



На правах рукописи

МИН ХЕИН ХТЕТ

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

Специальность 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель

Потапова Екатерина Николаевна

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Официальные оппоненты

Самченко Светлана Васильевна

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», зав. кафедрой строительного материаловедения

Саркисов Юрий Сергеевич

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры физики, химии, теоретической механики

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова»»

Защита состоится «__» _____ 2026 г. в __ часов на заседании Объединенного диссертационного совета 99.2.159.02 на базе Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова» по адресу: 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, конференц-зал (ауд. 344).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», на официальном сайте организации <https://diss.muctr.ru/author/1160/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 202 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
99.2.159.02, д.х.н.



О. Б. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. На современном этапе развития общество все больше тяготеет к устойчивому развитию. И современные технологии производства строительных материалов должны обеспечивать охрану окружающей среды и сбережение природных ресурсов. Для улучшения характеристик цементов и бетонов и снижения выбросов CO_2 при их производстве, необходима как разработка новых типов вяжущих, так и совершенствование существующих. Сульфоалюминатный цемент относится к специальным видам цементов. Клинкер сульфоалюминатного цемента получают при относительно низких температурах (1300-1350 °C), а сам цемент быстро твердеет и набирает высокую прочность, химическую стойкость и устойчивость к агрессивным средам. Однако для получения качественного сульфоалюминатного цемента с содержанием $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ не менее 40 % необходимы дорогостоящие и дефицитные материалы – бокситы, каолины, технический глинозем. Вследствие этого промышленное производство сульфоалюминатных цементов (САЦ) ограничено экономически и по ресурсам. Поэтому практический интерес представляет разработка технологии сульфоалюминатного цемента с использованием отходов химической и металлургической промышленности, потенциально пригодных по химическому составу для производства данного специального цемента.

Исследование процесса получения сульфоалюминатного клинкера (САК) на основе доступных сырьевых материалов и промышленных отходов и выявление влияния микродобавок на процессы минерало- и клинкерообразования и формирование свойств цементного камня будет способствовать созданию более высококачественных строительных материалов со специальными свойствами. А разработка составов САЦ с минеральными добавками позволит придать новые технические свойства сухим строительным смесям и бетонам, увеличить объемы производства цемента и снизить углеродный след выпускаемой продукции.

Степень разработанности темы. Рядом отечественных и зарубежных исследователей (Кравченко И.В., Кузнецова Т.В., Будников П.П., Рагозина Т.Л., Кривобородов Ю.Р., Glasser F.P., Gartner E., Odler I., Chang J. и др.) изучены процессы минералообразования при синтезе сульфоалюминатных клинкеров при использовании традиционных сырьевых материалов и показано, что для получения качественных клинкеров и цементов следует использовать чистые без примесей сырьевые компоненты. Вопросам, связанным с использованием техногенных материалов, не уделено достаточного внимания, в связи с этим остаются не решенные проблемы. На настоящий момент не существует единого мнения относительно влияния микропримесей на стабильность сульфоалюмината кальция при синтезе САК. Кроме

этого, сульфоалюминатный цемент чаще применяют в чистом виде, а изучение свойств САЦ с минеральными добавками носят фрагментарный характер. Таким образом, исследования процессов минералообразования в присутствии примесных элементов и влияние минеральных добавок на процессы гидратации и твердения сульфоалюминатных цементов являются малоизученными научными направлениями.

Целью работы является разработка составов сульфоалюминатных клинкеров на основе промышленных отходов и сульфоалюминатных цементов с минеральными добавками.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- установить параметры синтеза сульфоалюминатных клинкеров на основе промышленных отходов;
- исследовать влияние микропримесей ионов Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} , Cl^- на процессы минералообразования, происходящие при синтезе сульфоалюминатного клинкера;
- изучить свойства, вяжущего на основе синтезированных сульфоалюминатных клинкеров;
- исследовать влияние различных минеральных добавок (зола-унос, доменный гранулированный шлак, известняк, метакраин) на свойства сульфоалюминатного цемента;
- провести опытно-промышленную проверку полученных результатов исследования.

Научная новизна

Уточнен механизм процессов минерало- и клинкерообразования, протекающих при синтезе САК в присутствии различных примесных элементов, заключающийся в том, что ионы Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} , Cl^- взаимодействуют с промежуточными клинкерными фазами, образуя микроликвации, что приводит к снижению температуры образования сульфоалюмината кальция и майенита, а при охлаждении – внедряются в их кристаллические решетки, что приводит к повышению гидравлической активности.

Установлено, что лимитирующей стадией образования сульфоалюмината кальция при температуре 1350 °С является диффузия, кинетика процесса удовлетворительно описывается уравнениями Яндера и Ерофеева-Колмогорова. При снижении температуры обжига до 1250 °С увеличивается значение коэффициента «n» в уравнении Ерофеева-Колмогорова, что указывает на усиление влияния скорости химической реакции. Показано, что энергия активации процессов минералообразования для составов со шлаками вторичной переплавки алюминия значительно ниже, чем для традиционных систем с бокситом.

Научно обоснована и доказана целесообразность использования золы-уноса, доменного гранулированного шлака, известняка и метакеолина при получении композиционных вяжущих на основе сульфоалюминатного цемента. Определены оптимальные диапазоны их содержания, обеспечивающие повышение прочности, плотности и эксплуатационных характеристик цементного камня.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в дополнении представлений о закономерностях синтеза сульфоалюмината кальция при различных температурах в присутствии примесных элементов.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- оптимизированы режимы получения сульфоалюминатного клинкера в зависимости от вида и количества примесных элементов;
- установлено, что применение сульфоалюминатных цементов с минеральными добавками обеспечивает высокую плотность и прочность камня в различные сроки твердения;
- разработаны оптимальные составы композиционных вяжущих на основе сульфоалюминатного клинкера и минеральных добавок;
- проведено опытно-промышленное апробирование результатов исследования, разработаны рекомендации по оптимальному вещественному составу композиций.

Методология и методы исследования. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных. Информационную базу составляют опубликованные разработки отечественных и зарубежных ученых по теме исследования. Исследования проводились в соответствии с действующими стандартами, с применением физико-химических методов анализа. В процессе работы использовались следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), физико-механические испытания по ГОСТ, расчетный метод с использованием системы множества кинетических уравнений, описывающих процессы синтеза сульфоалюминатного клинкера. Ряд исследований проведен на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И Менделеева, что обеспечило высокую точность и достоверность полученных данных.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментальных исследований по синтезу сульфоалюминатного клинкера при использовании техногенных материалов;
- результаты исследований по синтезу сульфоалюминатных клинкеров в

присутствии примесных элементов;

- научное обоснование выбора минеральных добавок при получении композиционных вяжущих на основе сульфоалюминатного цемента;
- рекомендации по оптимизации вещественного состава композиционных сульфоалюминатных цементов;
- разработанные составы сульфоалюминатных цементов;
- результаты опытно-промышленных испытаний.

Степень достоверности результатов. Достоверность и обоснованность результатов исследований, выводов и рекомендаций подтверждаются данными, полученным с использованием современных методов анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их согласованием с теоретическими положениями и литературными источниками. Результаты подтверждены статистической обработкой и апробацией на научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на Международном конгрессе по химии и химической технологии (Москва, 2022, 2023, 2024, 2025); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 2022, 2023, 2024, 2025); Всероссийской конференции «Строительное материаловедение: настоящее и будущее» (НИУ МГСУ, 2023, 2025); III-Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов» (Ташкент, 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 2 работы в рецензируемых научных изданиях, включенных в международную базу цитирования Chemical Abstracts, и 1 статья в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, проведение научных экспериментов, анализе и обработки результатов, формулировки выводов, участии в опытно-промышленных испытаниях, подготовке статей к публикации и участии в конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы, включающего 230 источников литературы. Работа изложена на 195 странице машинописного текста, включает 34 таблицы, 82 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена и обоснованно актуальность проведенной работы, поставлены цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая ценность работы. Дана информация об апробации работы.

В первой главе дан обзор состояния науки и практики в области улучшения технических свойства цемента, а также обобщены современные представления о получении сульфоалюминатного цемента, включая использование различных сырьевых компонентов, технологических параметров и режимов обжига. Особое внимание уделяется влиянию различных добавок и модификаторов на процессы формирования цемента и его физико-механические свойства. Показано, что добавки минерального и органического происхождения по-разному влияют на состав и соотношение фаз цементного камня. В связи с этим представляется перспективным проведение исследований в этом направлении для получения сульфоалюминатного клинкера из различных сырьевых компонентов и изучение цемента с различными минеральными добавками.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, экспериментального оборудования и методы исследования.

Третья глава посвящена получению сульфоалюминатного клинкера и исследованию его свойств. Для синтеза сульфоалюминатного клинкера было составлено 6 смесей (табл.1). Для всех составов сульфатный модуль составлял $\hat{S}_M = 0,26$, а алюминатный модуль - $A_M = 1,82$.

Таблица 1- Количество материалов для приготовления сырьевых смесей

Компонент смеси	Содержание компонентов, %					
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6
Известняк	51,98	50,72	52,07	52,24	49,90	51,21
Шлак (г. Мценск)	-	10,00	10,00	27,67	-	39,18
Шлак (п. Львовский)	17,56	-	16,67	15,09	45,10	-
Гипсовый камень	5,00	10,47	5,00	5,00	5,00	9,61
Бокситы	25,46	28,81	16,26	-	-	-

Синтез клинкеров осуществляли при температурах 1250, 1300, 1350 °С при выдержке 30, 60 и 90 мин. Затем, с целью определения фазового состава, проводили рентгенофазовый анализ и определяли содержание неусвоенного оксида кальция в спеках. В исследуемых сырьевых смесях сульфоалюминатный клинкер формируется уже при температуре 1250 °С при обжиге в течение 60 мин. В клинкерах составов 2 и 6 наблюдается более интенсивно усвоение оксида кальция по сравнению с другими составами (рис. 1, 2), что указывает на более высокую степень завершенности реакции.

В основном происходит образование 2-х клинкерных минералов – майенита $C_{12}A_7$ и сульфоалюминатного кальция ($C_3A_3\hat{C}\hat{S}$). В идеале сульфоалюминатный клинкер должен содержать только $C_3A_3\hat{C}\hat{S}$, а содержание $C_{12}A_7$ – нежелательно. При температуре 1250 °С основной фазой большинства клинкеров (за исключением составов 2 и 6) является майенит $C_{12}A_7$, вне зависимости от времени обжига. Повышение температуры не приводит к изменению фазового состава в клинкерах

составов 1, 3, 4, 5, тогда как в клинкерах 2 и 6 отмечается увеличение содержания

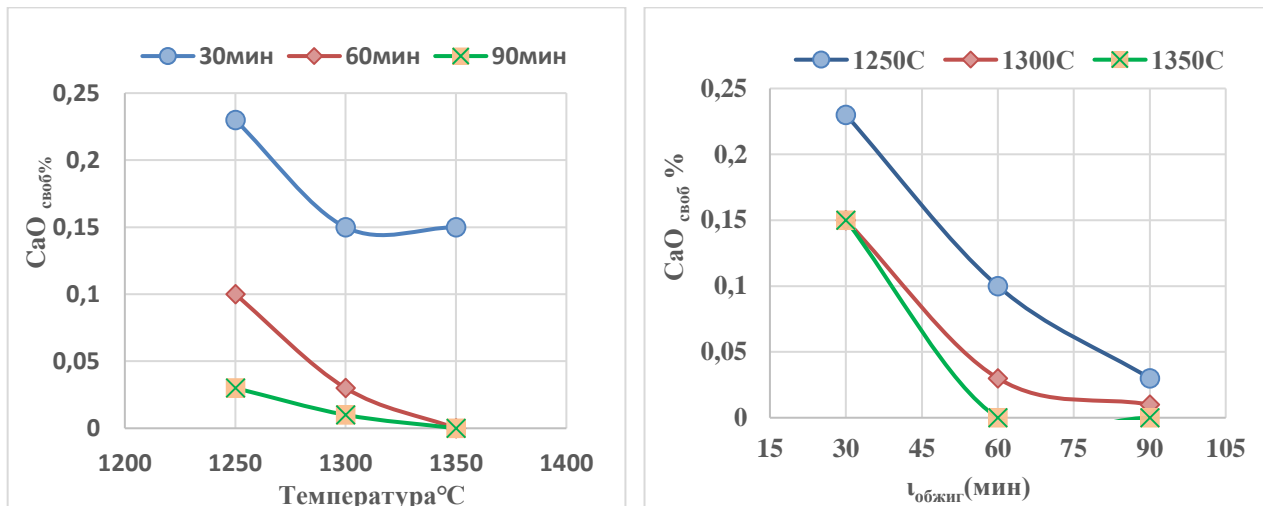


Рисунок 1 - Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 2

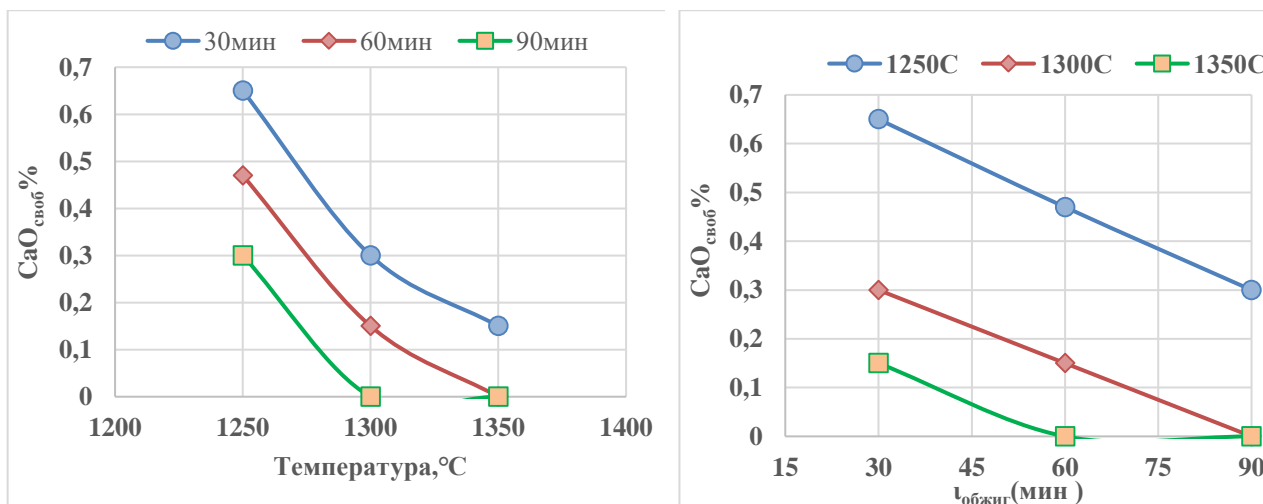


Рисунок 2 - Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 6

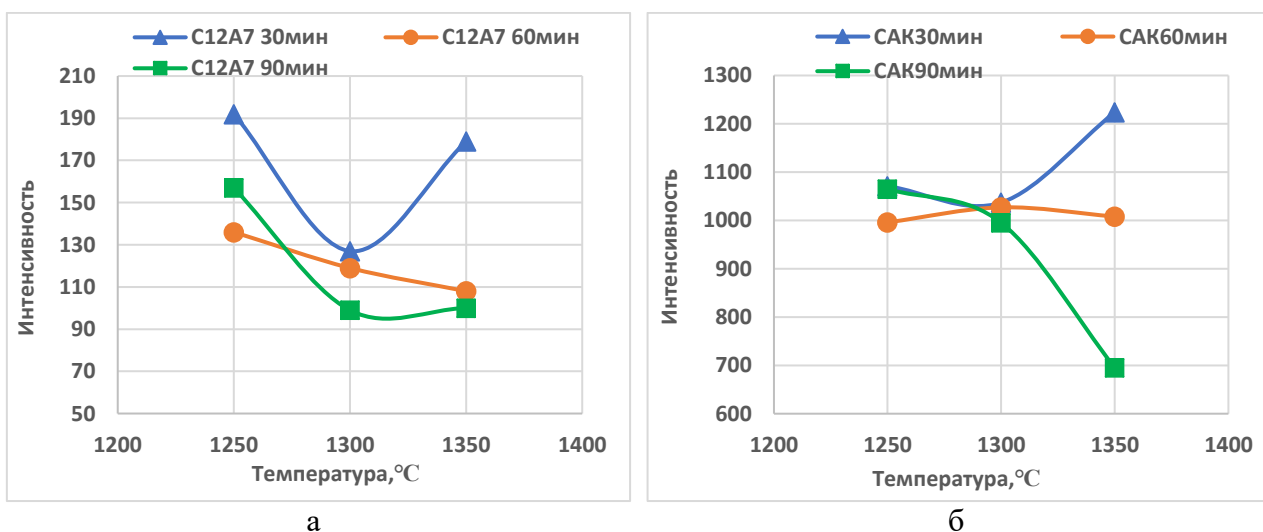


Рисунок 3 - Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов C₁₂A₇ (а) и САК (б). Состав 2

количества САК (рис. 3). При увеличении времени выдержки до 60 мин, температура практически не влияет на количество образующегося сульфоалюмината кальция. А выдержка в течение 90 мин, наоборот, приводит к снижению количества САК в клинкере. Вероятно, в этом случае происходит разложение минерала, и его содержание снижается.

Такое изменение скорости связывания оксида кальция можно объяснить примесными элементами, содержащимися в шлаке вторичной переплавки алюминия, которые могут образовывать твердые растворы с промежуточными фазами сульфоалюминатного клинкера и ускорять синтез основных фаз.

Аналогичные исследования проведены и при использовании в качестве сырьевых материалов отхода (отсева) известняка, шлака вторичной переплавки алюминия (шлак 1), гипсового камня и фосфогипса. Показано, что при использовании отсева известняка, шлака вторичной переплавки алюминия и фосфогипса при температурах 1250-1300 °С синтезируется сульфоалюминатный клинкер. Преобладание кристаллической фазы сульфоалюмината кальция подтверждает эффективность синтеза и указывает на возможность получения на основе таких клинкеров качественного сульфоалюминатного цемента.

Для всех составов был проведен кинетический анализ процессов минералообразования. Полученные данные свидетельствуют о том, что, температура обжига (в интервале 1250-1350 °С), практически не влияет на выбор кинетических уравнений. Наибольшая сходимость экспериментальных и расчетных данных наблюдалась при использовании уравнений Яндера и Ерофеева-Колмогорова, что подтверждает диффузионный механизм процесса образования клинкерных минералов.

Снижение температуры с 1350 до 1250 °С приводит к некоторому увеличению коэффициента "n" в уравнении Ерофеева-Колмогорова, что указывает на усиление влияния скорости химической реакции. С повышением температуры скорость реакция интенсивно возрастает, вследствие чего усиливается влияние диффузионного фактора. Более качественный клинкер и цемент на его основе получены при использовании алюминатных шлаков при обжиге сырьевых смесей при температуре 1300°С с выдержкой 60 мин. При этом предпочтительнее использовать шлаки вторичной переплавки алюминия г. Мценск, поскольку они по составу более близки к бокситам.

Как было отмечено выше, при обжиге клинкеров состава 1, 3 и 5 не образуется качественный сульфоалюминатный клинкер, энергия активации процесса составляет 216–512 кДж/моль. В то время же, как для состава 2 – 41–45 кДж/моль, а для состава 6 – 34-76 кДж/моль. Наиболее перспективными следует считать составы и режимы обжига, при которых образуется максимальное количества сульфоалюмината кальция.

Изучение микроструктуры синтезированных клинкеров показало, что кристаллы сульфоалюмината кальция в клинкере состава 1 имеют не четкую структуру с размером кристаллов 10-30 мкм (рис. 4 *а*).

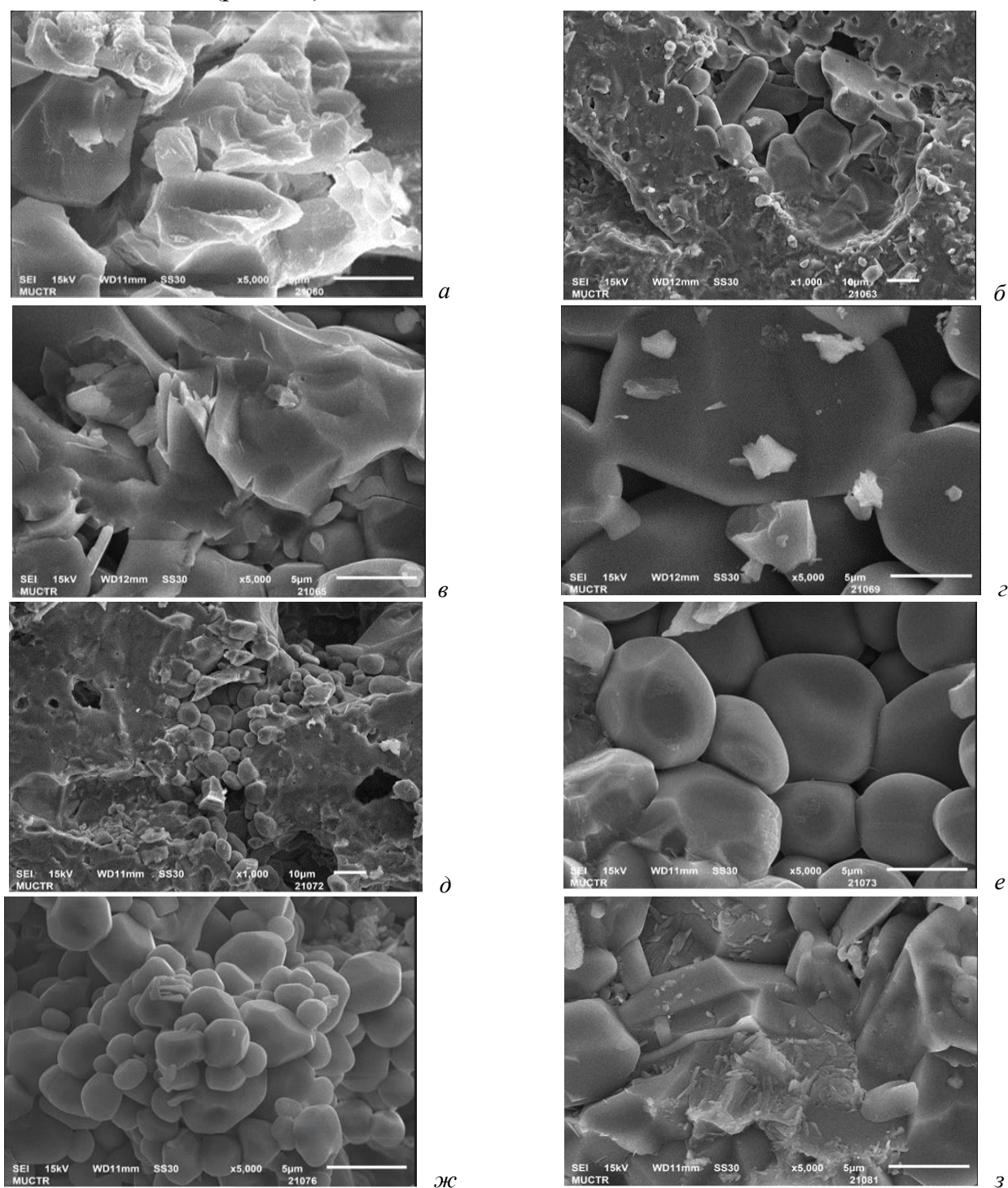


Рисунок 4 – Структура сульфоалюминатного клинкера состава 1 (*а*), 2 (*б*, *в*), 3 (*г*), 4 (*д*, *е*), 5 (*ж*), 6 (*з*). Увеличение: *а*, *в*, *г*, *е*, *ж*, *з* – $\times 5000$; *б*, *д* – $\times 1000$

Клинкер состава 2 характеризуется подплавленностью, и лишь в порах наблюдается четкая кристаллизация САК 20-40 мкм (рис. 4 *б*, *в*). Для клинкера состава 3 на поверхности кристаллов САК появляются белые кубические кристаллы размером

0,8–3 мкм, которые можно отнести к СаО (рис. 4 з). Для состава 4 также характерно некоторое подплавление, размер кристаллов снижается до 5-10 мкм (рис. 4 д, е). Структура клинкера состава 5 менее упорядоченная – кристаллы имеют разные габитусы и размеры. Наряду с гексагональными кристаллами размером 1-4 мкм появляется много мелких кубических кристаллов размером 1-2 мкм, которых можно отнести к $C_{12}A_7$ (рис. 4 ж). Для состава 6 характерны гексагональные кристаллы САК размером 3-8 мкм, как-бы скрепленные расплавом.

Таким образом, исследование микроструктуры клинкеров показывает, что при использовании сырьевых материалов, содержащих много микропримесей, возможно образование микрорасплавов, в присутствии которых при более низкой температуре будут образовываться минералы сульфоалюминатного клинкера. И это, безусловно, следует учитывать при разработке составов клинкеров и режима их получения.

Далее была изучена гидратационная активность синтезируемых клинкеров. Исследования показали, что нормальная густота для всех составов одинаковая и составляет 31,5 %. Сроки схватывания довольно короткие: начало схватывания составляет 2-5 мин. Конец схватывания у всех составов, кроме составов 2 и 6, близкие – 19-21 мин. Для состава 2 конец схватывания наступает через 64 мин, а для состава 6 – через 46 мин. Однако прочностные показатели различаются (табл. 2).

Таблица 2 – Прочностные характеристики синтезированных цементов

САЦ	Прочность, МПа, при твердении, сут									
	при изгибе					при сжатии				
	1	3	7	14	28	1	3	7	14	28
Состав 1	5,5	9,3	10,0	13,2	12,6	20,5	33,3	45,5	48,0	47,0
Состав 2	6,6	9,7	14,6	15,0	15,6	24,0	44,0	47,0	59,0	69,0
Состав 3	4,4	9,5	10,1	13,5	13,9	20,0	36,0	38,0	42,0	44,0
Состав 4	5,4	8,7	10,9	11,0	11,0	20,0	23,0	35,0	39,0	40,0
Состав 5	6,0	7,9	10,8	9,4	9,4	31,0	45,5	54,0	55,0	53,5
Состав 6	4,2	8,5	9,0	13,7	16,5	16,2	22,0	30,0	41,3	62,0

Для сульфоалюминатных цементов характерен сравнительно быстрый набор прочности в первые 3 сут твердения, с последующим его замедлением, что очевидно связано с расширением твердеющих систем. В возрасте 28 сут прочность составов 2 (при изгибе 15,6 МПа и при сжатии 69,0 МПа) и 6 (при изгибе 16,5 МПа и при сжатии 62,0 МПа), что выше, чем для других составов.

Полученные данные подтверждают перспективность использования

промышленных отходов в производстве сульфоалюминатного клинкера, что будет способствовать сокращению экологического воздействия и экономии природных ресурсов. При обжиге сырьевых смесей с алюминатными шлаками при температуре 1300 °С с выдержкой 60 мин получается качественный сульфоалюминатный клинкер и цемент на его основе.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния примесных элементов на структуру и свойства сульфоалюминатного клинкера. Для изучения влияния примесных элементов было приготовлено 5 смесей с различным соотношением компонентов CaO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которые были добавлены KNO_3 , NaCl , CaHPO_4 , KCl и NaNO_3 в количестве 0,5-5,0 % от массы исходной смеси. Смеси обжигали при температуре 1300-1350 °С с изотермической выдержкой 60 мин.

При этом, чем выше температуры спекания, тем быстрее и более полно протекают реакции минералообразования. Устойчивая фаза сульфоалюмината кальция формируется при содержании гидроксида алюминия в сырьевой смеси выше 50 мас. %. Введение микродобавок (NaCl , KNO_3 , CaHPO_4 и KCl , и NaNO_3) в исходную шихту приводит к изменению скорости процессов минералообразования и может оказывать влияние на фазовой состав конечного продукта. Добавки KNO_3 , CaHPO_4 , KCl и NaNO_3 влияют на степень связывания свободного CaO , причем увеличение их концентрации, как правило, способствует уменьшению количества свободного оксида кальция в клинкере. Добавление NaCl оказывает ограниченное влияние на содержание свободного CaO , в отличие от других исследуемых микродобавок. В присутствии нитрата калия процесс связывания CaO протекает более интенсивно, чем в присутствии хлорида натрия (рис. 5).

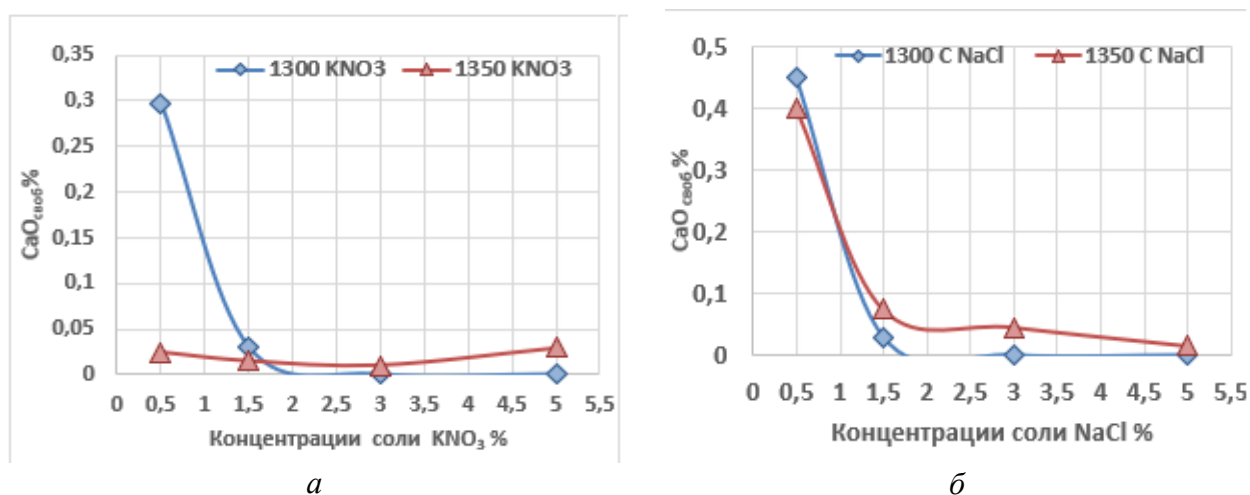


Рисунок 5 - Влияние температуры обжига на содержание свободного оксида кальция в присутствии KNO_3 (а) и NaCl (б)

При этом при обжиге при температуре 1300 °С клинкер с 0,5 мас. % KNO_3 содержит 0,3 мас. % несвязанного оксида кальция. Повышение температуры до 1350

°C приводит к полному связыванию СаО. При увеличении содержания добавки до 1,5 мас. % температура обжига уже не влияет на полное связывания СаО. Однако при дальнейшем повышении содержания добавки с 3,0 до 5,0 мас. % возможно начинается разложение ранее образовавшихся минералов и содержание СаО_{своб} начинает возрастать. В случае введения добавки NaCl температура обжига не влияет на усвоение СаО. При содержании 0,5 % NaCl количество СаО_{своб} составляет 0,4-0,45 мас. % и сокращается до 0,02-0,08 мас. % при 1,5 мас. % NaCl.

Фазовый состав клинкеров определяли по рентгенофазовому анализу. Оценивали изменение интенсивности основных дифракционных линий майенита $C_{12}A_7$ и сульфоалюмината кальция $C_3A \cdot C\hat{S}$. В присутствии KNO_3 фазовый состав клинкеров не изменяется – с ростом температуры и концентрации добавки меняется количество образующегося САК и майенита (рис. 6 а, б).

Повышение концентрации KNO_3 в смеси при обжиге при 1300 °C приводит к снижению как $C_{12}A_7$, так и САК. При возрастании температуры до 1350 °C с увеличением концентрации добавки с 0,5 до 3,0 мас. % количество майенита повышается, а затем начинает снижаться. При этом при повышении температуры САК

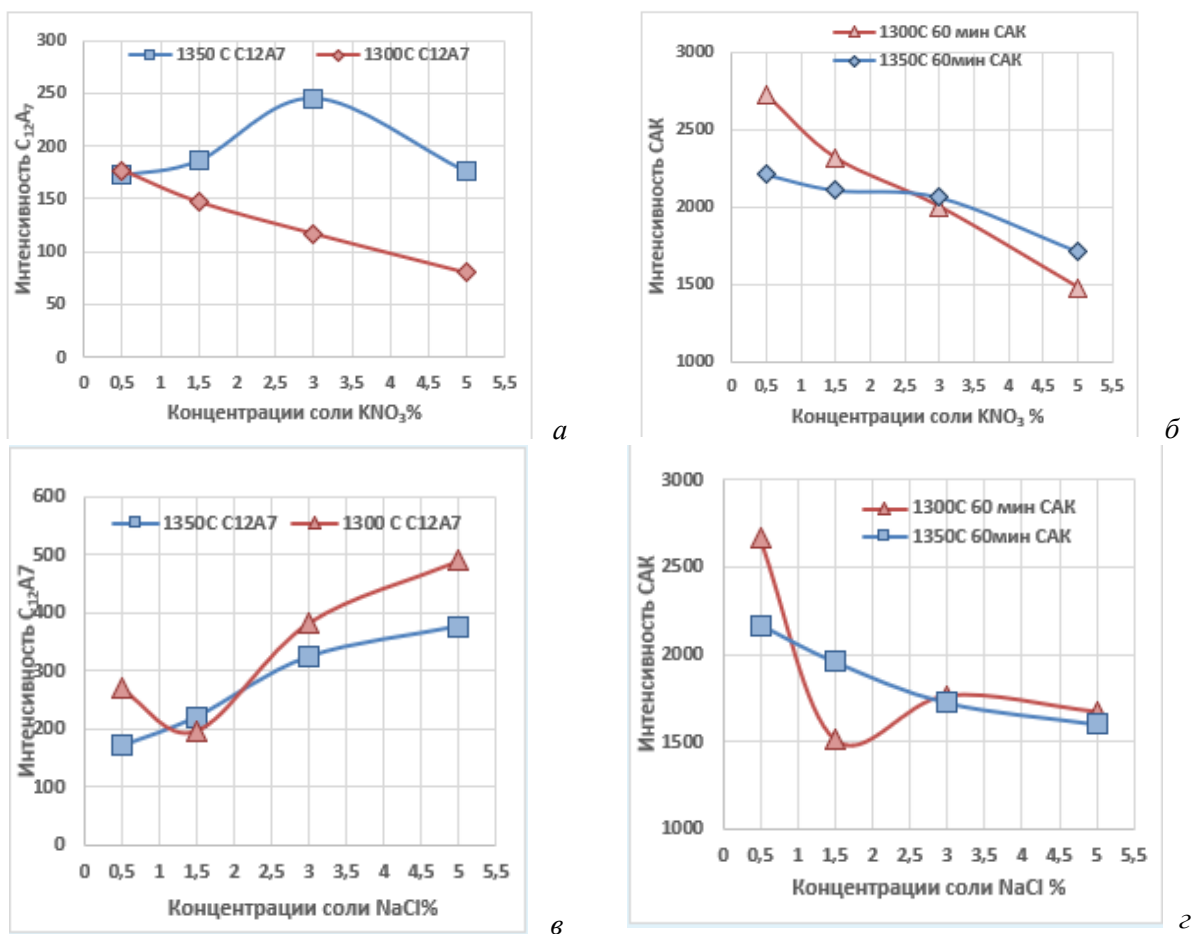


Рисунок 6 – Влияние параметров обжига на образование клинкерных материалов $C_{12}A_7$ (а, в) и САК (б, з) в присутствии KNO_3 (а, б) и NaCl (в, з)

начинает разлагаться. Во всех клинкерах присутствует ангидрит, который не связался со свободным $C_{12}A_7$ в САК. Наименьшее содержание майенита и большее количество сульфоалюмината кальция образуется при температуре 1300 °С (при времени обжига 60 мин).

Применительно к содержанию составу NaCl следует отметить, что с ростом температуры происходит уменьшение количества и майенита, и САК (рис. 6 в, з). Но при температуре 1350 °С 60 мин часть сульфоалюмината кальция начинает разлагаться и на рентгенограммах появляются дифракционные отражения, характерные для $C_{12}A_7$ / $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$, и клинкера оплавляются. Скорость процессов минералообразования и фазовый состав клинкеров зависит от количества добавки. При введении 1,5 % NaCl при температуре 1350 °С в клинкере начинает образовываться майенит и его хлорсодержащие аналоги, а количество сульфоалюмината кальция снижается. Наименьшее содержание майенита образуется при обжиге при 1300 °С. Независимо от температуры обжига введение хлорида натрия отрицательно действует на образования сульфоалюмината кальция.

В присутствии NaCl и KNO_3 происходит изменение скорости процесса образования сульфоалюмината кальция, поскольку щелочные катионы внедряются в кристаллическую решетку сульфоалюмината кальция. При этом происходит снижение температуры клинкерообразования. Скорость процессов минералообразования и фазовый состав клинкеров зависит от количества введенной добавки. Аналогичным образом было изучено влияние $CaHPO_4$, KCl и $NaNO_3$ на образование $C_{12}A_7$ и САК. Для всех добавок установлено, что с повышением количества введенной добавки увеличивается степень связывания CaO. Помимо этого, происходит изменение скорости процессов минералообразования. В присутствии KNO_3 , $CaHPO_4$, KCl и $NaNO_3$ количество введенной добавки сильно влияет на наличие свободного CaO. Наиболее перспективными следует считать составы и режимы обжига, при которых образуется максимальное количества сульфоалюмината кальция (табл. 3).

Таблица 3 – Составы сульфоалюминатных клинкеров

Состав	7	8	9	10	11
Добавка	0,5 мас. % NaCl	0,5 мас. % KNO_3	0,5 мас. % $CaHPO_4$	0,5 мас. % KCl	1,5 мас. % $NaNO_3$
Режим обжига	1300 °С 60 мин	1300 °С 60 мин	1300 °С 60 мин	1350 °С 60 минут	1350 °С 60 мин

Клинкера, синтезированные по указанным в табл. 3 режимам, были измельчены до удельной поверхности 350 м²/кг. Нормальная густота для всех составов составила 45 мас. %. Сроки схватывания цементов изменялись с 25 до 80 мин (начало) и с 160 до 330 мин (конец). Присутствие добавок оказало значительное влияние на развитие

прочности. Наибольшей прочностью в возрасте 28 сут характеризовался состав 10, содержащий 0,5 мас. % KCl – прочность на сжатие составила 47,1 МПа, а на изгиб – 7,0 МПа (табл. 4). Наименьшей прочностью обладал состав 11, содержащий 1,5 мас. % NaNO₃ – прочность на сжатие 28,5 МПа, на изгиб – 4,9 МПа.

Таблица 4 – Прочность САЦ с щелочами

Составы	Прочность, МПа, при твердении, сут							
	при изгибе				при сжатии			
	1	3	7	28	1	3	7	28
7	4,0	4,8	4,9	6,6	8,1	15,2	17,7	39,8
8	3,9	4,5	4,7	6,0	7,1	14,4	17,3	38,3
9	3,5	3,9	4,2	5,3	4,6	12,6	13,6	31,3
10	4,4	5,0	6,2	7,0	14,6	21,3	28,6	47,1
11	3,3	3,6	4,0	4,9	2,2	6,5	12,8	28,5

Полученные результаты по прочности сульфоалюминатных клинкеров, синтезированных из чистых компонентов CaO, Al(OH)₃ и CaSO₄·2H₂O с добавками солей, хорошо согласуются с фазовым составом клинкеров – клинкера с большим содержанием сульфоалюмината кальция имели выше прочность.

В пятой главе приведены результаты исследования по влиянию вида и количества минеральных добавок на свойства сульфоалюминатных цементов. Показано, что использование сульфоалюминатного цемента с минеральными добавками – золой-уноса, известняком, доменным гранулированным шлаком и метакеолином приводит к изменению свойств затвердевшего цементного камня.

При введении минеральных добавок, таких как зола-уноса, известняк и доменный гранулированный шлак в количестве с 5 до 20 мас. %, водопотребность САЦ снижается до 43,0 %, за исключением метакеолина. При введении 0,2 % замедлителя винной кислоты, нормальная густота сульфоалюминатного цемента также сокращаются до 43,0 %. При низком содержании метакеолина (5 мас. %) добавление винной кислоты способствует дополнительному снижению потребности. Однако, с увеличением содержания метакеолина до 20 мас. % потребность в воде может снова возрасти из-за высокой его дисперсности.

В присутствии золы-уноса наибольшую прочность на 28 сут при изгибе 8,9 МПа и при сжатии 70,3 МПа показал состав сульфоалюминатного цемента с добавлением 10 мас. % золы-уноса без применения винной кислоты. Установлено, что при увеличении содержания золы-уноса в составах с винной кислотой наблюдается снижение прочности как при изгибе, так и при сжатии. Составы с 10 мас. % золы-уноса с винной кислотой обеспечивают прочность на 28 сут 53,5 МПа, что превышает прочность контрольного образца без добавок. Установлено, что введение золы-уноса, относящейся к пуццолановым материалам, в состав САЦ приводит к образованию

низкоосновных гидросиликатов ($C-S-H$) и гидроалюмосиликатов ($C-A-S-H$) кальция. При этом в составе гидратной фазы с увеличением количества добавки исчезает моносulfат и дополнительно образуется стратлингит, что обеспечивает уплотнение микроструктуры и повышение долгосрочной прочности.

При добавлении к САЦ известняка наибольшей прочностью на 28 сут (58 МПа) характеризовался образец с содержанием известняка 5 %. В присутствии известняка в цементном камне САЦ образуются четырёхкальциевый монокарбонатный ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$) и шестикальциевый трехкарбонатный ($C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$) гидроалюминаты кальция и стабилизируется этtringит, что приводит к увеличению прочности при сжатии. Составы, содержащие 10-20 мас. % известняка имеют прочность 48 МПа, что выше прочности бездобавочного состава САЦ.

Введение доменного гранулированного шлака в состав САЦ приводит к медленному взаимодействию растворённых кремнезёма и алюминия с ионами кальция, что обуславливает образование низкоосновных гидросиликатов ($C-S-H$) и гидроалюмосиликатов кальция ($C-A-S-H$). Это способствует повышению сроков схватывания и более постепенному увеличению прочности во времени. Поэтому шлак является наиболее эффективным компонентом для повышения прочности на поздних сроках твердения цемента. Наибольшая прочность в возрасте 28 сут при изгибе 14,8 МПа и при сжатии 68,0 МПа были достигнуты для состава с содержанием 20% ДГШ без добавления винной кислоты.

Сульфoалюминатный цемент с 5-10 мас. % метакaoлина в возрасте 28 сут имеет прочность 48,5 МПа, что выше прочности бездобавочного цемента. Метакaoлин может вступать в реакцию с имеющимся $Ca(OH)_2$, образовавшимся при гидратации белитовой фазы цемента, что приводит к образованию дополнительных продуктов гидратации – гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Помимо этого, мелкодисперсный метакaoлин уплотняет твердеющую систему, что способствует повышению ее прочности.

Прочность сульфoалюминатного цемента при введении до 20 мас. % золы-уноса, известняка и доменного гранулированного шлака или до 10 % метакaoлина выше прочности бездобавочного цемента. Однако для каждой добавки существует свое оптимальное содержание добавок (зола – уноса – 10 мас. %, известняк – 5 мас. %, доменный гранулированный шлак – 20 мас. %, метакaoлин – 5 мас. %), при введении которых цементный камень характеризуется высокой прочностью, четкой качественной структурой и малой пористостью, что подтверждается различными методами физико-химического анализа.

Шестая глава посвящена разработке составов ремонтного гидроизоляционного

вяжущего. Для создания вяжущего исследовали композиции с разным содержанием сульфоалюминатного и портландского цемента. С увеличением содержания портландцемента в составе композиционного вяжущего наблюдается снижение водопотребности с 62,5 до 36,0 %, начало схватывания увеличивается с 25 до 40 мин, а конец – с 40 до 60 мин. Наибольшей прочностью при изгибе (8,5 МПа) и сжатии (56,9 МПа) характеризуется состав 10 % САЦ + 90 % ПЦ.

При введении пластификаторов (гиперпластификатора Melflux 4930 и суперпластификатора Melment F-10) в композицию состава 10 % САЦ + 90 % ПЦ наблюдается снижение нормальной густоты цементного теста и некоторое увеличение начала и конца схватывания систем. При этом повышаются прочностные показатели – наибольшей прочностью (при изгибе – 13,9 МПа, при сжатии – 65,6 МПа) характеризуется состав, содержащий 0,3 % Melflux 4930. В случае применения Melment F-10 (0,5 %) прочность несколько ниже – при изгибе – 14,6 МПа, при сжатии – 60,8 МПа.

Свойства растворной смеси с фракционированным песком зависят от соотношения вяжущего и песка в композиции. Повышенное содержание заполнителя в сочетании с пластификаторами способствует более плотной структуре затвердевшего раствора, снижению пористости и увеличению механической прочности. Результаты испытаний показали, что состав с содержанием 50 % вяжущего и 50 % песка демонстрирует более высокую раннюю прочность (как при изгибе и, так и при сжатии) по сравнению с составом 40 % вяжущего и 60 % песка. На первые сутки твердения данный состав обеспечивает прочность при изгибе 8,3 МПа и прочность при сжатии 60,1 МПа. В возрасте 28 сут прочность затвердевшего раствора композиции с 0,25 % Melflux 4930 составляет 15,1 – 17,5 МПа при изгибе и 93,1 – 100,0 МПа при сжатии, а для состава с 0,5 % Melment F-10 – 11,2-13,7 МПа и 82,0-86,3 МПа, соответственно. Учитывая эти показатели, рекомендуется применять состав с соотношением 50 % вяжущего и 50 % песка для ремонтных гидроизоляционных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Показано, что при использовании шлаков вторичной переплавки алюминия возможно получение сульфоалюминатного клинкера. Установлены оптимальные параметры синтеза сульфоалюминатного клинкера при использовании различных сырьевых материалов. Разработаны оптимальные составы композиционных вяжущих на основе сульфоалюминатного клинкера и минеральных добавок.

Выводы:

1. Разработаны составы сырьевых смесей для получения сульфоалюминатного

клинкера с заданными параметрами сульфатного $S_M = 0,26$ и алюминатного $A_M = 1,82$ модулей при применении различных исходных материалов. Установлено, что использование вторичных материалов, таких как шлаки вторичной переплавки алюминия, позволяет заменить в сырьевой смеси дорогостоящие бокситы без ухудшения свойства получаемого клинкера. Показано, что сульфоалюминат кальция в исследуемых сырьевых смесях формируется уже при температуре 1250 °С при обжиге в течение 60 мин. Сульфоалюминатные клинкера в зависимости от используемых сырьевых компонентов могут содержать фазы C_2S , C_3A_3CS и $C_{12}A_7$.

2. Установлено, что процессы минералообразования при синтезе сульфоалюминатных клинкеров, происходящие в температурном интервале 1250-1350 °С, лимитируются скоростью диффузии, и их кинетика описывается уравнениями Яндера и Ерофеева-Колмогорова. Снижение температуры обжига с 1350 до 1250 °С приводит к некоторому увеличению коэффициента «n» в уравнении Ерофеева-Колмогорова, что указывает на усиление влияния скорости химической реакции. Энергия активации для клинкеров, синтезированных со шлаком вторичной переплавки алюминия, составляет 41–76 кДж/моль, в то время как для клинкеров, полученных из бокситов изменяется от 206 до 512 кДж/моль.

3. Исследованы свойства синтезированного сульфоалюминатного клинкера. Нормальная плотность практически не зависит от состава и изменяется в пределах 31,5-32,0 мас.%. Сроки схватывания цементного теста зависят от преобладания в клинкере САК или майенита. С ростом содержания САК сроки схватывания повышаются до 46-64 мин. При этом прочность при изгибе в возрасте 28 сут составляет 15,6-16,5 МПа, а при сжатии – 62,0-69,0 МПа, что соответствует требованиям к высокопрочным цементным материалам.

4. Установлено, что полнота синтеза сульфоалюминатных клинкеров из чистых компонентов CaO , $Al(OH)_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ существенно зависит от температуры обжига и содержания оксида кальция в исходной смеси. Устойчивая фаза сульфоалюмината кальция формируется при содержании гидроксида алюминия в сырьевой смеси выше 50 мас. %. Введение микродобавок ($NaCl$, KNO_3 , $CaHPO_4$ и KCl , и $NaNO_3$) в исходную шихту приводит к изменению скорости процессов минералообразования и может оказывать влияние на фазовой состав конечного продукта. Ионы Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} , Cl^- взаимодействуют с промежуточными клинкерными фазами, образуя микроликвации, что приводит к снижению температуры образования сульфоалюмината кальция и майенита, а при охлаждении – внедряются в их кристаллические решетки. В зависимости от содержания микродобавок в синтезированном клинкере преобладает или сульфоалюминат кальция, или майенит или его хлорсодержащие аналоги.

Определено оптимальное содержание микродобавок и параметры обжига, способствующих синтезу качественного сульфоалюминатного клинкера.

5. Показано, что использование сульфоалюминатного цемента с минеральными добавками – золой-уноса, известняком, доменным гранулированным шлаком и метакеолином приводит к изменению свойств затвердевшего цементного камня. Установлено, что применение сульфоалюминатных цементов с минеральными добавками обеспечивает высокую плотность и прочность камня в различные сроки твердения. Разработаны оптимальные составы композиционных вяжущих на основе сульфоалюминатного клинкера и минеральных добавок. Прочность композиционных вяжущих, содержащих от 5 до 20 мас. % золы-уноса, известняка, доменного гранулированного шлака, превышает прочность бездобавочного сульфоалюминатного цемента. Однако наибольшие прочностные показатели в возрасте 28 сут достигаются в присутствии 10 мас. % золы-уноса (70,3 МПа), 20 мас. % ДГШ (68,0 МПа) и 5 мас. % известняка (58,0 МПа). В случае использования метакеолина его содержание следует ограничить 5-10 мас. % (53,0 и 46,2 МПа, соответственно).

6. Установлено, что при введении золы-уноса к САЦ дополнительно образуются низкоосновные гидросиликаты ($C-S-H$) и гидроалюмосиликаты ($C-A-S-H$) кальция. При этом в составе гидратной фазы с увеличением количества золы-уноса исчезает моносulfат и дополнительно образуется стратлингит, что обеспечивает уплотнение микроструктуры и повышение долгосрочной прочности. В присутствии известняка в цементном камне САЦ образуются четырёхкальцевый монокарбонатный ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$) и шестикальцевый трехкарбонатный ($C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$) гидроалюминаты кальция и стабилизируется этtringит, что приводит к увеличению прочности при сжатии. Введение доменного гранулированного шлака в состав САЦ приводит к медленному взаимодействию растворённых кремнезёма и алюминия с ионами кальция, что обуславливает образование низкоосновных гидросиликатов кальция и гидроалюмосиликатов кальция. Метакеолин может вступать в реакцию с имеющимися $Ca(OH)_2$, образовавшимся при гидратации белитовой фазы цемента, что приводит к образованию дополнительных продуктов гидратации – гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Помимо этого, мелкодисперсный метакеолин уплотняет твердеющую систему, что способствует повышению ее прочности.

7. Изучены свойства композиции с разным содержанием сульфоалюминатного и портландского цемента. Показано, что с увеличением содержания портландцемента в составе композиционного вяжущего наблюдается снижение водопотребности с 62,5 до 36,0 %, начало схватывания увеличивается с 25 до 40 мин, а конец - с 40 до 60 мин. Наибольшей прочностью при изгибе (8,5 МПа) и сжатии (56,9 МПа) характеризуется

состав 10 % САЦ + 90 % ПЦ.

8. Для разработки вяжущего для ремонтных гидроизоляционных сухих строительных смесей исследовано влияния пластификаторов Melflux 4930 и Melment F-10 на свойства композиции состава 10 % САЦ + 90 % ПЦ. Показано, что в присутствии Melflux 4930 наблюдается снижение нормальной густоты цементного теста с 36,0 до 28,0 % и незначительное увеличение начала и конца схватывания системы. В случае Melment F-10 водопотребность уменьшается в меньшей мере с 37,0 до 31,0 %; при этом добавка не влияет на начало схватывания, но увеличивает конец схватывания с 60 до 80 мин. В присутствии Melflux 4930 наибольшей прочностью характеризуется состав, содержащий 0,3 мас. % добавки – прочность при изгибе в возрасте 28 сут составляет 13,9 МПа, при сжатии – 65,6 МПа. При использовании Melment F-10 лучшие результаты получены при добавлении 0,5 мас. % добавки – прочность при изгибе достигает 14,6 МПа, а при сжатии – 60,8 МПа.

9. Свойства растворной смеси с фракционированным песком зависит от содержания в композиции вяжущего и песка. Изучение свойств растворной смеси показало, что повышение содержания фракционированных кварцевых песков и снижение доли вяжущих компонентов, ведет к потере подвижности смеси. При этом прочность затвердевшего раствора через 1 сут твердения составляет 31,8-60,1 МПа в зависимости от соотношения вяжущее/ песок и вида пластифицирующей добавки. При введении 0,25 мас. % Melflux 4930 прочность в возрасте 28 сут достигает 15,1 – 17,5 МПа при изгибе и 93,1 – 100,0 МПа при сжатии. Учитывая эти показатели, рекомендуется применять для ремонтных гидроизоляционных смесей состав с 50 % вяжущего и 50 % песка. Введение пластифицирующих добавок позволяет значительно улучшить физико-механические свойства композиционного вяжущего и обеспечить соответствие требованиям действующих нормативных документов, что делает состав перспективным для применения в ремонтных гидроизоляционных растворах. Водоудерживающая способность разработанных растворных смесей составила 95 %, прочность при сжатии в возрасте 28 сут – 82-100 МПа; линейная относительная деформация расширения – 0,2 мм/м; водопоглощение – 1,5-2,0 %, капиллярное водопоглощение – менее 0,10-0,15 кг/м²·ч^{0,5}.

Перспективы дальнейшего исследования связаны с расширением областей использования вторичного сырья при получении сульфоалюминатного клинкера и цемента, и модифицирования свойств цементного камня за счёт введения различных минеральных добавок в Республике Союз Мьянма.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и в рецензируемых научных изданиях, включённых в международную базу цитирования Chemical Abstracts

1. **Мин Хеин Хтет.** Кинетика минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов/ **Мин Хеин Хтет, Е.Н. Потапова, В.В. Рудомазин**// Техника и технология силикатов. – 2024. – Т 31. – № 3. – С. 274–283 <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2024-274-283> (*Chemical Abstracts, ВАК*).
2. **Мин Хеин Хтет.** Влияние минеральных добавок на свойства сульфоалюминатного цемента/ **Мин Хеин Хтет, Е. Н. Потапова**// Техника и технология силикатов. – 2023. – Т.30. – № 4. – С. 328-333. https://tsilicates.ru/2023_tts4 (*Chemical Abstracts, ВАК*).
3. **Мин Хеин Хтет,** Получение сульфоалюминатного цемента и исследование его свойств/ **Мин Хеин Хтет, Е.Н. Потапова** // Международное аналитическое обозрение АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. – 2023. – № 3(72). – С. 2-9. (*ВАК*).

Публикации в других научных журналах и изданиях

4. Аунг Чжо Чжо. Свойства сульфоалюминатного цемента, модифицированного минеральными добавками/ Аунг Чжо Чжо, **Мин Хеин Хтет, Е.Н. Потапова, В.В. Рудомазин В.В.** // Успехи в химии и химической технологии. – 2025. – Т. 39. – № 6. – С. 15-18.
5. **Мин Хеин Хтет.** Влияние щелочей на синтез сульфатированных клинкеров и свойства цементов/ **Мин Хеин Хтет, Е. Н. Потапова** / В сб. Химия и химическая технология в XXI веке. Т. 1. - Томск: Изд-во ТПУ. – 2024. – С. 87-88.
6. **Мин Хеин Хтет.** Композиционное вяжущее на основе сульфоалюминатного цемента/ **Мин Хеин Хтет, Е. Н. Потапова**/ В сб. Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов. Ташкент. – 2024. – С. 50 -51.
7. **Мин Хеин Хтет.** Микроструктура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов/ **Мин Хеин Хтет, Е. Н. Потапова, В.В. Рудомазин** / Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 2. – С. 57-59.
8. **Мин Хеин Хтет.** Синтез сульфоалюминатного клинкера при использовании техногенных материалов/ **Мин Хеин Хтет, И.Ю. Бурлов, Е.Н. Потапова** / В сб. Химия и химическая технология в XXI веке. Т. 1. - Томск: Изд-во ТПУ. – 2023. – С. 125-126.

9. **Мин Хеин Хтет.** Синтез сульфоалюминатного клинкера в присутствии щелочей/ **Мин Хеин Хтет**, Е.Н. Потапова / Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 5 (267). – С. 151-153.

10. **Мин Хеин Хтет.** Свойства сульфатированных цементов на основе промышленных отходов/ **Мин Хеин Хтет**, Тхет Наинг Мьинт, Чжо Мью Манн, Е.Н. Потапова/ Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Междунар. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 1. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2022. – С. 115-116.

11. Чжо Мью Манн. Получение сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов/ Чжо Мью Манн, **Мин Хеин Хтет**, Е.Н. Потапова, И.Ю. Бурлов // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 3(252). – С. 144-146.

12. **Мин Хеин Хтет.** Кинетика минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера/ **Мин Хеин Хтет**, Е.Н. Потапова, И.Ю. Бурлов // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 3(252). – С. 106-108.

МИН ХЕИН ХТЕТ

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

<u>Заказ №</u>	<u>Объем</u>	<u>1,0 п.л.</u>	<u>Тираж 100 экз.</u>
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева			