

УДК 666.94

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.33

Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗГОНКИ ФТОРА В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА КЛИНКЕРА

Новоселов А.Г.<sup>1</sup>, Дреер Ю.И.<sup>1</sup>, Новоселова И.Н.<sup>1</sup>, Левина Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

---

### АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается процесс возгонки фторсодержащих соединений, образующихся в процессе обжига сырьевой смеси с добавлением фторида кальция. Приводятся результаты химического анализа продуктов обжига сырьевой смеси без использования добавок и с вводом  $\text{CaF}_2$  в количестве 1% и 5% ионов фтора. Результаты рентгенофазового анализа полученных клинкеров свидетельствуют о формировании основных клинкерных минералов во всех образцах. Карты распределения ионов фтора в клинкере, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, позволили рассмотреть кристаллизацию клинкера и определить места кристаллизации фторсодержащих соединений. Подробно рассмотрен и определен температурный интервал процесса возгонки фтора при обжиге клинкера с помощью комплексного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометром, демонстрирующего процесс улетучивания фтора из продукта обжига с одновременной потерей массы. Подтверждено присутствие ионов фтора в синтезированных клинкерах, в том числе и в виде  $\text{CaF}_2$ , не вступившего в реакции образования клинкерных минералов, а также его возгонка в процессе обжига и охлаждения клинкера.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** минерализатор, фторид кальция, возгонка фтора, обжиг клинкера, распределение фтор-ионов

**ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:** Новоселов А.Г. Исследование возгонки фтора в процессе обжига клинкера / Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Левина Ю.А. // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т.31, № 1. – С. 4-13.

Type of article - scientific article

OECD 2.04 Chemical engineering

II ENGINEERING, CHEMICAL

## INVESTIGATION OF FLUORINE SUBLIMATION IN THE CLINKER BURNING PROCESS

Novosyolov A.G.<sup>1</sup>, Dreer Yu.I.<sup>1</sup>, Novoselova I.N.<sup>1</sup>, Levina Yu.A.<sup>1</sup>

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

---

### ABSTRACT

The article discusses the process of sublimation of fluorinated compounds formed during the burning of a raw mix with the addition of calcium fluoride. The results of the chemical analysis of the burning products of the raw mix without the use of additives and with the introduction of  $\text{CaF}_2$  in the amount of 1% and 5% fluorine ions are presented. The results of X-ray phase analysis of the clinkers obtained indicate the formation of the main clinker minerals in all samples. Maps of the distribution of fluorine ions in clinker obtained by scanning electron microscopy allowed us to consider the crystallization of clinker and determine the crystallization sites of fluorinated compounds. The temperature range of the fluorine sublimation process during clinker burning is considered in detail and determined using a complex thermal analysis combined with a mass spectrometer demonstrating the process of fluorine volatilization from the burning product with simultaneous mass loss. The presence of fluorine ions in the synthesized clinkers was confirmed, including in the form of  $\text{CaF}_2$ , which did not react to the formation of clinker minerals, as well as its sublimation during burning and cooling of the clinker.

**KEY WORDS:** mineralizer, calcium fluoride, fluorine sublimation, clinker burning, distribution of fluorine ions

**FOR CITATION** Novosyolov A.G. High temperature lean clay ceramics modified with wollastonite / Novosyolov A.G., Dreer Yu.I., Novoselova I.N., Levina Yu.A. // Technique and technology of silicates. – 2024. Vol. 31, No1. – Pp. 4 – 13.

## ВВЕДЕНИЕ

Минерализаторами в цементной промышленности называют такие вещества, которые в небольших количествах введенные в сырьевую смесь способны оказывать существенное влияние на физико-химические процессы, протекающие при обжиге клинкера. Минерализаторы повышают реакционную способность взаимодействующих компонентов, нарушая молекулярное химическое равновесие и уменьшая прочность пространственных решеток. Использование минерализующих добавок способствует значительному снижению температуры образования основных клинкерных минералов, облегчает протекание твердофазовых реакций, снижает температуру появления расплава в системе и его вязкость [1-5]. Эти факторы в совокупности способствуют снижению затрат тепла и расхода топлива на производство портландцементного клинкера [5-8].

Минерализующие добавки, используемые в производстве портландцементного клинкера, могут представлять собой как природные материалы, отходы обогащения, так и техногенные отходы или побочные продукты других отраслей промышленности [9-13]. Главным критерием выбора конкретного материала для использования в производстве является высокое содержание соединений, которые могут быть эффективны при обжиге портландцементного клинкера.

Наибольшей минимизации энергетических затрат удастся добиться при использовании фторсодержащих минерализаторов отдельно или комбинированно с другими соединениями [14-16]. Эффективность от введения фторсодержащих соединений в состав сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера доказана и изучена во многих работах российских и иностранных ученых, а результаты их исследований внедрены на предприятиях цементной промышленности [5,7, 17-19].

При промышленном использовании фторсодержащих добавок встает вопрос о летучести фтора и его соединений при протекании высокотемпературного обжига. Во вращающейся печи фтор способен взаимодействовать с щелочными компонентами сырьевой смеси и образовывать легкоплавкие и летучие соединения. Данные соединения возгоняются в более высокотемпературной зоне, уносятся потоком отходящих газов в зоны более низких температур и частично конденсируются на стенках печного агрегата или частицах материала. Таким образом происходит циркуляция фтористых и щелочных соединений при обжиге портландцементного клинкера, что может приводить к технологическим затруднениям в работе агрегатов. Уносимые соединения фтора неконденсирующиеся в «холодных» зонах обжига и не осаждаемые в системе пылеулавливания могут привести к загрязнению атмосферы, воздуха и почвы, что негативно скажется на росте и развитии растений и животных [20, 21].

Стоит отметить, что фторсодержащие соединения, введенные в сырьевую смесь для получения портландцементного клинкера, практически не летучи до температуры плавления. Только при дальнейшем повышении температуры фтор интенсивно испаряется. Предположительно это происходит путем гидролиза фтористых солей парами воды во вращающейся печи. При этом образуется фтористый водород, который в дальнейшем оказывает влияние на физико-химические процессы, протекающие в сырьевой смеси при обжиге [22].

## INTRODUCTION

Mineralizers in the cement industry are substances that are introduced into the raw mix in small quantities and have a significant impact on the physico-chemical processes occurring during clinker burning. Mineralizers increase the reactivity of interacting components, disrupt the molecular chemical equilibrium and reduce the strength of spatial lattices. The use of mineralizing additives helps to reduce the formation temperature of the main clinker minerals, facilitates the course of solid-phase reactions, reduces the temperature of the appearance of the melt in the system and its viscosity [1-5]. These factors together contribute to the reduction of heat costs and fuel consumption for the production of Portland cement clinker [5-8].

Mineralizing additives used in the production of Portland cement clinker can be natural materials, concentration waste, and man-made waste or by-products of other industries [9-13]. The main criterion for choosing a specific material for use in production is the high content of compounds that can be effective in firing Portland cement clinker.

The greatest minimization of energy costs can be achieved when using fluorinated mineralizers separately or in combination with other compounds [14-16]. The effectiveness of the introduction of fluorinated compounds into the composition of the raw mix for the production of Portland cement clinker has been proven and studied in many works of Russian and foreign scientists, and the results of their research have been implemented at cement industry enterprises [5,7, 17-19].

With the industrial use of fluorinated additives, the question arises about the volatility of fluorine and its compounds during high-temperature burning. In a rotary kiln, fluorine is able to interact with the alkaline components of the raw mix and form fusible and volatile compounds. These compounds are sublimated in a higher temperature zone, carried away by the exhaust gas flow to lower temperature zones and partially condensed on the walls of the furnace unit or material particles. Thus, the circulation of fluoride and alkaline compounds occurs during the burning of Portland cement clinker, which can lead to technological difficulties in the operation of the units. Sublimating fluorine compounds that do not condense in "cold" burning zones and are not deposited in the dust collection system can lead to pollution of the atmosphere, air and soil, which will negatively affect the growth and development of plants and animals [20, 21].

Fluorine-containing compounds introduced into the raw mix to produce Portland cement clinker are practically non-volatile to the melting point. Only with a further increase in temperature does fluorine evaporate intensively. Presumably, this happens by hydrolyzing fluoride salts with water vapor in a rotating furnace. Hydrogen fluoride is formed, which further affects the physico-chemical processes occurring in the raw mix during burning [22].

**Цель или задачи исследования**

В рамках исследования эффективности использования фторсодержащих минерализаторов в производстве портландцементного клинкера особое внимание стоит уделить изучению возгонки фторсодержащих соединений при обжиге портландцементного клинкера. В связи с этим целью исследования является анализ степени возгонки фтора при высокотемпературном синтезе клинкера в интервале температур 1000-1450°C.

**Материалы и методы исследования**

Объектом исследования стала сырьевая смесь (табл. 1), составленная из химических реактивов карбоната кальция, оксидов кремния, алюминия и железа со степенью чистоты «химически чистый».

Рассчитанная сырьевая смесь предполагает получение рядового клинкера (табл. 1), характеризующегося минералогическим составом и модульными характеристиками, приведенными в таблице 2.

**The purpose or objectives of the study**

As part of the study of the effectiveness of the use of fluorinated mineralizers in the production of Portland cement clinker, special attention should be paid to the study of the sublimation of fluorinated compounds during the firing of Portland cement clinker. The aim of the study is to analyze the degree of fluorine sublimation during high-temperature clinker synthesis in the temperature range of 1000-1450 °C.

**Materials and methods of research**

The object of the study was a raw mix (Table 1) composed of chemical reagents of calcium carbonate, silicon oxide, aluminum oxide and iron oxide with a degree of purity "chemically pure".

The calculated raw mix assumes the production of ordinary clinker (Table 1), characterized by mineralogical composition and modular characteristics given in Table 2.

**ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ И КЛИНКЕРА**

**Table 1. Chemical composition of the raw material mixture and clinker**

Вид материала Type of material	Содержание оксидов, % Oxide content, %				
	П.п.п. Losses	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Сырьевая смесь Raw mix	34,47	14,44	3,09	2,71	43,66
Клинкер Clinker	–	22,04	4,72	4,14	66,63

**ТАБЛИЦА 2. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МОДУЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КЛИНКЕРОВ**

**Table 2. Mineralogical composition and modular characteristics of synthesized clinkers**

Расчетный фазовый состав, масс. % Calculated phase composition, mass. %				Модули Modules		
C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	KH (LSF)	n	p
66,16	13,28	5,49	12,59	0,93 (95,24)	2,49	1,14

Для анализа возгонки фтора в процессе обжига в сырьевую смесь вводилась добавка реактива фторида кальция в количестве 1% и 5% по содержанию иона фтора (F<sup>-</sup>) сверх 100%.

Из приготовленных смесей прессовались цилиндрические образцы массой 15 г, которые обжигались в лабораторной печи при температуре 1450°C с выдержкой в течение 60 минут.

Сырьевые смеси подвергались комплексному термическому анализу в среде аргона на приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 фирмы NETZSCH, который совмещен с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aëolos для анализа состава выделяющейся из образца газовой фазы.

Рентгенофазовый анализ проводился методом порошковой дифрактометрии на приборе ARL X'TRA, в интервале двойных углов отражения 2θ – 4...64 градуса.

Проведение структурных исследований клинкеров осуществлялось методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU, который также позволяет проводить

To analyze the fluorine sublimation during the burning process, an additive of calcium fluoride reagent in the amount of 1% and 5% of the fluorine ion content (F<sup>-</sup>) in excess of 100% was introduced into the raw mix.

Cylindrical samples weighing 15 g were pressed from the prepared mixes, which were burned in a laboratory furnace at a temperature of 1450°C with an exposure for 60 minutes.

Raw mixtures were subjected to complex thermal analysis in an argon atmosphere on a NETZSCH synchronous thermal analysis device STA 449 F5, which is combined with a quadrupole mass spectrometer QMS 403 Aëolos to analyze the composition of the gas phase released from the sample.

X-ray phase analysis was carried out by powder diffractometry on the ARL X'TRA instrument, in the range of double reflection angles 2θ – 4... 64 degrees.

Structural studies of clinkers were carried out by scanning electron microscopy using a scanning electron microscope Tescan MIRA 3 LMU, which also allows local analysis of the elemental composition in real time.

локальный анализ элементного состава в реальном времени.

### Эксперименты и обсуждение результатов

С целью рассмотрения процесса возгонки фтора при обжиге клинкера анализам подвергались три вида смесей: без введения минерализатора, с добавлением фторида кальция в количестве 1% и 5% по содержанию ионов фтора в сырьевой смеси. Наиболее широко распространенной дозировкой минерализатора при производстве портландцементного клинкера является 0,5...1,0% в расчете на сухую сырьевую смесь. Как правило, такого количества достаточно для достижения поставленных задач в рамках повышения эффективности производства. Однако данной концентрации может быть недостаточно для отслеживания протекающих изменений, поэтому анализу подвергалась сырьевая смесь с добавлением фторида кальция в количестве 5% F<sup>-</sup>. Расчетные концентрации иона фтора в сырьевых смесях и клинкерах приводятся в таблице 3. Также в таблице 3 приведены данные о фактическом содержании фтор-ионов в клинкере, которые были получены с помощью химического анализа продуктов обжига.

**ТАБЛИЦА 3. СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ ФТОРА В СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ И В КЛИНКЕРЕ**  
**Table 3. The concentration of fluorine ions in the raw mix and in the clinker**

Количество ионов фтора, масс. % Content of fluorine ions, mass. %			Возгонка, % Sublimation, %
В сырьевой смеси In the raw mix	В клинкере (расчет) In clinker (calculation)	В клинкере (факт) In clinker (fact)	
0,980	1,495	0,950	36,45
4,535	6,920	6,500	6,86

По результатам химического анализа синтезированных клинкеров степень возгонки фтора составляет 36,45% при добавлении в сырьевую смесь 1% F<sup>-</sup> и 6,86% – при добавлении 5% F<sup>-</sup>.

Подготовленные сырьевые смеси подвергались комплексному термическому анализу с определением состава выделяющейся газовой фазы. С учетом того, что фтор возгоняется при высокой температуре, измерение проводилось при нагревании до температуры спекания клинкера 1450°C с дальнейшим охлаждением до температуры 900°C.

На рисунке 1 показаны кривые потери массы, которые позволяют оценить температурный интервал возгонки фтора из сырьевой смеси. Для сырьевых смесей начало процесса улетучивания фтора наблюдается при одинаковой температуре, примерно 1200°C. При этом стоит отметить, что улетучивание фтора продолжается после завершения обжига, то есть при охлаждении, и окончательно прекращается для сырьевой смеси с 1% F<sup>-</sup> при температуре 1300°C, а для сырьевой смеси с 5% F<sup>-</sup> – 1200°C.

Наличие ионов фтора в составе выделяющейся из образца газовой фазы в интервале температур от 1200°C до 1450°C при нагревании и от 1450°C до 900°C при охлаждении подтверждают кривые ионного тока, полученные при определении масс-спектрометром вещества с атомной единицей массы 19 (рис. 2).

### Experiments and discussion

In order to consider the process of fluorine sublimation during clinker burning, three types of mixes were analyzed: with-out the addition of a mineralizer, with the addition of calcium fluoride in the amount of 1% and 5% by the content of fluo-rine ions in the raw mix. The main dosage of the mineralizer in the production of Portland cement clinker is 0.5...1.0% per dry raw mix. As a rule, this amount is sufficient to achieve the tasks set within the framework of increasing production efficiency. However, this concentration may not be sufficient to track the ongoing changes, so a raw mix with the addition of calcium fluoride in the amount of 5% F<sup>-</sup> was analyzed. Calculated concentrations of fluorine ion in raw mixes and clinkers are given in Table 3. Also, Table 3 shows data on the actual content of fluorine ions in clinker, which were obtained by chemical analysis of burning products.

According to the results of chemical analysis of synthesized clinkers, the degree of fluorine sublimation is 36.45% when 1% F<sup>-</sup> is added to the raw material mixture and 6.86% – when 5% F<sup>-</sup> is added.

The prepared raw mixes were subjected to a complex thermal analysis to determine the composition of the released gas phase. Fluorine sublimates at a high temperature, so the measurement was carried out when heated to a clinker sintering temperature of 1450°C with further cooling to a temperature of 900°C.

Figure 1 shows the mass loss curves that allow us to assess the temperature range of fluorine sublimation from the raw mixture. For raw mixtures, the beginning of the fluorine volatilization process is observed at the same temperature, approximately 1200°C. It should be noted that the volatilization of fluorine continues after the completion of burning, that is, during cooling, and finally stops for a raw mixture with 1% F<sup>-</sup> at a temperature of 1300°C, and for a raw mixture with 5% F<sup>-</sup> - 1200°C.

The presence of fluorine ions in the composition of the gas phase released from the sample in the temperature range from 1200°C to 1450°C when heated and from 1450 to 900 °C when cooled is confirmed by the ion current curves obtained when determining a substance with an atomic mass unit of 19 by a mass spectrometer (Fig. 2).

РИСУНОК 1

КРИВЫЕ ПОТЕРИ МАССЫ ПРИ ОБЖИГЕ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ

Figure 1

Curves of mass loss during burning of raw mixes

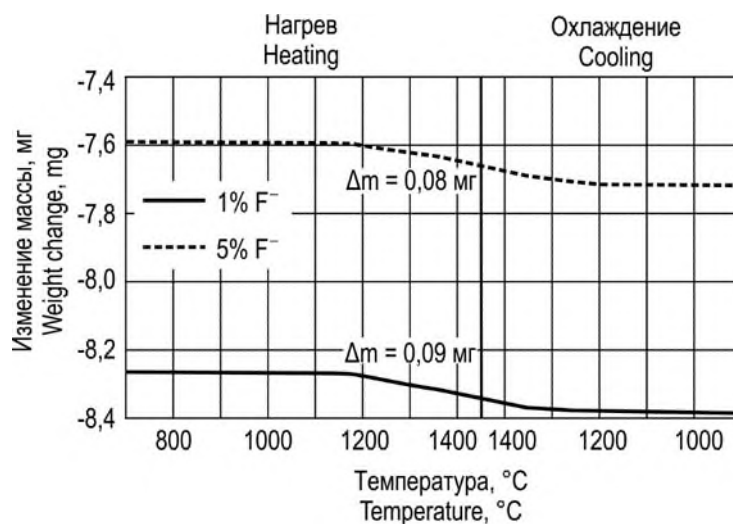
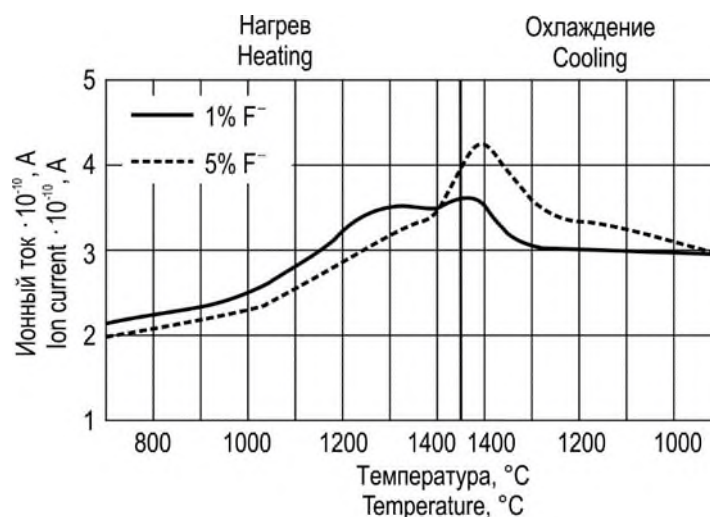


РИСУНОК 2

ИНТЕНСИВНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ФТОРА ПРИ ОБЖИГЕ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ

Figure 2

Intensity of fluorine release during burning of raw mixes



Количественную характеристику возгонки фтора позволит получить анализ изменения поведения кривых термогравиметрии. Представленный график (рис. 2) показывает зависимость потери массы образцом от изменения температуры. В сырьевой смеси с добавлением 1% F<sup>-</sup> наблюдается потеря массы образца в количестве 0,09 мг, тогда как для сырьевой смеси с добавлением 5% F<sup>-</sup> потеря массы составила 0,08 мг. Соотнеся потерю массы образцов с начальной массой фтора в сырьевой смеси, возгонка фтора составила для сырьевой смеси с добавлением 1% F<sup>-</sup> – 39,82%, тогда как для сырьевой смеси с добавлением 5% F<sup>-</sup> – 6,98%. Полученные данные сопоставимы с результатами химического анализа образцов, полученных в результате обжига (табл. 3).

Результаты рентгенофазового анализа продуктов обжига полученных при температуре 1450°C, отраженные на рисунке 3, демонстрируют влияние фторсодержащих добавок на фазовый состав клинкера, а также наличие фтора в готовом клинкере. Клинкер, синтезированный на основе сырьевой смеси без добавления минерализатора, характеризуется наличием основных клинкерных минералов и отсутствием несвязанного оксида кальция. Для клинкера характерны рефлексы алита C<sub>3</sub>S высокой интенсивности ( $d = 3,048; 2,983; 2,793; 2,755; 2,618; 2,191; 1,771; 1,633$  Å),

Quantitative characteristics of fluorine sublimation will allow to obtain an analysis of changes in the behavior of thermo-gravimetry curves. The presented graph (Fig. 2) shows the dependence of the mass loss of the sample on the temperature change. In the raw mix with the addition of 1% F<sup>-</sup> there is a mass loss of the sample in the amount of 0.09 mg, for the raw mixt with the addition of 5% F<sup>-</sup> the mass loss was 0.08 mg. Correlating the mass loss of the samples with the initial mass of fluorine in the raw mix, the fluorine sublimation was 39.82% for the raw mix with the addition of 1% F<sup>-</sup>, and 6.98% for the raw mix with the addition of 5% F<sup>-</sup>. The data obtained are comparable with the results of chemical analysis of samples obtained as a result of burning (Table 3).

The results of X-ray phase analysis of burning products obtained at a temperature of 1450 °C, shown in Figure 3, demonstrate the effect of fluorine-containing additives on the phase composition of the clinker, as well as the presence of fluorine in the clinker. Clinker synthesized on the basis of a raw mix without the addition of a mineralizer is characterized by the presence of main clinker minerals and the absence of free calcium oxide. Clinker is characterized by high-intensity tricalcium silicate C<sub>3</sub>S reflexes ( $d = 3,048; 2,983; 2,793; 2,755; 2,618; 2,191; 1,771; 1,633$  Å)

наличие белита  $C_2S$  ( $d = 2,793; 2,755; 2,618; 2,191 \text{ \AA}$ ), а также трехкальцевого алюмината  $C_3A$  ( $d = 2,702 \text{ \AA}$ ) и четырехкальцевого алюмоферрита  $C_4AF$  ( $d = 2,644 \text{ \AA}$ ). Дополнительные фазы не идентифицируются.

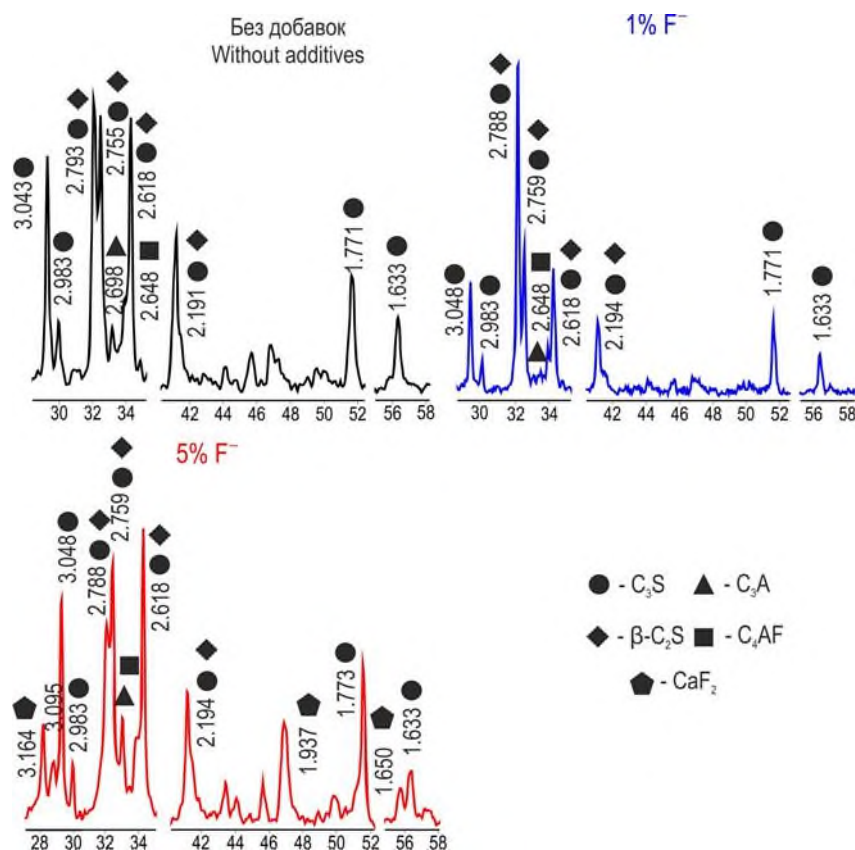
$\text{\AA}$ ), the presence of bicalcium silicate  $C_2S$  ( $d = 2,793; 2,755; 2,618; 2,191 \text{ \AA}$ ), as well as tricalcium aluminate  $C_3A$  ( $d = 2,702 \text{ \AA}$ ) and four-calcium aluminoferrite  $C_4AF$  ( $d = 2,644 \text{ \AA}$ ). Additional phases are not identified.

### РИСУНОК 3

#### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА

Figure 3

Phase composition of firing products



На рентгенограмме клинкера, полученного из сырьевой смеси с добавлением фторида кальция в количестве 1% фтор-иона, отображается фазовый состав, схожий с составом бездобавочного клинкера. Клинкер характеризуется наличием основных клинкерных минералов с аналогичными дифракционными отражениями, неусвоенного оксида кальция в клинкере не обнаружено, как и дополнительных фаз.

Фазовый состав клинкера, полученного из сырьевой смеси с добавлением  $CaF_2$  в количестве 5%  $F^-$ , имеет существенные отличия от фазового состава остальных образцов, которые заключаются в наличии дополнительных фаз, помимо основных клинкерных минералов. Одним из них является фторид кальция с характерными дифракционными отражениями  $d, \text{ \AA} = 3,164; 1,937; 1,650$ . Оценка дифракционных отражений силикатов кальция позволяет понять, что все рефлексы имеют небольшое смещение в сторону меньших двойных углов. Данный эффект предположительно вызван нарушением кристаллической решетки силикатов кальция под воздействием ионов фтора.

Присутствие фтора в составе клинкера подтверждается также результатами растровой электронной микроскопии. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, позволяют рассмотреть как морфологию поверхности образцов клинкера, так и изучить локальный элементный состав конкретных минералов в составе клинкера (рис. 4-6).

An X-ray of a clinker obtained from a raw mix with the addition of calcium fluoride in the amount of 1% fluorine ion shows a phase composition similar to that of an additive-free clinker. Clinker is characterized by the presence of main clinker minerals with similar diffraction reflections, free calcium oxide was not detected in the clinker, as well as additional phases.

The phase composition of clinker obtained from a raw mix with the addition of  $CaF_2$  in an amount of 5%  $F^-$  has significant differences from the phase composition of other samples, which consist in the presence of additional phases, in addition to the main clinker minerals. One of them is calcium fluoride with characteristic diffraction reflections  $d, \text{ \AA} = 3,164; 1,937; 1,650$ . The analysis of the diffraction reflections of calcium silicates makes it clear that all reflexes have a slight bias towards smaller double angles. This effect is presumably caused by a violation of the crystal lattice of calcium silicates under the influence of fluorine ions.

The presence of fluorine in the clinker is also confirmed by the results of scanning electron microscopy. The photographs obtained using a scanning electron microscope allow us to consider both the morphology of the surface of clinker samples and to study the local elemental composition of specific minerals in the clinker (Fig. 4-6).

На рисунке 4 представлены карты распределения элементов в клинкере, полученном на основе сырьевой смеси без введения минерализаторов. Клинкер характеризуется равномерным распределением клинкерных фаз. Преобладающей фазой в клинкере является силикатная (выделена на карте зеленым цветом). Промежуточная фаза (красно-оранжевые поля), представленная трехкальциевым алюминатом и четырехкальциевым алюмоферритом, небольшими скоплениями равномерно распределена в общей массе клинкера.

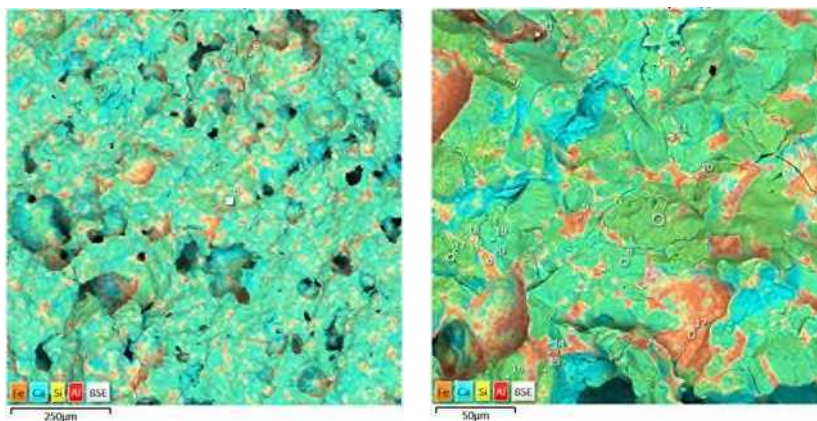
Figure 4 shows maps of the distribution of elements in clinker obtained on the basis of a raw mix without the introduction of mineralizers. Clinker is characterized by a uniform distribution of clinker phases. The predominant phase in clinker is silicate (highlighted on the map in green). The intermediate phase (red-orange fields), represented by tricalcium aluminate and four-calcium aluminoferrite, is evenly distributed in small clusters in the total clinker mass.

#### РИСУНОК 4

##### КАРТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БЕЗДОБАВОЧНОМ КЛИНКЕРЕ

Figure 4

Map of the distribution of chemical elements in the additive-free clinker



Аналогичное распределение основных клинкерных фаз характерно для клинкера, синтезированного с использованием добавки  $\text{CaF}_2$  в количестве  $1\% \text{ F}^-$  (рис. 5) Скопление фторсодержащих соединений на карте преобладает в области кристаллизации промежуточной фазы, при этом очень трудно разделить поля промежуточной фазы (выделены на рисунке красно-оранжевым цветом) и фазы, включающую в себя фтор (фиолетовый цвет). Предположительно это связано с очередностью кристаллизации клинкерных минералов. Первоначально из клинкерного расплава с растворенным в нем фторидом кальция кристаллизуются силикатные фазы, а затем промежуточные фазы  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ , а также  $\text{CaF}_2$ .

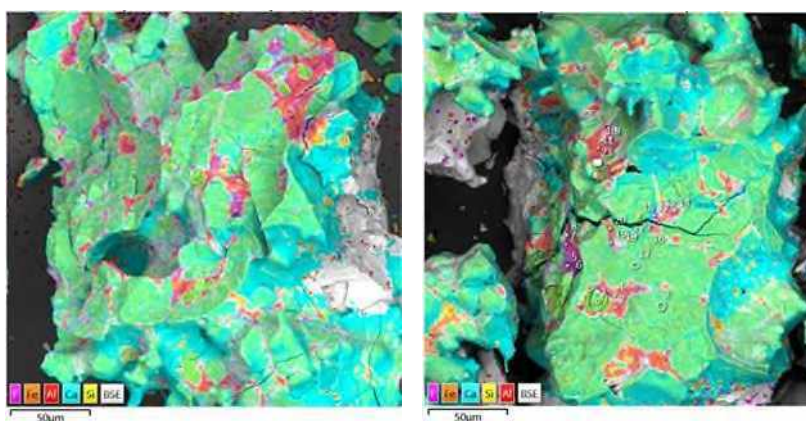
A similar distribution of the main clinker phases is characteristic of clinker synthesized with the addition of  $\text{CaF}_2$  in the amount of  $1\% \text{ F}^-$  (Fig. 5). The accumulation of fluorinated compounds on the map prevails in the crystallization region of the intermediate phase, while it is very difficult to separate the fields of the intermediate phase (highlighted in red-orange in the figure) and the phase, which includes fluorine (purple color). Presumably, this is due to the order of crystallization of clinker minerals. The silicate phases are the first to crystallize from the clinker melt with calcium fluoride dissolved in it, and then the intermediate phases  $\text{C}_3\text{A}$  and  $\text{C}_4\text{AF}$ , as well as  $\text{CaF}_2$ .

#### РИСУНОК 5

##### КАРТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КЛИНКЕРЕ С ДОБАВКОЙ $1\% \text{ F}^-$

Figure 5

Map of the distribution of chemical elements in clinker with the addition of  $1\% \text{ F}^-$



При введении в сырьевую смесь минерализатора в количестве  $5\% \text{ F}^-$  на карте ЭДС наблюдается иная картина (рис. 6). Промежуточная фаза в клинкере представлена крупными неравномерно распределенными скоплениями. При этом в общей массе наблюдается четкое разделение на

When a mineralizer in the amount of  $5\% \text{ F}^-$  is introduced into the raw material mix, a different picture is observed on the map (Fig. 6). The intermediate phase in the clinker is represented by large unevenly distributed clusters. In the total mass, there is a clear division into separate

отдельные поля, обогащенные железом, алюминием и фтором (оранжевое, красное и фиолетовое поля соответственно). Морфология данного участка значительно отличается и представляет собой бугристые ленты, опоясывающие гладкие частицы силикатной фазы.

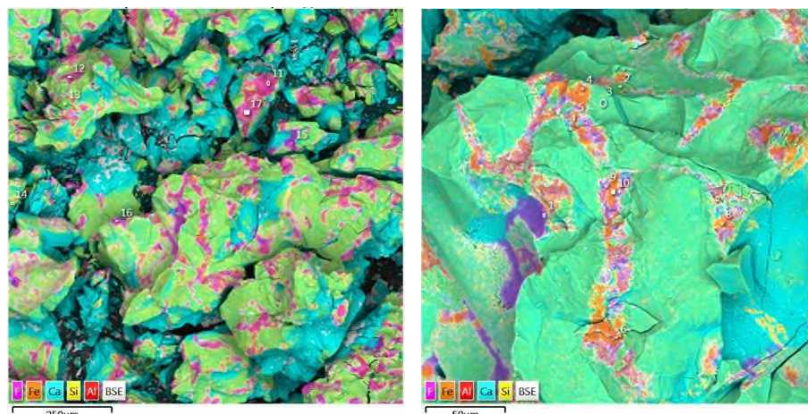
fields enriched with iron, aluminum and fluorine (orange, red and purple fields, respectively). The morphology of this site differs significantly and consists of bumpy ribbons encircling smooth particles of the silicate phase.

## РИСУНОК 6

### КАРТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КЛИНКЕРЕ С ДОБАВКОЙ 5%F<sup>-</sup>

Figure 6

Map of the distribution of chemical elements in clinker with the addition of 5%F<sup>-</sup>



Определение локального химического анализа на картах клинкеров, полученных с использованием минерализаторов, подтвердило присутствие фтора в готовом продукте в количестве 2,3% для клинкера, полученного из сырьевой смеси с добавлением 1% F<sup>-</sup>, и 8,4% в клинкере, синтезированного из сырьевой смеси с добавлением 5% F<sup>-</sup>.

The determination of local chemical analysis on clinker maps obtained using mineralizers confirmed the presence of fluorine in the finished product in an amount of 2.3% for clinker obtained from a raw mix with the addition of 1% F<sup>-</sup>, and 8.4% in clinker synthesized from a raw mix with the addition of 5% F<sup>-</sup>.

## Выводы

1. Протекание процесса возгонки фторсодержащих соединений установлено с помощью химического анализа продуктов обжига и комплексного термического анализа с применением масс-спектрометра. Результаты показали, что при нагревании сырьевой смеси с добавлением 1% F<sup>-</sup> улетучивается около 36-39% введенного фтора, а из сырьевой смеси с добавлением 5% F<sup>-</sup> – около 7%. При этом стоит отметить, что масса улетучивающегося фтора для обеих смесей почти одинакова и составляет 0,08-0,09 мг.

2. При помощи рентгенофазового и химического анализов, а также растровой электронной микроскопии удалось установить присутствие ионов фтора в продуктах обжига в количестве 0,95% для сырьевой смеси с добавлением 1% F<sup>-</sup>, и 6,5% для сырьевой смеси с добавлением 5% F<sup>-</sup>.

3. При помощи растровой электронной микроскопии определено, что основное количество фтора концентрируется в промежуточном веществе.

## Conclusions

1. The course of the process of sublimation of fluorinated compounds was established by chemical analysis of burning products and complex thermal analysis using a mass spectrometer. The results showed that when heating the raw mix with the addition of 1% F<sup>-</sup>, about 36-39% of the introduced fluorine evaporates, and about 7% from the raw mix with the addition of 5% F<sup>-</sup>. It should be noted that the mass of volatilized fluorine for both raw mixes is almost the same and amounts to 0.08-0.09 mg.

2. Using X-ray phase and chemical analyses, as well as scanning electron microscopy, it was possible to establish the presence of fluorine ions in the burning products in an amount of 0.95% for the raw mix with the addition of 1% F<sup>-</sup>, and 6.5% for the raw mix with the addition of 5% F<sup>-</sup>.

3. Using scanning electron microscopy, it was determined that the main amount of fluorine is concentrated in an intermediate phase.

## Литература:

1. Dominguez O., Torres-Castillo A., Flores-Velez L.M., Torres R. Characterization using thermomechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with CaF<sub>2</sub>. *Materials Characterization*. – 2010. Vol. 61. – Pp. 459-466. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.02.002.
2. Tobon J., Diaz-Burbano M., Restrepo O. Relacion optima de los mineralizadores fluorite/yeso en la clinkerizacion del cement Portland. *Materiales de Construccion*. – 2016. Vol. 66(322):e086. DOI: 10.3989/mc.2016.05515.
3. Madloul N.A., Saidur R., Rahim N.A., Islama M.R., Hossian M.S. An exergy analysis for cement industries: An overview.

## References:

1. Dominguez O., Torres-Castillo A., Flores-Velez L.M., Torres R. Characterization using thermomechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with CaF<sub>2</sub>. *Materials Characterization*. – 2010. Vol. 61. – Pp. 459-466. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.02.002.
2. Tobon J., Diaz-Burbano M., Restrepo O. Relacion optima de los mineralizadores fluorite/yeso en la clinkerizacion del cement Portland. *Materiales de Construccion*. – 2016. Vol. 66(322):e086. DOI: 10.3989/mc.2016.05515.
3. Madloul N.A., Saidur R., Rahim N.A., Islama M.R., Hossian M.S. An exergy analysis for cement industries: An overview.



- Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. Vol. 16. – Pp. 921-932. DOI: 10.1016/j.rser.2011.09.013.
4. Куликов Б.П., Николаев М.Д., Кузнецов С.В., Баринов В.В., Пыркова И.В. Получение клинкера с использованием минерализатора на основе фторсодержащих отходов // Цемент и его применение. – 2010. №2.
5. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. – М.: Стройиздат, 1993. – 328 с.
6. Dahhou M., El Hamidi A., El Moussaouiti M., Azeem Arshad M. Synthesis and characterization of belite clinker by sustainable utilization of alumina sludge and natural fluorite (CaF<sub>2</sub>). *Materialia*. – 2021. Vol. 20. 101204. DOI: 10.1016/j.mtla.2021.101204.
7. Bouregba A., Diouri A., Elghattas B., Boukhari A., Guedira T. Influence of Fluorine on Clinker burnability and mechanical properties of CPA Moroccan cement. *MATEC Web of Conferences*. – 2018. Vol. 149:01075. DOI: 10.1051/mateconf/201814901075.
8. Kulikov B.P., Vasyunina N., Dubova I.V., Samoylo A.S., Balanov R.O., Kutovaya A.S. Portland Cement Clinker Production Using Synthetic Fluorite and Graphitic Carbon Based Additives. *Ecology and Industry of Russia*. – 2023. Vol. 27(10). – Pp. 42-47. DOI: 10.18412/1816-0395-2023-10-42-47.
9. Xie L., Deng M., Tang J., Liu K. The effect of fluorapatite in limestones on the mineral compositions of Portland cement clinkers. *Construction and Building Materials*. – 2021. Vol. 273. 122042. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122042.
10. Da Yo., He T., Shi Ch., Wang M., Feng Yu. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. Vol. 403. 123692. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123692.
11. Boughanmi S., Labidi I., Megriche A., El Maaoui M., Nonat A. Natural fluorapatite as a raw material for Portland clinker. *Cement and Concrete Research*. – 2018. Vol. 105. – Pp. 72-80. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.01.006.
12. Helmy I.M. Utilization of some waste products as mineralizers in the formation of Portland cement clinker. *Industrial Ceramics*. – 2003. Vol. 23(1). – Pp. 41-45.
13. Novosyolov A., Ershova Y., Novoselova I., Vasina, Y. Efficiency of using a techno-genic product of electrolytic aluminum production as a mineralizer in the burning of cement clinker. *Digital Technologies in Construction Engineering*. – 2022. Vol. 173. – Pp. 251–257. DOI:10.1007/978-3-030-81289-8\_32
14. Akin Altun I. Effect of CaF<sub>2</sub> and MgO on sintering of cement clinker. *Cement and Concrete Research*. – 1999. Vol. 29. – Pp. 1847-1850. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00151-9.
15. Da Yo., He T., Shia Ch., Lina Yi., Feng Yu. Revealing the codoping effects of fluorine and copper on the formation and hydration of cement clinker. *Construction and Building Materials*. – 2022. Vol. 335. 127516. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127516.
16. Kwon W., Kim Yo., Lee Yo., Kim S., Ha S. Effects of Pair-Mineralizer on Burnability of Clinker and Formation of Mineral. *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*. – 2009. Vol. 620-622. – Pp. 209-212. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.620-622.209.
17. Emanuelson A., Landa-Cánovas A., Hansen St. A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part II: Characteristics of the calcium silicates. *Cement and Concrete Research*. – 2003. Vol. 33. – Pp. 1623-1630. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00114-5.
18. Черкасов А.В., Мишин Д.А., Перескок С.А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи // Технологии бетонов – 2014, - №7 - С. 24–25.
19. Бахарев М. В., Москаленко А. Н. Искусственный плавиковый шпат и его применение в цементной промышленности // Цемент и его применение – 2016, - №2 - С. 50–53.
20. Wang M., Li X., He W., Li J., Zhu Ya., Liao Yu-L., Yang Ji., Yang X. Distribution, health risk assessment, and anthropogenic sources of fluoride in farmland soils in phosphate industrial area, Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. Vol. 16. – Pp. 921-932. DOI: 10.1016/j.rser.2011.09.013.
4. Kulikov B.P., Nikolaev M.D., Kuznetsov A.A., Barinov V.V., Pyrkova I.V. Clinker manufacture using a mineralizer based on fluorine-containing waste // *Cement and its application*. – 2010. №2 (in Russian).
5. Osokin A.P., Krivoborodov Yu.R., Potapova E.N. Modified Portland cement. – М.: Stroyizdat, 1993. – 328 p. (in Russian).
6. Dahhou M., El Hamidi A., El Moussaouiti M., Azeem Arshad M. Synthesis and characterization of belite clinker by sustainable utilization of alumina sludge and natural fluorite (CaF<sub>2</sub>). *Materialia*. – 2021. Vol. 20. 101204. DOI: 10.1016/j.mtla.2021.101204.
7. Bouregba A., Diouri A., Elghattas B., Boukhari A., Guedira T. Influence of Fluorine on Clinker burnability and mechanical properties of CPA Moroccan cement. *MATEC Web of Conferences*. – 2018. Vol. 149:01075. DOI: 10.1051/mateconf/201814901075.
8. Kulikov B.P., Vasyunina N., Dubova I.V., Samoylo A.S., Balanov R.O., Kutovaya A.S. Portland Cement Clinker Production Using Synthetic Fluorite and Graphitic Carbon Based Additives. *Ecology and Industry of Russia*. – 2023. Vol. 27(10). – Pp. 42-47. DOI: 10.18412/1816-0395-2023-10-42-47.
9. Xie L., Deng M., Tang J., Liu K. The effect of fluorapatite in limestones on the mineral compositions of Portland cement clinkers. *Construction and Building Materials*. – 2021. Vol. 273. 122042. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122042.
10. Da Yo., He T., Shi Ch., Wang M., Feng Yu. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. Vol. 403. 123692. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123692.
11. Boughanmi S., Labidi I., Megriche A., El Maaoui M., Nonat A. Natural fluorapatite as a raw material for Portland clinker. *Cement and Concrete Research*. – 2018. Vol. 105. – Pp. 72-80. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.01.006.
12. Helmy I.M. Utilization of some waste products as mineralizers in the formation of Portland cement clinker. *Industrial Ceramics*. – 2003. Vol. 23(1). – Pp. 41-45.
13. Novosyolov A., Ershova Y., Novoselova I., Vasina, Y. Efficiency of using a techno-genic 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
14. Akin Altun I. Effect of CaF<sub>2</sub> and MgO on sintering of cement clinker. *Cement and Concrete Research*. – 1999. Vol. 29. – Pp. 1847-1850. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00151-9.
15. Da Yo., He T., Shia Ch., Lina Yi., Feng Yu. Revealing the codoping effects of fluorine and copper on the formation and hydration of cement clinker. *Construction and Building Materials*. – 2022. Vol. 335. 127516. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127516.
16. Kwon W., Kim Yo., Lee Yo., Kim S., Ha S. Effects of Pair-Mineralizer on Burnability of Clinker and Formation of Mineral. *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*. – 2009. Vol. 620-622. – Pp. 209-212. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.620-622.209.
17. Emanuelson A., Landa-Cánovas A., Hansen St. A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part II: Characteristics of the calcium silicates. *Cement and Concrete Research*. – 2003. Vol. 33. – Pp. 1623-1630. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00114-5.
18. Cherkasov A.V., Mishin D.A., Pereskoc S.A. The use of fluorspar to increase the productivity of a cement rotary kiln // *Technologies of concrete* – 2014, - №7 - С. 24–25. (in Russian).
19. Baharev M.V., Moskalenko AN. Artificial fluorspar and its application in the cement industry // *Cement and its application* – 2016, - №2 - С. 50–53. (in Russian).
20. Wang M., Li X., He W., Li J., Zhu Ya., Liao Yu-L., Yang Ji., Yang X. Distribution, health risk assessment, and anthropogenic sources of fluoride in farmland soils in phosphate industrial area, southwest China. *Environmental Pollution*. – 2019. Vol. 249. – Pp. 423-433. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.03.044.

southwest China. Environmental Pollution. – 2019. Vol. 249. – Pp. 423-433. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.03.044.

21. Wu Sh., Wang Ya., Iqbal M., Mehmood Kh., Li Y., Tang Zh., Zhang H. Challenges of fluoride pollution in environment: Mechanisms and pathological significance of toxicity - A review. Environ Pollut. – 2022. Vol. 1(304). 119241. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119241.

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

21. Wu Sh., Wang Ya., Iqbal M., Mehmood Kh., Li Y., Tang Zh., Zhang H. Challenges of fluoride pollution in environment: Mechanisms and pathological significance of toxicity - A review. Environ Pollut. – 2022. Vol. 1(304). 119241. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119241.

22. Volkonskiy B.V., Konovalov P.F., Makashev S.D. Mineralizers in the cement industry. Moscow: Strojizdat, 1964. 200 c. (in Russian).

---

**Работа выполнена в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект № 3/23 «Разработка способа интенсификации процесса синтеза вяжущих материалов на основе использования фторсодержащих соединений». (руководитель – Новоселов А.Г.)**

**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: [novosyolovag@yandex.ru](mailto:novosyolovag@yandex.ru)

**Дреер Юлия Ивановна** – аспирант, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова),

E-mail: [er-shova.yulya10@mail.ru](mailto:er-shova.yulya10@mail.ru) (автор для связи)

**Новоселова Инна Николаевна** – 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: [grebenik\\_inna@mail.ru](mailto:grebenik_inna@mail.ru)

**Левина Юлия Андреевна** – аспирант, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова),

E-mail: [Vasinajulia1511@gmail.com](mailto:Vasinajulia1511@gmail.com)

**Вклад авторов:** Новоселов А.Г. - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; Дреер Ю.И. – разработка методик, обработка материала, написание статьи; Новоселова И.Н. – обработка материала, написание статьи; Левина Ю.А. – разработка методик, обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Novosyolov Alexey Gennadievich** – Candidate of Technical Sciences, Associate professor, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,

E-mail: [novosyolovag@yandex.ru](mailto:novosyolovag@yandex.ru)

**Dreer Yuliya Ivanovna** - Postgraduate student, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,

E-mail: [er-shova.yulya10@mail.ru](mailto:er-shova.yulya10@mail.ru)

**Novoselova Inna Nikolaevna** - Candidate of Technical Sciences, Associate professor, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, E-mail: [grebenik\\_inna@mail.ru](mailto:grebenik_inna@mail.ru)

**Levina Yuliya Andreevna** - Postgraduate student, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, E-mail: [Vasinajulia1511@gmail.com](mailto:Vasinajulia1511@gmail.com)

**Contribution of the author:** Новоселов А.Г. - idea, scientific leadership, scientific editing of the article; Дреер Ю.И. – development of methods, processing of material, writing an article; Новоселова И.Н. – processing of material, writing an article; Левина Ю.А. – development of methods, processing of material, writing an article.

The authors declare that there is no conflict of interest.