

На правах рукописи



КОВАЛЕВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА БЕЛОГО
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА РАЗДЕЛЬНЫМ ВВОДОМ
МИНЕРАЛИЗАТОРОВ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель

Мишин Дмитрий Анатольевич
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Белгородский
государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова»,
заведующий кафедрой технологии
цемента и композиционных материалов

Официальные оппоненты

Самченко Светлана Васильевна
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Национальный
исследовательский Московский
государственный строительный
университет», заведующий кафедрой
строительного материаловедения

Сивков Сергей Павлович
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет им.
Д.И. Менделеева», профессор кафедры
химической технологии композиционных и
вяжущих материалов

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)»

Защита состоится «23» апреля 2026 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 242 ГУК. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте https://gos_att.bstu.ru/dis/Kovalev

Автореферат разослан «24» февраля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук



В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Несмотря на возрастающую потребность в белом портландцементе, его производство весьма ограничено. В настоящее время в России данный вид цемента выпускают всего два завода ОАО «Холсим (Рус) СМ» («Щуровский цементный завод») и завод Cemix в Башкортостане. Развитие промышленности белого цемента ограничивается, в частности, высокой себестоимостью по сравнению с серым портландцементом. Одним из основных факторов, увеличивающих себестоимость, является высокая температура обжига сырьевой смеси. Согласно ГОСТ 965-89 используемое сырье должно обеспечить содержание в клинкере не более 0,5 мас. % FeO, так как ионы железа представляют собой сильные хромофоры. Снижение количества оксида железа, являющегося плавнем, обуславливает необходимость увеличения температуры обжига в зоне спекания. Это ведет к увеличению удельного расхода топлива. Поэтому научной задачей, становится разработка методов интенсификации процесса обжига белого портландцементного клинкера, приводящих к снижению расхода топлива и увеличению качества выпускаемой продукции.

Степень разработанности темы. Известна интенсификация обжига белого портландцементного клинкера путем ввода минерализаторов в сырьевую смесь. Наиболее эффективными минерализаторами, ускоряющими синтез клинкерных минералов и усвоение свободного оксида кальция, являются соединения, содержащие катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др., в сочетании с F^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Процессы, раскрывающие интенсифицирующую способность данных минерализаторов в присутствии Na_2O и K_2O , изучены в недостаточной степени. Решением, не применяемым ранее, является разработка методов интенсификации процесса обжига белого портландцементного клинкера, направленных на использование отдельного ввода минерализаторов.

Цель работы: установление закономерностей влияния способов ввода минерализатора на температурный режим синтеза, процессы минералообразования и коэффициент яркости белого портландцементного клинкера в присутствии Na_2O .

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- выбор минерализаторов и оптимальных параметров синтеза клинкера;
- изучение особенностей процессов минералообразования клинкера в присутствии минерализаторов в зависимости от способа их ввода;
- изучение взаимосвязи способа ввода минерализаторов и качественных характеристик белого клинкера;
- разработка способа интенсификации обжига белого портландцементного клинкера минерализаторами.

Научная новизна работы. Установлена закономерность влияния отдельного ввода минерализаторов R_2O ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) и F^- на интенсификацию процесса минералообразования при обжиге белого портландцементного клинкера, заключающаяся в образовании аллюмоферритов натрия и калия $\text{R}_2\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, что способствует повышению коэффициента яркости белого клинкера на 10-16 абс. %

Установлен процесс разложения алюмоферритов натрия и калия $R_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3$ в системе белого портландцементного клинкера при раздельном вводе R_2O и F^- , обусловленный термической неустойчивостью $R_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3$ при температуре более 1300-1350°C с последующим образованием алюмоферритов кальция $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$, что снижает коэффициент яркости белого портландцементного клинкера.

Установлена закономерность увеличения коэффициента яркости белого портландцементного клинкера при вводе синтезированного соединения $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$ и R_2O ($Na_2O + K_2O$) путем раздельного ввода минерализаторов, заключающаяся в образовании клинкерного расплава в интервале температур 1200-1250°C, что позволяет полностью завершить процессы клинкерообразования при температуре 1300°C до разложения алюмоферритов натрия и калия $R_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированы теоретические представления о принципах интенсификации обжига белого портландцементного клинкера раздельным вводом минерализаторов в присутствии Na_2O .

Установлен механизм процессов формирования алюмоферритов щелочных металлов и их разложения в присутствии минерализаторов, позволяющий регулировать коэффициент яркости белого портландцементного клинкера.

Установлена закономерность снижения времени помола цемента до заданной удельной поверхности 350 ± 10 м²/кг на 60-33 % из белого клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 , полученного при раздельном вводе R_2O ($Na_2O + K_2O$) и $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$.

Разработана и запатентована технология интенсификации обжига клинкера белого портландцемента во вращающихся печах путем раздельного ввода синтезированного минерализатора $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$ в присутствии оксидов щелочных металлов Na_2O и K_2O , позволяющая снизить температуру обжига на 200 °С, удельный расход топлива при обжиге клинкера на 1,9 % и увеличить коэффициент яркости клинкера на 10-16 абс. %. Для получения клинкера максимальной белизны при допустимом содержании свободного оксида кальция температура обжига должна быть ниже 1350 °С.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использованы современные физико-химические методы исследования, включающие рентгенофазовый анализ, растровую электронную микроскопию и энергодисперсионный анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию и другие методы. Белизна клинкера оценивалась по коэффициенту яркости (КЯ) с помощью блескомера БФ5-45/0/45, эталон – пластина $BaSO_4$.

Положения, выносимые на защиту:

- Способ интенсификации процесса обжига клинкера белого цемента путем раздельного ввода минерализаторов на основе F^- и оксидов щелочных металлов;
- Зависимость протекания процессов минералообразования от способа ввода минерализаторов R_2O ($Na_2O + K_2O$) и CaF_2 и регулирование коэффициента яркости клинкера за счет изменения процессов минералообразования;

– Научно обоснованные параметры раздельного ввода R_2O (Na_2O+K_2O) и $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$, обеспечивающие снижение температуры синтеза клинкера, энергоёмкости производства и увеличение коэффициента яркости клинкера без ухудшения прочности цемента.

Степень достоверности полученных результатов. Экспериментальные данные получены с использованием комплекса современного научно-исследовательского оборудования. Полученные результаты согласуются с теоретическими положениями и результатами работ других авторов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы представлены на Международных конференциях: «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: Международная научно-техническая конференция» (Белгород, 2015); «Эффективные строительные композиты: Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича» (Белгород, 2015); «V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей» (Москва, 2015); «Наукоемкие технологии и инновации: Международная научно-практическая конференция» (Белгород, 2016); семинар на тему «Современные энергосберегающие технологии, оборудование и приборы для производства цемента» (Цемклуб, Белгород 2019); семинар «Энергосберегающие технологии и оборудование для производства цемента» (Цемклуб, Белгород 2021).

Внедрение результатов исследований. Лабораторией службы качества ООО «Цементум Центр» (г. Коломна) проведены испытания способа раздельного ввода минерализаторов с использованием переданной опытной партии минерализатора $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$. Результаты исследований внедрены в учебный процесс БГТУ им. В.Г. Шухова по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе: 3 – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 5 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получено 4 патента на изобретение, в том числе: 3 патента РФ, 1 патент Евразийского патентного ведомства.

Личный вклад. Автором выполнен сбор и анализ теоретических сведений об использовании минерализаторов в цементной промышленности, проведены эксперименты по изучению интенсифицирующей эффективности минерализаторов и способов их ввода, проведены исследования по установлению процессов минералообразования в присутствии минерализаторов и их взаимосвязи с величиной коэффициента яркости белого клинкера. Все главы диссертации, обработка и анализ экспериментальных данных выполнены лично автором.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и приложений. Изложена на 174 страницах, включает 54 рисунка, 21 таблицу, библиографический список из 129 наименований, 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Анализ вопроса использования минерализаторов для интенсификации процесса обжига белого клинкера. Одним из способов снижения удельных затрат на обжиг белого портландцементного клинкера является интенсификация процесса обжига минерализаторами. Среди них наиболее известны минерализаторы на основе ионов фтора. Результат действия минерализаторов, вводимых традиционно в сырьевую смесь при ее приготовлении, должен рассматриваться в совокупности с присутствующими в сырьевой смеси примесями, в частности, солями щелочных металлов (R_2O), которые практически всегда присутствуют во вращающейся печи вследствие их циркуляции и накопления. Они интенсифицируют низкотемпературные твердофазные реакции, но замедляют жидкофазные процессы синтеза алита. Известны исследования кафедры ТЦКМ на сырьевых смесях для серого портландцемента, устанавливающие снижение эффективности традиционного ввода минерализаторов в присутствии R_2O . В результате этих исследований был предложен способ раздельного ввода минерализаторов на основе F^- , Ti^{4+} , Mg^{2+} в температурную область, в которой они наиболее эффективны. Данный способ ввода увеличил эффективность минерализаторов. *Научной гипотезой* являлось предположение, что при вводе минерализаторов F^- раздельно от R_2O , увеличится интенсивность протекания процессов минералообразования белого портландцементного клинкера по аналогии с серым.

Характеристика исходных материалов и методы исследования. Для подтверждения выдвинутой гипотезы в качестве минерализаторов использовались реактивы NaF и CaF_2 квалификации «ч» и специально синтезированное соединение $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$, полученное обжигом при $980^\circ C$ сырьевой смеси из реактивов $CaCO_3$, SiO_2 , CaF_2 квалификации «ч», смешанных в стехиометрическом отношении.

Таблица 1 – Характеристика используемых сырьевых смесей

№	Сырьевая смесь	Химический состав, %									Модули		
		ППШ	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	Проч.	КН	n	p
1	Шлам ОАО «Холсим (Рус) СМ» для белого портландцемента	36,03	43,85	15,00	0,19	4,02	0,40	0,10	-	0,41	0,89	3,56	21,16
2	Лабораторная для серого портландцемента	34,81	44,31	13,59	2,93	3,64	-	-	-	0,77	0,93	2,18	1,24
3	Лабораторная для белого портландцемента	35,78	44,38	15,00	0,18	3,95	0,27	0,01	0,26	0,17	0,9	3,63	21,75

В работе были использованы заводской шлам ОАО «Холсим (Рус) СМ» для белого портландцемента (смесь № 1, таблица 1), лабораторная смесь для серого портландцемента из реактивов $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 квалификации «ч» (смесь № 2, таблица 1), лабораторная смесь для белого портландцемента из мела ЗАО «Белгородский цемент» и каолина месторождения «Журавлиный Лог» (смесь № 3, таблица 1).

Моделирование циркуляции и накопления R_2O осуществлялось путем ввода реактива Na_2CO_3 квалификации «ч» в сырьевую смесь.

Раздельный ввод минерализаторов осуществлялся путем обжига сырьевой смеси или сырьевой смеси с R_2O при температуре $1100^\circ C$ и времени изотермической выдержки $\tau_{из}=30$ мин. Продукт обжига охлаждался, измельчался, и затем в него вводился измельченный минерализатор, содержащий F⁻. Из полученной усредненной смеси формовались таблетки и помещались в разогретую до $1100^\circ C$ печь. Затем проводился обжиг образцов при контрольных температурах и времени изотермической выдержки.

Все минерализаторы, используемые в работе, взяты в массовых процентах от массы клинкера сверх 100 %. Минерализаторы на основе ионов фтора вводились в количестве 0,73 % F⁻, выбранном, исходя из исследований Р. Кондо, Н.А. Торопова, Ю.М. Бутта по усвоению свободного оксида кальция в клинкере.

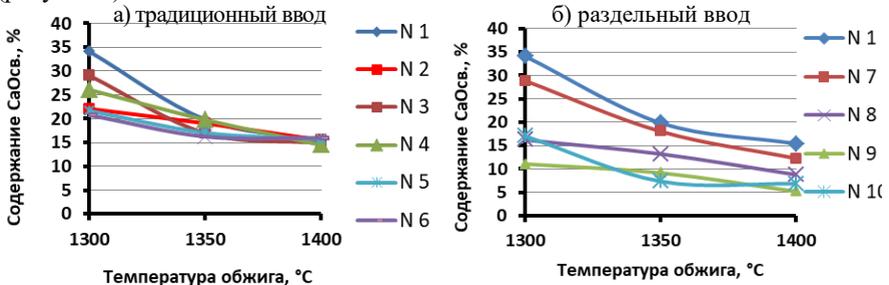
Термические эффекты при обжиге изучаемых составов определялись по данным прибора синхронного термического анализа STA 449 Jupiter, Netzsch.

Фазовый состав клинкера определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с помощью прибора ARL X'TRA, Thermo Fisher Scientific.

Распределение элементов в образцах клинкера определялось по данным растрового сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

Влияние минерализаторов на обжиг сырьевой смеси белого портландцементного клинкера. На сырьевой смеси № 1 (см. таблицу 1) исследованы минерализаторы 1,50 % CaF_2 и 1,62 % NaF (0,73 % F⁻) при высоком содержании 3,50 % Na_2O , при котором алит в сером портландцементном клинкере не образуется.

Установлено, что интенсификация процесса усвоения свободного оксида кальция ($CaO_{св.}$) минерализаторами CaF_2 и NaF зависит от способа их ввода (рисунок 1).



№ 1 – без минерализаторов;
 № 2 – 3,50 % Na_2O ; № 3 – 1,50 % CaF_2 ;
 № 4 – 1,62 % NaF;
 № 5 – 3,50 % Na_2O +1,50 % CaF_2
 № 6 – 3,50 % Na_2O +1,62 % NaF

№ 1 – без минерализаторов
 № 7 – 1,50 % CaF_2 ;
 № 8 – 1,62 % NaF;
 № 9 – 3,50 % Na_2O +1,50 % CaF_2 ;
 № 10 – 3,50 % Na_2O +1,62 % NaF

Рисунок 1 – Влияние способа ввода минерализаторов на содержание $CaO_{св.}$ в составах на основе заводской сырьевой смеси ОАО «Холсим (Рус) Строительные Материалы» ($KH=0,89$; $n=3,56$; $p=21,16$)

При традиционном вводе (рисунок 1, а) независимо от вида вводимого минерализатора содержание свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св.}}$) при 1400°C составляет около 15,00%, что аналогично образцу без минерализаторов. Это количество $\text{CaO}_{\text{св.}}$ говорит о завершении процесса синтеза белита, но недостаточной интенсификации синтеза алита.

При раздельном вводе минерализаторов (рисунок 1, б) синтез алита наблюдается уже в интервале температур $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$. При этом наиболее эффективен состав № 9 с вводом двух минерализаторов Na_2O и CaF_2 .

Для объяснения особенностей интенсификации процессов минералообразования традиционным и раздельным вводом минерализаторов была сформулирована гипотеза. При традиционном вводе белит формируется в присутствии минерализатора, часть которого, возможно, растворяется в кристаллической решетке белита и не участвует в процессах клинкерообразования до момента растворения этого белита в клинкерном расплаве. При растворении твердого раствора белита с F^- клинкерный расплав постепенно обогащается ионами F^- , увеличивая тем самым скорость образования алита. При раздельном вводе минерализатор вводится при 1100°C , когда более $\approx 70\%$ белита уже сформировано. Растворение минерализатора в белите будет лимитироваться диффузией в кристаллическую решетку белита. Поэтому количество F^- , вошедшего в твердый раствор с белитом, будет меньше, чем при традиционном вводе. Следовательно, в начальный период алитообразования количество минерализатора, способного модифицировать расплав, при раздельном вводе минерализаторов будет выше, чем при традиционном вводе. Этим и должна обуславливаться более высокая интенсифицирующая эффективность раздельного ввода минерализаторов по сравнению с традиционным вводом.

Для проверки гипотезы решено связать CaF_2 в химическое соединение. В качестве такого соединения использовано синтезированное соединение $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaF}_2$ (сокращенно $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$). Оно ранее никем целенаправленно не использовалось в качестве минерализатора при обжиге клинкера. Соединение вводилось в количестве 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ (0,73 % F^-) с учетом корректировки сырьевых смесей, чтобы модульные характеристики клинкера не изменились. Согласно гипотезе при вводе химически связанного CaF_2 в составе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ его минерализующий эффект должен снизиться.

Таблица 2 – Влияние раздельного ввода 3,50 % Na_2O и 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ на характеристики клинкера ($\text{KH}=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$) серого цемента, $\tau_{\text{тв}}=20$ мин.

Параметр	Температура обжига, $^\circ\text{C}$		
	1300	1350	1400
Содержание $\text{CaO}_{\text{св.}}$, %	5,39	3,27	2,65
Внешний вид			
Коэффициент яркости (КЯ), %	52	40	39

Проверка гипотезы осуществлялась на сырьевой смеси с высоким содержанием 4,50 % Fe_2O_3 в клинкере, (см. таблицу 1, смесь № 2) при повышенном содержании 3,5% Na_2O . Охлаждение воздушное. Установлено, что, несмотря на высокое содержание Na_2O , алитообразование наблюдается уже при 1300°C (таблица 2). Таким образом, гипотеза не подтвердилась.

В ходе этого исследования обнаружено примечательное явление. При раздельном вводе 3,50 % Na_2O и $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ образцы осветляются в интервале температур 1300-1350 °С (таблица 2, КЯ=52 %). При увеличении температуры до 1350-1400 °С образцы приобретают характерный для рядового клинкера черный цвет (таблица 2, КЯ=39 %). Поэтому решено исследовать влияние $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ как минерализатора на обжиг сырьевой смеси для белого цемента.

С этой целью в лабораторную сырьевую смесь для белого цемента (см. таблицу 1, смесь № 3), откорректированную до содержания 0,50 % Fe_2O_3 в клинкере, раздельно введены 8,11% $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и 1,20 % R_2O (общее содержание с уже имеющимся в смеси 0,41 % $\text{R}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$). Охлаждение клинкера водное.

Таблица 3 – Влияние минерализаторов $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O на интенсификацию обжига и КЯ клинкера белого цемента

№	Вводимый минерализатор	Температура обжига, °С							
		1250		1300		1350		1400	
		$\text{CaO}_{\text{св}}$ %	КЯ, %	$\text{CaO}_{\text{св}}$ %	КЯ, %	$\text{CaO}_{\text{св}}$ %	КЯ, %	$\text{CaO}_{\text{св}}$ %	КЯ, %
1	Без минерализаторов	23,00	91	19,00	88	15,00	87	11,00	74
2	1,2 % R_2O	14,00	90	12,00	85	10,00	81	7,20	72
Традиционный ввод минерализаторов									
3	8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$	12,70	88	8,40	87	4,30	84	1,10	73
4	1,2 % $\text{R}_2\text{O}+8,11$ % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$	9,00	88	5,80	87	3,50	83	0,40	76
Раздельный ввод минерализаторов									
5	8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$	3,00	84	0,60	83	0,00	79	0,00	75
6	1,2 % $\text{R}_2\text{O}+8,11$ % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$	2,40	86	0,00	85	0,00	79	0,00	76

При раздельном вводе синтезированного соединения $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O , полное усвоение CaO в данной смеси достигается в интервале 1250-1300 °С (составы № 5, № 6, таблица 3), при традиционном вводе – в интервале 1350-1400 °С (составы № 3, № 4, таблица 3). Состав без минерализаторов (состав № 1, таблица 3) не достигает удовлетворительной степени усвоения $\text{CaO}_{\text{св}}$ в исследуемом интервале 1250-1400 °С. Следовательно, соединение $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ обладает сильным интенсифицирующим эффектом. Поэтому соединение $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ будем называть минерализатором. Раздельный ввод R_2O и синтезированного минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ выбран как наиболее эффективный.

При сравнении образцов с минимальным содержанием $\text{CaO}_{\text{св}}$ раздельный ввод R_2O и $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ увеличивает КЯ клинкера при 1300 °С (состав № 5, № 6, таблица 3) на 9-11 абс. % по сравнению с составом без минерализаторов при 1400°C (состав № 1, таблица 3). Составы № 5, № 6 схожи по сво-

им характеристикам, так как исходная сырьевая смесь уже содержит в своем составе 0,41 % R_2O . В интервале 1350-1400°C происходит резкое снижение КЯ образцов на 6-9 абс. % по сравнению с температурой 1300 °С. Таким образом, оптимальной температурой обжига при раздельном вводе R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ является 1300 °С, при которой наблюдается полное усвоение $CaO_{св.}$ и высокий КЯ клинкера. Данная закономерность справедлива для сырьевых смесей с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 в клинкере. Клинкер, с раздельным вводом 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ и 1,20 % R_2O (№ 3, № 6, № 9, № 12, таблица 4), характеризуется практически полным усвоением $CaO_{св.}$ при 1300 °С. Клинкер без минерализаторов достигает полного усвоения CaO только при 1500 °С (составы № 1, № 4, № 7, № 10, таблица 4).

Таблица 4 – Влияние раздельного ввода R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ на характеристики белого клинкера с содержанием 0,28-1,00% Fe_2O_3

№ пп	Вводимый минерализатор	Содерж. Fe_2O_3 (FeO) в клинкере, %	Температ. обжига, °С	Содерж. $CaO_{св.}$, %	КЯ
1	Без минерализаторов	0,28 (0,25)	1500	0,00	79
2	1,20 % R_2O	0,28 (0,25)	1500	0,72	79,5
3	1,20 % R_2O +8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ (p)	0,28 (0,25)	1300	2,21	89
4	Без минерализаторов	0,50 (0,45)	1500	0,00	70
5	1,20 % R_2O	0,50 (0,45)	1500	0,00	69,5
6	1,20 % R_2O +8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$ (p)	0,50 (0,45)	1300	0,83	83
7	Без минерализаторов	0,70 (0,63)	1500	0,00	62
8	1,20 % R_2O	0,70 (0,63)	1500	0,34	62
9	1,20 % R_2O +8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ (p)	0,70 (0,63)	1300	0,60	78
10	Без минерализаторов	1,00 (0,90)	1500	0,00	53
11	1,20 % R_2O	1,00 (0,90)	1500	0,00	53,5
12	1,20 % R_2O +8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ (p)	1,00 (0,90)	1300	0,43	65

Примечание – (p) – раздельный ввод минерализаторов

Клинкера, содержащие 0,28-1,00% Fe_2O_3 , полученные при раздельном вводе R_2O и синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$, превышают КЯ клинкера без минерализаторов, полученного при температуре на 200°C выше (1500°C), на 10-16 абс. % (таблица 4) и имеют более светлый молочный оттенок (рисунок 2).

№ 3 № 1 № 6 № 4 № 9 № 7 № 12 № 10



КЯ=89% КЯ=79% КЯ=83% КЯ=70% КЯ=78% КЯ=62% КЯ=65% КЯ=53%

Рисунок 2 – Влияние раздельного ввода R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ на цвет и оттенок растертых образцов белого клинкера

Расшифровка составов представлена в таблице 4

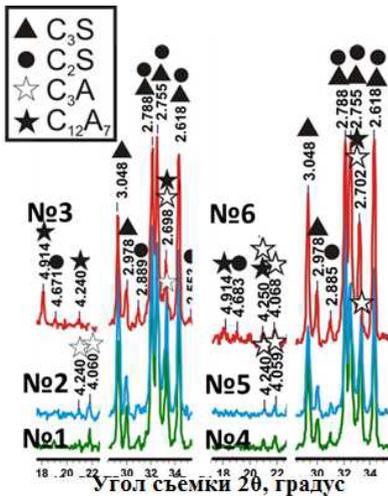


Рисунок 3 – Влияние раздельного ввода R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ на фазовый состав образцов белого клинкера с 0,28-0,50 % Fe_2O_3
Расшифровку составов смотреть по таблице 4

роования белита в сторону снижения температуры до $1277^\circ C$. Противоречие устраняется предположением, что широкий экзотермический пик формирования белита перекрывает эндотермический эффект появления расплава. Для уточнения температуры появления расплава образец состава № 6 (см. таблицу 3) исследован методом электронной растровой микроскопии (рисунок 5).

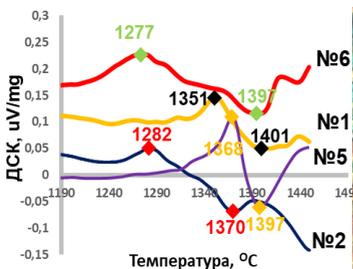


Рисунок 4 – Фрагмент ДСК составов № 1 – без минер.;
№ 2 - 1,20 % R_2O ;
№ 5 - 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ разд.;
№ 6 - 1,20 % R_2O +
+8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ разд.;

Обнаружено, что расплав, в котором протекает синтез алита, появляется в интервале температур $1200-1250^\circ C$.

При раздельном вводе фторсодержащего минерализатора белый портландцементный клинкер отличается от клинкера без минерализаторов наличием майенита $C_{12}A_7$ (рисунок 3). Это согласуется с данными Волконского Б.В. о формировании $C_{12}A_7$ под действием F^- .

Так как изменяется минералогический состав клинкера (вместо C_3A образуется $C_{12}A_7$), то должна измениться температура появления клинкерного расплава.

Дифференциально-сканирующая калориметрия показывает (рисунок 4), что при вводе R_2O и синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ в составе № 6 (см. таблицу 3) термический эффект появления расплава наблюдается при $1397^\circ C$, что выше температуры полного синтеза клинкера ($1300^\circ C$). Это противоречит теории жидкофазного синтеза алита. Также наблюдается расширение и смещение положения пика формирования

белита в сторону снижения температуры до $1277^\circ C$. Противоречие устраняется предположением, что широкий экзотермический пик формирования белита перекрывает эндотермический эффект появления расплава. Для уточнения температуры появления расплава образец состава № 6 (см. таблицу 3) исследован методом электронной растровой микроскопии (рисунок 5).

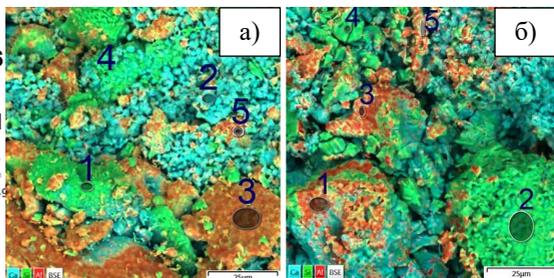


Рисунок 5 – Распределение элементов в образце белого портландцементного клинкера с раздельным вводом 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ + 1,20 % R_2O , полученном: а) при $1200^\circ C$; б) при $1250^\circ C$

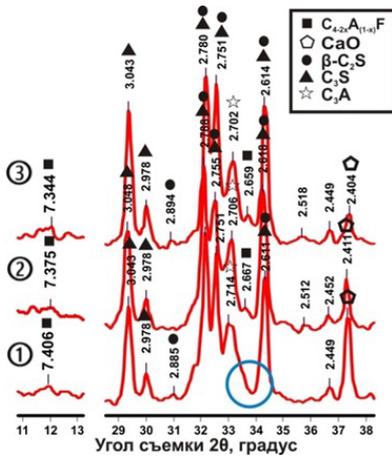


Рисунок 6 – Фазовый состав образцов клинкера ($KH=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$) с раздельным вводом $3,5\%$ Na_2O и $8,11\%$ $2C_2S \cdot CaF_2$, обожженных при: ①- $1300^\circ C$; ②- $1350^\circ C$; ③- $1400^\circ C$

Влияние раздельного ввода минерализаторов на процессы минералообразования в клинкере. Увеличение КЯ и изменение окраски клинкера обусловлено изменением процессов формирования алюмоферритной фазы в составах с раздельным вводом R_2O и F^- . Более выражено это можно увидеть на сырьевых смесях для получения серого цемента. Фазовый состав светлых образцов (см. таблицу 2), характеризуется отсутствием аналитических пиков алюмоферрита кальция при $1300^\circ C$ (рисунок 6, ①).

При увеличении температуры обжига до $1350^\circ C$ образец чернеет и появляются рефлексы алюмоферритной фазы $C_{4-2x}A_{1-x}F$ ($x=0..1$) ($d, \text{Å} = 2,667$), а увеличение температуры до $1400^\circ C$ (рисунок 6, ②) приводит к росту интенсивности ее отражений. При этом КЯ клинкера в интервале $1350-1400^\circ C$ резко снижается. Снижение КЯ клинкера в интервале $1350-1400^\circ C$ отмечено при обжиге белого клинкера (см. таблицу 3, № 6), что говорит об идентичности протекающих процессов.

Уточнение процессов, влияющих на алюмоферритную фазу произведено на модельных смесях (см) из чистых реактивов $CaCO_3$, Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Количество C_3A^{CM} , C_4AF^{CM} и минерализаторов соответствует теоретическому мольному отношению C_3A , C_4AF и минерализаторов в клинкере из смеси для серого портландцемента (см. таблицу 1, смесь № 2):

а) $C_4AF^{CM}:C_3A^{CM}:Na_2O = 1,00:1,07:2,14$;

б) $C_4AF^{CM}:C_3A^{CM}:Na_2O:CaF_2 = 1,00:1,07:2,14:0,68$ при традиционном вводе;

в) $C_4AF^{CM}:C_3A^{CM}:Na_2O:CaF_2 = 1,00:1,07:2,14:0,68$ при раздельном вводе.

О появлении расплава при $1200^\circ C$ (рисунок 5, а) свидетельствуют характерные монолиты с округлыми краями в областях спектра 3 и 5, включающие все основные элементы (Ca , Si , O , Al , Fe). Частицы в областях спектра 1 и 4 представляют белит; частицы в области спектра 2 – оксид кальция; алит не обнаружен.

Характерные угловатые частицы, относящиеся к алиту, обнаружены при $1250^\circ C$ (рисунок 5, б). Область спектра 1 располагается на монолите и имеет оксидный состав: $F=0,52\%$; $Na_2O=0,22\%$; $Al_2O_3=15,26\%$; $SiO_2=17,85\%$; $CaO=65,05\%$; $Fe_2O_3=0,34\%$. Это дает право утверждать, что частица является алитом, покрытым расплавом.

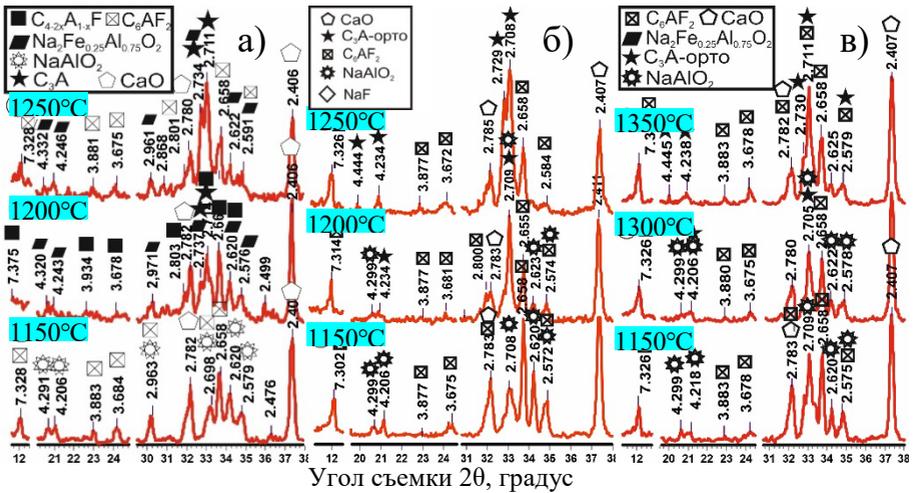


Рисунок 7 – Влияние температуры обжига на фазовый состав смеси:

- а) $C_4AF^{CM}:C_3A^{CM}:Na_2O = 1,00:1,07:2,14$;
 б) $C_4AF^{CM}:C_3A^{CM}:Na_2O:CaF_2 = 1,00:1,07:2,14:0,68$ при традиционном вводе;
 в) $C_4AF^{CM}:C_3A^{CM}:Na_2O:CaF_2 = 1,00:1,07:2,14:0,68$ при раздельном вводе.

Обнаружено, что в составе $C_4AF^{CM}:C_3A^{CM}:Na_2O = 1,00:1,07:2,14$ в интервале 1100-1250 °С формируются алюмоферриты натрия, а состав алюмоферрита кальция смещается к $C_{4-2x}A_{1-x}F$ ($x=0...1$), занимающего по составу промежуточное положение между фазами C_2F и C_6AF_2 (рисунок 7, а). Смещение состава алюмоферрита кальция происходит от соотношения А:F=1:1 до А:F=1:2, а его количество уменьшается. Взаимодействия можно описать реакциями:

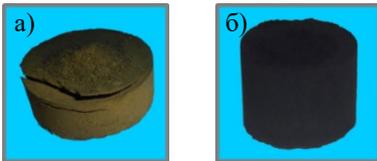


Рисунок 8 – Цвет синтезированных железосодержащих фаз:

- а) Na_2AlFeO_4 ; б) C_4AF

этих температур состав алюмоферрита кальция смещается от соотношения А:F=1:2 до А:F=1:1 и его количество увеличивается.

Таким образом, увеличение КЯ при температуре до 1300 °С связано с уменьшением количества наиболее окрашивающей фазы алюмоферрита кальция, вследствие образования по реакциям 1-2 более светлого (рисунок 8) алюмоферрита натрия.

Традиционный ввод минерализаторов (рисунок 7, б) приводит к полному исчезновению алюмоферрита натрия при 1250 °С. При раздельном вводе (рисунок 7, в) алюмоферриты натрия сохраняются до температуры полного синтеза клинкера при раздельном вводе R_2O и $2C_2S:CaF_2$ (1300 °С). Выше

Изменение процессов минералообразования клинкера при раздельном вводе минерализаторов R_2O и специально синтезированного $2C_2S \cdot CaF_2$ требует определения прочностных характеристик цемента на его основе. Для этого был произведен помол образцов клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 (см. таблицу 4) и 5 % гипса до удельной поверхности $S_{уд} \approx 350 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Обнаружено, что раздельный ввод R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ снижает время для достижения заданной удельной поверхности. Образцы, с раздельным вводом минерализаторов (см. таблицу 4, составы № 3, № 6, № 9, № 12), достигают требуемой удельной поверхности на 60-33 % быстрее при изменении от 0,28 % до 1,00 % Fe_2O_3 в клинкере по сравнению с контрольным клинкером.

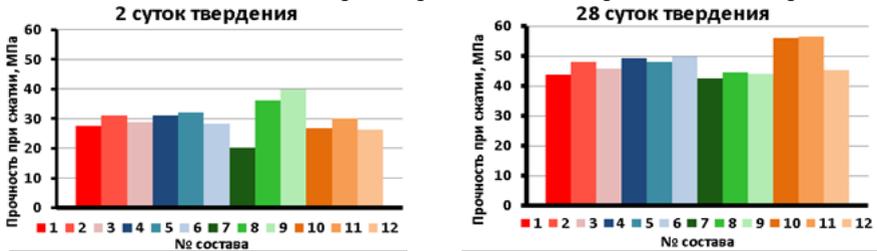


Рисунок 9 – Влияние раздельного ввода R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ на прочность при сжатии образцов белого цемента, затворенного водой ($B/C=0,35$)

Расшифровка составов представлена в таблице 4

Для повышения белизны в цемент из клинкера № 12 введено 5% извести-пушонки. Полученные белые цементы испытаны в малых образцах из пластичного цементного теста без песка (1:0) с водоцементным отношением $B/C = 0,35$ в возрасте 2 и 28 суток твердения в воде при стандартных тепловлажностных условиях. В возрасте 2 и 28 суток (рисунок 9) образцы с раздельным вводом минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ не уступают по прочности образцам без минерализатора с соответствующим содержанием 0,28-0,7% Fe_2O_3 . В составе № 12 (1% Fe_2O_3) с известью-пушонкой прочность при сжатии снижается.

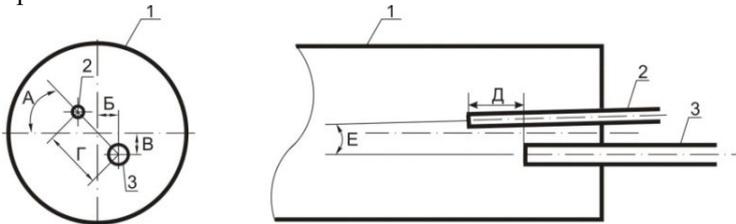


Рисунок 10 – Схема подачи минерализатора при раздельном вводе
1 – вращающаяся печь; 2 – форсунка подачи минерализатора;
3 – топливная форсунка

Для осуществления раздельного ввода минерализаторов в промышленности согласно запатентованному изобретению со стороны горячего обреза вращающейся печи 1 устанавливается форсунка подачи минерализатора 2, положение которой относительно топливной форсунки 3 определяется параметрами А, Б,

В, Г (рисунок 10), значение которых изменяется от типоразмера печи. Через форсунку 2 подается минерализатор $2C_2S \cdot CaF_2$, измельченный до остатка на сите № 02 не более 5 % и на сите № 008 не более 20 %. Скорость вылета струи минерализатора должна составлять 30-150 м/с.

Произведен расчет экономического эффекта от ввода $2C_2S \cdot CaF_2$ для печи 3,6x127 м производительностью 12,5 т/ч. При снижении температуры обжига белого клинкера с 1500 °С до 1300 °С удельный расход топлива снизится на 5,7 кг у. т./т клинкера. С учетом стоимости газообразного топлива это позволит экономить порядка 30 руб. на тонну клинкера или 2,8 млн. руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

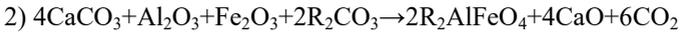
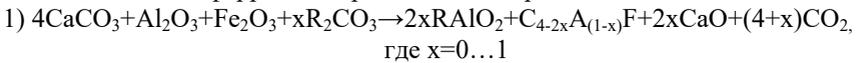
1. Доказана эффективность интенсификации процесса обжига белого портландцементного клинкера путем раздельного ввода минерализаторов на основе F^- и оксидов щелочных металлов, заключающегося во вводе щелочных оксидов R_2O ($Na_2O + K_2O$) в сырьевую смесь, а затем фторсодержащего минерализатора в температурную область 1100 °С. Такой способ ввода минерализаторов показывает более высокую эффективность, чем традиционный ввод минерализаторов, осуществляемый в сырьевую смесь. В связи с этим способ раздельного ввода минерализаторов позволяет интенсифицировать процессы минералообразования в условиях циркуляции и накопления солей щелочных металлов во вращающихся печах.

2. Использовано в качестве минерализатора специально синтезированное соединение $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$. Синтезированный минерализатор значительно интенсифицирует обжиг клинкера белого портландцемента. При осуществлении раздельного ввода R_2O и специально синтезированного минерализатора $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$, температура синтеза белого клинкера снижается с 1500 °С до 1300 °С по сравнению с клинкером без минерализаторов. Это обусловлено ранним появлением расплава в интервале температур 1200-1250 °С, который пригоден для формирования алита в клинкерной системе, отвечающей составу белого портландцемента. В связи с этим специально синтезированное соединение $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$, используемое в качестве минерализатора для интенсификации процесса обжига клинкера белого портландцемента, может быть использовано в цементной промышленности.

3. Применение раздельного ввода минерализаторов R_2O и специально синтезированного соединения $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$ увеличивает коэффициент яркости клинкера белого цемента с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 на 10-16 абс. %, полученного при температуре обжига до 1300 °С, по сравнению с клинкером с соответствующим содержанием оксида железа, синтезированным без минерализаторов при 1500 °С.

4. Увеличение коэффициента яркости клинкера белого портландцемента при использовании раздельного ввода минерализаторов R_2O и специально синтезированного минерализатора $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$ связано со смещением состава алюмоферрита кальция от соотношения в нем $A:F=1:1$ до соотношения $A:F=1:2$ и уменьшением количества алюмоферрита кальция в

клинкере, вследствие связывания оксидов алюминия и железа в присутствии R_2O в алюмоферриты натрия и калия по реакциям:



Образующиеся алюмоферриты натрия обладают более светлой окраской по сравнению с алюмоферритами кальция.

5. Коэффициент яркости белого портландцементного клинкера при раздельном вводе минерализаторов зависит от температуры. КЯ снижается при увеличении температуры выше $1350^\circ C$. Это связано со смещением состава алюмоферрита кальция от соотношения в нем $A:F=1:2$ до соотношения $A:F=1:1$ и увеличением количества алюмоферрита кальция в осветленном клинкере вследствие интенсивного испарения R_2O из системы, приводящего к разложению алюмоферритов натрия и калия R_2AlFeO_4 . Поэтому оптимальный температурный интервал синтеза клинкера белого цемента максимальной белизны, содержащего $0,28-1,00\%$ Fe_2O_3 , составляет $1300-1350^\circ C$. Это позволит использовать источники сырья с несколько повышенным содержанием оксида железа и получать при этом клинкер сортовой белизны, что в свою очередь расширяет сырьевую базу производства белого цемента.

6. Установлено, что изменение процессов минералообразования при раздельном вводе минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O приводит к снижению времени помола цемента до требуемой удельной поверхности $350 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. Время помола цемента снижается по сравнению с составом без минерализаторов: при $0,28\%$ Fe_2O_3 в клинкере с 27 мин до 10 мин; при $0,50\%$ Fe_2O_3 в клинкере с 30 мин до 12 мин и при $1,00\%$ Fe_2O_3 в клинкере с 30 мин до 20 мин, что отвечает снижению времени помола в интервале $0,28-1,00\%$ Fe_2O_3 на $60-33\%$ соответственно. Это позволит дополнительно экономить электроэнергию при помоле белого портландцемента.

7. В интервале концентраций Fe_2O_3 в клинкере $0,28-0,70\%$ изменение процессов минералообразования при раздельном вводе R_2O и специально синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ не оказывает отрицательного действия на прочностные характеристики белого цемента в возрасте 28 суток твердения в воде при стандартных тепловлажностных условиях в климатической камере. При содержании $0,28\%$ Fe_2O_3 в клинкере без минерализаторов (температура обжига $1500^\circ C$) прочность при сжатии образцов цементного теста составляет $43,8 \text{ МПа}$, с минерализаторами (температура обжига $1300^\circ C$) – $45,7 \text{ МПа}$; при содержании $0,50\%$ Fe_2O_3 в клинкере прочность при сжатии образцов без минерализаторов – $49,3 \text{ МПа}$, с минерализаторами – $49,7 \text{ МПа}$; при содержании в клинкере $0,70\%$ Fe_2O_3 прочность при сжатии образцов без минерализаторов – $42,5 \text{ МПа}$, с минерализаторами – $44,1 \text{ МПа}$.

8. Разработан способ интенсификации обжига клинкера белого портландцемента путем раздельного ввода синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$. Для печи $3,6 \times 127 \text{ м}$ производительностью $12,5 \text{ т/ч}$ в результате внедрения раз-

дельного ввода минерализатора удельный расход топлива снизится на 5,7 кг у. т./т клинкера белого портландцемента за счет снижения температуры обжига до 1300 °С. При использовании газообразного топлива это позволит сэкономить порядка 30 рублей на тонну клинкера или 2,8 млн. руб. в год.

Теоретические и практические результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** к внедрению на предприятиях по производству белого портландцемента, а также в учебный процесс по подготовке студентов по направлениям 18.04.01 «Химическая технология» и 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Перспективы дальнейших исследований связаны с поиском альтернативных видов минерализаторов для интенсификации обжига белого клинкера путем раздельного ввода минерализаторов и с изучением процессов минералообразования в их присутствии.

**СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ,
В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ
В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий,
рекомендованных ВАК РФ**

1. *Мишин, Д.А.* Температура ввода минерализатора как фактор получения белого клинкера с повышенным содержанием оксида железа / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев** / Цемент и его применение. – 2022. – № 1. – С. 99-101. eLIBRARY ID: 49205467

2. *Мишин, Д.А.* Влияние способа ввода минерализатора на характеристики портландцементного клинкера / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев**, В.Г. Чекулаев // Цемент и его применение. – 2016. - № 4. – С. 112-117. eLIBRARY ID: 27340346

3. *Мишин, Д.А.* Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев**, В.Г. Чекулаев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 5. – С. 161-166. eLIBRARY ID: 25836826

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science

4. *Mishin D.A.* White Cement Clinker Roasting Intensification / D.A. Mishin, **S.V. Kovalev**, S.I. Antsiferov, A.V. Karachevtseva, N.S. Lubimyi // In: Klyuev, S.V., Klyuev, A.V., Vatin, N.I., Sabitov, L.S. (eds) Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2022. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 307. Springer, Cham. – P. – 336-341. DOI: 10.1007/978-3-031-20459-3_42 (Scopus Q4, Web of Science)

5. *Kovalev, S.V.* Color Control of Portland Cement Clinker by Separate Input of Mineralizers / **S.V. Kovalev**, D.A. Mishin // In: Klyuev S.V., Klyuev A.V. (eds) Proceedings of the International Conference Industrial and Civil Construction 2021. ICICC 2021. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 147. Springer, Cham. – P. – 23-27. DOI: 10.1007/978-3-030-68984-1_4 (Scopus Q4, Web of Science)

6. *Kovalev, S.V.* The Effect of Separate Input of the Mineralizer on the Whiteness and Strength Characteristics of White Cement / **S.V. Kovalev**, D.A. Mishin, E.V. Neverova // In: Klyuev S., Lesovik V., Vatin N. (eds)

Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2020. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 95. Springer, Cham. – P. – 318-324. DOI: 10.1007/978-3-030-54652-6_48 (Scopus Q4, Web of Science)

7. *Mishin, D.* Influence of Sodium Oxide on Brightness Coefficient of Portland Cement Clinker / D. Mishin, **S. Kovalyov** // In: Glagolev S. (eds) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019). Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. – 2019 – P. 352-355. DOI: 10.1007/978-3-030-22974-0_85 (Scopus)

8. *Mishin, D.* Production of Bleached Cement / D. Mishin, **S. Kovalev** // In: Glagolev S. (eds) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. – 2019. – P. 356-359. DOI: 10.1007/978-3-030-22974-0_86 (Scopus)

В сборниках трудов конференций

9. *Мишин Д.А.* Энергосбережение в производстве белого цемента / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев** // Энергетические системы: III Междунар. науч.-техн. конф.: сб. трудов, Белгород, 29-30 нояб. 2018 / Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова; отв. ред. П.А. Трубаев. – Белгород, 2018. – С. 242-247. eLIBRARY ID: 45559474

10. *Мишин Д.А.* Образование расплавов в клинкерной системе в присутствии Na_2O / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев**, В.Г. Чекулаев // Наукоемкие технологии и инновации: Междунар. науч.-практ. конф. Белгород, 2016. – Ч. 1., – С. 270-276. eLIBRARY ID: 28886637

11. **Ковалев, С.В.** Принципиально новый способ отбеливания клинкера с высоким содержанием железа / **С.В. Ковалев**, Д.А. Мишин // V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сб. докл. 180 с. – СПб.: изд-во АлитИнформ, 2015. – С. 29-37.

12. *Мишин Д.А.* Влияние Na_2O и K_2O на процессы минералообразования в портландцементной сырьевой смеси в интервале температур 1000 – 1300°C // Д.А. Мишин, А.В. Черкасов, **С.В. Ковалев**, Ю.В. Болтунова // Эффективные строительные композиты: сб. докл. Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича. – Белгород, 2015. – С. 432-434. eLIBRARY ID: 23900827

13. *Мишин Д.А.* Энергоэффективный способ отбеливания цементного клинкера / Д.А. Мишин, **Ковалев С.В.** // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды : сб. докл. междунар. науч.-техн. конф., Белгород, 24–25 нояб. 2015 / Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. – Т. III. – Белгород: Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 191-193.

Объекты интеллектуальной собственности

14. Пат. 042807 Евразийское патентное ведомство, МПК: C04B 7/44 (2006.01), C04B 7/42 (2006.01). Способ получения клинкера белого

цемента :№ 202100289: заявл. 22.12.2021 : опубл. 27.03.2023 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**; заявитель БГТУ.

15. Пат. 2752767 Российская Федерация, МПК: С04В 7/42 (2006.01), С04В 7/44 (2006.01). Способ получения клинкера белого цемента : № 2020138326 : заявл. 23.11.2020 : опубл. 03.08.2021 Бюл. № 22 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**; заявитель БГТУ.

16. Пат. 2751188 Российская федерация, МПК: С04В 7/44 (2006.01). Способ получения клинкера белого цемента : 2020138329 : заявл. 23.11.2020 : опубл. 12.07.2021 Бюл. № 20 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**; заявитель БГТУ.

17. Пат. 2633620 Российская Федерация, МПК С04В 7/42 (2006.01), С04В 7/06 (2006.01). Способ интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера минерализаторами (варианты): № 2016127078: заявл. 05.07.2016 : опубл. 16.10.2017 Бюл. № 29 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**, Чекулаев В.Г.; заявитель БГТУ.

КОВАЛЕВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА БЕЛОГО
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА РАЗДЕЛЬНЫМ ВВОДОМ
МИНЕРАЛИЗАТОРОВ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 19.02.2026.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1,2. Тираж 90 экз. Заказ № 25.

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом
университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46