирант, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г.Шухова), *E-mail:* mn111993@mail.ru (автор для связи)

Мануйлов Владимир Евгеньевич – директор департамента по наладке технологического оборудования, кандидат технических наук, ООО «ТП-ИНЖИНИРИНГ», *E-mail:* <u>vmanujlov@yandex.ru</u>

Вклад авторов: Борисов И.Н. - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; Новоселов А.Г. – разработка методик, обработка материала, написание статьи; Никитина М.А. – выполнение экспериментов, обработка материала, написание статьи; Мануйлов В.Е. – научное руководство, научное редактирование статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Borisov Ivan Nikolaevich - Head of the Department of Cement and Composite Materials Technology, Doctor of Technical Sciences, Belgorod State Technological University named after V.G. Shu-khov, *E-mail:* in.borisov2016@gmail.com

Novosyolov Alexey Gennadievich – Candidate of Technical Sciences, Associate professor, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, *E-mail:*<u>novosyolovag@yandex.ru</u>

Nikitina Mariya Anatolevna - Postgraduate student, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, *E-mail:*<u>mn111993@mail.ru</u> (author for contact)

Manuilov Vladimir Evgenievich - Candidate of Technical Sciences, Director of the Department for setting up technological equipment, «TP-ENGINEERING» Limited Liability Company, *E-mail:* <u>vmanujlov@yandex.ru</u>

Contribution of the author: *Borisov I.N.* - idea, scientific guidance, scientific editing of the article; *Novosyolov A.G.* - development of methods, material processing, writing of the article; *Nikitina M. A.* - performance of experiments, material processing, writing of the article; *Manuilov V.E.* - scientific guidance, scientific editing of the article.

The authors declare that there is no conflict of interest.