

РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛИКАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИИ ЦЕМЕНТА

Самченко С.В.

Превращение сырьевых смесей в готовые продукты в химической технологии силикатов происходит при высокотемпературной обработке исходных материалов и сопровождается сложными химическими и физико-химическими процессами, такие как твердофазовые реакции и процессы спекания, процессы кристаллизации и рекристаллизации расплавов, растворов и т. д. Освещена важность изучения термодинамики, механизмов и кинетики сложных химических и физико-химических процессов и актуальность теоретического изучения процессов, лежащих в основе производства силикатных материалов и изделий различного технического назначения. Показана принципиальная возможность управления такими процессами при обжиге цементного клинкера, при формовании изделий определенных размеров и формы из керамических масс и при варке стекла, а также применение технологических факторов, позволяющих влиять на их протекание.

Ключевые слова: твердофазовые реакции, процессы спекания, термодинамика, силикатообразование, синтез.

Природа дает нам драгоценные и поделочные камни: сверкающий на солнце чистой холодной ключевой водой агат, яркой игры многоцветный опал, красивейшие изумруды, аквамарины, топазы, хризолиты, таинственного рисунка фантастические яшмы или чистый песок на берегу моря и груды красиво ограненного горного хрусталя. Эти многочисленные, разнообразные и непохожие вещества принадлежат одному большому семейству – силикатам.

Слово «силикаты» происходит от латинского "silex" – кремь. Внешне кремь - камень невзрачный, да и прочностью похвастать не может и однако же именно благодаря ему в истории человечества существовал каменный век - век кремниевых орудий труда.

Силикаты – всюду, они в буквальном смысле слова «лежат у нас под ногами». Сам кремний по распространенности второй (после кислорода) элемент, его среднее содержание в литосфере 29,5% (по массе). В мире неживой природы кремнию принадлежит та же роль, что и углероду в животном и растительном мире. Около 12% литосферы составляет кремнезем SiO_2 в форме минерала кварца и его разновидностей. 75% литосферы слагают различные силикаты и алюмосиликаты (полевые шпаты, слюды, амфиболы и др.). Всего в семействе силикатов насчитывают около 500 видов, составляющих 87% окружающего нас минерального мира. На долю всех других соединений остается лишь 13%. И это не только на Земле, судя по составу метеоритов и лунных пород, силикаты господствуют и во Вселенной.

В разнообразии составов и свойств силикатов природа наглядно отразила широту своих возможностей, тем не менее, люди не только смогли повторить составы, созданные природой, но и получить новые, в связи с чем силикаты прочно вошли в нашу жизнь.

В природе образование силикатов протекает длительный период времени при высоких температурах и давлении, а основной задачей химической технологии силикатов является превращение сырьевых смесей в готовые продукты в короткий промежуток времени. Такое превращение происходит при высокотемпературной обработке исходных материалов и сопровождается сложными химическими и физико-химическими процессами, такие как твердофазовые реакции и процессы спекания, процессы кристаллизации и рекристаллизации расплавов, растворов и т. д. От скорости протекания этих процессов во многом зависят режим работы, производительность печных агрегатов и расход энергии

на обжиг, а свойства и качество готового продукта определяют направление и полнота протекания этих процессов [1-4].

Управлять такими сложными химическими и физико-химическими процессами при их обжиге цементного клинкера или при формовании изделий определенных размеров и формы из керамических масс или при варке стекла невозможно без детального знания механизма и кинетики этих процессов, а также технологических факторов, позволяющих влиять на их протекание.

В этой связи все более актуальным становится теоретическое изучение процессов, лежащих в основе производства силикатных материалов и изделий различного технического назначения. В этом плане большое значение имеет термодинамический метод исследования, который позволяет определять энергетические параметры процессов силикатообразования и синтеза силикатных материалов. Термодинамический метод исследования высокотемпературных процессов, являясь перспективным средством изучения химических реакций и структурных превращений, может дать ценную информацию о возможности целенаправленного проведения тех или иных реакций, о путях управления процессами. Кроме того, научно обоснованные расчеты энергетических балансов работы современных тепловых агрегатов, применяемых в технологии силикатов, требуют точных данных по термодинамическим свойствам силикатных систем в широком интервале температур. Без этого невозможны достоверные прогнозы в области энергозатрат и экономии топлива при разработке, проектировании и эксплуатации современных тепловых агрегатов [1,5,6].

Термодинамика — математическая наука, занимающаяся изучением закономерностей взаимного превращения теплоты и других видов энергии. Химическая термодинамика является приложением термодинамических методов исследования к химическим процессам.

Термодинамический метод являясь статистическим, применим только к исследованию макросистем с большой массой. Он позволяет определять: энергетическую возможность и направление протекания реакций; сопровождающие реакции тепловые изменения, позволяющие рассчитывать тепловые балансы процессов; предпочтительность реакций и устойчивость образующихся соединений; максимальные равновесные концентрации продуктов реакций и предельный их выход; пути подавления нежелательных реакций и устранения побочных

продуктов; выбор оптимального режима протекания реакций (температуры, давления и концентрации реагирующих веществ) [5,7,8].

Следует отметить, что термодинамический метод исследования позволяет теоретически осуществлять решение большинства перечисленных выше задач путем использования сравнительно небольшого числа термодинамических констант, участвующих в реакциях соединений, и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким и подчас технически неосуществимым экспериментам по изучению равновесий.

Для термодинамического анализа реакций необходимо знать лишь начальное состояние системы и условия, в которых она находится. Это намного облегчает оперирование термодинамическими представлениями, но в то же время ограничивает возможность термодинамического метода, не позволяя учитывать фактор времени.

Большинство процессов в химии силикатов только в первом приближении могут рассматриваться как равновесные; в действительности же они связаны с неравновесными состояниями и необратимыми изменениями, поэтому классическая термодинамика, созданная преимущественно для равновесных обратимых процессов, в последнее время дополняется термодинамикой необратимых процессов [9,10].

В качестве исходных данных для термодинамических расчетов используются теплоты образования, теплоемкости, энтропии и некоторые данные по характеристике равновесия.

Все реакции в силикатных системах в соответствии с химическими процессами изготовления и службы материалов и изделий условно можно разделить на две группы: пиросиликатные и процессы гидратации и коррозии. Пиросиликатные процессы охватывают большой круг реакций дегидратации и модификационных превращений, реакций в твердых фазах и расплавах, ко второй группе процессов относятся все многообразие реакций силикатов с водой и агрессивными средами при нормальных и повышенных температурах и давлениях.

Важность термодинамического метода анализа твердофазовых реакций силикатных, алюминатных, ферритных и алюмоферритных соединений, и возможности получения на их основе клинкеров специального назначения наглядно представлена в работах Кузнецовой Т.В., Кривобородова Ю.Р., Самченко С.В. [11-13] систематические работы по которым явились первыми в этой области.

Большое практическое значение имеют реакции гидратации и коррозии силикатов в нормальных и гидротермальных условиях, которые термодинамически мало изучаются.

Таким образом, термодинамический анализ является важным способом для предварительной оценки вероятных условий проведения твердофазового взаимодействия, что имеет большое значение как при постановке экспериментального изучения процессов твердофазового синтеза, так и для объяснения различных особенностей синтеза, осуществляемого в промышленных условиях.

Однако не следует переоценивать значение термодинамической информации. Термодинамические

анализы и расчеты могут оказаться вообще недостаточными для заключения об обязательном протекании процесса в том или ином направлении, если не принять во внимание условия, определяющие его кинетику. Кинетика, рассматривающая скорость протекания химических реакций, решает вопросы достижения равновесий, с какой скоростью и каков механизм этого процесса. Вместе с кинетическим термодинамический метод исследования позволяет охватывать всю совокупность сложных явлений, происходящих при химических взаимодействиях и фазовых превращениях.

Химическая кинетика изучает скорость химической реакции, её зависимость от различных факторов, а также пути протекания реакции.

На скорость реакции влияние состояние реагентов и их концентрации, присутствие посторонних веществ, температура. С помощью химической кинетики изучают механизмы и разрабатывают теории процессов, т.е. химическая кинетика - это наука о скоростях и механизмах химических реакций.

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагентов в единицу времени. Скорость реакции в силикатных системах измеряется по убыли количества исходных веществ или по увеличению продуктов реакции, при этом используя как химические, так и физические методы.

Одним из физических методов является оптическая микроскопия, с помощью которой за ходом реакции можно следить, измеряя угол поворота плоскости поляризации, при условии, что один из реагентов или один из продуктов реакции является оптически активным веществом, то есть способен поляризоваться при пропускании через него поляризованного света [14]. Этот метод требует определенных знаний и навыков работы, поэтому за течением химической реакции в силикатных системах следят, измеряя во времени изменение концентрации одного из реагентов или продуктов реакции методами химического анализа.

О скорости реакций в химии цементов судят по убыли концентрации реагирующего вещества, чаще всего СаО, к определенному моменту времени при изотермической выдержки, определяя константу скорости реакции (К).

Расчеты констант скорости твердофазовых реакций в силикатных системах по общим формулам не дают постоянных значений, поскольку решающими факторами, определяющими скорость реакции, являются не концентрация исходных веществ, а скорость их диффузии через слой нового химического соединения, образовавшегося на поверхности реагирующих зерен. Поэтому расчет константы скорости реакции ведется по формулам, которые учитывают коэффициенты диффузии [15]. Подобные расчеты применительно к силикатным минералам портландцементного клинкера были проведены Потаповой Е.Н. [12], а применительно к алюминатным и ферритным минералам клинкеров специального назначения приведены в работах [11-13].

Важнейшей особенностью многих твердофазовых взаимодействий в силикатных системах является ступенчатое протекание процесса. Так как при взаимодействии между реагентами в качестве которых являются СаО – SiO₂, СаО – Al₂O₃, СаО – Fe₂O₃ или

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ возникает не одно, а несколько соединений, то процесс образования конечного продукта проходит через ряд стадий, причем последовательность образования промежуточных продуктов не зависит от соотношения между реагентами в исходной смеси. В данных конкретных смесях реагентов первично образующаяся фаза представлена определенным соединением, отличающимся от других возможных в системе соединений наиболее высокой температурой кристаллизации и сравнительной простотой кристаллического строения. Первично возникающая фаза при увеличении продолжительности термообработки реагирует далее с одним из компонентов смеси, причем могут возникать промежуточные продукты, которые иногда реагируют с первым соединением или между собой, образуя конечное соединение.

Многочисленные экспериментальные исследования твердофазового синтеза технически важных силикатов, алюминатов, ферритов двухвалентных металлов показали, что даже в простейших бинарных системах типа $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ синтез протекает через несколько стадий [11-13].

Процесс физико-химического превращения твердой смеси, протекающий в условиях постепенного ее нагревания, и при постоянной, достаточно высокой температуре, может включать в себя следующие основные «элементарные» процессы, такие как: возникновение дефектов, разрушение кристаллических решеток; перестройка решеток вследствие полиморфных превращений; собственно химическое взаимодействие; образование твердых растворов или их распад; внутренняя, внешняя или поверхностная диффузия; плавление, растворение компонентов системы в расплаве; кристаллизация из жидкой фазы; спекание и рекристаллизация; возгонка и диссоциация.

Некоторые из этих процессов могут встречаться только как самостоятельные, другие обязательны для всякой твердофазовой реакции, некоторые из этих элементарных процессов неизбежно связаны между собой, другие могут сопутствовать только как параллельные процессы или вообще не иметь места при протекании реакции. Однако принципиальные заключения о механизме и специфических закономерностях реакций в кристаллических смесях силикатных систем заключается в следующем:

- при нагревании смесей кристаллических веществ реакции протекают за счет непосредственного взаимодействия между зернами, и роль жидких и газообразных веществ в этих реакциях исключается;

- реакции между твердыми веществами являются экзотермическими, т. е. идут с выделением теплоты;

- температура начала реакции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решеток реагирующих веществ и температуре начала их спекания;

- при полиморфном превращении одного из компонентов смеси химическая реакция начинается и интенсивно протекает в точке этого полиморфного превращения.

Этот процесс осуществляют в шаровых, вибрационных и других помольных агрегатах, в частности при гидродинамической активации. Под воздействием мелющих тел твердые частицы

претерпевают сначала упругую, а затем и пластическую деформацию, в результате чего развиваются напряжения, превышающие прочность материала, и происходит диспергирование частиц на более мелкие.

При нагревании твердых веществ жидкость может появляться в результате их плавления, а газ, главным образом, в результате процессов возгонки или диссоциации. В строго твердофазовых реакциях, осуществляемых за счет непосредственного взаимодействия между твердыми веществами, эти явления существенной роли не играют, однако появление жидкой фазы в процессе синтеза различных силикатных материалов, оказывает существенное влияние на процессы спекания.

Процессы спекания являются важнейшими процессами, протекающими при производстве керамики или при получении портландцементного клинкера. Наиболее часто встречающимися в технологии силикатных материалов являются твердофазовое и жидкостное спекание. В зависимости от условия спекания и от состава спекающегося материала может преобладать тот или иной вид, например, для синтеза сульфоалюминатного клинкера решающая роль принадлежит твердофазовому спеканию, а при синтезе портландцементного клинкера имеют место оба вида, но в определенном интервале температур преобладает жидкостное спекание.

Наиболее часто используемыми технологическими факторами, позволяющими в практических условиях регулировать скорость твердофазовых реакций и процессов спекания, являются активность и природа сырьевых материалов, их дисперсность, время термической обработки и ее температура, а также наличием микродобавок.

Активность сырьевых компонентов в конкретном физико-химическом процессе определяется не только абсолютной величиной избытка свободной энергии, но и в значительной степени энергетическим вкладом различных видов структурных несовершенств, включая свободную поверхность, микронапряжения и различные виды дефектов.

У любого сырьевого компонента все виды неравновесных дефектов присутствуют в решетке одновременно, но доминирующую роль обычно выполняет какая-либо одна разновидность, вследствие чего степень и природа активности в каждом конкретном случае будут различны. Направленно варьируя условия обработки реагирующих компонентов, можно сделать преобладающим один тип дефектов по отношению к другим и, таким образом, воздействовать на процессы твердофазового взаимодействия. Практическая значимость такого подхода очевидна, поэтому в настоящее время применяют различные пути для активирования смесей в процессе взаимодействия.

В технологии производства силикатных материалов использование механических воздействий как средства активирования твердофазового взаимодействия является одним из наиболее распространенных, хорошо отработанных способов. Причем из различных возможных видов механических воздействий чаще всего используется диспергирование или измельчение [16].

При измельчении происходят изменения кристаллической структуры [17, 18] и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, наблюдается эмиссия электронов и другие явления.

Для ускорения твердофазовых реакций в реакционную смесь вводят кроме легирующих добавок специально подбираемые вещества, так называемые минерализаторы. Присутствие таких добавок изменяет условия реакции по сравнению с ее протеканием в смеси чистых реагентов и, естественно, оказывает влияние на скорость реакции и свойства получаемого продукта. Влияние минерализаторов в зависимости от свойств реагентов и условий процесса может быть весьма разнообразным как по своему характеру и направлению, так и по интенсивности [12,19].

Оценивая возможные влияния минерализаторов на реакции в смесях твердых веществ, следует учитывать, что минерализаторы могут оказать влияние на все элементарные процессы или стадии, составляющие эти реакции, причем на одних стадиях действие минерализатора может оказываться весьма сильно, на других — в меньшей степени или не сказываться вообще. Результирующее действие минерализатора зависит от сравнительной эффективности его влияния на различные стадии. Это результирующее действие определяется в первую очередь влиянием минерализатора на лимитирующую стадию реакции. Общее влияние минерализатора на ту или иную реакцию в твердой смеси может быть предсказано, если известны направление, механизм и сравнительная эффективность действия этого минерализатора на отдельные стадии

Литература:

1. Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента/краткий курс лекций: [учебное пособие] / В. К. Классен; М-во образования и науки Российской Федерации, Белгородский гос. технологический ун-т им. В. Г. Шухова. Белгород, 2012, 307 с.
2. Классен В.К. Техногенные материалы в производстве цемента / монография / В. К. Классен, И. Н. Борисов, В. Е. Мануйлов. Белгород, 2008, 125 с.
3. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С. Химическая технология керамики / Учебное пособие для вузов / Москва, 2003, 496 с.
4. Захаров А.И., Андреев Д.В., Андреева Ж.В., Неклюдова Т.Л. Оптимизация формы пористого керамического изделия // Техника и технология силикатов. 2017. Т. 24. № 4. С. 7-11.
5. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов / Под ред. О.П. Мchedlova-Петросяна. – М., Стройиздат, 1986. –351с.
6. Самченко С.В., Алпацкий Д.Г., Алпацкая И.Е. Печи и сушилка в технологии художественной обработки силикатных материалов [Электронный ресурс]: учебное пособие. Электрон. текстовые данные. – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. –142с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/42906.html>. – ЭБС «IPRbooks»
7. Самченко С.В. Термодинамика и кинетика реакций гидратации сульфалоомоферритов кальция /Труды

реакции.

Один из наиболее типичных вариантов действия минерализаторов заключается в их способности образовывать более или менее легкоплавкую смесь с одним или несколькими компонентами шихты. Появление расплава существенно увеличивает площадь поверхности соприкосновения между реагентами, скорость диффузии и всего процесса.

Температура является важнейшим фактором, влияющим на процессы твердофазовых реакций и процессы спекания. С увеличением температуры ускоряются процессы диффузии, а, следовательно, увеличивается скорость спекания и возрастает его степень. При жидкостном спекании с повышением температуры уменьшается вязкость и поверхностное натяжение жидкой фазы, что улучшает смачивающую способность, что способствует более полному спеканию.

Длительность выдержки при высоких температурах также способствует ускорению процессов спекания, однако до определенного предела, с некоторого момента времени скорость процессов начинает резко снижаться, поэтому часто увеличение времени изотермической выдержки часто на практике оказывается нецелесообразно.

Таким образом, химизм процессов силикатообразования и условия их проведения являются теми рычагами, которые позволяют технологу разумно строить как процесс подготовки сырьевых компонентов для получения конечных материалов, так и осуществлять синтез веществ с заданным комплексом свойств.

References:

1. Klassen V.K. Tehnologiya i optimizatsiya proizvodstva tsementa/kratkiy kurs lektsiy: [uchebnoe posobie dlya studentov vysshih uchebnyih zavedeniy, obuchayuschihsya po napravleniyu podgotovki "Himicheskaya tehnologiya" M-vo obrazovaniya i nauki Rossiyskoy Federatsii, Belgorodskiy gos. tehnologicheskii un-t im. V. G. Shuhova [Technology and optimization of cement production / short course of lectures: manual] Belgorod, 2012, 307 p (rus).
2. Klassen V.K., Borisov I.N., Manuylov V.E. *Tehnogennye materialy v proizvodstve tsementa / monografiya* [Technogenic materials in cement production / monograph] Belgorod, 2008, 125 p (rus).
3. Andrianov N.T., Balkevich V.L., Belyakov A.V., Vlasov A.S., Lukin E.S., Mosin Yu.M., Skidan B.S. *Himicheskaya tehnologiya keramiki / Uchebnoe posobie dlya vuzov* [Chemical technology of ceramics / Textbook for high schools] Moskva, 2003, 496 p (rus).
4. Zaharov A.I., Andreev D.V., Andreeva Zh.V., Neklyudova T.L. *Optimizatsiya formy poristogo keramicheskogo izdeliya* [Optimizing the shape of a porous ceramic product] *Tehnika i tehnologiya silikatov*. 2017. T. 24. № 4. pp. 7-11 (rus).
5. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov / Pod red. O.P. Mchedlova-Petrosyana* [Thermodynamics of silicates] M., Stroyizdat, 1986.–351p (rus).
6. Samchenko S.V., Alpatskiy D.G., Alpatskaya I.E. *Pechi i sushila v tehnologii hudozhestvennoy obrabotki silikatnykh materialov* [Elektronnyy resurs]: uchebnoe posobie. Elektron. tekstovyye dannyye. – М.: Moskovskiy gosudarstvennyy stroitelnyy universitet, Ay Pi Er Media,

- VIII Всесоюзного научно-технического совещания по химии и технологии цемента. М., 1991, С. 226-229
8. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Термодинамический анализ реакций образования сульфоалюмоферритов кальция. Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА. – 2007. – вып. 42, С. 127-133
9. Гаркави М.С. Термодинамический анализ структурных превращений в вяжущих системах. Монография. Магнитогорск, 2005, 247 с.
10. Сивков С.П., Татьянанина О.А. Использование термодинамических методов для оптимизации состава цементов с добавками известняка // Техника и технология силикатов. 2008. Т. 15. № 3. С. 18-23.
11. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат. – 1986. – 208 с.
12. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. – М.: Стройиздат, 1993. – 322 с.
13. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе, Монография. – М. 2004, 120 с.
14. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.
15. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М., Стройиздат, 1971. – 488 с.
16. Пироцкий В.З. Современные системы измельчения для портландцементного клинкера и добавок. – С-Пб., ЦПО «Информатизация образования». – 2000. – 71 с.
17. Кузнецова Т.В., Корженевич А.М., Кривобородов Ю.Р. Механоактивация сырьевых материалов при производстве портландцементных клинкеров // Сб. научных трудов МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1990, С. 54-57
18. Сулименко Л.М., Кривобородов Ю.Р., Плотников В.В., Шалуненко Н.И. Механоактивация вяжущих композиций на основе техногенных продуктов // Известия Высших учебных заведений. Строительство. М., 1998, №10 (478), С. 51-56
19. Гусев, Б.В. Технология портландцемента и его разновидностей: учебное пособие / Б.В. Гусев, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко. – М.: НИУ МГСУ, 2016. - 112 с.
- EBS ASV, 2016. – 142 с. – Rezhim dostupa: <http://www.iprbookshop.ru/42906.html>. – EBS «IPRbooks»
7. Samchenko S.V. Termodinamika i kinetika reaktsiy gidratatsii sulfoalyumoferritov kaltsiya / Trudy VIII Vsesoyuznogo nauchno-tehnicheskogo soveschaniya po himii i tehnologii tsementa [Thermodynamics and kinetics of hydration reactions of calcium sulfoaluminoferrites] M.: Trudy VIII Vsesoyuznogo nauchno-tehnicheskogo soveschaniya po himii i tehnologii tsementa, 1991, pp. 226-229 (rus).
8. Krivoborodov Yu.R., Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. Termodinamicheskiy analiz reaktsiy obrazovaniya sulfoalyumoferritov kaltsiya [Thermodynamic analysis of the formation reactions of calcium sulfoaluminoferrites] *Naukoviy visnik budivnitsva. Harkiv*: HDTUBA. – 2007. – vip. 42, S. 127-133 (rus).
9. Garkavi M.S. Termodinamicheskiy analiz strukturnykh prevrascheniy v vyazhushchih sistemah. Monografiya. Magnitogorsk, 2005, 247 p (rus).
10. Sivkov S.P., Tatyannina O.A. Ispolzovanie termodinamicheskikh metodov dlja optimizatsii sostava cementov s dobavkami izvestnjaka [Using thermodynamic methods to optimize the composition of cements with limestone additives] *Tehnika i tehnologiya silikatov*. 2008. T. 15. № 3. S. 18-23 (rus).
11. Kuznetsova T.V. *Alyuminatnyie i sulfoalyuminatnyie tsementyi*. [Aluminate and sulfoaluminate cements] M.: Stroyizdat. – 1986. – 208 p (rus).
12. Osokin A.P., Krivoborodov Yu.R., Potapova E.N. *Modifitsirovannyiy portlandtsement* [Modified Portland Cement] M: Stroyizdat, 1993. – 322 p (rus).
13. Samchenko S.V. *Sulfatirovannyie alyumoferrity kaltsiya i tsementyi na ih osnove* [Sulfated calcium alumoferrites and cements based on them] M.: RCTU, 2004, 120 p (rus).
14. Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. *Mikroskopiya materialov tsementnogo proizvodstva* [Microscopy of cement production materials] M.:MIKHiS,2007.–304p (rus).
15. Budnikov P.P., Gistling A.M. *Reaktsii v smesyah tverdykh veschestv* [Reactions in mixtures of solids substances] M.: Stroyizdat, 1971, 488 p (rus).
16. Pirotskiy V.Z. *Sovremennyye sistemy izmelcheniya dlya portlandtsementnogo klinkera i dobavok* [Modern grinding systems for Portland cement clinker and additives] S-Pb., CPO "Informatizaciya obrazovaniya".-2000.-71p (rus).
17. Kuznetsova T.V., Korzhenevich A.M., Krivoborodov Yu.R. *Mehanoaktivatsiya syirevykh materialov pri proizvodstve portlandtsementnykh klinkerov* [Mechanoactivation of raw materials in the production of portland cement clinkers] M.: *Sbornik nauchnykh trudov MHTI im. D.I. Mendeleeva.*, 1990, pp. 54-57 (rus).
18. Sulimenko L.M., Krivoborodov Yu.R., Plotnikov V.V., Shalunenko N.I. *Mehanoaktivatsiya vyazhushchih kompozitsiy na osnove tehnogennykh produktov* [Mechanoactivation of astringent compositions based on technogenic products] M.: *Izvestiya Vyisshih uchebnykh zavedeniy. Stroitelstvo*. – 1998. №10 (478), pp. 51-56 (rus).
19. Gusev, B.V., Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V. *Tehnologiya portlandtsementa i ego raznovidnostey: uchebnoe posobie* [Technology Portland cement and its varieties: a tutorial] M.: NIU MGSU, 2016. - 112 p (rus).