

УДК 658.567.1

Применение титансодержащих отходов в цементной промышленности: обзор литературы

М. Е. Евдокимова*, М. А. Пашкевич

*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
г. Санкт-Петербург, Россия;

e-mail: s235011@stud.spmi.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8184-7595>

Информация о статье Реферат

Поступила
в редакцию
30.01.2024;

получена
после доработки
20.03.2024;

принята
к публикации
26.03.2024

Ключевые слова:

титановый шлам,
цементный клинкер
утилизация отходов,
снижение температуры
обжига,
интенсификация
реакций
кальцинации

Для цитирования

Металлургическая промышленность является одной из лидирующих отраслей по образованию отходов, которые имеют высокий потенциал вторичного использования. В работе рассматриваются проблемы обращения с отходами металлургической промышленности и возможные пути их решения. Отработанные кислые травильные растворы титана (титановый шлам) могут быть использованы в качестве добавки к цементным клинкерам как для улучшения характеристик строительных материалов, так и для эффективности процесса их производства. Изучено влияние фторида кальция (CaF_2) и диоксида титана (TiO_2) на цементные клинкеры при различных концентрациях веществ и температурах спекания. Приведены данные изменения содержания свободной извести ($f\text{-CaO}$), закономерности образования и распределения клинкерных фаз: алита, белита, целита и алюмоферита кальция. Изложены механизмы включения CaF_2 и TiO_2 в состав различных цементных фаз. Таким образом, использование титансодержащих отходов позволяет не только их утилизировать, но и получать строительные материалы с улучшенными характеристиками.

Евдокимова М. Е. и др. Применение титансодержащих отходов в цементной промышленности: обзор литературы. Вестник МГТУ. 2024. Т. 27, № 2. С. 170–183. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2024-27-2-170-183>.

Utilisation of titanium-containing wastes in the cement industry: A literature review

Maria E. Evdokimova*, Maria A. Pashkevich

*Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia;

e-mail: s235011@stud.spmi.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8184-7595>

Article info

Received
30.01.2024;

received
in revised form
20.03.2024;

accepted
26.03.2024

Key words:

titanium sludge,
cement clinker,
waste utilization,
reduction of firing
temperature,
intensification of
calcination reactions

Abstract

The metallurgical industry is among the leaders in waste production which has a high potential for recycling. The review paper considers the problems of metallurgical industry waste management and some possible ways of their solution. Waste acidic pickling solutions of titanium (titanium sludge) can be used as an additive to cement clinkers both to improve the characteristics of building materials and the efficiency of their production process. The influence of calcium fluoride (CaF_2) and titanium dioxide (TiO_2) on cement clinkers at different concentrations of substances and sintering temperatures has been reviewed. The data on changes in the content of free lime ($f\text{-CaO}$), patterns of formation and distribution of clinker phases: alite, belite, celite and calcium aluminiferite have been presented. Mechanisms of CaF_2 and TiO_2 inclusion in the composition of various cement phases have been explained. The conclusion has been made that the application of titanium-containing wastes allows not only to recycle them, but also to obtain construction materials with improved characteristics.

For citation

Evdokimova, M. E. et al. 2024. Utilisation of titanium-containing wastes in the cement industry: A literature review. *Vestnik of MSTU*, 27(2), pp. 170–183. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2024-27-2-170-183>.

Введение

Цементная промышленность является развитой и востребованной отраслью как в России, так и в мире. Цемент – основной материал строительной индустрии, из которого изготавливают вяжущие цементные растворы для бетонов и бетонных конструкций. Лидирующее место в мире по производству цемента занимает Китай (более 2 млрд т в год), следом с большим отрывом идут Индия и Вьетнам (*Силенок и др., 2020*).

Российская Федерация входит в топ-10 крупнейших производителей цемента в мире, занимая 8 место. По данным Росстата, за 2022 г. в России выпуск цемента составил 60,7 млн т (*Василик и др., 2022*). Причем спрос на цемент в 2023 г. повысился на 12 %, что привело к необходимости импортировать цемент.

В последние несколько лет отмечается рост интереса к разработке инновационных строительных материалов (*Стрижкова и др., 2021*). Этому способствуют такие факторы, как рост урбанизации, истощение природных ресурсов и ухудшение экологического состояния окружающей среды. Известно, что для производства одной тонны цемента необходимо 1,6 т карбонатных и алюмосиликатных пород и 0,4 т топлива, выбросы углекислого газа при производстве сопоставимы с объемом получаемой продукции (*Коровкин и др., 2017*). Эти выбросы углекислого газа обоснованы обжигом карбоната кальция для получения цементного клинкера, поэтому экологический контроль выбросов и их сокращение является актуальным (*Корельский и др., 2018*).

В настоящее время существует тенденция к дефициту нерудных стройматериалов, используемых в качестве инертных наполнителей (песок, гравий и щебень). Вместе с тем восполнение этого дефицита возможно путем переработки многотоннажного низкосортного неиспользуемого техногенного сырья (*Литвинова и др., 2023*).

Рост спроса на цемент в условиях современного индустриального мира заставляет производителей искать способы улучшения его свойств. Материалы для улучшения свойств цементных смесей может предоставлять металлургическая промышленность.

Металлургическая промышленность, и в частности титановое производство, является одной из лидирующих по количеству образующихся отходов, которые являются опасными загрязнителями природной среды (*Лытаева et al., 2017*). Россия располагает одной из крупнейших в мире сырьевых баз титана – на ее долю приходится 15 % запасов мира¹. Одними из многотоннажных отходов титанового производства являются отработанные кислые травильные растворы (ОКТР), насыщенные ионами металлов (титановый шлам), формирующиеся при травлении в кислотах деталей машин и механизмов для уменьшения шероховатостей их поверхностей, удаления с поверхности окалина и следов смазочных материалов (*Zheng et al., 2009; Rogener et al., 2019*). Самым распространенным и экономически выгодным методом обращения с ОКТР является его нейтрализация известковым молоком ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (*Доронкина и др., 2022*); результат взаимодействия – образование суспензионного отхода, где металлы находятся во взвешенном состоянии, именно твердая часть представляет интерес в качестве вторичного сырья.

Опираясь на данные зарубежных ученых и результаты собственных экспериментов, можно сделать вывод, что в основном титановый шлам предприятий металлургической промышленности состоит из фторида кальция (CaF_2) и титановой кислоты ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), кроме того, при хранении отхода на открытых территориях в его составе появляется и карбонат кальция (CaCO_3) (*Евдокимова и др., 2023; Da et al., 2021a*). Карбонат кальция является основополагающим компонентом цементной сырьевой муки, поэтому его содержание в отходе негативного влияния на клинкер не окажет. При этом стоит заметить, что фторид кальция и диоксид титана являются нетипичными веществами в цементном клинкере, поэтому их влияние на сырьевую муку будет описано в обзоре.

Теоретические основы

Изучением влияния различных веществ на цементные сырьевые смеси начали заниматься во второй половине XX в., но в силу различных факторов широкого масштаба исследования не получили. Однако с ростом технических и технологических возможностей, а также увеличением образования отходов различного генезиса, нужда в новых инновационных строительных материалах создает почву для глубоких исследований влияния различных добавок на качество строительных материалов.

Обзор существующих научных и фондовых литературных источников позволяет выделить два основных направления исследований: 1) работы, изучающие влияние фторида кальция и иных соединений на цементы; 2) работы, посвященные свойствам диоксида титана в цементных клинкерах.

Механизм влияния фторида кальция на цементный клинкер

Исследования показывают, что фторид кальция является экспериментальным минерализатором цементной сырьевой смеси. Химическое вещество обладает способностью снижения температуры спекания цементного клинкера и стимулирования его образования.

¹ О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва, 2021. URL: <https://vims-geo.ru/ru/activity/iacn/russia/gosdokladi/>.

Механизм интенсифицирующего действия фтористых минерализаторов сложен и требует рассмотрения на широком диапазоне температур: от низких (от 600 °С) до области образования заметных количеств эвтектических расплавов (выше 1300 °С) для выведения зависимости между температурой обжига и степенью связывания свободной извести в сырьевых смесях.

Существует ряд работ, исследовавших влияние CaF_2 на цементные клинкеры, однако в этих работах приведены результаты экспериментов, где использовался фторид кальция высокой чистоты, а не отходы, содержащие соединение в большом количестве. Увеличение процентного содержания (от 0,5 до 3 %) фторида кальция в сырьевой смеси приводит к снижению содержания свободной извести, а значит, и к прекращению процесса клинкерообразования при температуре 1200°, в то время как без добавления CaF_2 такое содержание свободной извести достигается только при 1350° (рис. 1) (Odler et al., 1980). Следовательно, фторид кальция способствует снижению температуры образования клинкерных минералов.

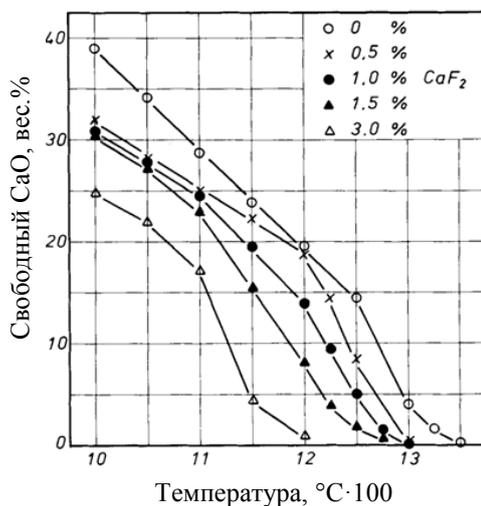


Рис. 1. Содержание свободной извести в клинкерах (указанные количества CaF_2 добавлены в сырую муку) в зависимости от температуры обжига (время обжига 1 ч) (Odler et al., 1980)
 Fig. 1. Free lime in clinkers (indicated amount of CaF_2 is added to raw meal) as a function of firing temperature (firing time 1 h) (Odler et al., 1980)

Изготовленные клинкеры с содержанием 1 и 3 % CaF_2 и обожженные при 1350 °С при исследовании на микроскопе показывают, что средний размер кристаллов алита (C_3S) и белита (C_2S) значительно уменьшался с увеличением легирования CaF_2 (рис. 2). В то же время отмечается уменьшение пористости клинкера, вызванное легированием CaF_2 .

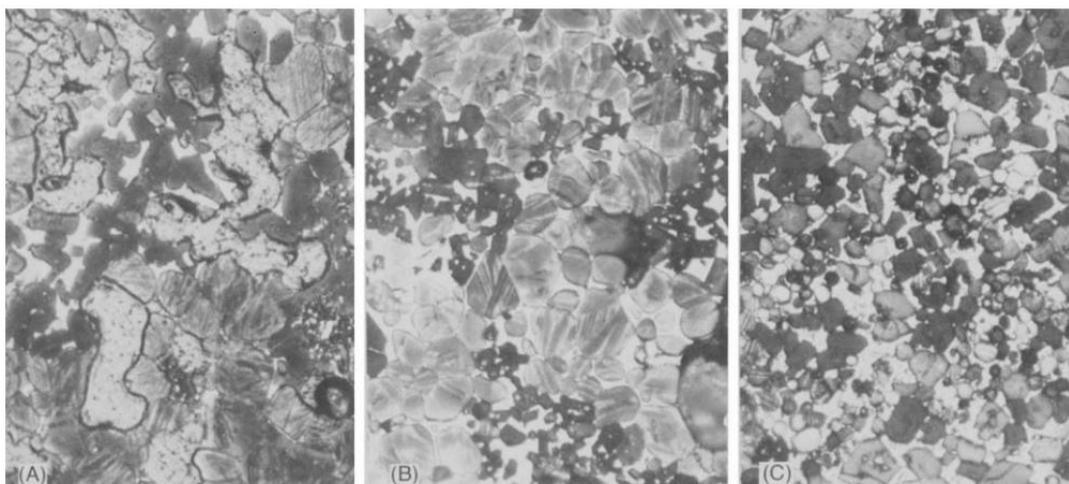


Рис. 2. Фотографические изображения клинкеров, обожженных при 1350 °С в течение 1 ч, где (А) 0,0, (В) 1,0 и (С) 3,0 % CaF_2 добавлен в сырую муку (полированные поверхности протравлены водным раствором диметилцитрата аммония) (Odler et al., 1980)
 Fig. 2. Photomicrographs of clinkers fired at 1350 °С for 1 h for which (A) 0.0, (B) 1.0, and (C) 3.0 % CaF_2 was added to raw meal (polished surfaces etched with an aqueous solution of ammonium dimethyl citrate) (Odler et al., 1980)

В статье (Odler *et al.*, 1980) отмечено, что фаза C_3A присутствовала только в клинкерах, содержащих малое количество CaF_2 и обожженных при более высоких температурах, в то время как в клинкерах, обожженных при более низких температурах и содержащих больше CaF_2 , эта фаза целита (C_3A) была заменена на $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$. Подчеркивается, что ионы фтора неравномерно распределены между целитовыми и силикатными фазами. В клинкерах, где присутствовала фаза $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, большинство фтора аккумулировалось в алюминатной фазе, в то время как в клинкерах без $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ его было больше в силикатной фазе.

В работе Йохансена В., Кристенсена Н. Х. описывается использование в качестве добавки чистого фторида кальция в количествах 0,5, 1 и 2 % в сырьевую муку. При этом сырьевые смеси обжигались при температуре 1500° (Johansen *et al.*, 1979).

С добавлением 0,5 % CaF_2 в реагирующую систему скорость реакции клинкерообразования увеличивалась в 2,4 раза при температуре реакции 1350 °С, и в 1,2 раза при 1500 °С. Добавление 1 % CaF_2 увеличило скорость реакции в 2,8 раза при 1350 °С и в 1,7 раза при 1500 °С. Таким образом, присутствие в сырьевой муке до 2 % CaF_2 приводит к значительному увеличению скорости реакции при спекании при температуре 1350 °С.

Размеры кристаллов фазы алита C_3S при обжиге также значительно увеличиваются. При рассмотрении кристаллов под микроскопом фаза алита в 5–10 раз крупнее, чем в образце без добавления фторида кальция (Johansen *et al.*, 1979). Наиболее ярко это проявляется в реакционной зоне диффузионной пары, в которую добавляется 2 % CaF_2 . Кроме того, кристаллы имеют тенденцию к межзерновому спеканию. При этом существуют и противоположные результаты, показывающие уменьшение размеров кристаллов алита с повышением содержания фторида кальция, но объяснить рост кристаллов можно межзерновым спеканием (Odler *et al.*, 1980).

Применяемый в качестве минерализатора фторид кальция может быть использован не только в виде чистого вещества. Для тех же целей могут применяться и фторсодержащие отходы, формирующиеся на предприятиях по производству интегральных микросхем, полупроводников, гальванических пластин, солнечных батарей. Эти отходы содержат в виде примесей соединения хлора и тяжелых металлов, что может вызвать серьезное загрязнение окружающей среды, если не утилизировать их должным образом (Brar *et al.*, 2010).

Основными компонентами осадка являются оксид кальция (CaO , 34,59 %), фтор (F, 15,32 %), диоксид кремния (SiO_2 , 9,14 %) и оксид фосфора (V) (P_2O_5 , 9,68 %), потери массы при прокаливании составили 15,83 % (из которых 9,67 % – органическое вещество). Удельная площадь поверхности – 8,96 м²/г. Содержание тяжелых металлов: никеля (Ni) – 137,92 ppm, меди (Cu) – 181,14 ppm, цинка (Zn) – 145,78 ppm (Da *et al.*, 2021e).

Для изучения влияния фторсодержащих осадков на цементный клинкер были приготовлены образцы сырьевой муки с добавлением осадка в количестве 1, 2, 3 и 5 %, которые спекались при температурах 1350°, 1400° и 1450° с обеспечением одинаковой скорости нагрева 5°/мин в течение 180 мин. Полученные клинкеры измельчали с природным гипсом до значений удельной поверхности по Блейну примерно 4500 см²/г.

Добавление фторсодержащего осадка заметно улучшает способность клинкера к обжигаемости и снижает содержание свободной извести (f-CaO). Содержание f-CaO с добавлением 2,0 % фторсодержащего осадка достигает 1,13 % (1350 °С), 0,50 % (1400 °С) и 0,26 % (1450 °С). Также отмечено, что определенное добавление фторсодержащего шлама позволяет снизить эффективную температуру обжига клинкера на 100° (рис. 3).

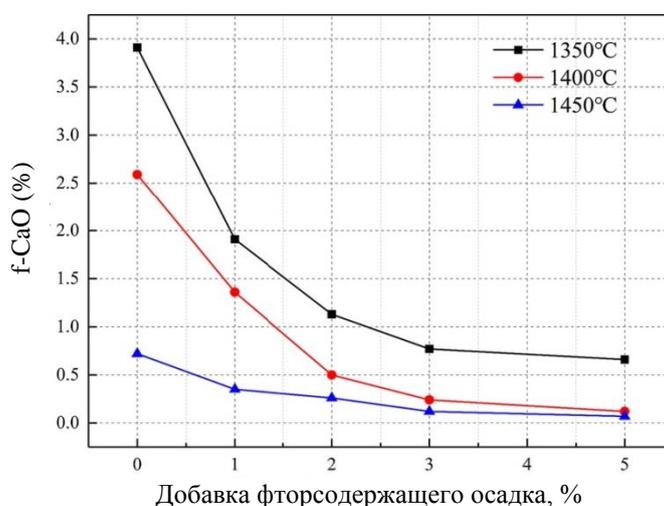


Рис. 3. Содержание f-CaO в произведенном цементном клинкере (Da *et al.*, 2021e)
Fig. 3. The f-CaO content of produced cement clinker (Da *et al.*, 2021e)

Фторид кальция способен усилить диффузию в твердом состоянии и снизить вязкость в жидком состоянии. Изучая результаты химического анализа, можно прийти к выводу, что содержание CaO увеличивается с добавлением фторсодержащего шлама, что приводит к образованию большего количества силикатных фаз в полученных клинкерах. Соотношение Al_2O_3/Fe_2O_3 (глиноземный модуль) оставалось практически постоянным, т. е. жидкостные свойства при высокой температуре прокаливания теоретически не изменяются, и это становится ограничением образования большего количества силикатных фаз (Da et al., 2021b).

Стоит обратить внимание на достаточно высокое содержание оксида фосфора (V) в составе осадка – 9,68 %, поскольку при нагревании он взаимодействует с CaO и образует ортофосфат кальция, который является стабилизатором β - C_2S . Присутствие P_2O_5 в алите в количествах больших 0,5 % может тормозить образование трехкальцевого силиката, однако вредное действие фосфора снижается в присутствии фтористого кальция (Рояк и др., 1983, с. 17–18).

По результатам измерений коэффициентов иммобилизации фтора, меди, цинка и никеля, которые превышают 99,5 % при всех температурах обжига, можно сделать вывод о том, что фтор и тяжелые металлы включаются в состав клинкерных фаз и не способны к выщелачиванию, значит, данные элементы обладают низкой летучестью при высокотемпературном обжиге.

Минеральный состав клинкера без фторсодержащего шлама был таким же, как и с его добавлением, дифракционные пики фаз алита, белита, алюмината кальция и алюмоферриты кальция четко различимы на дифрактограммах (рис. 4).

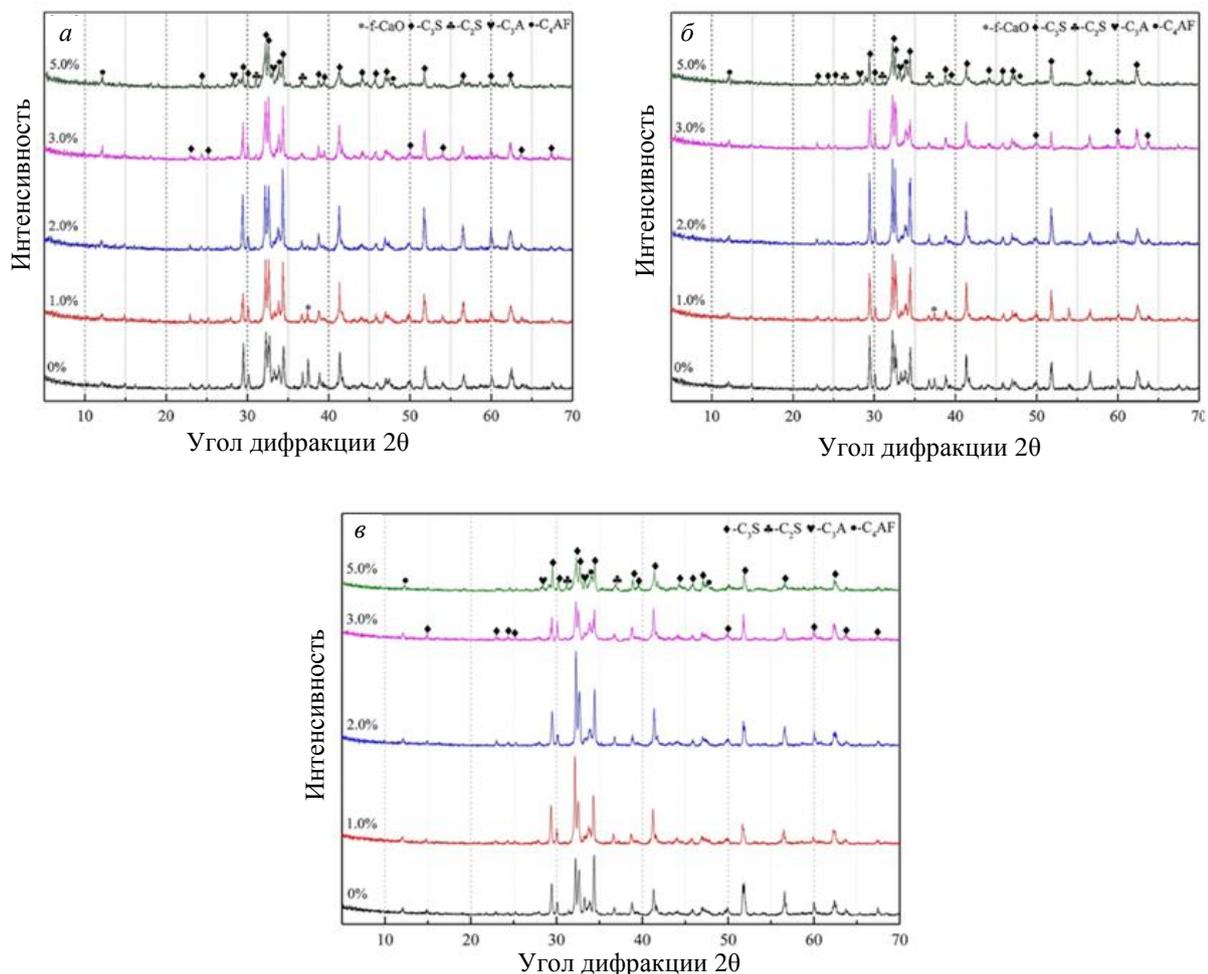


Рис. 4. Минеральный состав полученного клинкера: *a* – температура кальцинации 1 350°; *б* – температура кальцинации 1 400°; *в* – температура кальцинации 1 450° (Da et al., 2021b)

Fig. 4. Mineral compositions of the produced clinker: *a* – calcination temperature is 1 350°; *б* – calcination temperature – 1 400°; *в* – calcination temperature – 1 450° (Da et al., 2021b)

Анализ этих графиков показывает, что при добавлении 1 % фторсодержащего осадка наблюдается увеличение интенсивности дифракции C_3S и уменьшение интенсивности дифракции CaO. Интенсивность дифракции C_3S достигла максимума и начала уменьшаться при увеличении добавки осадка с 2 до 5 %,

также стоит заметить, что при добавлении осадка 5 % можно наблюдать увеличение интенсивности дифракции C_3A и C_4AF . При повышении температуры спекания клинкера интенсивность пика C_3S при добавлении до 2 % отхода усиливалась, а при больших добавках снижалась, в то время как пики интерстициальных фаз становились более четкими.

Следовательно, добавление фторсодержащего осадка до 2 % будет способствовать образованию C_3S , а избыточное его добавление (более 3 %) – препятствовать образованию алита и улучшать образование целитовых фаз (C_3A и C_4AF).

Обычно фазы алита имеют четкую шести- или четырехугольную геометрическую форму, белит представлен в виде округлых зерен (Торопов, 1956, с. 37, 46). При добавлении 2 % фторсодержащего осадка количество кристаллов алита и белита возрастает, они становятся более мелкими и имеют тенденцию к группировке. Вместе с тем при добавлении 5 % фторсодержащего шлама кристаллы алита и белита становятся крупнее, но их распределение неравномерно, а алюминаты и алюмоферриты, расположенные в пространстве между силикатными фазами, препятствуют дальнейшему образованию C_3S , C_2S . С увеличением температуры до 1450° тенденция образования фаз не менялась.

Рассматривая данные рентгеновской спектроскопии, можно заключить, что фтор преимущественно распределялся в алитовой и белитовой фазах ближе к границе раздела силикатных и целитовой фаз. Распределение Cu, Zn и Ni наблюдалось во всех фазах, и четкой закономерности их распределения выявить невозможно (рис. 5).

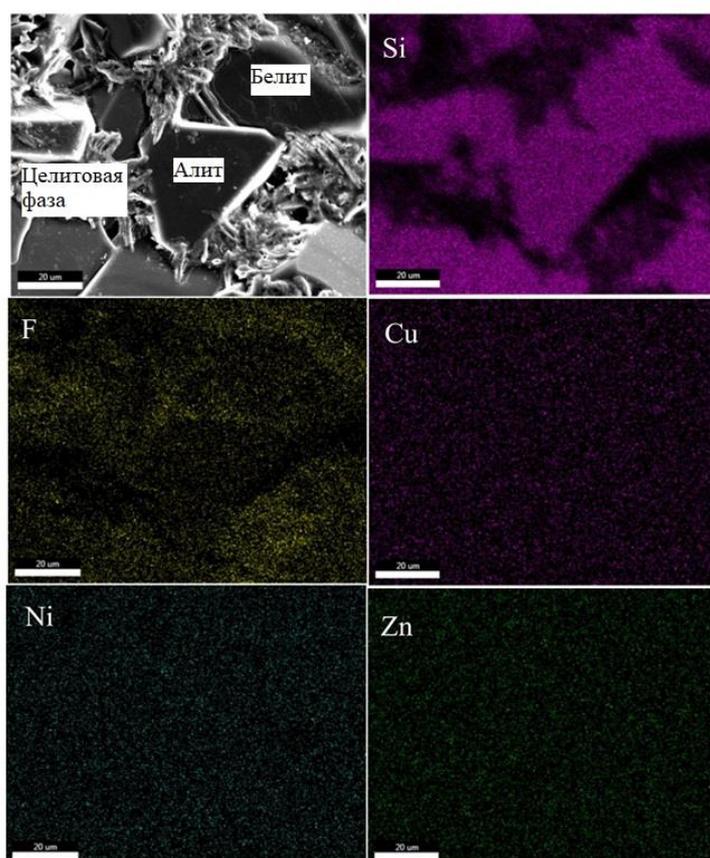


Рис. 5. Распределение некоторых элементов в произведенном клинкере (Da et al., 2021a)
Fig. 5. The distribution of some elements in the produced clinker (Da et al., 2021a)

Быстрое образование и рост кристаллов трехкальцевого силиката начинаются в области низких температур и обусловлены активным воздействием газообразных гидрофторидов, возникающих при нагревании фтористых соединений и находящихся в присутствии водяного пара в определенной степени диссоциации, а в области высоких температур – в снижении вязкости и облегчении диффузии (Торопов, 1956, с. 143, 186). CaF_2 снижает температуру образования алита за счет улучшения именно твердофазной диффузии. CaF_2 также снижает вязкость и поверхностное натяжение жидкой фазы, что положительно сказывается на скорости реакции. Низкое поверхностное натяжение приводит к образованию пористого и мелкозернистого клинкера. Этот тип клинкера имеет низкую усадку при спекании и хорошую размалываемость (Altun et al., 1999). Кроме того, присутствие фтористых солей ускоряет образование клинкерных минералов, снижая нижний предел устойчивости фаз в смеси. Эта эффективность обусловлена, прежде всего, присутствием фторид-

анионов, которые характеризуются высокой электроотрицательностью и взаимодействуют с ионами (Ca^{2+} , Si^{4+}) на поверхности твердого тела. Эта поверхность поддерживается в высокоэнергетическом состоянии, приводящем к поляризации и перегруппировке атомов, что повышает активность твердого тела и ведет либо к образованию новых фаз, либо к плавлению (*Kacimi et al.*, 2006). Также стоит отметить, что ионы фтора способны к разрушению комплексных кремниевокислородных ионов типа $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$ и других в результате разрыва связей кремний – кислород с образованием SiF_4 и SiO_4 . В твердой фазе разрушение комплексных анионов облегчает условия для образования новых, более устойчивых соединений – клинкерных минералов. Но нужно отметить, что стабильность новых соединений во многом определяется структурой образования новых кристаллов.

Торопов Н. А., академик РАН, в своих исследованиях отмечает, что "применение фтористых минерализаторов интенсифицирует образование $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (алита), но трехкальциевый алюминат в присутствии CaF_2 является совершенно неустойчивым соединением". Исследования, проведенные в Институте силикатов Е. Р. Скуе, также показали, что "введение фтористого кальция вызывает распад сложных алюмоферритов кальция на более простые по составу алюминаты и ферриты кальция. Разрушение же комплексных кремниевокислородных и алюминиевокислородных анионов при введении фторидов в основные алюмосиликатные расплавы, к числу которых может быть отнесена и жидкая фаза цементного клинкера, приводит к образованию более простых по строению анионных групп, облегчающих процессы кристаллообразования ряда клинкерных минералов, путем ионного переноса в расплаве" (*Торопов*, 1956, с. 187).

В работе Алтуна И. А. отмечается, что фтор при термическом разложении может переходить в газовую фазу и циркулировать в печи. В холодной части печи происходит конденсация, и фтор реагирует с избытком CaO , образуя CaF_2 (*Altun et al.*, 1999). Такие реакции могут обусловить снижение $f\text{-CaO}$, но не за счет включения CaO в клинкерные минералы, а за счет вторичного образования фторида кальция.

Механизм влияния оксидов титана на цементный клинкер

В научной литературе содержатся данные о том, что $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ способен растворять некоторое количество окислов титана (*Торопов и др.*, 1961). Определенное добавление фторида кальция (CaF_2) ускоряет достижение предела раствора диоксида титана (TiO_2) для образования CaTiO_3 в допированном $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Фазовые составы различных образцов C_3S при допировании показывают, что добавление CaF_2 от 1,0 до 2,0 % не влияет на формирование фазы C_3S , но совместное присутствие CaF_2 и TiO_2 оказывает заметное влияние на формирование данной фазы. Появление CaTiO_3 указывает на предел растворения TiO_2 в легированных образцах C_3S , кроме того при приближении к пределу растворимости происходит образование $b\text{-C}_2\text{S}$ (*Da et al.*, 2021б).

Группа индийских ученых пришла к выводу, что диоксид титана, содержащийся в некоторых глинах в большом количестве, способен благоприятно влиять на цементные клинкеры. Так, содержание 1–4 % TiO_2 в сырьевой смеси может обладать свойствами минерализатора и приводить к снижению содержания свободной извести при обжиге клинкеров при 1450° до 0,1 %. Однако при больших добавках TiO_2 концентрация свободной извести растет. Это объясняется тем, что при обжиге при высоких температурах TiO_2 соединяется с CaO , вытесняя SiO_2 и образуя кристаллический продукт $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (*Katyal et al.*, 1999). Также отмечается увеличение размера кристаллов алита при содержании TiO_2 в клинкере на уровне 1 %.

Влияние диоксида титана на цементные клинкеры изучалось при добавлении титанового шлака к сырьевой муке. Содержание TiO_2 в шлаке составило 39,86 %, SiO_2 – 13,5, CaO – 12,12 %, потери массы при прокаливании – 8,15 %. Содержание TiO_2 в образцах составило 0,5, 1 и 2 %. Сырьевые смеси нагревались со скоростью 5 °С/мин до 900 °С, выдерживались при этой температуре в течение 30 мин, а затем снова нагревались со скоростью 5 °С/мин до конечной температуры 1340 °С и были оставлены еще на 15 мин. Далее образцы закаливались на воздухе, в результате чего получались экспериментальные клинкеры, которые измельчались и перемешивались с гипсом (*Andrade Neto et al.*, 2019).

Изучая химический состав смесей, можно сделать вывод, что глиноземный модуль с добавлением диоксида титана снижается, обуславливая благоприятные условия для образования и роста кристаллов алита. Отмечается, что оптимальное содержание TiO_2 в образцах равно 2 %, поскольку такой клинкер демонстрировал концентрацию алита (58,49 %), близкую к референтному значению (57,71 %) (*Andrade Neto et al.*, 2019).

Существуют также научные работы, исследовавшие цементный клинкер, полученный в результате смешения основных веществ сырьевой муки высокой степени чистоты: карбонат кальция, оксид алюминия и гипс. К перечисленным оксидам добавляли фторид кальция и диоксид титана высокой чистоты. Стоит отметить отсутствие оксида кремния в составе сырьевой муки (*Wang et al.*, 2021).

В вышеуказанной научной работе отмечается снижение содержания свободной извести в присутствии CaF_2 в количестве 0,5 %. Наличие в составе смесей CaF_2 (0,5 %) и TiO_2 (0,2 %) совместно способствует снижению $f\text{-CaO}$ до 0,04 %. Таким образом, добавление TiO_2 в исследуемые образцы может способствовать дальнейшему поглощению $f\text{-CaO}$.

Кроме того, добавление CaF_2 и TiO_2 в качестве минерализаторов может эффективно содействовать образованию сульфоалюмината кальция ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) при более низкой температуре спекания ($1\ 100^\circ$) (Wang et al., 2021).

Китай как лидер производства изделий из сплавов титана является и лидером по образованию титаносодержащих отходов. Отходы травильного этапа не являются исключением. Необходимость утилизации отходов травления обуславливается их размещением в шламохранилищах, из которых с инфильтрующимися сточными водами происходит миграция меди, цинка и никеля. Большой вклад в изучение применения травильного шлама в строительной промышленности внесла группа ученых из Сианьского университета архитектуры и технологий. Данное исследование отличается тем, что в качестве добавки используются не чистые вещества CaF_2 и TiO_2 , а непосредственно шлам кислотного травления изделий из сплавов титана.

Ученые использовали титаносодержащий травильный шлам, который представлен следующими соединениями: оксид кальция (CaO – 35,21 %), диоксид титана (TiO_2 – 14,03 %) и фтор (F – 18,95 %), остальное – оксиды кремния, алюминия, железа, кальция и натрия. Потери массы при прокаливании составили 18,10 %, а содержание органического вещества – около 9 %. Также отмечено наличие меди, никеля и цинка в количествах 198,56, 189,72 и 120,71 ppm соответственно (Da et al., 2021a).

Титаносодержащий травильный шлам (ТТШ) приведенного состава использовался в качестве добавки в сырьевую муку для изготовления цементного клинкера. Отход предварительно был высушен до постоянной массы при температуре 105° , а затем в количествах 1, 2, 3 и 5 % от общего объема добавлен в сырьевую муку. Состав сырьевой муки: 42,75 % – CaO , 13,96 % – SiO_2 , 3,33 % – Al_2O_3 , 2,35 % – Fe_2O_3 , 36,49 % – потери массы при прокаливании. Приготовленные смеси прокаливались при максимальной температуре $1\ 350^\circ\text{C}$, затем измельчались с гипсом до достижения содержания SO_3 – 3,5 %, значение удельной поверхности по Блейну приближалось к $450\ \text{m}^2/\text{kg}$ (Da et al., 2021a).

Результаты испытаний показали, что содержание свободного оксида кальция f-CaO снижается с увеличением травильного шлама в составе клинкера (рис. 6). Это объясняется присутствием атомов фтора и титана, которые способствуют процессам кальцинации клинкера (Paceagiu et al., 2017).

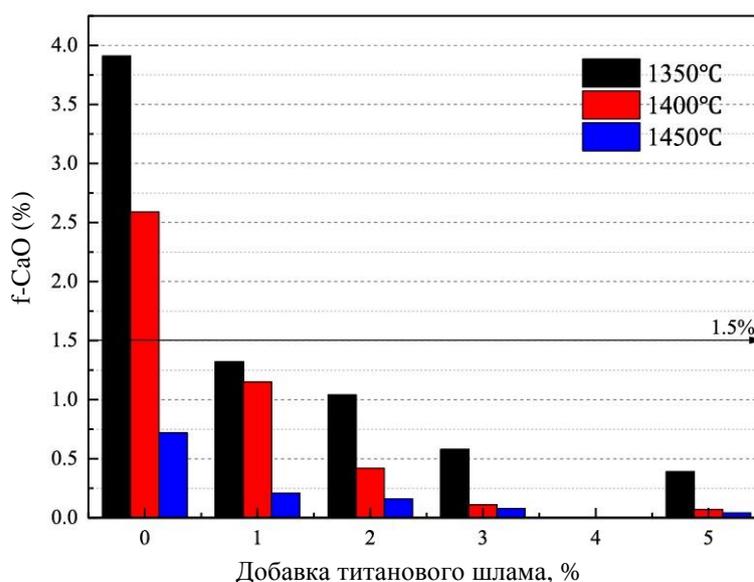


Рис. 6. Содержание f-CaO в прокаленном цементном клинкере (Da et al., 2021a)
Fig. 6. The f-CaO content of the calcined cement clinker (Da et al., 2021a)

Использование титанового шлама в качестве добавки в цементный клинкер позволяет иммобилизовать тяжелые металлы, находящиеся в составе сырьевой смеси и способные к миграции. Результаты показали, что иммобилизация фтора, титана, меди, цинка и никеля в клинкере составляет более 99,5 %, этот вывод подтверждает и другое исследование (Gineys et al., 2011).

Внесение титанового шлама в цементный клинкер существенно не изменяет его фазовый состав: фазы алита, белита, целита и четырехкальциевого алюмоферрита присутствуют во всех образцах. Однако соотношение этих фаз меняется. При добавлении 1 % шлама фаза алита на дифрактограммах становится более выраженной, но с увеличением содержания шлама тенденция меняется. Добавление отхода в количестве 5 % способствует образованию C_3A и C_4AF , о чем свидетельствуют пики дифрактограмм.

Электронная микроскопия позволяет подтвердить, что при добавлении отхода получающиеся кристаллы алита и белита имеют неорганизованное распределение, а промежутки между кристаллами заняты алюминатными и ферроалюминатными фазами. Кроме того, добавление 1 % титанового шлама существенно

изменяет морфологию клинкерных минералов, причем силикатные кристаллы имеют более мелкую и разрозненную форму. Вместе с тем в клинкере с добавкой 5 % отхода силикатные кристаллы имеют более однородную форму, но отмечается обилие жидкостных фаз в промежутках силикатных фаз, препятствующих образованию алита (*Da et al., 2021a*), это противоречит описанным выше данным (*Katyal et al., 1999*).

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что концентрация фтора в фазах алита и белита выше, чем в других фазах. Также обнаружено, что фтор в основном аккумулируется на границе раздела фаз алита и белита. Более высокая концентрация атомов титана, напротив, отмечается в алюминатных и ферроалюминатных фазах. Распределение тяжелых металлов, таких как Cu, Ni и Zn, характеризуется слабым преимущественным включением в силикатные или целитовые фазы, что может быть связано с образованием твердых растворов с Ca (рис. 7) (*Kolovos et al., 2005*), а характеристики распределения этих элементов сходны с данными исследований (*Stephan et al., 1999*).

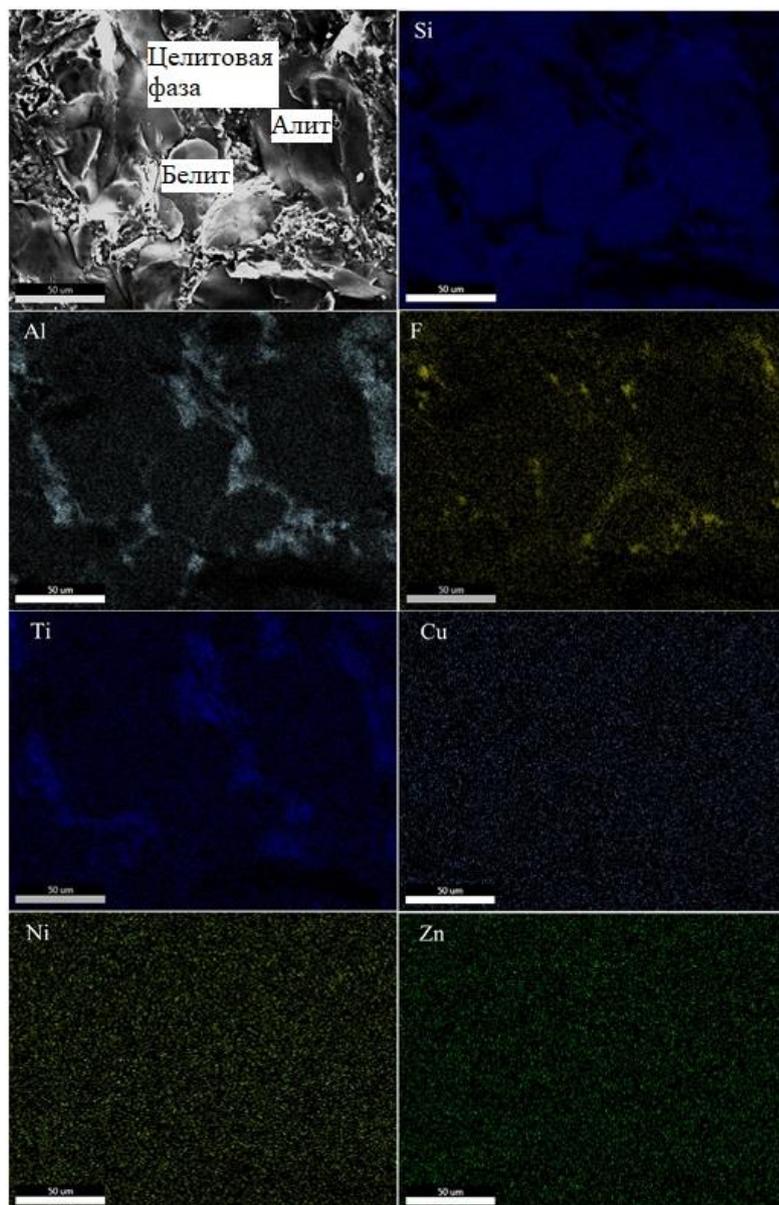


Рис. 7. Распределение основных элементов в кальцинированном клинкере с 5,0 % ТТШ (*Da et al., 2021a*)
 Fig. 7. The distribution of key elements in the calcined clinker with 5.0 % titanium-containing pickling sludge (*Da et al., 2021a*)

По результатам измерений коэффициентов иммобилизации фтора, меди, цинка и никеля, которые превышают 99,5 % при всех температурах обжига, можно говорить о том, что фтор и тяжелые металлы включаются в состав клинкерных фаз и не способны к выщелачиванию. Такие результаты позволяют сделать вывод, что эти элементы обладают низкой летучестью при высокотемпературном обжиге.

Тенденция последних лет – разработка фотокаталитических материалов, которые содержат в своем составе диоксид титана (TiO_2) и активно используются для уменьшения загрязнения окружающей среды. Технология фотокаталитических материалов имеет большой потенциал развития и применения в восстановлении окружающей среды, но теоретическая база их получения на сегодняшний день недостаточна, что приводит к необходимости проведения эмпирических исследований (*Yadav et al., 2016*).

Диоксид титана находит широкое применение в фотокаталитической области, такой, как разложение различных сложных загрязнений окружающей среды (*Zhong et al., 2015*). Такой катализатор обладает характеристиками долговечности, стабильности и эффективности протекания процесса фотокатализа. При попадании кванта света с энергией, превышающей полосу пропускания (ПП), электроны из валентной полосы (ЭП) возбуждаются и переходят в полосу проводимости, что приводит к образованию пар $e\text{-ПП}/h\text{+ВП}$, т. е. пар электронов и "дырок". Электроны и "дырки" вступают в окислительно-восстановительные реакции с кислородом и парами воды воздуха, в результате чего образуются сильные окислители (O_2 , $-\text{OH}$, и др.), которые непосредственно взаимодействуют с различными органическими загрязнениями, позволяя разлагать их до безопасных H_2O и CO_2 (*Demeestere et al., 2008*).

Облицовочные части зданий из материалов, способных к фотокатализу, подвергаются воздействию солнечного света и являются источником окисляющих радикалов, которые позволяют окислять городские органические загрязнители атмосферного воздуха, что будет актуально в районах с развитой урбанизацией. Поэтому титансодержащие отходы находят широкое применение как добавка в строительный материал (*Lei et al., 2021*).

Кроме того, фотокаталитические материалы обладают устойчивостью к выцветанию и могут длительное время сохранять чистоту поверхности в условиях городской среды и инфраструктуры. Концентрация оксидов азота (NO_x), летучих органических соединений (ЛОС) и оксидов серы (SO_x) может быть снижена с помощью фотокаталитического окислительно-восстановительного действия TiO_2 в воздухе, находящемся в непосредственной близости к поверхности (*Антоненко и др., 2020*).

Заключение

Цементная промышленность – одна из крупнейших, развивающихся, ресурсоемких отраслей, которая нуждается в постоянном совершенствовании композиционных материалов.

Металлургическое производство является одним из основных загрязнителей окружающей среды отходами разного рода.

Грамотно используя многотоннажные отходы металлургических предприятий, можно разрабатывать инновационные строительные материалы, которые будут отвечать требованиям современности и минимизировать загрязнение отходами компонентов окружающей среды.

Нейтрализованные известковым молоком осадки кислотного травления титана содержат в своем составе большое количество химических соединений, входящих в состав сырьевой муки для производства цементного клинкера, а также веществ, обладающих свойствами минерализаторов. Таким образом, можно снизить удельную теплоту сгорания без ухудшения качества клинкера.

Фторид кальция обладает свойством снижения температуры спекания цементного клинкера и увеличения интенсификации реакций кальцинации. Кроме того, присутствие в расплаве ионов фтора снижает вязкость и облегчает твердофазную диффузию. Такое свойство может существенно снизить выбросы углекислого газа в атмосферу. Диоксид титана способствует более быстрому образованию и росту кристаллов алита. Совместное нахождение данных химических веществ в цементном клинкере не нейтрализует действие компонентов, а усиливает его.

Кроме того, титановый шлам содержит в составе и ряд тяжелых металлов, которые могут нанести ущерб водоемам и водотокам и живущим в них организмам. При включении титанового шлама в состав цемента, тяжелые металлы спекаются и теряют способность к миграции. Присутствие в составе клинкера тяжелых металлов не оказывает негативного воздействия на формирование фаз клинкера и не характеризуется преимущественным включением в одну из них, а равномерно распределяется по всему объему.

Изучение научных источников позволяет отметить и недостатки имеющихся на сегодняшний день исследований. Существует ряд противоречий касательно размера и распределения силикатных фаз клинкера при включении титанового шлама в клинкер. Кроме того, в большинстве исследований рассматривается добавление в цементный клинкер не более 10 % отходов, что в рамках утилизации отхода является небольшой его долей. Хочется заметить, что научных работ, изучающих титансодержащие отходы, образующиеся на территории Российской Федерации, крайне мало, хотя объем образования отходов достаточно высок.

Изучение свойств и методов применения титанового шлама требует не только теоретического, но и экспериментального исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Антоненко М. В., Огурцова Ю. Н., Строкова В. В., Губарева Е. Н. Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2020. № 3. С. 16–25. DOI: <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25>. EDN: AFKXKM.
- Василик Г. Ю., Еремина Е. М. Цементная промышленность России в 2022 году // Цемент и его применение. 2022. № 6. С. 18–24. EDN: JCVQMI.
- Доронкина И. Г., Голуб О. В. Реагентная очистка сточных вод // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2022) : материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. Уфа, 01–15 мая 2022 г. : в 2 т. Уфа : УГАТУ, 2022. Т. 1. С. 256–262. EDN: GPHACK.
- Евдокимова М. Е., Пашкевич М. А. Использование осадка нейтрализации отработанных кислых травильных растворов титана в качестве компонента строительной смеси // Управление техносферой. 2023. Т. 6, № 2. С. 222–233. DOI: 10.34828/UdSU.2023.97.94.008. EDN: UYHYBS. URL: <https://technosphere-ing.ru>.
- Корельский Д. С., Стриженов А. В., Имашова С. Н. Экологический мониторинг и оценка состояния природно-территориальных комплексов, подвергающихся воздействию цементной промышленности // Московский экономический журнал. 2018. № 5(1). DOI: 10.24411/2413-046X-2018-15006. EDN: YPNRCH.
- Коровкин М. О., Гринцов Д. М., Ерошкина Н. А. "Зеленые" технологии бетона // Образование и наука в современном мире. Инновации. 2017. № 3(10). С. 169–179. EDN: YKOBVT.
- Литвинова Т. Е., Сучков Д. В. Получение легкого золотобетона как перспективное направление утилизации техногенных продуктов (на примере отходов водоотведения) // Записки Горного института. 2023. Т. 264. С. 906–918. EDN: LMZCWZ.
- Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. М. : Стройиздат, 1983. 279 с.
- Силенок А. Р., Ветрова О. Б. Современное состояние и текущие тенденции развития цементной промышленности России // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 12. С. 61–64. EDN: SCXMYB.
- Стрижкова Л. А., Медведев В. П., Сотников А. В. Развитие рынка цемента и цементных стройматериалов России // Российский внешнеэкономический вестник. 2021. № 3. С. 77–86. DOI: 10.24412/2072-8042-2021-3-77-86. EDN: YJAXXS.
- Торопов Н. А. Химия цементов. М. : Промстройиздат, 1956. 271 с.
- Торопов Н. А., Бойкова А. И., Иевиньш А. Ф., Апинитис С. К. Об образовании твердых растворов между трехкальциевым и трехстронциевым силикатами // Доклады Академии наук. 1961. Т. 137, № 4. С. 882–884.
- Akin Altun I. Effect of CaF_2 and MgO on sintering of cement clinker // Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, Iss. 11. P. 1847–1850. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00151-9](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00151-9).
- Brar S. K., Verma M., Tyagi R. D., Surampalli R. Y. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts // Waste Management. 2010. Vol. 30, Iss. 3. P. 504–520. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012>.
- Da Y., He T., Shi C., Lin Y. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production // Construction and Building Materials. 2021a. Vol. 268. Article number: 121216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121216>.
- Da Y., He T., Shi C., Wang M. [et al.]. Studies on the formation and hydration of tricalcium silicate doped with CaF_2 and TiO_2 // Construction and Building Materials. 2021b. Vol. 266, Part B. Article number: 121128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121128>.
- Da Y., He T., Shi C., Wang M. [et al.]. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal // Journal of Hazardous Materials. 2021c. Vol. 403. Article number: 123692. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123692>.
- Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Beeldens A. [et al.]. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO_2 // Building and Environment. 2008. Vol. 43, Iss. 4. P. 406–414. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2007.01.016>.
- Gineys N., Aouad G., Sorrentino F., Damidot D. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41, Iss. 11. P. 1177–118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.006>.
- Johansen V., Christensen N. H. Rate of formation of C3S in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ with addition of CaF_2 // Cement and Concrete Research. 1979. Vol. 9, Iss. 1. P. 1–5. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90089-9).
- Kacimi L., Simon-Masseron A., Ghomari A., Derriche Z. Influence of NaF , KF and CaF_2 addition on the clinker burning temperature and its properties // Comptes Rendus Chimie. 2006. Vol. 9, Iss. 1. P. 154–163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.10.001>.
- Katyal N. K., Parkash R., Ahluwalia S. C., Samuel G. Influence of titania on the formation of tricalcium silicate // Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, Iss. 3. P. 355–359. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(98\)00231-2](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(98)00231-2).

- Kolovos K., Tsvivilis S., Kakali G. SEM examination of clinkers containing foreign elements // *Cement and Concrete Composites*. 2005. Vol. 27, Iss. 2. P. 163–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.003>.
- Lei H., Tan C., Fan G., Huang D. [et al.]. The crystallization behavior of TiO₂-CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO pentabasic slag with a basicity of 1.1–1.4 // *Crystals*. 2021. Vol. 11, Iss. 6. Article number: 583. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11060583>.
- Lytaeva T. A., Isakov A. E. Environmental impact of the stored dust-like zinc and iron containing wastes // *Journal of Ecological Engineering*. 2017. Vol. 18, Iss. 3. P. 37–42. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/69355>.
- Neto J. da S. A., Mariani B. B., de Amorim Júnior N. S., Ribeiro D. V. Characterization of cements produced from clinker co-processed with TiO₂ waste (UOW) // *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 803. P. 278–283. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.803.278>.
- Odler I., Abdul-Maula S. Structure and properties of portland cement clinker doped with CaF₂ // *Journal of the American Ceramic Society*. 1980. Vol. 63, Iss. 11–12. P. 654–659. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb09855.x>.
- Pacegiu J., Voicu G. Performances evaluation of portland cement produced from doped clinkers // *Environmental Engineering and Management Journal (EEMJ)*. 2017. Vol. 16, N 12. P. 2673–2684. DOI: <https://doi.org/10.30638/eemj.2017.278>.
- Rögener F., Lednova Yu. A., Andrianova M. Yu., Lednov A. V. Sustainable stainless steel – A review on acid regeneration systems for application in continuous pickling lines // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова*. 2019. Т. 17, № 2. С. 38–48. DOI: <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-2-38-48>. EDN: ZYGOBV.
- Stephan D., Mallmann R., Knöfel D., Härdtl R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker: Part I. Influence on burning process and formation of phases // *Cement and Concrete Research*. 1999. Vol. 29, Iss. 12. P. 1949–1957. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00195-7](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00195-7).
- Wang K., Dong J., Zhang T., Deng X. [et al.]. Adding effects of CaF₂ and TiO₂ as mineralizers on the sintering temperature and hardening properties of calcium sulfoaluminate cement // *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2021. Vol. 19, Iss. 12. P. 1309–1317. DOI: <https://doi.org/10.3151/jact.19.1309>.
- Yadav H. M., Kim J. S., Pawar S. H. Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO₂: A review // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2016. Vol. 33, Iss. 7. P. 1989–1998. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0118-2>.
- Zheng F., Cheng T., Zhang Q. Pickling technology of titanium and titanium alloy // *Rare Metals and Cemented Carbides*. 2009. Vol. 37, Iss. 3. P. 26–28.
- Zhong L., Haghghat F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations // *Building and Environment*. 2015. Vol. 91. P. 191–203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.01.033>.

References

- Antonenko, M. V., Ogurtsova, Yu. N., Strokova, V. V., Gubareva, E. N. 2020. Photocatalytically active self-cleaning cement-based materials. Compositions, properties, application. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*, 3, pp. 16–25. DOI: <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25>. EDN: AFKXKM. (In Russ.)
- Vasilik, G. Yu., Eremina, E. M. 2022. Cement industry in Russia in 2022. *Journal Cement and its Applications*, 6, pp. 18–24. EDN: JCVQMI. (In Russ.)
- Doronkina, I. G., Golub, O. B. 2022. Reagent wastewater treatment. Proceedings of XVIII Intern. scien.-tech. conf. *Science, education, production in solving environmental problems (Ecology–2022)*. Ufa, 01–15 May, 2022. In 2 Vols. Ufa, Vol. 1, pp. 256–262. EDN: GPHACK. (In Russ.)
- Evdokimova, M. E., Pashkevich, M. A. 2023. Using sediment from the neutralization of spent acid etching solutions of titanium as a component of a building mixture. *Management of the Technosphere*, 6(2), pp. 222–233. DOI: 10.34828/UdsU.2023.97.94.008. EDN: UYHYBS. URL: <https://technosphere-ing.ru>. (In Russ.)
- Korel'skij, D. S., Strizhenok, A. V., Imashova, S. N. 2018. Environmental monitoring and assessment of the state of natural-territorial complexes exposed to the influence of the cement industry. *Moscow Economic Journal*, 5(1). DOI: 10.24411/2413-046X-2018-15006. EDN: YPNRCH. (In Russ.)
- Korovkin, M. O., Grincov, D. M., Eroshkina, N. A. 2017. "Green" concrete technologies. *Obrazovaniye i nauka v sovremennom mire. Innovatsii*, 3(10), pp. 169–179. EDN: YKOBVT. (In Russ.)
- Litvinova, T. E., Suchkov, D. V. 2023. Lightweight ash-based concrete production as a promising way of technogenic productutilization (on the example of sewage treatment waste). *Journal of Mining Institute*, 264, pp. 906–918. EDN: LMZCWZ. (In Russ.)
- Royak, S. M., Royak, G. S. 1983. Special cements. Moscow. (In Russ.)
- Silenok, A. R., Vetrova, O. B. 2020. Current state and current trends in the development of the Russian cement industry. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoy Tekhnologii*, 34(12), pp. 61–64. EDN: SCXMYB. (In Russ.)

- Strizhkova, L. A., Medvedev, V. P., Sotnikov, A. V. 2021. Development of the cement and cement building materials market in Russia. *Russian Foreign Economic Journal*, 3, pp. 77–86. DOI: 10.24412/2072-8042-2021-3-77-86. EDN: YJAUXS. (In Russ.)
- Toropov, N. A. 1956. Chemistry of cements. Moscow. (In Russ.)
- Toropov, N. A., Boikova, A. I., Ievinsh, A. F., Apinitis, S. K. 1961. On the formation of solid solutions between tricalcium and tristrontium silicates. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 137(4), pp. 882–884. (In Russ.)
- Akin Altun, I. 1999. Effect of CaF₂ and MgO on sintering of cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 29(11), pp. 1847–1850. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00151-9](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00151-9).
- Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. 2010. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. *Waste Management*, 30(3), pp. 504–520. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012>.
- Da, Y., He, T., Shi, C., Lin, Y. 2021a. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. *Construction and Building Materials*, 268. Article number: 121216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121216>.
- Da, Y., He, T., Shi, C., Wang, M. et al. 2021b. Studies on the formation and hydration of tricalcium silicate doped with CaF₂ and TiO₂. *Construction and Building Materials*, 266, Part B. Article number: 121128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121128>.
- Da, Y., He, T., Shi, C., Wang, M. et al. 2021в. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. *Journal of Hazardous Materials*, 403. Article number: 123692. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123692>.
- Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Beeldens, A. et al. 2008. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Building and Environment*, 43(4), pp. 406–414. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2007.01.016>.
- Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F., Damidot, D. 2011. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. *Cement and Concrete Research*, 41(11), pp. 1177–118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.006>.
- Johansen, V., Christensen, N. H. 1979. Rate of formation of C3S in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-MgO with addition of CaF₂. *Cement and Concrete Research*, 9(1), pp. 1–5. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90089-9).
- Kacimi, L., Simon-Masseron, A., Ghomari, A., Derriche, Z. 2006. Influence of NaF, KF and CaF₂ addition on the clinker burning temperature and its properties. *Comptes Rendus Chimie*, 9(1), pp. 154–163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.10.001>.
- Katyal, N. K., Parkash, R., Ahluwalia, S. C., Samuel, G. 1999. Influence of titania on the formation of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 29(3), pp. 355–359. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(98\)00231-2](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(98)00231-2).
- Kolovos, K., Tsvivilis, S., Kakali, G. 2005. SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cement and Concrete Composites*, 27(2), pp. 163–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.003>.
- Lei, H., Tan, C., Fan, G., Huang, D. et al. 2021. The crystallization behavior of TiO₂-CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO pentabasic slag with a basicity of 1.1–1.4. *Crystals*, 11(6). Article number: 583. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11060583>.
- Lytaeva, T. A., Isakov, A. E. 2017. Environmental impact of the stored dust-like zinc and iron containing wastes. *Journal of Ecological Engineering*, 18(3), pp. 37–42. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/69355>.
- Neto, J. da S. A., Mariani, B. B., de Amorim, Júnior N. S., Ribeiro, D. V. 2019. Characterization of cements produced from clinker co-processed with TiO₂ waste (UOW). *Key Engineering Materials*, 803, pp. 278–283. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.803.278>.
- Odler, I., Abdul-Maula, S. 1980. Structure and properties of portland cement clinker doped with CaF₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(11–12), pp. 654–659. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb09855.x>.
- Paceagiu, J., Voicu, G. 2017. Performances evaluation of portland cement produced from doped clinkers. *Environmental Engineering and Management Journal (EEMJ)*, 16(12), pp. 2673–2684. DOI: <https://doi.org/10.30638/eemj.2017.278>.
- Rögener, F., Lednova, Yu. A., Andrianova, M. Yu., Lednov, A. V. 2019. Sustainable stainless steel – A review on acid regeneration systems for application in continuous pickling lines. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, 17(2), pp. 38–48. DOI: <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-2-38-48>. EDN: ZYGOBV.
- Stephan, D., Mallmann, R., Knöfel, D., Härdtl, R. 1999. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker: Part I. Influence on burning process and formation of phases. *Cement and Concrete Research*, 29(12), pp. 1949–1957. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00195-7](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00195-7).

- Wang, K., Dong, J., Zhang, T., Deng, X. et al. 2021. Adding effects of CaF₂ and TiO₂ as mineralizers on the sintering temperature and hardening properties of calcium sulfoaluminate cement. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 19(12), pp. 1309–1317. DOI: <https://doi.org/10.3151/jact.19.1309>.
- Yadav, H. M., Kim, J. S., Pawar, S. H. 2016. Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO₂: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(7), pp. 1989–1998. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0118-2>.
- Zheng, F., Cheng, T., Zhang, Q. 2009. Pickling technology of titanium and titanium alloy. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 37(3), pp. 26–28.
- Zhong, L., Haghghat, F. 2015. Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations. *Building and Environment*, 91, pp. 191–203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.01.033>.

Сведения об авторах

Евдокимова Мария Евгеньевна – 21 линия Васильевского острова, 2, г. Санкт-Петербург, Россия, 199106; Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, аспирант;
e-mail: s235011@stud.spmi.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8184-7595>

Maria E. Evdokimova – 2, 21 Line of Vasilievsky Island, St. Petersburg, Russia, 199106;
Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Ph.D. Student;
e-mail: s235011@stud.spmi.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8184-7595>

Пашкевич Мария Анатольевна – 21 линия Васильевского острова, 2, г. Санкт-Петербург, Россия, 199106; Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, д-р техн. наук, профессор; e-mail: mpash@spmi.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7020-8219>

Maria A. Pashkevich – 2, 21 Line of Vasilievsky Island, St. Petersburg, Russia, 199106;
Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Dr Sci. (Engineering), Professor;
e-mail: mpash@spmi.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7020-8219>